

# ABSCHLUSSBERICHT

## Einsatz von neuen biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Verringerung der Nitrat- belastung in der Fischproduktion

Gefördert von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt  
Az 13750

Dr. rer. nat. Angela Boley  
Dipl.-Ing. Karin Wiss  
Dipl.-Ing. Claude Muller  
Cand.-Ing. Alexander Weideler  
Dr.-Ing. Wolf-Rüdiger Müller

Projektbeginn: 01.10.1998  
Laufzeit: 01.10.1998 – 30.09.2001

Stuttgart, den 30.11.2001

### Projektpartner

ISWA

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Ab-  
fallwirtschaft, Arbeitsbereich Biologie



FITE

Fischtechnik Fredelsloh GmbH



ADV

Aalfarm Domäne Voldagsen



**Projektkennblatt**  
der  
**Deutschen Bundesstiftung Umwelt**



Az	<b>13750</b>	Referat	<b>(33/2)</b>	Fördersumme	<b>968.024,00 DM</b>
----	--------------	---------	---------------	-------------	----------------------

**Antragstitel** Einsatz von neuen biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Verringerung der Nitratbelastung in der Fischproduktion.

**Stichworte** Abwasser, Tierproduktion, Biotechnologie

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
<b>36 Monate</b>	<b>01.10.1998</b>	<b>30.09.2001</b>	<b>2</b>

Zwischenberichte 1

<b>Bewilligungsempfänger</b>	Universität Stuttgart	Projektleitung
	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft (ISWA)	Dr. Angela Böley
	Arbeitsbereich Biologie	Tel 0711 / 685-5441
	Bandtäle 1	Fax 0711 / 685-3729
	70569 Stuttgart	Bearbeiter
		K. Wiss, C. Müller, A. Weideler

**Kooperationspartner**

- Fischtechnik Fredelsloh GmbH (FITE)  
Fischereitechnik & Anlagenbau, 37186 Moringen
- Domäne Voldagsen (ADV)  
Landwirtschaft und Aquakultur  
Domäne 1, 37574 Einbeck

### **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Kreislaufanlagen zur Fischproduktion sind eine ökologisch verträgliche Alternative zu konventionellen Fischfarmen, da der Wasser- und Energieverbrauch verringert wird. Dies wird möglich durch die Aufbereitung des Kreislaufwassers mit einer biologischen Oxidation des von den Fischen ausgeschiedenen Ammoniums zu Nitrat (Nitrifikation). Nitrat wird von den Fischen in weitaus höheren Konzentrationen vertragen als Ammonium, jedoch muss das Kreislaufwasser ständig mit größeren Mengen Frischwasser verdünnt werden, um die Akkumulation von Nitrat in Grenzen zu halten. Die Nitrifikation führt darüber hinaus zu einer Absenkung des pH-Wertes, der dann durch Zugabe von Chemikalien oder Frischwasser eingestellt werden muss. Ziel des Vorhabens war die Entwicklung einer Einfachtechnologie zur biologischen Nitratelimination (Denitrifikation) in Kreislaufanlagen, um den Verbrauch von Wasser, Energie und Chemikalien in der Fischproduktion noch weiter zu senken und die Lebensbedingungen der Fische zu verbessern. Ein wasserunlösliches und nur biologisch abbaubares Polymer diente als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation und gleichzeitig als Auswuchsfläche für die Mikroorganismen.

### **Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden**

Die Realisierung des Verfahrens erfolgte in drei Phasen. In Phase 1 wurden Batchtests durchgeführt, um unterschiedliche biologisch abbaubare Polymere hinsichtlich ihrer Eignung für den vorgesehenen Einsatz zu testen (Aquarierversuche). In Phase 2 wurden mit einem ausgewählten Polymer (PCL) Betriebsbedingungen für die technische Umsetzung und mögliche Auswirkungen auf die Fische erkundet (Laborversuche).

Die Umsetzung der Ergebnisse erfolgte dann in Phase 3 in der Aalfarm Domäne Voldagsen (ADV), die als Kreislaufanlage betrieben wird (Praxistests). Hier wurde ein Vergleich zwischen einem „konventionellen“ Produktions-Kreislauf und einem Kreislauf mit dem neuen Denitrifikationsverfahren durchgeführt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Die im Rahmen des Projekts durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die Verfahrenstechnik der Denitrifikation mit dem biologisch abbaubaren Polymer PCL (Poly- $\epsilon$ -Caprolacton) in der Aquakultur, insbesondere im Hinblick auf eine geforderte Einfachtechnologie, praxistauglich ist. Trotz gelegentlicher Ausfälle der technischen Komponenten war ein weitgehend problemloser Betrieb möglich.

Sowohl die Versuche in Aquarien als auch die Versuche mit der Labor-Aquakulturanlage haben gezeigt, dass das neue Verfahren geeignet ist, die Nitratkonzentrationen dauerhaft zu senken und auf einem niedrigen Niveau zu halten. Im Vergleich zu den bis dahin vorliegenden Ergebnissen konnte in der Denitrifikationsanlage der ADV eine erhebliche Steigerung der Denitrifikationsraten beobachtet werden.

In Anlagen ohne Denitrifikation verringert sich durch die Nitrifikation die Pufferkapazität und der pH-Wert muss durch Zugabe von Chemikalien oder von Frischwasser mit hoher Säurekapazität wieder erhöht werden. Nicht alle Kreislaufanlagen haben ihren eigenen Brunnen oder ihre eigene Quelle und müssen deshalb Trinkwasser verwenden. Die Konstanz des pH-Werts sowie der geringere Energie- und Wasserverbrauch beim Einsatz der Denitrifikation führen damit zu einem unmittelbaren Vorteil für den Betreiber einer Fischfarm. (Zum Erwärmen des Frischwassers auf  $24\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden erhebliche Energiemengen benötigt.)

Positive Nebeneffekte des Verfahrens sind die Erniedrigung der Nitrit- und Phosphatkonzentrationen, was einerseits der Gesundheit der Fische dient und andererseits die Belastung des Abwassers zusätzlich vermindert.

Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte ein Einfluss der Denitrifikation auf das Fischwachstum aus versuchstechnischen Gründen nicht nachgewiesen werden. Bei den Laboraquakulturanlagen lag dies an der restriktiven Fütterung (Futterbeschränkung), in der ADV dominierten andere Einflüsse den Zuwachs an Fischmasse.

## **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

A. Boley, W.-R. Müller, A.-B. Fink and G. Haider, 1998: Denitrification in recirculated aquaculture systems with different biodegradable polymers. Oral pres. at Aquaculture Europe '98 conf., Bordeaux, 07.-10.10.1998.

A. Boley and W.-R. Müller, (2000): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. Oral Pres. at 5th International Aquarium Congress, Monaco, 20.-25.11.2000.

A. Boley, K. Wiss, C. Muller and W.-R. Müller, 2001: Denitrification with biodegradable polymers as solid substrate in recirculating aquaculture systems – pilot-scale implementation. Pres. at Aquaculture Europe '01 conf., Trondheim, 04.-07.08.2001.

Boley, A., Müller, W.-R., and Haider, G. (2000): Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, *Aquacult. Eng.* 22 (2000), 75-85.

Boley, A., Müller, W.-R (2001): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco, n° spécial 20, fascicule 1.*

A. Boley, C. Muller, K. Wiss und W.-R. Müller, Stuttgart (2001): Denitrifikation mit PCL (Polycaprolacton) in der Aquakultur. In: *Der Stickstoff im Wasser/Abwasser. 1. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium, 29.11.2001. Stuttg.Ber.Siedl.Wass.Wrtsch. Bd. 166, München: Oldenbourg Industrie-verlag.*

## **Fazit**

Hervorzuheben ist der Beitrag der Denitrifikation in Aquakulturanlagen zum Umweltschutz durch Ressourcenschonung (Wasser und Energie) sowie die Verminderung der Nährstofffracht des Abwassers. Besonders in bezug auf die Problematik der Massentierhaltung und die zunehmend kritische Einstellung der Konsumenten könnte die Verwendung von sanften Technologien mit Blick auf eine tier- und umwelt-schonende Produktion zu einem erheblichen Imagegewinn führen.

Die Denitrifikation mit PCL kann wirtschaftlich sinnvoll sein. Dies gilt besonders dann, wenn hohe Wasser- und Abwasserkosten entstehen und Säurekapazität und Temperatur des zur Verfügung stehenden Frischwassers niedrig sind. Eine Einzelfallbetrachtung ist jedoch grundsätzlich erforderlich.

Für die Zukunft können dieser einfachen Verfahrenstechnik gute Chancen eingeräumt werden, da sie offensichtlich zuverlässig ist und den Bedürfnissen der Betreiber von Aquakulturanlagen nach einfacher Bedienung, geringem Wartungsaufwand und hoher Betriebsstabilität in großem Maße entgegen kommt.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Anlass und Zielsetzung .....</b>	<b>15</b>
1.1	Einleitung .....	15
1.2	Herkunft und Auswirkungen von Ammonium und Nitrit auf die Fische	17
1.3	Weitere Wasserparameter .....	18
1.4	Aquakultur-Kreislaufanlagen in der Aalproduktion .....	19
1.5	Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Polymeren .....	20
1.6	Fließbetttechnik .....	22
1.7	Einfluss von Sauerstoff auf die Denitrifikation .....	22
1.8	Einfluss von Phosphat und Eisen auf die Denitrifikation.....	25
1.9	Ziel der vorliegenden Untersuchungen .....	25
<b>2</b>	<b>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden .....</b>	<b>26</b>
2.1	Arbeitsplan .....	26
2.1.1	Übersicht .....	26
2.1.2	Aquarienversuche.....	26
2.1.3	Laboraquakulturanlagen.....	27
2.1.4	Versuche in der Aalfarm Voldagsen .....	27
2.2	Aufgaben der Projektpartner .....	27
2.3	Bestimmung chemischer und physikalischer Parameter .....	28
2.3.1	Bestimmung von $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , Eisen, Gesamthärte.....	28
2.3.2	Trübung .....	29
2.3.3	Abfiltrierbare Stoffe (AFS) .....	29
2.3.4	Säurekapazität (pH 4,3) (Säurebindungsvermögen, Carbonathärte) nach DIN 38 409, Teil 7.....	29
2.3.5	Basekapazität ( $K_{B8,2}$ ) nach DIN 38 409, Teil 7.....	29
2.3.6	Summe des gelösten Kohlendioxids ( $C_T$ -Wert) .....	30
2.3.7	Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC).....	30
2.3.8	Nachweis von organische Säuren (PCL-Abbauprodukte) mittels HPLC.....	30
2.3.9	Biomasse.....	31
2.3.10	Siebanalysen.....	31
2.3.11	Sauerstoff, pH, Redoxpotential, Temperatur, Volumenstrom .....	31
2.4	Versuchsanlagen für Aquarienversuche .....	31
2.4.1	Allgemeines.....	31
2.4.2	Polymere .....	33
2.5	Versuchsanlagen für Laboraquakulturanlagen.....	34
2.5.1	Allgemeines.....	34

---

2.5.2	Biologische Reinigungseinheit der Laboraquakulturanlage vor dem Umbau.....	34
2.5.3	Lamellenabscheider .....	35
2.5.4	Laboraquakulturanlage nach Umbau.....	36
2.5.5	Messtechnik .....	39
2.5.6	Betriebsparameter der Laboraquakulturanlagen .....	39
2.5.7	Polymergranulat .....	41
2.5.8	Frischwasserverbrauch der beiden Anlagen .....	42
2.5.9	Erwärmung des Kreislaufwassers .....	43
2.5.10	Biomasseentnahme.....	43
2.5.11	Fische.....	43
2.5.12	Fütterung und Berechnung der täglichen Futtermenge .....	44
<b>2.6</b>	<b>Versuchsanlagen der Aalfarm Domäne Voldagsen .....</b>	<b>45</b>
2.6.1	Gesamt-Kreislaufanlage zur Aalproduktion .....	45
2.6.1.1	Allgemeines .....	45
2.6.1.2	Frischwasser / Brunnen .....	46
2.6.1.3	Futter.....	47
2.6.1.4	Wasseraufbereitung - Mechanische Reinigung.....	48
2.6.1.5	Wasseraufbereitung - Nitrifikation / Entgasung.....	49
2.6.1.6	Sauerstoffeintrag.....	49
2.6.1.7	Frischwasserzugabe .....	50
2.6.1.8	Abwassernachbehandlung.....	50
2.6.1.9	Messtechnik .....	51
2.6.2	Planung der Denitrifikationseinheit im Kreislauf 2 der ADV .....	51
2.6.2.1	Bemessungsgröße Denitrifikationsrate .....	51
2.6.2.2	Bemessungsgröße Nitratfracht .....	51
2.6.2.3	Überlegungen zur Lage im Kreislauf.....	52
2.6.2.4	Auslegung der Denitrifikationseinheit.....	52
2.6.3	Denitrifikation – Systembeschreibung .....	54
2.6.3.1	Allgemeines .....	54
2.6.3.2	Zirkulationspumpe.....	55
2.6.3.3	Zulaufpumpe .....	55
2.6.3.4	Denitrifikationsreaktor mit Granulatabscheider .....	55
2.6.3.5	Messtechnik .....	55
<b>2.7</b>	<b>Bestimmung der Fluidisierungsparameter .....</b>	<b>57</b>
2.7.1	Experimentelle Bestimmung des Fluidisierungspunktes.....	57
2.7.2	Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit .....	57
2.7.3	Berechnung der Austragsgeschwindigkeit.....	57
<b>2.8</b>	<b>Auswertung der Siebanalysen von Polymergranulaten .....</b>	<b>58</b>
<b>2.9</b>	<b>Denitrifikationsraten .....</b>	<b>59</b>
2.9.1	Berechnung von Denitrifikationsraten im Batchbetrieb .....	59
2.9.2	Berechnung von Denitrifikationsraten durch Bestimmung der Zu- und Ablaufkonzentrationen des Denitrifikationsreaktors.....	60
2.9.3	Berechnung von Denitrifikationsraten bei N-Eintrag durch Fische (geschlossener Wasserkreislauf) .....	60
<b>2.10</b>	<b>Abschätzung der Sauerstoffzehrungsrate.....</b>	<b>62</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>63</b>

---

<b>3.1</b>	<b>Versuche in Aquarien</b>	<b>63</b>
3.1.1	Allgemeines	63
3.1.2	Nitratkonzentrationen	63
3.1.3	Denitrifikationsraten	65
3.1.4	pH-Wert	65
3.1.5	Phosphatkonzentrationen	66
3.1.6	Sauerstoffkonzentrationen	68
3.1.7	Organische Säuren und DOC	69
3.1.8	Entwicklung der Fische	69
3.1.9	Gesamthärte	70
3.1.10	Eisen	70
3.1.11	Gasbildung	70
3.1.12	N-Ausscheidungsrate	72
3.1.13	Zusammenfassung Versuche in Aquarien	72
<b>3.2</b>	<b>Versuche in Laboraquakulturanlagen</b>	<b>74</b>
3.2.1	Übersicht	74
3.2.2	Einarbeitung der Reaktoren und Vorversuche	75
3.2.2.1	Experimentelle Bestimmung des Fluidisierungspunkts	75
3.2.2.2	Frischwasserverbrauch der beiden Anlagen	75
3.2.2.3	Einfahren der Nitrifikationsreaktoren	76
3.2.2.4	Einfahrphase der Denitrifikationsreaktoren und Versuche zur Ermittlung der maximalen Denitrifikationsrate ohne Fische	77
3.2.2.5	Einsatz eines Mikrosiebs zur Verbesserung der Ablaufqualität des Denitrifikationsreaktors	79
3.2.2.6	Einsatz einer Redoxelektrode für die Überwachung der Denitrifikationsaktivität	80
3.2.2.7	Eluatversuch mit PCL	81
3.2.3	Einsetzen der Fische	82
3.2.4	Versuchsreihe 1	83
3.2.4.1	Allgemeines	83
3.2.4.2	Sauerstoffkonzentrationen	83
3.2.4.3	Sauerstoffzehrung im Denitrifikationsreaktor	83
3.2.4.4	Ammoniumkonzentration	84
3.2.4.5	Nitrat	85
3.2.4.6	Denitrifikationsraten - Nitratproduktionsraten	88
3.2.4.7	pH-Wert	90
3.2.4.8	Phosphatkonzentrationen	92
3.2.4.9	Nitrit	93
3.2.4.10	Trübung	94
3.2.4.11	DOC-Konzentrationen	95
3.2.4.12	Biomasse	95
3.2.4.13	Betriebsverhalten und Korngrößenverteilung am Ende des Versuchs	95
3.2.5	Versuchsreihe 2	100
3.2.5.1	Allgemeines	100
3.2.5.2	Nitrit-, Ammonium- und Nitratkonzentrationen	101
3.2.5.3	Säurekapazität	102
3.2.5.4	Weitere Parameter	103
3.2.6	Ergebnisse aus Versuchsreihe 1, 2.a und 2.b	104

3.2.6.1	Fischwachstum .....	104
3.2.6.2	PCL-Verbrauch und -Kosten .....	106
3.2.6.3	Energiebedarf und Energiebilanz .....	107
<b>3.3</b>	<b>Versuche in der Aalfarm Domäne Voldagsen.....</b>	<b>108</b>
3.3.1	Bestandsaufnahme der chemischen und physikalischen Parameter des Kreislaufs 2 der ADV .....	108
3.3.1.1	Allgemeines .....	108
3.3.1.2	Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ).....	109
3.3.1.3	Nitrat (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) .....	109
3.3.1.4	Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ).....	109
3.3.1.5	Phosphat (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ).....	109
3.3.1.6	Pufferkapazität des Prozesswassers, pH-Wert .....	110
3.3.1.7	Temperatur .....	110
3.3.1.8	Leitfähigkeit.....	111
3.3.1.9	Übersicht über die chemischen und physikalischen Parameter .....	111
3.3.2	Versuchsplan.....	113
3.3.3	Versuchsdurchführung .....	117
3.3.4	Versuchsphase 1 - Anfahren der Anlage.....	117
3.3.5	Versuchsphase 2.....	118
3.3.5.1	Denitrifikationsraten .....	118
3.3.5.2	Nitrat .....	122
3.3.5.3	Nitrit.....	123
3.3.5.4	Phosphat.....	124
3.3.5.5	DOC .....	125
3.3.5.6	pH-Werte, Säure- und Basekapazität.....	126
3.3.5.7	PCL-Verbrauch .....	127
3.3.5.8	Leistungsaufnahme.....	128
3.3.6	Frischwassereinsparung.....	129
3.3.7	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung - Betriebskosten .....	130
3.3.8	Betriebliche Schwierigkeiten.....	131
3.3.8.1	Zulaufpumpe .....	131
3.3.8.2	Lamellenabscheider .....	132
3.3.8.3	Schlechte Zugänglichkeit von wartungsintensiven Bauteilen .....	132
<b>4</b>	<b>Öffentlichkeitsarbeit .....</b>	<b>134</b>
<b>5</b>	<b>Fazit.....</b>	<b>135</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Stichwortverzeichnis .....</b>	<b>140</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>144</b>
8.1	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PCL .....	144
8.2	Definition von "Aquakultur" nach FAO.....	145
8.3	Veröffentlichungen, die aus dem Projekt hervorgegangen sind .....	146

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Welt-Fischproduktion 1950 bis 1998 in Mt, Vergleich zwischen Fangfischerei und Aquakultur [FAO, 2000].....	15
Abb. 1-2: Schema einer modernen Aquakultur- Kreislaufanlage .....	16
Abb. 1-3: Herkunft von Ammonium in der Aquakultur.....	17
Abb. 1-4: Anteil des („freien“) Ammoniaks in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C..	18
Abb. 1-5: Prinzip der Denitrifikation mit löslicher C-Quelle (links) und mit biologisch abbaubaren Polymeren BAP (rechts) .....	21
Abb. 1-6: Poly-(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxy-valeriat, PHB/HV) .....	21
Abb. 1-7: Strukturformel des Polyesters PCL, Poly- $\epsilon$ -Caprolacton (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> .....	21
Abb. 1-8: Enzyme der Denitrifikation .....	22
Abb. 1-9: Zonenbildung in einem Reaktor mit O <sub>2</sub> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> im Zulauf.....	24
Abb. 1-10: Optimaler Volumenstrom mit O <sub>2</sub> und NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> im Zulauf.....	24
Abb. 2-1: Die drei Hauptphasen des Projekts. V (total) = Gesamtes Wasservolumen, V (Deni) = Volumen des Denitrifikationsreaktors.....	26
Abb. 2-2: Aquariensystem zur Durchführung der Batchversuche .....	32
Abb. 2-3: Biologische Reinigungseinheit der Laboraquakulturanlage 1 vor dem Umbau .....	35
Abb. 2-4: Lamellenabscheider zur Schlammabtrennung .....	36
Abb. 2-5: Laboraquakulturanlage mit Fischbecken und Lamellenabscheider nach Umbau .....	37
Abb. 2-6: Fischbecken und Lamellenabscheider .....	38
Abb. 2-7: Biologische Reinigungseinheit .....	38
Abb. 2-8: Sauerstoff- und Volumenstrommessung in Kreislaufanlage.....	39
Abb. 2-9: Volumenströme der biologischen Wasseraufbereitung der Laboraquakulturanlage 1 (s. Abb. 2-5) .....	40
Abb. 2-10: Nahaufnahme Denitrifikationsreaktor-PCL-Fließbett.....	42
Abb. 2-11: Aale Becken 1 (528. Versuchstag).....	44
Abb. 2-12: Schema des Kreislaufs 2 (vereinfacht).....	46
Abb. 2-13: Titrationskurven Frischwasser.....	47
Abb. 2-14: Funktionsweise eines Diskfilters .....	49
Abb. 2-15: Systemskizze der Denitrifikationseinheit .....	54
Abb. 2-16: Anordnung der Messtechnik an der Denitrifikationseinheit .....	56
Abb. 2-17: Denitrifikationseinheit: Volumenströme, Zu- und Ablaufkonzentrationen .	60
Abb. 2-18: Massenbilanz bei geschlossenem Wasserkreislauf mit Fischen (z.B. Laboraquakulturanlage 1).....	61
Abb. 3-1: Verlauf der Nitratkonzentrationen bei Versuchsreihe 1 der Aquarienversuche.....	64
Abb. 3-2: Verlauf der Nitratkonzentrationen bei Versuchsreihe 2 der Aquarienversuche.....	64
Abb. 3-3: „Langzeit-Denitrifikationsraten“ (bez. auf Polymeroberfläche) in Versuchsreihe 2 der Aquarien-Versuche, Denitrifikationsreaktoren (DNR), 20°C. ....	65

---

Abb. 3-4: pH-Werte in Versuchsreihe 2 .....	66
Abb. 3-5: Verlauf der Phosphatkonzentrationen bei Versuchsreihe 1 der Aquarierversuche .....	67
Abb. 3-6: Verlauf der Phosphatkonzentrationen bei Versuchsreihe 2 der Aquarierversuche .....	67
Abb. 3-7: Sauerstoffkonzentrationen in den Becken bei Versuchsreihe 1 .....	68
Abb. 3-8: Sauerstoffkonzentrationen in den Becken bei Versuchsreihe 2 .....	68
Abb. 3-9: DOC-Werte bei Versuchsreihen 1 und 2 (Versuchsreihen durch gestrichelte Linien abgegrenzt).....	69
Abb. 3-10: Versuchsanordnung für die Gasmessung .....	71
Abb. 3-11: Gemessenes und theoretisches Gasvolumen (bezogen auf Standardbedingungen STP) bei Versuchsreihe 2, PCL-Fließbett.....	72
Abb. 3-12: Fluidisierungscharakteristik der beiden Denitrifikationsreaktoren .....	75
Abb. 3-13: Verlauf Denitrifikationsrate und Trübung in der Einfahrphase.....	77
Abb. 3-14: Korrelation Trübung - abfiltrierbare Stoffe (Einfahrphase, zweite Versuchsphase).....	78
Abb. 3-15: Verlauf Denitrifikationsrate und Trübung in DNR 2 (ohne Fische) .....	79
Abb. 3-16: Wirkung eines Mikrosiebs mit einer Maschenweite von 18 µm auf die Ablaufqualität des DNR2. ....	80
Abb. 3-17: Redoxpotentiale, Denitrifikationsraten und Nitratkonzentrationen im Denitrifikationsreaktor 2 .....	81
Abb. 3-18: Korrelation zwischen Redoxpotentialen, Denitrifikationsraten und Nitratkonzentrationen im Denitrifikationsreaktor 2 .....	81
Abb. 3-19: Eluatversuch mit PCL787 .....	82
Abb. 3-20: Sauerstoffkonzentrationen in den Fischbecken .....	84
Abb. 3-21: Vergleich der Ammoniumkonzentrationen in den beiden Fischbecken....	85
Abb. 3-22: Nitratkonzentrationen in Fischbecken 1 und Fischbecken 2, zu Beginn des Versuchs .....	86
Abb. 3-23: Versuch 1 - Nitratkonzentrationen in Becken 1 und 2 (Pfeile = Frischwasserzugabe zu beiden Becken) .....	86
Abb. 3-24: Zulaufstrom "Denitrifikation" .....	87
Abb. 3-25: Umbau der Anlage 1: Einbau einer Dosierpumpe .....	88
Abb. 3-26: Nitratkonzentrationen in Becken 1 im Vergleich mit den nach Gl. (33) (Kap. 2.9.3) berechneten Mindestkonzentrationen .....	90
Abb. 3-27: Einfluss der Denitrifikation auf den pH Wert.....	90
Abb. 3-28: Einfluss des pH-Werts auf die Ammoniumkonzentration, Becken 2.....	91
Abb. 3-29: Relation zwischen $\text{NO}_3^-$ -N Konzentration und erforderlicher $\text{NaHCO}_3$ - Zugabe, kumuliert über Versuchsabschnitt 1 (pH 6,0...8,2)).....	92
Abb. 3-30: Vergleich der Phosphatkonzentrationen in Becken 1 und 2.....	93
Abb. 3-31: Vergleich der Nitrit-Konzentrationen in Becken 1 und 2.....	94
Abb. 3-32: Vergleich der Trübungswerte .....	94
Abb. 3-33: DOC-Werte in Becken 1 und 2 (Becken 1 mit Denitrifikation, Becken 2 ohne) .....	95
Abb. 3-34: Umschalten des Denitrifikationsreaktors (= Abtrennen des Denitrifikationsreaktors von Becken 1 und Anschließen an Becken 2)	

und Erschöpfung des PCLs - Auswirkungen auf Nitratkonzentration und pH-Wert. ....	96
Abb. 3-35: PCL-Granulat nach 381 d Betriebsdauer: links neues PCL, Mitte: Restgranulat, Säule rechts: Restgranulat, Granulatabscheider (mit anhaftender Biomasse).....	97
Abb. 3-36: Siebanalyse von PCL zu Beginn und am Ende des Versuchs 1 - Relative Häufigkeiten (= Häufigkeit / Kornklassenbreite).....	97
Abb. 3-37: Siebanalyse von PCL zu Beginn und am Ende des Versuchs 1 - Relative Durchgangssummen.....	98
Abb. 3-38: Beeinträchtigung des Rezirkulationsstroms durch ausgeschwemmtes Material.....	100
Abb. 3-39: Verstopfen der Maschen des Ansaugschutzsiebs im Granulatabscheider (Übersicht s. Abb. 2-5 in Kap. 2.5.4).....	100
Abb. 3-40: Übergang von Versuch 2.a zu 2.b. Gleichzeitig Umschalten des Reaktors (= Abtrennen des Denitrifikationsreaktors von Becken 1 und Anschließen an Becken 2).....	102
Abb. 3-41: Titrationskurven Becken 1 (mit Denitrifikation), 0, 4, 6, 7, 11 d nach Beckenreinigung.....	103
Abb. 3-42 Titrationskurven Becken 2 (ohne Denitrifikation), 0, 4, 6, 7, 11 d nach Beckenreinigung (zum Vergleich: Becken 1 zu Beginn).....	103
Abb. 3-43: Sulfat, Gesamthärte (nach Beckenreinigung).....	104
Abb. 3-44: Entwicklung der mittleren Fischmasse.....	105
Abb. 3-45: Gesamt-Fischmasse und Fischanzahl.....	105
Abb. 3-46: Ammonium- und Nitrat-Ganglinien im Kreislauf 2.....	108
Abb. 3-47: Titrationskurven Pumpensumpf 2.....	110
Abb. 3-48: Analytische Momentaufnahme am 08.11.2000.....	112
Abb. 3-49: Versuchsphase 1.....	114
Abb. 3-50: Versuchsphase 2.....	115
Abb. 3-51: Versuchsphase 3.....	116
Abb. 3-52: Einfahrphase ( $T_{\text{Anfang}} = 24,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_{45\text{h}} = 31,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	118
Abb. 3-53: Denitrifikationsraten.....	119
Abb. 3-54: Aufzeichnung einiger online – Messwerte der Denitrifikationseinheit.....	121
Abb. 3-55: Denitrifikationsraten und Trübung im Reaktor.....	122
Abb. 3-56: $\text{NO}_3^-$ -N – Konzentrationen im Kreislauf 2.....	123
Abb. 3-57: $\text{NO}_2^-$ -N - Konzentrationen.....	124
Abb. 3-58: $\text{PO}_4^{3-}$ -P Zu- und Ablaufkonzentrationen der Denitrifikationseinheit.....	124
Abb. 3-59: DOC Zu- und Ablaufkonzentrationen der Denitrifikationseinheit.....	125
Abb. 3-60: Titrationskurven von Frischwasser, Prozesswasser (Pumpensumpf 2) und Ablauf Denitrifikation am 22. Versuchstag.....	126
Abb. 3-61: Schütthöhe PCL im Denitrifikationsreaktor.....	127
Abb. 3-62: Leistungsaufnahme der Denitrifikationseinheit.....	129
Abb. 8-1: PCL 787 neu (Laboraquakulturanlage Versuchsabschnitt 1).....	144
Abb. 8-2: PCL 787 nach 152 Versuchstagen (Laboraquakulturanlage Versuchsabschnitt 1).....	144

## Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1: Richtwerte für die relevanten Wasserparameter aus Literatur und Praxis	19
Tab. 1-2: Enzymaktivität: Einflussgrößen und kinetische Parameter	23
Tab. 2-1: Analytische Bestimmungsmethoden	29
Tab. 2-2: Geräte für die Analyse der organischen Säuren	30
Tab. 2-3: HPLC Bedingungen	30
Tab. 2-4: Nachweisgrenze und Retentionszeiten der untersuchten Verbindungen	31
Tab. 2-5: Analyse des eingesetzten Trinkwassers (Jahresmittelwerte, Bodensee-Wasserversorgung, 1999)	32
Tab. 2-6: Eigenschaften und Betriebsparameter der Polymere (+Glasperlen) in den Denitrifikationsreaktoren (Versuchsreihe 1 der Aquarienversuche)	33
Tab. 2-7: Eigenschaften und Betriebsparameter der Polymere in den Denitrifikationsreaktoren (Versuchsreihe 2 der Aquarienversuche)	34
Tab. 2-8: Volumina einer Laboraquakulturanlage	41
Tab. 2-9: Hydraulische Parameter des Denitrifikationsreaktorsystems (Anlage 1)	41
Tab. 2-10: Schüttdichte und Dichte von PCL und PVC (jeweils fabrikneu) sowie Masse und Volumen des eingefüllten Materials	42
Tab. 2-11: $\text{NH}_4^+$ -N-Produktion in Abhängigkeit von der Fischmasse bei einem Futtermittelverbrauch von 12,5 g/(kg-d)	45
Tab. 2-12: Wasserparameter des Frischwassers	47
Tab. 2-13: Futterzusammensetzung (Nutreco, Dana Feed 2001)	48
Tab. 2-14: Daten des Denitrifikationsreaktors	53
Tab. 2-15: Berechnete Volumenströme der Pumpen	53
Tab. 3-1: pH-Wert-Regulierung Aquarienversuche, Versuchsreihe 1, (140 Tage)	65
Tab. 3-2: pH-Wert-Regulierung Aquarienversuche, Versuchsreihe 2 (250 Tage)	65
Tab. 3-3: Aufteilung der Versuchsabschnitte, Schwerpunkte	74
Tab. 3-4: Dokumentation der Einfahrphase Nitrifikation	76
Tab. 3-5: Relevante Wasserparameter vor dem Einsetzen der Fische	83
Tab. 3-6: N-Produktionsraten in Becken 2 (B2), aus Steigungen der Nitratkonzentrationen ermittelt, (Gesamtvolumen: 2020 L)	89
Tab. 3-7: N-Produktionsraten in Becken 1 (B1), aus Steigungen der Nitratkonzentrationen ermittelt, (Gesamtvolumen: 2020 L)	89
Tab. 3-8: Vergleich des Phosphat-Eintrags in Becken 1 und 2 (120...140 d)	93
Tab. 3-9: Berechnungen aus Siebanalysen	98
Tab. 3-10: Berechnungen aus „Zählen und Wiegen“	98
Tab. 3-11: PCL Verbrauch	106
Tab. 3-12: Substratkosten-Vergleich bei der heterotrophen Denitrifikation (Stand 10/2002)	107
Tab. 3-13: Übersicht chemische und physikalische Parameter	111
Tab. 3-14: Säure-, Basekapazität und $C_T$ -Wert	127
Tab. 3-15: Werte zum PCL-Verbrauch	128

## Abkürzungsverzeichnis

ADV	Aalfarm Domäne Voldagsen
AFS	Abfiltrierbare Stoffe
BAP	Biologische Abbaubare Polymere
DEV	Deutsche Einheitsverfahren
DNR	Denitrifikationsreaktor
DOC	Dissolved Organic Carbon – Gelöster organischer Kohlenstoff
FITE	Fischtechnik Germany, Fredelsloh
IDM	Induktiver Durchflussmesser
ISWA	Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, Arbeitsbereich Biologie
PCL	Poly - $\epsilon$ - Caprolacton
TIC	Total Inorganic Carbon – gesamter anorganischer Kohlenstoff

## Symbolverzeichnis

Symbol	Beschreibung	Dim.
$\vartheta$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\Delta d_{pi}$	Breite der Kornklasse i (= Differenz der Maschenweiten zweier aufeinanderfolgenden Siebe)	mm
$\Delta M_i$	Granulatmasse in der Kornklasse i (Siebanalyse)	g
$\Delta \text{NO}_3^- \text{-N}$	Konzentrationsdifferenz $\text{NO}_3^- \text{N}$	mg/L
$\Delta t$	Zeitraum	h
A	Reaktor-Grundfläche	$\text{m}^2$
$A_D$	Granulatoberfläche von PCL	$\text{m}^2$
$A_K$	Oberfläche einer Kugelschüttung	$\text{m}^2$
Ar	Archimedeszahl	1
$c_{\text{O}_2\text{ab}}$	$\text{O}_2$ -Konzentration, Ablauf Denitrifikationsreaktor	mg/L
$c_{\text{O}_2\text{zu}}$	$\text{O}_2$ -Konzentration, Zulauf Denitrifikationsreaktor	mg/L
$c_B$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ Becken in mg/L	
$c_{\text{DN}}(\text{ab})$	Ablaufkonzentration $\text{NO}_3^- \text{-N}$ DNR	mg/L
$c_{\text{DN}}(\text{zu})$	Zulaufkonzentration $\text{NO}_3^- \text{-N}$ DNR	mg/L
d	Reaktor-Durchmesser	mm
$d_{32}$	Oberflächenmittlerer Durchmesser; gleichwertiger Kugeldurchmesser	mm
$dm_{\text{DN}}$	Masse $\text{NO}_3^- \text{-N}$ Abnahme durch Denitrifikation	mg
dp	Partikeldurchmesser	m
$d_{pi}$	mittlerer Durchmesser der Kornklasse i (Siebanalyse)	mm
$DS_i$	relative Durchgangssumme der Kornklasse i	1
$F = m'$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ Eintrag durch Fische (via $\text{NH}_4^+$ , Fracht, Fische)	mg/h
FA	Futtermenge je Fütterung	g/d
g	Erdbeschleunigung	$\text{m/s}^2$
h	Reaktorhöhe	m
$h_s$	Schütthöhe (als Festbett)	m
$K_S$	Säurekonstante	mg/L
$K_{S4,3}$	Säurekapazität (DIN 38409)	mmol/L
$K_{B8,2}$	Basekapazität (DIN 38409)	mmol/L
M	Gesamtgranulatmasse (Siebanalyse)	g
$m'$	Massenänderung je Zeit	mg/h
$m_D$	Masse PCL-Granulat	g bzw. kg
$m_{\text{DN}}(\text{ab})$	Masse $\text{NO}_3^- \text{-N}$ Ablauf	mg
$m_{\text{DN}}(\text{zu})$	Masse $\text{NO}_3^- \text{-N}$ Zulauf	mg
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ -Konzentration (Ammonium-Stickstoff)	mg/L
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	$\text{NO}_2^- \text{-N}$ -Konzentration (Nitrit-Stickstoff)	mg/L
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	$\text{NO}_3^- \text{-N}$ -Konzentration (Nitrat-Stickstoff)	mg/L
PC	Proteinanteil des Futters	g/g
$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$	$\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$ -Konzentration (Phosphat-Phosphor)	mg/L
$P_{\text{TAN}}$	$\text{NH}_4^+ \text{-N}$ -Eintrag (Produktion of Total-Ammonia-Nitrogen) aus Fisch-Stoffwechsel	g/d

Symbol	Beschreibung	Dim.
$Q_{ab}$	Volumenstrom Ablauf biologische Wasseraufbereitung	L/h
$Q_{DN}$	Gesamt-Volumenstrom im Denitrifikationsreaktor	L/h
$Q_{DN(ab)}$	Ablaufvolumenstrom zum Denitrifikationsreaktor	L/h
$Q_{DN(rez)}$	Rezirkulationsvolumenstrom in Denitrifikationsreaktor	L/h
$Q_{DN(zu)}$	Zulaufvolumenstrom zum Denitrifikationsreaktor	L/h
$Q_{max}$ $Q_{min}$	Maximaler bzw. minimaler Volumenstrom	L/h
$Q_{zu}$	Volumenstrom Zulauf biologische Wasseraufbereitung	L/h
$r_{DA}$	Denitrifikationsrate bezogen auf Polymergranulatoberfläche	mg/(m <sup>2</sup> ·h) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
$r_{DV}$	Denitrifikationsrate bezogen auf Schüttvolumen	mg/(L·h) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
Re	Reynoldszahl	1
$r_{FA}$	N-Eintragsrate der Fische bezogen auf Granulatoberfläche	mg/(L·h) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
$r_{FV}$	N-Eintragsrate der Fische bezogen auf Denitrifikationsreaktorvolumen	mg/(m <sup>2</sup> ·h) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
$r_{NFA}$	Nitrifikationsrate bezogen auf Granulatoberfläche	mg/(m <sup>2</sup> ·h) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
$r_{NFV}$	Nitrifikationsrate bezogen auf Schüttvolumen	mg/(L·h) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
$r_{O2DA}$	Sauerstoffzehrungsrate bezogen auf Polymergranulatoberfläche	mg/(m <sup>2</sup> ·h) O <sub>2</sub>
$r_{O2DV}$	Sauerstoffzehrungsrate bezogen auf Polymergranulatvolumen	mg/(L·h) O <sub>2</sub>
tmin	Hydraul. Verweilzeit im Denitrifikationsreaktor-Kreislauf	h
$V_B$	Beckenvolumen in L	
$V_D$	Schüttvolumen PCL-Granulat	m <sup>3</sup> bzw. L
$V_{DK}$	Denitrifikationsreaktor-Kreislauf-Volumen in m <sup>3</sup> (ohne PCL)	m <sup>3</sup> bzw. L
$V_{DN}$	Fließbett-/ Leerrohrgeschwindigkeit (bezogen auf QDN)	m/h
$V_{DN}$	Reaktor-Leervolumen Denitrifikationsreaktor	m <sup>3</sup> bzw. L
$V_G$	Gesamtes Wasservolumen des Kreislaufs	L bzw. m <sup>3</sup>
$V_{NF}$	Reaktor-Leervolumen Nitrifikationsreaktor	m <sup>3</sup> bzw. L
$w_{fp}$	minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit	m/s bzw. m/h
$w_o$	Austragsgeschwindigkeit	m/s bzw. m/h
$y_H$	relative Häufigkeit einer Kornklasse	mm <sup>-1</sup>
$\varepsilon$	Porosität	1
$\eta_F$	dynamische Viskosität, Fluid (Wasser)	kg/(m·s)
$\rho_F$	Dichte, Fluid (Wasser)	kg/L bzw. kg/m <sup>3</sup>
$\rho_p$	Dichte, Partikel (PCL-Granulat)	kg/L bzw. kg/m <sup>3</sup>
$\rho_S$	Schüttdichte (PCL-Granulat)	kg/L bzw. kg/m <sup>3</sup>

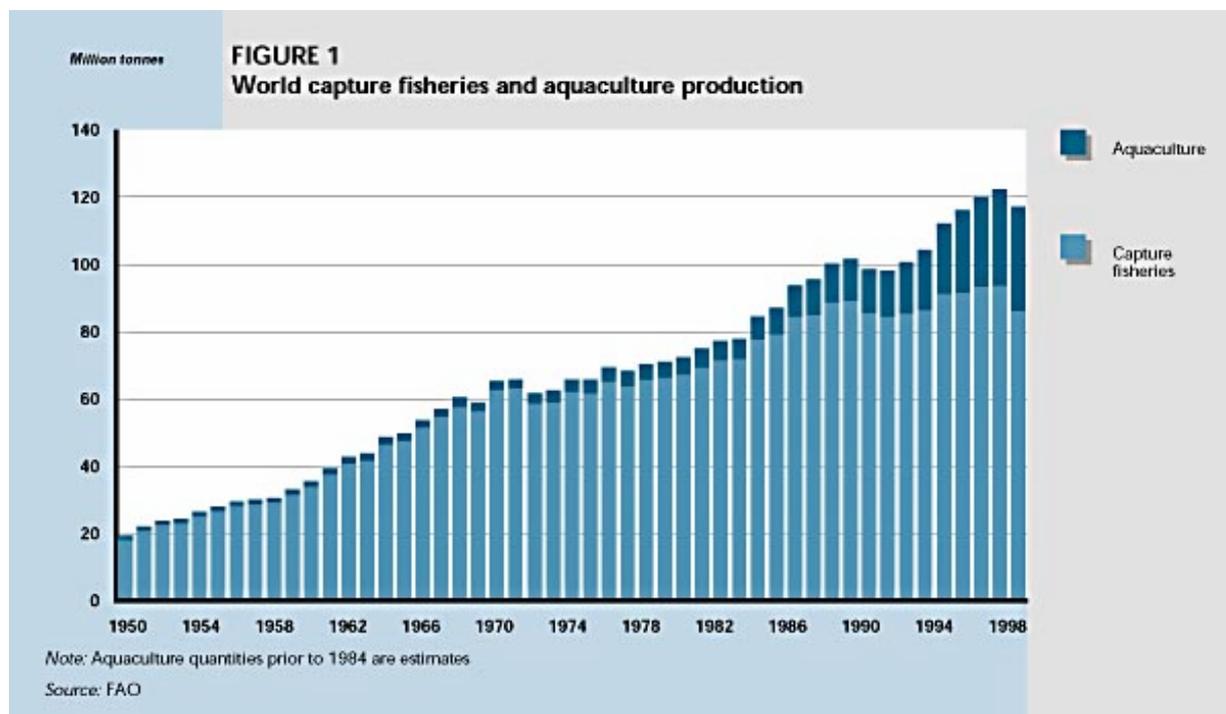
## 1 ANLASS UND ZIELSETZUNG

### 1.1 Einleitung

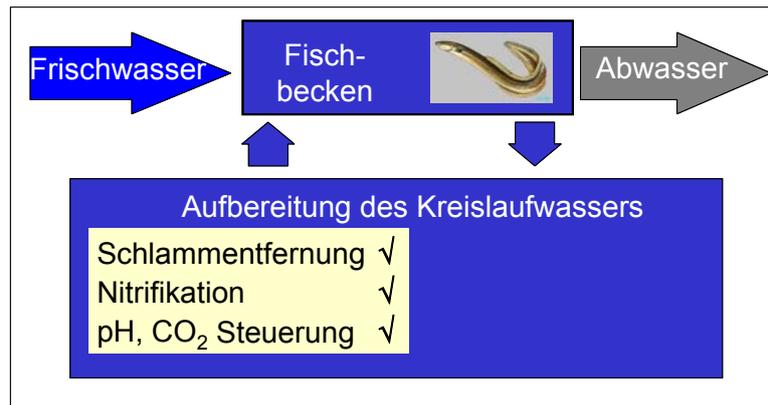
Weltweit steigt die Nachfrage nach dem Nahrungsmittel Fisch, doch die Verfügbarkeit von schmackhaftem, gesunden Fisch wird problematisch. Aufgrund von Gewässerverschmutzung und Überfischung der Weltmeere gehen die natürlichen Fischbestände zurück. Auch sind viele Wildfische infolge hoher Schadstoffkonzentrationen für den menschlichen Verzehr nicht geeignet. Dies gilt in besonderem Maße für Fische mit hohen Fettgehalten wie Makrele, Hering, Lachs und Aal (z.B. Gaumert et al., 2000 oder Karl, H. et al.)

Während die Welt-Fischfangmenge seit 1989 stagniert, stieg der in Aquakultur produzierte Anteil an Fischen, Weichtieren, und Krebsen zwischen 1989 und 1999 um 83 % auf 33 Mt/a an, so dass inzwischen mehr als 25 % des gesamten Konsums von Fischen aus der Aquakultur gedeckt wird (s. Abb. 1-1). Rund ein Drittel der Welt-Aquakultur Produktion stammt dabei aus China (FAO, 2000).

Auch in Europa gewinnt die Aquakultur an Bedeutung. Hier wurden 1998 bereits 17% des Bedarfs an Fischen aus der Aquakultur gedeckt (FAO 2000). Eine Besonderheit ist die Speisefischproduktion in sogenannten Kreislaufanlagen, d.h. ein Teil des Wassers wird rezirkuliert (s. Abb. 1-2). In einem solchen Fischproduktionsbetrieb erfolgt Aufzucht und Mast von Fischen in geschlossenen Gebäuden unter kontrollierten Bedingungen bzgl. Wasser- und Futterqualität.



**Abb. 1-1: Welt-Fischproduktion 1950 bis 1998 in Mt, Vergleich zwischen Fangfischerei und Aquakultur [FAO, 2000].**



**Abb. 1-2: Schema einer modernen Aquakultur- Kreislaufanlage**

Nach Rennert (1984) wird eine geschlossene Kreislaufanlage wie folgt beschrieben:

*„Geschlossene Kreislaufanlagen zur intensiven Fischproduktion sind Systeme, in denen das Produktionsmedium Wasser durch Kreislaufführung über einen Reinigungsteil und eine Vorrichtung zur Wiederanreicherung mit Sauerstoff zur vollständigen Wiederverwertung nutzbar gemacht wird. Der Frischwasserverbrauch beschränkt sich auf den Ausgleich von unvermeidlichen Wasserverlusten und liegt pro Tag normalerweise unter 10 % des Anlagevolumens.“*

Die meisten Anlagen werden in einem „offenen“ Kreislauf betrieben, d.h. ein Teil des Wassers (10 – 30 %) wird ständig durch Frischwasser ersetzt.

Kreislaufanlagen haben viele Vorteile (Informationsdienst Landwirtschaft von Mecklenburg-Vorpommern (2000):

- Sie können ohne großen Wasserbedarf überall betrieben werden.
- Für die Produktion wird nur eine geringe Fläche benötigt um Fischarten mit einem hohen Marktwert in einer hohen Produktivität zu erzeugen.
- Für die Investition und für den Betrieb ist der Einsatz moderner innovativer Techniken (alternative Energien, Sensorik, PC - Steuerung) möglich. Dadurch kann der manuelle Aufwand im normalen Produktionsprozess stark eingeschränkt werden.
- Kreislaufanlagen für die Fischzucht sind gut geeignete Quarantänestationen für Satzfische mit guter Überwachung des Fischbestandes.
- Ein optimal gesteuertes Verfahrensregime ermöglicht die Speisefischbereitstellung über das ganze Jahr.

Dennoch sind inzwischen fast alle Anfang der 90er Jahre gebauten Anlagen nicht mehr in Betrieb. Häufig war die Betriebssicherheit nicht ausreichend, die Betreiber besaßen keine oder nur geringe Kenntnisse bezüglich der eingesetzten Technik, über die Vorgänge in der Klärtechnik und über die Fischzucht einschließlich der Be- und Verarbeitung bis zur Vermarktung. Außerdem waren einige Kreislaufanlagen hinsichtlich der Wasseraufbereitung, der Produktionsdimension und der Betriebssicherheit nicht ausgereift.

*Aber: Die technologische Entwicklung für landgebundene Kreislaufanlagen geht ständig weiter, und sie wird als aussichtsreichste Variante der Aquakultur für die Zu-*

kunft angesehen. Allerdings sind die in Deutschland derzeit gegebenen Rahmenbedingungen hierfür sehr unsicher. Das betrifft hauptsächlich die zukünftige Entwicklung der Wasser- und Abwasserkosten sowie das allgemeine Kostenniveau. (Informationsdienst Landwirtschaft von Mecklenburg-Vorpommern (2000).

Die Voraussetzungen für den Einsatz von Kreislaufanlagen könnten sich also in Zukunft enorm verbessern, wenn geeignetes Frischwasser nicht mehr in dem gleichen Maße zur Verfügung steht und Wasser- und Abwassergebühren weiter ansteigen.

## 1.2 Herkunft und Auswirkungen von Ammonium und Nitrit auf die Fische

Mit Einsatz der Kreislauftechnik in Aquakulturanlagen nimmt die Verweilzeit des Wassers im System zu. Die Konsequenzen sind Aufsalzung, und Anreicherung von Wasserinhaltsstoffen. Zu beachten sind hierbei vor allem Ammonium und Nitrit, da diese Wasserinhaltsstoffe bereits in relativ geringen Konzentrationen toxisch auf die Fische wirken können. Neben dem pH-Wert ist das Ammonium einer der wichtigsten Parameter in der Aquakultur.

Die Stickstoffausscheidung bei Fischen erfolgt zu über 90% über die Kiemen als Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Auch aus nicht aufgenommenem Futter und Faeces wird durch mikrobielle Vorgänge  $\text{NH}_4^+$  freigesetzt und gelangt auf diesem Weg ebenfalls in das Wasser (s. Abb. 1-3).

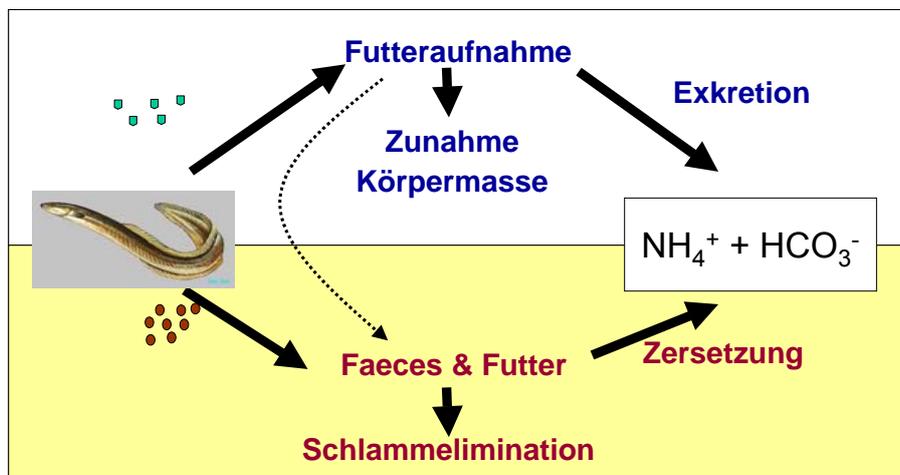


Abb. 1-3: Herkunft von Ammonium in der Aquakultur

Ziel einer optimalen Wasserführung in der Aquakultur ist die schnellstmögliche Entfernung der partikulären Stoffe („Schlamm“) aus dem Kreislauf, um die Wasserbelastung zu verringern.

Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )<sup>1</sup> liegt in wässriger Lösung in einem pH-Wert und temperaturabhängigen Dissoziationsgleichgewicht vor (s. Abb. 1-4): s. Gl. (1)

<sup>1</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist im folgenden mit  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  die Gesamt-Ammoniumkonzentration =  $\{\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3\}$  gemeint.

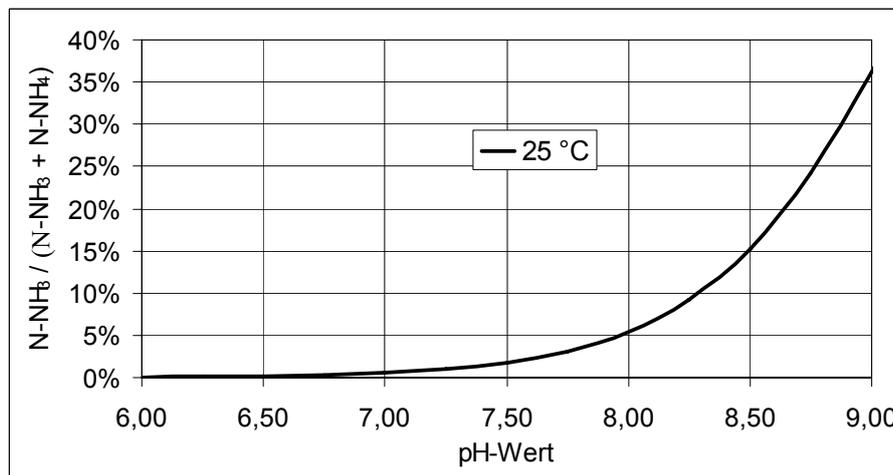


Die Säurekonstante  $K_s = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$  ist temperaturabhängig: (2)

$$K_s = -\lg \left[ \frac{2706}{T + 0,139} \right] \text{ mit } T = \text{Temperatur in K (Gujer, 1999)} \quad (3)$$

Die eigentlich toxische Spezies ist das  $\text{NH}_3$  (Ammoniak) mit einem Grenzwert der chronischen Toxizität von ca. 0,01 mg/L  $\text{NH}_3$ . Die akute Toxizität kann allerdings spezies- und altersabhängig in weiten Bereichen variieren (Tab. 1-1). Wie aus dem Diagramm ersichtlich, liegen bei einem pH-Wert von 8,0 und 25 °C bereits 5 % des Gesamtammoniums als  $\text{NH}_3$  vor. Aus Sicherheitsgründen wird daher in Kreislaufanlagen ein niedriger pH-Wert (< 7) eingestellt.

In der technischen Praxis werden Nitrifikationsreaktoren, sogenannte „Biofilter“, in den Wasserkreislauf integriert, um das entstehende Ammonium in weitaus weniger toxisches Nitrat zu überführen.



**Abb. 1-4: Anteil des („freien“) Ammoniaks in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 25 °C**

### 1.3 Weitere Wasserparameter

Weitere wichtige Wasserparameter, die bei Kreislaufanlagen beachtet werden müssen sind Sauerstoffgehalte, pH-Werte, Temperaturen und Nitritkonzentrationen des Wassers. Je nach Spezies und Bedingungen scheinen sehr unterschiedliche Auffassungen darüber zu herrschen, welche Grenzwerte für Fische anzunehmen sind (Tab. 1-1). Besonders beim Nitrat gehen die Zahlenangaben weit auseinander.

**Tab. 1-1: Richtwerte für die relevanten Wasserparameter aus Literatur und Praxis<sup>2</sup>**

pH-Wert	Temp. in °C	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> in mg/L	O <sub>2</sub> in mg/L	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> in mg/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in mg/L	CO <sub>2</sub> in mg/L	Quelle
	23 – 26 (Aale)	< 0,05-0,1 (Aalaufzucht)	> 5	< 30			Tesch (1999)
6,8 – 7,2		0,1 – 0,5		< 0,2	< 150		Krause (1998), Aquarienfische
5 – 9 (alle heimischen Fische)	> 37 tödlich für Aale	NH <sub>3</sub> < 0,2-0,4 f. Fischbrut < 0,4-0,6 f. Jungfische < 0,6-1,0 f. Forellen < 1,2 f. alle Fischarten					Wondrak (1980)
		< 0,2 – 2 (NH <sub>3</sub> )		< 3,4 – 7	< 620	< 50-200	Liebmann (1960)
6,3 – 7,8 (optimal) 5,5 – 8,2 (toleriert)	23 – 26 (optimal) 20 – 28 (toleriert, Aale)		7 - 10	< 10	150 - 350		Praxiswerte (Jahnke, 2000)

## 1.4 Aquakultur-Kreislaufanlagen in der Aalproduktion

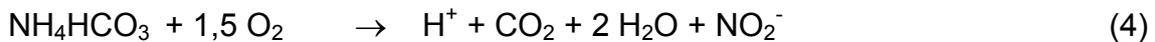
Der Aal laicht im 3500 km entfernten Saragossa-Meer in etwa 400 m Tiefe. Die Larven werden vom warmen Golfstrom zurückgetragen und sammeln sich als „Glasaale“ vor den Mündungen der Flüsse Westeuropas. Da die künstliche Vermehrung des Aals in Verbindung mit der Larvenaufzucht bis heute noch nicht gelungen ist, wird ein Teil dieser Glasaale gefangen, in Aalfarmen gebracht, dort aufgezogen und dann verkauft. Ca. 10 bis 20 % der erwachsenen Tiere werden später wieder in die Gewässer zurückgegeben und erfüllen so die wichtige Funktion der Arterhaltung.

Die Produktion von Aalen erfolgt in Kreislaufanlagen, in isolierten Gebäuden bei Wassertemperaturen um 24 °C. (s. Abb. 1-2). Die täglich zuzugebende Frischwassermenge hängt von der produzierten Fischmenge bzw. dem eingesetzten Futter ab und liegt für Aale bei 10 bis 30 % des gesamten Wasservolumens (Tesch, 1999), bzw. bei 500 L/kg produzierter Fischmenge (Kamstra & Eding, 2001). Damit können mineralisierte Stoffe, wie z.B. Nitrat und andere sich akkumulierende Substanzen, aus dem Wasserkreislauf entfernt werden. Futterreste, Faeces und Schlammflocken werden über sogenannte „Disk-Filter“ (feinmaschige Mikrosiebe“, Maschenweite 60 - 150 µm) entfernt. In „Hochleistungsbiofiltern“ erfolgt eine aerobe biologische Behandlung mit Nitrifikation und Kohlenstoffabbau. Hier wird das von den Fischen (neben HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) produzierte NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, das in relativ geringen Konzentrationen pH-Wert-abhängig toxisch wirkt, von autotrophen Bakterien (Nitrifikanten) über Nitrit („Nitritation“) zum weniger toxischen Nitrat („Nitratation“) oxidiert (Gl. (4), (5), (6)). Ein nachgeschalteter

<sup>2</sup> Die in der Tabelle aufgeführten Richtwerte sind als Massenkonzentration von Nitrit, Nitrat und Ammonium angegeben. Nachfolgend werden diese Konzentrationen grundsätzlich als Stickstoff- bzw. Phosphoranteil der jeweiligen Verbindung (N-(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>+NH<sub>3</sub>), N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, und P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) aufgeführt

Rieselfilter dient zur Nachreinigung und dem Gasaustausch mit der Luft, da eine CO<sub>2</sub>-Übersättigung des Wassers toxisch auf die Fische wirkt (s. Kap. 1.3).

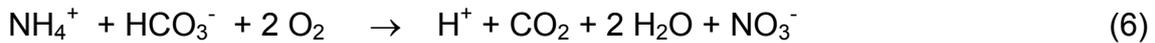
**Nitritation:** Oxidation des Ammoniums zu Nitrit (u.a. durch Nitrosomonas):



**Nitratation:** Oxidation des Nitrits zu Nitrat (u.a. durch Nitrobacter)



**Nitrifikation:** Gesamtgleichung:



Da bei der Nitrifikation der pH-Wert absinkt (Gl. (6)), muss durch Zugabe von Chemikalien (z.B. NaHCO<sub>3</sub>) oder Hydrogencarbonat-reichem Frischwasser dafür gesorgt werden, dass ein pH-Wert von 5,5 möglichst nicht unterschritten wird (s. Tab. 1-1):

Der Einsatz eines Denitrifikationsverfahrens in der Aquakultur ist vorteilhaft, weil Frischwasserzugabe, Abwassermenge und Stickstoffeintrag in das Gewässer weiter vermindert werden können. Gemäß den Anforderungen für ein „blue label“, einem niederländischen Vorschlag für ein Gütesiegel, sollte eine "umweltfreundliche" Kreislaufanlage einen Wasserverbrauch von 100 L/kg produzierte Fischmasse nicht überschreiten (Kamstra, Eding, 2001). Nach heutigem Stand der Technik ist dies nur durch eine Denitrifikationsstufe zu erreichen, mit der auch eine Verminderung der Kosten für Energie - zur Erwärmung des Wassers - und Chemikalien (pH-Wert Stabilisierung) zu erwarten ist. Mit Denitrifikationsstufe soll eine Fischproduktion auch noch mit 40 L/kg Fisch möglich sein (FAO Fisheries Report, 2001).

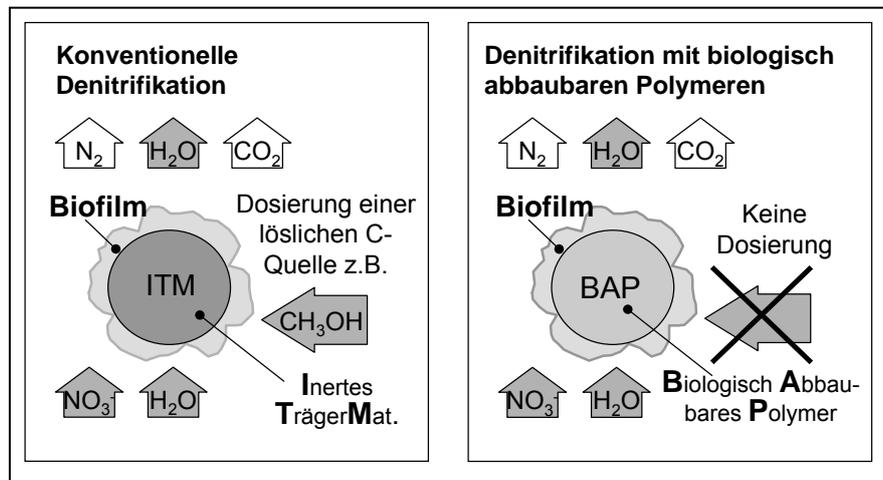
Eine Stickstoffelimination wird in der Aquakultur bisher nur in Ausnahmefällen und zu Forschungszwecken realisiert. Da das C/N Verhältnis im Kreislaufwasser wegen hoher Proteinanteile im Futter und aerobem Kohlenstoffabbau im Biofilter relativ gering ist (Scherb, 1972), ist für die Denitrifikation nicht mehr genügend Kohlenstoff vorhanden, der dann extern bereit gestellt werden muss.

Zum einen wird Methanol oder Ethanol als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation verwendet (z.B. Menasveta et al., 2001), zum anderen wird eine anaerobe Vergärung des in der Fischproduktion anfallenden Schlamms vorgeschaltet, deren Abbauprodukte (meist ein Gemisch aus organischen Säuren und anderen Substanzen dann wiederum als Substrat für die Denitrifikation verwendet werden (Aboutboul et al., 1995). Obwohl beide Verfahren den Vorteil bieten, ein kostengünstiges bzw. kostenloses Substrat zu verwenden, sind sie in der praktischen Anwendung keineswegs einfach zu handhaben und führen zu einem zusätzlichen technischen Aufwand, um negativen Auswirkungen auf die Fische zu begegnen. Diese können verursacht werden durch eine Überdosierung von Methanol bzw. zu hohen Schwefelwasserstoffkonzentrationen, die bei dem Vergärungsverfahren entstehen können.

## 1.5 Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Polymeren

Unser neues Verfahren, das bisher nur im Labormaßstab bei der Trinkwasseraufbereitung und in Aquarien erfolgreich eingesetzt wurde, nutzt biologisch abbaubare Polymere, wie z.B. Poly-β-Hydroxy-Buttersäure (PHB, s. Abb. 1-6) oder Poly-ε-Caprolacton (PCL, s. Abb. 1-7) als Substrat für die Denitrifikation (Müller et al. 1992, Wurmthaler, 1995). Wird ein solches Polymergranulat als Trägermaterial und Substrat für die Denitrifikation verwendet, fallen die Probleme der Dosierung einer lösli-

chen C-Quelle, wie z.B. Ethanol oder Essigsäure weg. Das eigentliche Substrat (z.B. Monomere) wird hier - durch Enzyme der denitrifizierenden Bakterien – an der Grenzfläche zum Polymer erzeugt und im Biofilm verbraucht (Abb. 1-5).



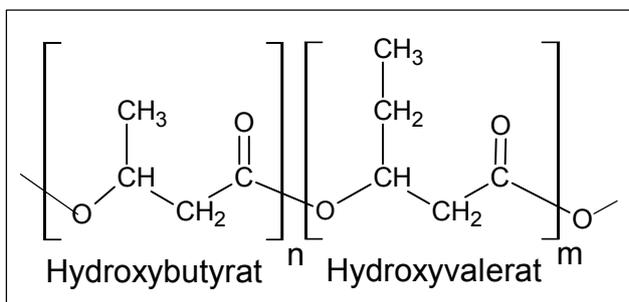
**Abb. 1-5: Prinzip der Denitrifikation mit löslicher C-Quelle (links) und mit biologisch abbaubaren Polymeren BAP (rechts)**

Obwohl das Prinzip des Verfahrens mit PHBV (Poly(- $\beta$ -Hydroxybuttersäure /- $\beta$ -Hydroxyvaleriansäure)), als biologisch abbaubarem Polymer bereits länger bekannt ist, konnte die technische Umsetzung der Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Polymeren bisher nicht realisiert werden. Ein Grund dafür war und ist noch immer der hohe Preis von PHBV, der sicherlich zum Teil auf das aufwendige Herstellungsverfahren zurückgeht. Inzwischen wurde die großtechnische Produktion von PHBV bei Monsanto eingestellt.

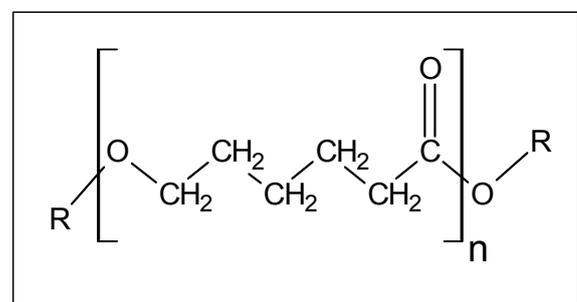
Für die Anwendung des Verfahrens in der Aquakultur waren vorrangig folgende Fragen zu beantworten:

- Welche im Handel erhältlichen Polymere sind für die Denitrifikation geeignet?
- Welche Bedingungen sind für die technische Umsetzung erforderlich?

Sind Auswirkungen durch die Denitrifikation mit BAP auf den Fischbestand zu erwarten?

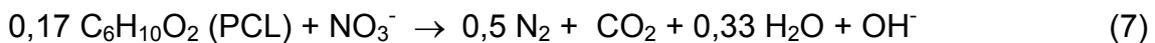


**Abb. 1-6: Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxy-valerat, PHB/HV)**



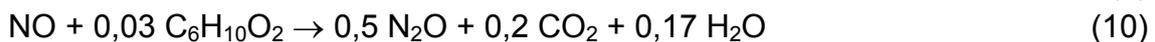
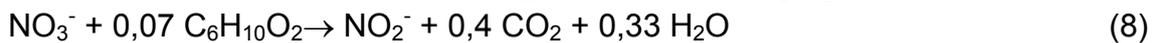
**Abb. 1-7: Strukturformel des Polyesters PCL, Poly- $\epsilon$ -Caprolacton ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ )<sub>n</sub>**

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Denitrifikation ist die Anhebung des pH-Wertes (Gl. (7)). Damit werden die bei der Nitrifikation produzierten  $H^+$ -Ionen neutralisiert, so dass sich in der Gesamtbilanz der pH-Wert nicht ändert.



Die bei der Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Polymeren ablaufenden Teilreaktionen können am Beispiel von PCL (Poly- $\epsilon$ -Caprolacton) wie folgt beschrieben werden:

Die Denitrifikation (oder Nitratatmung) dient dem Energiegewinn der Bakterien:



Für die Bakterien-Biomasseproduktion wird Energie verbraucht:



## 1.6 Fließbetttechnik

Bei der Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Polymeren wurden bisher meistens Festbettreaktoren eingesetzt. In Hinblick auf eine Einfachtechnologie sollte hier zum ersten Mal ein Fließbett eingesetzt werden.

Fließbetten bieten gegenüber Festbetten den Vorteil, dass es durch die ständige Bewegung des Füllmaterials zu keinen Biomassepfropfen („Mud-Ball“-Bildung) im Reaktor kommen kann. Dadurch wird eine gesonderte Rückspülung überflüssig. Bedingt durch die Scherkräfte zwischen den Körnern des Füllmaterials kommt es zu einem Biomassenabrieb, der eine weitgehend konstante, geringe Biofilmdicke zur Folge hat. Überschüssige Biomasse wird durch die im Reaktor herrschende Strömung kontinuierlich ausgetragen. Fließbettreaktoren sind also selbstreinigende Systeme.

## 1.7 Einfluss von Sauerstoff auf die Denitrifikation

Die Reduktion von Nitrat zum molekularen gasförmigen Stickstoff wird von den Enzymen der Bakterien katalysiert und verläuft über mehrere Stufen (Abb. 1-8, Dott, 1986, Ye et al. 1994)

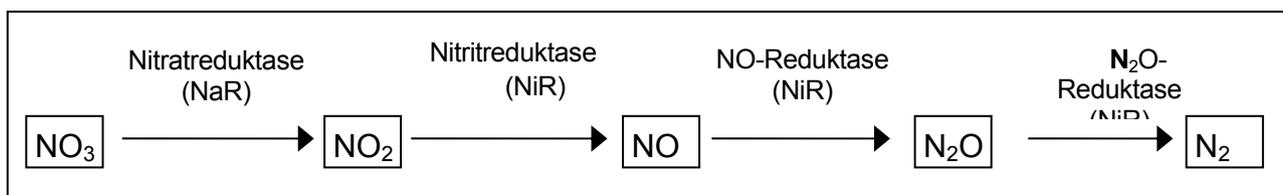


Abb. 1-8: Enzyme der Denitrifikation

Enzymkatalysierte Reaktionen werden durch physikalische und chemische Parameter beeinflusst. Bei der Denitrifikation sind die wichtigsten Einflussgrößen neben den Nitrat- und Nitritkonzentrationen vor allem die Temperatur, der pH-Wert und besonders die Sauerstoffkonzentration des Wassers (Tab. 1-2).

Bei der Denitrifikation sollte der Sauerstoffgehalt möglichst niedrig gehalten werden, um die Reduktion des Nitrats zum Stickstoff zu ermöglichen. Bereits bei geringen Sauerstoffkonzentrationen werden die Nitrat- und Nitritreduktasen gehemmt und der Abbau des PCL erfolgt unter aeroben Bedingungen gemäß Gl. (13).



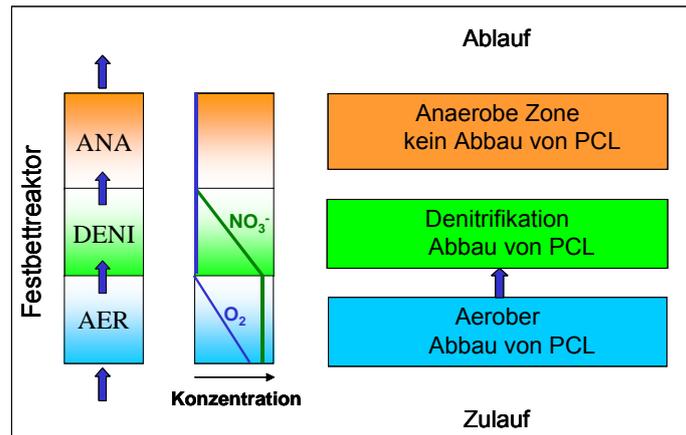
Die Angaben in der Literatur, bis zu welchem O<sub>2</sub>-Gehalt eine unbeeinflusste Denitrifikation stattfinden kann, schwanken zwischen etwa 0,03 und 0,5 mg/L (s. Tab. 1-2).

In der Aquakultur und im Aquarium müssen für die Fische und auch für die Nitrifikation hohe Sauerstoffgehalte eingestellt werden, die damit auch im Zulauf zum Denitrifikationsreaktor zu erwarten sind. Zum einen hat dies zur Folge, dass ein erheblicher Anteil des Polymers durch aeroben biologischen Abbau verbraucht wird, was zu einem Mehrverbrauch von PCL führt. Zum anderen kann es zu einer Beeinträchtigung oder zum völligen Erliegen der Denitrifikation kommen, da die entsprechenden Enzyme gehemmt werden.

**Tab. 1-2: Enzymaktivität: Einflussgrößen und kinetische Parameter**

	Nitratreduktase Na-R	Nitritreduktase Ni-R	Di-Stickstoffoxid- Reduktase N <sub>2</sub> O-R	Quelle
<b>Temperatur</b>				Dott (1986), Knowles (1982)
Optimum	30 °C			
Bereich	10 bis 35 °C			
Extrema	0 bis 5 °C, 60 bis 65 °C jedoch dann meist Bildung von N <sub>2</sub> O, NO			
<b>pH-Wert</b>				
Optimum	7 bis 8			Knowles (1982)
Bereich	4 bis 11			
<b>Sauerstoff</b>				
Optimum	<< 0,35 % <sup>3</sup>	Reaktivierung der Enzyme erfolgt		Knowles (1982)
Extrema	bis 5 %	unter optimalen Bedingungen in einem Zeitraum von 40 min bis 3 h allerdings braucht NiR länger als NaR		
	bis 2,6	(Hyphomicrobium spp)		Meiberg, J.B.M (1979)
<b>Nitrat + Nitrit Halbwertskon- stanten</b>				WHO (1985), Painter (1977)
Enzym:	0,21 bis 14 mg/l NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0,07 bis 0,98 mg/l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N		
Zellen:				
P. aeruginosa	0,2			
E. coli	7			
P. denitrificans	0,3	4,4		Nilsson et al.(1980)

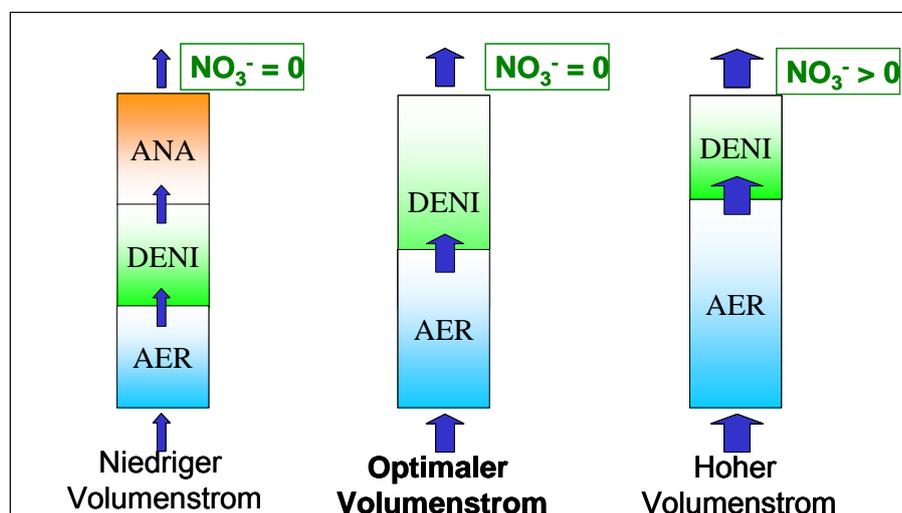
<sup>3</sup> % = % Sättigung, also 0,35 % ≈ 0,035 mg/L



**Abb. 1-9: Zonenbildung in einem Reaktor mit  $O_2$  und  $NO_3^-$  im Zulauf**

Bei einem Festbettreaktor ist eine Zonenbildung vorstellbar, die sich daraus ergibt, dass bei einem Sauerstoff und Nitrat enthaltenden Wasser zunächst der Sauerstoff gezehrt wird, bevor die Denitrifikation beginnt (s. Abb. 1-9). Bei einem Fließbettreaktor mit Rezirkulation kann man von einer guten Durchmischung des Reaktors ausgehen, d.h. aerobe, anoxische (=denitrifizierende) und anaerobe Prozesse laufen parallel ab.

Um bei hohen Sauerstoffkonzentrationen im Zulauf einen erhöhten Verbrauch von PCL zu vermeiden, sollte dem Denitrifikationsreaktor möglichst nur so viel Wasser zugeführt werden, wie nötig ist um die zufließende Nitratfracht gerade zu reduzieren (s. Abb. 1-10).



**Abb. 1-10: Optimaler Volumenstrom mit  $O_2$  und  $NO_3^-$  im Zulauf**

Eine weitere Ansatz zur Lösung dieses Problems ist die Senkung der  $O_2$ -Konzentration durch Druckverminderung. Für die Aalfarm Domäne Voldagsen wurde dazu der Denitrifikation ein „Vakuumentgaser“ vorgeschaltet, der die Sauerstoffkonzentrationen auf ca. 5 mg/L senken soll (Meylahn, Fischtechnik).

## 1.8 Einfluss von Phosphat und Eisen auf die Denitrifikation

Phosphor und Eisen sind wichtige Elemente, die sowohl für den Bakterien-Zellaufbau als auch für den biochemischen Vorgang der Denitrifikation erforderlich sind.

Über den Einfluss von Phosphat auf die Denitrifikation liegen verschiedene Erfahrungswerte vor. So fand Wurmthaler (1995) bei der Denitrifikation mit dem biologische abbaubaren Polymer PHB/HV eine erhebliche Steigerung der Denitrifikationsrate bei der Zudosierung von 4,2 mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$  im Zulauf zum Festbettreaktor (gegenüber dem Rohwasser mit einem Gehalt von  $< 0,1$  mg/L  $\text{PO}_4^{3-}$ ). Für das Verhältnis zwischen Nitrat- und Phosphatverbrauch ergab sich ein Wert von 5 mg/g ( $\text{PO}_4^{3-} / \text{NO}_3^-$ ), dies entspricht einem P/N Verhältnis von 3 mg/g. Für den Phosphatverbrauch bei der Denitrifikation mit Ethanol werden von Böhler und Haldenwang (1990) angegeben: 10 mg/g ( $\text{PO}_4^{3-} / \text{NO}_3^-$ ), entsprechend 7 mg/g ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} / \text{NO}_3^-\text{-N}$ ). Bei eigenen Versuchen mit PCL als Substrat ergab sich ein Verbrauch an  $\text{PO}_4^{3-}$  von durchschnittlich ca. 8 bis 10 mg/g P/N.

Bei P/N Verhältnissen über 0,01 kann man daher davon ausgehen, dass die Denitrifikation nicht durch eine Phosphatlimitierung gehemmt wird.

Erfahrungen mit technischen Denitrifikationsanlagen mit Ethanol als Substrat haben gezeigt, dass die Dosierung von 10  $\mu\text{g/L}$  Eisen eine erhebliche Steigerung der Denitrifikationsraten zur Folge hatte (Stöver und Roennefahrt, 1990). Bei Wurmthaler (1995) bewirkte eine Erhöhung der Eisenkonzentration von 1,7 auf 12  $\mu\text{g/L}$  ebenfalls eine Erhöhung der Denitrifikationsraten mit PHB/HV als Substrat.

Über Limitierungen durch das Fehlen von weiteren Spurenelementen ist nichts bekannt. Hier ist besonders das Molybdän zu erwähnen, das - ähnlich wie das Eisen - Teil von Nitrat-reduzierenden Enzymen der Bakterien ist (Klemme, 1998).

## 1.9 Ziel der vorliegenden Untersuchungen

Bisher wurden (nach unserem Kenntnisstand) noch keine biologisch abbaubaren Polymere als Trägermaterial und Substrat für die Denitrifikation in der Aquakultur eingesetzt. Mit diesem Projekt sollte ein Verfahren entwickelt werden, das den Zusatzaufwand für den Fischfarmbetreiber möglichst gering hält, denn nur so findet es Akzeptanz.

Im Vordergrund stand zunächst die Frage, welche Polymere sich für die Denitrifikation eignen und wie die Fische darauf reagieren. Technische Probleme im Zusammenhang mit der hier vorteilhaften Fließbetttechnik waren zu lösen.

Damit waren die folgenden Erwartungen verknüpft:

- BAPs erlauben im Gegensatz zu löslichen Kohlenstoffquellen eine technisch einfache Lösung
- Durch Einsatz eines Denitrifikationsreaktors in den Kreislauf der Aalproduktionsanlage, kann eine Verminderung der Frischwasserzugabe in das Kreislaufsystem erfolgen.
- Damit wird die Abwassermenge und die Gesamt-Stickstoff-Fracht ins Gewässer verringert.
- Die Energiekosten zur Erwärmung des Wassers werden verringert.
- Eine bislang übliche Kalk- oder  $\text{NaHCO}_3$ -Zugabe zur pH-Wert Pufferung, kann in großem Maße eingeschränkt werden, da durch die Denitrifikation die pH-Wert Senkung bei der Nitrifikation wieder ausgeglichen wird.

## 2 DARSTELLUNG DER ARBEITSSCHRITTE UND DER ANGEWANDTEN METHODEN

### 2.1 Arbeitsplan

#### 2.1.1 Übersicht

Um das angestrebte Ziel eines Einfachverfahrens zu erreichen, sollten stufenweise in verschiedenen Größenordnungen Experimente durchgeführt werden (s. Abb. 2-1). Hierbei wurden Fisch- und Wassermengen und Reaktorgrößen kontinuierlich gesteigert, wenn auch die Vergrößerung aus technischen Gründen nicht bei allen Komponenten im gleichen Maßstab erfolgen konnte.

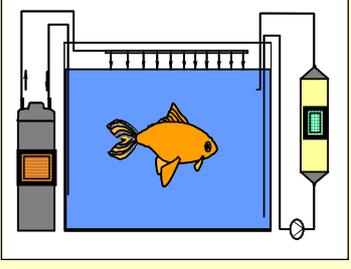
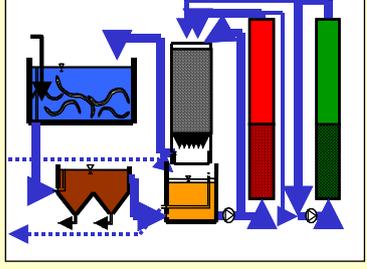
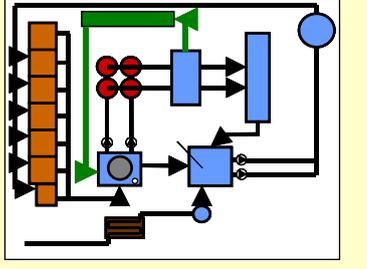
Phase 1 Aquarium Versuche	Phase 2 Labor-Aquakultur	Phase 3 Aalfarm
		
$V \text{ (total)} = 82 \text{ L}$	$V \text{ (total)} = 2020 \text{ L}$	$V \text{ (total)} = 128 \text{ m}^3$
$V \text{ (Deni)} = 0,3 \text{ L}$	$V \text{ (Deni)} = 88 \text{ L}$	$V \text{ (Deni)} = 0,9 \text{ m}^3$
Fischmasse = 80 g	Fischmasse = 17 kg	Fischm. = 18000 kg

Abb. 2-1: Die drei Hauptphasen des Projekts.  $V \text{ (total)}$  = Gesamtes Wasservolumen,  $V \text{ (Deni)}$  = Volumen des Denitrifikationsreaktors

#### 2.1.2 Aquarienversuche

Im ersten Teil der Untersuchungen wurden im kleinen Maßstab Aquarienversuche zur Untersuchung verschiedener Polymere hinsichtlich ihrer Eignung als Substrat für die Denitrifikation durchgeführt.

Dazu wurden mehrere Aquarien mit je 80 L Wasserinhalt mit Nitrifikations- und Denitrifikationseinheiten im Kreislauf betrieben. Es sollten Daten zur Denitrifikationsleistung und Prozessstabilität und die Verträglichkeit für die Fische (Goldorfen) ermittelt werden.

Im Einzelnen wurden die folgenden Fragestellungen untersucht:

- Vergleich von verschiedenen Polymeren (PHB, PCL und weitere).
- Einfluss hoher Nitratkonzentrationen (bis zu ca. 200 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N)
- Toleranz der Denitrifikation gegenüber hoher Sauerstoffkonzentration, da diese für die Fische lebensnotwendig sind.

- Ist das Nährstoffangebot in einem Fischbecken (Phosphat, Eisen) ausreichend?
- Wie wirkt sich die Denitrifikation auf den pH-Wert aus?

### 2.1.3 Laboraquakulturanlagen

Auf der Basis dieser Ergebnisse, erfolgte im Anschluss daran der Bau und Betrieb zweier Pilotanlagen. Nach der Einfahrphase der biologischen Systeme wurden Aale in die Becken eingesetzt und Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen durchgeführt. Die Belastbarkeit des Systems konnte ermittelt und Daten für Dimensionierung des Denitrifikationsreaktors für den Praxistest in der Aalfarm gesammelt werden.

Die Untersuchungen konzentrierten sich auf:

- Denitrifikationsraten und Verhalten im Fließbett
- Auswirkungen auf die Aale
- Langzeitverhalten und PCL-Verbrauch
- Verhalten des Fließbetts bei „Erschöpfung“ des Materials

### 2.1.4 Versuche in der Aalfarm Voldagsen

Die Aalfarm Domäne Voldagsen ist eine Aalproduktionsanlage mit mehreren Wasser-Kreisläufen. Sie wurde im April 1997 von der Firma Fischtechnik fertiggestellt und bot günstige Voraussetzungen für die Durchführung der Praxisuntersuchungen. Es sind zwei getrennte Wasserkreisläufe mit jeweils ähnlichem Fischbesatz vorhanden. Im Rahmen des vorliegenden Projektes sollte ein Denitrifikationsreaktor gebaut und in die bestehende Wasseraufbereitungsanlage integriert werden.

Im einzelnen waren folgende Arbeitsziele vorgesehen:

- Beobachtung der Nitratkonzentrationen - mit und ohne Denitrifikation (Kreislauf A und B). Hierbei sollte zunächst noch keine vollständige Nitratelimination erfolgen, sondern nur eine Reduzierung erreicht werden. Die Größenordnung der erwarteten Nitratfracht hängt vor allem vom Fischbesatz, aber auch von den verschiedenen Faktoren der Futteraufnahme ab (s. 2.5.12).
- Bestimmung der Denitrifikationsraten unter den speziellen Bedingungen der Fisch-Produktion.
- Messung von weiteren Parametern, wie pH-Wert, O<sub>2</sub>, Ammonium, Nitrit, gelegentlich auch Gesamthärte, Säure- und Basekapazität.
- Vergleich der Futteraufnahme und des Fischzuwachses in Kreislauf A und B als Funktion der Nitratkonzentrationen
- Entwicklung von Strategien zur Vermeidung / Begegnung von Störungen.
- Abschätzung von N- und Energiebilanzen
- Bewertung und Abschätzung der Umsetzbarkeit

## 2.2 Aufgaben der Projektpartner

An dem Projekt sind insgesamt 3 Kooperationspartner beteiligt. Die Aufgabenverteilung dieser Partner sieht wie folgt aus:

### **Projektpartner 1**

***Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Arbeitsbereich Biologie, Universität Stuttgart (ISWA)***

- Koordination des Projekts
- Planung und Durchführung der Versuche.
- Beratung bei der Planung der halbtechnischen Anlage in der Aalfarm für den Praxisversuch

### **Projektpartner 2**

***Fischtechnik Fredelsloh GmbH (FITE)***

- Planung und Bau der Laboraquakulturanlagen für die Untersuchungen am ISWA.
- Planung und Bau der halbtechnischen Anlage in der Aalfarm für den Praxisversuch
- Beratende Mitwirkung bei den Versuchen.

### **Projektpartner 3**

***Aalfarm Domäne Voldagsen (ADV)***

- Bereitstellung der Aale und Beratung des ISWA bei der Durchführung der Versuche in der Laboraquakulturanlage.
- Mitarbeit bei den Praxistests und Beurteilung der Praxistauglichkeit des entwickelten Verfahrens.
- Bereitstellung von Personal, Räumen, Energie und Material für die halbtechnischen Versuche

## **2.3 Bestimmung chemischer und physikalischer Parameter**

### **2.3.1 Bestimmung von $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , Eisen, Gesamthärte**

Photometrische Bestimmung mit einem Spektralphotometer CADAS 50S (Dr. LANGE, Düsseldorf).

In Tab. 2-1 sind die gemessenen Parameter, die zugehörigen Küvetten-Fertigttests sowie deren Messbereiche aufgeführt. Die Durchführung der analytischen Bestimmung erfolgte jeweils nach der aktuellen Fassung der in den Beipackzetteln der Fertigttests beschriebenen Methoden.

Tab. 2-1: Analytische Bestimmungsmethoden

Parameter	Chem. Bezeichnung	Test	Messbereich
Ammoniumstickstoff <sup>4</sup>	(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> +NH <sub>3</sub> )-N	Dr-Lange LCK 304	0,015 – 2,0 mg/L
Nitritstickstoff	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	Dr-Lange LCK 341	0,015 – 0,6 mg/L
Nitratstickstoff	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Dr-Lange LCK 339	0,23 – 13,5 mg/L
		Dr-Lange LCK 340	5 - 35 mg/L
Phosphat-Phosphor	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	Dr-Lange LCK 348	0,5 – 5 mg/L
		Dr-Lange LCK 349	0,05 – 1,5 mg/L
		Dr-Lange LCK 350	2 - 20 mg/L
Gesamthärte	Summe der Erdalkalitionen	DIN 38409, Tl. 6	> 0,1 mmol/L (1 Teilstrich 0,1 mmol/L)
Eisen	Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup>	Dr-Lange LCK 521	0,01 – 1 mg/L

Für die Umrechnung der im vorliegenden Bericht verwendeten Größen in weitere gebräuchliche Größen werden die folgenden Faktoren benötigt:

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mg/L)} = 1,2878 * \text{NH}_4^+\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{NO}_2^- \text{ (mg/L)} = 3,2845 * \text{NO}_2^-\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{NO}_3^- \text{ (mg/L)} = 4,4268 * \text{NO}_3^-\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{PO}_4^{3-} \text{ (mg/L)} = 3,0662 * \text{PO}_4^{3-}\text{-P (mg/L)}$$

$$\text{NH}_4^+ \text{ (mmol/L)} = 0,0714 * \text{NH}_4^+\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{NO}_2^- \text{ (mmol/L)} = 0,0714 * \text{NO}_2^-\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{NO}_3^- \text{ (mmol/L)} = 0,0714 * \text{NO}_3^-\text{-N (mg/L)}$$

$$\text{PO}_4^{3-} \text{ (mmol/L)} = 0,0323 * \text{PO}_4^{3-}\text{-P (mg/L)}$$

### 2.3.2 Trübung

Die Trübung wurde zunächst photometrisch (CADAS 50S, 10...400 FNU), später mit einem Trübungsmessgerät (PC-Compact Fotometer Trübung, Aqualytic, Langen) nach dem 90 ° Infrarot-Streulichtverfahren gemessen (0,1...2000 TE/F). Beide Verfahren wurden nach DIN EN ISO 7027 durchgeführt.

### 2.3.3 Abfiltrierbare Stoffe (AFS)

Bei 105 °C getrockneter Rückstand einer Filtration durch Membranfilter (0,45 µm) (DIN 38409, Tl. 2).

### 2.3.4 Säurekapazität (pH 4,3) (Säurebindungsvermögen, Carbonathärte) nach DIN 38 409, Teil 7

Definition: Stoffmenge an H<sup>+</sup>-Ionen, die eine bestimmtes Wasservolumen bis zum Erreichen von pH 8,2 aufnehmen kann. Bestimmung durch Titration einer Wasserprobe mit HCl, 0,1 mol/L (pH-Messgerät) bis zum pH 4,3.

**Säurekapazität K<sub>S4,3</sub> ≈ - p-Wert**

### 2.3.5 Basekapazität (K<sub>B8,2</sub>) nach DIN 38 409, Teil 7

Definition: Stoffmenge an OH<sup>-</sup>-Ionen, die eine bestimmtes Wasservolumen bis zum Erreichen von pH 8,2 aufnehmen kann. Bestimmung durch Titration einer Was-

<sup>4</sup> Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im folgenden die Summe aus NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N und NH<sub>3</sub>-N als NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N bezeichnet

serprobe mit NaOH 0,05 mol/L (pH-Messgerät) bis zum pH 8,2. Probe wurde luftfrei abgefüllt.

**Basekapazität  $K_{B8,2} \approx m$ -Wert**

### 2.3.6 Summe des gelösten Kohlendioxids ( $C_T$ -Wert)

Die Summe des gelösten Kohlendioxids  $Q_c$  (auch anorganischer Kohlenstoff genannt) wurden nach DEV G1 durch Berechnung aus p- und m-Wert nach folgender Gleichung bestimmt:

$$C_T = Q_c = m - p \quad (14)$$

### 2.3.7 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Die Proben wurden direkt nach der Probennahme membranfiltriert (Cellulosenitrat, 0,45  $\mu\text{m}$ , Sartorius) und kühl gelagert. Die Bestimmung des DOC erfolgte nach DIN EN 1484 mit Hilfe des DOC-Analysators TOCOR2 mit dem  $\text{CO}_2$  Gasanalysator U-NOR 6N Maihak, Hamburg.

### 2.3.8 Nachweis von organische Säuren (PCL-Abbauprodukte) mittels HPLC

Um den Ablauf des Denitrifikationsreaktors auf Abbauprodukte zu untersuchen, sollten einige Proben auf organische Säuren untersucht werden, da diese als Monomere des PCL und Zwischenprodukte beim biologischen Abbau entstehen können. Dazu wurden 1000  $\mu\text{L}$  der unfiltrierten Probe in Eppendorfgefäßen mit 5  $\mu\text{L}$  konzentrierter Schwefelsäure auf pH 2 angesäuert und 15 min zentrifugiert ( $14.000 \text{ min}^{-1}$ ). 800  $\mu\text{L}$  des Überstandes wurden bis zur Messung im Kühlschrank gelagert. Die Bestimmung erfolgte mittels HPLC (s. Tab. 2-3 und Tab. 2-4).

**Tab. 2-2: Geräte für die Analyse der organischen Säuren**

Gerät	Firma
HPLC	Hewlett-Packard HP 1050
Vorsäule	Microguard Cation H, Cat.N° 125-0129, BIORAD
Säule	Aminex® HPX-87H, 300 x 7,8 mm, Cat.N° 125-0140, BIORAD
Zentrifuge	Centrifuge 5415, EPPENDORF

**Tab. 2-3: HPLC Bedingungen**

Injektionsvolumen	30 $\mu\text{L}$
Mobile Phase	$\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01 mol/L
Flow Rate	0,6 mL/min
Säulentemperatur	35 °C
Detektion	UV 210 nm

**Tab. 2-4: Nachweisgrenze und Retentionszeiten der untersuchten Verbindungen**

Verbindung	Retentionszeit min	untere Nachweisgrenze mmol / L
Pyruvat	10,19	0,50
Succinat	12,55	0,25
Lactat	13,04	0,25
Formiat	14,42	0,50
Acetat	15,63	0,50
Propionat	18,51	0,50

### 2.3.9 Biomasse

Eine Abschätzung der Biomasse erfolgte über eine Proteinbestimmung nach einer modifizierten Lowry-Methode (Sperandio u. Püchner, 1993).

Berechnung: Biomassekonzentration  $\cdot 2 \cdot$  Proteinkonzentration.

### 2.3.10 Siebanalysen

Die Siebanalysen wurden nach DIN 18123 mit einem Gerät von Retsch (AS 200 Digit, Amplitude 35, Zeit 7 min.) durchgeführt. Es standen Siebe mit folgenden Maschenweiten zur Verfügung: 4,5, 4,0, 3,55, 3,15, 2,8, 2,5, 2,25, 1,8, 1,6, 1,4, 1,25, 0,9 und 0,8 mm.

### 2.3.11 Sauerstoff, pH, Redoxpotential, Temperatur, Volumenstrom

Soweit keine Online-Messgeräte vorhanden waren, erfolgte die Messung des Sauerstoffs, des pH-Wertes, des Redoxpotentials und der Temperatur in den Fischbecken mit Multiparameter-Messgeräten (MultiLine P4, WTW, Weilheim). Online-Messgeräte in der ADV s. Kap. 2.6.1.9.

Die Volumenströme wurden entweder manuell (mit Stoppuhr und Messzylinder) oder mit festinstallierten IDMs durchgeführt. Für die Volumenströme „Beschickung Nitrifikation“ und „Beschickung Oxitrans“ in der Aalfarm Voldagsen waren keine festinstallierten Durchflussmesseinrichtungen vorhanden. Sie konnten, wegen konstanter hydraulischer Randbedingungen, einmalig mit einem Ultraschall-Durchflussmessgerät UFM 600 P (Krohne, Duisburg) bestimmt werden.

## 2.4 Versuchsanlagen für Aquarierversuche

### 2.4.1 Allgemeines

Als Versuchsanlagen dienten 6 handelsübliche Aquarien (1) mit jeweils einer Abdeckung und einer Kiesschicht jedoch ohne Bepflanzung (s. Abb. 2-2). Ein Biofilter (2) diente der Nitrifikation und Kohlenstoffelimination. Als Trägermaterial wurde Siporax der Firma Schott verwendet, das zwischen zwei Lagen Schaumstoff (zur Abtrennung von Schwebstoffen) eingefüllt wurde. Bei Versuchsbeginn erfolgte die Befüllung der Aquarien und der Biofilter mit Leitungswasser (s. Tab. 2-5). Das gesamte Wasservolumen eines Aquariums einschließlich des Biofilters wurde zu 82,5 L ermittelt.

Die Wassertemperatur wurde mit einem Regelheizer auf 25 °C eingestellt. Die Aquarien waren 10 h am Tag durchgehend beleuchtet.

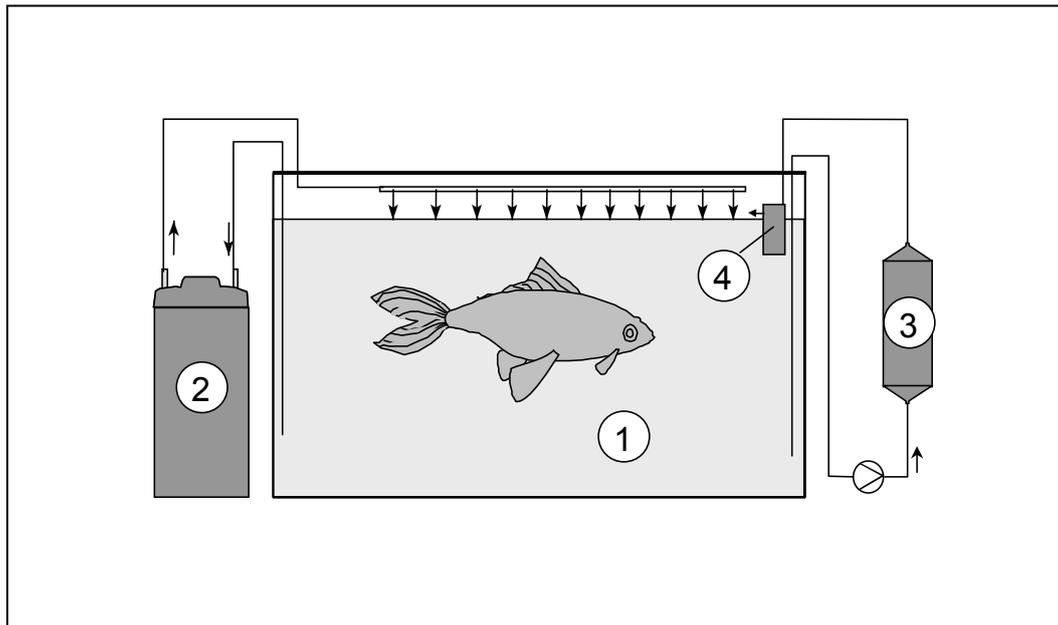


Abb. 2-2: Aquariensystem zur Durchführung der Batchversuche

Tab. 2-5: Analyse des eingesetzten Trinkwassers (Jahresmittelwerte, Bodensee-Wasserversorgung, 1999)

Parameter	Dim.	Wert
pH-Wert		7,99
Temperatur	°C	6,7
Leitfähigkeit (25 °C)	µS/cm	329
O <sub>2</sub> Konzentration	mg/L	22,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	< 0,01
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/L	< 0,005
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/L	4,4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	1,1
S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	34
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	0,029
Fe	mg/L	<0,01
DOC	mg/L	1.0
Summe Erdalkali (Gesamthärte)	mmol/L	1,58
	°dH	8,82
Basekapazität bis pH 8,2 bei 9 °C	mmol/L	0,05
Säurekapazität bis pH 4,3 bei 20 °C	mmol/L	2,49
	°dH	6,98

Da ein Fischbesatz erst bei stabilem Betrieb der Nitrifikationsstufe möglich ist, musste zu Beginn eine Einfahrphase durchgeführt werden. Dabei wurde NH<sub>4</sub>Cl zugegeben, um den nitrifizierenden Bakterien Substrat zur Nitrifikation zur Verfügung zu stellen.

Nach der Einfahrphase wurde frisches Wasser zugegeben und in jedes Aquarium 14 Goldorfen (*Leuciscus idus*) eingesetzt (Fischgesamtmasse 77,4 ± 2,2 g je Becken). Täglich wurde bei Versuchsreihe 1 in jedes Becken 0,9 g/d Futter gegeben,

bei Versuchsreihe 2 wurde die Futterration auf 1,5 g/d erhöht, da die Fischgesamtmasse inzwischen auf  $(145 \pm 2,1)$  g angewachsen war. Die Futtermenge (bezogen auf die Fischmasse zu Beginn der Versuche) wurde bei beiden Versuchsreihen jeweils auf ca.  $0,01 \text{ g} / (\text{g Fisch} \cdot \text{d})$  eingestellt. Der Proteingehalt des verwendeten Futters (Trouvit pro aqua Brut, Milkivit, Trouw Nutrition Deutschland GmbH), wird vom Hersteller mit 60 % angegeben.

In der ersten Versuchsphase wurde nur eine Nitrifikation und Kohlenstoffelimination (Biofilter) durchgeführt. In Abhängigkeit von der Futtermenge stiegen die Nitratkonzentrationen in den Becken an. Beim Erreichen höherer Nitratkonzentrationen wurden die Denitrifikationsreaktoren (3) angeschlossen.

In der ersten Versuchsreihe wurden ausschließlich Festbettreaktoren (Festbettvolumen 0,375 L) getestet. In der zweiten Versuchsreihe kamen 5 Festbettreaktoren (Festbettvolumen 0,375 L) und ein Fließbettreaktor (Festbettvolumen 0,375 L, Gesamtvolumen 2 L) zum Einsatz. Als Referenzreaktor diente jeweils ein mit Glasperlen befüllter Festbettreaktor gleicher Bauart. Die anderen Reaktoren wurden mit verschiedenen biologisch abbaubaren Polymergranulaten gefüllt. Eine Beimpfung erfolgte nicht, so dass sich die denitrifizierende Biomasse aus den in den Aquarien vorhandenen Biozönosen entwickeln konnten. Während des Betriebs musste von Zeit zu Zeit die überschüssige Biomasse entfernt werden, wenn die Denitrifikationsleistung zurückging. Zu viel Biomasse bewirkt eine Verringerung des effektiven Reaktorvolumens und damit eine Verkürzung der Verweilzeit des Wassers im Reaktor.

Als aerobe Nachreinigungseinheit (4) für die Denitrifikationsreaktoren diente ein belüftetes Festbett mit inertem Trägermaterial (Schott, Siporax) zur Nachreinigung bei eventuell entstehenden Nitrit.

## 2.4.2 Polymere

In Tab. 2-6 und Tab. 2-7 sind die verwendeten Polymere sowie ihre charakteristischen Eigenschaften und Betriebsparameter zusammengefasst.

**Tab. 2-6: Eigenschaften und Betriebsparameter der Polymere (+Glasperlen) in den Denitrifikationsreaktoren (Versuchsreihe 1 der Aquarienversuche)**

	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3	Reaktor 4	Reaktor 5	Reaktor 6
Material (Kurzbez.)	PHB D400 G	PCL 767	PCL 787	Bioplast	Bionolle	Referenz
Material (genaue Bez.)	Biopol D 400 GN, Lot Nr. B400N66	Union Carbide PCL Tone P767E S423710	Union Carbide PCL Tone P787 Lot.Ref. 3587	Biotec Bioplast GF 102/14	Bionolle 6010G Lot.Nr: TL 00009	Glasperlen (d = 6 mm)
Reaktortyp	Festbett	Festbett	Festbett	Festbett	Festbett	Festbett
Dichte (g/mL)	1,205	1,122	1,130	1,195	1,337	2,529
Schüttdichte (g/mL)	0,707	0,703	0,678	0,765	0,784	1,484
Mass. spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /kg)	1,97	1,47	1,25	1,50	1,25	
Vol. spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /L)	1,48	1,05	0,88	1,16	1,23	
Leerrohrgeschwindigkeit (m/h)	0,19	0,19	0,16	0,23	0,19	0,16

**Tab. 2-7: Eigenschaften und Betriebsparameter der Polymere in den Denitrifikationsreaktoren (Versuchsreihe 2 der Aquarienversuche)**

	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3	Reaktor 4	Reaktor 5	Reaktor 6
Material (Kurzbez.)	PCL 767	PCL/PHB	Bioplast GF	Bioplast GS	PCL 787	Referenz
Material (genaue Bez.)	Union Carbide PCL Tone P767E S423710	BIOMER PCL/PHB ca. 70/30	BIOTEC Bioplast GF 103/51	BIOTEC Bioplast GS 902/P	Union Carbide PCL Tone 787 mit schwarzen Stippen	Glasperlen (d = 6 mm)
Reaktortyp	Festbett	Festbett	Festbett	Festbett	Fließbett	Festbett
Dichte (g/mL)	1,191	1,220	1,389	1,429	1,130	2,529
Schüttdichte (g/mL)	0,758	0,676	0,893	0,806	0,758	1,590
Mass. spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /kg)	1,40	1,40	1,33	1,45	1,25	
Vol. spez. Oberfläche (m <sup>2</sup> /L)	1,0	0,92	1,1	1,11	0,94	
Leerrohrgeschwindigkeit (m/h)	0,12	0,13	0,14	0,16	0,59	0,22

## 2.5 Versuchsanlagen für Laboraquakulturanlagen

### 2.5.1 Allgemeines

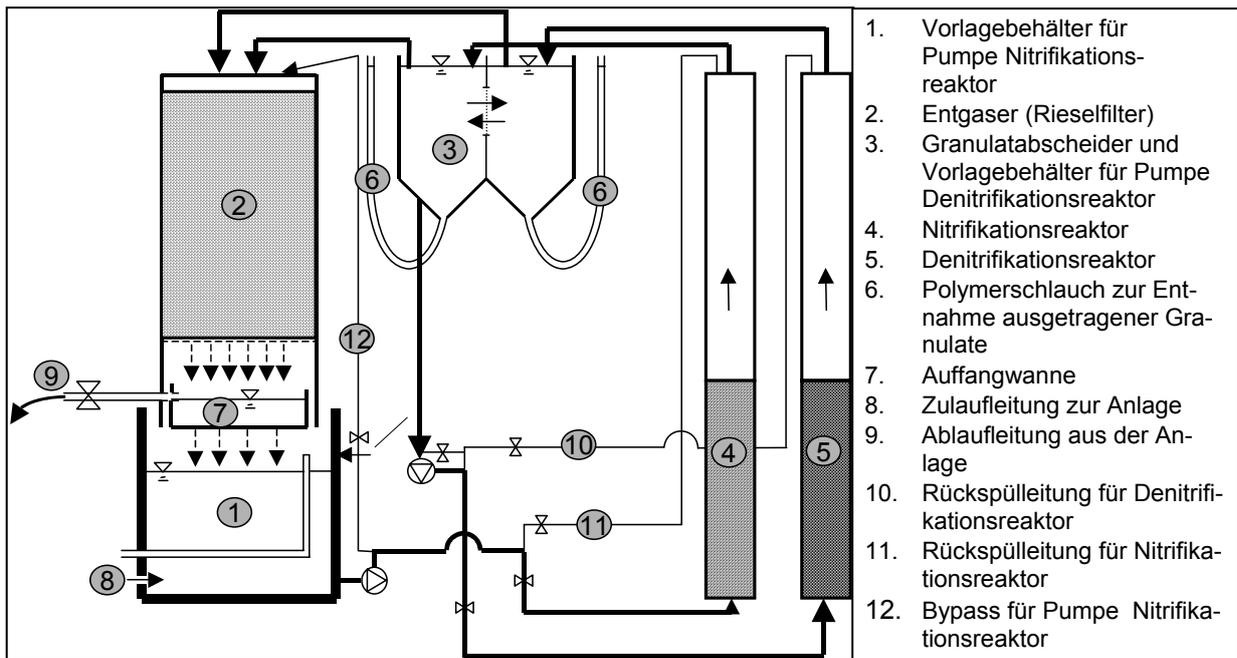
Die beiden Laboraquakulturanlagen bestanden jeweils aus Fischbecken, Lamellenabscheider und biologischer Reinigungseinheit. Sie waren baugleich und werden in den folgenden Kapiteln als Anlage 1 und Anlage 2 bezeichnet werden.

Bei Anlage 1 wurde die Nitrifikations- und Denitrifikationseinheit verwendet. Anlage 2 diente als Referenzanlage und wurde ohne Denitrifikationseinheit betrieben. Beide Anlagen mussten vor Versuchsbeginn modifiziert und mit Messinstrumenten ausgerüstet werden.

### 2.5.2 Biologische Reinigungseinheit der Laboraquakulturanlage vor dem Umbau

Abb. 2-3 zeigt die Prozessführung der biologischen Reinigungsstufe der Laboraquakulturanlage vor dem Umbau.

Das Abwasser aus den Fischbecken gelangt über den Lamellenabscheider und Zulauf (8) in einen Pumpenvorlagebehälter (1). Von hier wird es mittels einer Kreiselpumpe einerseits - zur Intensivierung des Gasaustauschs - über eine Bypassleitung mit Rotameter (Georg Fischer SK20) zum Entgaser (2) andererseits in den Nitrifikationsreaktor gefördert (4). Die Regelung dieser Pumpe kann zum einen über einen Kugelhahn in der Bypassleitung und zum anderen über einen Kugelhahn in der Zulaufleitung zum Nitrifikationsreaktor erfolgen. Trägermaterial für die nitrifizierenden Bakterien ist ein inertes PVC-Granulat. Der Ablauf aus dem Nitrifikationsreaktor fließt in den Granulatabscheider (3), mit der doppelten Funktion, ausgewaschene Granulate aus den Nitrifikations- (4) und Denitrifikationsreaktoren (5) zurückzuhalten und als Vorlagebehälter für die Pumpe zum Denitrifikationsreaktor zu dienen.

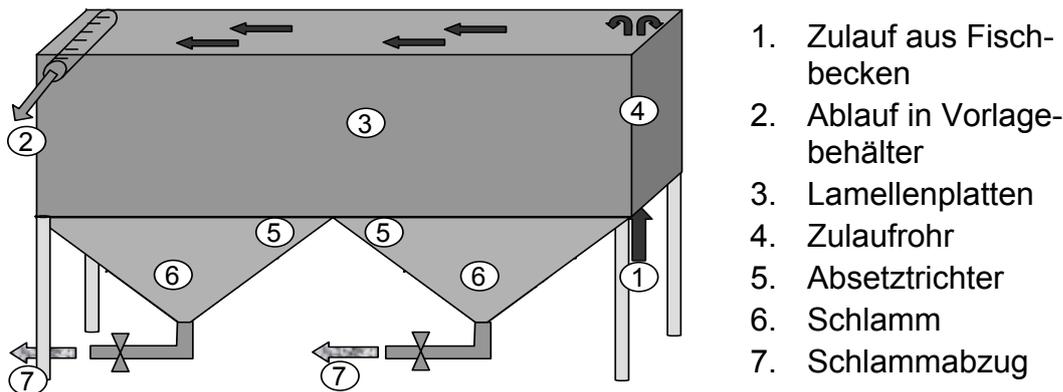


**Abb. 2-3: Biologische Reinigungseinheit der Laboraquakulturanlage 1 vor dem Umbau**

Der Granulatabscheider (3) besteht aus zwei symmetrischen Behältern, die über ein durchlässiges Gitter miteinander in Verbindung stehen und so einen Wasseraustausch zwischen den beiden Behältern ermöglichen. Aus dem Granulatabscheider (3) gelangt das Abwasser über eine weitere Kreiselpumpe in den Denitrifikationsreaktor (5). Der Ablauf aus dem Denitrifikationsreaktor fließt ebenfalls in den Granulatabscheider (3), an dem Überlaufrohre angebracht sind, über die das Abwasser zum Rieselfilter (2) strömt. Seine Füllkörperschüttung begünstigt durch die große Oberfläche den Gasaustausch. Das überschüssige Kohlendioxid wird ausgetrieben und das Wasser gleichzeitig mit Sauerstoff angereichert. Im Innern des Rieselfilters (2) ist eine Wanne (7) angebracht mit einem Ablauf zum Fischbecken, die einen Teil des gereinigten Wassers auffängt. Der überschüssige, nicht ins Becken abgeführte Teilstrom gelangt wieder in den Pumpenvorlagebehälter (1) für die Pumpe zum Nitrifikationsreaktor.

### 2.5.3 Lamellenabscheider

Die Feststoffe (nicht verwertetes Futter, Kot, Biomasse) werden mechanisch durch Sedimentation in einem vorgeschalteten Lamellenabscheider entfernt (1,40 m \* 0,4 m \* 0,4 m, s. Abb. 2-4).



**Abb. 2-4: Lamellenabscheider zur Schlammbabtrennung**

#### 2.5.4 Laboraquakulturanlage nach Umbau

Die Nitrifikationsreaktoren blieben unverändert. Die vorgesehene Rückspüleinrichtung für die Nitrifikationsfließbetten erwies sich als überflüssig.

Um die geplanten Untersuchungen zur Ermittlung von Denitrifikationsraten durchführen zu können, waren folgende Umbauten erforderlich:

- Aufrüstung mit der entsprechenden Messtechnik (s. o.).
- Unterbinden des Wasseraustauschs zwischen den beiden Teilbereichen des Granulatabscheiders.
- Abdeckung für den Granulatabscheider, um den Sauerstoffeintrag zu minimieren.
- Polymerschläuche (6) zur Granulatsammlung wurden gekürzt und mit Kugelventilen ausgestattet, um die Granulatentnahme zu erleichtern.

Zur Erzeugung eines Fließbettes im Denitrifikationsreaktor ist nach Berechnung und Versuch eine Mindestanströmgeschwindigkeit von 32 m/h erforderlich (vgl. Kap. 2.7). Um auf Dauer eine gleichmäßige Durchströmung zu gewährleisten, wurde eine Anströmgeschwindigkeit von 59 m/h ( $Q = 1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ ) gewählt. Jedoch enthält das aus dem Nitrifikationsreaktor abfließende Wasser noch Sauerstoff, der die Denitrifikation hemmt und daher nur in kleinen Anteilen in den Reaktor gefördert werden darf. Die Lösung des Problems bestand darin, durch interne Rezirkulation die Anströmgeschwindigkeit für das Fließbett aufrecht zu erhalten und den Zulauf zum Reaktor verhältnismäßig niedrig einzustellen. Nach dem Umbau war es möglich Zulauf- und Rezirkulationsvolumenstrom über manuell betriebene Membranventile individuell zu steuern. Es zeigte sich im Verlauf der Untersuchungen, dass das Verhältnis Zulauf- zu Rezirkulationsvolumenstrom mindestens 1:30 betragen sollte, d.h. der Volumenstrom (Zulauf Denitrifikation) sollte maximal 60 L/h betragen.

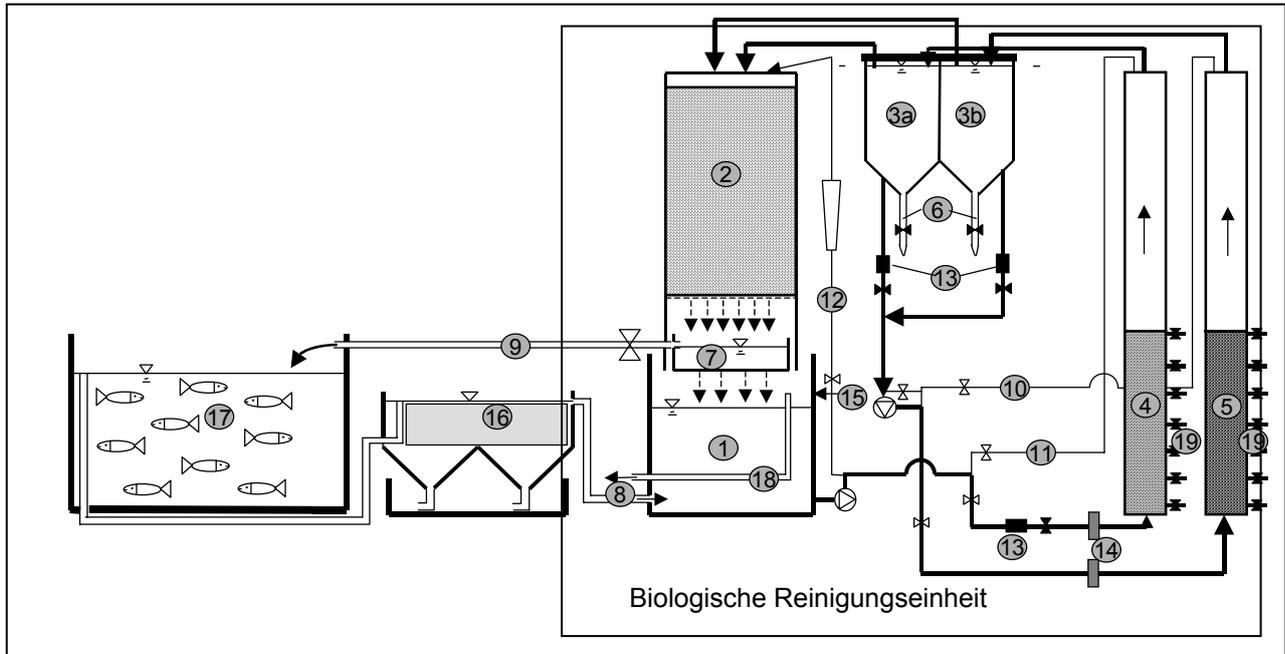
Die Führung des Rezirkulationsvolumenstroms wurde beim Umbau so verändert, dass der Teil des Granulatabscheiders, dem der Ablauf aus dem Denitrifikationsreaktor zufließt, mit einem separaten Ablauf ausgestattet wurde. Somit hatten die Granulatabscheider für den Nitrifikations- (3a) und Denitrifikationsreaktor (3b) voneinander getrennte Abflüsse.

Abb. 2-5 zeigt das Schema der umgebauten Laboraquakulturanlage.

Durch den Einbau der Messgeräte und Probenahmestellen, erfolgte eine Veränderung der Verlusthöhen, der Gesamtwiderstand des Systems erhöhte sich. Dies

machte den Einbau leistungsstärkerer Pumpen (Top Line Marina, Type SM 80-3/CRF, 800 W,  $Q_{\max} = 90 \text{ L/min}$ , Speroni, s.r.f. Castelnovo, Italia) erforderlich, die relativ preisgünstig waren, jedoch in regelmäßigen Abständen gewartet werden mussten.

Während der ersten Versuchsreihe wurde festgestellt, dass der Volumenstrom Zulauf zum Denitrifikationsreaktor nicht konstant zu halten war. Daher wurde nach 263 d eine zusätzliche Dosierpumpe für den Zulauf zum Denitrifikationsreaktor eingebaut (s. Abb. 3-25).



- 1 Vorlagebehälter für Pumpe Nitrifikationsreaktor
- 2 Rieselfilter oder Entgaser
- 3a. Granulatabscheider für Nitrifikation
- 3b. Granulatabscheider für Denitrifikation
4. Nitrifikationsreaktor mit Probenahmestutzen (19)
5. Denitrifikationsreaktor mit Probenahmestutzen (19)
6. Polymerschlauch mit Kugelhahn zur Entnahme der Granulate
7. Auffangwanne

8. Zulauf aus Lamellenabscheider
9. Ablauf in Aalbecken
10. Rückspüleleitung für Denitrifikationsreaktor
11. Rückspüleleitung für Nitrifikationsreaktor
12. Bypass mit eingebautem Rotameter
13. Magnetisch-induktive Durchflussmess-einrichtungen (MID) mit Membranventilen
14. Rückschlagklappen
15. Frischwasserzulauf mit Wasserzähler
16. Lamellenabscheider
17. Fischbecken
18. Notüberlauf

**Abb. 2-5: Laboraquakulturanlage mit Fischbecken und Lamellenabscheider nach Umbau**

Abb. 2-6 und Abb. 2-7 zeigen Details der Laboraquakulturanlage 1.



**Abb. 2-6: Fischbecken und Lamellenabscheider**



**Abb. 2-7: Biologische Reinigungseinheit**

### 2.5.5 Messtechnik

Beim Umbau der beiden Laborkulturanlagen wurden verschiedene Messgeräte eingebaut (Abb. 2-8).

Beide Anlagen wurden jeweils mit 3 magnetisch-induktiven Durchflussmessgeräten (IDM; Bailey Fischer Porter: Messumformer MAG-XM und MAG-SM, Sensoren: Material Peek /1.4539 DN 25) ausgestattet. Die Regelung der Volumenströme erfolgt über handgeregelte Membranventile, die vor bzw. nach den Durchflussmessgeräten eingebaut wurden. Zur Erfassung der Sauerstoffkonzentrationen wurden mehrere Sauerstoffmessgeräte (Oxi 191, WTW, Weilheim und GMH 3630 Greisinger electronic) an verschiedenen Stellen der Anlage eingebaut.

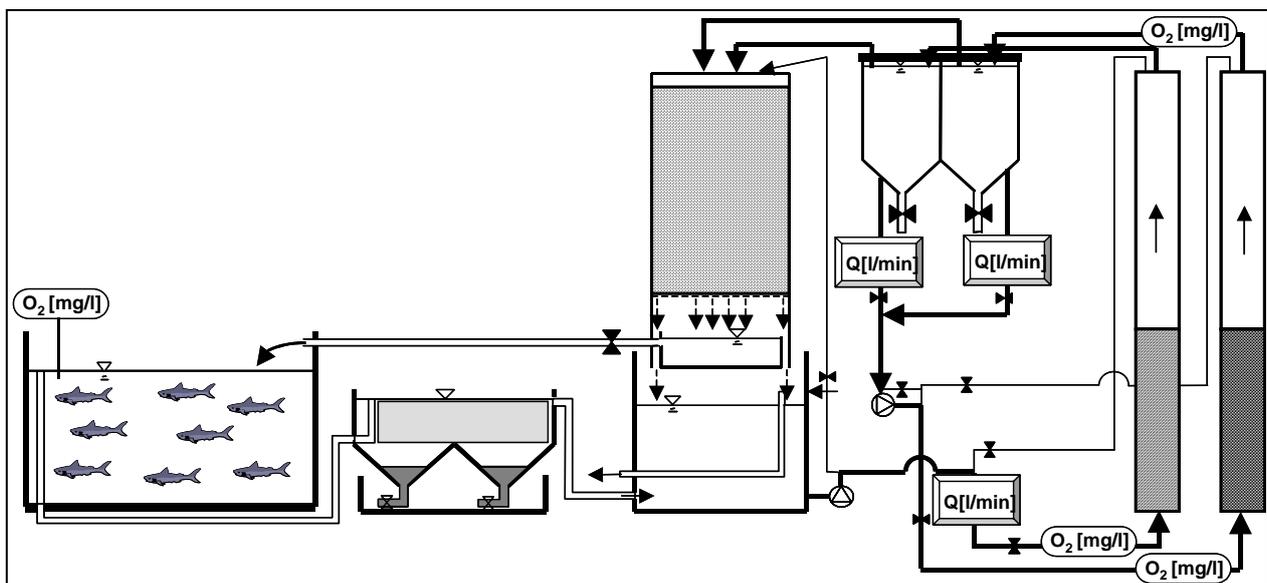


Abb. 2-8: Sauerstoff- und Volumestrommessung in Kreislaufanlage

### 2.5.6 Betriebsparameter der Laborkulturanlagen

Ein Schema der Führung der Volumenströme (Anlage 1) zeigt Abb. 2-9. (Die Nummern in  $\circ$  entsprechen den Nummern in Abb. 2-5).

Die Nitrifikationsreaktoren hatten die gleichen Dimensionen wie die Denitrifikationsreaktoren und wurden in der Regel mit einem Volumenstrom zwischen 36 und 40 L/min beschickt.

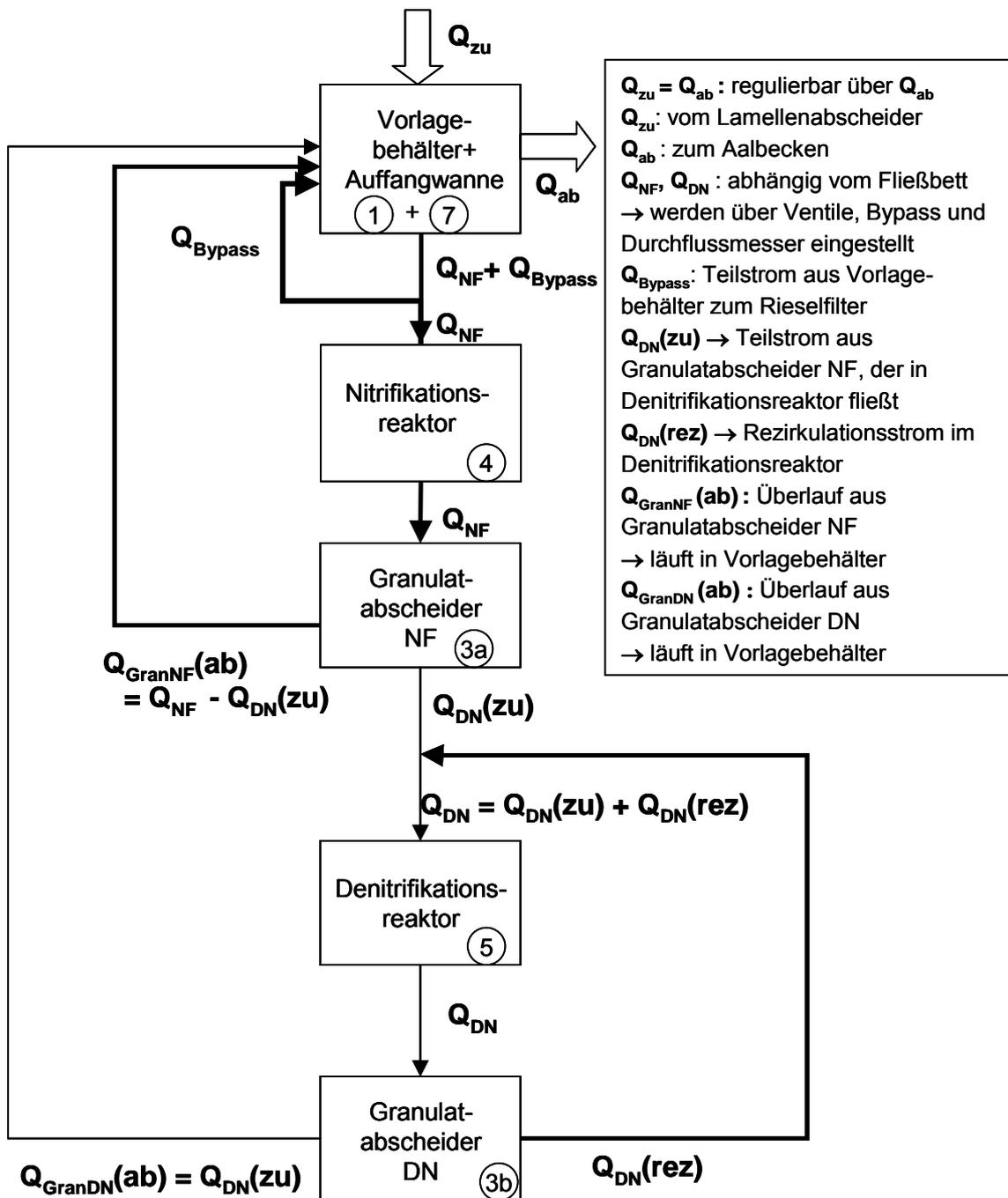


Abb. 2-9: Volumenströme der biologischen Wasseraufbereitung der Laboraquakulturanlage 1 (s. Abb. 2-5)

Die Betriebsparameter der Laboraquakulturanlagen sind in Tab. 2-8 und Tab. 2-9 zu finden.

**Tab. 2-8: Volumina einer Laboraquakulturanlage**

Parameter	Dim.	Wert
Gesamtes Wasservolumen $V_G$	$m^3$	2,020
Fischbecken	$m^3$	1,130
Lamellenabscheider	$m^3$	0,199
Biologische Reinigungseinheit	$m^3$	0,691

**Tab. 2-9: Hydraulische Parameter des Denitrifikationsreaktorsystems (Anlage 1)**

Parameter	Dim.	Bereich	Optimal
Verhältnis $Q_{DN}(rez): Q_{DN}(zu)$		60...10	30
Rezirkulationsvolumenstrom $Q_{DN}(rez)$	$m^3/h$	1,8	1,8
Zulauf-Volumenstrom Denitrifikationsreaktor $Q_{DN}(zu)$	$m^3/h$	0,03 ... 0,18	0,06
Gesamt-Volumenstrom $Q_{DN} = Q_{DN}(rez) + Q_{DN}(zu)$	$m^3/h$	1,8...2,0	1,86
Reaktor-Durchmesser $d$	$m$	0,2	
Reaktorhöhe $h_{DN}$	$m$	2,61	
Reaktorvolumen $V_{DN}$ (=VNF) in $m^3$ (ohne PCL-Granulat)	$m^3$	0,082	
Schüttvolumen PCL-Granulat , Beginn (20 kg) - $V_D$	$m^3$	0,0282	
Denitrifikationsreaktor-Kreislauf-Volumen $V_{DK}$ in $m^3$ (ohne PCL)	$m^3$	0,124	
Kreislaufvolumen gesamt $V_G$ in $m^3$ (mit PCL)	$m^3$	0,0958	
Fließbettgeschwindigkeit $v_{DN}$ (bezogen auf $Q_{DN}$ )	$m/h$	57...64	59
Hydraul. Verweilzeit im Denitrifikationsreaktor-Kreislauf $t_{min}$	$h$	3,2...0,5	1,6

### 2.5.7 Polymergranulat

Aufgrund der Ergebnisse der Batchversuche, bei denen PCL 787 im Fließbett die höchsten Denitrifikationsraten aufwies, wurde dieses Polymer für die Laboraquakulturanlagen ausgewählt. Der Denitrifikationsreaktor der Anlage 1 wurde deshalb mit PCL 787 befüllt (s. Abb. 2-10). Anlage 2 wurde als Referenzanlage ohne Denitrifikationsstufe betrieben. In beiden Nitrifikationsreaktoren kam PVC-Granulat als Biomassenträgermaterial zum Einsatz. Charakteristische Daten zum Füllmaterial finden sich in Tab. 2-10. Die Siebanalyse (Korngrößenverteilung), die hierbei zum Einsatz kam, kann nur als grobe Abschätzung der Polymergranulat-Oberfläche dienen. Die Genauigkeit dieser Schätzung hängt u.a. von der Sphärizität der Partikel ab.



**Abb. 2-10: Nahaufnahme Denitrifikationsreaktor-PCL-Fließbett**

**Tab. 2-10: Schüttdichte und Dichte von PCL und PVC (jeweils fabrikneu) sowie Masse und Volumen des eingefüllten Materials**

	Schüttdichte	Dichte	Masse Material	Schüttvolumen	Vol. spez. Oberfläche	Mass. spez. Oberfläche
Dim.	kg/L	kg/L	kg	L	m <sup>2</sup> /L	m <sup>2</sup> /kg
PVC	0,708	1,275	21,7	30,6	1,6...1,8 <sup>5</sup>	2,3 .. 2,5
PCL	0,710	1,105	20	28,2	0,98 <sup>6</sup>	1,38

### 2.5.8 Frischwasserverbrauch der beiden Anlagen

Die Zugabe von Frischwasser in beide Laboraquakulturanlagen erfolgte - um Verdunstungsverluste auszugleichen - kontinuierlich über einen Frischwasseranschluss

<sup>5</sup> Oberfläche des Polymers bezogen auf das Schüttvolumen, geschätzt über optische Methode (Bildanalyse) als zylinderförmiges Granulat

<sup>6</sup>, ...berechnet aus Siebanalyse als kugelförmiges Granulat s. Abb. 3-37

in den Pumpenvorlagebehälter des Nitrifikationsreaktors. Sank der Wasserstand in diesem Behälter ab, öffnete sich ein Schwimmventil und Frischwasser floss zu. Die Verdunstungsverluste in beiden Anlagen waren mengenmäßig gleich groß, da weitgehend gleiche Temperatur und Luftfeuchtigkeitsverhältnisse herrschten. Die gemessenen, täglichen Verdunstungsverluste betragen im Mittel 27 L/d. 2 bis 3 mal je Woche erfolgte eine weitere Frischwasserzugabe von ca. 4 L, jeweils nach dem Ablassen des Schlammes aus den Lamellenabscheidern. Dieser Vorgang wurde an den Lamellenabscheidern beider Anlagen gleichermaßen durchgeführt.

### 2.5.9 Erwärmung des Kreislaufwassers

Da die optimale Temperatur für die Aalmaist bei 24 –25 °C liegt, wurde das Wasser mit bis zu 4 regelbaren Heizstäben (Jäger Aquarien-Regel-Heizer, 300 W) direkt in den Fischbecken auf diese Temperatur erwärmt. Im Sommer reichte der Energieeintrag durch die Pumpen zur Erwärmung aus.

### 2.5.10 Biomasseentnahme

In der Praxis der Aalfarm wird die Biomasse der Denitrifikationsreaktoren gemeinsam mit Biomasse aus den Nitrifikationsreaktoren und dem Schlamm aus den Fischbecken mittels Diskfiltern entfernt, so dass eigentlich kein Bedarf an einer zusätzlichen Reinigungseinheit besteht. Es hat sich jedoch im Laufe der Untersuchungen herausgestellt, dass im Ablauf des Denitrifikationsreaktors zeitweise hohe Konzentrationen an suspendierter Biomasse auftraten, die zu einer unerwünschten erhöhten Trübung in den Fischbecken führen könnten. Aus diesem Grund wurden einfache Möglichkeiten zur Biomasseentnahme aus dem Ablauf des Denitrifikationsreaktors getestet.

Zu diesem Zweck wurde zunächst ein Langsam-Sandfilter (80 cm Durchmesser) mit einer 55 cm hohen Sandschicht gefüllt (Korndurchmesser: 0,9-1,2 mm) und mit einer mittleren Filtergeschwindigkeit von 0,47 m/h beaufschlagt.

Als weitere Möglichkeit der Biomasseentnahme wurde ein Mikrosieb (Hydrotech, HDF 501-1P, Filterfläche ca. 44 m<sup>2</sup>) mit Maschenweite 18 µm untersucht.

### 2.5.11 Fische

Es wurden 417 (17,5 kg) bzw. 415 (17,4 kg) Aale der Art *Anguilla anguilla* (s. Abb. 2-11) mit einer mittleren Anfangsmasse je Fisch von 42 g und einem ungefähren Alter von 1 a in die Becken der Anlage 1 und 2 eingesetzt (s. Kap. 3.2.2.7).

Zur Überprüfung der Massenzunahme wurden die Fische in 4-wöchigen Zeitintervallen abgefischt und gewogen. Zum Erhalt repräsentativer Werte wurde nach jeder Phase zwischen 7 und 10 Portionen zu jeweils etwa 30 Fischen gemeinsam gewogen. Gleichzeitig wurde auch der Allgemeinzustand der Fische beurteilt und auf eventuell auftretende Krankheiten entsprechend reagiert.

Bei Parasitenbefall (Kiemenwürmer) wurden die Fische 30 min. lang in einem separaten Becken mit verdünnter Formalinlösung (136 mL/m<sup>3</sup> 35 %ige Formalinlösung) behandelt.



**Abb. 2-11: Aale Becken 1 (528. Versuchstag)**

### 2.5.12 Fütterung und Berechnung der täglichen Futtermenge

Das Futter stammt von der Firma Danafeed (Horsens, Dänemark) Typenbezeichnung DAN-EX 2848 und wird auch von der ADV verwendet. Es hat folgende Charakteristika:

Futter DAN-EX 2848: Granulatdurchmesser 1,5 mm

48%	Rohproteine
28%	Rohfett
10%	Kohlenhydrate
1,1%	Faser
8,7%	Rohasche
1,1%	Phosphor

Die Fütterung erfolgte mit einem 24h-Bandfutterautomaten.

Aale der hier verwendeten Gewichtsklasse (40...200 g) benötigen täglich zwischen 5 und 12,5 g/kg Futter/Körpermasse (Tesch, 1999).

Der Futterquotient, das Verhältnis von Futterverbrauch zum Zuwachs, wird vom Futtermittel-Hersteller mit mindestens 1,5 g/g angegeben (Tesch, 1999: 1,2...2 g/g Futtertrockenmasse/Fischmasse). Damit kann bei bekannter Futtermenge der theoretische Zuwachs je d berechnet und die Futtermenge entsprechend angepasst werden.

Die tägliche  $\text{NH}_4^+$ -N-Produktion kann mit Gleichung (15) abgeschätzt werden (Timmons & Losordo, 1994):

$$P_{\text{TAN}} = \text{FA} * \text{PC} * 0,102 \quad (15)$$

mit:

$P_{TAN} = \text{NH}_4^+ \text{-N-Eintrag aus Fisch-Stoffwechsel in g/d}$

$FA = \text{Futtermenge je Fütterung in g/d}$

$PC = \text{Proteinanteil des Futters in g/g}$

Der Faktor 0,102 ergibt sich aus der Multiplikation von  $0,16 * 0,8 * 0,8$ ; mit  $N/\text{Protein} = 0,16$ ; Assimilationsgrad von  $N = 0,8$ ; Anteil des ausgeschiedenen  $N = 0,8$

Damit finden sich insgesamt ca. 64 % des mit dem Futter aufgenommenen Stickstoffs als  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  im Wasser wieder. Dieser Zusammenhang wurde durch die in den Laboraquakulturanlagen erzielten Ergebnisse bestätigt (s. Kap. 3.2.4.6, S. 88).

Voraussetzung für diese Schätzung ist die Annahme, dass organische Stickstoff-Verbindungen schnell aus dem Fischbecken entfernt werden.

In Tab. 2-11 ist für einen unterschiedlichen Fischbesatz die entsprechende tägliche Ammonium-Produktion ( $P_{TAN}$ ) berechnet. Bei einer Nitrifikationsrate  $r_{NFV}$  von 17  $\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$   $\text{NH}_4^+ \text{-N}$  (gemessen) können demnach maximal 20 kg Fische je Becken gehalten werden (Besatzdichte =  $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ ).

**Tab. 2-11:  $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ -Produktion in Abhängigkeit von der Fischmasse bei einem Futtermittelverbrauch von  $12,5 \text{ g}/(\text{kg} \cdot \text{d})$**

Fischbesatz	Futtermenge FA	Proteingehalt PC	$P_{TAN}$	Erforderliche Volumenbezogene Nitrifikationsrate $r_{NFV}$
kg	g	%	g/d	$\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h}) \text{NH}_4^+ \text{-N}$
50	625	48	30,6	41,67
40	500	48	24,5	33,33
30	375	48	18,4	25,00
20	250	48	12,2	16,67
15	187,5	48	9,2	12,50
10	125	48	6,1	8,33
5	62,5	48	3,1	3,33

Aus der Zusammensetzung lässt sich auch ein ungefährender Wert für das P/N Verhältnis des Futters ableiten:

$$\text{PO}_4^{3-} \text{-P} / \text{NO}_3^- \text{-N} = 0,011 / 0,48 * 0,16 = 0,14 \text{ g/g} \quad (16)$$

## 2.6 Versuchsanlagen der Aalfarm Domäne Voldagsen

### 2.6.1 Gesamt-Kreislaufanlage zur Aalproduktion

#### 2.6.1.1 Allgemeines

Die Aalfarm Domäne Voldagsen (ADV) wurde von der Firma Fischtechnik Germany geplant und ging 1996 in Betrieb. Hier werden ausschließlich Aale der Art *Anguilla anguilla* kommerziell produziert.

In den Produktionsgebäuden der ADV befinden sich insgesamt 4 getrennte, offene Kreislaufanlagen. Dabei werden nur Kreislauf 1 und 2 als Mastanlagen (Aale > 40 g) genutzt. Kreislauf 3 und 4 dienen der Aufzucht der Setzlinge (3...40 g) bzw. der Glasale (0,2...3 g).

Die gesamte Anlage wurde ursprünglich für 24 t Fischbesatz geplant und ausgelegt. Während der Dauer der Versuche wurden jedoch durchschnittlich 40 t Aale gehalten, so dass die Anlage hoch belastet war. Die Jahresproduktion der Gesamtanlage betrug zu dieser Zeit 55 t.

Die nachfolgenden Betrachtungen beziehen sich ausschließlich auf den Kreislauf 2, da hier die Denitrifikationseinheit integriert werden sollte (siehe Abb. 2-12).

Der Kreislauf 2 hat ein produktives Wasservolumen (entspricht dem Inhalt der Fischbecken) von 109,7 m<sup>3</sup> (Gesamtvolumen 128,3 m<sup>3</sup>) mit einer hydraulischen Aufenthaltszeit im gesamten Kreislauf von 40 min. In den Becken B 2.1 bis B 2.7 werden Aale der Größenklasse zwischen 40 g und 3000 g mit einem Gesamtbesatz von bis zu 19 t gehalten.

Im Folgenden steht der Begriff „Prozesswasser“ für Wasser, das sich im Kreislauf 2 der Anlage befindet.

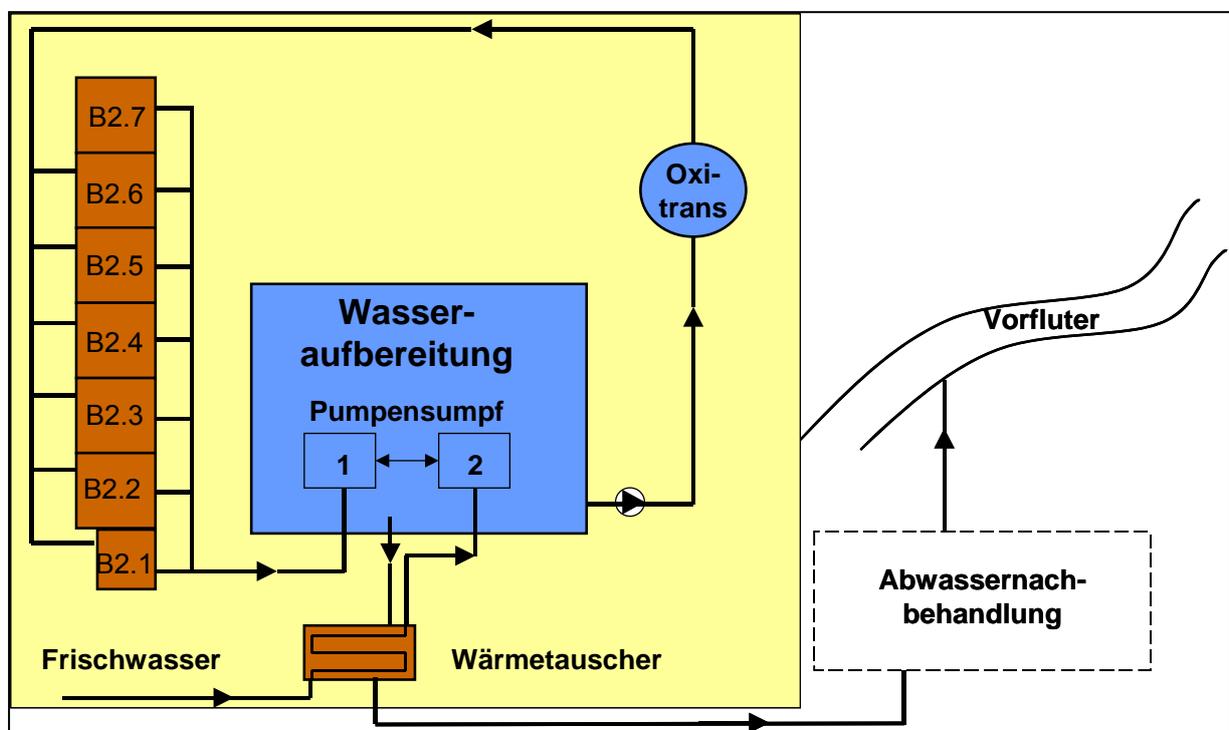


Abb. 2-12: Schema des Kreislaufs 2 (vereinfacht)

### 2.6.1.2 Frischwasser / Brunnen

Die ADV hat einen hauseigenen Tiefbrunnen für die Frischwasserzufuhr.

Tab. 2-12: Wasserparameter des Frischwassers<sup>7</sup>

Parameter	Dim.	Wert
Temperatur	°C	9,5
O <sub>2</sub>	mg/L	7,0
pH-Wert		7,15
Leitfähigkeit (25 °C)	µS/cm	722
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mg/L	< 0,1
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	< 0,01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	4,8
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	mg/L	0,2
Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	mg/L	0,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	75
Gesamthärte	°dH	24,5
Gesamthärte	mmol/L	4,4
K <sub>S4,3</sub>	mmol/L	6,1
K <sub>B8,2</sub>	mmol/L	1,6
Q <sub>c</sub> = C <sub>T</sub>	mmol/L	7,7

Die hohe Säurekapazität des Wassers (K<sub>S4,3</sub>) bedeutet eine hohe Pufferkapazität des Wassers (s. Tab. 2-12 und Abb. 2-13).

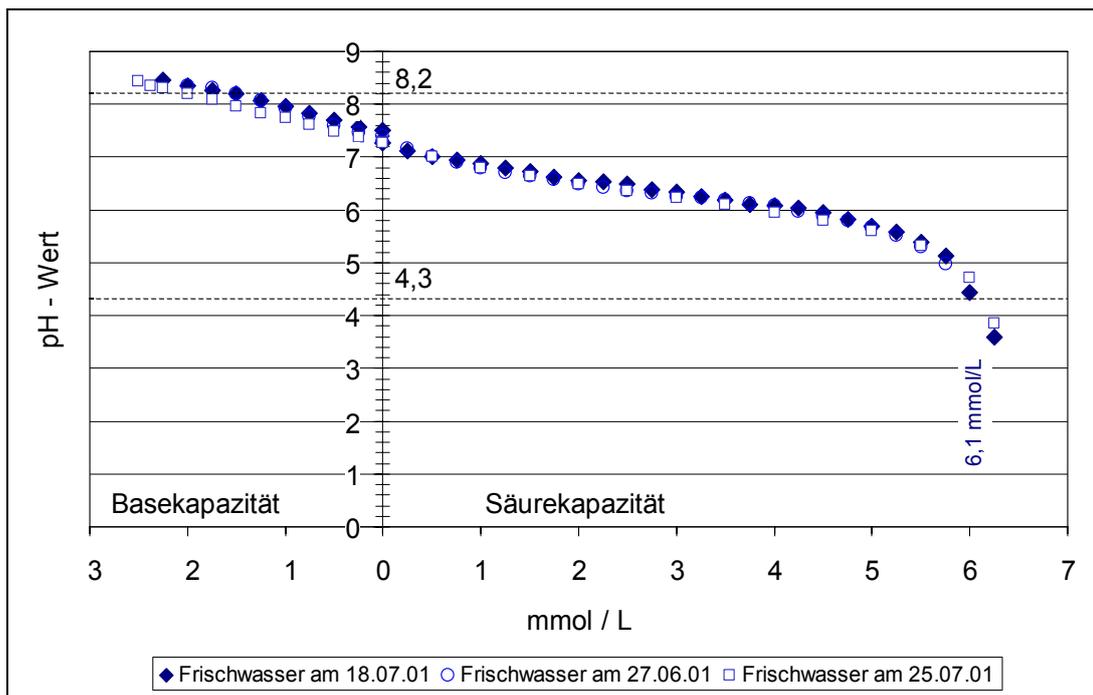


Abb. 2-13: Titrationskurven Frischwasser

### 2.6.1.3 Futter

Zum Einsatz kam Futter der Hersteller Nutreco (Milkivit), Blaufelden und Dana Feed A/S, Horsens, Dänemark, deren Fett- und Rohproteingehalte Tab. 2-13 zu entnehmen sind (s. auch Kap. 2.5.12).

<sup>7</sup>Alle genannten Werte wurden im Juli 2001 vom ISWA aufgenommen

**Tab. 2-13: Futterzusammensetzung (Nutreco, Dana Feed 2001)**

Hersteller	Nutreco	Dana Feed A/S	Dana Feed A/S
Bezeichnung	49/25	2351	2848
Rohproteingehalt in %	49	51	48
Rohfettgehalt in %	25	23	28

Ein wesentliches Produktivitätskriterium in der Fischmast ist der Futterquotient, der den Verbrauch an Futter je kg Fischmassenzuwachs angibt. Im Kreislauf 2 der ADV ist der Futterquotient ca. 1,85 (Jahnke, 2000).

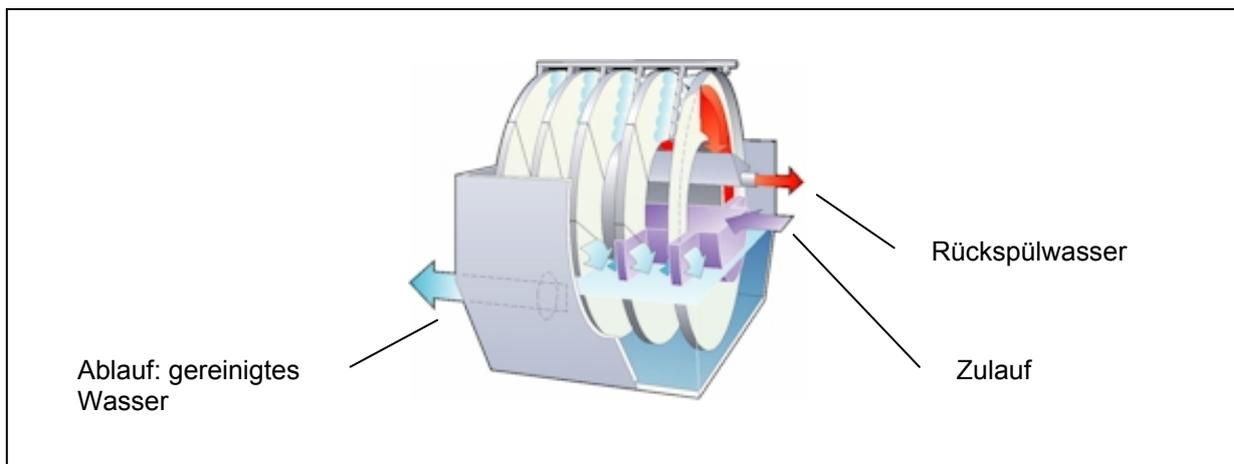
Je nach Besatz werden täglich 120 – 140 kg Futter im Kreislauf 2 verbraucht, was bei einem Futterquotienten von 1,85 einem täglichen Zuwachs von 65 – 76 kg entspricht.

#### 2.6.1.4 Wasseraufbereitung - Mechanische Reinigung

Das aufzubereitende Wasser fließt von den Fischbecken über ein Mikrosieb (Maschenweite 50 µm) der Wasseraufbereitung zu. In der ADV kommt als Mikrosieb ein „Diskfilter“ zum Einsatz, bei dem das Siebgewebe - im Gegensatz zu einem Trommelfilter - an den beiden Seiten einzelner hohler Scheiben („Disk“) angeordnet ist. Mehrere Scheiben sitzen hintereinander auf einer Welle und werden durch das Mittelrohr beschickt, so dass das Wasser vom Scheibeninneren durch das Filtergewebe nach außen fließt. Dabei werden abscheidbare Stoffe (Fischkot und Futterreste sowie Biomasse) zurückgehalten.

Gelegentlich muss der Diskfilter zurückgespült werden. Dabei wird Frischwasser auf die Außenseiten der Scheiben gespritzt um die Ablagerungen auf der Innenseite des Filtergewebes zu lösen und über die Schlammwasserrinne der Abwassernachbehandlung zuzuführen. Dabei werden die (im Normalbetrieb statischen) Scheiben samt Achse in langsame Rotation versetzt, so dass der feststehende Düsenstock bei einer Umdrehung die gesamte Filterfläche überstreicht. Bei der Rückspülung lässt es sich nicht vermeiden, dass ein Teil des Rückspülwassers das Filtergewebe nicht durchdringt, sondern an dessen Oberfläche abprallt und in den Pumpensumpf 1 gelangt, der sich unter dem Diskfilter befindet.

Abb. 2-14 zeigt die Funktionsweise eines Diskfilters (Hydrotech, 2001). Das zufließende, verschmutzte Wasser ist violett dargestellt, blau zeigt das gefilterte Wasser. Mit rot ist das bei der Rückspülung anfallende Schlammwasser gekennzeichnet.



**Abb. 2-14: Funktionsweise eines Diskfilters**

### 2.6.1.5 Wasseraufbereitung - Nitrifikation / Entgasung

Das den Diskfilter verlassende Wasser wird den „Biofiltern“ mit je 1,7 m<sup>3</sup> Volumen zugeführt. Diese Einheiten dienen der Nitrifikation und Kohlenstoffelimination und sind jeweils mit 0,75 m<sup>3</sup> inertem PVC Granulat gefüllt, das als Auswuchsfläche für die nitrifizierenden Mikroorganismen dient. Um die Sauerstoffversorgung der Biofilter sicherzustellen, besteht die Möglichkeit, technischen Sauerstoff in die Beschickungsleitungen zuzugeben.

Den Biofiltern folgt ein Granulat-Abscheider, der möglicherweise ausgetragenes Granulat zurückhalten soll. Wesentliches Element dieses Abscheiders ist ein Lochblech, welches allerdings vor Beginn der Versuche durch das Betriebspersonal entfernt wurde. Grund dafür war der schnelle Bewuchs mit Biomasse, die die Löcher verstopfte und so den Abscheider zum Überlaufen brachte. Seitdem findet sich eventuell ausgetragenes Granulat in der „Tasse“<sup>8</sup> des Entgasers wieder.

Um das bei der Nitrifikation gebildete CO<sub>2</sub> (s. Gl. 1) zu entfernen, wird der Wasserstrom über einen als Tropfkörper ausgebildeten Entgaser geleitet.

Von dort wird das Wasser unter Frischwasserzugabe über den Sauerstoffüberträger „OxyTrans“<sup>®</sup> in die Fischbecken geleitet.

### 2.6.1.6 Sauerstoffeintrag

Um die Sauerstoffversorgung der Fischbecken zu gewährleisten, wird das aufbereitete Wasser mit 2 Kreiselpumpen durch ein Niederdruck-Sauerstoffeintragssystem (OxyTrans<sup>®</sup>, Fischtechnik, Moringen) gepumpt und hier mit reinem Sauerstoff beaufschlagt. Das Sauerstoffeintragssystem besteht aus einem Druckbehälter, der mit besonders geformten Kunststoffkörpern (ähnlich Raschig-Ringen) gefüllt ist um eine große spezifische Oberfläche bereitzustellen. Im Behälter befindet sich technischer Sauerstoff mit einem Überdruck von ca. 1 bar. Das zu begasende Wasser wird oben

<sup>8</sup> (eine Art Auffangwanne für das im Granulatabscheider verrieselte Wasser)

im Behälter eingedüst und durchrieselt die Kunststofffüllung. Durch die große Kontaktfläche Wasser / Sauerstoff wird im Wasser schnell ein hoher gelöster O<sub>2</sub>-Gehalt erreicht. Das Wasser im Ablauf des Sauerstoffüberträgers ist mit gelöstem Sauerstoff übersättigt.

### 2.6.1.7 Frischwasserzugabe

In der ADV muss zwischen einer „gewollten“ und einer „ungewollten“ Frischwasserzugabe unterschieden werden.

Der Volumenstrom der gewollten Frischwasserzugabe (Pumpensumpf 2, „Beschickung OxyTrans<sup>®</sup>“) wird pH-Wert abhängig manuell zwischen 400 und 800 L/h eingestellt (bei sinkendem pH-Wert des Prozesswassers wird mehr Frischwasser zugegeben). Dieses Frischwasser wird über einen Wärmetauscher vorgewärmt.

Die ungewollte Frischwasserzugabe erfolgt in den Pumpensumpf 1 bei der Rückspülung des Diskfilters (s. 2.6.1.4), der wegen Überlastung sehr oft in den Rückspülmodus umschaltet. Dies führt so, wie nachfolgende Berechnung zeigt, zum Eintrag einer nicht unbedeutlichen Frischwassermenge:

Durchfluss in der Spülwasserleitung bei  $\dot{V}$ : 100 L/min

Abfluss in der Schlammwasserleitung bei  $\dot{V}$ : 25 L/min

Es gelangen im Rückspülbetrieb des Diskfilters also  $100 - 25 \text{ L/min} = 75 \text{ L/min}$  Frischwasser in den Pumpensumpf 1

Im Mittel befindet sich der Diskfilter 40 % der Gesamtbetriebszeit im  $\dot{V}$ , d.h. während 24 min/h.

Somit gelangen im Mittel  $24 \text{ min/h} * 75 \text{ L/min} = 1800 \text{ L/h}$  „ungewollt“ in den Pumpensumpf 1.

Zur Charakterisierung des Frischwasserverbrauchs von Aquakulturanlagen wird der auf die Futtermasse bezogene spezifische Frischwasserverbrauch verwendet. Auch der auf den Zuwachs an Fischmasse bezogene spezifische Frischwasserverbrauch ist eine übliche Kenngröße. Eine Umrechnung zwischen beiden Werten ist bei Kenntnis des Futterquotienten (s. 2.6.1.3) möglich. Im folgenden wird der spezifische Frischwasserverbrauch immer auf die Futtermasse bezogen.

Im Kreislauf 2 liegt der spezifische Frischwasserverbrauch bei 420 bis 440 L/kg Futter.

### 2.6.1.8 Abwassernachbehandlung

Um die Belastung des Vorfluters möglichst gering zu halten, wird das in der ADV anfallende Abwasser vor der Einleitung gereinigt. Dabei findet eine Restoxidation von Ammonium und anderen Abwasserinhaltsstoffen statt und partikuläre Abwasserbestandteile werden zurückgehalten.

---

<sup>1</sup> Messung mittels Ultraschall-Durchflussmessgerät

<sup>2</sup> Manuelle Bestimmung durch auslitern von Hand

<sup>3</sup> Auswertung des vom ISWA installierten Betriebsstundenzählers (s. 2.6.1.9)

Das Wasser, das durch die Frischwasserzugabe aus dem Kreislauf verdrängt wird, fließt ebenso der Abwassernachbehandlungsstufe zu wie das Schlamm-Wasser-Gemisch aus der Diskfilterrückspülung.

Die Abwassernachbehandlungseinheit besteht aus zwei in Reihe geschalteten runden Betonbehältern mit je ca. 160 m<sup>3</sup> Nutzvolumen. Im ersten Behälter wird Luft eingetragen um die aerobe Behandlung zu ermöglichen. Der zweite Behälter dient der Sedimentation (ohne Schlammrückführung). Schließlich wird das Abwasser über einen Schilfbeetteich (Aufenthaltszeit . 1 d), in den Vorfluter eingeleitet.

### 2.6.1.9 Messtechnik

Kreislauf 2 ist mit einer Online-Messtechnik ausgestattet. Als Sensoren dienen Temperatursonden und eine O<sub>2</sub>-Sonde in den Fischbecken, sowie eine pH-Elektrode im Ablauf der Diskfilter.

Die Erfassung der gewollten Frischwasserzugabe erfolgt visuell über ein Schwebekörper-Durchflussmesser.

Der Diskfilter wurde vom ISWA mit einem Betriebsstundenzähler für den Rückspülbetrieb ausgerüstet.

Futtermengen und Fischbesatz werden in einem EDV-gestützten Betriebstagebuch vom Betriebspersonal festgehalten.

Für die Volumenströme „Beschickung Nitrifikation“ und „Beschickung OxyTrans<sup>®</sup>“ sind keine festinstallierten Durchflussmeseinrichtungen vorhanden. Sie wurden wegen konstanter hydraulischer Randbedingungen einmalig mit einem Ultraschall-Durchflussmessgerät UFM 600 P der Firma Krohne bestimmt.

## 2.6.2 Planung der Denitrifikationseinheit im Kreislauf 2 der ADV

### 2.6.2.1 Bemessungsgröße Denitrifikationsrate

Wie aus den Untersuchungen an der Laboraquakulturanlage bereits bekannt war, konnte bei Einsatz des Polymers PCL 787 mit Denitrifikationsraten zwischen 10 und 30 mg/(L\*h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N bei 25 °C gerechnet werden. Unter bestimmten Bedingungen stieg dieser Wert auf bis zu 100 mg/(L\*h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N an (s. Kap. 3.3.5.1).

### 2.6.2.2 Bemessungsgröße Nitratfracht

Die zu erwartende Nitratfracht im Kreislauf 2 kann nach Gleichung (15) berechnet werden. Die Futterzusammensetzung ist aus Tab. 2-13 ersichtlich.

mit FA = 140000 g/d und PC = 0,5 erhält man aus Gl. (15), Kap. 2.5.12:

$$P_{\text{TAN}} = 140000 * 0,5 * 0,102 = 7140 \text{ g/d NH}_4^+\text{-N}$$

Unter der Voraussetzung der vollständigen Umsetzung von Ammonium zu Nitrat ergibt sich daraus eine Stickstofffracht von ca. **7,2 kg/d** NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N.

Eine alternative Abschätzung ist auch nach den Angaben der Futterhersteller möglich:

Exemplarisch wird hier das Futter „Aal DAN-EX 2848“ von Dana Feed A/S betrachtet, da es das in der ADV überwiegend eingesetzte Futter ist. Dana Feed gibt für das Futter „Aal DAN-EX 2848“ bei einem Futterquotienten von 1,85 einen Stickstoffeintrag von 97,8 kg N-(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und org.) je 1000 kg Fischproduktion an [Da-

na Feed, 2001]. Dies entspricht bei einem täglichen Zuwachs der Fischmasse von 76 kg (siehe 2.6.1.3) einer Stickstofffracht (gelöst) von **7,4 kg/d**  $\text{NO}_3^-$ -N.

### 2.6.2.3 Überlegungen zur Lage im Kreislauf

Das Wasser für das Denitrifikationssystem wurde aus dem Granulatabscheider nach den Biofiltern entnommen. Da sich die  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentrationen an den Messstellen im Kreislauf 2 nicht wesentlich unterschieden (s. Kap. 3.3.1.1), wurde der Ablauf der Biofilter als Entnahmestelle gewählt, da hier relativ geringe  $\text{O}_2$ -Konzentrationen erwartet wurden. (Diese Annahme erwies sich allerdings im nachhinein als nicht zutreffend, da die Biofilter nicht - wie geplant - mit niedrigen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen betrieben werden konnten).

Aus den Untersuchungen an den Laboraquakulturanlagen war bekannt, dass in der Einfahrphase und beim Anfahren des Denitrifikationsreaktors nach Stillstandszeiten Nitrit gebildet werden kann. Daher war eine wichtige Forderung, das in der Denitrifikation behandelte Wasser nicht direkt in die Fischbecken bzw. auf den Sauerstoffüberträger zu geben. Als praktikabel erwies sich deshalb die Rückgabe des Wasser in den Pumpensumpf 1 „Diskfilter“. Bei der anschließenden Passage der Bioreaktoren und des Entgasers kann so Nitrit zu Nitrat oxidiert werden. Die Biofilter und der Entgaser dienen also als **aerobe Sicherungseinheit**.

Abb. 3-50 und Abb. 3-51 (Kap. 3.3.2) zeigen, wie die Denitrifikationseinheit in den Kreislauf 2 der ADV integriert ist.

### 2.6.2.4 Auslegung der Denitrifikationseinheit

Bei einer Bemessung im klassischen Sinne wären die Eingangsgrößen die zu entfernende Nitrat-Fracht und man würde das benötigte Reaktorvolumen als Ergebnis erhalten. Nach überschlägigen Berechnungen mit den in Kap. 2.6.2.1 bis 2.6.2.3 angegebenen Bemessungsgrößen müsste ein Denitrifikationsreaktor zur vollständigen Nitratelimination im Kreislauf 2 der ADV (ähnlich wie in den Laboraquakulturanlagen des ISWA) ein Festbett-Schüttvolumen zwischen 7 und 10  $\text{m}^3$  aufweisen. Die eingeschränkten Platzverhältnisse in Voldagsen ließen jedoch nur einen Reaktor von 0,6 m Durchmesser und 3,5 m Höhe mit einem Festbettvolumen von 0,5  $\text{m}^3$  zu (s. Tab. 2-14).

**Tab. 2-14: Daten des Denitrifikationsreaktors**

Parameter	Dim.	Wert
Reaktor-Innendurchmesser d	m	0,6
Reaktor-Grundfläche A	m <sup>2</sup>	0,2827
Reaktorhöhe h	m	3,3
Gesamtvolumen des Reaktors V <sub>DN</sub>	L	990
Schütthöhe PCL (Festbetthöhe) h	m	2,0
Schüttvolumen PCL V <sub>D</sub>	L	565
Masse PCL (neu) m <sub>D</sub>	kg	≈ 360
NO <sub>3</sub> -N-Konzentrationen Zulauf	mg/L	65 ... 90
Leerrohrgeschwindigkeit v <sub>DN</sub>	m/s m/h	0,012 ... 0,017 43...61

Die hier beschriebene „Bemessung“ beschränkte sich also darauf, zu den zu erwartenden Nitratkonzentrationen, Denitrifikationsraten und der vorgegebenen Reaktorgroße die passenden Volumenströme der Pumpen zu bestimmen

Da der Denitrifikationsreaktor als Fließbettreaktor betrieben werden sollte, musste im Reaktor eine ausreichend hohe Strömungsgeschwindigkeit sichergestellt sein. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit lässt sich für PCL zu 32 m/h abschätzen (s. Kap. 2.7). Um eine vollständige Fluidisierung des PCL-Granulats zu erreichen, war eine Leerrohrgeschwindigkeit von 43 bis 61 m/h erforderlich (s. Kap. 3.2.2.1), was bei einem Reaktordurchmesser von 0,6 m einen Volumenstrom der Zirkulationspumpe von 12,2...17,3 m<sup>3</sup>/h verlangte.

Der Auslegung der Zulaufpumpe lagen folgende Gedanken zugrunde: Der maximale Volumenstrom ergibt sich bei minimaler NO<sub>3</sub>-N-Konzentration im Zulauf (65 mg/L) und maximaler Denitrifikationsrate (100 mg/(L\*h)). Dies entspricht einer einzu- tragenden NO<sub>3</sub>-N – Fracht von:

$$565 \text{ L PCL} \cdot 100 \text{ mg/(L} \cdot \text{h)} = 56500 \text{ mg/h NO}_3\text{-N.}$$

Der erforderliche maximale Volumenstrom Q<sub>max</sub> berechnet sich somit zu

$$Q_{\text{max}} = \frac{56500 \text{ mg/h}}{65 \text{ mg/L}} = 869 \text{ L/h} \approx 900 \text{ L/h} = 0,9 \text{ m}^3/\text{h}.$$

Bei minimaler Denitrifikationsrate (20 mg/(L\*h)) und maximaler NO<sub>3</sub>-N-Konzentration (90 mg/L im Zulauf) ergibt sich:

$$Q_{\text{min}} = \frac{565 \cdot 20 \text{ mg/h}}{90 \text{ mg/L}} = 126 \text{ L/h} \approx 100 \text{ L/h} = 0,1 \text{ m}^3/\text{h}$$

Da handelsübliche Pumpen jedoch im allgemeinen nur in einem geringen Bereich regelbar sind, wurde als untere Grenze des Volumenstroms 1/3 des maximalen Volumenstroms zugelassen. Dies ergibt dann 0,6 m<sup>3</sup>/h (Tab. 2-15).

**Tab. 2-15: Berechnete Volumenströme der Pumpen**

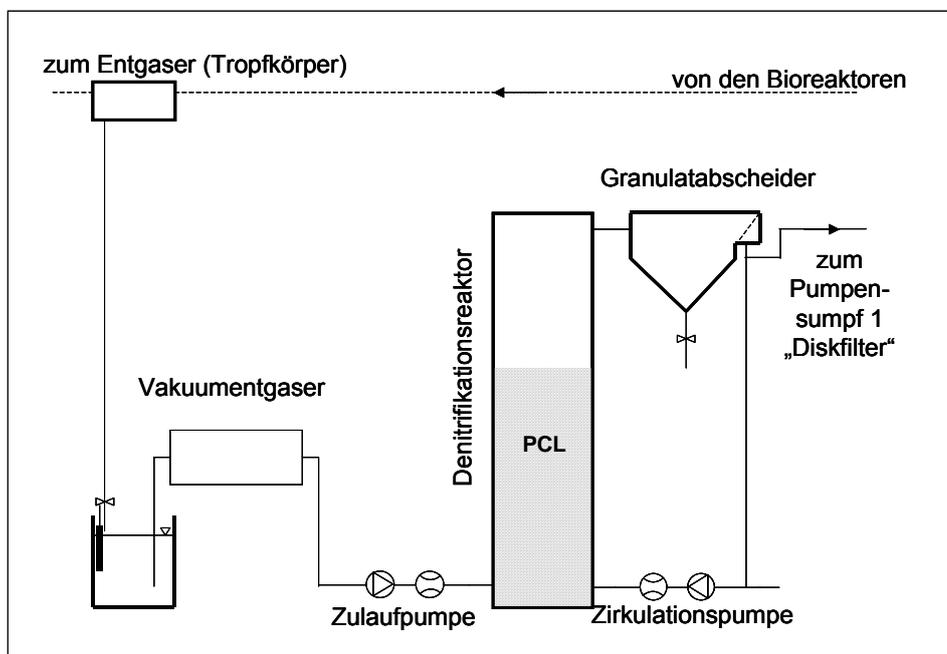
Zirkulationspumpe	m <sup>3</sup> /h	12,2 ... 17,3
Zulaufpumpe	m <sup>3</sup> /h	(0,1) 0,6... 0,9

## 2.6.3 Denitrifikation – Systembeschreibung

### 2.6.3.1 Allgemeines

Da der Sauerstoffeintrag im Kreislauf 2 für die Fische und auch für die Nitrifikation in den Bioreaktoren bis zur Sättigung und zum Teil sogar Übersättigung erfolgt, sind im gesamten System hohe Sauerstoffgehalte von mindestens 8 mg/L zu erwarten. Denitrifikation ist jedoch nur bei Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff, also unter anoxischen Bedingungen, möglich.

Wie bei der Laboraquakulturanlage wurde der Reaktor daher im Zirkulationsbetrieb gefahren, um die Fluidisierung sicher zu stellen (Zirkulationspumpe, Abb. 2-15). Um den Sauerstoffeintrag zu minimieren, sollte dem Denitrifikationskreislauf mit einer zweiten Pumpe nur die Menge Wasser zugeführt werden, dessen Nitratfracht im Denitrifikationssystem vollständig reduziert werden kann (Zirkulationspumpe, Abb. 2-15).



**Abb. 2-15: Systemskizze der Denitrifikationseinheit**

Weiter wurde ein der Denitrifikation vorgeschalteter Vakuumentgaser eingesetzt, der die Sauerstoffkonzentrationen auf ca. 5 mg/L senken sollte.

Ein dem Denitrifikationsreaktor nachgeschalteter Granulatabscheider, sollte möglicherweise ausgetragenes Granulat zurückhalten.

Das reaktive Volumen der Denitrifikationseinheit (Denitrifikationsreaktor einschließlich Granulatabscheider und Rohrleitungen ohne Vakuumentgaser) betrug 1480 L. Ihm liegen auch die Berechnung von Aufenthaltszeiten zugrunde (s. 3.3.5.1).

### 2.6.3.2 Zirkulationspumpe

Als Zirkulationspumpe wurde eine Kreiselpumpe (FHS4 40-200/11, ITT/Lowara) mit einem maximalen Volumenstrom von 20 m<sup>3</sup>/h ausgewählt. Die Pumpe wird über einen Frequenzumformer mit integriertem Zwei-Punkt-Regler geregelt. Ein nach der Pumpe angeordneter IDM (Miniflow, ABB) dient dem Regler als Messglied.

### 2.6.3.3 Zulaufpumpe

Aus Kostengründen wurde für die Zulaufpumpe die gleiche Gerätekombination wie für die Zirkulationspumpe verwendet. Dies erwies sich im nachhinein als Fehlentscheidung (s. 3.3.8.1)

### 2.6.3.4 Denitrifikationsreaktor mit Granulatabscheider

Der Denitrifikationsreaktor war als aufwärts durchströmter Fließbettreaktor aus transparentem PVC mit Probenahmestutzen gefertigt, so dass sich das Fließbett gut beobachten ließ. Als Bodenkonstruktion kam ein Düsenboden der Firma Fischtechnik zum Einsatz. Der Reaktor hatte ein Volumen von 933 L (Innendurchmesser: 0,6 m, Höhe: 3,3 m) und ein Fassungsvermögen von bis zu ca. 565 L (entsprechend 360 kg) PCL (Schüttvolumen), entsprechend einer Schütthöhe von 2,0 m.

Dem Denitrifikationsreaktor war ein als Lamellenabscheider ausgebildeter Granulatabscheider (500 L) mit 28 senkrecht stehenden Kunststofflamellen (100 cm · 50 cm) nachgeschaltet. Er sollte eventuell aus dem Reaktor ausgetragenes Granulat zurückhalten und dem System überschüssige Biomasse entziehen.

Nach dem Lamellenabscheider war ein gebürstetes Sieb angeordnet, welches sicherstellen sollte, dass kein PCL-Granulat aus der Denitrifikationsanlage ausgetragen werden kann.

### 2.6.3.5 Messtechnik

Die Denitrifikationseinheit war mit folgender Online-Messtechnik ausgerüstet. Die Anordnung wird in **Abb. 2-16** ersichtlich (Zahlen).

- O<sub>2</sub>-Sonde, Zulauf Vakuumtgasler (1)
- O<sub>2</sub>-Sonde, Ablauf Vakuumtgasler (2)
- pH-Sonde, Ablauf Vakuumtgasler (2)
- Redoxelektrode, Ablauf Vakuumtgasler (2)
- IDM, Zulaufvolumenstrom (3)
- IDM, Rezirkulationsvolumenstrom (4)
- O<sub>2</sub>-Sonde Lamellenabscheider (Ablauf Reaktor) (5)
- pH-Sonde, Lamellenabscheider (Ablauf Reaktor) (5)
- Redoxelektrode, Lamellenabscheider (Ablauf Reaktor) (5)
- Temperatursonde, Lamellenabscheider (Ablauf Reaktor) (5)

Zum Einsatz kamen folgende Geräte:

IDM: Miniflow, ABB, Zürich, Schweiz

Sauerstoff: Oxygen Probe Model 420, Oxy Guard, Birkerød, Dänemark

PH-Wert: pH Manta, Oxy Guard, Birkerød, Dänemark

Redoxpotential: Redox Manta, Oxy Guard, Birkerød, Dänemark

Alle Werte der Online-Messtechnik wurden mit einem 15-Kanal Datenlogger erfasst und gespeichert und konnten über Modem fernabgefragt werden.

Des weiteren kam ein Handgerät „Multiline P4“ der Firma WTW, Weilheim zur Messung von O<sub>2</sub>, pH und Leitfähigkeit an beliebigen Stellen der Anlage zum Einsatz.

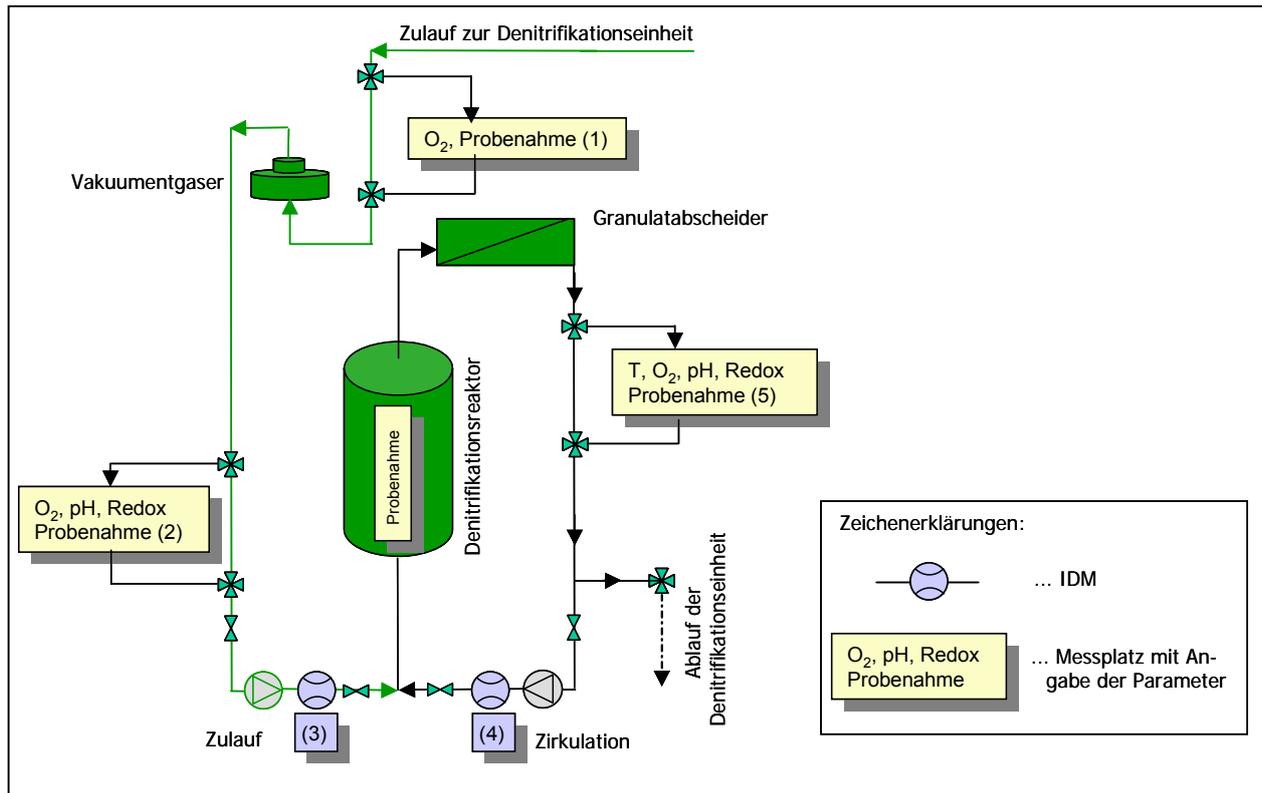


Abb. 2-16: Anordnung der Messtechnik an der Denitrifikationseinheit

## 2.7 Bestimmung der Fluidisierungsparameter

### 2.7.1 Experimentelle Bestimmung des Fluidisierungspunktes

Der Fluidisierungspunkt wurde bestimmt, indem die Strömungsgeschwindigkeit mittels Membranventil und IDM nacheinander auf bestimmte Werte eingestellt und die zugehörigen Schütthöhen abgelesen wurden. Dabei wurde eine leichte Hysterese beobachtet (von kleinen zu großen Strömungsgeschwindigkeiten niedrigere Schütthöhen als umgekehrt).

### 2.7.2 Berechnung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit

Die Strömungsgeschwindigkeit am Fluidisierungspunkt kann durch Lösung der folgenden Gleichung berechnet werden (nach Zogg, 1993, S. 192):

$$1,75 \cdot \rho_F \cdot w_{fp}^2 / (\varepsilon^3 \cdot d_{32}) + 150 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \eta_F \cdot w_{fp} / (\varepsilon^3 \cdot d_{32}^2) - (\rho_P - \rho_F) \cdot g = 0 \quad (17)$$

mit:

$\rho_F$  = Dichte, Fluid (hier: Wasser) in  $\text{kg/m}^3$

$\rho_P$  = Dichte, Partikel (hier: PCL) in  $\text{kg/m}^3$

$d_{32}$  = gleichwertiger Kugeldurchmesser in m

$w_{fp}$  = minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit in m/s

$\varepsilon$  = Porosität

$\eta_F$  = dynamische Viskosität Fluid (hier: Wasser) in  $\text{kg/(m}\cdot\text{s)}$

$g$  = Erdbeschleunigung in  $\text{m/s}^2$

$\eta_F = 10^{(1301/(998,333 + 8,1855 \cdot (\vartheta - 20) + 0,00585 \cdot (\vartheta - 20)^2) - 3,30233)/10}$

(Handb. Chem & Phys, 1977, F 51),  $\vartheta$  = Temperatur in  $^\circ\text{C}$

Für die hier vorliegenden Bedingungen ist:

$\rho_F = \rho$  (Wasser,  $25^\circ\text{C}$ ) =  $999,97 \text{ kg/m}^3$

$\rho_P = \rho$  (Partikel) =  $1120 \text{ kg/m}^3$

$\eta_F$  (Wasser,  $25^\circ\text{C}$ ) =  $0,889 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$

$g = 9,81 \text{ m/s}^2$

$d_{32} = 0,0041 \text{ m}$  (PCL)

$\varepsilon = 0,4$

Die minimale rechnerische Fluidisierungsgeschwindigkeit ergibt sich für PCL zu:

$$w_{fp} = 0,0088 \text{ m/s} = 31,8 \text{ m/h} \quad (18)$$

### 2.7.3 Berechnung der Austragsgeschwindigkeit

Die Partikelgröße, bei der ein Austrag aus dem Reaktor erfolgt, kann bei vorgegebener Fluidisierungsgeschwindigkeit theoretisch bestimmt werden.

Im Fließbett entspricht die Austragsgeschwindigkeit der stationären Absetzgeschwindigkeit der Partikel (Zogg, S. 139):

Für den Übergangsbereich  $0,2 < \text{Re} < 2 \cdot 10^5$  gilt:

$$Ar = g * dp^3 * (\rho_p - \rho_F) * \rho_F / \eta_F^2$$

$$Re = 18 * (\sqrt{1 + \sqrt{AR/9}} - 1)^2$$

Die Stationäre Absetzgeschwindigkeit  $w_o$  ist dann:

$$w_o = \eta_F / (\rho_F * dp) * Re \quad (19)$$

(Ar = Archimedeszahl, Re = Reynoldszahl,  $\rho_p$  = Dichte Partikel in kg/L,  $\rho_F$  = Dichte Fluid, dp = Partikeldurchmesser,  $\eta_F$  = dynamische Viskosität des Fluids)

Für die hier vorliegenden Bedingungen ist:

$$\eta \text{ (Wasser, } 25^\circ\text{C)} = 0,889 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$$

$$\rho_F = \rho \text{ (Wasser, } 25^\circ\text{C)} = 999,97 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_p = \rho \text{ (Partikel)} = 1120 \text{ kg/m}^3$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

bei einer Austragsgeschwindigkeit von  $w_o = 0,0167 \text{ m/s} = 60 \text{ m/h}$  (was der aktuellen Fluidisierungsgeschwindigkeit entspricht) ergibt sich ein theoretischer Partikeldurchmesser für Kugelartikel von:

$$dp = 0,00067\text{m} = 0,67 \text{ mm} \quad (20)$$

Das bedeutet, dass bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von 0,0167 m/s ideal sphärische Partikel, deren Durchmesser kleiner 0,67 mm ist, ausgetragen werden.

## 2.8 Auswertung der Siebanalysen von Polymergranulaten

Eine Abschätzung der Oberfläche von Polymeren kann aus den Daten einer Siebanalyse erfolgen. Voraussetzung der Anwendbarkeit dieser Methode ist allerdings idealerweise eine kugelförmige Gestalt der Granulatteilchen, die beim PCL weitgehend erfüllt ist. Die **relative Häufigkeit**  $y_H$  (in  $\text{mm}^{-1}$ ) einer Kornklasse kann nach Zogg (1993, S. 25) wie folgt berechnet werden:

$$y_H = \frac{\Delta M_i}{M \Delta(d_{pi})} \quad (21)$$

mit :

$\Delta M_i$  = Granulatmasse in der Kornklasse i in kg

M = Gesamtgranulatmasse in kg

$d_{pi}$  = mittlerer Durchmesser der Kornklasse i in mm

$\Delta d_{pi}$  = Breite der Kornklasse i in mm (= Differenz der Maschenweiten zweier aufeinanderfolgenden Siebe)

Die **relative Durchgangssumme**  $DS_i$  der Kornklasse i ist:

$$DS_i = 1 - \sum_i \left[ \frac{\Delta M_i}{M} \right] \quad (22)$$

Da das PCL-Granulat annähernd kugelförmige Gestalt hat, kann mit  $A_D \cdot A_K$  gerechnet werden.

Die **massenspezifische Oberfläche**  $A_K/M$  (in  $\text{m}^2/\text{kg}$ ) ist (Zogg, 1993, S. 38):

$$\frac{A_D}{M} = \frac{A_K}{M} = \frac{6}{\rho_p} \sum_i \left[ \frac{Y_H}{d_{pi}} \Delta(d_{pi}) \right] \quad (23)$$

mit :  $A_K$  = Oberfläche einer Kugelschüttung in  $m^2$

$A_D$  = Granulatoberfläche von PCL in  $m^2$

$\rho_p$  = Dichte des Polymers in  $kg/L$

Mit der Schüttdichte  $\rho_s$  (Polymermasse / Schüttvolumen) wird daraus die (Schütt-) **Volumenspezifische Oberfläche  $A_K/V_D$** :

$$\frac{A_D}{V_D} = \frac{A_K}{V_D} = \frac{A_K}{M} \cdot \rho_s \quad (24)$$

Der **oberflächenmittlere Durchmesser** („gleichwertiger Durchmesser“) ist der Durchmesser von  $n$  gleichgroßen Kugeln, die das gleiche Gesamtvolumen und Gesamtoberfläche aufweisen, wie der untersuchte Teilchenschwarm (Zogg, 1993, S. 16):

$$d_{32} = 6 \cdot V_p / A \quad (25)$$

## 2.9 Denitrifikationsraten

### 2.9.1 Berechnung von Denitrifikationsraten im Batchbetrieb

Maßgebend für die Leistung eines Denitrifikationsreaktors ist die Denitrifikationsrate. Unter der Annahme einer Reaktion 0. Ordnung kann die Denitrifikationsrate bei Batchbetrieb (z.B. Einfahrphase) nach Gl. (26) berechnet werden:

$$r_{DV} = \frac{\Delta NO_3^- - N \cdot V_G}{\Delta t \cdot V_D} \quad (26)$$

mit :  $r_{DV}$  = Volumenbezogene Denitrifikationsrate in  $mg/(L \cdot h)$   $NO_3^- - N$

$\Delta NO_3^- - N$  = Abnahme  $NO_3^- - N$  durch Denitrifikation in  $mg/L$

$\Delta t$  = Untersuchungszeitraum in  $h$

$V_D$  = Schüttvolumen von PCL zu Beginn des Versuchs in  $L$

$V_G$  = Gesamt-Wasservolumen in  $L$

Anstelle des PCL-Volumens kann auch die Oberfläche des Festsubstrates PCL als Bezugsgröße gewählt werden:

$$r_{DA} = \frac{\Delta NO_3^- - N \cdot V_G}{\Delta t \cdot A_D} \quad (27)$$

mit :  $r_{DA}$  = Oberflächenbezogene Denitrifikationsrate in  $mg/(m^2 \cdot h)$   $NO_3^- - N$

### 2.9.2 Berechnung von Denitrifikationsraten durch Bestimmung der Zu- und Ablaufkonzentrationen des Denitrifikationsreaktors

Eine Abschätzung der Denitrifikationsrate (ohne Berücksichtigung von Sauerstoff und Biomassewachstum) lässt sich mit einer einfachen Massenbilanz (Reaktion 0. Ordnung) durchführen (Symbole vgl. Abb. 2-17)

Die Berechnung der Denitrifikationsrate erfolgt über eine einfache Massenbilanz:

$$dm_{DN}(zu)/dt = dm_{DN}(ab)/dt + dm_{DN}/dt \quad (28)$$

$$\text{mit: } dm_{DN}(zu)/dt = c_{DN}(zu) \cdot Q_{DN}(zu)$$

$$dm_{DN}(ab)/dt = c_{DN}(ab) \cdot Q_{DN}(ab)$$

$$Q_{DN}(zu) = Q_{DN}(ab)$$

$$m_{DN} = r_{DV} \cdot V_D$$

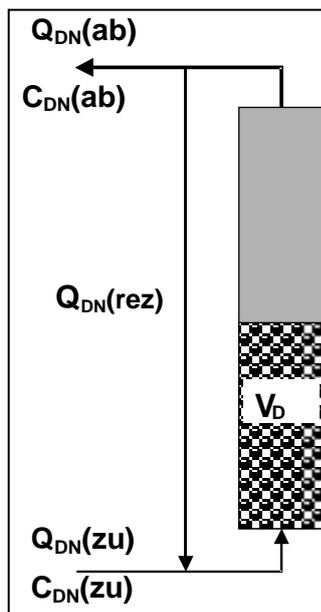
(Annahme: Reaktion 0. Ordnung)

Die auf das Festbettvolumen bezogene Denitrifikationsrate  $r_{DV}$  berechnet sich daraus nach:

$$r_{DV} = [c_{DN}(zu) - c_{DN}(ab)] \cdot Q_{DN}(zu) / V_D \text{ in mg/(L*h) NO}_3^- \text{-N} \quad (29)$$

Analog wird die auf Polymergranulatoberfläche bezogene Denitrifikationsrate ( $r_{DA}$ ) ermittelt:

$$r_{DA} = [c_{DN}(zu) - c_{DN}(ab)] \cdot Q_{DN}(zu) / A_D \text{ in mg/(L*h) NO}_3^- \text{-N} \quad (30)$$



$c_{DN}(zu)$  = Zulaufkonzentration  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  DNR in mg/L  
 $c_{DN}(ab)$  = Ablaufkonzentration  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  DNR in mg/L  
 $Q_{DN}(zu)$  = Zulaufvolumenstrom in L/h  
 $Q_{DN}(ab)$  = Ablaufvolumenstrom in L/h  
 $Q_{DN}(rez)$  = Rezirkulationsvolumenstrom in L/h  
 $m_{DN}(zu)$  = Masse  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  Zulauf in mg  
 $m_{DN}(ab)$  = Masse  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  Ablauf in mg  
 $dm_{DN}$  = Masse  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  Abnahme durch Denitrifikation in mg  
 $A_D$  = Oberfläche PCL-Granulat in  $\text{m}^2$   
 $V_D$  = PCL Festbettvolumen in L

Abb. 2-17: Denitrifikationseinheit: Volumenströme, Zu- und Ablaufkonzentrationen

### 2.9.3 Berechnung von Denitrifikationsraten bei N-Eintrag durch Fische (geschlossener Wasserkreislauf)

Bei einem geschlossenen Wasserkreislauf und einem vollständig durchmischten Becken ist die Änderung der Nitratkonzentration mit der Zeit abhängig von der durch

die Fische in das Wasser abgegebenen Stickstoff-Fracht  $F$  (in mg/h) und von der Denitrifikationsrate des Denitrifikationsreaktors. (Bei dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, dass der Eintrag von Ammonium durch die Fische konstant ist und die Nitrifikation verzögerungsfrei und vollständig erfolgt). Aus der Massenbilanz (s. Abb. 2-18) ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit (Konzentrationsänderung je Zeit) zu:

$$dc_B/dt = (Q_{DN} \cdot (c_{DN(ab)} - c_B) + F) / V_B \quad (31)$$

(Symbole s. Abb. 2-18)

oder mit: Gl. (29):

$$dc_B/dt = (-r_{DV} \cdot V_D + F) / V_B \quad (32)$$

Ist die im Reaktor reduzierte Stickstofffracht größer als die durch die Fische produzierte Fracht, dann nimmt die Nitratkonzentration und die Reaktionsgeschwindigkeit so lange ab, bis sich ein stationärer Zustand einstellt mit:  $dc_B/dt = 0$  und  $c_{ab} = 0$ . Die minimale  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration im Gleichgewicht  $c_{B0}$  ergibt sich dann aus Gl. (31) zu:

$$c_{B0} = F / Q_{DN(zu)} \quad (33)$$

Im stationären Zustand werden die Denitrifikationsraten (aus (32)) zu:

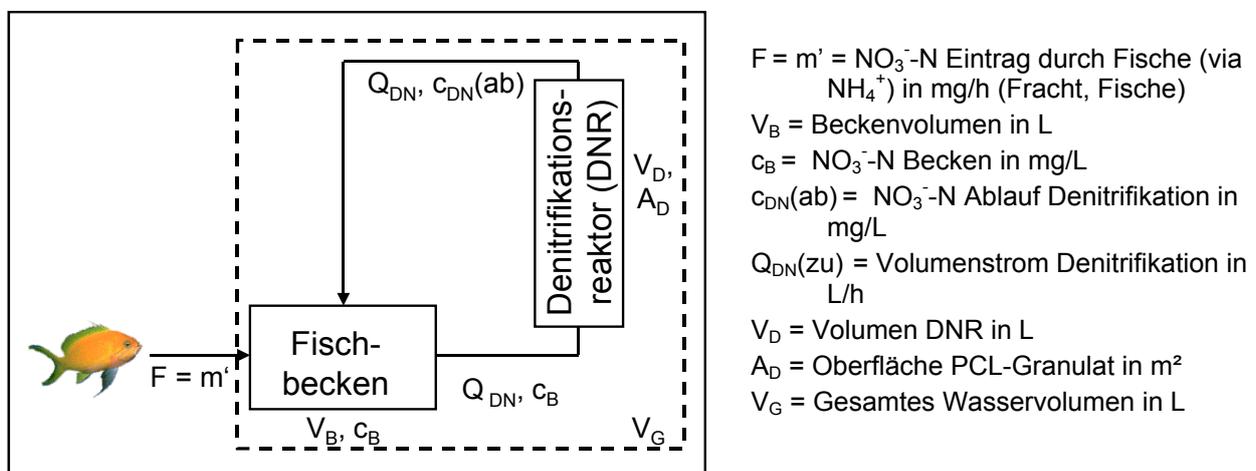
$$r_{DV0} = F / V_D = r_{FV} \quad (34)$$

$$r_{DA0} = F / A_D = r_{FA} \quad (35)$$

mit  $r_{FV}$ : auf Denitrifikationsreaktorvolumen bezogene N-Produktionsrate der Fische;

mit  $r_{FA}$ : auf Granulatoberfläche bezogene N-Produktionsrate der Fische;

Unter diesen Bedingungen ist der Reaktor Nitrat-limitiert, d.h. es wird nicht die maximale Leistung ausgenutzt, sondern nur noch die durch die Fische eingebrachte Fracht reduziert.



**Abb. 2-18: Massenbilanz bei geschlossenem Wasserkreislauf mit Fischen (z.B. Laboraquakulturanlage 1)**

Die von den Fischen via  $\text{NH}_4^+$  eingetragene  $\text{NO}_3^-$ -N Fracht  $F$  kann bestimmt werden, indem die Anlage (vorübergehend) ohne Denitrifikationsreaktor betrieben wird. Die Nitratkonzentrationen steigen und der Nitrateintrag (Fracht,  $F$ ) durch die Fische errechnet sich zu:

$$F = \frac{\Delta \text{NO}_3^- \cdot \text{N} \cdot V_G}{\Delta t} \quad (36)$$

mit:

$\Delta\text{NO}_3^- \text{-N}$  = Zunahme  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  durch Fische

$\Delta t$  = Untersuchungszeitraum in h

$V_G$  = Gesamt-Wasservolumen in L

## 2.10 Abschätzung der Sauerstoffzehrungsrate

In der Laboraquakulturanlage 1 wurde ein Versuch zur Bestimmung der Sauerstoffzehrungsrate durchgeführt, um den Einfluss von  $\text{O}_2$  auf den Verbrauch von PCL abschätzen zu können.

Dazu wurde beim Denitrifikationsreaktor, bei dem zu diesem Zeitpunkt eine relativ konstante Denitrifikationsaktivität beobachtet wurde, der Zulauf-Volumenstrom (hohe  $\text{O}_2$ -Konzentration) so lange erhöht, bis am Ablauf  $\text{O}_2$ -Konzentrationen über 2 mg/L erreicht wurden. Unter der Annahme, dass in dem Reaktor überwiegend aerobe Bedingungen vorlagen und keine Denitrifikation mehr stattfand, kann die Sauerstoffzehrungsrate  $r_{\text{O}_2\text{DA}}$  nach Gl. (37) bzw. (38) abgeschätzt werden (Reaktion 0. Ordnung):

$$r_{\text{O}_2\text{DA}} = (c_{\text{O}_2\text{zu}} - c_{\text{O}_2\text{ab}}) \cdot Q_{\text{DN}}(\text{zu}) / A_{\text{D}} \text{ in mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \text{ NO}_3^- \text{-N} \quad (37)$$

$$r_{\text{O}_2\text{DV}} = (c_{\text{O}_2\text{zu}} - c_{\text{O}_2\text{ab}}) \cdot Q_{\text{DN}}(\text{zu}) / V_{\text{D}} \text{ in mg}/(\text{L} \cdot \text{h}) \text{ NO}_3^- \text{-N} \quad (38)$$

mit:

$c_{\text{O}_2\text{zu}}$  = Zulaufkonzentration  $\text{O}_2$  in mg/L;

$c_{\text{O}_2\text{ab}}$  = Ablaufkonzentration  $\text{O}_2$  in mg/L;

$Q_{\text{DN}}(\text{zu})$  = Zulaufvolumenstrom in L/h

$A_{\text{D}}$  = Oberfläche PCL-Granulat in  $\text{m}^2$

$V_{\text{D}}$  = Schüttvolumen PCL-Granulat in L

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

#### 3.1 Versuche in Aquarien

##### 3.1.1 Allgemeines

Die Dauer der Versuchsreihen wurde nicht von vorneherein festgelegt, sondern diese ergaben sich aus dem Verlauf der Parameter-Messungen, insbesondere der Nitratmessungen. Es sollte ein quasi-stationärer Zustand erreicht werden, was bei der Versuchsreihe 1 etwa nach 140 Tagen, bei Versuchsreihe 2 etwa nach 150 Tagen der Fall war. Man hätte also auch Versuchsreihe 2 bereits nach 150 Tagen abbrechen können, aber wir wollten erkunden, ob die beiden biologisch abbaubaren Bioplast-Materialien, nach einer längeren Adaptations-Phase eventuell doch noch als Substrat für die Denitrifikation dienen könnten. Dies war dann allerdings nicht der Fall. Dafür konnte man an der 2. Versuchsreihe erkennen, dass die Denitrifikationsleistungen mit PCL und PHB/PCL als Substrat eine erstaunliche Langzeitstabilität zeigten.

##### 3.1.2 Nitratkonzentrationen

Die Fische wurden über den gesamten Versuchszeitraum jeweils mit gleichen und konstanten Futtermengen gefüttert. Zu Beginn der beiden Versuchsreihen wurden nur die „Biofilter“ in Betrieb genommen. Die Nitratkonzentrationen stiegen - wie erwartet - linear und bei allen 6 Aquarien mit der gleichen Steigung an. Bei Nitratkonzentrationen von 35 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N (Versuchsreihe 1) bzw. 48 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N (Versuchsreihe 2) wurden die Denitrifikationsreaktoren (s. Abb. 2-2) angekoppelt.

Nach der Inbetriebnahme der Denitrifikationsreaktoren konnte in allen Becken eine Abnahme der Nitratkonzentrationen im Vergleich zum Referenzreaktor beobachtet werden (s. Abb. 3-2, Abb. 3-1). Dies bedeutet, dass alle in Versuchsreihe 1 und 2 untersuchten Polymere als Substrat für die Denitrifikation dienen könnten. Allerdings konnten bei der Kinetik und dem Langzeitverhalten deutliche Unterschiede festgestellt werden. Bei Versuchsreihe 1 wurden die geringsten Nitratkonzentrationen nach Einstellung des quasi-stationären Zustands mit PCL 767 und PCL 787 erreicht. Auch mit PHB stellte sich ein Gleichgewichtszustand ein, jedoch führte das intensive Biomassenwachstum zu einer verkürzten Verweilzeit und damit zu geringeren Denitrifikationsraten.

Bei der zweiten Versuchsreihe konnten mit den Polymeren PCL 787 (Fließbett) und PCL/PHB-Blend eine stationären Phase erreicht werden. Die Denitrifikationsraten beim Fließbett mit PCL waren so hoch, dass der Zulauf-Volumenstrom zum Reaktor so weit erhöht werden konnte, dass sich die Nitratkonzentrationen kontinuierlich auf Werte zwischen 2 und 3 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N verringerten, während im Referenzreaktor zu diesem Zeitpunkt Nitratkonzentrationen von 270 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N gemessen wurden. Die Denitrifikationsreaktoren mit Bioplast GF und Bioplast GS zeigten nur zu Beginn eine gute Nitratelimination, die möglicherweise auf die Nutzung von leicht abbaubaren Substanzen, wie Stärke oder Weichmacher, zurückzuführen ist. Nach ca. 14 d (Bioplast GS) bzw. 45 d (Bioplast GF) konnte nur noch eine geringfügige (Bioplast GF) bzw. keine Nitratelimination (Bioplast GS) mehr beobachtet werden.

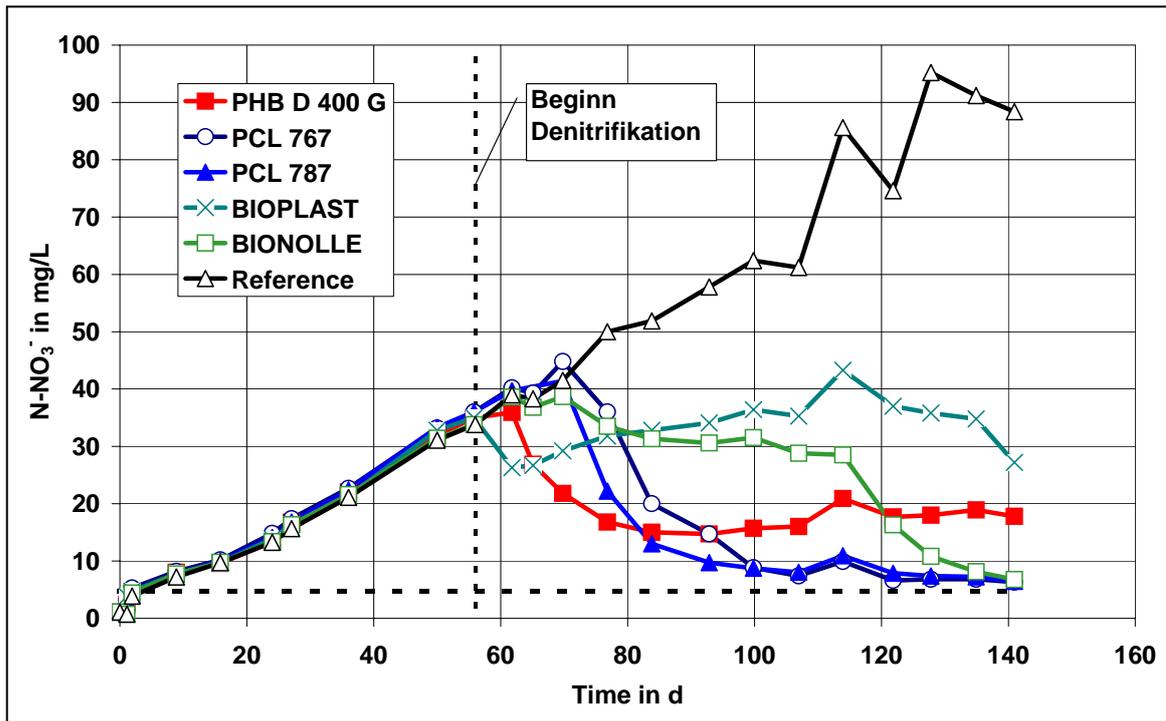


Abb. 3-1: Verlauf der Nitratkonzentrationen bei Versuchsreihe 1 der Aquarienversuche

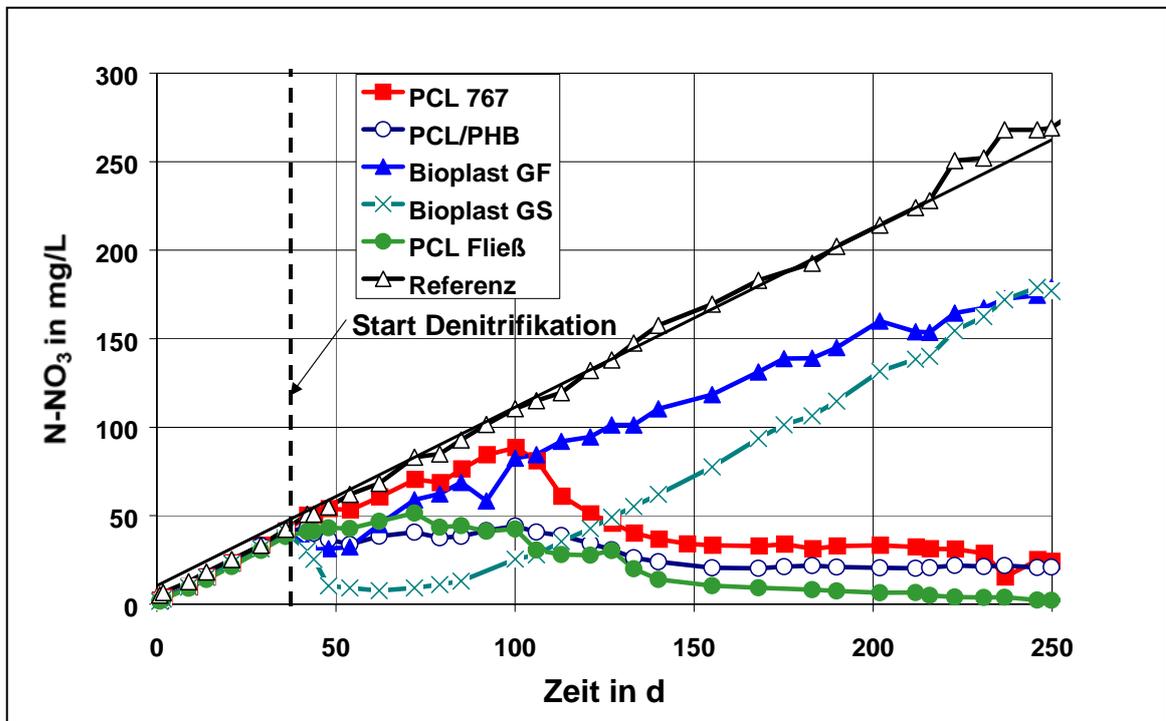
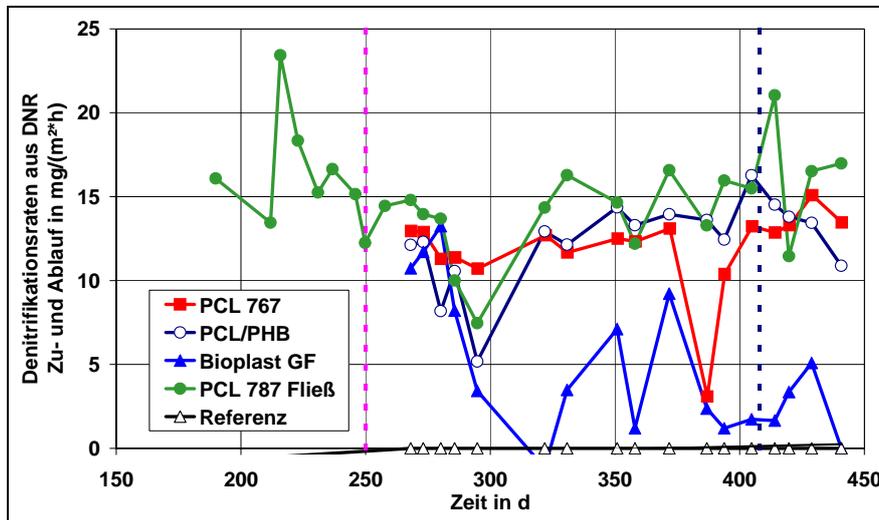


Abb. 3-2: Verlauf der Nitratkonzentrationen bei Versuchsreihe 2 der Aquarienversuche

### 3.1.3 Denitrifikationsraten

Die Denitrifikationsraten bei Versuchsreihe 2 (Berechnung s. Kap. 2.9.2) zeigen deutlich, dass PCL 767 (Festbett), PCL/PHB (Festbett) und PCL 787 (Fließbett) sich unter Gleichgewichts-Bedingungen relativ ähnlich verhielten (Abb. 3-3). Da hier eine Nitratlimitierung vorlag, entsprachen die Denitrifikationsraten gerade der Stickstoff-Ausscheidung der Fische.



**Abb. 3-3:** „Langzeit-Denitrifikationsraten“ (bez. auf Polymeroberfläche) in Versuchsreihe 2 der Aquarien-Versuche, Denitrifikationsreaktoren (DNR), 20°C.

### 3.1.4 pH-Wert

Das eingesetzte Leitungswasser hatte einen pH-Wert von 8,0 und eine Säurekapazität von 2,5 mmol/L. Im Verlauf der Versuche sank die Säurekapazität durch die Nitrifikation, und es musste eine pH-Regulierung erfolgen um einen pH von mindestens 6,5 einzuhalten. Da durch die Denitrifikation ein Teil der Säurekapazität zurückgewonnen wird, kann somit die Chemikalienzugabe zur Erhöhung des pH-Wertes vermindert werden.

**Tab. 3-1:** pH-Wert-Regulierung Aquarienversuche, Versuchsreihe 1, (140 Tage)

	PHB D400G	PCL 767	PCL 787	Bioplast	Bionolle	Referenz
Summarische HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Zugabe in mmol/L	0	1,4	1,4	0	1,4	4,3

**Tab. 3-2:** pH-Wert-Regulierung Aquarienversuche, Versuchsreihe 2 (250 Tage)

	PCL 767	PCL/PHB	Bioplast GF	Bioplast GS	PCL 787 Fließbett	Referenz
Summarische HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> Zugabe in mmol/L	4,3	2,9	12,2	12,2	2,9	16,4

Wie aus Tab. 3-1 und Tab. 3-2 ersichtlich wird, erfolgte die höchste Dosierung von NaHCO<sub>3</sub> bzw. KHCO<sub>3</sub> bei beiden Versuchsreihen im Becken mit dem Referenzreaktor (Glasperlen), also ohne Denitrifikation.

In der ersten Versuchsreihe war eine Regulierung in den Becken mit PHB und Bioplast nicht erforderlich. Dort setzte ohne nennenswerte Verzögerung eine Nitratelimination ein, obwohl alle Denitrifikationsreaktoren neu angefahren und nicht beimpft wurden. In den Becken mit PCL 767, PCL 787 und Bionolle musste während der Lagphase eine Zugabe von  $\text{NaHCO}_3$  bzw.  $\text{KHCO}_3$  erfolgen. Nach Beendigung der Lagphase war eine weitere Regulierung des pH-Wertes nicht mehr erforderlich.

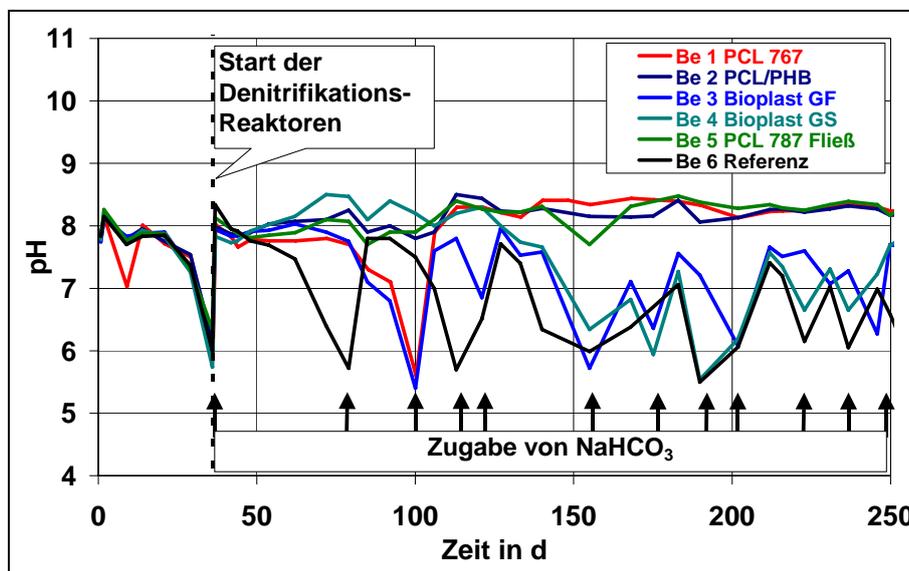


Abb. 3-4: pH-Werte in Versuchsreihe 2

In der 2. Versuchsreihe musste bereits vor dem Ankoppeln der Denitrifikationseinheiten in allen Becken aufgrund des durch die Nitrifikation abgefallenen pH-Wertes, eine Dosierung von 20 g  $\text{NaHCO}_3$  (2,9 mmol/L) erfolgen (Tab. 3-2, Abb. 3-4). Bei Becken 2 mit dem PCL/PHB-Gemisch und Becken 5 mit PCL im Fließbett waren danach keine weiteren Dosierungen mehr erforderlich, weil die Denitrifikation einsetzte bevor die Säurekapazität völlig verbraucht war. In Becken 1 mit PCL 767 musste wie bei Versuchsreihe 1 in der Lagphase einmalig  $\text{NaHCO}_3$  zugegeben werden. Die Becken mit Bioplast GF und Bioplast GS zeigten, wie schon in Kapitel 3.1.2 erwähnt, nur zu Beginn eine gute Nitratelimination. Somit mussten im Verlauf der Versuche auch in diesen beiden Becken pH-Wert-Regulierungen erfolgen.

### 3.1.5 Phosphatkonzentrationen

Als weiterer relevanter Parameter wurde das Phosphat erfasst. Es gelangt über das Futter ins Wasser und wird als Nährstoff für die Mikroorganismen sowohl für die Nitrifikation als auch zur Denitrifikation benötigt. Aus der Zunahme der Phosphatkonzentrationen auch bei den Becken mit Denitrifikation kann geschlossen werden, dass die Phosphatkonzentrationen ausreichend hoch waren, so dass dieser Parameter nicht zu einer Limitierung der Denitrifikationsleistung führte (Abb. 3-5 und Abb. 3-6). Der Grund dafür ist darin zu suchen, dass die üblichen Fischfuttermittel Phosphatgehalte aufweisen, die weit über dem Bedarf der Fische liegen und deshalb zu einem hohen Anteil wieder ausgeschieden werden. Auch ist das  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P} / \text{NO}_3^-\text{-N}$  Verhältnis

hier mit ca. 0,14 weitaus größer als das für die Denitrifikation erforderliche Verhältnis von ca. 0,01 (s. Kap. 1.8).

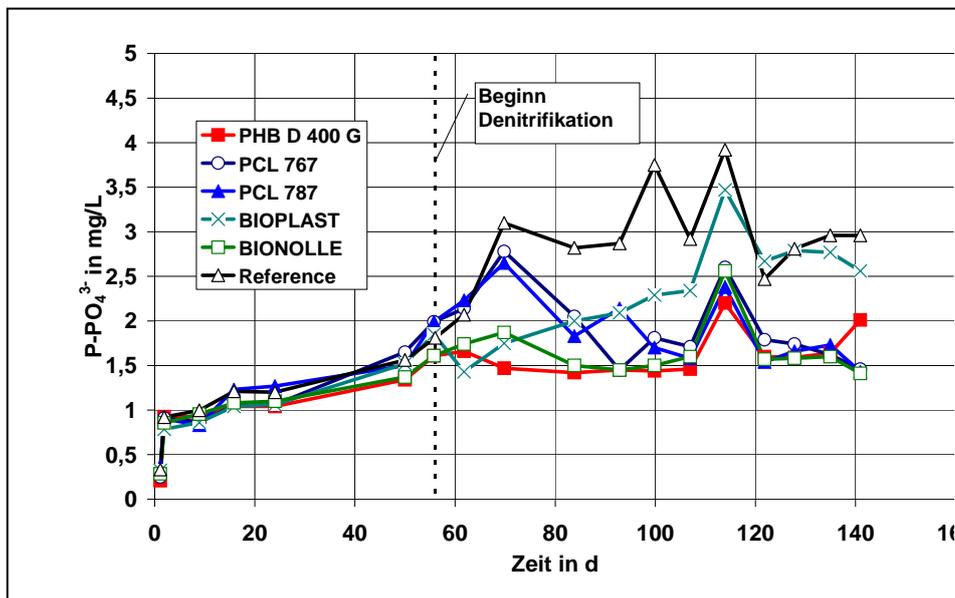


Abb. 3-5: Verlauf der Phosphatkonzentrationen bei Versuchsreihe 1 der Aquarienversuche

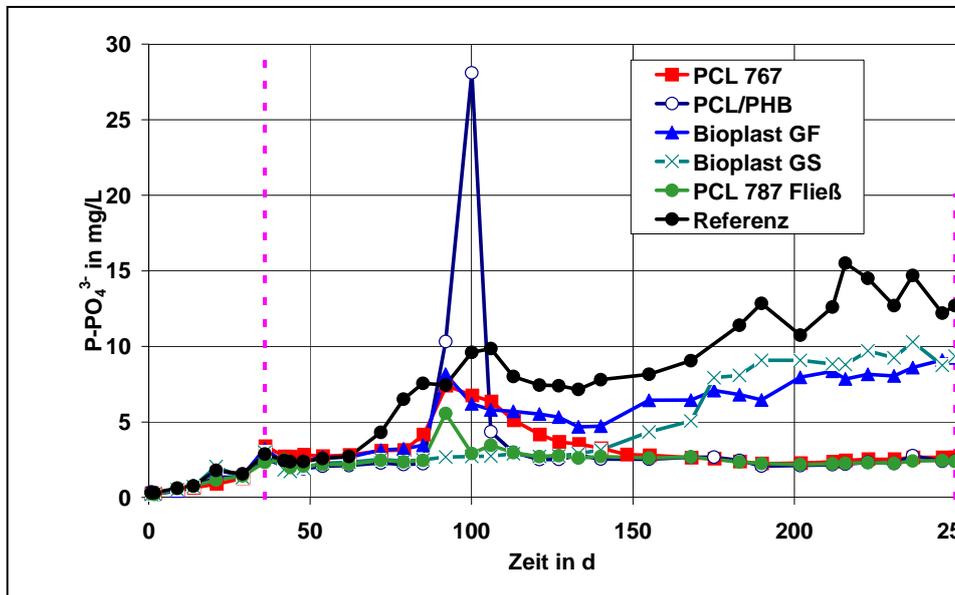


Abb. 3-6: Verlauf der Phosphatkonzentrationen bei Versuchsreihe 2 der Aquarienversuche

Ursache für den Phosphatverbrauch bei der Denitrifikation (3...7 mg/g ( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  /  $\text{NO}_3^{-}\text{-N}$ ) ist die Inkorporation von Phosphat in die Bakterienbiomasse. Daneben kann, bedingt durch die höheren pH-Werte bei den Becken mit De-

nitrifikation, eine Ausfällung von schwerlöslichen Phosphaten ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  oder  $\text{FePO}_4$ ) nicht ausgeschlossen werden.

### 3.1.6 Sauerstoffkonzentrationen

Die Sauerstoffkonzentrationen in den Becken lagen vorwiegend im Bereich zwischen 6 und 8 mg/L in beiden Versuchsreihen. Die wenigen Ausnahmen waren darauf zurückzuführen, dass die Belüftung kurzzeitig ausgefallen war (Abb. 3-7, Abb. 3-8). Damit war die Sauerstoffversorgung der Fische sichergestellt.

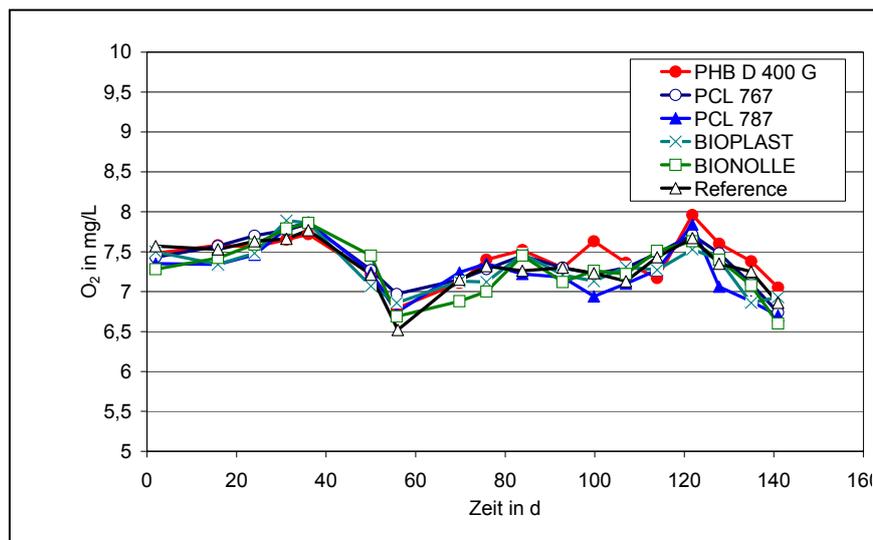


Abb. 3-7: Sauerstoffkonzentrationen in den Becken bei Versuchsreihe 1

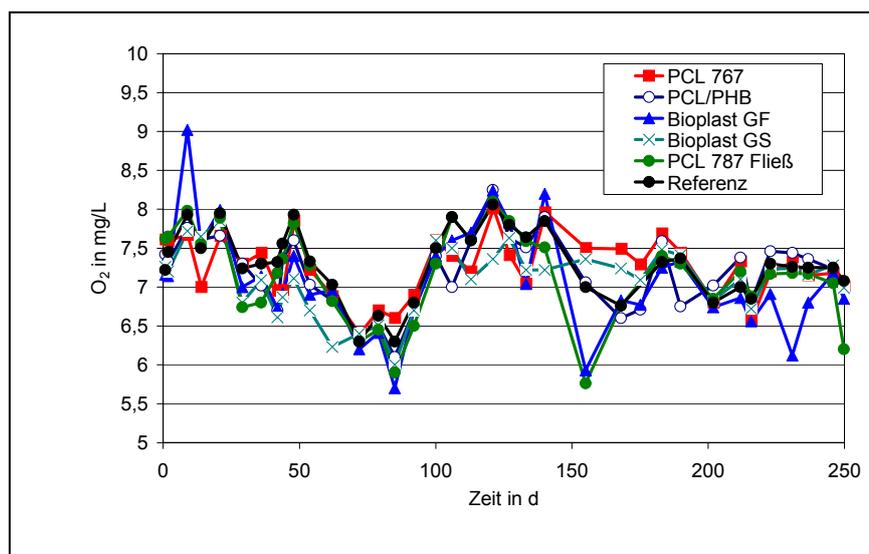


Abb. 3-8: Sauerstoffkonzentrationen in den Becken bei Versuchsreihe 2

### 3.1.7 Organische Säuren und DOC

Bei einzelnen Messungen des Denitrifikationsreaktor-Ablaufs konnten keine organischen Säuren nachgewiesen werden. Dies kann auch daran liegen, dass die Nachweisgrenzen bei der zur Verfügung stehenden HPLC-Methode relativ hoch waren (z.B. 22 mg/L für Essigsäure, entsprechend 12 mg/L DOC). Dafür wurden sporadisch DOC-Werte gemessen, die als Summenparameter u.a. auch organische Säuren erfassen. In Versuchsreihe 1 konnten maximal 7,2 mg/L DOC nach 93 Tagen, in Versuchsreihe 2 maximal 15 bis 20 mg/L nach 512 Tagen ermittelt werden (s. Abb. 3-9). Hierbei muss erwähnt werden, dass die Versuchsreihe 2 unmittelbar auf die Versuchsreihe 1 folgte und das Wasser zwischendrin nicht ausgetauscht wurde, so dass die DOC-Werte in Versuchsreihe 2 weiter kontinuierlich anstiegen. Dabei lagen die Werte in der Referenzanlage (ohne Denitrifikation) in der gleichen Größenordnung. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der DOC-Anstieg von dem Prozess der Denitrifikation nur unwesentlich beeinflusst wird. Ursache hierfür könnten schwer abbaubare natürliche Stoffe aus dem biologischen Abbau von Futter- oder Kotresten sein (z.B. Huminstoffe).

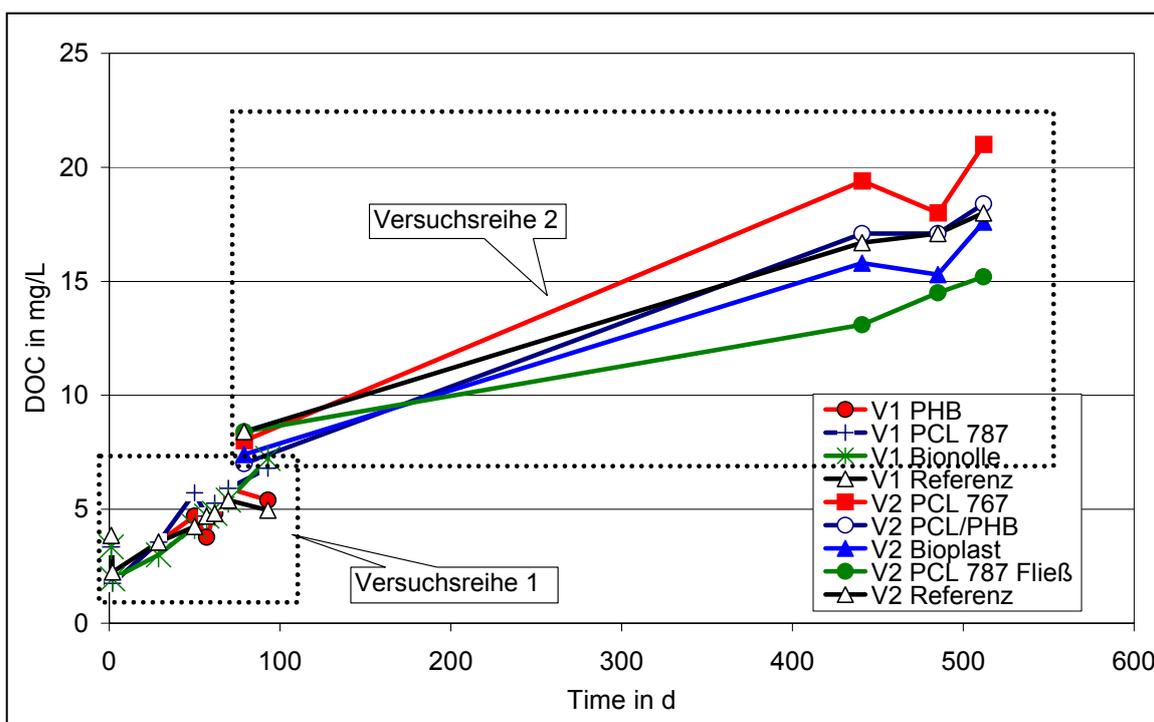


Abb. 3-9: DOC-Werte bei Versuchsreihen 1 und 2 (Versuchsreihen durch gestrichelte Linien abgegrenzt)

### 3.1.8 Entwicklung der Fische

Die Fischmasse wurde jeweils durch eine Wägung zu Beginn und am Ende der Versuche bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass die Unterschiede in der Massen-Zunahme zwischen den Versuchsreihen und auch zwischen den Becken gering waren. Durch Beobachtung wurde der Eindruck gewonnen, dass die Fische gut fraßen und

normales Verhalten zeigten. (Fütterung: Versuchsreihe 1: 0,9 g/d, Versuchsreihe 2: 1,5 g/d). Mit Ausnahme des Referenzbeckens in Versuchsreihe 2, traten keine Verluste an Fischen auf (hier 1 toter Fisch in 250 d).

- Versuchsreihe 1:  
Anfangsmasse:  $(77,4 \pm 2,2)$  g  
Mittlerer Fischmasse-Zuwachs je Becken:  $(0,37 \pm 0,015)$  g / d
- Versuchsreihe 2:  
Anfangsmasse:  $(145,1 \pm 2,1)$  g  
Mittlerer Fischmasse-Zuwachs je Becken:  $(0,31 \pm 0,019)$  g / d  
Nimmt man das Referenzbecken aus (wegen 1 toter Fisch), dann berechnet sich der  
mittlere Fischmasse-Zuwachs je Becken:  $(0,36 \pm 0,016)$  g / d

Die beiden Versuchsreihen sind also trotz Unterschieden bei Fischbesatz und Futtermengen durchaus vergleichbar.

### 3.1.9 Gesamthärte

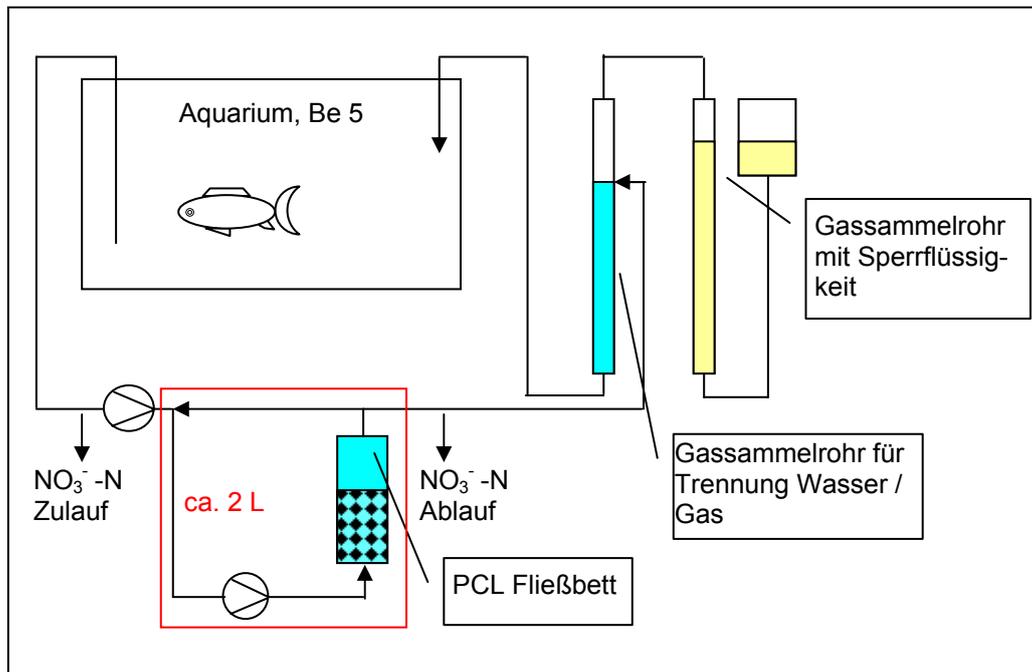
Nur wenige Werte gemessen. Bedingt durch Verdunstungsverluste, die mit Leitungswasser ausgeglichen wurden, stieg die Härte von 1,6 auf max. 3,6 mmol/L (nach 480 d).

### 3.1.10 Eisen

Gelegentliche Bestimmungen ergaben keine nachweisbaren Eisenkonzentrationen ( $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ) in den Becken (ohne Aufschluss, Bestimmungsgrenze des Küvetten-tests: 0,01 mg/L).

### 3.1.11 Gasbildung

Das bei der Denitrifikation entstehende Gas besteht im wesentlichen aus  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}_2$  (eventuell auch etwas  $\text{N}_2\text{O}$ ). Mit einer quantitativen Bestimmung der  $\text{N}_2$ -Gasproduktion und gleichzeitiger Messung der Nitrat-Zu- und Ablaufkonzentrationen wäre es möglich das Verhältnis zwischen dem in Biomasse assimilierten, und dem in  $\text{N}_2$  überführten  $\text{NO}_3^-$ -N zu berechnen. Es wurde während der Versuchsreihe 2 an dem Aquarium mit PCL-787 im Fließbett eine Änderung der Versuchsanordnung durchgeführt, die den übrigen Versuchsablauf nicht störte (s. Abb. 1-10). Damit wurden Gasmessungen durchgeführt.

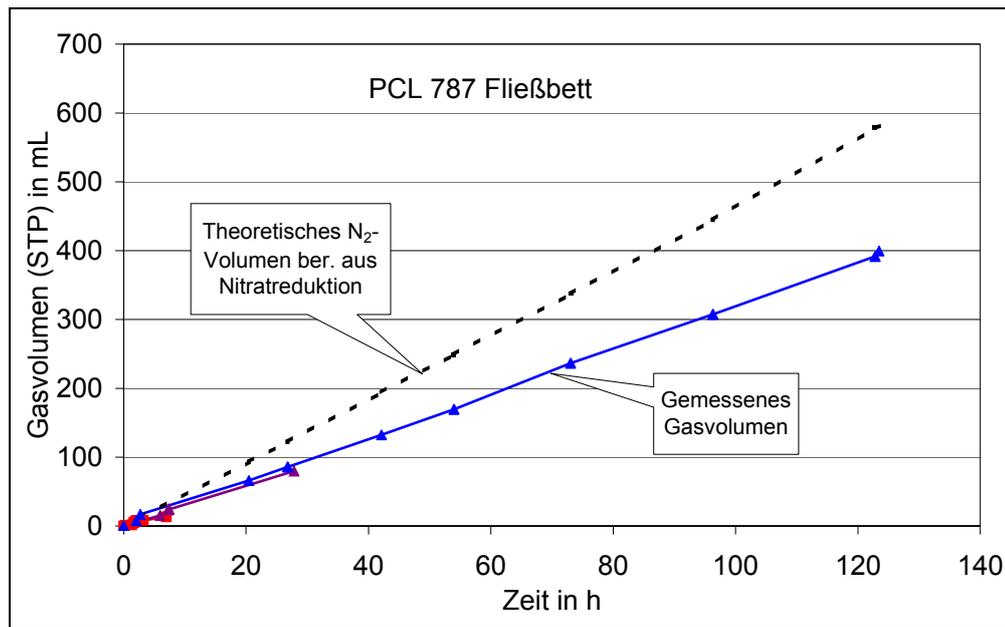


**Abb. 3-10: Versuchsanordnung für die Gasmessung**

Bei dieser Aufgabenstellung tauchten einige Probleme auf:

- Gasblasen wurden im PCL-Fließbett-Kreislauf zurückgehalten. Durch kurzzeitiges Abschalten und wieder Anschalten der Kreislaufpumpe sammelten sie sich an der höchsten Stelle und wurden damit zum Ablauf geführt.
- Die Löslichkeit der Gase  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in Wasser ist unterschiedlich hoch. Es ist daher zu erwarten, dass ein großer Teil des  $\text{CO}_2$  im Ablaufstrom gelöst bleibt, und mit diesem ausgetragen wird. Dieser Vorgang wird wesentlich beeinflusst von pH, Druck, Temperatur und vor allem den Volumenverhältnissen im Gassammelrohr.
- Die Aufenthaltszeit im Gassammelrohr könnte nicht ausreichend gewesen sein um ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in Flüssig- und Gasphase herzustellen.

Daher war es mit dieser Versuchsanordnung nicht möglich das entstehende Gas vollständig zu erfassen. In dem Beispiel (Abb. 3-11) wurde das theoretische  $\text{N}_2$ -Volumen aus den Konzentrationen der Zu- und Abläufe des Denitrifikationssystems (ohne Biomasseproduktion) berechnet. Das  $\text{CO}_2$  wurde hier vernachlässigt, da bei einem Schnelltest (Natronkalk) kein  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden konnte. Bei dem hier gezeigten Versuch wurde ein Gasvolumen von . 70 % bezogen auf das theoretische  $\text{N}_2$ -Volumen erreicht (hydraulische Aufenthaltszeit des Ablaufwassers im Gassammelrohr: 13,6 min). Bei weiteren Versuchen mit Aufenthaltszeiten von 7 und 5 min wurde 79 bzw. 70 % des theoretischen  $\text{N}_2$ -Volumens gefunden, während bei 3 min. Aufenthaltszeit nur noch . 42 % zu finden waren.



**Abb. 3-11: Gemessenes und theoretisches Gasvolumen (bezogen auf Standardbedingungen STP) bei Versuchsreihe 2, PCL-Fließbett**

### 3.1.12 N-Ausscheidungsrate

Berechnet man über die Steigung der Geraden in Abb. 3-1 und Abb. 3-2 jeweils die in Form von  $\text{NO}_3^-$ -N in das Wasser gelangende N-Menge je Zeit-Einheit, so ergibt sich eine Menge von  $(56,6 \pm 0,8)$  mg N / g Futter bei Versuchsreihe 1 und  $(59,8 \pm 0,9)$  mg N / g Futter bei Versuchsreihe 2. Unter der Annahme, dass das Futter vollständig aufgenommen wird, und einem Proteingehalt von 60 % (laut Herstellerangabe) ergibt sich eine N-Ausscheidungsrate durch die Fische von 59 bzw. 62 % (Versuchsreihe 1 bzw. 2). Dies stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 64 % überein (Kap. 2.5.12). Dabei wurden jeweils sowohl die Anfangsbereiche der Versuchsreihen mit Denitrifikation als auch das Referenzbecken (ohne Denitrifikation) für die Auswertung herangezogen. Daher kann hier zumindest von vergleichbaren Versuchsbedingungen in Bezug auf die Produktion des Nitrats gesprochen werden.

### 3.1.13 Zusammenfassung Versuche in Aquarien

Die „Aquarierversuche“ sollten zu einer ersten Auswahl der Polymere führen und wurden daher mit unterschiedlichen Materialien durchgeführt. Es sollten kostengünstigere Alternativen zu PHB erkundet werden (das bereits früher mit Fischen getestet worden war). Es stellte sich im Verlauf der Versuche allerdings immer deutlicher heraus, dass nur noch PCL für die Großversuche in Frage kam:

- Biotec Materialien zeigten nur zu Beginn eine gute Denitrifikationsaktivität.
- Bionolle 6010 wird inzwischen nicht mehr produziert.
- Biopol (PHB/HV) wird inzwischen ebenfalls nicht mehr produziert.
- Biomer (PHB/PCL) ist nach unseren Informationen noch nicht kommerziell erhältlich.

---

Daher bestand die Wahl nur zwischen PCL 787 und 767. Da nach Abb. 3-1 hier jedoch keine bedeutenden Unterschiede zu erwarten waren, wurden die Versuche mit den Laboraquakulturanlagen mit PCL 787 durchgeführt.

Neben dem PCL/PHB-Blend, das derzeit noch nicht im Handel erhältlich ist, wurden die besten Ergebnisse bezüglich Nitratelimination und Chemikalienverbrauch in dem Becken mit einem PCL-Fließbett zur Denitrifikation erreicht. Auch die geringeren Substratkosten und die Tatsache, dass PCL anaerob nicht abbaubar ist, führten zur Entscheidung die Verfahrensentwicklung mit PCL weiter zu führen.

Weitere Informationen und theoretische Ausführungen zu den Aquarienversuchen, siehe Boley, A., Müller, W.-R., and Haider, G. (2000) und Boley, A., Müller, W.-R (2001)

## 3.2 Versuche in Laboraquakulturanlagen

### 3.2.1 Übersicht

Nachdem der Umbau der Laboraquakulturanlagen abgeschlossen war, wurde zunächst die Funktionstüchtigkeit überprüft und anschließend mit den Vorversuchen begonnen (s. Tab. 3-3). Während bei Anlage 1 der Denitrifikationsreaktor mit PCL gefüllt und in Betrieb genommen wurde, sollte Anlage 2 als Referenzsystem ohne Denitrifikation dienen. Bei der Einarbeitung der Fließbettreaktoren wurden die Nitrifikations- und Denitrifikationsraten ständig beobachtet, die sich besonders in der ersten Phase stark veränderten. Erst nachdem ein stabiler Betrieb der Nitrifikation und niedrige  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NO}_2^-$  Konzentrationen gewährleistet waren, konnten die Fische eingesetzt und die Versuchsreihen mit Fischen begonnen werden.

Die Untersuchungen mit Fischen erstreckten sich über insgesamt rund 16 Monate. Um ähnliche Bedingungen in beiden Becken zu gewährleisten wurde bei beiden Aalpopulationen auf gleiche Futterrationen und -zeiten geachtet.

In der Versuchsreihe 1 wurde vor allem die Langzeitstabilität des Denitrifikationsreaktors studiert und mögliche Auswirkungen auf die Fische beobachtet. Ausgehend von einer Startmenge von 20 kg PCL787 wurde der Reaktor bis zur Materialerschöpfung betrieben. In den beiden anschließenden Versuchsreihen wurden jeweils geringere Startmengen PCL in den Reaktor eingefüllt. Hierbei sollten die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe überprüft und das Betriebsverhalten bei Erschöpfung des Materials erkundet werden.

**Tab. 3-3: Aufteilung der Versuchsabschnitte, Schwerpunkte**

Vorversuche		Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2.a	Versuchsreihe 2.b
Versuchsdauer 100 d		Versuchsdauer 362 d	Versuchsdauer 84 d	Versuchsdauer 30 d
<b>20 kg PCL 787</b>			<b>2,5 kg PCL 787</b>	<b>2 kg PCL 787</b>
	<b>Einsetzen der Fische</b>	Versuchstag 0 bis 362	Versuchstag 398 bis 479	Versuchstag 482 bis 511
- Inbetriebnahme - Einfahrphase - Nitrifikations- +Denitrifikationsraten		-Wirkung der Denitrifikation -Langzeitstabilität	-Überprüfen der Erfahrungen -Gezielte Untersuchungen -Betriebliche Aspekte	-Betriebliche Aspekte

Herausragende Parameter für die Wasserqualität und für das Befinden der Fische waren die Ammonium- und die Nitritkonzentrationen. Sie wurden daher bei allen Versuchsreihen mit Fischen in regelmäßigen Zeitabständen erfasst. Während der Versuchsdauer wurden maximale Ammoniumkonzentrationen von 0,1 mg/L ( $\text{NH}_4^+$ + $\text{NH}_3$ )-N und Nitritkonzentrationen von 0,05 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N ermittelt.

Als weiterer relevanter Parameter wurden die Phosphatkonzentrationen erfasst.  $\text{PO}_4^{3-}$  gelangt über das Futter ins Wasser und wird als bakterieller Nährstoff sowohl

für die Nitrifikation als auch zur Denitrifikation benötigt. Da die Phosphatkonzentrationen über die Versuchsreihen hinweg jeweils kontinuierlich anstiegen, kann man davon ausgehen, dass dieser Parameter nicht zu einer Limitierung der biologischen Aktivität des Systems führte.

### 3.2.2 Einarbeitung der Reaktoren und Vorversuche

#### 3.2.2.1 Experimentelle Bestimmung des Fluidisierungspunkts

Die Bestimmung der Fluidisierungscharakteristik wurde mit beiden Denitrifikationsreaktoren durchgeführt. Der beobachtete Fluidisierungspunkt, erkennbar am Beginn des Anstiegs der Ausdehnung  $h/h_0$  im Diagramm (Abb. 3-12), liegt zwischen 20 und 40 m/h und liegt damit im Bereich des berechneten Werts von 32 m/h (Kap. 2.7.2). Wegen der inhomogenen Strömungsverteilung, bedingt durch die nicht optimale Verteilungskonstruktion, und zur Verhinderung des Anheftens von Biomasse-PCL-Aggregaten wurde der Arbeitspunkt aus Sicherheitsgründen auf eine Leerrohrgeschwindigkeit von ca. 60 m/h (0,015 m/s) eingestellt. Dies entspricht einer Ausdehnung des PCL-Festbetts ( $h/h_0$ ) von 1,1 bis 1,5 (s. Abb. 3-12).

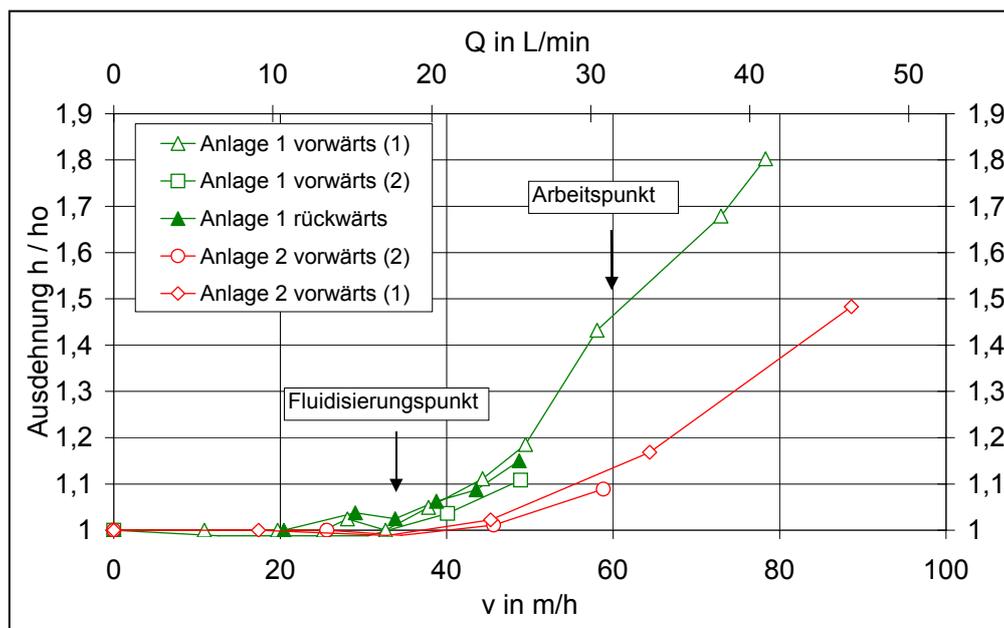


Abb. 3-12: Fluidisierungscharakteristik der beiden Denitrifikationsreaktoren

#### 3.2.2.2 Frischwasserverbrauch der beiden Anlagen

Die Zugabe von Frischwasser (abgesehen von der Zugabe nach der Beckenreinigung) in beide Laboraquakulturanlagen erfolgte automatisch über einen Frischwasseranschluss in den Pumpenvorlagebehälter des Nitrifikationsreaktors, um Verdunstungsverluste auszugleichen. Bei sinkendem Wasserstand in diesem Behälter öffnete sich ein Schwimmventil und Frischwasser floss zu. Die täglichen Verdunstungsverluste erreichten im Mittel 27 L/d. Sie lagen bei beiden Anlagen in der gleichen Größenordnung, da Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsverhältnisse ungefähr gleich

waren. Ein bis zweimal je Woche erfolgte eine weitere Frischwasserzugabe von ca. 4 L, jeweils nach dem Ablassen des Schlammes aus den Lamellenabscheidern. Dieser Vorgang wurde an den Lamellenabscheidern beider Anlagen gleichermaßen durchgeführt.

### 3.2.2.3 Einfahren der Nitrifikationsreaktoren

Nachdem die hydraulische Funktion der Anlagen sichergestellt war, konnte mit dem Einfahren der biologischen Systeme begonnen werden. In Tab. 3-4 ist die Einfahrphase der Nitrifikationsreaktoren chronologisch zusammengefasst. Die gleichzeitige Einarbeitung von Nitrifikations- und Denitrifikationsreaktoren (1. bis 19. d) führte nicht zum Erfolg – die Nitrifikation setzte nicht ein. Dafür waren im gesamten Kreislauf 1 hohe Biomassekonzentrationen zu beobachten, die eine starke Trübung verursachten. Vermutlich kam es zu einem aeroben Abbau des PCLs, das zugegebene  $\text{NH}_4^+$  wurde in die Biomasse der heterotrophen Bakterien eingebaut. Die langsamer wachsenden Nitrifikanten hatten so Selektionsnachteile. Daraufhin wurde der Denitrifikationsreaktor am 19. d vom Kreislauf abgekoppelt und separat im Batch betrieben. Daraufhin setzte die Nitritation ein, die Nitratation konnte erst nach einer Beimpfung mit einer Bakterien-Anreicherungskultur initiiert werden.

**Tab. 3-4: Dokumentation der Einfahrphase Nitrifikation**

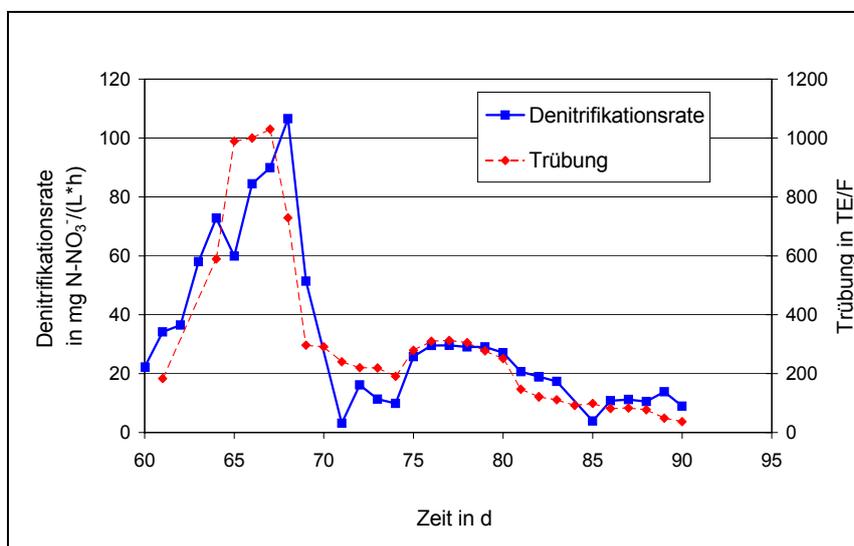
Zeit in d	Anlage 1 (mit Denitrifikation)	Anlage 2 (ohne Denitrifikation)
0 (Start)	Zugabe von 230 g $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (= 20 mg/L $\text{NH}_4^+$ -N und 27 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (= 3 mg/L $\text{PO}_4^{3-}$ -P) T = 23 C, pH-Wert = 8 Nitrifikations- und Denitrifikationsreaktoren als Fließbettreaktoren betrieben	
0-10	Abnahme von $\text{NH}_4^+$	
	Kein $\text{NO}_2^-$ und/oder $\text{NO}_3^-$ -Anstieg Hohe Biomassenproduktion in der gesamten Anlage, insbesondere im Denitrifikationsreaktor $\text{O}_2$ -Konzentration hier 2,5 mg/L → keine Denitrifikation (evtl. Einbau des $\text{NH}_4^+$ in Biomasse). $\text{PO}_4^{3-}$ verbraucht.	Anstieg der $\text{NO}_2^-$ -Konzentration Nitritation (s. 1.2) hat eingesetzt
10-19	Weiterhin starke Biomasseproduktion Keine Nitrifikation. Am 19. d Anlage außer Betrieb genommen, Wasser ausgetauscht → Anlage wieder in Betrieb genommen ohne Denitrifikationseinheit	Noch keine Nitratation
20-40	Nach 25 d setzte Nitritation ein → $\text{NO}_2^-$ -Konzentration stieg an, Kein $\text{NO}_3^-$ nachweisbar	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Zugabe → $\text{NO}_2^-$ Anstieg. Frischwasserdosierung zur Verdünnung, um $\text{NO}_2^-$ -Konzentration konstant zu halten. Nach 33 d noch kein $\text{NO}_3^-$ nachweisbar
20-40	Nach 34 d Beimpfen der Nitrifikationsreaktoren mit nitrifizierender Anreicherungskultur. $\text{NH}_4^+$ -Dosierung eingestellt, um $\text{NO}_2^-$ -Konzentration nicht weiter ansteigen zu lassen. Becken und Lamellenabscheider vom Kreislauf abgehängt, Erhöhung der Verweilzeit. Anlagen auf Festbettbetrieb umgestellt (Fließgeschwindigkeit im Reaktor liegt unterhalb der Fluidisierungsgeschwindigkeit). Nach 38 d Einsetzen Nitratation in beiden Anlagen.	
41-100	Nach 45 d $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentration bei 0 mg/L → Start der kontinuierlichen $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ -Dosierung. - Am 48.d umgestellt auf Fließbettbetrieb. Lamellenabscheider und Becken wieder an Kreislauf angeschlossen. Anlage 1: Stabilisierung der $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentrationen auf 0,5-0,6 mg/L $\text{NO}_3^-$ -N	

### 3.2.2.4 Einfahrphase der Denitrifikationsreaktoren und Versuche zur Ermittlung der maximalen Denitrifikationsrate ohne Fische

Nach der Abtrennung des Denitrifikationskreislaufs (Granulatabscheider + Fließbettreaktor, Wasservolumen ca. 142 L) wurde diskontinuierlich  $\text{KNO}_3$  in den Granulatabscheider zugegeben. Gleichzeitig erfolgte die Zugabe von Phosphat. Bereits nach einem Tag konnte eine Verminderung der Nitratkonzentration festgestellt werden, die allerdings mit einem Anstieg der Nitritkonzentration einherging. Zu diesem Zeitpunkt waren noch ca. 1-2 mg/L  $\text{O}_2$  im Denitrifikationskreislauf vorhanden. Am 25. Versuchstag war bei Abwesenheit von Sauerstoff kein Nitrit mehr nachweisbar.

Zwischen dem 19. und 25. d variierten die Denitrifikationsraten zwischen 4 und 17 mg/(L\*h), zwischen dem 25. und 42. Versuchstag waren sie bereits auf 20 bis 32 mg/(L\*h) angestiegen (Berechnung s. Kap. 2.9.1).

Im Kreislaufbetrieb (Batch) erhöht sich die Biomassenkonzentration. Um den Anforderungen der Praxis gerecht zu werden, wurde der Denitrifikationsreaktor nicht weiter als statisches Batchsystem betrieben, sondern ab dem 43. Versuchstag von Kreislauf- auf Durchlaufbetrieb umgestellt. In der zweiten Versuchsphase sollte der Denitrifikationsreaktor über längere Zeit auf gleichbleibende Substratkonzentration und auch sonst weitgehend gleiche Milieubedingungen eingestellt werden. In diesem Durchlaufsystem, (Chemostatbetrieb) wird einer wachsenden Biomasse kontinuierlich Nährlösung zugeführt und in gleichem Maße Medium (mit Biomasse) abgeführt. Anzustreben ist ein Fließgleichgewicht, bei dem die Wachstumsrate der Biomasse und die Verdünnungsrate gleich sind. Die Auswaschverluste entsprechen dem Bakterienzuwachs, d.h. die Änderung ist 0 und die Biomassenkonzentration bleibt konstant (Schlegel, 1981).

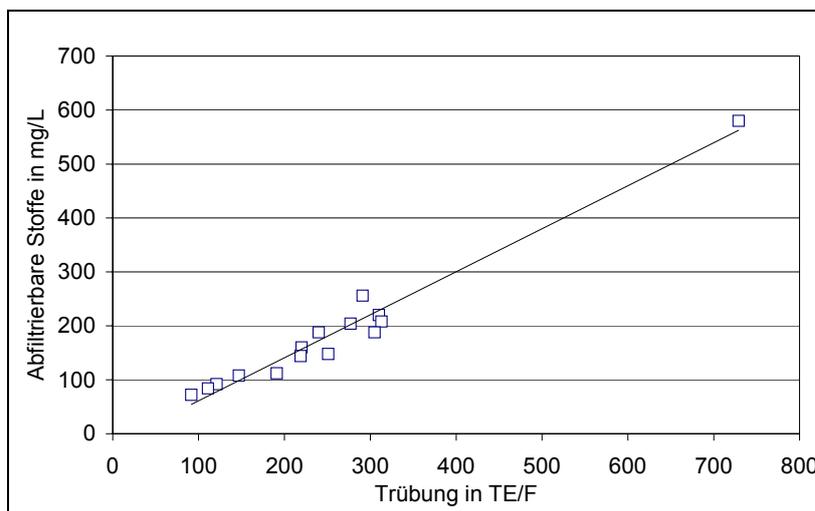


**Abb. 3-13: Verlauf Denitrifikationsrate und Trübung in der Einfahrphase**

In der Anfangsphase des Durchlaufbetriebes kam es immer wieder zu Nitritbildung im System. Dieser Effekt wurde begünstigt durch ein sporadisches Ansteigen der Sauerstoffkonzentration. Mit dem Einsatz eines Schwimmdeckel aus Polystyrol auf der Wasseroberfläche des Granulatabscheiders konnte diesem Effekt entgegen gewirkt werden. Ab dem 60. Versuchstag verlief die Denitrifikation ohne nennenswerte Störungen.

Ab dem 60. bis zum 100. Versuchstag wurden die  $\text{N-NO}_3^-$ -Zu- und Ablaufkonzentrationen zum Reaktor sowie der Volumenstrom bestimmt. Die daraus berechneten Denitrifikationsraten (nach Kap. 2.9.2) unterlagen starken Schwankungen mit Spitzenwerten von über  $100 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  (s. Abb. 3-13). Zwischen dem 70. und 72. Versuchstag fiel die Denitrifikationsrate dann auf nahezu  $0 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  ab und stieg in den verbleibenden Versuchstagen nur noch auf Werte von max.  $30 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ . Der Grund für diese rapide Abnahme konnte nicht geklärt werden. Um jedoch eine mögliche Ursache, die hohen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Zulauf, auszuschließen, wurde im weiteren Verlauf der Einfahrphase der Sauerstoff im Zulauf zur Denitrifikationseinheit mit Natriumsulfit umgesetzt. Dennoch blieben die Denitrifikationsraten relativ niedrig im Vergleich zu den Werten davor.

Als Maß für die Biomasse im Ablauf der Denitrifikationsstufe wurde Trübung und Abfiltrierbare Stoffe (AFS) bestimmt. Es war festzustellen, dass Trübung und AFS während der gesamten Versuchsdauer miteinander korrelierten (s. Abb. 3-14). Auch Denitrifikationsrate und Trübung zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf (s. Abb. 3-13). Hohe Trübungswerte, hohe Biomassenkonzentration, und hohe Denitrifikationsraten stehen also vermutlich in einem kausalen Zusammenhang.

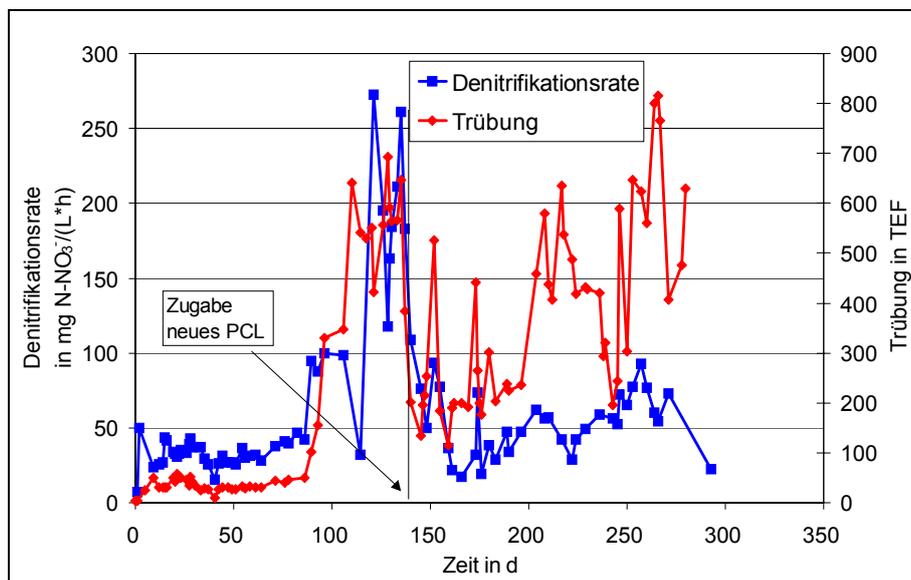


**Abb. 3-14: Korrelation Trübung - abfiltrierbare Stoffe (Einfahrphase, zweite Versuchsphase)**

Ein zweiter Denitrifikationsreaktor (DNR 2) mit gleichen Dimensionen, der unabhängig von den Wasserkreisläufen der beiden Fischbecken betrieben wurde, diente ebenfalls der Simulation der Einfahrphase und damit einer Absicherung der Ergebnisse des ersten Versuchs, jedoch sollten hierbei zusätzlich die maximalen Denitrifikationsraten ermittelt werden. Weiterhin wurden Versuche zur Nachreinigung mit einem Mikrosieb durchgeführt. Im Gegensatz zum ersten Versuch wurde von Beginn an nitrathaltiges Wasser zum Reaktor zudosiert (Zulaufkonzentrationen:  $100 \dots 960 \text{ mg}/\text{L NO}_3^-$ -N,  $3 \dots 15 \text{ mg}/\text{L PO}_4^{3-}$ -P,  $Q = 0,8 \dots 5,2 \text{ L}/\text{h}$ ).

Auch hier ergaben sich große Schwankungen der Denitrifikationsraten (s. Abb. 3-15). Bis zum Zeitpunkt 150 d liefen Trübung und Denitrifikationsrate ebenfalls parallel. Da das PCL danach erschöpft war, musste neues PCL zugegeben werden. Danach konnten trotz weiterhin hoher Trübung keine ähnlich hohen Denitrifikations-

raten mehr beobachtet werden. Die Gründe hierfür konnten bisher nicht geklärt werden. Zum PCL-Verbrauch siehe 3.2.6.2.



**Abb. 3-15: Verlauf Denitrifikationsrate und Trübung in DNR 2 (ohne Fische)**

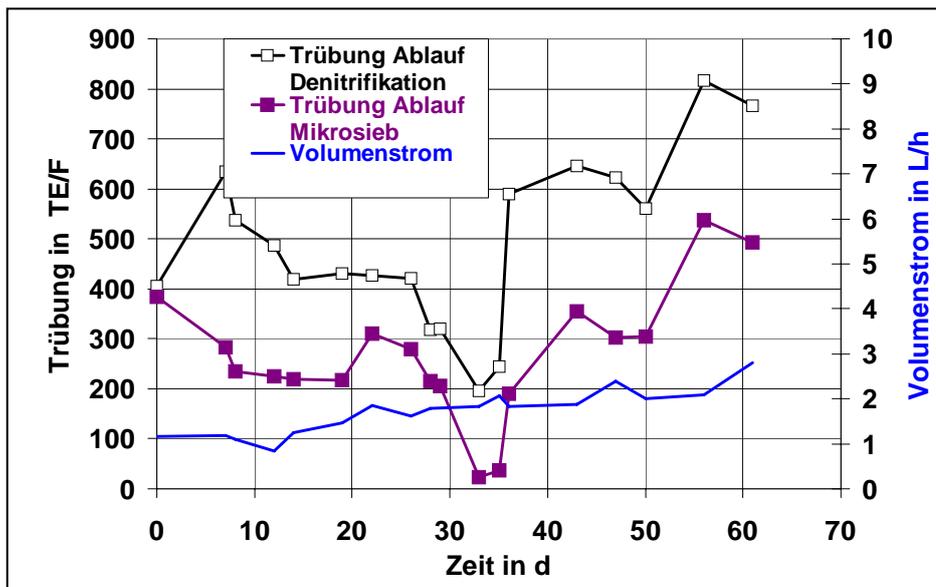
### 3.2.2.5 Einsatz eines Mikrosiebs zur Verbesserung der Ablaufqualität des Denitrifikationsreaktors

Um zu erkunden, wie die hohen Biomassekonzentrationen und Trübungswerte im Denitrifikationsreaktor möglicherweise vermindert werden könnten, wurde Versuche mit dem Ablauf des Denitrifikationsreaktors durchgeführt.

So wurde kurzzeitig ein Sandfilter betrieben und mit dem Ablauf des Denitrifikationsreaktors aus Kreislauf 1 beaufschlagt. Das Biomassenwachstum war jedoch so stark, dass das Filterbett bereits nach 3 Tagen zugewachsen war.

Weiterhin wurde ein in der Aquakultur übliches, sogenanntes „Trommelfilter“ (=Mikrosieb) eingesetzt. Zunächst wurden Vorversuche zur Wahl der Siebmaschenweite des Mikrosiebgewebes durchgeführt. Hier musste die Maschenweite extrem klein gewählt werden (18 µm), um überhaupt eine Reinigungsleistung zu erzielen. Der Erfolg war der Nachreinigung war jedoch gering, zumal der Volumenstrom sehr klein war (Abb. 3-16). Auch hier war ein schneller Bewuchs mit Biofilm festzustellen, der zum häufigen Rückspülen des Mikrosiebs führte.

Bei der Planung der Pilot-Anlage für die Aalfarm beim Projektpartner in Voldagsen wurde demnach vom Einbau einer gesonderten Nachreinigungseinheit für die Denitrifikation abgesehen. Aufgrund der hier beschriebenen Versuche und die große zu erwartende Verdünnung konnte in der Aalfarm eine Beeinträchtigung der Wasserqualität ausgeschlossen werden.



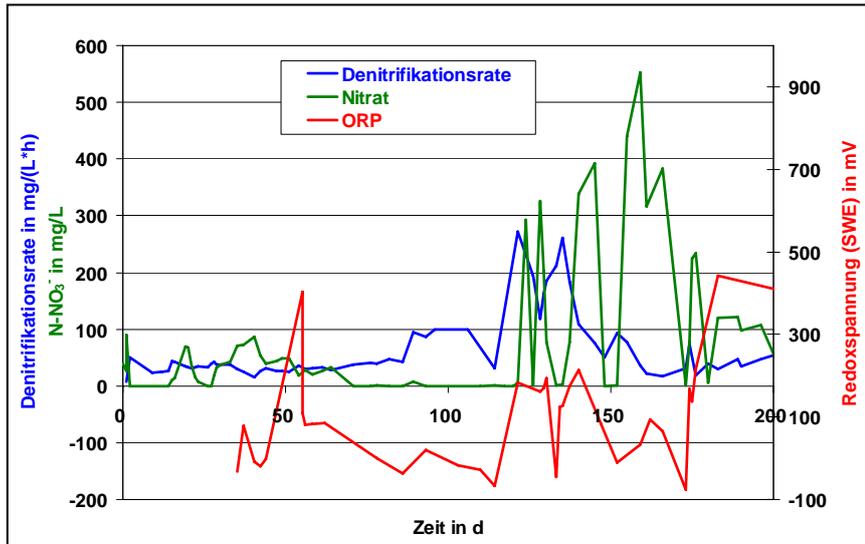
**Abb. 3-16: Wirkung eines Mikrosiebs mit einer Maschenweite von 18  $\mu\text{m}$  auf die Ablaufqualität des DNR2.**

### 3.2.2.6 Einsatz einer Redoxelektrode für die Überwachung der Denitrifikationsaktivität

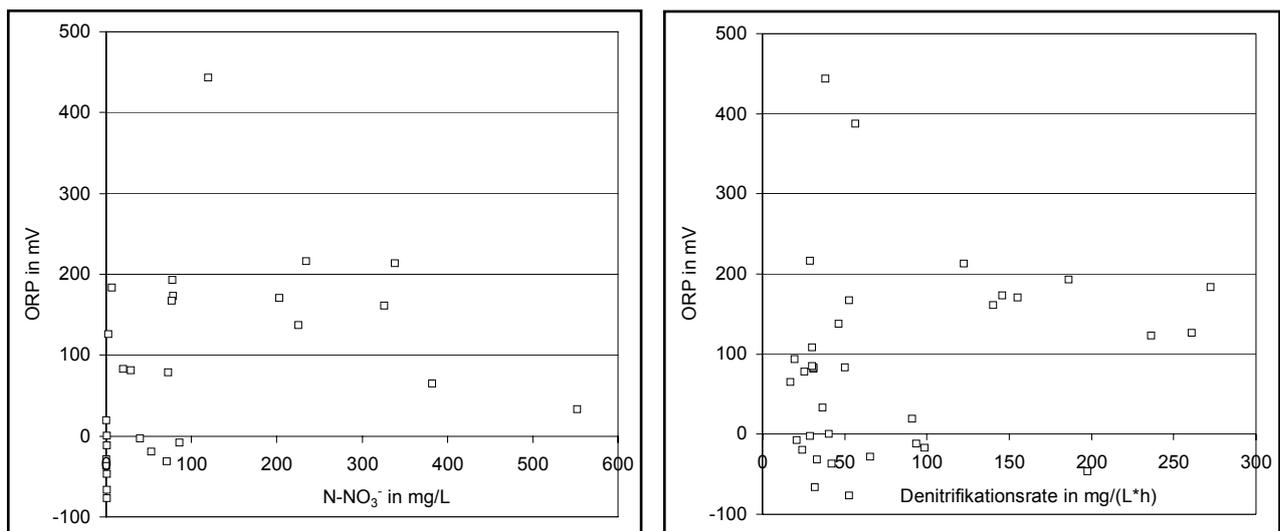
Obwohl die hier untersuchte Technologie eines Fließbettes mit PCL eine Einfachtechnologie ist und unter bestimmten Randbedingungen auch ohne Regelung funktioniert, lässt eine Optimierung des Prozesses deutliche Vorteile erwarten (s. Abb. 1-10, Kap. 1.7). Aus diesem Grunde wurde der Frage nachgegangen, ob für die Steuerung der Denitrifikation das Signal einer Redoxelektrode in Frage käme, wie es teilweise bereits zur Steuerung der „simultanen Denitrifikation“ von Kläranlagen eingesetzt wird. Da bisher nur relativ teure, unhandlich große Nitratsonden auf dem Markt zu finden sind, die meist auch nicht den in der Aalfarm vorhandenen Konzentrationsbereich abdecken, wäre eine Redoxelektrode eine preiswerte Alternative zur Messung der Nitratkonzentrationen. Vereinfacht ausgedrückt zeigt ein hohes Redoxpotential<sup>9</sup> das Vorhandensein von  $\text{O}_2$  ( $> 400 \text{ mV}$ ) oder Nitrat an, während ein niedriges Potential ( $-100 \dots - 400 \text{ mV}$ ) bei anaeroben Bedingungen auftritt.

Die erzielten Ergebnisse waren jedoch nicht eindeutig. Es lässt sich zwar eine Parallelität zwischen Ansteigen und Abfallen von Redoxpotentialen und Nitratkonzentrationen im Reaktor erkennen (s. Abb. 3-17). Jedoch lässt sich eine direkte Korrelation nicht nachweisen (Abb. 3-18). Wahrscheinlich waren noch weitere, hier nicht betrachtete Faktoren vorhanden, die das Redoxpotential beeinflussten. Obwohl dieser Parameter zum Teil bei einigen Verfahren der Denitrifikation in der Abwasserbehandlung eingesetzt wird, ist er hier nicht direkt anwendbar.

<sup>9</sup> Redoxpotentiale  $E_h$  oder ORP (Oxydo-Reduktion-Potential) sind auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SWE) bezogen mit  $E_h = E + E_{\text{bez}}$  mit  $E$  = Messwert,  $E_{\text{bez}}$  = Standardspannung des Bezugssystems = 203,4 mV



**Abb. 3-17: Redoxpotentiale, Denitrifikationsraten und Nitratkonzentrationen im Denitrifikationsreaktor 2**

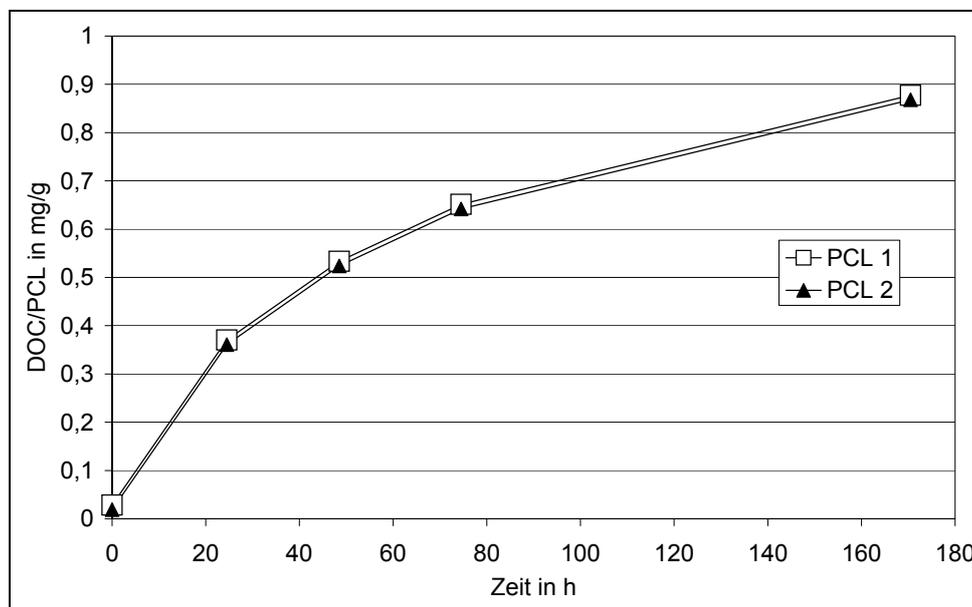


**Abb. 3-18: Korrelation zwischen Redoxpotentialen, Denitrifikationsraten und Nitratkonzentrationen im Denitrifikationsreaktor 2**

### 3.2.2.7 Eluatversuch mit PCL

Um der Frage nachzugehen, ob aus dem biologisch abbaubaren Polymer PCL organische Substanzen heraus gelöst werden, wurden 10 g PCL-Granulat in 100 mL H<sub>2</sub>O gegeben, kurz aufgeschüttelt, abdekantiert und der DOC gemessen. Nach 24 h wurde der Überstand abdekantiert, der DOC im Überstand gemessen und wieder auf 100 mL aufgefüllt. Dies wurde noch mehrmals wiederholt. Abb. 3-19 zeigt die Summation dieser Werte. Bei diesem Vorversuch zeigte sich, dass in den ersten 7 d ca. 0,9 mg/g DOC/PCL eluiert wurden, was bei 20 kg PCL und 2020 L Beckenvolumen einem DOC von bis zu 9 mg/L entspräche. Dies bedeutet, dass man bei einer Neu-

befüllung eines Denitrifikationsreaktors mit PCL kurzzeitig mit einer Erhöhung des DOC zu rechnen hat. Welche Substanzen dabei herausgelöst werden, konnte im Rahmen dieses Projektes nicht geklärt werden. Da nach Informationen des Herstellers keine Zusatzstoffe (wie Weichmacher etc.) beigemischt werden, sind vermutlich Mono- und Oligomere aus der Produktion des PCLs für die DOC-Erhöhung verantwortlich.



**Abb. 3-19: Eluatversuch mit PCL787**

### 3.2.3 Einsetzen der Fische

Nach der 100 d dauernden Einfahr- und Versuchsphase ohne Fische, hatte sich der Nitrifikationsprozess stabilisiert. Auch bei der Denitrifikation konnten zufriedenstellende Abbauleistungen ermittelt werden. Eine ursprünglich in Betracht gezogene Biomassenentfernung, wurde aufgrund der zufriedenstellenden Abscheidewirkung des Lamellenabscheiders vorerst als nicht notwendig erachtet. Beide Anlagen wurden am Ende dieses Versuchszeitraumes mit einer Ammoniumfracht von 12,5 g je Tag beaufschlagt, in Anlehnung an reale Verhältnisse (Fischbesatz von ca. 20 kg). Die Entfernung dieser Ammoniummenge entsprach einer Nitrifikationsrate  $r_{NFV}$  von ca. 17 mg/(L\*h). In den beiden Fischbecken der Anlage 1 und der Anlage 2 wurden bei stabilem Betrieb im Mittel 0,5 mg/L  $\text{NH}_4^+$ -N und 0,15 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N (Becken 1) bzw. 0,35 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N (Becken 2) gemessen.

Nachdem am Ende der Einfahrphase die Ammonium- und Nitritkonzentrationen bei Zudosierung von  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  zuverlässig in einem für Fische zuträglichen Konzentrationsbereich lagen, wurden die Aale eingesetzt (Fischbecken 1: 17,6 kg; Fischbecken 2: 17,5 kg; s. Kap. 2.5.12). Sie wurden beim Projektpartner, der Aalfarm Domäne Voldagsen, 3 d vor dem Transport den Fischbecken entnommen und dann nicht mehr gefüttert, um den Transportstress möglichst gering zu halten. Zudem erfolgte vorsorglich eine Parasitenbehandlung.

Vor Versuchsbeginn wurde in beiden Anlagen das Wasser ausgetauscht, um die in der ersten Versuchsphase ohne Fische erreichten Nitratkonzentrationen zu sen-

ken. Das Wasser wurde belüftet und erwärmt. Die relevanten Wasserparameter zu Beginn der Versuche finden sich in Tab. 3-5.

**Tab. 3-5: Relevante Wasserparameter vor dem Einsetzen der Fische**

	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	Temperatur	pH-Wert
	in mg/L	in mg/L	in mg/L	in mg/L	in °C	
Fischbecken 1	1,35	0,20	19	0,82	24,5	8,08
Fischbecken 2	1,52	0,22	19	0,25	24,2	8,00

In der ersten Woche wurde nur wenig Futter zugegeben, da erfahrungsgemäß die Futteraufnahme bei Fischen nach Stresssituationen vermindert ist. Um eine starke Wasserverunreinigung durch nicht verwertetes Futter zu vermeiden, wurde die Futtermenge dem Bedarf der Fische angepasst. Die erste Fütterung begann einen Tag nach dem Einsetzen der Fische mit einer Futtermenge von 0,25% der Fischmasse. Nach einer Woche wurde die tägliche Futtermenge auf 0,85% der Körpermasse gesteigert.

Ab dem 52. Versuchstag wurde die Fütterungsrate je Becken konstant bei 210 g/d gehalten, da die hiermit die Grenze der Leistungsfähigkeit der Nitrifikationsanlage erreicht war (s. Kap. 2.5.12). Daneben konnte so die Trübung in beiden Fischbecken in Grenzen gehalten werden, denn durch die relativ hohe hydraulische Verweilzeit wurde der Schlamm nicht schnell genug abtransportiert, was zu einer Eintrübung des Wassers führte.

### 3.2.4 Versuchsreihe 1

#### 3.2.4.1 Allgemeines

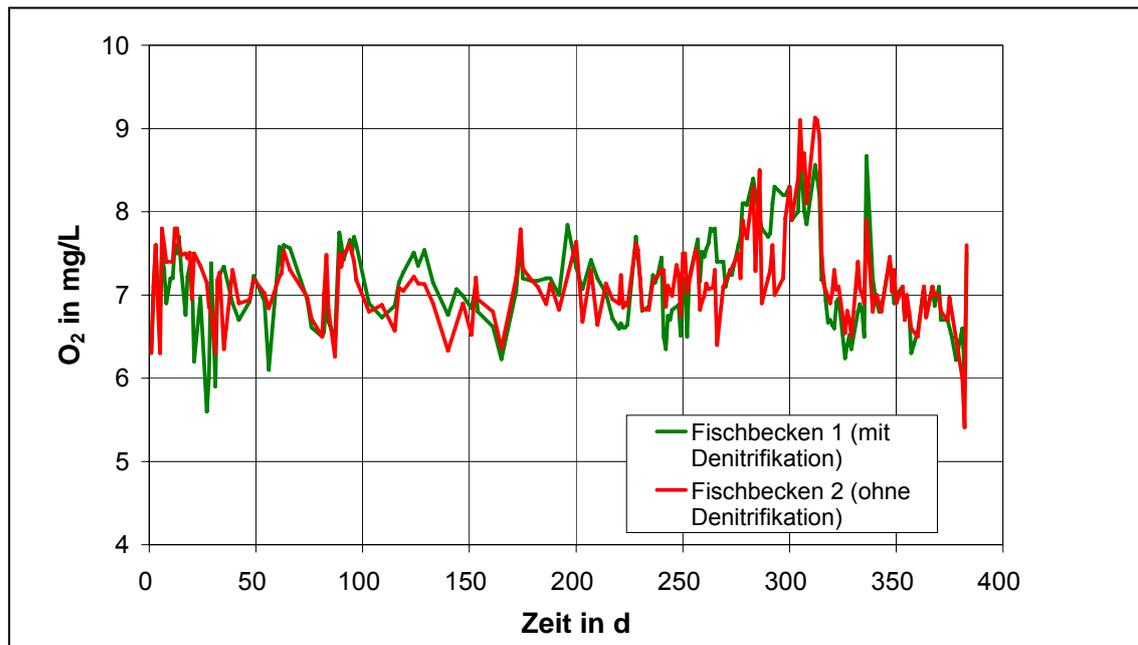
Zur Beurteilung der Wasserqualität und zum Vergleich der beiden Laboranlagen mit und ohne Denitrifikation wurden chemische Analysen und die Bestimmung von pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur, Sauerstoffkonzentrationen und Volumenströmen (s. Kap. 3.2) durchgeführt. Auf die wichtigsten Parameter wird in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen.

#### 3.2.4.2 Sauerstoffkonzentrationen

Die Sauerstoffkonzentrationen waren in beiden Fischbecken in der gleichen Größenordnung ( $7,1 \pm 0,56$  mg/L bzw.  $7,2 \pm 0,53$  mg/L) und die Fische immer ausreichend mit Sauerstoff (Abb. 3-20). Die Belüftungskerzen mussten nur einmal während des Versuches gereinigt werden. Nachteil der direkten Belüftung war die starke Turbulenz in den Fischbecken.

#### 3.2.4.3 Sauerstoffzehrung im Denitrifikationsreaktor

Bei einer einmaligen Messung der Sauerstoffzehrung im Denitrifikationsreaktor wurde eine Sauerstoffzehrungsrate  $r_{\text{O}_2\text{DV}}$  - bezogen auf das Schüttvolumen - von ca. 20 mg/(L·h)  $\text{O}_2$  ermittelt (Gl. (37), Kap. 2.10). Dieser Wert ist, da nur einmalig bestimmt, nur zur Abschätzung einer Größenordnung zu werten.

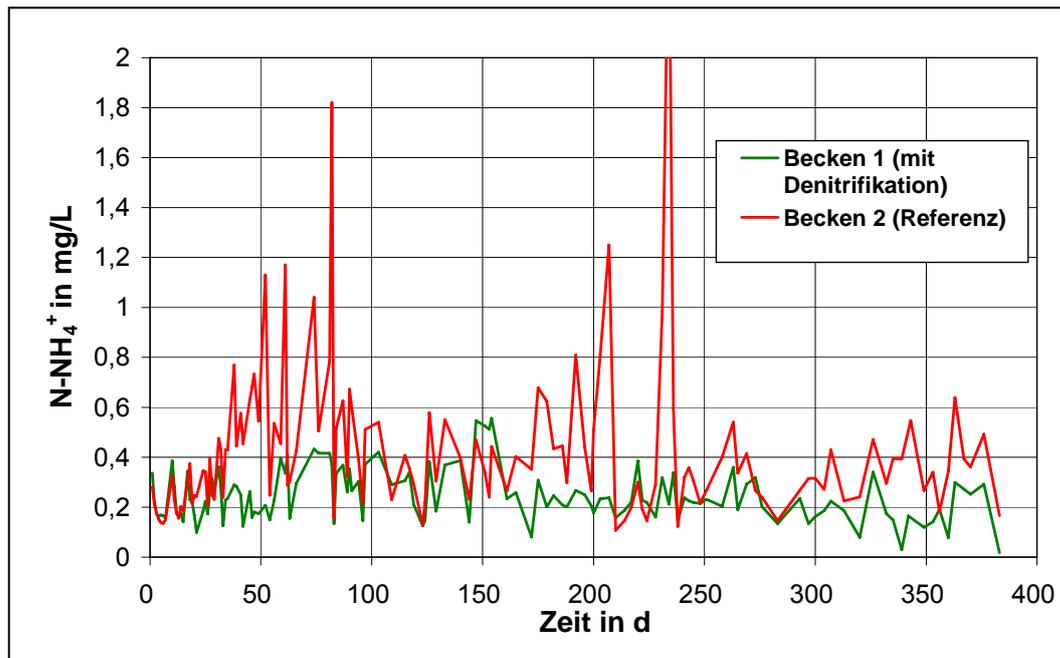


**Abb. 3-20: Sauerstoffkonzentrationen in den Fischbecken**

#### 3.2.4.4 Ammoniumkonzentration

Beim Vergleich der beiden Laboraquakulturanlagen wurde deutlich, dass die Schwankungsbreite der Ammoniumkonzentrationen in Becken 1 (0,1...0,6 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) deutlich kleiner war als in Becken 2 (0,1...2,7 mg/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N). Die daraus resultierende Vermutung, dass die Denitrifikationseinheit die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N-Konzentrationen zusätzlich verminderte, wurde durch Messungen des Zu- und Ablaufs des Denitrifikationsreaktors bestätigt.

Insgesamt waren die Nitrifikationsreaktoren jedoch gut „eingestellt“, denn – abgesehen von einigen „Peaks“ – lagen die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N-Konzentrationen unter 1 mg/L. Diese Peaks in Becken 2 entstanden zum einen durch die Erhöhung der Futtermenge, auf die das Nitrifikationssystem erst mit einer Zeitverzögerung reagierte, und zum anderen durch das Absinken des pH-Wertes. Punktuelle Probleme ergaben sich auch bei Pumpenausfällen.



**Abb. 3-21: Vergleich der Ammoniumkonzentrationen in den beiden Fischbecken.**

### 3.2.4.5 Nitrat

Bereits in der ersten Phase des Versuchs 1 zeigten sich deutliche Auswirkungen des in Anlage 1 installierten Denitrifikationsfließbettes mit PCL-Granulat auf die Nitratkonzentrationen in Fischbecken 1 im Vergleich zum Fischbecken 2 ohne Denitrifikationseinheit (Abb. 3-22).

Die  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentrationen in Becken 1 bewegten sich nach einer leichten Abnahme zu Beginn in einem Bereich zwischen 2 und 12 mg/L und blieben damit relativ konstant. Am 17. Tag wurde eine Zunahme der Nitratkonzentrationen gemessen. Da gleichzeitig ein Anstieg der Sauerstoffkonzentrationen im Denitrifikationsreaktor beobachtet wurde, liegt die Vermutung nahe, dass dies die Ursache für die Beeinträchtigung der Denitrifikationsleistung war.

In Becken 2 ist ein linearer Anstieg der Nitratkonzentrationen zu erkennen. Die Änderungen der Steigungen sind direkte Folgen von Erhöhungen der Futtermenge. Die Stagnation bzw. die Abnahme der Nitratkonzentration an drei Stellen des Kurvenverlaufes sind durch Frischwasserzugaben und eine Futterpause aufgrund einer Wägung der Fische zu erklären.

Um den Sauerstoffeintrag in den Denitrifikationsreaktor zu vermindern wurde der Zulaufstrom aus dem Nitrifikationsreaktor auf ca. 1 L/min verringert, denn im Ablauf des Nitrifikationsreaktors wurden noch Sauerstoffkonzentrationen zwischen 5,5 und 6,5 mg/L gemessen. Durch die Vermischung mit dem sauerstofffreien Rezirkulationsstrom und  $Q_{\text{DN}}(\text{rez}):Q_{\text{DN}}(\text{zu})$  von 30:1, konnte damit die Sauerstoffkonzentration im Zulauf zur Denitrifikation auf ca. 0,2 mg/L eingestellt werden. Bis zum 40. Versuchstag wurde dieser  $\text{O}_2$ -Eintrag vom Denitrifikationssystem problemlos verkräftet. Nach dem 40. Versuchstag sollte die Belastbarkeit des Systems durch Erhöhung des Verhältnisses  $Q_{\text{DN}}(\text{rez}):Q_{\text{DN}}(\text{zu})$  auf 30:3 geprüft werden. Dies hatte eine Steigerung der  $\text{O}_2$ -Konzentration im Zulauf des Denitrifikationsreaktors auf 0,5 mg/L zur Folge.

Dennoch blieben die  $O_2$ -Konzentrationen im Ablauf bei 0 mg/L  $O_2$  und die  $NO_3^-$ -N Konzentration im Becken verringerten sich weiter auf 2,5 mg/L.

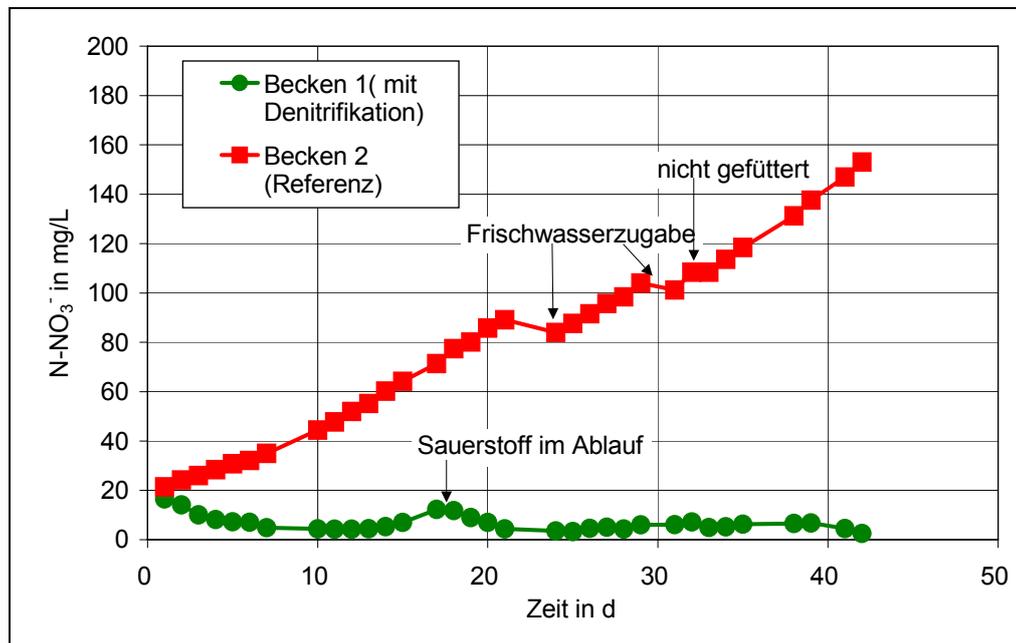


Abb. 3-22: Nitratkonzentrationen in Fischbecken 1 und Fischbecken 2, zu Beginn des Versuchs

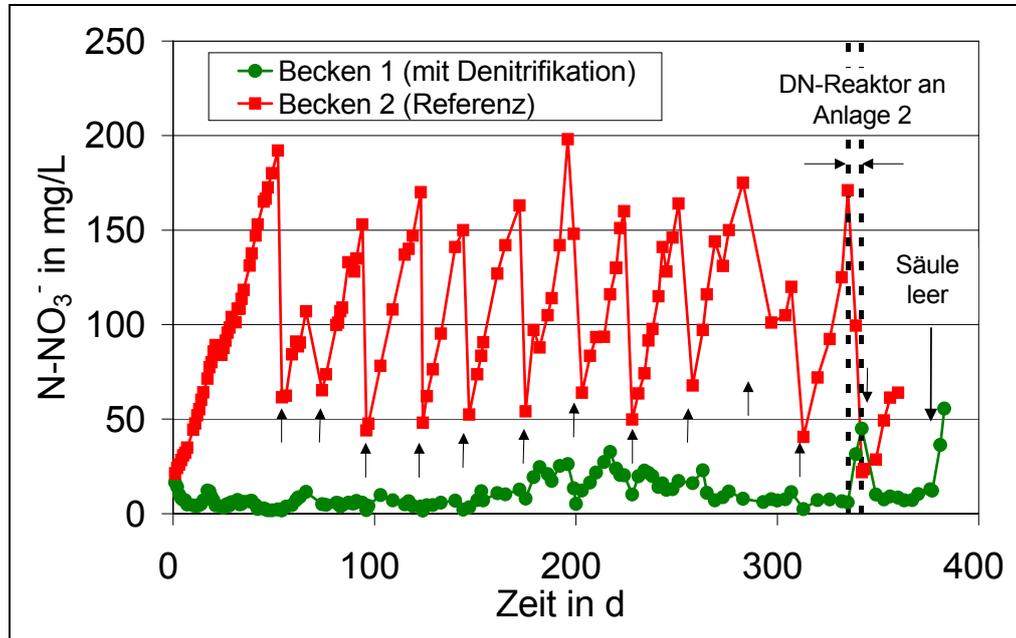
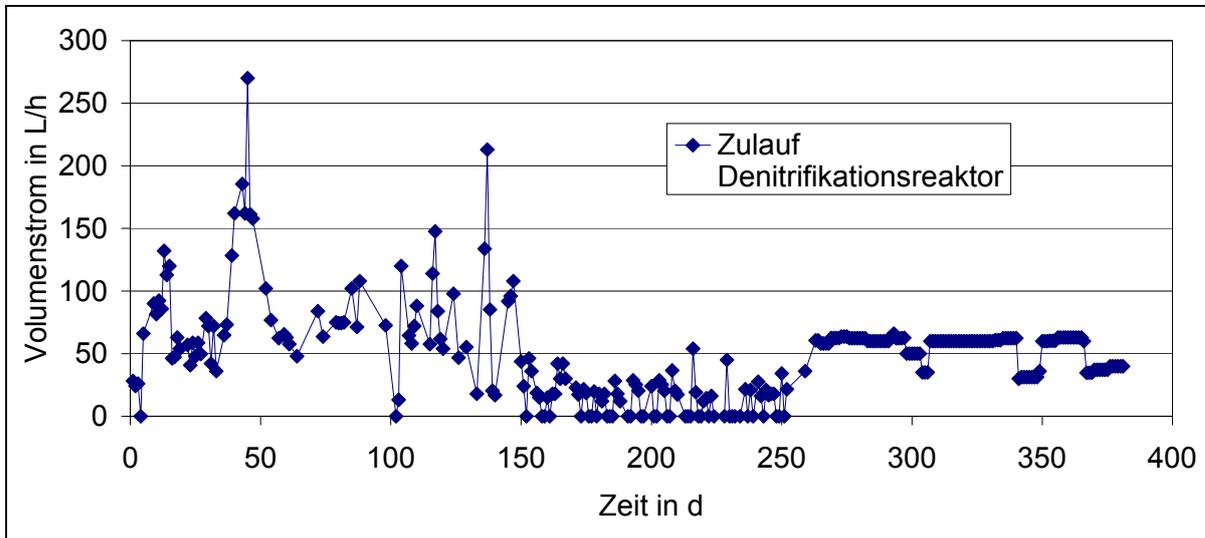


Abb. 3-23: Versuch 1 - Nitratkonzentrationen in Becken 1 und 2 (Pfeile = Frischwasserzugabe zu beiden Becken)

Die Reproduzierbarkeit dieser Ergebnisse zeigte sich in den folgenden Versuchsphasen (Abb. 3-23). Während in Fischbecken 1 die Nitratkonzentrationen nahezu konstant blieben, kam es in Becken 2 zu starken Änderungen: In Intervallen stiegen

die Nitratkonzentrationen stetig an, bevor sie - jeweils am Ende der Versuchsphase - durch Frischwasserzugabe und Beckenreinigung wieder verdünnt wurden (Pfeile).

Die jeweiligen Steigungen der Nitratkonzentrationen dienen zur Abschätzung der Denitrifikationsraten (s. Kap. 3.2.4.6).



**Abb. 3-24: Zulaufstrom "Denitrifikation"**

Zwischenzeitlich kam es jedoch zu verfahrenstechnisch bedingten Schwankungen. Während den ersten 150 Tagen wurden dem Denitrifikationsreaktor zwischen 50 und 200 L/h Wasser zugeführt. Anschließend sollte dieser Zulaufstrom verringert werden. Es war jedoch nicht möglich saugseitig der Zirkulationspumpe für die Denitrifikation einen konstanten Zulaufstrom einzustellen, er sank über Nacht immer wieder auf nahezu 0 L/h ab (Abb. 3-24). Hierdurch erhöhten sich auch die Nitratkonzentrationen etwas. Erst der Einbau einer weiteren Pumpe brachte die gewünschte Verbesserung (s. Abb. 3-25). Eine Membran-Dosierpumpe (Gamma L, Prominent, Heidelberg), zwischen "Granulatabscheider Nitrifikation" und Zulauf "Denitrifikationsreaktor" erlaubte von nun an eine konstante Einstellung des Zulaufstroms zur Denitrifikation (260. d, Abb. 3-24).

Mit der neuen Dosierpumpe konnten die Zulaufströme  $Q_{DN}(zu)$  ab dem 263. Versuchstag auf ca. 60 L/h eingestellt und somit die Nitratkonzentration stabilisiert werden.

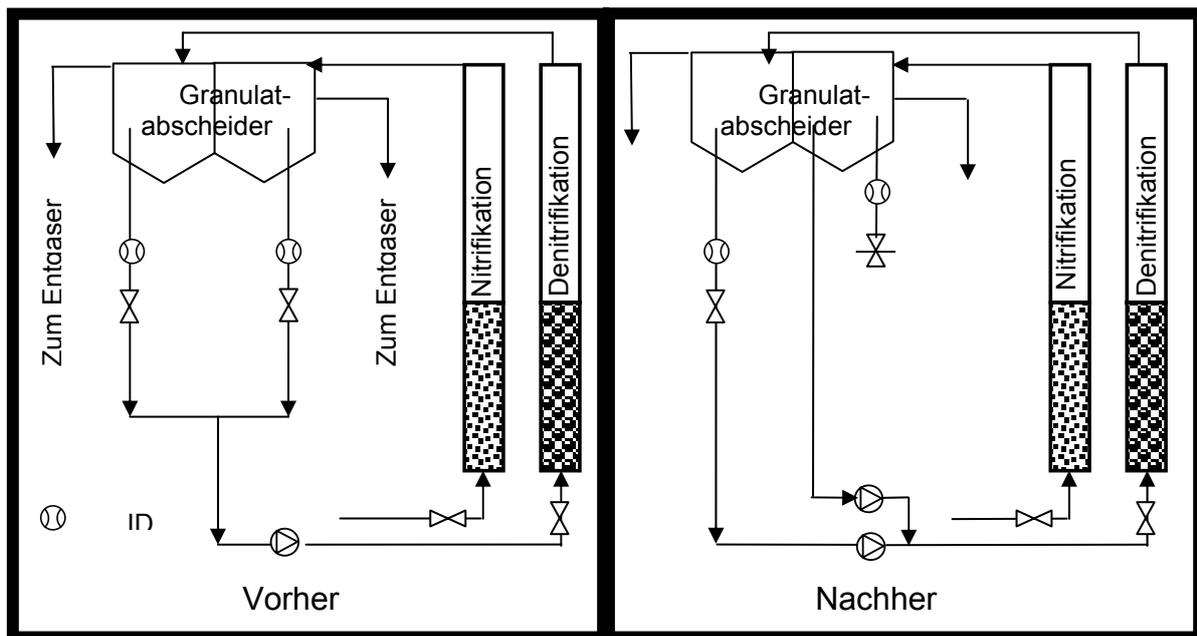


Abb. 3-25: Umbau der Anlage 1: Einbau einer Dosierpumpe

### 3.2.4.6 Denitrifikationsraten - Nitratproduktionsraten

Da die von den Fischen in das Wasser eingetragenen Stickstoffmengen zunächst kleiner waren, als die durch Denitrifikation entfernte Nitratfracht, stellte sich bei Anlage 1 schnell ein quasistationärer Zustand mit sehr niedrigen Nitratkonzentrationen im Ablauf des DNR ein (s. 2.9.3). Diese Nitrat-Limitierung gewährleistet zwar einen sehr stabilen Zustand des Systems (konstant niedrige Nitratkonzentrationen), jedoch können damit prinzipiell keine optimalen Denitrifikationsraten erzielt werden. Die Denitrifikationsrate ist vielmehr auf die N-Eintragsrate der Fische  $r_{FV}$  begrenzt (Kap. 2.9.3, Gl. (34), (35)).

Die N- Eintragsrate der Fische lässt sich anhand der Steigungen der Nitratkonzentrationen beim Betrieb ohne Denitrifikation ermitteln (s. Tab. 3-6, Tab. 3-7). Die auf das Reaktor-Festbettvolumen bezogene Denitrifikationsrate (= N- Eintragsrate  $r_{FV}$ ) variierte danach zwischen 12 und 21 mg/(L·h)  $\text{NO}_3^-$ -N. Interessant ist die gute Übereinstimmung des Mittelwerts der daraus ermittelten  $\text{NO}_3^-$ -N Frachten mit dem nach Gl. (15) aus dem Futtereintrag berechneten Wert. Hierbei wurden die Werte erst ab dem 56. Versuchstag herangezogen, da von diesem Zeitpunkt an die Fütterungsrate konstant gehalten wurde.

**Tab. 3-6: N-Produktionsraten in Becken 2 (B2), aus Steigungen der Nitratkonzentrationen ermittelt, (Gesamtvolumen: 2020 L)**

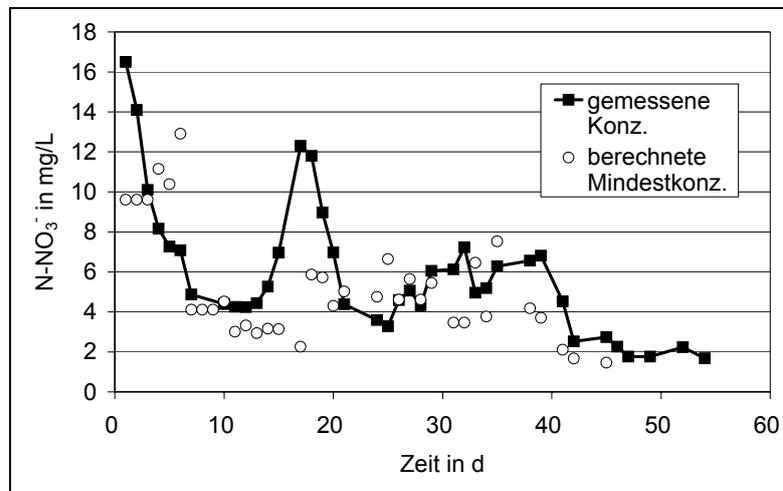
Versuchstage	Steigung B2	Fracht NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Zeit- raum	Gesamt N im Zeitraum	Fracht F NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-Produk- tionsrate r <sub>FV</sub>
d	(mg/(L*d))	g/d	d	g	mg/h	mg/(L*h)
1...54	3,2	6,5	53	344,7	271,0	9,6
56...66	4,0	8,1	12	97,4	338,4	12,0
74...94	4,2	8,5	28	239,2	356,0	12,6
96...123	4,6	9,3	29	270,6	388,9	13,8
124...144	5,3	10,6	21	222,7	441,9	15,7
147...172	4,5	9,2	28	256,2	381,3	13,5
175...199	5,8	11,8	27	318,5	491,5	17,4
200...227	4,3	8,8	28	245,5	365,3	13,0
228...255	5,0	10,2	28	284,5	423,4	15,0
256...269	7,0	14,1	14	197,4	587,5	20,8
273...285	4,3	8,6	16	137,4	357,7	12,7
312...346	5,4	11,0	61	669,1	457,0	16,2
347...378	4,6	9,2	32	294,8	383,8	13,6
Gewogener Mittelwert (56...378 d)		<b>10,0</b>			415,8	<b>14,7</b>
Theoretischer Wert für 210 g Futter (nach Gl. (15)):		<b>10,3</b>			428,4	<b>15,2</b>

**Tab. 3-7: N-Produktionsraten in Becken 1 (B1), aus Steigungen der Nitratkonzentrationen ermittelt, (Gesamtvolumen: 2020 L)**

Versuchstage	Steigung B1	Fracht NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Zeit- raum	Gesamt N im Zeitraum	Fracht F NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	N-Produk- tionsrate r <sub>FV</sub>
d	(mg/(L*d))	g/d	d	g	mg/h	mg/(L*h)
335...342	5,6	11,3	7,0	79,4	472,5	16,8
377...383	7,1	14,3	6,0	85,6	594,3	21,1
391...409	5,0	10,1	18,0	181,0	419,1	14,9
430...446	4,2	8,4	16,0	134,3	349,7	12,4
474...495	5,7	11,5	21,0	241,4	478,9	17,0
Gewogener Mittelwert (335...495 d)		<b>10,6</b>			442,2	<b>15,7</b>
Theoretischer Wert für 210 g Futter (nach Gl. (15)):		<b>10,3</b>			428,4	<b>15,2</b>

Für das Beispiel in Abb. 3-26 kann bei einer Fracht von 271 mg/h NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N und einer Gesamt-Oberfläche von PCL (zu Beginn) von 27,6 m<sup>2</sup> die Denitrifikationsrate nach Gl. (35) zu 9,6 mg/(m<sup>2</sup>·h) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N abgeschätzt werden. Der Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den nach Gl. (33) (Kap. 2.9.3) berechneten minimalen Nitratkonzentrationen (bei Nitratlimitierung) zeigt in weiten Bereichen eine recht gute Übereinstimmung. Die auffallende Abweichung um den 17. Tag korrespondiert

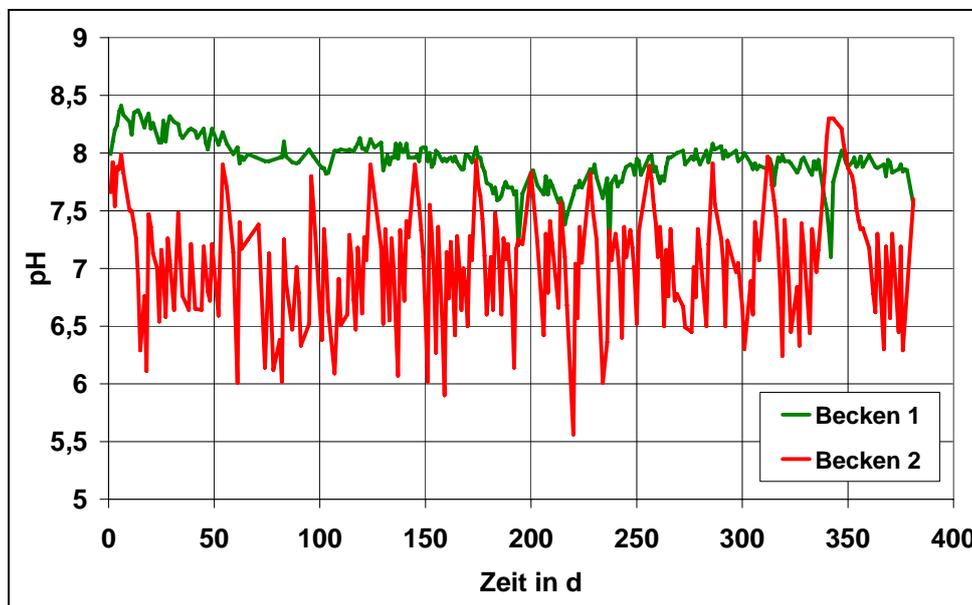
mit einer erhöhten Sauerstoffkonzentration im DNR, was zu einer Störung der Denitrifikation führte.



**Abb. 3-26: Nitratkonzentrationen in Becken 1 im Vergleich mit den nach Gl. (33) (Kap. 2.9.3) berechneten Mindestkonzentrationen**

### 3.2.4.7 pH-Wert

Bei Versuchsbeginn hatte das eingesetzte Leitungswasser pH-Werte von ca. 8 bei einer Säurekapazität von 2,1 mmol/L.

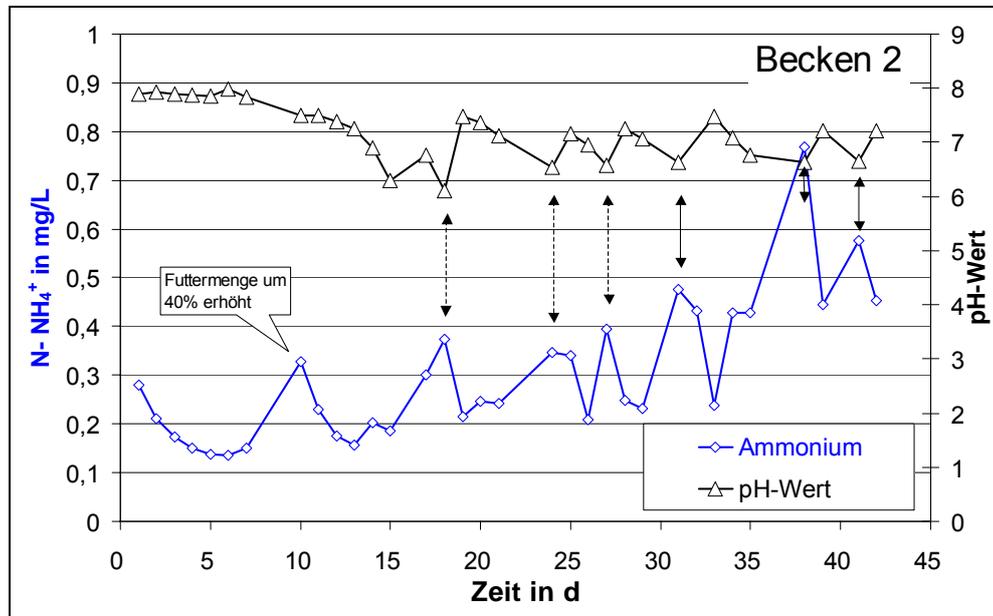


**Abb. 3-27: Einfluss der Denitrifikation auf den pH-Wert**

Wie aus der stöchiometrischen Gleichung der Nitrifikation (Gl. (6)) zu erwarten war, sank beim Becken 2 (ohne Denitrifikation) der pH-Wert innerhalb von 2 bis 3 d unter 6,5 ab, so dass eine Pufferung mit  $\text{NaHCO}_3$  erfolgen musste. Bei pH-Werten unter 6,5 im Becken waren die  $\text{NH}_4^+$ -N-Konzentrationen deutlich erhöht (Abb. 3-28).

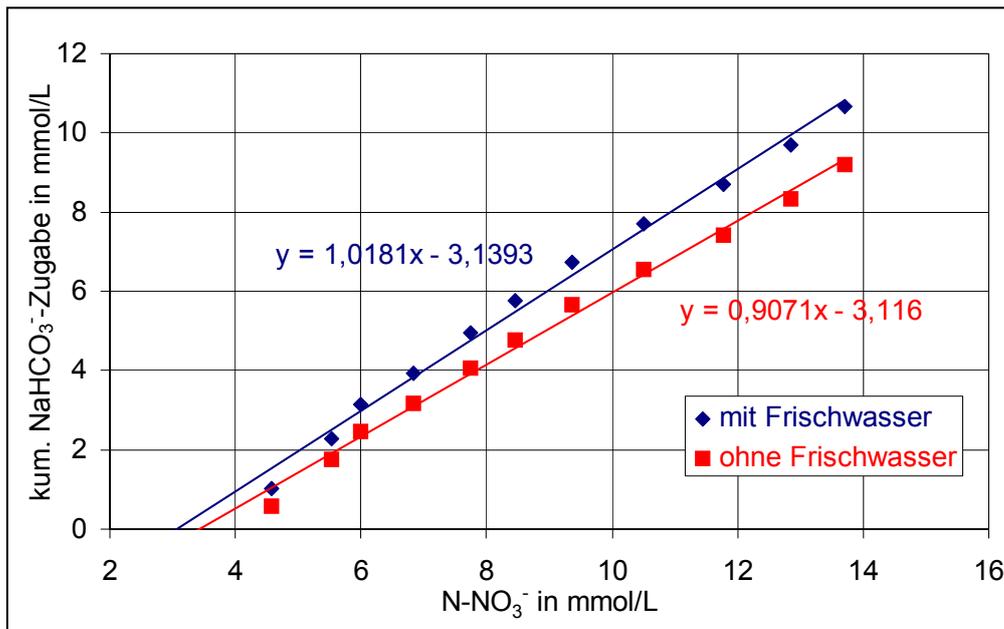
Welche Gründe dafür verantwortlich waren, wissen wir nicht. Wir vermuteten eine eventuelle Hemmung der Nitrifikation und versuchten daher in dem vorliegenden System pH-Werte  $> 6,5$  einzustellen.

Im Gegensatz zum Becken 2 blieb der pH-Wert im Becken 1 im gesamten Versuchsabschnitt konstant, so dass keine Chemikaliengabe erfolgen musste (s. Abb. 3-27).



**Abb. 3-28: Einfluss des pH-Werts auf die Ammoniumkonzentration, Becken 2**

Die Mengen an  $\text{NaHCO}_3$ , die zur pH-Wert-Stabilisierung zu Becken 2 zugegeben werden mussten, sind in Abb. 3-29 („ohne Frischwasser“) summarisch über den jeweiligen Nitratkonzentrationen dargestellt. Nach stöchiometrischen Gesichtspunkten (Gl. (6)) müssten die zugegebenen kumulierten  $\text{NaHCO}_3$  Konzentrationen (in  $\text{mmol/L}$ ) den im gleichen Zeitraum produzierten Nitrat-Konzentrationen (in  $\text{mmol/L}$ ) entsprechen, also im Diagramm eine Steigung von 1,0 ergeben. Tatsächlich musste etwas weniger  $\text{HCO}_3^-$  zugegeben werden. Dies lässt sich auf die - zur Kompensation von Verdunstungsverlusten - zugegebenen Frischwassermengen von ca. 27 L/d zurückführen, die mit einer Säurekapazität von 2,1  $\text{mmol/L}$  ebenfalls zur pH-Wert-Pufferung beitragen. Werden die durch das Frischwasser eingebrachten  $\text{HCO}_3^-$  Konzentrationen hinzu gerechnet (Abb. 3-29, „mit Frischwasser“) ergibt sich ein Verhältnis von  $\text{NO}_3^- / \text{HCO}_3^- = 1$ , was den stöchiometrischen Gegebenheiten entspricht.



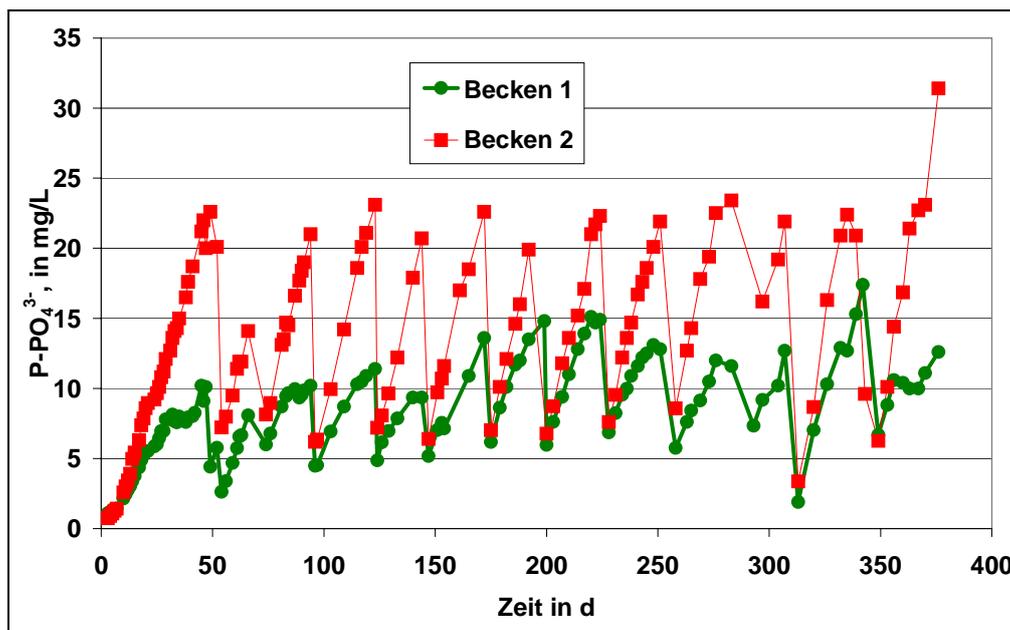
**Abb. 3-29: Relation zwischen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N Konzentration und erforderlicher NaHCO<sub>3</sub>-Zugabe, kumuliert über Versuchsabschnitt 1 (pH 6,0...8,2))**

### 3.2.4.8 Phosphatkonzentrationen

Neben Nitrat sind auch elementare Nährstoffe wie Phosphor und Eisen wichtige Faktoren, die auf die Denitrifikationsrate Einfluss nehmen. Daher sollte sichergestellt werden, dass das Phosphat nicht zum limitierenden Faktor des biologischen Systems wird. Außerdem sollte geklärt werden, ob möglicherweise die Denitrifikation sich auch zur Phosphatminderung eignet.

Phosphat gelangt vor allem über das Futter in das Kreislaufsystem (1,1 % Phosphat). Tiere verwerten sowohl organische als auch anorganische Phosphorverbindungen aus der Nahrung. Der Tagesbedarf liegt bei ca. 0,03 mg Phosphat je Gramm Körpermasse (Krause, 1998). Damit berechnet sich der tägliche Bedarf bei einer Fischmasse von beispielsweise 60 kg (=maximale Fischmasse bei den Versuchen) zu  $0,03 \cdot 60000 = 1800$  mg oder 1,8 g.

Bei einer täglichen Futtermenge von 210 g und einem Massenanteil des Phosphats von 3,4 % (1,1 % PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P = 3,4 % PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>), berechnet sich der Phosphateintrag zu  $210 \cdot 0,034$  g/d = 7,14 g und liegt damit erheblich über dem täglichen Bedarf der Fische! Damit war es nicht überraschend, dass die Phosphatkonzentrationen in beiden Becken anstiegen (Abb. 3-30).



**Abb. 3-30: Vergleich der Phosphatkonzentrationen in Becken 1 und 2**

Allerdings stiegen die Phosphatkonzentration in Becken 1 langsamer als in Becken 2. Bei der Denitrifikation wurde also zusätzlich Phosphat durch Biomassenwachstum und Stoffwechselaktivitäten der beteiligten Biozönose verbraucht. Während sich für die Anlage mit Denitrifikation eine Konzentration am Ende eines Intervalls zwischen 12 und 15 mg/L  $P-PO_4^{3-}$  einstellte, wurden in Kreislauf 2 Konzentrationen um 23 mg/L  $P-PO_4^{3-}$  erreicht. Damit wurden ohne Denitrifikation etwa 61 %, mit Denitrifikation dagegen nur ca. 23 % des über das Futter eingetragenen P in das Kreislaufwasser eingetragen (Tab. 3-8).

**Tab. 3-8: Vergleich des Phosphat-Eintrags in Becken 1 und 2 (120...140 d)**

P- $PO_4^{3-}$ - Eintrag	Dim.	Becken 1	Becken 2
...volumenbezogen (P/Gesamtvolumen/d)	mg/(L*d)	0,26	0,67
...futterbezogen (P/Futter)	g/g	0,0025	0,0064
...in % vom Futter		23 %	61 %

### 3.2.4.9 Nitrit

Neben Ammonium ist auch Nitrit toxisch für Fische (s. Kap. 1.3). Es entsteht sowohl als Zwischenprodukt bei der Nitrifikation als auch bei der Denitrifikation. In Abb. 3-31 sind die Werte der Nitritkonzentrationen für die beiden Fischbecken über den Versuchszeitraum aufgetragen.

Die Nitritkonzentrationen bewegten sich in einem sehr engen Bereich. Der Peak in Anlage 2 bei rund 200 Versuchstagen ergab sich infolge einer Betriebsstörung. Es fällt auf, dass die Nitritkonzentrationen in Anlage 1 (mit Denitrifikation) grundsätzlich etwas niedriger waren als in Anlage 2.

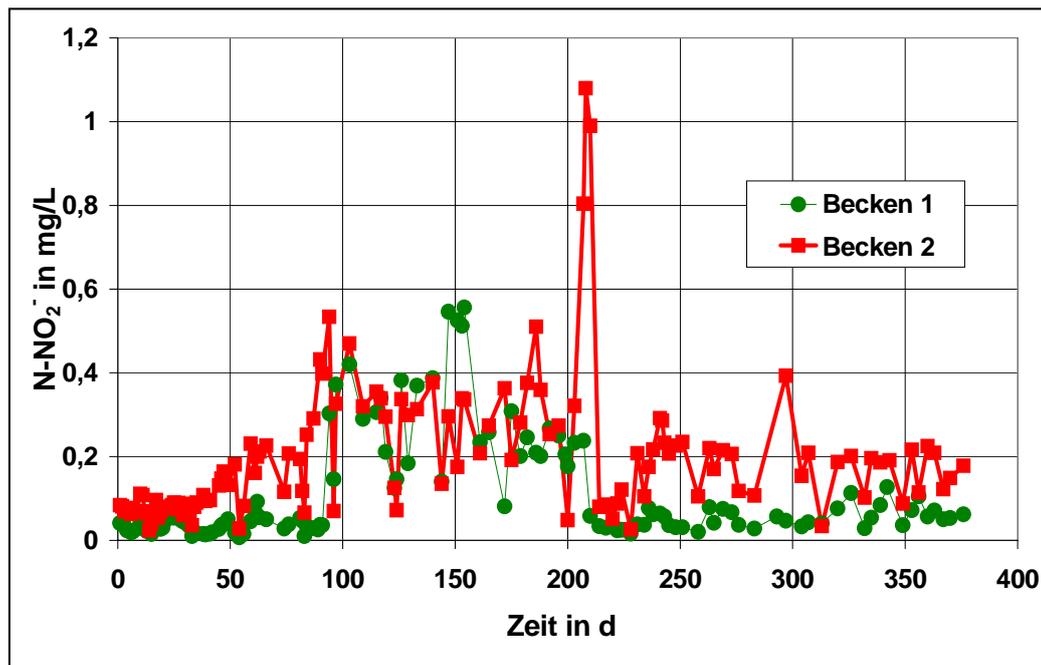


Abb. 3-31: Vergleich der Nitrit-Konzentrationen in Becken 1 und 2

### 3.2.4.10 Trübung

Als weiterer wichtiger Parameter wurde die Trübung des Wassers in den beiden Anlagen überwacht. Es sollte festgestellt werden ob durch die zusätzliche Aufbereitungsstufe "Denitrifikation" das Wasser im Hinblick auf die Trübungswerte nicht zusätzlich belastet wird. Gegebenenfalls müsste dann einem Denitrifikationsreaktor eine zusätzliche Reinigungsstufe nachgeschaltet werden.

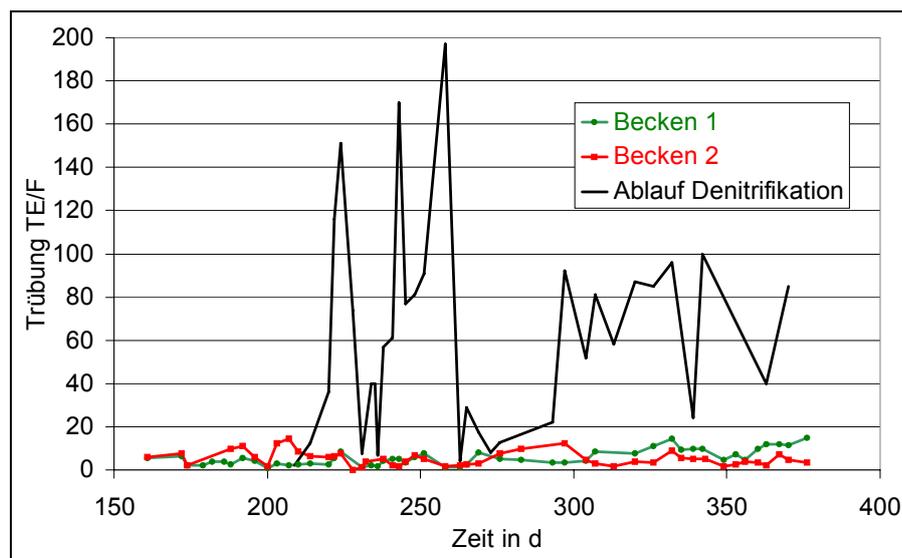


Abb. 3-32: Vergleich der Trübungswerte

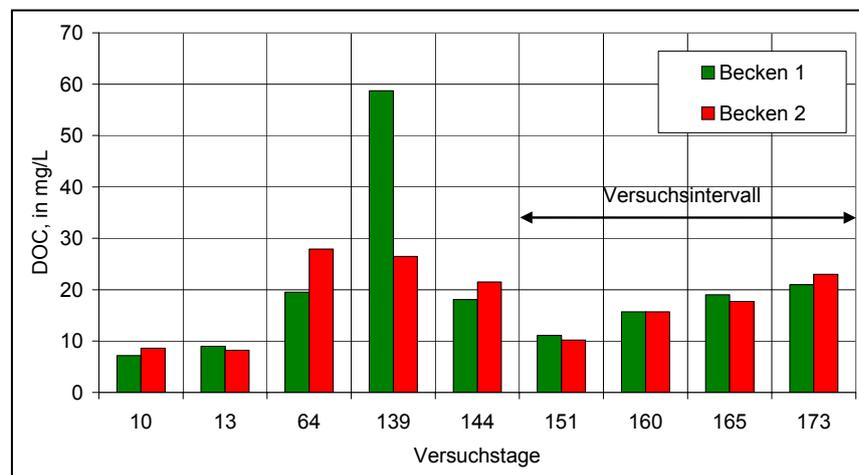
Obwohl die Trübungswerte des Denitrifikationsreaktors-Ablaufs sehr hoch waren, unterschieden sich die Trübungswerte in Becken 1 nicht wesentlich von denen in

Becken 2 (Abb. 3-32). Aus diesem Grund konnte auf die ursprüngliche vorgesehene Schönungseinheit verzichtet werden.

Es wurden dennoch einige Praxistests zur Nachreinigung durchgeführt (s. Kap. 3.2.2.5).

### 3.2.4.11 DOC-Konzentrationen

Die DOC-Werte wurden nur sporadisch aufgenommen. Wie aus Abb. 3-33 ersichtlich schwankten die Werte zwar erheblich, jedoch waren, mit einer Ausnahme am 139. d, die Unterschiede zwischen den beiden Becken verhältnismäßig gering. Wie bereits in dem Eluatversuch gezeigt wurde (3.2.2.7), wurden vermutlich nur zu Beginn organische Verbindungen aus dem PCL herausgelöst (Rest-Monomere?) und gelangten in den Wasserkreislauf. Späterhin wurde der DOC hauptsächlich durch (vermutlich schwer abbaubare) organische Substanzen aus dem Futter erhöht. Die Zunahme des DOC in einem Versuchsintervall zwischen 2 Beckenreinigungen lässt sich gut erkennen (147. bis 174. d, „Versuchsintervall“).



**Abb. 3-33: DOC-Werte in Becken 1 und 2 (Becken 1 mit Denitrifikation, Becken 2 ohne)**

### 3.2.4.12 Biomasse

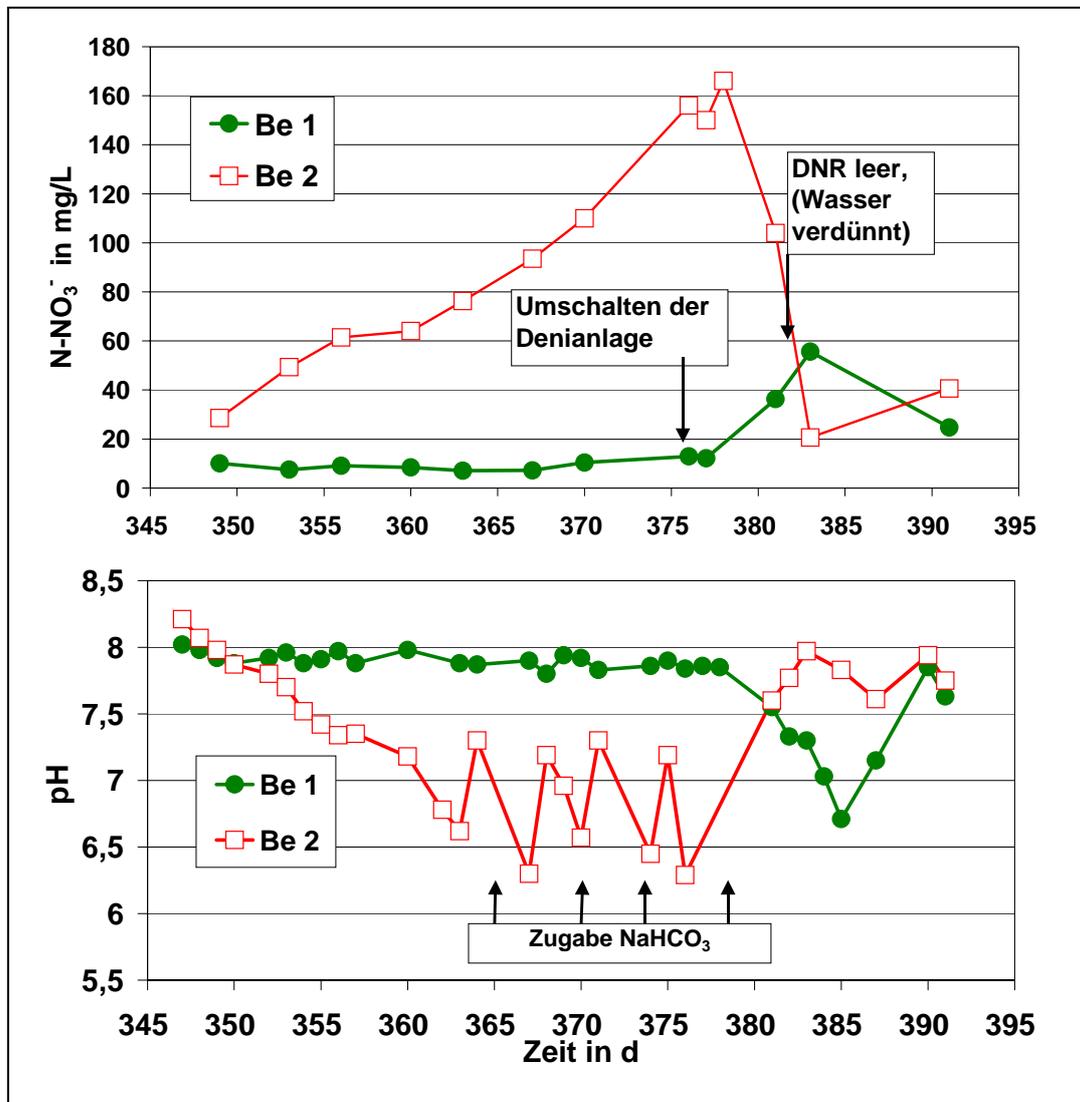
Die Bestimmung der Biomasseproduktion hätte bei dem ursprünglichen Konzept einer Biomasseentfernung mittels Membranverfahren eine interessante Zusatzinformation ergeben. Nachdem eine Nachreinigungseinheit sich als nicht erforderlich erwiesen hatte, und daher nicht in die Anlage integriert worden war, wurde eine quantitative Erfassung der Überschuss-Biomasse nicht mehr durchgeführt.

### 3.2.4.13 Betriebsverhalten und Korngrößenverteilung am Ende des Versuchs

Das Betriebsverhalten des PCL-Granulats ist von entscheidender Bedeutung für die Umsetzung der Fließbetttechnik in die technische Praxis. Bis zum Beginn der vorliegenden Untersuchungen lagen keine Erfahrungen darüber vor, bis zu welchem Durchmesser die Granulate abgebaut werden, bevor sie aufgrund der Strömungsge-

schwindigkeit aus dem Reaktor ausgetragen werden, und wie sich die Abnahme der Reaktionsoberfläche auf den Gesamtprozess auswirkt.

Die Denitrifikationssäule sollte bei diesem Versuch bis zur „Erschöpfung“ betrieben werden, d.h. bis entweder kein Granulat mehr in ihr enthalten wäre oder aber die Denitrifikationsrate zu stark abgenommen hätte.



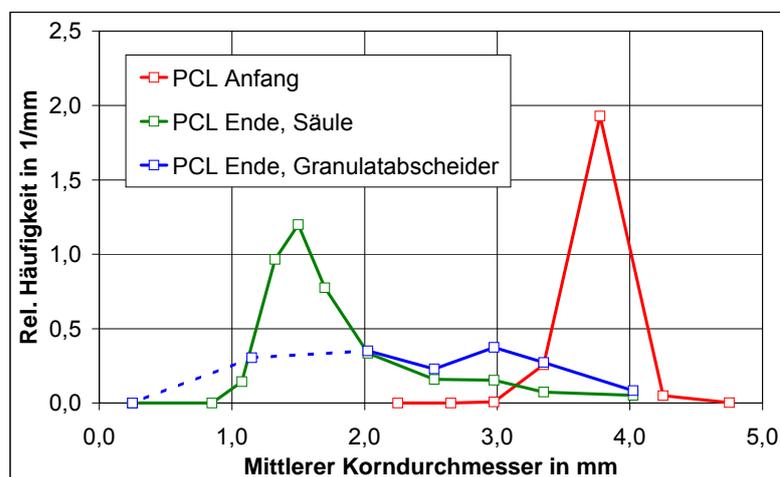
**Abb. 3-34: Umschalten des Denitrifikationsreaktors (= Abtrennen des Denitrifikationsreaktors von Becken 1 und Anschließen an Becken 2) und Erschöpfung des PCLs - Auswirkungen auf Nitratkonzentration und pH-Wert.**

Im Betrieb trat der erste Fall ein: Die Granulate wurden zunehmend kleiner, ohne dass jedoch eine Veränderung der Denitrifikationsleistung festgestellt werden konnte (s. Abb. 3-34). Nachdem die Nitratkonzentrationen bei einer Startmenge von 20 kg PCL 377 d Tage lang auf 5...20 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N relativ konstant gehalten werden konnte, kam die Denitrifikation schließlich innerhalb von einer Woche zum Erliegen. Die Nitratkonzentrationen nahmen zu und das Granulat wurde mehr und mehr aus der Säule ausgeschwemmt.

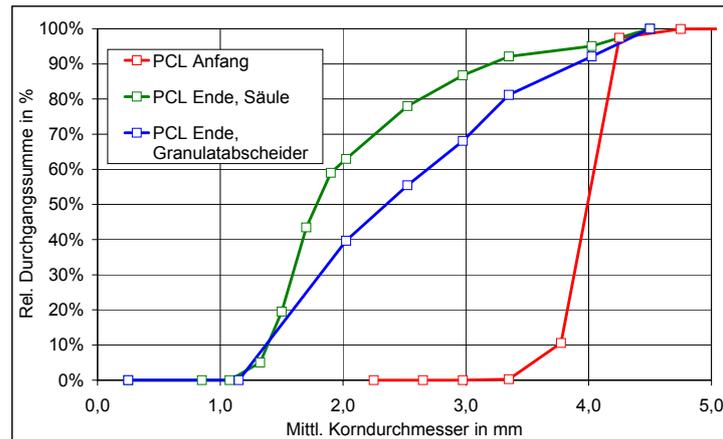


**Abb. 3-35: PCL-Granulat nach 381 d Betriebsdauer: links neues PCL, Mitte: Restgranulat, Säule rechts: Restgranulat, Granulatabscheider (mit anhaftender Biomasse)**

Anschließend wurde der Granulatabscheider des Denitrifikationsreaktors abgelassen und auch die Säule wurde geleert. Auf diese Weise wurden 2 Fraktionen Restgranulat gesammelt (s. Abb. 3-35): das Restgranulat in der Säule („PCL Ende, Säule“) und das Restgranulat im Granulatabscheider („PCL Ende, „Granulatabscheider“). Insgesamt wurden so 350 g PCL zusammengetragen, die übrig geblieben waren. Da mit Sicherheit auch das Restgranulat im Granulatabscheider noch zur Denitrifikation beitrug, können diese beiden Fraktionen gemeinsam betrachtet werden. Die gesamte Restmenge entspricht damit 1,75 % von der Anfangsmenge. Die beiden Fraktionen sowie das Original-PCL Granulat („PCL Anfang“) wurden mittels Siebanalyse untersucht. Die kleinste Fraktion aus der Säule (0,5...1,8 mm) wurde anschließend mit kleineren Sieben weiter aufgetrennt (s. Abb. 3-36, Abb. 3-37, Tab. 3-9).



**Abb. 3-36: Siebanalyse von PCL zu Beginn und am Ende des Versuchs 1 - Relative Häufigkeiten (= Häufigkeit / Kornklassenbreite)**



**Abb. 3-37: Siebanalyse von PCL zu Beginn und am Ende des Versuchs 1 - Relative Durchgangssummen**

Der Ausgangsdurchmesser der PCL Granulate wurde aufgrund der sehr engen Durchmesser-Verteilung (s. Abb. 3-37) zusätzlich noch durch „Zählen und Wiegen“ bestimmt (s. Tab. 3-10). Hierzu wurde die Masse von 455 Granulat-Körner bestimmt, und anschließend unter der Annahme einer optimalen Sphärizität (Kugelform) ein mittlerer Durchmesser von 4,3 mm errechnet. Aufgrund der leicht länglichen Form der PCL-Granulat-Körner ist der durch Siebanalyse bestimmte Durchmesser (3,7 mm) kleiner.

**Tab. 3-9: Berechnungen aus Siebanalysen**

	Dim.	PCL, Anfang	PCL, Ende, Säule	PCL, Ende, Granulatabscheider	PCL Ende, Gesamt
Oberflächenmittlerer Durchmesser $d_{32}$	mm	3,735	1,438	1,757	1,60
Volumenspezifische Oberfläche	$m^2/L$	1,607	4,172	3,415	
Massenspezifische Oberfläche	$m^2/kg$	1,454	3,775	3,090	
Masse	kg	20,00	0,162	0,171	0,33
Gesamt-Oberfläche $A_D$	$m^2$	29,08	0,611	0,528	1,14
$A(\text{Ende}) / A(\text{Anfang})$					4%
Fracht $F \text{ NO}_3^- \text{-N}$ (Einfahrphase bzw. Ende)	mg/h	3111			384
Dies entspricht einer Denitrifikationsrate von	mg/ ( $m^2 \cdot h$ )	bis zu 107			337

**Tab. 3-10: Berechnungen aus „Zählen und Wiegen“**

	Dim.	PCL, Anfang
Zahl Einzelkörner je kg		22750
Masse eines Einzelkorns	mg	44,0
Volumen eines Einzelkorns	$mm^3$	39,8
Durchmesser, Einzelkorn $d = 2 \cdot \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot V}$	mm	4,24
Oberfläche, Einzelkorn	$mm^2$	56,4
Gesamt-Oberfläche (20 kg)	$m^2$	25,6

Der Durchmesser der PCL-Teilchen, die bei einer Fließgeschwindigkeit von 60 m/h gerade ausgetragen werden, errechnet sich zu 0,7 mm (s. Kap. 2.7). Der gemessene mittlere Durchmesser im Granulatabscheider von 1,5 mm war jedoch etwas größer. Eine mögliche Ursache dafür könnte der anhaftende Biofilm sein, der dazu führt, dass die Dichte der Teilchen sinkt und sie dadurch schneller ausgetragen werden. Es könnte auch sein, dass die Fluidisierungsgeschwindigkeit - beispielsweise beim Anfahren - temporär erhöht war.

Dennoch ist die Verlustmenge an PCL beim Fließbettverfahren als sehr gering einzuschätzen. Dies ist sicherlich mit Hinblick auf die Materialkosten wünschenswert.

Überraschend war die Tatsache, dass sich die Nitratkonzentrationen auch am Ende des Versuchs nicht wesentlich änderten, obwohl nur noch 1,8 % der ursprünglichen Menge an PCL in der Säule und im Granulatabscheider vorhanden war. Dies hängt sicher auch damit zusammen, dass die eingesetzte Menge PCL zu Beginn der Versuche im Verhältnis zur Nitratfracht zu groß war, so dass auch noch die relativ kleine Restmenge eine genügend große Oberfläche zur Freisetzung von Substrat bereit stellte.

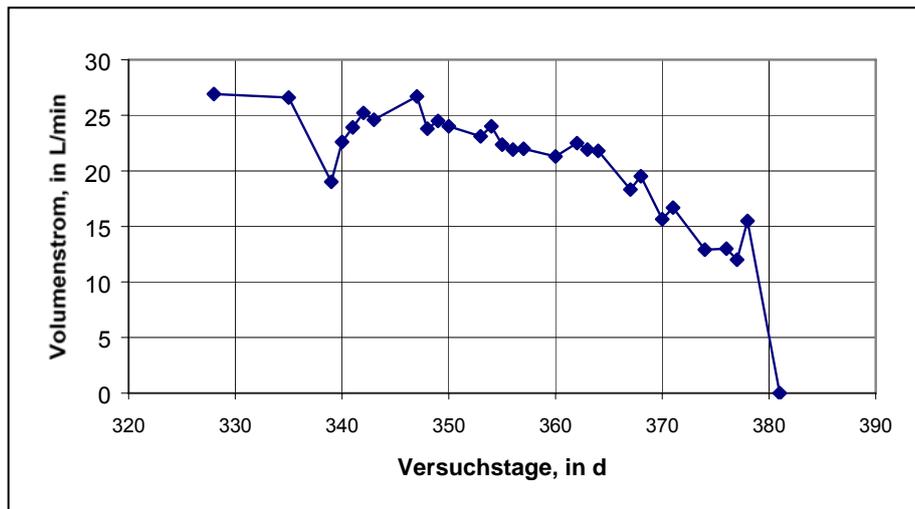
Ein weiterer Grund könnte darin zu suchen sein, dass sich eventuell noch weitere Partikel im System befunden hatten, die - geschützt durch Biofilme - sich an unzugänglichen Stellen im Denitrifikationssystem, wie Pumpen und Rohren abgesetzt hatten. Diese Granulatteilchen wären damit nicht in die Bilanz mit eingegangen. Für diese Begründung spricht auch, dass die Denitrifikation beim Versuch 2 (Kap. 3.2.5), der sich direkt anschloss, sehr schnell wieder die volle Leistung erreichte.

Durch die starke Abnutzung der Granulate ergaben sich jedoch verfahrenstechnische Probleme, denn im letzten Versuchsmonat nahm der Rezirkulationsvolumenstrom kontinuierlich ab (Abb. 3-38). Anfänglich wurde dies mit dem Alter der Pumpe erklärt, es stellte sich jedoch bei der Reinigung des Granulatabscheiders heraus, dass die Saugleitungsmündung der Zirkulationspumpe verstopft war. Feine Partikel und Biomasse hatten sich in die Maschen des Ansaug-Schutzsiebs gesetzt und so zu einem kontinuierlichen Leistungsverlust durch saugseitige Drosselung der Pumpe geführt. Eine Kurzschlussströmung im Granulatabscheider verhinderte zudem den Absetzvorgang der Partikel (Abb. 3-39).

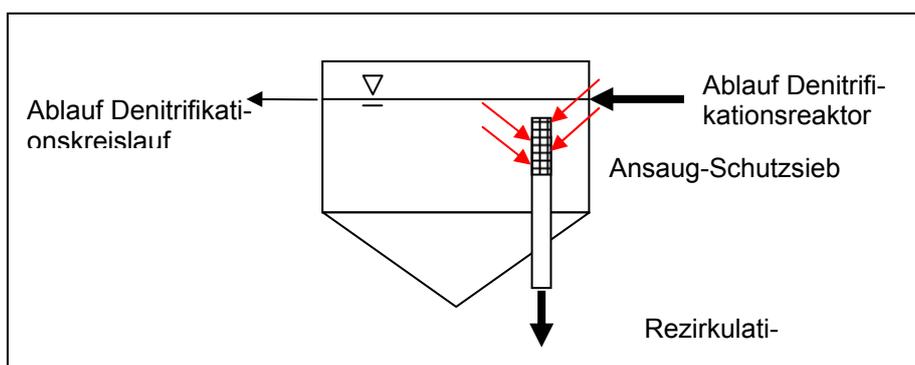
Hierbei zeigte sich, wie wichtig eine regelmäßige Wartung und damit eine gute Zugänglichkeit der Pumpen und anderer sensibler Anlagenteile ist.

Unter einem bestimmten Durchmesser, der hier bei ca. 1 mm lag, werden die Granulate also nicht mehr im Reaktor zurückgehalten. Man muss damit rechnen, dass kleine PCL-Partikel auch durch die übrige Anlage „wandern“ und damit die Funktion von Pumpen und Ventilen beeinträchtigen. Dies konnte bei den bisherigen Versuchen allerdings nicht beobachtet werden. Längerfristig dürften die PCL-Partikel kein Problem darstellen, weil sie auch aerob (d.h. unter Sauerstoff-Zufuhr) biologisch abgebaut werden.

Zum mikroskopischen Aussehen der PCL-Oberfläche s. Abb. 8-1 und Abb. 8-2 im Anhang.



**Abb. 3-38: Beeinträchtigung des Rezirkulationsstroms durch ausgeschwemmtes Material**



**Abb. 3-39: Verstopfen der Maschen des Ansaugschutzsiefs im Granulatabscheider (Übersicht s. Abb. 2-5 in Kap. 2.5.4)**

### 3.2.5 Versuchsreihe 2

#### 3.2.5.1 Allgemeines

Nach der ersten Versuchsreihe wurden die Denitrifikationssäule und der Granulatabscheider gereinigt und die Pumpen gewartet. Dann wurde die Säule mit 2,5 kg PCL befüllt und wieder in Betrieb genommen (Versuchsreihe 2.a). Nach 84 Tagen war das eingefüllte Material erneut aufgebraucht und es wurden noch einmal 2 kg PCL nachgefüllt (Versuchsreihe 2.b). Zum PCL-Verbrauch siehe 3.2.6.2.

Mit diesen Versuchsreihen sollten vor allem die positiven Erfahrungen der vorhergehenden Untersuchungen bestätigt werden. Außerdem sollte insbesondere die pH-Wert-Stabilisierung durch die Denitrifikation näher betrachtet werden. Im Bezug auf die technische Praxis galt es zu klären, wie das System auf das Auffüllen des Denitrifikationsreaktors mit neuem Material reagiert.

Die Futtermenge wurde auch in diesem Versuchsabschnitt nicht verändert (210 g / (Becken · d)).

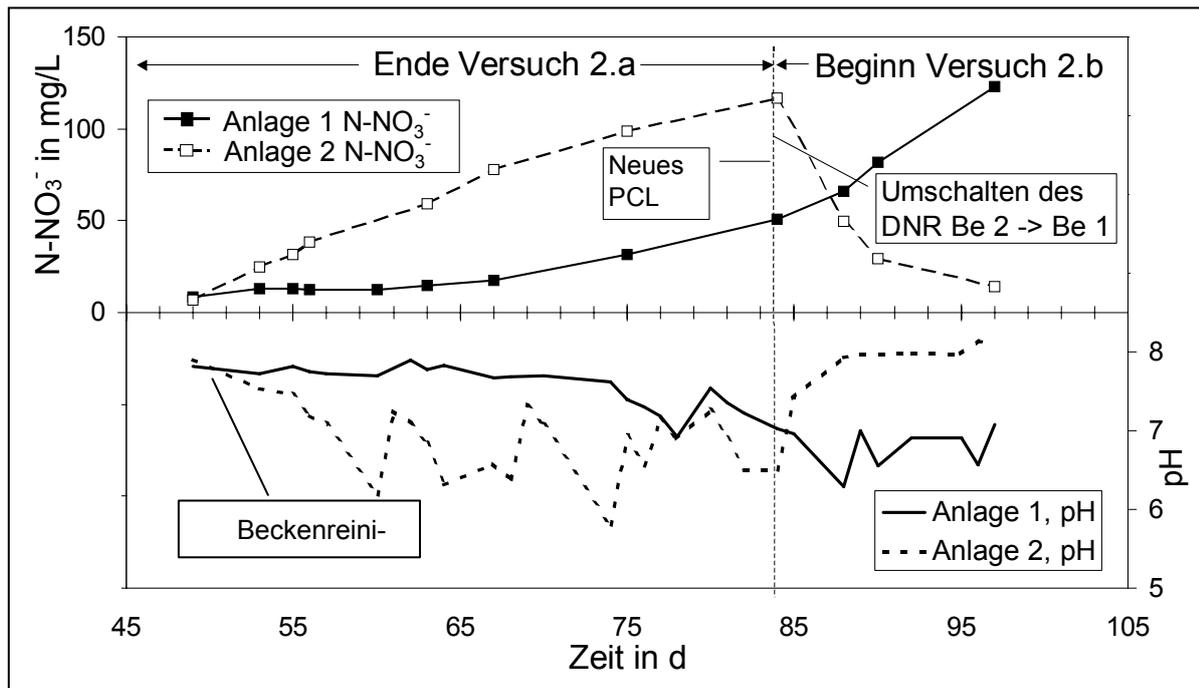
### 3.2.5.2 Nitrit-, Ammonium- und Nitratkonzentrationen

Die Ergebnisse der Versuche 2.a und 2.b bestätigten die Ergebnisse von Versuch 1. Die Ammonium-Konzentrationen in beiden Anlagen blieben, wie bereits in den 12 Monaten zuvor, konstant niedrig, und auch die Nitritkonzentrationen blieben mit Mittelwerten von 0,09 bzw. 0,07 mg/L (Becken 1 bzw. Becken 2) und einzelnen Maximalwerten bis zu 0,3 mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N unterhalb der Grenzwerte. Die mittlere Nitratkonzentration in Becken 1 stellte sich bei rund 14 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N ein. (Zulaufvolumenstrom zur Denitrifikation in der Regel ca. 36 L/h).

In Abb. 3-40 wird der Verlauf der Nitratkonzentrationen und der entsprechenden pH-Werte während der letzten 40 Tage vor dem Erliegen der Denitrifikation dargestellt. Der Versuch 2.a wurde am 398. Versuchstag (= 0. Tag Versuch 2.a) gestartet. Am 446. Versuchstag (= 48. Tag Versuch 2.a) wurden die Becken gereinigt und mit Frischwasser gefüllt. Ähnlich wie in Abb. 3-34 ist der Anstieg der Nitratkonzentration in Becken 2 (ohne Denitrifikation) deutlich zu erkennen während der Wert in Becken 1 (mit Denitrifikation) zunächst stabil blieb. Im Gegensatz zum Versuch 1 war hier ab dem 67. Tag ein leichter Anstieg der Nitrat-Konzentrationen zu erkennen: Am Ende des Versuchs sank die Denitrifikationsleistung ab und das entstehende Nitrat konnte nicht mehr vollständig reduziert werden. Dieser Unterschied hängt vermutlich mit den unterschiedlichen Ausgangsmengen an PCL zusammen. Die pH-Werte mussten, wie erwartet, bei steigenden Nitratkonzentrationen durch  $\text{NaHCO}_3$ -Zugabe stabilisiert werden, während sie bei sinkenden Konzentrationen anstiegen. Damit wird der positive Effekt der Denitrifikation auf den pH-Wert noch einmal verdeutlicht.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurde dann am 481. Versuchstag (= 83. Tag Versuch 2.a) der Denitrifikationsreaktor mit 2 kg PCL befüllt und erneut in Betrieb genommen (Versuch 2.b). Der Denitrifikationsreaktor wurde vom Becken 1 entkoppelt und an Becken 2 angeschlossen („Umschalten“ in Abb. 3-40). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Denitrifikationsprozess sofort wieder anlief - es konnte keine Latenzzeit beobachtet werden.

Diese Erfahrungen sind auch wichtige Anhaltspunkte für die spätere Betriebspraxis. Unter den gegebenen Bedingungen erwies sich die Denitrifikation als äußerst stabil und zuverlässig und auch das Nachfüllen wirkte sich nicht negativ auf das System aus.



**Abb. 3-40: Übergang von Versuch 2.a zu 2.b. Gleichzeitig Umschalten des Reaktors (= Abtrennen des Denitrifikationsreaktors von Becken 1 und Anschließen an Becken 2).**

### 3.2.5.3 Säurekapazität

Um den Einfluss der Denitrifikation auf die Säurekapazität zu untersuchen, wurden bei beiden Becken Titrationskurven aufgenommen. Die erste Titration mit HCl (0,1 mol/L) erfolgte direkt nach der Beckenreinigung (0 d = 49. Versuchstag, Abb. 3-40), die weiteren jeweils 4, 6, 7, 11 d danach, jedoch alle vor der ersten  $\text{NaHCO}_3$  Zugabe.

Die 5 Titrationskurven für die Wasserproben aus Becken 1 waren nahezu deckungsgleich (Abb. 3-41). Für das Becken 2 ergab sich jedoch ein anderes Bild: Waren die Kurven zu Beginn noch nahezu gleich, nahm die Säurekapazität mit fortschreitender Versuchsdauer zunehmend ab (Abb. 3-42). Zum Vergleich ist in Abb. 3-42 auch die Titrationskurve von Becken 1 zu Beginn, also gleich nach der Beckenreinigung, dargestellt.

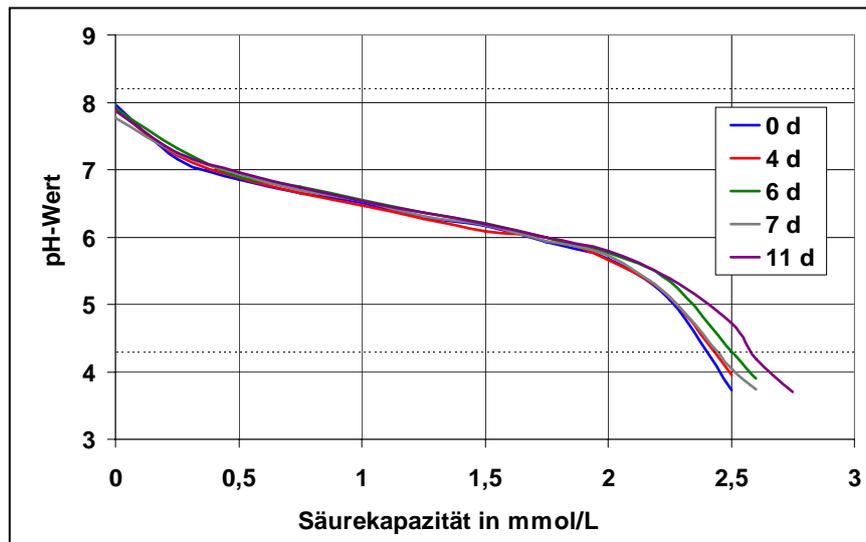


Abb. 3-41: Titrationskurven Becken 1 (mit Denitrifikation), 0, 4, 6, 7, 11 d nach Beckenreinigung

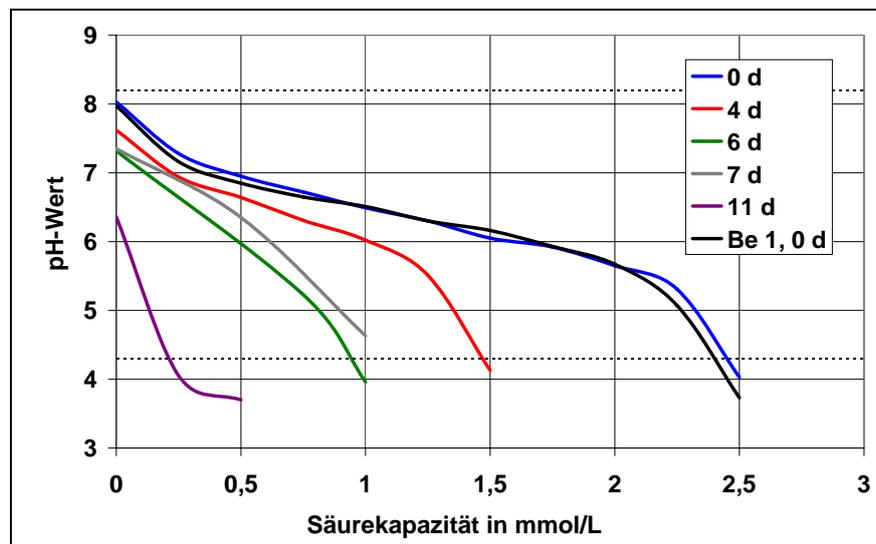
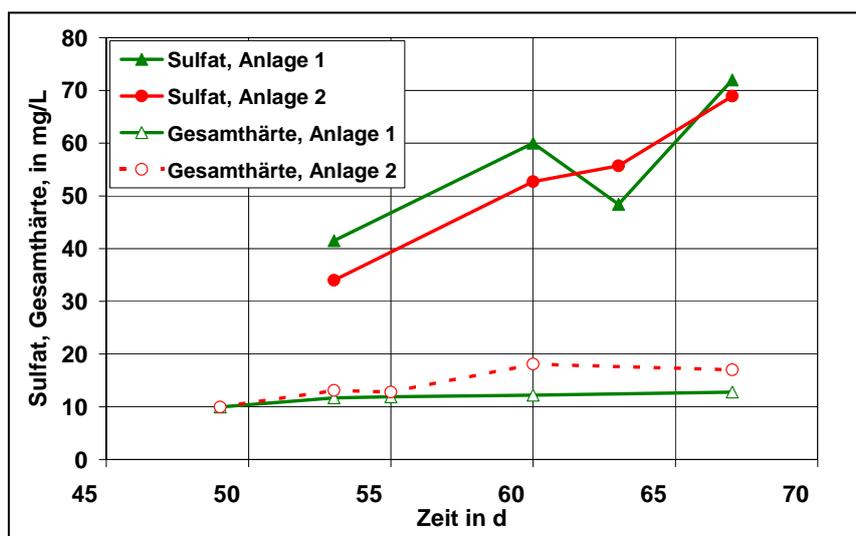


Abb. 3-42 Titrationskurven Becken 2 (ohne Denitrifikation), 0, 4, 6, 7, 11 d nach Beckenreinigung (zum Vergleich: Becken 1 zu Beginn)

#### 3.2.5.4 Weitere Parameter

Die Gesamthärte (als  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) blieb in beiden Systemen nahezu gleich, während die Sulfat-Konzentrationen, wahrscheinlich bedingt durch den Futtereintrag, in beiden Becken vergleichbar anstieg (Abb. 3-43).

Der Denitrifikationsprozess hatte also keinen Einfluss auf diese beiden Parameter.



**Abb. 3-43: Sulfat, Gesamthärte (nach Beckenreinigung)**

Zu den Grundvoraussetzungen für einen guten Nitratumsatz gehört neben einer ausreichenden Phosphatkonzentration auch eine ausreichende Menge an Eisen. Die Eisenkonzentrationen wurden deswegen ebenfalls sporadisch gemessen. Sie lagen im Bereich zwischen 0,005 und 0,05 mg/L ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ) und nahmen jeweils über ein Versuchsintervall hinweg zu. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Eisen in diesem System für die Denitrifikation nicht limitierend war und vermutlich über das Futter in das Wasser gelangte. Eine Eisen-Limitierung ist bei Konzentrationen ab 0,01 mg/L nicht zu erwarten (Denitrifikation mit Ethanol, Stöver & Roennefahrt, 1990, Wurmthaler, 1995).

### 3.2.6 Ergebnisse aus Versuchsreihe 1, 2.a und 2.b

#### 3.2.6.1 Fischwachstum

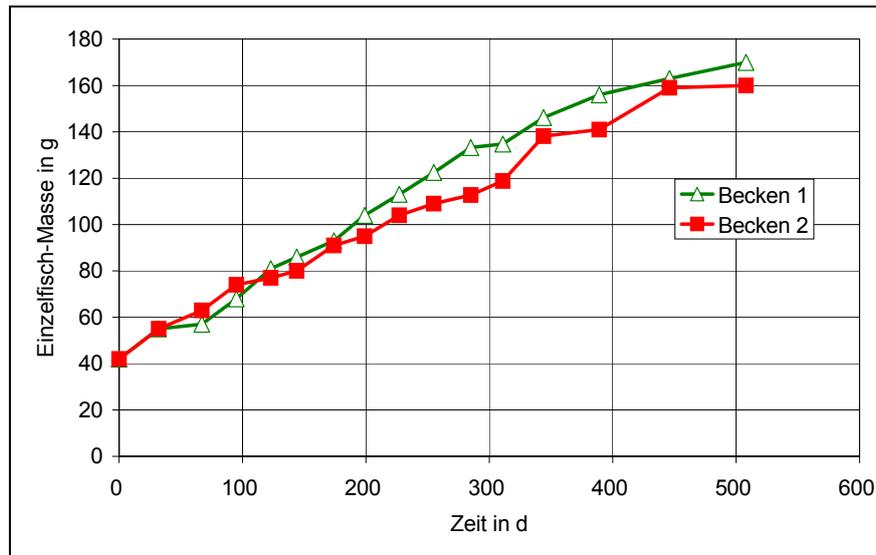
Das Fischwachstum ist das wohl wichtigste Kriterium für das allgemeine Wohlbefinden der Aale in den Kreislaufanlagen. Im allgemeinen gilt: Je besser die Haltungsbedingungen und desto weniger Stress, umso besser das Wachstum und somit der Ertrag. Deshalb wurden die Fische in beiden Anlagen in Intervallen gewogen und jeweils die mittlere und die gesamte Fischmasse bestimmt und verglichen (Abb. 3-44 und Abb. 3-45).

Am 47. d wurde in Becken 1 ein Parasitenbefall (Kiemenwürmer) erkannt. Daraufhin wurde die Fische beider Becken mit Formalin behandelt (s. Kap. 2.5.11). Am 67. und 95. d wurde diese Behandlung zur Sicherheit wiederholt. Dieser Parasitenbefall führte zu Fisch-Verlusten. Hinzu kam der ausgeprägte Wandertrieb der Tiere. Obwohl die Becken mit gut abgedichteten Gittern abgedeckt waren, konnten einige Aale mit Papierstopfen verschlossene Löcher durchstoßen und entkommen. Dies war der Grund für weitere Verluste in Becken 1. Aus diesen Gründen differierten die Fischzahlen in den beiden Becken ab dem 47. d etwas (Abb. 3-45).

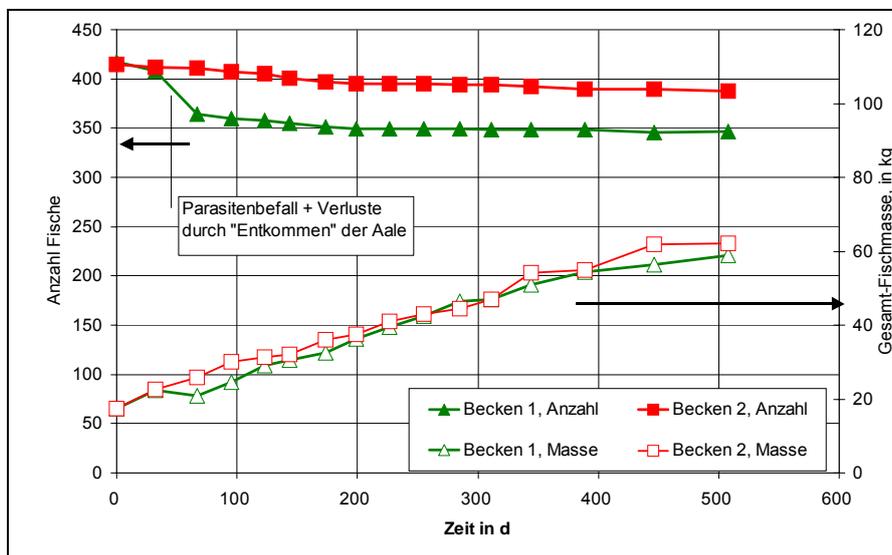
Im weiteren Verlauf der Versuche gab es dann keine solche Probleme mehr. Die Becken wurden lediglich bei der Reinigung vorsorglich desinfiziert, jedoch konnte von

einer direkten, regelmäßigen Behandlung der Fische (Formalin Bäder o.ä.) abgesehen werden.

Abgesehen von den geschilderten Anfangsproblemen entwickelten sich die Fische in den beiden Becken sehr ähnlich (Abb. 3-44). Es konnte jedoch beobachtet werden dass der Besatz in Becken 2 deutlich einheitlicher war als in Becken 1, in dem sowohl sehr große als auch sehr kleine Aale beobachtet werden konnten. In der Labor-Aquakulturanlage bestand nicht die Möglichkeit die Aale der Größe nach zu sortieren, so dass sich hier „zufällige“ Unterschiede im Wachstum verstärken konnten.



**Abb. 3-44: Entwicklung der mittleren Fischmasse**



**Abb. 3-45: Gesamt-Fischmasse und Fischanzahl**

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass der Einfluss der Wasserqualität auf die Zunahme der Fischmasse zumindest gering war. Allerdings wurden die Fische aus Vergleichbarkeitsgründen mit der jeweils gleichen (und limitierenden) Futtermenge gefüttert. So kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Tiere bei einer ad libitum Fütterung unterschiedliches Fressverhalten gezeigt hätten.

Es bleibt noch zu erwähnen, dass die ständige Verwirbelung des Wassers durch die Belüftungseinrichtungen einen zusätzlichen Stressfaktor für die Fische darstellte.

### 3.2.6.2 PCL-Verbrauch und -Kosten

Nach der Stöchiometrie müsste der theoretische PCL-Verbrauch bezogen auf den reduzierten Stickstoff bei  $0,17 \cdot \text{MG(PCL)} / \text{MG(N)} = 1,4 \text{ g/g PCL/NO}_3^- \text{-N}$  liegen (Kapitel 1.5, Gleichung (7)). In der Praxis ist jedoch mehr PCL erforderlich, da neben einem teilweise aeroben Abbau auch ein Einbau in die Biomasse erfolgt. Aus den Versuchsdaten lassen sich näherungsweise Werte zum spezifischen PCL Verbrauch ermitteln (Tab. 3-11). Diese Werte waren überraschend hoch im Vergleich zu früheren Werten aus Semi-Batch-Versuchen mit Festbettreaktoren, bei denen unter Ausschluss von  $\text{O}_2$  ein PCL-Verbrauch von ca.  $1,7 \text{ g/g PCL/NO}_3^- \text{-N}$  gefunden wurde. Inwieweit bei den vorliegenden Versuchen der erhöhte Sauerstoffeintrag oder auch verfahrensspezifische Faktoren, wie erhöhter Abrieb durch das Fließbett, eine Rolle spielen, konnte im Rahmen dieser Versuche nicht geklärt werden.

**Tab. 3-11: PCL Verbrauch**

	PCL-Verbrauch	Nitratspezifischer PCL-Verbrauch in (PCL/NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)	Mittlere Denitrifikationsrate	Futterspezifischer PCL-Verbrauch (PCL/Futter)
	g/d	g/g	mg/(L·h)	g/g
Theoretischer Wert		1,4		0,07
Vorversuch + Versuchsreihe 1, 481 d, 20 kg PCL	42	3,7 <sup>10</sup>		0,2 (bei 210 g/d Futter)
Versuchsreihe 2a, 84 d 2,5 kg PCL	29	2,6		0,14 (bei 210 g/d Futter)
Versuch 2 Einfahrphase (ohne Fische)	63	3,1 bzw. 3,2	71 bzw. 38	

PCL wird im wesentlichen als Zusatzstoff bei der Polymerherstellung und für die Herstellung von Verpackungsfolien verwendet. Daneben ist es für biologisch abbaubare, kompostierbare Verpackungen einsetzbar, was aber heute noch eher eine Nischenanwendung darstellt. Der derzeitige Preis liegt mit ca. 5 €/kg noch relativ hoch (s. Tab. 3-12). Mit Hinblick auf konventionelle Denitrifikationsverfahren wäre ein Materialpreis auf dem Preisniveau von herkömmlichen C-Quellen wie beispielsweise Methanol erstrebenswert. Da es auf Herstellerseite keine Monopolstellung gibt und der Absatzmarkt für PCL stabil ist, kann zumindest von einer gewissen Preisstabilität ausgegangen werden.

<sup>10</sup> Wert unsicher, da Daten aus Einfahrphase nicht vollständig

**Tab. 3-12: Substratkosten-Vergleich bei der heterotrophen Denitrifikation  
(Stand 10/2002)**

Substrat	Substrat-Kosten Preis / Substr.	Substrat-Verbrauch Substr. / NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Nitratspezifische Substrat-Kosten Preis /NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N
Dim.	€/ kg	kg/kg	€/ kg
Methanol	0,55	2,1 – 4,0	1,155 ... 2,2
Ethanol	0,85	2,0	1,7
Essigsäure	1,15	3,5	4,0
H <sub>2</sub>	30	0,5	15,0
PCL	5	1,7...2,6	8,5...13

### 3.2.6.3 Energiebedarf und Energiebilanz

Durch den zusätzlichen Reaktor und die dafür benötigten Pumpen entsteht bei einer Kreislaufanlage mit Denitrifikation ein zusätzlicher Energiebedarf. Ursprünglich sollte der Energiebedarf mit Energiezählern bestimmt werden, was jedoch technische Schwierigkeiten verursachte. Diese Aufgabenstellung wurde deshalb bei den Versuchen in der Aalfarm durchgeführt.

### 3.3 Versuche in der Aalfarm Domäne Voldagsen

#### 3.3.1 Bestandsaufnahme der chemischen und physikalischen Parameter des Kreislaufs 2 der ADV

##### 3.3.1.1 Allgemeines

Da die Denitrifikationseinheit in Kreislauf 2 integriert werden sollte, wurden hier zunächst die wichtigsten chemischen und physikalischen Parameter gemessen. Diese Parameter sind nicht zu vernachlässigenden Schwankungen unterworfen, da sich hier Fischbesatz, Futtermengen und Frischwasserzugaben fast täglich ändern.

Die Probenahmen für die Analysen der chemischen Parameter erfolgten als Stichproben.

Wie eine exemplarisch Ganglinie der Ammonium- und Nitratkonzentrationen im Pumpensumpf 2 zeigt, unterlagen die Ammoniumkonzentrationen mit Werten zwischen 0,8 und 2,1 mg/L  $\text{NH}_4^+$ -N einem ausgeprägten Tagesgang, während die Nitratkonzentrationen um 75 mg/L  $\text{NO}_3^-$ -N schwankten (s. Abb. 3-46) und somit im Vergleich zu den schon relativ hohen Nitrat-Konzentrationen keinen ausgeprägten Tagesgang erkennen ließen.

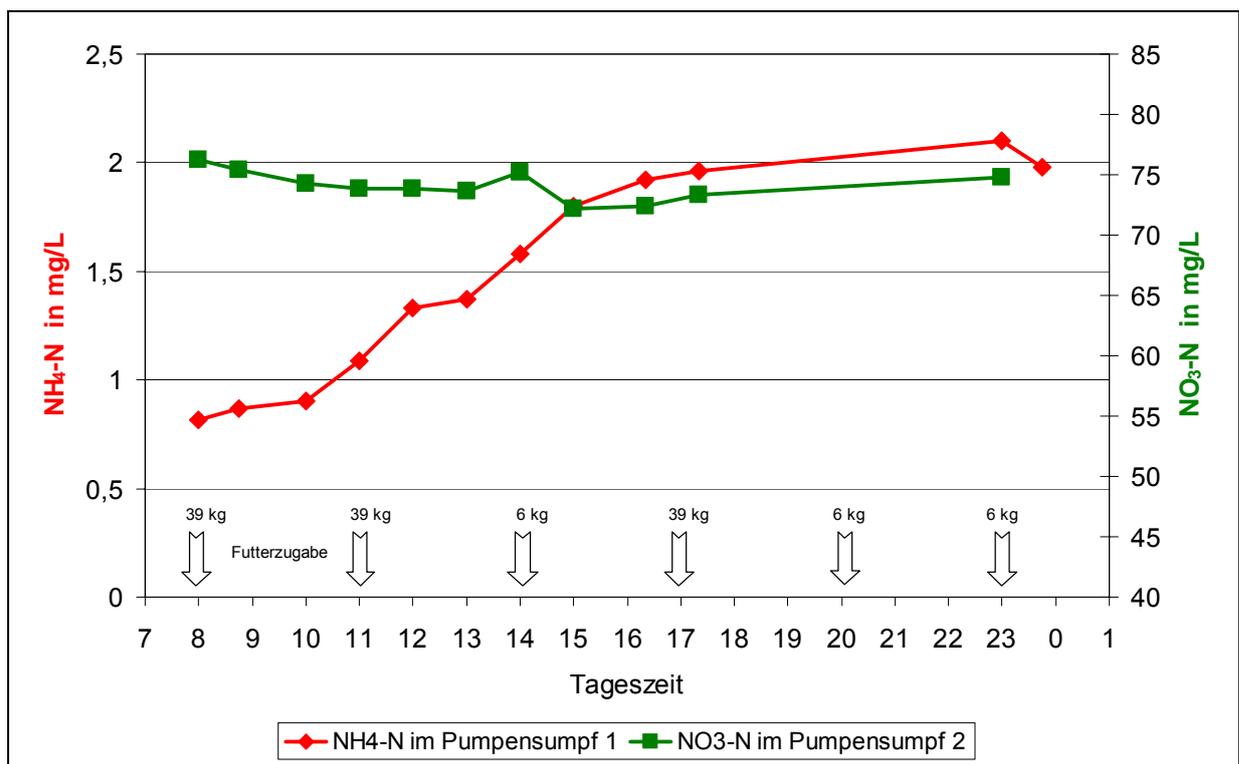


Abb. 3-46: Ammonium- und Nitrat-Ganglinien im Kreislauf

<sup>1</sup> zwischen 23 und 8 Uhr findet keine Fütterung statt.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich die Konzentrationen an Nitrat, Nitrit und Phosphat an verschiedenen Messstellen im gesamten Kreislauf kaum unterschieden. Dies lässt sich auf die hohen Leistungen der Pumpen „Beschickung OxyTrans®“ zurückführen, die in 40 min. das gesamte Kreislaufwasser durch die Wasseraufbereitungsanlage fördern, was zu einer Vermischung bzw. Verschleppung der oben genannten Wasserinhaltsstoffe führt.

Als Konsequenz aus diesen Erkenntnissen wurde als repräsentative Probenahmestelle der Pumpensumpf 2, „Beschickung OxyTrans®“ ausgewählt, da er gegenüber Pumpensumpf 1 den Vorteil hat, dass es nicht zu periodischen Frischwasserzugaben aus der Rückspülung des Diskfilters kommt. Außerdem lässt sich so unmittelbar die Qualität des Wassers erfassen, das den Fischen als Lebensraum dient.

### 3.3.1.2 Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )

Bei zeitgleichen Messungen der Ammonium-Konzentrationen vor den Biofiltern (Messstelle: Pumpensumpf 1), nach den Biofiltern (Messstelle: Granulatabscheider) und nach dem Tropfkörper/Entgaser (Messstelle: Zulauf Pumpensumpf 2) stellte sich heraus, dass die Nitrifikation nur zu maximal 60 % in den Biofiltern erfolgt. Der nachgeschaltete Entgaser, ein aerober Tropfkörper, trägt somit einen großen Teil zur Nitrifikation bei. Die Biofilter sind also nicht in der Lage, das entstandene Ammonium komplett zu oxidieren, was aber aufgrund der Überlastung der Anlage (siehe 2.6.1.1) nicht verwunderlich ist.

### 3.3.1.3 Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ )

Messungen an unterschiedlichen Tagen ergaben  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentrationen zwischen 65 und 100 mg/L (s. Abb. 3-56), die sich an verschiedenen Messstellen im Kreislauf jedoch nicht unterschieden. Diese großen Unterschiede bei den gemessenen Nitratkonzentrationen haben ihre Ursache in den fast täglichen Veränderungen von Fisch- und Futtermengen, Futterzusammensetzung, Futterquotienten und Frischwasserzugaben. Die Futtermenge bestimmt die eingetragene Menge an Stickstoff, die Frischwasserzugabe bewirkt eine Verdünnung und mit dem Abwasser auch einen Austrag von Stickstoff aus dem System.

### 3.3.1.4 Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ )

Bei den Messungen ergaben sich im Kreislauf  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentrationen zwischen 0,35 und 0,7 mg/L.

Von Aalen werden kurzzeitig  $\text{NO}_2^-$ -N-Konzentrationen bis 9 mg/L toleriert (Tesch, 1999). In der ADV werden aus Sicherheitsgründen Werte  $< 3$  mg/l  $\text{NO}_2^-$ -N angestrebt (Jahnke, 1999). Die gemessenen Konzentrationen waren also unproblematisch.

### 3.3.1.5 Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Die Phosphat-Konzentrationen stehen ebenso wie die Nitrat-Konzentrationen in direktem Zusammenhang mit der Futtermenge, dem Futterquotienten und der Frischwasserzugabe. Gemessen wurden  $\text{PO}_4$ -P-Konzentrationen im Bereich von 10,5 bis 18,5 mg/L.

### 3.3.1.6 Pufferkapazität des Prozesswassers, pH-Wert

Wie aus Abb. 3-47 erkennbar ist, wurde bei hoher Belastung des Systems ein  $K_{S4,3}$ -Wert von 0,7 mmol/L im Pumpensumpf 2 gemessen. Bei geringerer Belastung lag der Wert bei 1,75 mmol/L.

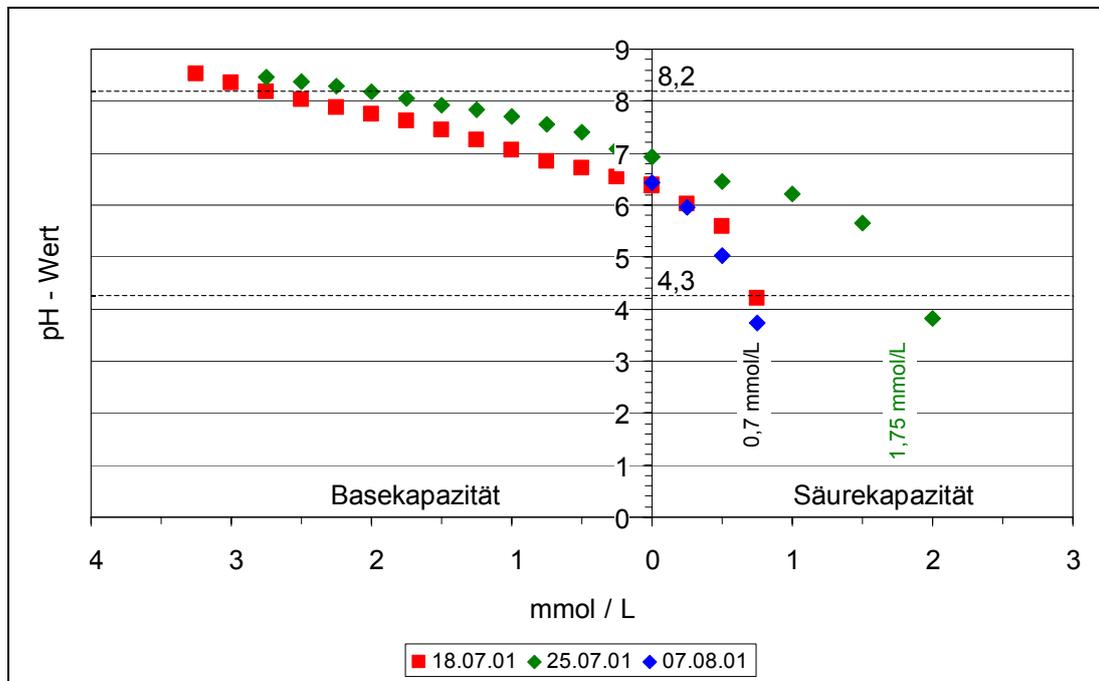


Abb. 3-47: Titrationskurven Pumpensumpf 2

Daraus lässt sich erkennen, dass die Pufferkapazität des Prozesswassers bei hohem Fischbesatz und dementsprechend großen Futtermengen nahezu erschöpft war.

In der ADV wird der pH-Wert durch kontinuierliche Zugabe von Frischwasser (mit hoher Säurekapazität) zwischen 5,5 und 6,5 eingestellt. Die Steuerung der Frischwasserzufuhr erfolgt dabei manuell. Die Praxis zeigte, dass sich pH-Werte unter 6,5 günstig auf die Verhinderung von Parasiten auswirken (Jahnke, 1999).

### 3.3.1.7 Temperatur

Um optimale Bedingungen für das Wachstum der Aale zu erhalten, sollte die Wassertemperatur zwischen 23 und 26°C liegen (Tesch, 1999). Dazu muss das Kreislaufwasser beheizt werden. Die gemessenen Werte lagen zwischen 23,9 und 24,8 °C.

### 3.3.1.8 Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit erfasst als Summenparameter die im Wasser gelösten Ionen, d.h. die gelösten Salze. Die gemessenen Werte im Pumpensumpf 2 lagen zwischen 1100 und 1200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bezogen auf 25 °C.

### 3.3.1.9 Übersicht über die chemischen und physikalischen Parameter

Tab. 2-12 gibt einen Überblick über die gemessenen Parameter; Probenahme- bzw. Messstelle war jeweils der Pumpensumpf 2 (Abb. 3-48).

**Tab. 3-13: Übersicht chemische und physikalische Parameter**

Parameter	Dim.	Wert
Ammonium $\text{NH}_4^+\text{-N}$	mg/L	0,2 – 5,5
Nitrat $\text{NO}_3^-\text{N}$	mg/L	65 -100
Nitrit $\text{NO}_2^-\text{N}$	mg/L	0,35 – 0,7
Ortho-Phosphat $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	mg/L	10,5 –18,5
Säurekapazität $K_{\text{S}4,3}$	mmol/L	0,7 – 1,75
Temperatur	°C	23,9 –24,8
Leitfähigkeit (25 °C)	$\mu\text{S}/\text{cm}$	1100 - 1200

Abb. 3-48 zeigt die Wasserströme und exemplarisch eine „analytische Momentaufnahme“ von Kreislauf 2 der ADV für die Parameter pH-Wert, gelöste  $\text{O}_2$ -Konzentration,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  und  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  vom 8.11.2000. (Pumpensumpf 1 und 2 „korrespondieren“, d.h. sie sind miteinander durch eine Rohrleitung verbunden.)

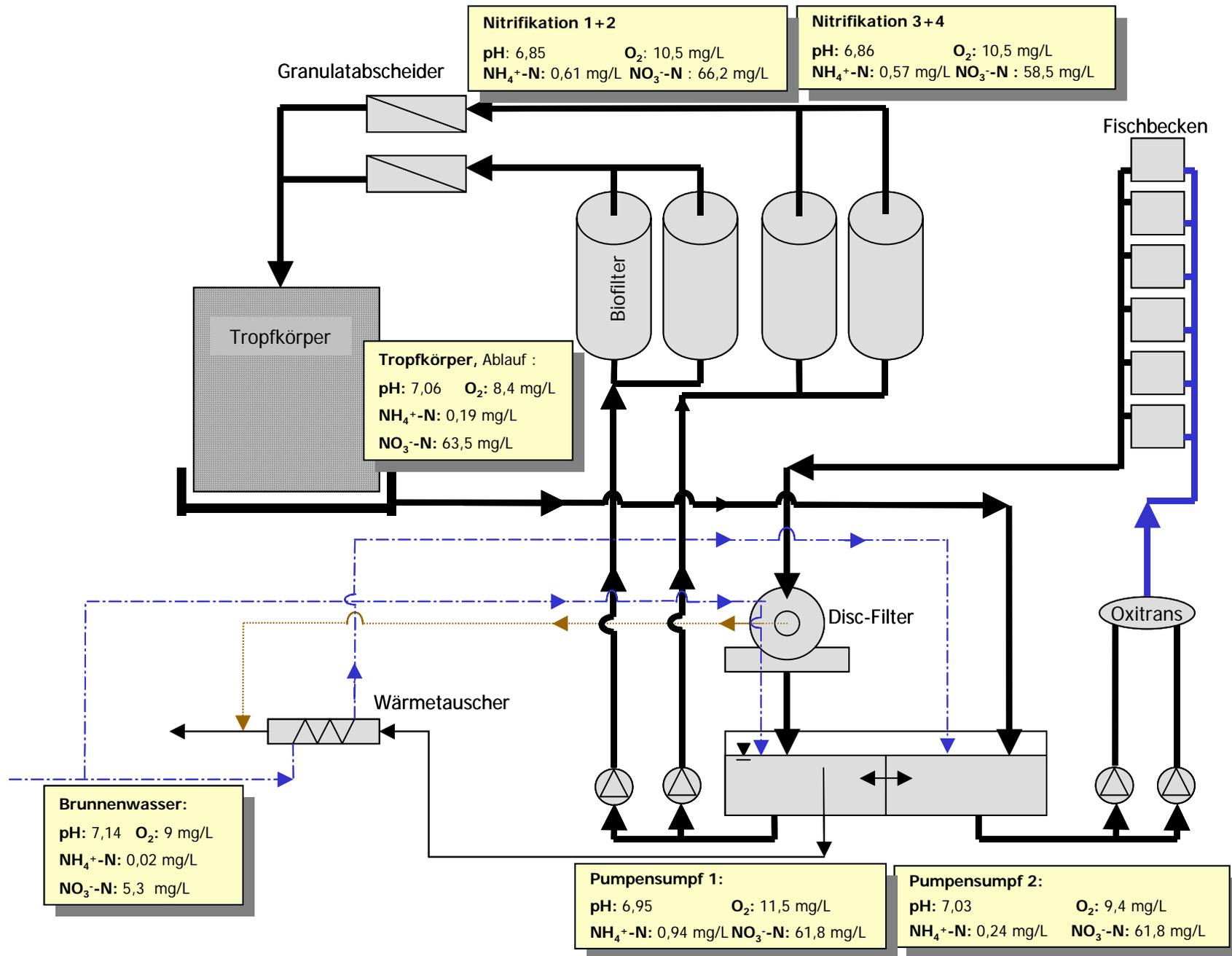


Abb. 3-48: Analytische Momentaufnahme am 08.11.2000

### 3.3.2 Versuchsplan

Der Versuchsablauf in der Aalfarm Domäne Voldagsen (ADV) wurde in drei Phasen unterteilt, die im folgenden kurz erläutert werden. Jede Versuchsphase sollte ca. einen Monat dauern.

#### **Versuchsphase 1**

Versuchsphase 1 beinhaltete das Anfahren und den Betrieb der Denitrifikationseinheit **ohne Rückleitung des Wassers in den Kreislauf 2** der ADV.

Um eine Gefährdung der Fische (z.B. durch Nitrit) im Kreislauf 2 der ADV auszuschließen, sollte die Denitrifikationseinheit zwar mit Prozesswasser aus dem Kreislauf 2 beschickt werden, das behandelte Wasser aber nicht mehr zurück in den Kreislauf gegeben, sondern direkt in den Ablauf der Anlage geleitet werden (s. Abb. 3-49). Versuchsphase 1 ermöglichte so, das Betriebsverhalten der Denitrifikationseinheit zu erkunden. Weiterhin sollte die Denitrifikationseinheit auf einen stabilen Betrieb eingestellt und erste Betriebsergebnisse erhalten werden.

Parallel zu den Arbeiten an der Denitrifikationseinheit wurde der Kreislauf 2 der ADV beprobt, um eine Datenbasis über die hier interessierenden wasserchemischen Parameter des Ist-Zustandes (also noch ohne den Einfluss der Denitrifikationseinheit) zu erhalten (Darstellung der Ergebnisse in Kap. 3.3.1). Auch die Erfassung der Volumenströme der vorhandenen Anlage mittels einem Ultraschall-Durchflussmessgerät erfolgt in Versuchsphase 1.

#### **Versuchsphase 2**

In der Versuchsphase 2 wurde die Denitrifikationseinheit vollständig in den Kreislauf 2 der ADV integriert (s. Abb. 3-50), also das Wasser vom Ablauf der Denitrifikationsanlage zurück in den Fisch-Produktionskreislauf gegeben. Die Frischwasserzugabe blieb gegenüber Versuchsphase 1 unverändert. Dabei sollten die Auswirkungen auf die wasserchemischen Parameter des Kreislaufs 2 untersucht werden.

#### **Versuchsphase 3**

In der Versuchsphase 3 blieb die Denitrifikationseinheit, wie in Versuchsphase 2, im Kreislauf 2 der ADV integriert. Zusätzlich sollte versucht werden, die Frischwasserzugabe in den Kreislauf 2 soweit wie möglich zu reduzieren (s. Abb. 3-51). Aus dieser Versuchsphase sollte das Wassersparpotential der Denitrifikationseinheit erkundet werden.

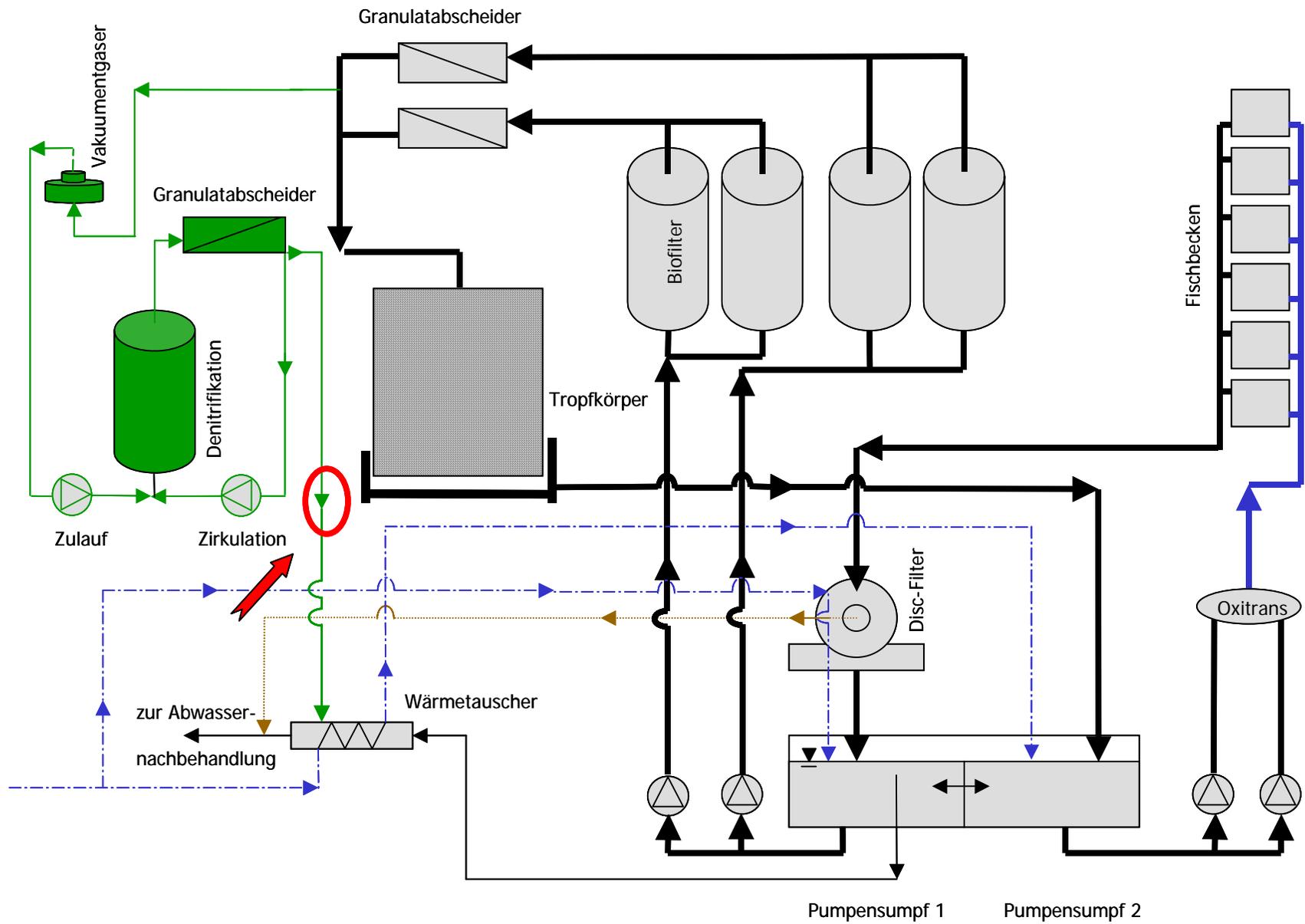


Abb. 3-49: Versuchsphase 1

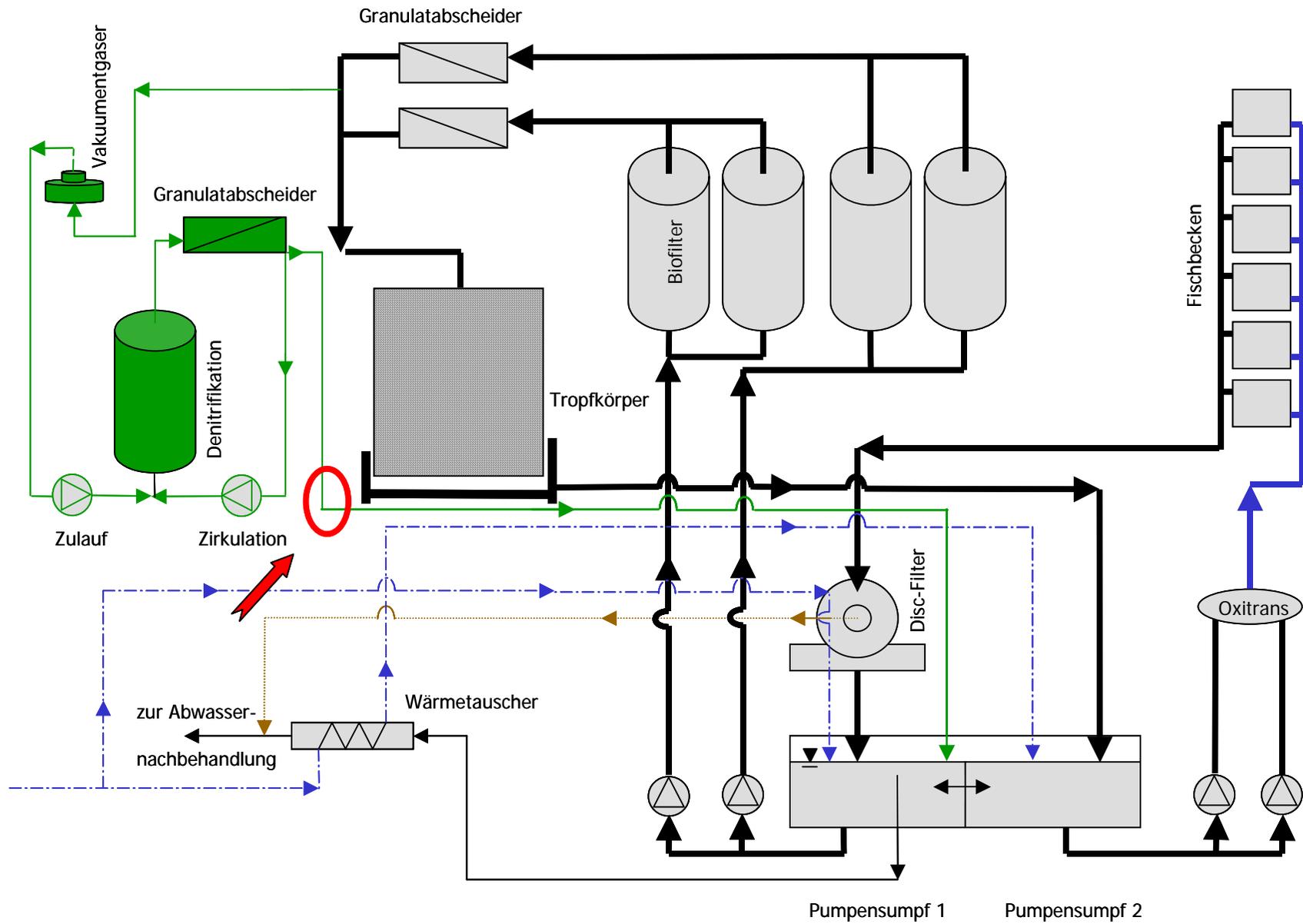


Abb. 3-50: Versuchsphase 2

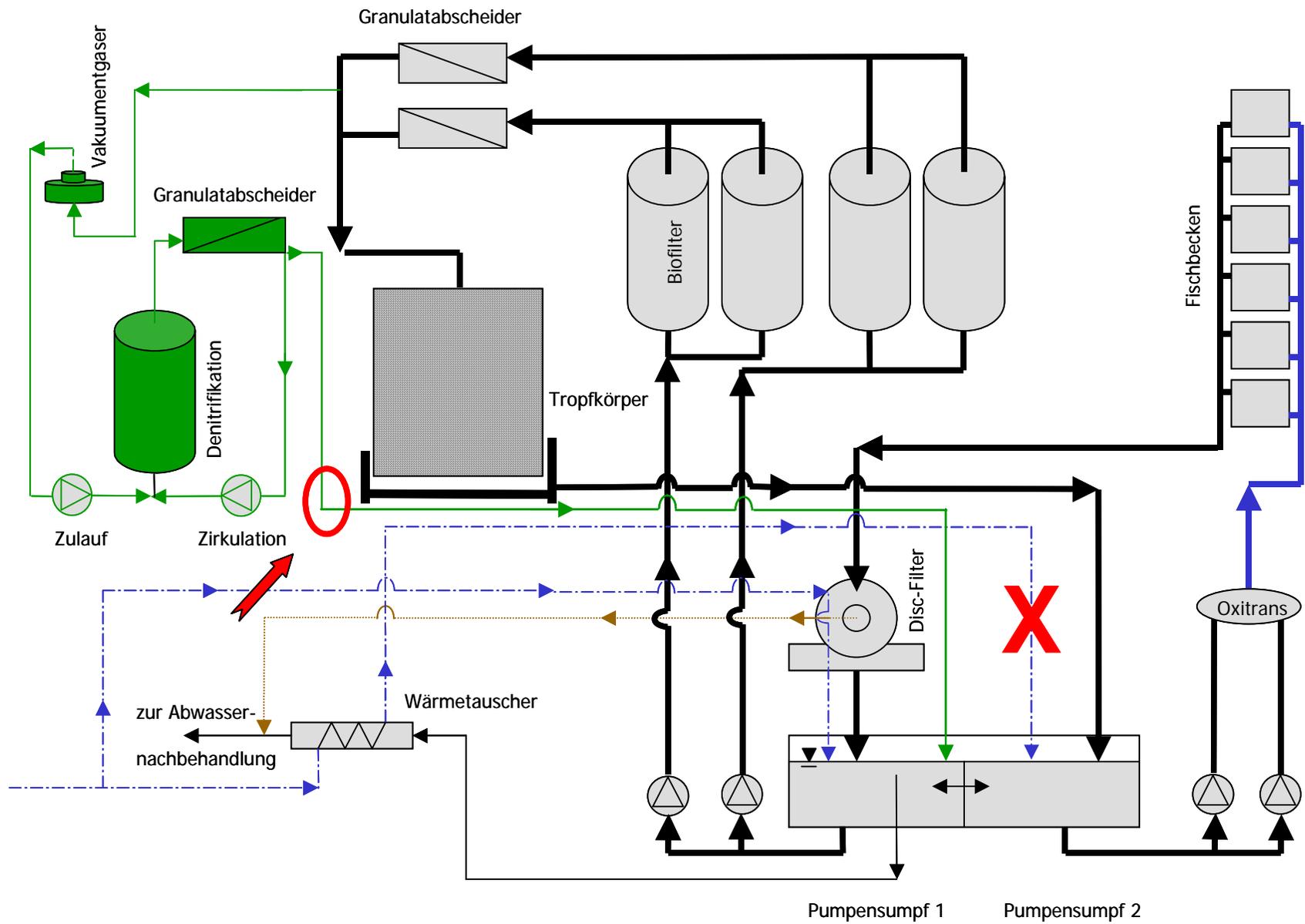


Abb. 3-51: Versuchsphase 3

### 3.3.3 Versuchsdurchführung

#### Versuchsphase 1

In der ersten Versuchsphase traten kleine technische Probleme auf, die einen über längere Zeit konstanten Betrieb der Denitrifikationseinheit nicht zuließen, siehe 3.3.8. Dennoch wurde die Funktion der Anlage nur temporär gestört. Eine Beeinträchtigung der Fische konnte nach der Einfahrphase ausgeschlossen werden.

#### Versuchsphase 2

Daher wurde nach 44 d mit der zweiten Versuchsphase begonnen und die Denitrifikationsanlage in den Kreislauf 2 der ADV integriert. Die Frischwasserzugabe sollte in dieser Versuchsphase gegenüber Versuchsphase 1 unverändert bleiben. Es wurde erwartet, dass durch die unveränderte Frischwasserzugabe und dem gleichzeitigen Betrieb der Denitrifikationseinheit die Nitratkonzentration im Kreislauf 2 sinken und der pH-Wert steigen würde.

#### Versuchsphase 3

In der dritten Versuchsphase sollte die Frischwasserzugabe reduziert werden und die pH-Stabilisierung mittels „gewollter“ Frischwasserzugabe durch die Effekte der Denitrifikation ersetzt werden. Dieses Ziel konnte aus Sicherheitsgründen nicht umgesetzt werden, da die Voraussetzungen hierfür, nämlich ein über längere Zeit stabiler Betrieb der Denitrifikationsanlage, bis zum Ende des Projektes anlagentechnisch nicht möglich war. Siehe dazu 3.3.8. Daher werden zu diesem Abschnitt keine Ergebnisse angegeben.

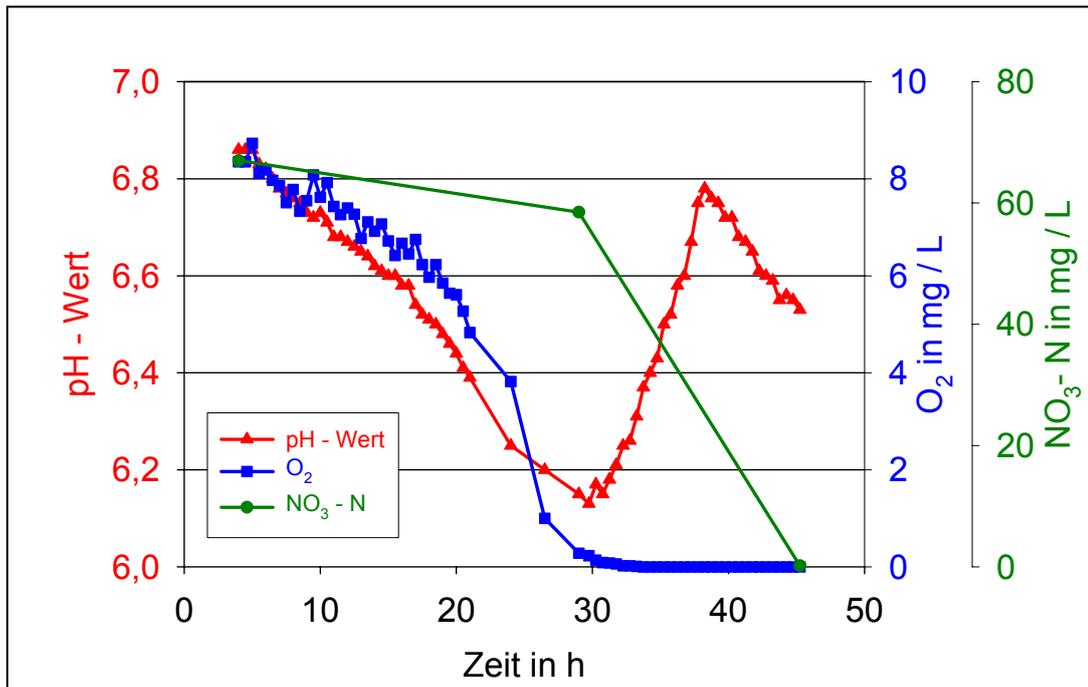
### 3.3.4 Versuchsphase 1 - Anfahren der Anlage

Die Denitrifikationseinheit wurde mit Prozesswasser (67 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$ ) und zunächst 280 kg PCL (entspricht 410 L Schüttvolumen) befüllt. Anschließend wurde die Denitrifikation im Batch-Betrieb angefahren, d.h. es war nur die Zirkulationspumpe in Betrieb.

Bemerkenswert war das praktisch verzögerungsfreie Einsetzen der Sauerstoffzehrung unter gleichzeitiger Senkung des pH-Wertes, obwohl keine gezielte Beimpfung des Denitrifikationsreaktors erfolgt war (Abb. 3-52).

Der leicht sinkende pH-Wert könnte von der  $\text{CO}_2$ -Produktion verursacht worden sein. Als nach 30 h der Sauerstoff praktisch vollständig gezehrt war, hatte sich die Nitrat-Konzentration mit 59 mg/L  $\text{NO}_3\text{-N}$  noch kaum verändert.

Nach 30 h wurde der Reaktor anoxisch und der pH-Wert begann zu steigen. Dies lässt auf das Einsetzen der Denitrifikationsreaktion schließen (s. Gl. (7)). Bereits nach 45 h konnte im Reaktor kein Nitrat mehr festgestellt werden. Man muss davon ausgehen, dass bereits zu Beginn der Denitrifikationsreaktion nur noch PCL als C-Quelle zur Verfügung stand.



**Abb. 3-52: Einfahrphase ( $T_{\text{Anfang}} = 24,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $T_{45\text{h}} = 31,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

Für den dann wieder fallenden pH-Wert konnte noch keine Erklärung gefunden werden. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Exoenzyme für die Hydrolyse des PCLs noch weiterwirkten, obwohl ein Verbrauch durch Denitrifikation nicht mehr stattfinden konnte, da das Nitrat erschöpft war. Die entstandenen Abbauprodukte des PCLs (z.B. 6-Hydroxy-Hexansäure) könnten entweder selbst leicht sauer reagiert haben, oder aber in Gärungsprozessen zu organischen Säuren und  $\text{CO}_2$  abgebaut worden sein.

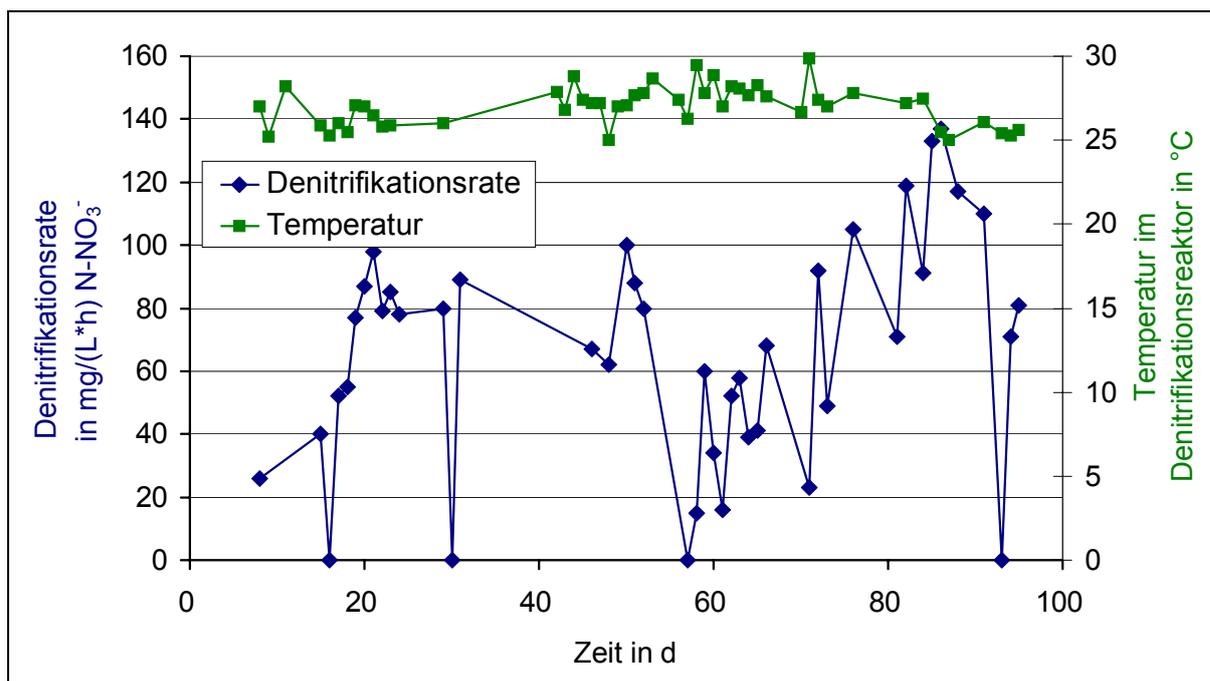
Erstaunlich ist, dass die Denitrifikation mit PCL als Substrat in der ADV im Gegensatz zu den Laboraquakulturanlagen bereits nach knapp 2 Tagen eingesetzt hatte. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Kreislaufanlage der ADV eine artenreiche Biozönose aufwies.

Eine Abnahme der  $\text{NO}_3\text{-N}$ -Konzentration von 59 mg/L auf 0 mg/L während 15 h entspricht im Batch-Betrieb (siehe Abb. 3-52) einer Denitrifikationsrate (bezogen auf Schüttvolumen) von mindestens 21 mg / (L\*h)  $\text{NO}_3\text{-N}$ .

### 3.3.5 Versuchsphase 2

#### 3.3.5.1 Denitrifikationsraten

Bei optimalem, stabilem Betrieb der Anlage wurden Denitrifikationsraten zwischen 80 und 100 mg/(L\*h)  $\text{N-NO}_3^-$  bei Temperaturen zwischen 25 und 28°C gemessen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Labor-Aquakulturanlage stand der Denitrifikationseinheit grundsätzlich genügend Nitrat zur Verfügung. Niedrigere Denitrifikationsraten in Abb. 3-53 sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, die im Folgenden diskutiert werden.



**Abb. 3-53: Denitrifikationsraten**

Niedrige Denitrifikationsraten traten u.a. auf, wenn ungewollt ein erhöhter Sauerstoffeintrag in den Denitrifikationsreaktor zu verzeichnen war.

Dieser Sauerstoffeintrag hatte folgende Ursachen:

Die Zirkulationspumpe wurde saugseitig durch das gebürstete Sieb am Ablauf des Granulatabscheidungers gedrosselt, sobald es mit Biomasse bewachsen war. Dadurch saugte diese Pumpe Luft an. Erhöhte Sauerstoffgehalte im Denitrifikationsreaktor traten aber auch nach der Entfernung des Siebes am Ablauf des Granulatabscheidungers auf.

Es besteht die Vermutung, dass auch die Zulaufpumpe zeitweise durch ein im Vakuumentgaser angebrachtes Schwimmerventil saugseitig gedrosselt wurde und so Luft angesaugt hat. Da das Schwimmerventil nicht zugänglich war, konnte dieser Ursache nicht nachgegangen werden. Allerdings ist seit der Außerbetriebnahme des Vakuumentgasers am 76. Versuchstag wegen eines Defekts an den Vakuumpumpen das Problem nicht mehr aufgetreten.

Ein weiterer Grund für niedrige Denitrifikationsgeschwindigkeiten liegt in der Auswaschung der denitrifizierenden Mikroorganismen aus der Denitrifikationseinheit.

Bislang herrschte das Gedankenmodell vor, dass die Denitrifikation mit PCL durch Mikroorganismen erfolgt, die sich im Biofilm auf dem PCL befinden. Erfahrungen beim Betrieb der Laboraquakulturanlagen in Stuttgart sowie auch der Denitrifikationseinheit in der ADV legen jedoch die Vermutung nahe, dass Denitrifikation nicht nur im Biofilm auf dem PCL-Granulat stattfindet, sondern auch durch Mikroorganismen, die sich auf inerten Flächen innerhalb des Denitrifikationssystems ansiedeln und vor allem durch solche, die in Suspension vorliegen.

Diese Vermutung wird durch folgende Fakten gestützt:

An allen Tagen, an denen Proben auf DOC analysiert wurden, wurden im Ablauf der Denitrifikationseinheit höhere DOC-Konzentrationen als im Zulauf festgestellt (s.

Kap. 3.3.5.5). Diese Differenz kann eigentlich nur von Hydrolyseprodukten des PCL herrühren. Diese Hydrolyseprodukte können auch von Mikroorganismen, die sich nicht im Biofilm auf dem PCL-Granulat befinden, zur Denitrifikation genutzt werden.

Die Lamellen des dem Denitrifikationsreaktor nachgeschalteten Granulatabscheiders haben eine Oberfläche von 14 m<sup>2</sup>, und können von denitrifizierenden Mikroorganismen besiedelt werden.

Betrachtet man nur die Mikroorganismen in Suspension, dann stellt die Denitrifikationseinheit einen aus der Mikrobiologie bekannten Chemostaten dar (Schlegel, 1981): Unterhalb des sogenannten Auswaschpunktes stehen die ausgewaschenen Mikroorganismen im Gleichgewicht mit den im Reaktor neu gebildeten, so dass im Reaktor eine nahezu konstante Bakteriendichte herrscht. Wird dem Reaktor mehr Wasser zugeführt und somit auch mehr Substrat eingetragen, reagieren die Mikroorganismen mit einer Zunahme der Wachstumsrate und kompensieren so die höheren Auswaschungsverluste. Wird jedoch mit der zugeführten Wassermenge der Auswaschpunkt überschritten, können die Mikroorganismen die Auswaschungsverluste nicht mehr durch Verkleinerung der Verdopplungszeit kompensieren und die Mikroorganismen werden ausgewaschen.

In der ADV wurde immer wieder beobachtet, dass die Denitrifikationsgeschwindigkeit stark abnahm, wenn die Denitrifikationseinheit mit Volumenströmen über 500 L/h beschickt wurde.

Gleichzeitig wurde die Trübung, als Maß für die Biomassekonzentration, im Reaktor kleiner. Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Auswaschpunkt für denitrifizierende Mikroorganismen in Suspension für die Denitrifikationseinheit in der ADV bei ca. 500 L/h lag, was bei einem Volumen der Denitrifikationseinheit von 1480 L einer hydraulischen Aufenthaltszeit von  $\frac{1480L}{500L/h} \approx 3h$  entspricht.

Wenn der Auswaschpunkt überschritten wird, kann eine Denitrifikation nur noch durch die sessilen Mikroorganismen (in Biofilmen) stattfinden. Auffallend ist, dass die Denitrifikationsrate des Reaktors in der ADV nach Überschreiten des Auswaschpunktes mit ca. 20 mg/(L·h) in etwa so hoch war, wie sie in den Laboraquakulturanlagen gemessen wurden.

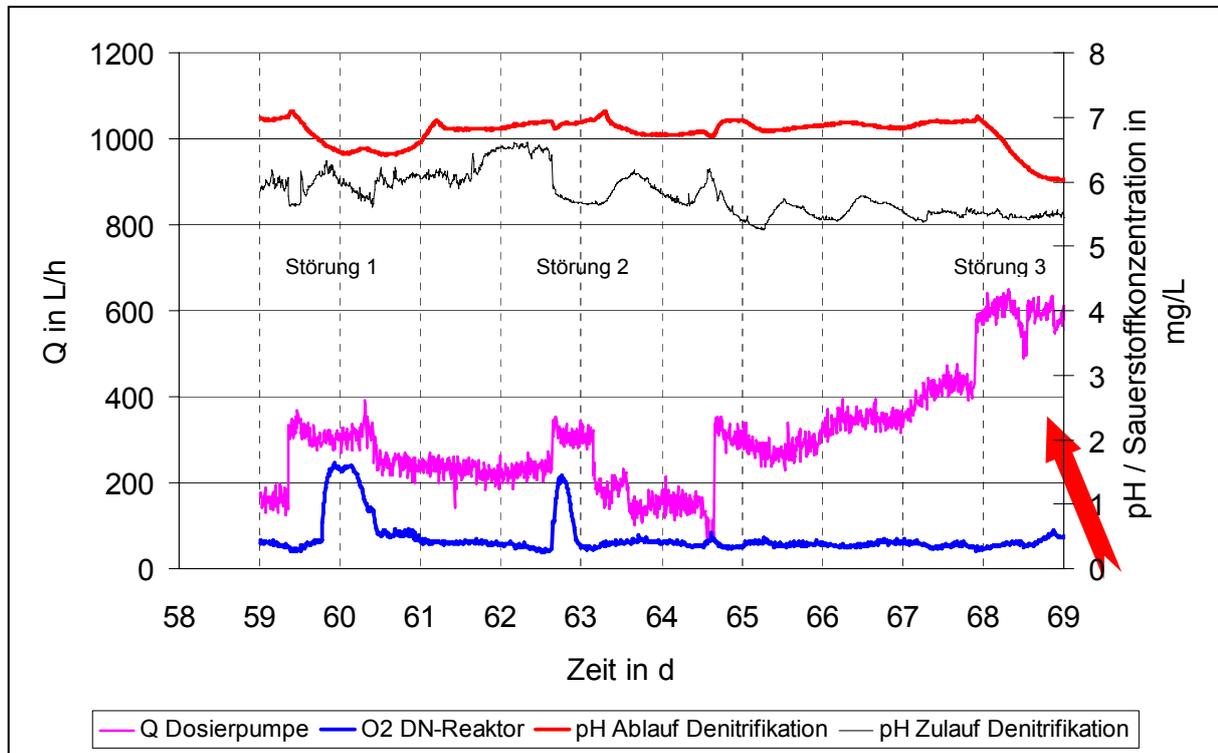
Eine dritte Ursache für niedrige Denitrifikationsraten waren zu geringe Volumenströme der Zulaufpumpe, die dazu führten, dass dem Reaktor keine ausreichende Nitratfracht zugeführt und somit die Leistung beschränkt wurde. Der Grund dafür war die Instabilität des Zulaufvolumenstroms. Stellte man einen hohen Volumenstrom nahe dem Optimum ein und bemerkte (zum Beispiel nachts) nicht, dass sich der Volumenstrom der Pumpe erhöhte, wurde die Biomasse in Suspension aus dem Denitrifikationssystem ausgewaschen und die Denitrifikationsrate fiel auf ca. 20 mg/L ab. Um dem vorzubeugen, wurde die Denitrifikationseinheit meistens mit Volumenströmen unterhalb des Leistungsoptimums beschickt, um einen sicheren Betrieb zu gewährleisten.

In Abb. 3-54 sind drei Störungen an der Denitrifikationseinheit zu sehen (erkennbar am sinkenden pH-Wert „Ablauf Denitrifikation“). Bei Störungen der Denitrifikation werden weniger bzw. keine OH<sup>-</sup> Ionen gebildet (siehe Gl.2), so dass die pH-Wert Differenz zwischen Zu- und Ablauf des Denitrifikationsreaktors geringer wird.

Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die pH-Wert-Differenz als Indikator für die Funktion eines Denitrifikationsprozesses nur dann verwendet werden kann, wenn die Pufferkapazität des zu behandelnden Wassers niedrig ist, da

dann eine relative kleine Änderung der  $H^+$  Ionenkonzentration eine große Änderung des pH-Wertes bewirkt.

Die erste Störung war am 60. d und fällt unter die Kategorie „ungewollter Sauerstoffeintrag“ (blaue Ganglinie) in die Denitrifikation durch saugseitig gedrosselte Pumpen. Ein weiterer Sauerstoffeintrag am 62. d war zu kurz, als dass er sich auf den pH-Wert ausgewirkt hätte (Störung 2).

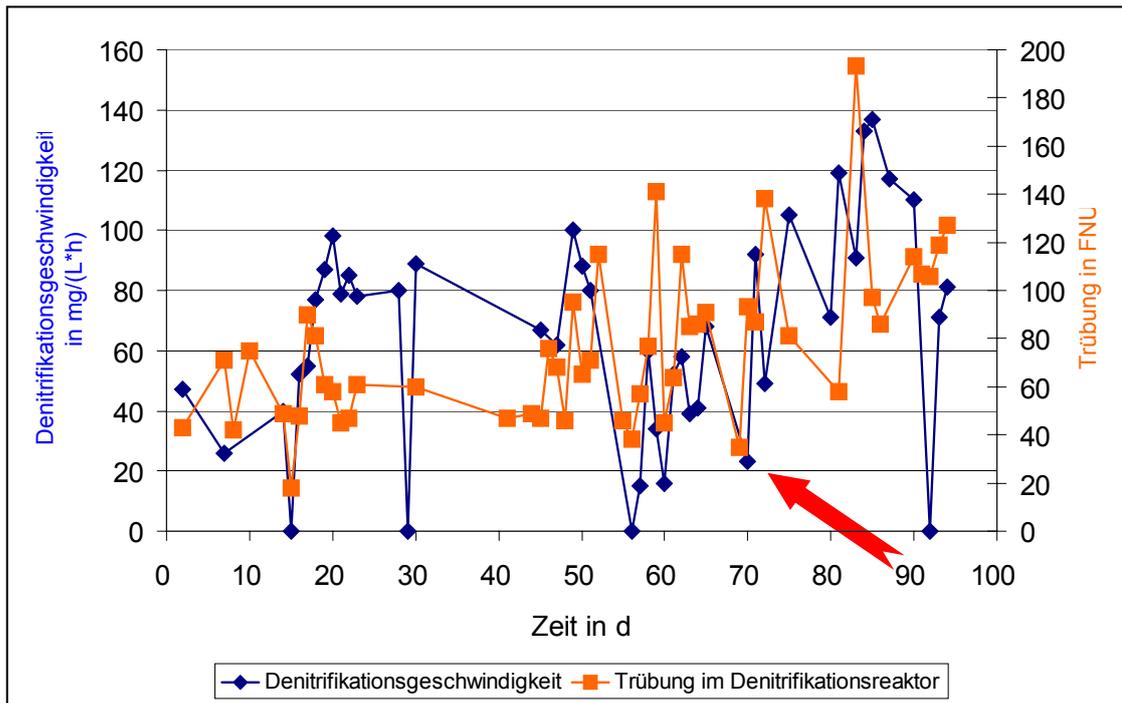


**Abb. 3-54: Aufzeichnung einiger online – Messwerte der**

Die dritte Störung trat am 68./69. d auf, als der Volumenstrom der Zulaufpumpe mit ca. 600 L/h vermutlich den Auswaschpunkt überschritten hatte und denitrifizierende Mikroorganismen in Suspension ausgewaschen wurden (s. Abb. 3-54, roter Pfeil).

Auch an Abb. 3-55 lassen sich nochmals die Ursachen für niedrige Denitrifikationsraten erkennen. Der rote Pfeil markiert auch hier den 68./69. d

<sup>1</sup> Die  $O_2$  – Sonde im Denitrifikationsreaktor war nicht korrekt kalibriert und gibt deshalb nur eine Tendenz der  $O_2$  – Konzentration im Denitrifikationsreaktor wieder.



**Abb. 3-55: Denitrifikationsraten und Trübung im Reaktor**

Erkennbar ist, dass im Fall der vermuteten Auswaschung von Mikroorganismen in Suspension sowohl die Denitrifikationsrate als auch die Trübung (als Maß für die Dichte der Mikroorganismen in Suspension) abnimmt. Im Fall von Sauerstoff im Denitrifikationsreaktor oder einer zu geringen zugeführten Nitratfracht bleibt die Trübung hoch, während die Denitrifikationsrate abfällt.

### 3.3.5.2 Nitrat

Mit der hier untersuchten Denitrifikationseinheit können unter den gegebenen Randbedingungen maximal 1,08 kg/d  $\text{NO}_3^-$ -N aus dem Kreislauf 2 der ADV entfernt werden ( $Q_{\text{zu}} = 500 \text{ L/h}$ ,  $\Delta\text{NO}_3^- \text{-N} = 90 \text{ mg/L}$ ). Dies würde zu einer Senkung der  $\text{NO}_3^-$ -N Konzentration im Prozesswasser des Kreislaufs 2 der ADV von

$$\frac{m(\text{NO}_3^- - \text{N})}{V(\text{Kreislauf 2})} = \frac{1,08 \text{ kg}}{128,3 \text{ m}^3} = 0,0084 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 8,4 \text{ mg/L} \text{ führen.}$$

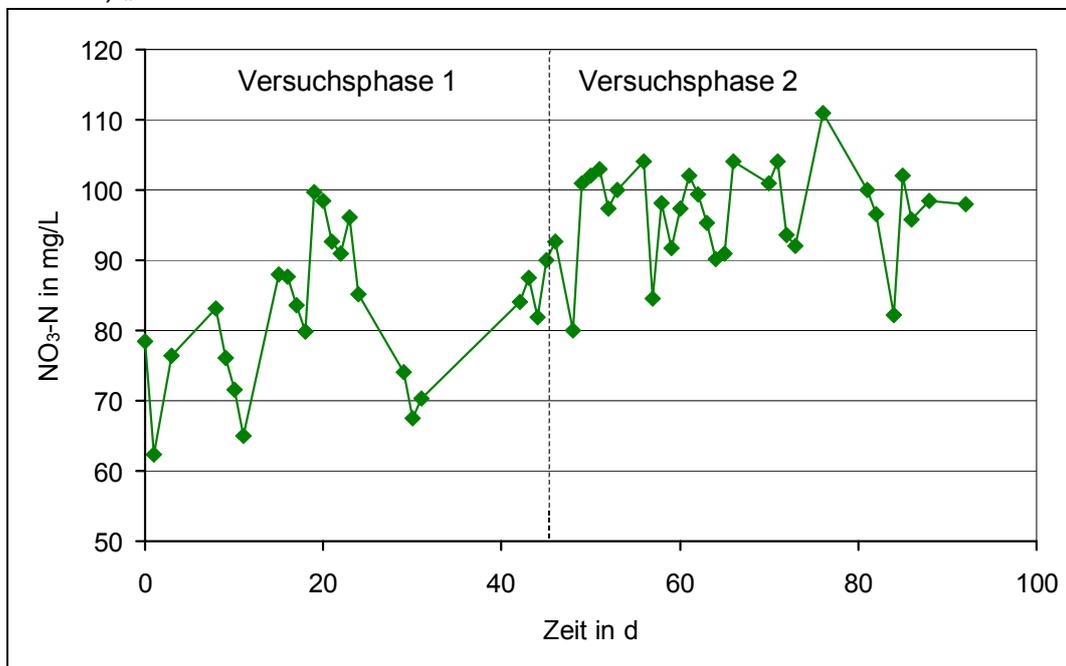
Betriebsbedingt unterliegt die  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration im Kreislauf 2 der ADV jedoch großen Schwankungen (Abb. 3-56). Diese entstehen dadurch, dass Becken abgefischt werden und danach mit Frischwasser aufgefüllt werden, sich der Fischbestand durch Sortierung in andere Anlagenteile oder durch Verkäufe ändert, die Futtermenge täglich dem Fischbesatz angepasst wird etc.

Die theoretisch zu erwartende Senkung der  $\text{NO}_3^-$ -N-Konzentration im Prozesswasser in Versuchsphase 2 gegenüber Versuchsphase 1 ist leider nicht eingetreten, siehe Abb. 3-56. Dies lässt sich zurückführen auf:

- Ein stabiler Betrieb des Denitrifikationsreaktors auf höchstem Leistungsniveau über einen längeren Zeitraum war aufgrund der ungeeigneten Zulauf-

pumpe nicht möglich. (Im Zeitraum vom 80. bis 91. Versuchstag wurden z.B. durchschnittlich nur 0,7 kg NO<sub>3</sub>-N/d reduziert)

- Die theoretisch maximal erreichbare NO<sub>3</sub>-N-Senkung von 8,4 mg/L geht in den betriebsbedingten Schwankungen der NO<sub>3</sub>-N-Konzentration (siehe oben) „unter“.



**Abb. 3-56: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N – Konzentrationen im Kreislauf 2**

Der mit der Denitrifikation entfernten Stickstofffracht von max. 1,08 kg/d steht ein Stickstoffeintrag in gelöster Form über das Futter von bis zu 7,4 kg/d (siehe 2.6.2.2) gegenüber.

Für eine „vollständige Stickstoffelimination“ (lässt man den Stickstoffeinbau in Biomasse bei der Nitrifikation außer acht) müsste die Denitrifikationseinheit also etwa 6 mal größer gebaut werden.

### 3.3.5.3 Nitrit

Aus den NO<sub>2</sub>-N-Ganglinie in Abb. 3-57 ist zu erkennen, dass der Denitrifikationsreaktor eine regelrechte „Nitrit-Senke“ ist. Die im Ablauf der Denitrifikationsanlage gemessenen Werte lagen durchschnittlich um den Faktor 6 unter denen des Zulaufes. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei der Denitrifikation neben Nitrat auch Nitrit zu elementarem Stickstoff reduziert wird.

Allerdings kann beim Anfahren des Denitrifikationsreaktors und z.B. nach Betriebsstörungen durch Pumpenausfall Nitrit gebildet werden, da dann kurzfristig nur eine unvollständige Reduktion von Nitrat erfolgt.

Solche Betriebsstörungen sind am 14.9. und 26.9. eingetreten und es wurden bis zu 2,6 mg/L NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N im Ablauf der Denitrifikation gemessen.

Konzentrationen < 9 mg/l NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N werden von Aalen toleriert (Tesch, 1999). Da die Denitrifikation in Voldagsen lediglich im Bypass betrieben wird, erfolgte eine Verdünnung des Nitrts und es bestand keine Gefahr für die Fische.

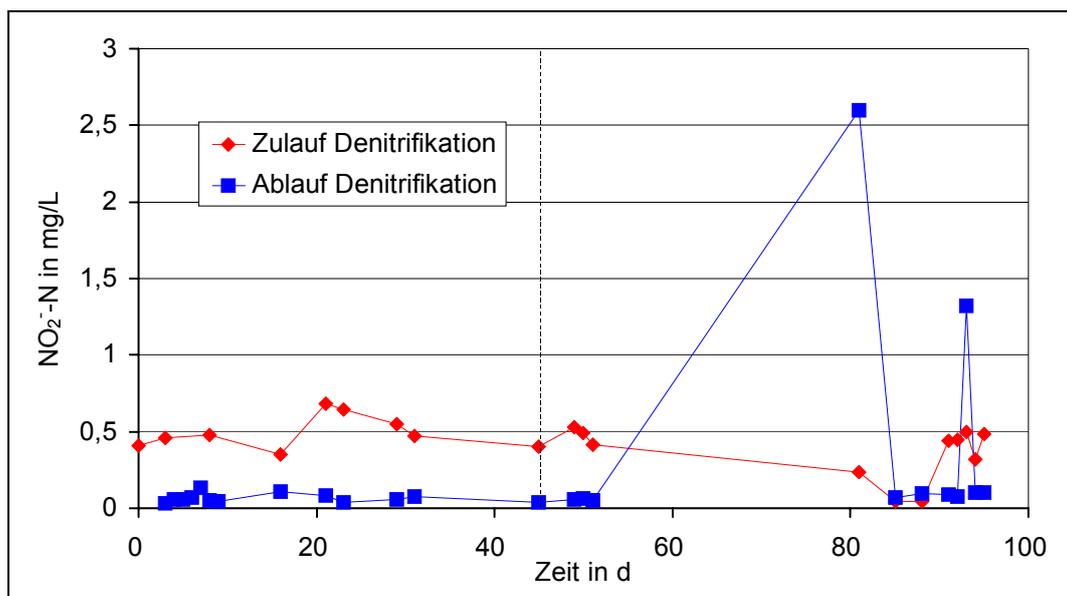


Abb. 3-57: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N - Konzentrationen

### 3.3.5.4 Phosphat

Phosphat wird bei der Denitrifikation aufgrund der Assimilation (Baustoffwechsel) der beteiligten Mikroorganismen in Biomasse eingebaut.

Der beobachtete PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P-Konzentrationsunterschied zwischen Zu- und Ablauf der Denitrifikationseinheit lag bei maximal 2 mg/L, siehe Abb. 3-58.

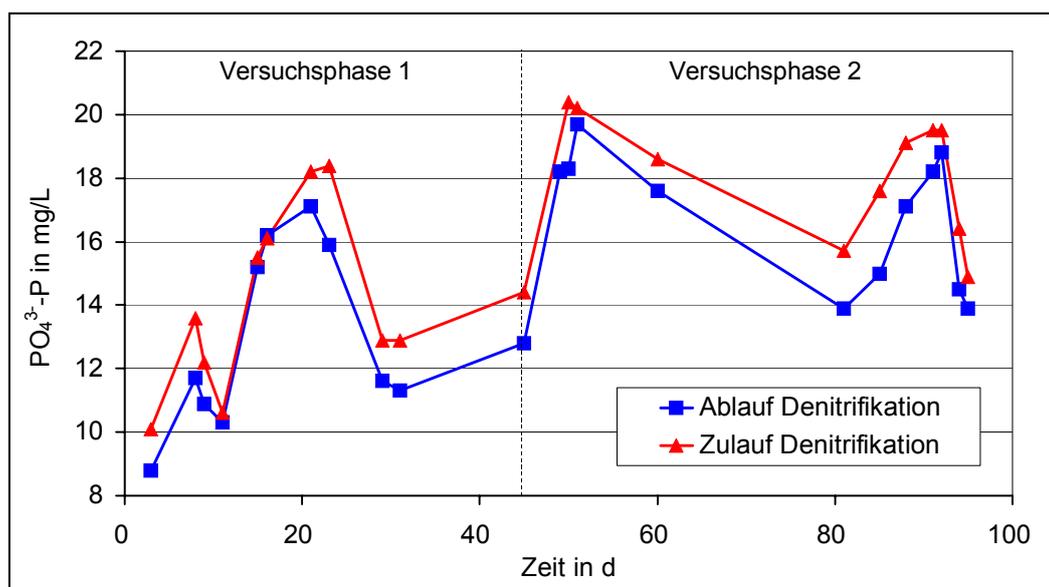


Abb. 3-58: PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P Zu- und Ablaufkonzentrationen der Denitrifikationseinheit

Selbst bei einem optimalen Betrieb des Reaktors mit 500 L/h Durchsatz werden täglich nur  $2 \text{ mg/L} \cdot 500 \text{ L/h} \cdot 24 \text{ h/d} = 24000 \text{ mg} = 24 \text{ g}$  Phosphat beim Denitrifikationsprozess in Biomasse eingebaut. Dem steht im Kreislauf 2 der ADV ein Eintrag von Phosphat in gelöster Form von 0,76 – 0,89 kg/d durch Futter gegenüber (Dana-Feed, 2001), so dass eine erkennbare Phosphatreduktion im Kreislauf 2 nicht zu erwarten war.

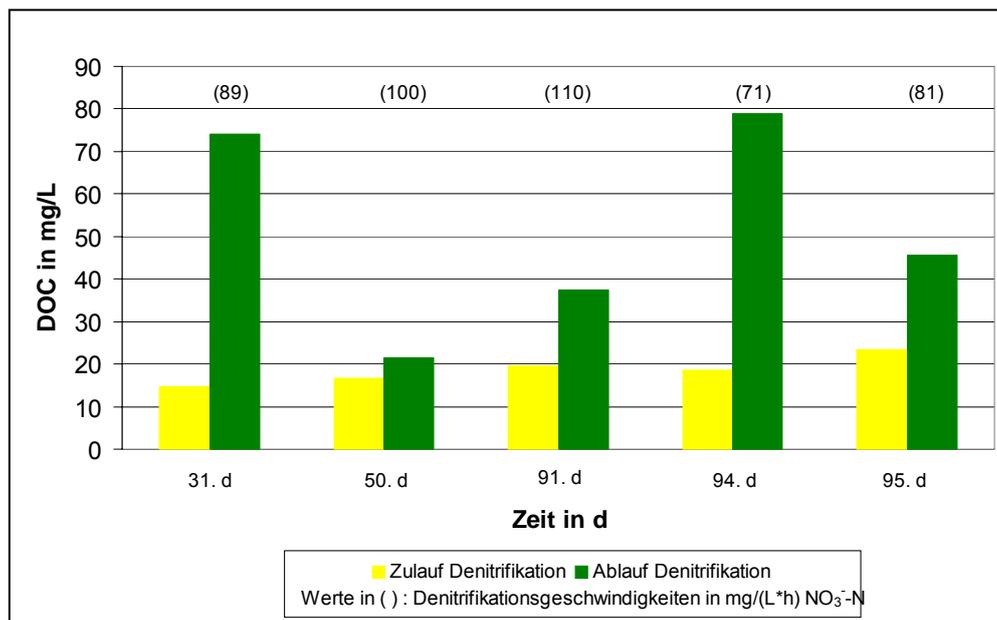
### 3.3.5.5 DOC

Abb. 3-59 zeigt, dass an allen Tagen, an denen Proben auf DOC analysiert wurden, mehr DOC aus dem Denitrifikationssystem aus- als eingetragen wurde. Dieser DOC kann nur aus der PCL-Füllung des Denitrifikationsreaktors stammen.

Auffallend ist, dass an Tagen mit hoher Denitrifikationsrate (50. und 91. d) fast kein überschüssiger DOC im Denitrifikationssystem freigesetzt wird.

An den anderen Tagen, an denen DOC-Analytik durchgeführt wurde, war das Denitrifikationssystem „Nitrat-limitiert“, d.h. dem Reaktor wurde nicht so viel Nitrat-Fracht zugeführt, wie umgesetzt werden kann. Daher auch die niedrigeren Denitrifikationsraten, siehe 3.3.5.1.

Auch hier liegt die Vermutung nahe, dass durch Bakterienenzyme mehr PCL hydrolysiert wird, als durch Denitrifikation verbraucht wird.



**Abb. 3-59: DOC Zu- und Ablaufkonzentrationen der Denitrifikationseinheit**

Falls diese Vermutung zuträfe, wäre es wichtig, bei zukünftig zu planenden Denitrifikationseinheiten, zusätzlich zu dem PCL-Granulat weitere „Lebensräume“ für denitrifizierende Mikroorganismen zu schaffen, seien sie sessil oder in Suspension. Auch sollte das Denitrifikationssystem nicht Nitrat-limitiert betrieben werden, um so den gesamten freigesetzten (und teuer zu kaufenden) Kohlenstoff nutzen zu können.

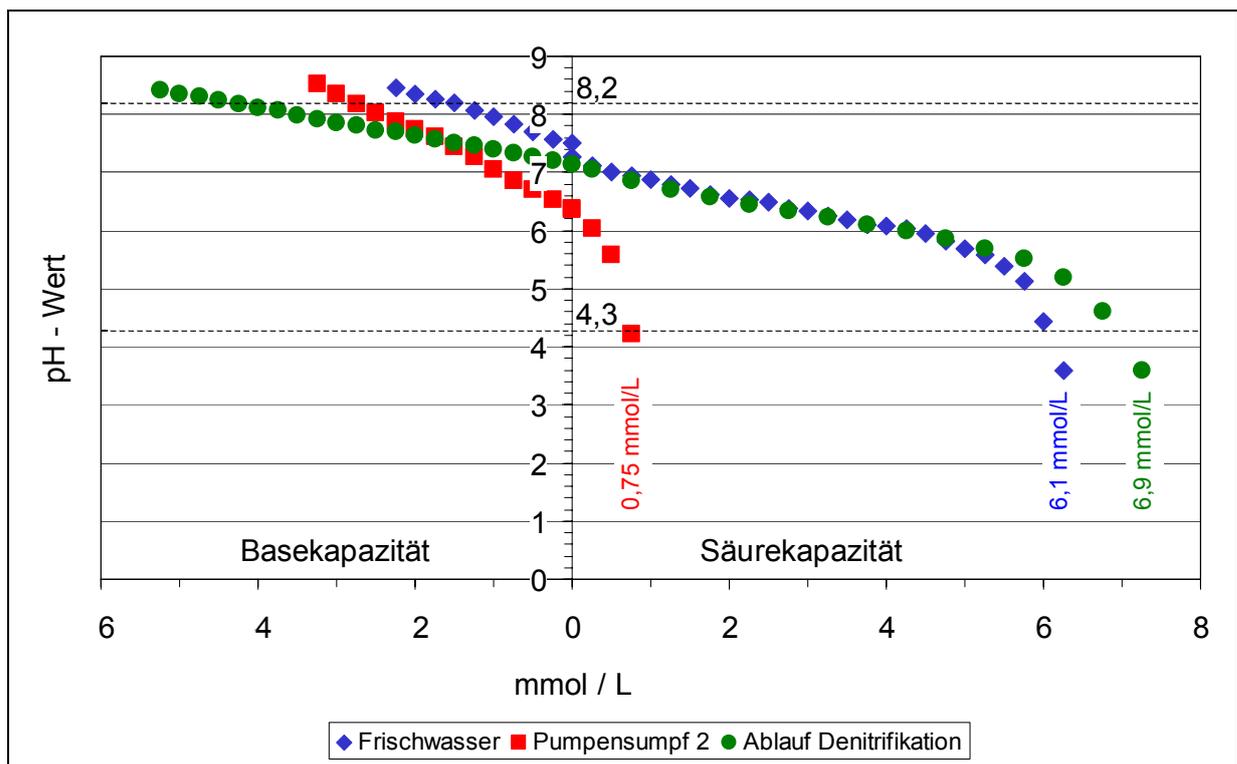
### 3.3.5.6 pH-Werte, Säure- und Basekapazität

Der pH-Wert im Ablauf der Denitrifikation lag bei störungsfreiem Betrieb zwischen 6,8 und 7,1 und erwies sich in der ADV als guter Indikator für die einwandfreie Funktion der Denitrifikation. Bei fallenden pH-Werten konnten gleichzeitig auch immer Probleme in der Denitrifikationseinheit beobachtet werden (s. a. Abb. 3-54).

An den exemplarisch am 22. d aufgenommenen Titrationskurven des Wassers im Pumpensumpf 2, des Frischwassers und des Ablaufs der Denitrifikation (Abb. 3-60) lässt sich folgendes erkennen:

Trotz des sehr gut gepufferten Frischwassers ( $K_{S4,3} = 6,1 \text{ mmol/L}$ ) war im Prozesswasser (Kreislauf 2) durch den Einfluss der Nitrifikation (s. Gl. (6)) kaum noch Pufferkapazität vorhanden ( $K_{S4,3} = 0,75 \text{ mmol/L}$ ).

Der Ablauf der Denitrifikation wies jedoch wieder eine hohe Säurekapazität (6,9 mmol/L) auf, die sogar geringfügig höher war als die des Frischwassers. Dieser Effekt wird bei zukünftigen Anlagen in Gebieten mit weichem Wasser von Interesse sein, da dort der pH-Wert im Kreislauf nicht mit Frischwasser sondern mit Chemikalien stabilisiert werden muss. Die Denitrifikation könnte diese Chemikaliengaben überflüssig machen.



**Abb. 3-60: Titrationskurven von Frischwasser, Prozesswasser (Pumpensumpf 2) und Ablauf Denitrifikation am 22. Versuchstag**

Die gegenüber dem Zulauf ebenfalls erhöhte Basenkapazität und des  $C_T$ -Werts des Ablaufs der Denitrifikation weist auf eine Erhöhung des anorganischen Kohlenstoffs (DIC) durch biologische Prozesse hin (s. Tab. 3-14).

Tab. 3-14: Säure-, Basekapazität und  $C_T$ -Wert

Versuchstag	Dim.	Frischwasser	Zulauf Denitrifikation	Ablauf Denitrifikation	Differenz
22. d					
$K_S(4,3)$	mmol/L	6,0	0,7	6,9	6,2
$K_B(8,2)$	mmol/L	3,0	5,6	8,7	3,1
$C_T$	mmol/L	9,0	6,3	15,6	9,3
72. d					
$K_S(4,3)$	mmol/L		0,4	7,1	6,8
$K_B(8,2)$	mmol/L		6,3	9,3	3,0
$C_T$	mmol/L		6,7	16,5	9,8
93. d					
$K_S(4,3)$	mmol/L		0,8	6,3	5,5
$K_B(8,2)$	mmol/L		5,2	7,9	2,7
$C_T$	mmol/L		6,0	14,2	8,2

Durch die Rückleitung des gut gepufferten Wassers aus der Denitrifikation in den Kreislauf 2 in der Versuchsphase 2 hätte theoretisch eine Erhöhung der Säurekapazität des Prozesswassers gegenüber Versuchsphase 1 zur Folge haben müssen. Dieser Effekt konnte leider nicht beobachtet werden, da der Einfluss betriebsbedingter Schwankungen (schwankende Ammonium-Frachten für die Nitrifikation aufgrund sich täglich ändernde Fischmassen und somit unterschiedlichen Futtermengen, Beckenneubefüllungen mit gut gepuffertem Brunnenwasser, etc.) wesentlich größer als der Einfluss der Denitrifikationseinheit war.

### 3.3.5.7 PCL-Verbrauch

Abb. 3-61 zeigt den Verlauf der Schütthöhe des PCLs im Denitrifikationsreaktor, gemessen jeweils bei abgeschalteter Rezirkulationspumpe, also ohne Fluidisierung.

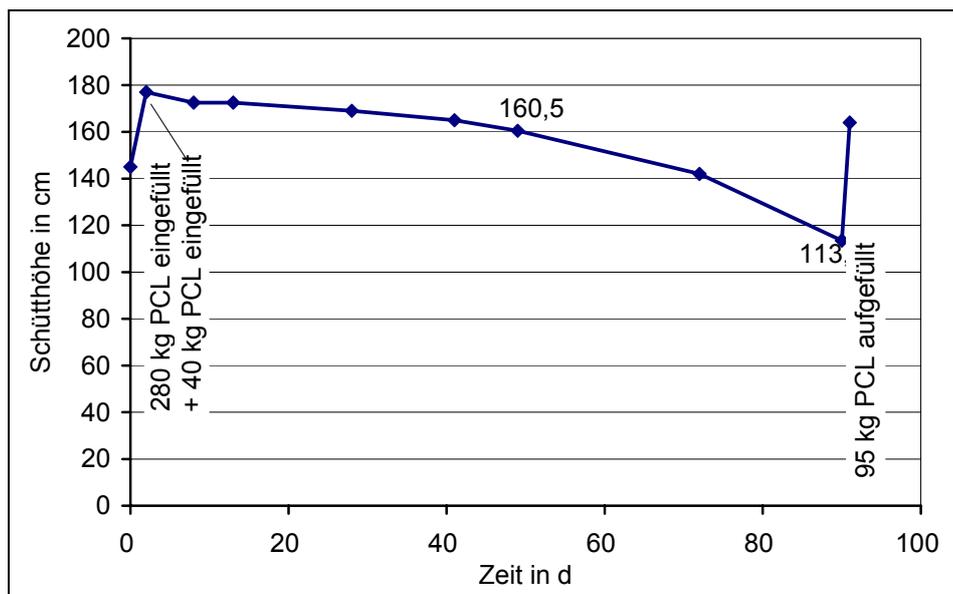


Abb. 3-61: Schütthöhe PCL im Denitrifikationsreaktor

Am 48. und 91. d wurden PCL-Proben aus dem Reaktor entnommen, deren Schüttdichten  $\rho$  in Wasser bestimmt, und damit die jeweils im Reaktor vorhandene Masse  $m$  an PCL errechnet (s. Tab. 3-15) wobei:

$$m = \frac{A \cdot h_s \cdot \rho_s}{1000} \quad \text{in kg} \quad (39)$$

mit  $A = 2827 \text{ cm}^2$  (Reaktorgrundfläche)

$h_s$  = Schütthöhe in cm

$\rho_s$  = Schüttdichte in kg/L

**Tab. 3-15: Werte zum PCL-Verbrauch**

Versuchstag		48	91
Schüttdichte $\rho$	kg/L	0,586	0,574
Festbetthöhe $h$	cm	160,5	113,5
Schüttvolumen $V_D$	L	453,6	320,8
Masse PCL im Reaktor $m_D$	kg	265,8	184,1
PCL-Verbrauch $m(\text{PCL})$	kg	81,7	

Im Zeitraum vom 48. d bis 91. d wurden 30,0 kg  $\text{NO}_3^-$ -N mit der Denitrifikationseinheit reduziert. Somit ergibt sich ein

$$\text{Spez. Verbrauch (PCL)} = \frac{m(\text{PCL})}{m(\text{NO}_3^- - \text{N})} = \frac{81,7 \text{ kg}}{30,0 \text{ kg}} = 2,7 \frac{\text{kg PCL}}{\text{kg NO}_3^- - \text{N}}$$

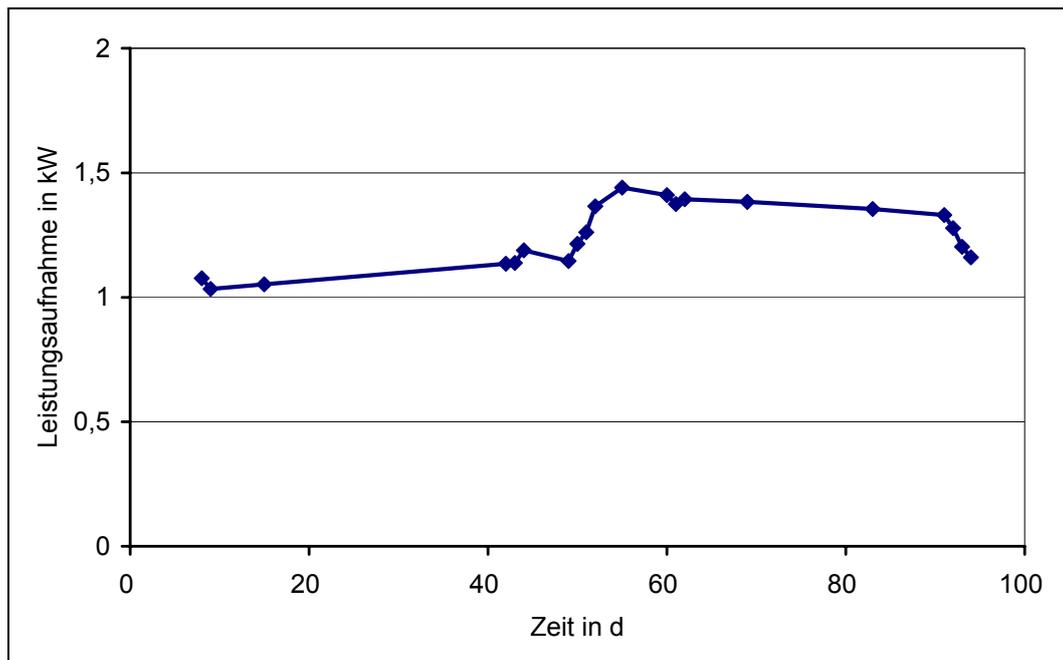
Im betrachteten Zeitraum war der Vakuumentgaser defekt, so dass die Denitrifikationseinheit mit Wasser beschickt wurde, dessen  $\text{O}_2$ -Konzentration statt ca. 6 mg/L jetzt ca. 11 mg/l betrug. In das Denitrifikationssystem eingetragener Sauerstoff wird unter aerobem PCL-Abbau reduziert, so dass obiger Wert unter relativ **ungünstigen Bedingungen** ermittelt wurde.

Des weiteren wurde am 48. d, also vor dem für den PCL-Verbrauch betrachteten Zeitraum, das gebürstete Sieb am Ablauf des Lamellenabscheiders entfernt (s. Kap. 3.3.8.2). Somit kann nicht vollkommen sichergestellt werden, dass im Bilanzierungszeitraum kein PCL aus dem Denitrifikationssystem ausgetragen worden ist. Auch dies ist eine ungünstige Randbedingung.

### 3.3.5.8 Leistungsaufnahme

Die Denitrifikationsanlage benötigte zwischen 1,0 und 1,45 kW elektrische Leistung (siehe Abb. 3-62). Der Anstieg der Leistungsaufnahme Mitte August ist darauf zurückzuführen, dass die Fördermenge der Zirkulationspumpe erhöht wurde, um eine bessere Fluidisierung des Fließbettes im Denitrifikationsreaktor zu erreichen. Nach Auffüllen des Denitrifikationsreaktors mit neuem PCL am 92. d (siehe 3.3.5.7) konnte der Volumenstrom der Zirkulationspumpe bei weiterhin guter Fluidisierung des Fließbettes wieder etwas gesenkt werden, was sich in der Leistungsaufnahme bemerkbar machte.

Ein Teil der von den Pumpen aufgenommenen elektrischen Leistung wird in Wärme umgewandelt. Da es sich bei den Pumpen der Denitrifikationseinheit um trocken aufgestellte, luftgekühlte Pumpen handelt, geht ein Teil der Wärme an die Umgebungsluft über, es findet aber auch eine Erwärmung des Wassers statt, was eine willkommene Abwärmenutzung bedeutet. Daten zu quantitativen Aussagen bezüglich der Erwärmung des Wassers durch die Pumpen wurden im Rahmen dieses Projekts nicht erfasst. Würden bei zukünftigen Anlagen Tauchmotorpumpen eingesetzt, und so alle Abwärme an das umgebende Wasser abgegeben, wäre das ein weiterer Schritt in Richtung Optimierung des Energieeinsatzes.



**Abb. 3-62: Leistungsaufnahme der Denitrifikationseinheit**

Der zusätzliche Strombedarf könnte durch eine gute Dimensionierung der Pumpen und unter Verwendung von Frequenzumformern zur Leistungsregulierung minimiert werden. Zusätzlich könnte durch eine Isolierung der Denitrifikationsanlage die Wärme, die durch die Zirkulation entsteht, zurückgewonnen werden.

Da Fischfarmen in der Regel Wärme und Strom benötigen betreiben manche Großanlagen eigene Blockheizkraftwerke, so dass der zusätzliche Strombedarf eventuell intern und kostengünstig gedeckt werden kann.

### 3.3.6 Frischwassereinsparung

Eine Verminderung der Frischwasserzufuhr, die eigentlich in Versuchsphase 3 geplant war, konnte während der Versuche in der ADV nicht erfolgen, da ein stabiler Betrieb der Denitrifikationseinheit unmöglich war.

Somit kann an dieser Stelle nur ein theoretisch mögliches Potential aufgezeigt werden.

Das mit der Denitrifikationseinheit behandelte Wasser entsprach bezüglich der Parameter Nitrat und Säurekapazität etwa dem eingesetzten Frischwasser. Als Maxi-

mum für den zu behandelnden Volumenstrom stellte sich ein Wert von 0,5 m<sup>3</sup>/h heraus. Damit können 0,5 m<sup>3</sup>/h \* 24 h/d = 12 m<sup>3</sup>/d Frischwasser ersetzt und somit eingespart werden.

In der Aquakultur wird üblicherweise der Frischwasserverbrauch auf die eingesetzte Masse des Futters bezogen. Die Auswirkungen der Denitrifikationseinheit auf den spezifischen Frischwasserverbrauch werden nachfolgend theoretisch abgeleitet.

Betrachtet wird ein Betriebszustand des Kreislaufs 2 der ADV, bei dem sich 14 t Aale in den Fischbecken befinden (ein für den Kreislauf 2 repräsentativer Zustand). Dabei werden täglich 120 kg Futter zugegeben.

### **Kreislauf 2 ohne Denitrifikation (Vergleichswert)**

Über die Diskfilterrückspülungen gelangen 1,8 m<sup>3</sup>/h \* 24 h/d = 43,2 m<sup>3</sup>/d Frischwasser in den Kreislauf (siehe 2.6.1.7). Um den pH-Wert im Prozesswasser konstant zu halten, müssen zusätzlich („gewollt“) 0,5 m<sup>3</sup>/h \* 24 h/d = 12,0 m<sup>3</sup>/d Frischwasser in den Kreislauf zugegeben werden. Bezogen auf die Futtermasse ergibt sich eine spezifische Frischwasserzugabe von:

$$\text{spez. Wasserverbrauch} = \frac{V(\text{Wasser})}{m(\text{Futter})} = \frac{(43200 + 12000) \text{ L}}{120 \text{ kg}} = 460 \frac{\text{L}}{\text{kg}} \frac{\text{Frischwasser}}{\text{Futter}}$$

### **Kreislauf 2 mit Denitrifikation**

Über die Diskfilterrückspülungen gelangen 43,2 m<sup>3</sup>/d Frischwasser in den Kreislauf. Da der Ablauf der Denitrifikationseinheit eine geringfügig bessere Pufferkapazität  $K_{S_{4,3}}$  als das Frischwasser aufweist (siehe 3.3.5.6), und die Denitrifikationseinheit mit 0,5 m<sup>3</sup>/h beschickt werden kann, ist zur pH-Stabilisierung keine weitere „gewollte“ Frischwasserzugabe mehr nötig. Bezogen auf die Futtermasse ergibt sich dann eine spezifische Frischwasserzugabe von:

$$\text{spez. Wasserverbrauch} = \frac{V(\text{Wasser})}{m(\text{Futter})} = \frac{43200 \text{ L}}{120 \text{ kg}} = 360 \frac{\text{L}}{\text{kg}} \frac{\text{Frischwasser}}{\text{Futter}}$$

Anmerkung: In der ADV hat sich zufällig die hydraulische Leistung der Denitrifikationseinheit mit der für die pH-Wert-Stabilisierung erforderlichen, „gewollten“ Frischwasserzugabe gedeckt (siehe 2.6.1.7). Es wäre durchaus möglich, mit einer größeren Denitrifikationseinheit auch einen Teil der über die Diskfilterrückspülung erfolgten „ungewollten“ Frischwasserzugabe zu ersetzen. Allerdings müsste dann die Diskfilterrückspülung mit Filtrat erfolgen. Dadurch wäre ein noch günstigerer spezifischer Frischwasserverbrauch je kg Futtermasse realisierbar.

### **3.3.7 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung - Betriebskosten**

Gedankenmodell: Substitution von Frischwasser durch in der Denitrifikationseinheit behandeltes Wasser, da dieses im vorliegenden Fall etwa gleich gut gepuffert ist.

Für eine Abschätzung der Wirtschaftlichkeit der Denitrifikationseinheit werden drei Szenarien betrachtet, wobei die jeweiligen Annahmen genannt sind. Es wird jeweils die Bereitstellung von 1 m<sup>3</sup> Wasser betrachtet. Dabei werden nur die Betriebskosten, nicht jedoch die Abschreibung der Anlagen berücksichtigt.

**Szenario 1:** Bezug von Stadtwasser mit 8 °C, Bezugskosten 1,5 € / m<sup>3</sup>, Bezugskosten für Heizöl 0,4 € / L, spez. Heizwert von Heizöl 35 MJ / L, Wirkungsgrad der Heizung  $\eta=0,9$ , Erwärmung auf 25 °C, Mehrkosten einer größeren Heizungsanlage gegenüber Szenario 3 nicht berücksichtigt.

Bezugskosten:	1,5 €
Heizkosten: $(1000 \text{ L} * 4,18 \text{ kJ}/(\text{L} * \text{K}) * 17\text{K}) / (0,9 * 35000 \text{ kJ}/\text{L}) * 0,4\text{€} / \text{L} = 0,9 \text{ €}$	0,9 €
<b>Summe:</b>	<b>2,4 €</b>

**Szenario 2:** Bezug von kostenlosem Eigenwasser mit 8°C, sonstige Randbedingungen wie bei Szenario 1, es fallen jedoch nur die Heizkosten an:

Heizkosten:	0,9 €
<b>Summe:</b>	<b>0,9 €</b>

**Szenario 3:** Aufbereitung des Prozesswassers mittels Denitrifikationseinheit: Bezugskosten für PCL 5 € / kg, Bezugskosten für el. Energie 0,1 € / kWh, Denitrifikation von 0,085 kg N / m<sup>3</sup> (entspricht Zulauf 90 mg/L, Ablauf 5 mg/L), PCL-Verbrauch je kg denitrifiziertem Stickstoff: 2,7 kg, Leistungsaufnahme Denitrifikationseinheit: 2,8 kWh / m<sup>3</sup> Wasser.

Kosten PCL: $0,085 \text{ kg} * 2,7 \text{ kg}/\text{kg} * 5 \text{ €}/\text{kg} =$	1,15 €
Stromkosten: $2,8 \text{ kWh} * 0,1 \text{ €} / \text{kWh} =$	0,28 €
<b>Summe:</b>	<b>1,43 €</b>

Für die Bereitstellung eines m<sup>3</sup> Wassers mittels Denitrifikationseinheit ergeben sich somit unter den genannten Randbedingungen Kosten, die einerseits günstiger als bei Stadtwasserbezug, andererseits aber ungünstiger als beim Bezug von Eigenwasser sind.

In jedem Einzelfall ist daher eine eingehende Wirtschaftlichkeitsuntersuchung vorzunehmen.

### 3.3.8 Betriebliche Schwierigkeiten

#### 3.3.8.1 Zulaufpumpe

Die eingesetzte Zulaufpumpe zur Denitrifikation war nicht optimal für diesen Zweck geeignet. Zum Einen war sie mit einem maximal möglichen Volumenstrom von 20 m<sup>3</sup>/h bei einem erforderlichen Volumenstrom von 0,6...0,9 m<sup>3</sup>/h erheblich überdimensioniert. Zum Anderen war eine präzise Regelung des Volumenstroms mit dem im Frequenzumformer der Pumpe integrierten Zwei-Punkt-Regler technisch nicht möglich (Becker, 2001). Daran scheiterte die geplante Regelung des Volumenstroms mittels IDM.

Die einzige praktikable Lösung mit den gegebenen Mitteln war der Betrieb mit fester Frequenz des Frequenzumformers. Damit ließ sich die Pumpe auf Volumenströme um 0,5 m<sup>3</sup>/h einstellen, jedoch war dieser Zustand nicht stabil, die Pumpe „driftete“ gelegentlich ab.

Ein weiteres Problem bestand darin, dass der Vakuumentgaser aus einem Behälter mit Schwimmerventil gespeist wurde. Dieses hatte eine „Schaltdifferenz“ von ca.

40 cm. Dadurch schwankte der Druck am Ausgang des Vakuumentgasers (= Zulauf zur Zulaufpumpe) um 40 mbar und die geodätische Förderhöhe der Zulaufpumpe veränderte sich um bis zu 40 cm. Dies führte in Kombination mit einer sehr flachen Pumpenkennlinie zu erheblichen Schwankungen des Volumenstroms. Dem wurde dadurch begegnet, dass der Vorlagebehälter für den Vakuumentgaser mit einem ständig überströmten Überlauf in den Pumpensumpf 1 versehen wurde. Seitdem blieb der Vordruck der Zulaufpumpe konstant.

Jedoch ließ sich die Zulaufpumpe auch nach diesem Umbau noch nicht mit konstanten Volumenströmen betreiben. Geringere Schwankungen in der Förderleistung können damit erklärt werden, dass durch im Reaktor vorhandene turbulente Strömungen die manometrische Druckhöhe nicht konstant war. Durch die sehr flache Pumpenkennlinie könnte sich dadurch bereits eine deutliche Änderung des Volumenstroms ergeben haben. Vertretbare Schwankungen von +/- 5% um den geforderten, minimalen Betriebspunkt von 500 L/h würden eine Genauigkeit von 1,5 ‰ der maximalen Fördermenge der vorhandenen Pumpe bedeuten, was mit der vorhandenen Technik nicht geleistet werden kann.

Für eine zukünftige Anwendung der Denitrifikation in der Fischproduktion könnten diese Probleme durch eine besser dimensionierte Zentrifugalpumpe– oder besser noch durch z.B. eine Verdrängerpumpe (Membran-, Faltenbalg-, Schlauch- oder Zahnradschlepppumpe), eventuell in Kombination mit einem Druckhalteventil (konstanter Gegendruck) gelöst werden. Auf jeden Fall sollte eine Proportional-Regelung des Volumenstroms in einem weiten Bereich möglich sein, eine Zweipunkt-Regelung reicht hier nicht aus.

**Ein stabiler und gut zu regelnder Volumenstrom des Zulaufs zum Denitrifikationsreaktor ist für den Erfolg des Verfahrens in der Praxis von zentraler Bedeutung.**

### 3.3.8.2 Lamellenabscheider

Am Ablauf des Lamellenabscheiders befand sich zum Granulatrückhalt ein gebürstetes Sieb. Dieses Sieb war für die hydraulische Belastung (bis 15 m<sup>3</sup>/h) jedoch zu klein ausgelegt. Sobald sich nur geringe Mengen Biomasse auf dem Sieb absetzten, stieg der Widerstand so stark an, dass die Zirkulationspumpe saugseitig gedrosselt wurde und Luft ansaugte. Im Reaktor stellten sich dann innerhalb kürzester Zeit aerobe Bedingungen ein. Auch der Antriebsmotor für die Bürstenmaschine war nicht zuverlässig und bereitete des öfteren Probleme. Aus diesem Grund wurde das Sieb am 48. Versuchstag entfernt.

Dadurch wurde - wie in der Laboraquakulturanlage - ein eventueller PCL-Granulat-Verlust im Ablauf des Lamellenabscheiders in Kauf genommen. Ein Großteil des PCL-Granulats, das den Granulatabscheider passierte, wurde jedoch mit dem Zirkulationsvolumenstrom wieder dem Reaktor zugeführt, nur ein kleiner Teil dürfte über den Ablauf der Denitrifikationseinheit verloren gegangen sein.

### 3.3.8.3 Schlechte Zugänglichkeit von wartungsintensiven Bauteilen

Der Messkasten am Ablauf des Vakuumentgasers in dem sich je eine Sauerstoff-, Redox- und pH-Sonde befanden, war mit 8 Schrauben verschlossen. Eine regelmäßige Reinigung der Sonden wurde dadurch erschwert.

Die Vakuumpumpen des Vakuumentgasers wurden über Schwimmerschalter angesteuert, die jedoch nur nach Demontage (!) des Vakuumentgasers zugänglich waren. Gleiches trifft auf ein am Ausgang des Vakuumentgasers angeordnetes Sicherheitsventil gegen Trockenlauf der Zulaufpumpe zu.

**Im Sinne einer Praxistauglichkeit des Verfahrens sollte bei zukünftigen Anlagen auf eine gute Zugänglichkeit aller Anlagenteile, insbesondere der Pumpen und Messeinrichtungen geachtet werden.**

## 4 ÖFFENTLICHKEITSARBEIT

Die Ergebnisse dieses Projektes wurden der Öffentlichkeit bisher in Form von Vorträgen auf Tagungen und Veröffentlichungen vorgestellt:

### Vorträge:

A. Boley, W.-R. Müller, A.-B. Fink and G. Haider, 1998: Denitrification in recirculated aquaculture systems with different biodegradable polymers. Oral pres. at Aquaculture Europe '98 conf., Bordeaux, 07. -10.10.1998.

A. Boley and W.-R. Müller, (2000): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. Oral Pres. at 5th International Aquarium Congress, Monaco, 20. - 25.11.2000.

A. Boley, K. Wiss, C. Muller and W.-R. Müller, 2001: Denitrification with biodegradable polymers as solid substrate in recirculating aquaculture systems – pilot-scale implementation. Pres. at Aquaculture Europe '01 conf., Trondheim, 04.-07.08.2001.

### Veröffentlichungen:

Boley, A., Müller, W.-R., and Haider, G. (2000): Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, *Aquacult. Eng.* 22 (2000), 75-85.

Boley, A., Müller, W.-R (2001): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco*, n° spécial 20, fascicule 1.

A. Boley, C. Muller, K. Wiss und W.-R. Müller, Stuttgart (2001): Denitrifikation mit PCL (Polycaprolacton) in der Aquakultur. In: *Der Stickstoff im Wasser, Abwasser. 1. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium*, 29.11.2001. *Stuttg.Ber.Siedl.Wass.Wrtsch. Bd. 166*, München: Oldenbourg Industrieverl.

## 5 FAZIT

Die im Rahmen des Projekts „Einsatz von neuen biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Verringerung der Nitratbelastung in der Fischproduktion“ durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass die Verfahrenstechnik der Denitrifikation mit dem biologisch abbaubaren Polymer PCL (Poly- $\epsilon$ -Caprolacton) in der Aquakultur, insbesondere im Hinblick auf eine geforderte Einfachtechnologie, praxistauglich ist. Trotz der Schwierigkeiten bei der technischen Ausstattung der Anlagen war ein weitgehend problemloser Betrieb möglich. Es spricht auch für die „Robustheit“ des Prozesses, dass sich die Denitrifikation nach Betriebsstörungen meistens innerhalb von einem Tag wieder erholte.

Sowohl die Versuche in Aquarien, als auch die Versuche mit der Labor-Aquakulturanlage haben gezeigt, dass das neue Verfahren geeignet ist, bei ausreichender Dimensionierung des Reaktors die Nitratkonzentrationen zu senken und auf einem dauerhaft niedrigen Niveau zu halten. Mit der halbtechnischen Anlage in der ADV, die im Verhältnis zur anfallenden Nitratfracht zu klein war, konnte dafür eine erhebliche Steigerung gegenüber vorher bekannten Denitrifikationsraten erreicht werden.

Vom praktischen Standpunkt des Betreibers einer Fischfarm aus gesehen ist der unmittelbare Vorteil der Denitrifikation die integrierte Regulierung des pH-Werts. Da in einer Kreislaufanlage durch die Nitrifikation normalerweise ständig Pufferkapazität verbraucht wird, muss der pH-Wert durch Zugabe von Chemikalien oder von Frischwasser mit hoher Säurekapazität erhöht werden, das zudem erwärmt werden muss. Nicht alle Kreislaufanlagen haben ihren eigenen Brunnen/Quelle und müssen auch für das verbrauchte Frischwasser aufkommen, das nahezu Trinkwasserqualität aufweisen sollte.

Durch die Einsparungen an Frischwasser werden auch Heizenergiekosten eingespart. Die Preise für fossile Brennstoffe sind in letzter Zeit stark angestiegen. Auch in Zukunft ist mit weiteren erheblichen Preissteigerungen zu rechnen.

Die Denitrifikation mit PCL kann also wirtschaftlich sinnvoll sein und zwar um so mehr, je weicher und teurer das zur Verfügung stehende Wasser ist, und um so mehr dieses aufgeheizt werden muss. Eine Einzelfallbetrachtung ist jedoch grundsätzlich erforderlich.

Positive Nebeneffekte des Verfahrens waren die Erniedrigung der Nitrit- und Phosphatkonzentrationen, was einerseits der Gesundheit der Fische dient und andererseits die Belastung des Abwassers zusätzlich vermindert.

Der Fischkonsum wird Schätzungen nach bis zum Jahre 2010 bis zu 40 % von Fischfarmen gedeckt werden. Somit wird hier langfristig ein neuer wichtiger Industriezweig entstehen, der in Zukunft weitere Regulierungen erforderlich machen wird. Mittelfristig muss mit einer strengeren Regelung der Ablaufwerte von Fischfarmen gerechnet werden. Eine Denitrifikationseinheit wird dann zu deutlichen Einsparungen führen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen konnte ein Einfluss der Denitrifikation auf das Fischwachstum aus versuchstechnischen Gründen nicht nachgewiesen werden. Bei den Laboraquakulturanlagen lag dies an der restriktiven Fütterung, in der ADV waren andere Einflüsse entscheidender für den Zuwachs an Fischmasse. Eine vermehrte Futteraufnahme durch Verbesserung des Wohlbefindens und damit auch ein

schnelleres Wachstum der Fische durch die verbesserte Wasserqualität sind jedoch sehr wohl denkbar.

Neben finanziellen Vorteilen trägt eine Denitrifikation in Aquakulturanlagen auch zum Umweltschutz bei, z.B. durch Ressourcenschonung von Wasser und Energieträgern zur Beheizung sowie Verminderung der Nährstoffe im abgeleiteten Wasser. Besonders in Bezug auf die allgemeine Problematik der Massentierhaltung und die zunehmende kritische Einstellung der Konsumenten führt die Verwendung von sanften Technologien im Hinblick auf eine tier- und umweltschonende Produktion zu einem erheblichen Imagegewinn.

Ein vollkommen geschlossener Kreislauf in Fischproduktionsanlagen wird sich nach derzeitigen Erkenntnissen dennoch kaum realisieren lassen. Zwar könnte der Aufkonzentrierung von Phosphat mit einer Fällung begegnet werden, für andere Salze und organische Inhaltsstoffe stehen entsprechend einfache und wirtschaftliche Technologien bisher nicht zur Verfügung.

Der Denitrifikation mit PCL können für die Zukunft gute Chancen zugeschrieben werden, da die Versuche gezeigt haben, dass damit ein zuverlässiges Verfahren zur Verfügung steht. Dabei kommt es den Bedürfnissen der Betreiber von Aquakulturanlagen nach einfacher Verfahrenstechnik und Bedienung sowie Betriebsstabilität in hohem Maße entgegen.

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- Aboutboul, Y., Arviv, R., Van Rijn, J.: Anaerobic treatment of intensive fish culture effluents: volatile fatty acids mediated denitrification. *Aquacult.* 133, 1995, 21-32.
- Becker: Lowara Deutschland, Großostheim, Persönl. Mitteilung, Juni 2001
- Böhler E. und Haldenwang L. (1990): Das NEBIO -Rohrreaktor-Verfahren zur Nitratentfernung aus Trinkwasser - Errichtung und Ergebnisse der Versuchsanlage bei Coswig (Teil 2). *Wasserwirtschaft - Wassertechnik* 8, 204-207.
- Boley, A., Müller, W.-R., and Haider, G. (2000): Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, *Aquacult. Eng.* 22 (2000), 75-85.
- Boley, A., Müller, W.-R (2001): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco*, n° spécial 20, fascicule 1.
- Dana Feed A/S: Aalfutterprogramm, Horsens, Dänemark, 2001
- DEV G1 (1971): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Bestimmung der Summe des gelösten Kohlenstoffs.
- DIN 18123 (1983): Baugrund; Untersuchung von Bodenproben - Bestimmung der Korngrößenverteilung.
- DIN 38409, TI. 2 (1987): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen – Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (DEV H 2)
- DIN 38409, TI. 6 (1986): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen – Härte eines Wassers (DEV H 6)
- DIN 38409, TI. 7 (1979): Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen - Bestimmung der Säure- und Basekapazität (DEV H 7)
- DIN EN 1484 (1997): Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (DOC). (DEV H 3)
- DIN EN ISO 7027 (1999): Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Trübung (DEV C 2)
- Dott, W.(1986): Eine mikrobiologische Denitrifizierung durch heterotrophe und autotrophe Organismen, *Wiss. Kolloq. "Biologische Nitratentfernung aus Trinkwasser unter Einsatz von Wasserstoff und anderen H-Donatoren"*, Bochum 18.7.1986.
- FAO (2000): *The State of World Fisheries and Aquaculture 2000*, Rome, Italy. (<http://www.fao.org/docrep/003/x8002e/x8002e00.htm#TopOfPage>).
- FAO Fisheries Report (2001): *Report of the Conference on aquaculture in the third millennium*. Bangkok, Thailand. 20-25 February 2000. FAO Fisheries Report N. 661, FAO, Rome, 2001.
- Gaumert, T., Löffler, J. Bergemann, M, Reincke, H., 2000: *Schadstoffe in Elbefischen - Belastung und Vermarktungsfähigkeit - von der Grenze bis zur See, 1999/2000*. Hrsg. Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe.

- Gujer, W. (1999): Siedlungswasserwirtschaft, Springer Verl. Berlin Heidelberg, New York.
- Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 1977, F 51,
- Hydrotech (2001): Internetseite der Firma Hydrotech, Vellinge, Schweden.  
<http://www.hydrotech.se>
- Informationsdienst Landwirtschaft von Mecklenburg-Vorpommern. Agrarkonzept 2000: <http://www.landwirtschaft-mv.de/grenze8.htm>
- Jahnke, R.G., (1999, 2000): Aalfarm Domäne Voldagsen, Persönl. Mitteilungen.
- Karl, H., Lehmann, I., Oehlenschläger, J.:  
<http://www.verbraucherministerium.de/forschungsreport/rep2-00/fisch.htm>
- Kamstra, A., Eding, E.H., (2001): Development of recirculation systems in the Netherlands; towards the certified environmental performance. Abstracts of contributions presented at Aquaculture Europe, Trondheim, August, 4-7, 2001.
- Klemme, J. H. (1991) : Neuere Erkenntnisse über die mikrobielle Nitratreduktion. Forum Mikrobiologie, 6-81, S. 330-337.
- Knowles, R.(1982): Denitrification. Microbiol. Rev., 46, 43-70
- Krause, H.-J.: Handbuch Aquarienwasser, 4. Aktual. Aufl., bede-Verl, 1998
- Liebmann, H.: Handbuch d. Fischwasser- und Abwasserbiologie II; R. Oldenbourg Verl., München Wien, 1960
- Menasveta, P, Panritdam, T., Sihanonth, P., Powtongsook, S., Chuntapa, B, and Lee, P.: Design and function of a closed, recirculating seawater system with denitrification for the culture of black tiger shrimp broodstock. Aquacultural Engineering, Vol. 25 (1) (2001) pp. 35 - 49.
- Meiberg, J.B.M (1979): Metabolism of Methylated Amines in Hyphomicrobium spp. Rijksuniversiteit te Groningen, Diss. 1979
- Meylahn G. U.: Fischtechnik Germany, Fredelsloh, Persönl. Mitteilung, Jan. 2001
- Müller, W.-R., Wurmthaler, J., Heinemann, A., 1992. Biologische Nitratelimination in kleinen Wasserwerken. WAP 5, 231-235.
- Nilsson, I., S. Ohlson, L. Hggström, N. Molin, K. Mosbach (1980): Denitrification of Water using Immobilized Pseudomonas denitrificans Cells. European J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 10, 261-274 (1980).
- Nutreco: Aalfutterprogramm, Blaufelden, 2001
- Painter, H. A (1977): Microbial Transformations of inorganic Nitrogens. Prog. Water Tech, 8, 3-29 (1977)
- Rennert, B. (1984): Möglichkeiten der biologischen Reinigung fischereilichen Abwassers in geschlossenen Kreislaufanlagen zur Fischeaufzucht unter besonderer Berücksichtigung des Tropfkörperverfahrens. Berlin, Humboldt-Univ., Diss.
- Scherb, (1972): Durch Fischexkrementen verunreinigtes Wasser – Grundlagen der biologischen Reinigung. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei-, und Flussbiologie, 23, 147-162.

- 
- Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie, 5. überarb. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1981
  - Sellner, B. R. (1992): Zum Einfluß von Temperatur, pH und Substrat auf die N-Oxidationsaktivität und das Wachstum von *Nitrosomonas europaea* unter besonderer Berücksichtigung des Ammoniak-Dissoziationsgleichgewichtes. Diplomarbeit, Ruhruniversität Bochum.
  - Sperandio, A., Püchner, P. (1993): Bestimmung der Gesamtproteine als Biomasse-Parameter in wässrigen Kulturen und auf Trägermaterialien aus Bio-Reaktoren. GWF Wasser/Abwass., 134 (8), 482-485.
  - Stöver T. und Roennefahrt K. W. (1990): Biologische Denitrifikation in der Trinkwasseraufbereitung. Vom Wass. 75, 287-305.
  - Tesch, F.-W. (1999): Der Aal, 3. Aufl., Parey Buchverl., Berlin 1999.
  - Timmons, M. B.; Losordo T. M.: Developments in Aquaculture and Fisheries Science, Vol. 27, Aquaculture Water Reuse Systems: Engineering Design and Management. Elsevier, Amsterdam, 1994.
  - WHO (1985): World Health Organisation, Hg.: Health Hazards from Nitrates in Drinking-Water, Report on a WHO meeting, Copenhagen 5-9 March 1984. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe, 1985
  - Wondrack, P.: Fischkrankheiten, 1. Aufl., Verlag Fritz Ifland Stuttgart, 1980
  - Wurmthaler, J., 1995. Biologische Nitratelimination mit einem Festsubstrat bei der Trinkwasseraufbereitung. Stuttg.Ber.Siedl.Wass.Wrtsch. Bd. 132, München: R. Oldenbourg Verl.
  - Ye R.W., Averill B.A. und Tiedje J.M. (1994): Minireview. Denitrification: Production and Consumption of Nitric Oxide. Appl. Environ. Microbiol. 60, 1053-1058.
  - Zogg, M. (1993): Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik. 3. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart.

## 7 STICHWORTVERZEICHNIS

- Aal 15, 19, 51, 74, 139
- Aalproduktionsanlage 25, 27
- Abscheider 49
- Abscheidewirkung 82
- Abwasser 17, 20, 25
- Ammonium 13, 17, 18, 19, 20, 27, 28, 29, 44, 45, 47, 50, 51, 74, 76, 82, 83, 84, 90, 93, 101, 108, 109, 111, 127, 139
- Fracht 82, 127
- Konzentration 17, 74, 84, 85, 91, 101, 108, 109
- Menge 82
- anaerobe Vergärung 20
- Anguilla 43, 45
- Aquakultur 15, 16, 17, 19, 20, 21, 23, 25, 50, 130, 134, 135, 136, 145
- Anlage 17, 50, 136
- Kreislaufanlagen 19
- Aquarium 20, 23, 26, 31, 32, 43, 63, 72, 134, 135
- Aufzuchtperiode 145
- Auswirkung 17, 20, 21, 27, 85, 96, 113, 130
- Bakterien
- Biomasse 22
- BAP (Biologisch abbaubare Polymere) 12, 21
- BAPs 25
- Batch 65, 76, 77, 117, 118
- Betrieb 117, 118
- Batchreaktor 77
- Batchversuche 32, 41, 65, 72
- Biofilter 18, 20, 31, 33, 52, 109
- Biomasse 22, 31, 35, 43, 48, 49, 55, 76, 77, 78, 95, 97, 99, 106, 120, 123, 124, 125, 132, 139
- Produktion 76, 95
- Bionolle 33, 65, 66, 72
- Bioplast 33, 34, 63, 65, 66
- Biopol (PHB) 33, 72
- Biozönose 93, 118
- Caprolacton 12
- Chemikalien 20, 126, 135
- Chemostat 77
- CO<sub>2</sub> 19, 20, 22, 23, 30, 49, 70, 117
- C-Quelle 21, 106, 117
- Denitrifikation 13, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 36, 52, 54, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 90, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 106, 107, 117, 118, 120, 121, 123, 124, 125, 126, 127, 130, 131, 132, 134, 135, 136, 139
- Denitrifikationsaktivität 72
- Denitrifikationsanlage 55, 113, 117, 123, 128, 129
- Denitrifikationseinheit 26, 34, 46, 51, 52, 54, 55, 56, 60, 66, 76, 78, 84, 85, 113, 117, 118, 120, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 135
- Denitrifikationsfließbett 85
- Denitrifikationskreislauf 54, 77
- Denitrifikationsleistung 26, 78, 85, 96, 101
- Denitrifikationsprozess 101, 103, 121, 125
- Denitrifikationsrate 14, 27, 36, 41, 51, 53, 59, 60, 61, 65, 74, 77, 78, 79, 81, 88, 89, 92, 96, 98, 106, 118, 119, 120, 121, 122, 125, 135
- Denitrifikationsreaktion 117
- Denitrifikationsreaktor 12, 23, 24, 25, 26, 27, 33, 34, 36, 37, 39, 41, 42, 43, 52, 53, 54, 55, 59, 60, 61, 63, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 81, 83, 84, 85, 87, 94, 96, 100, 101, 117, 119, 120, 121, 122, 123, 125, 127, 128, 132
- Kreislauf 41
  - Volumen 41
- Denitrifikationsstufe 20, 41, 78
- Denitrifikationssystem 54, 85, 99, 120, 125, 128
- Denitrifikationsverfahren 20, 106
- Disk-Filter 19
- Di-Stickstoffoxid-Reduktase 23

- DOC 12, 30, 69, 81, 95, 125, 137
- Dosierpumpe 37, 87, 88
- Durchmischung 24
- Einfachtechnologie 22, 80, 135
- Einfahrphase 27, 32, 52, 59, 74, 76, 77, 78, 82, 98, 106, 117, 118
- Eintrag 50, 85, 93, 125
- Eisen 29, 47, 70, 104
- Eluatversuch 81, 82, 95
- Energie 20, 22, 28, 131
- Entgaser 34, 49, 52, 109
- Enzym 21, 22, 23
- Erdalkalitionen 29
- Ethanol 20, 21, 107
- Exoenzyme 118, 125
- Faeces 17, 19
- Festbett
- Reaktor 22, 24, 33, 106
  - volumen 14, 33, 52, 60, 83, 88
- Fisch 14, 15, 17, 18, 19, 20, 23, 25, 26, 27, 33, 43, 45, 48, 54, 61, 68, 69, 70, 72, 74, 77, 79, 82, 83, 85, 88, 92, 93, 104, 105, 106, 113, 117, 123, 135, 136
- fang 15
- Kiemen 17
- Masse 19, 20, 33, 44, 45, 50, 52, 70, 83, 92, 104, 105, 135
- Produktion 1, 15, 20, 51, 132
- Fischproduktion 1, 15, 20, 51, 132
- Fließbett 22, 27, 34, 36, 41, 55, 57, 63, 65, 70, 106
- Reaktor 22, 76
- Fließbettreaktor 24, 33, 53, 55, 77
- Fluidisierung 53, 54, 128
- charakteristik 75
  - geschwindigkeit 53, 57, 58, 76, 99
  - parameter 57
  - punkt 57, 75
- Frischwasser 17, 20, 42, 46, 47, 48, 50, 75, 91, 101, 110, 122, 126, 127, 129, 130, 135
- menge 19, 50
  - zugabe 20, 25, 43, 49, 50, 51, 76, 86, 87, 109, 113, 117, 130
- Futter 17, 19, 20, 32, 35, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 66, 69, 70, 72, 74, 83, 89, 92, 93, 104, 106, 123, 125, 130
- Glasaal 19, 45
- Goldorfen 26, 32
- Granulat
- Abscheider 34, 36, 49, 52, 54, 55, 77, 87, 97, 98, 99, 100, 109, 132
  - Oberfläche 13, 14, 59, 61
- Grenzwert 18, 101
- Huminstoffe 69
- Hydrogencarbonat 19, 20, 25, 65, 66, 90, 91, 92, 101, 102
- Hyphomicrobium 23, 138
- Induktiver Durchflussmesser (IDM) 31
- Kohlenstoffdioxid 19, 20, 22, 23, 30, 49, 70, 117
- Kreislaufanlage 15, 16, 18, 19, 20, 39, 45, 104, 107, 118, 135
- Küvettest 28, 70
- Labor-Aquakulturanlage 27, 28, 34, 35, 36, 37, 39, 40, 41, 42, 45, 51, 52, 54, 73, 74, 75, 84, 105, 118, 120, 132, 135
- Lagphase 66
- Leerrohrgeschwindigkeit 53, 58, 75
- Leuciscus 32
- Lowry-Methode 31
- Messtechnik 36, 39, 51, 55, 56
- Messung 27, 31, 50, 56, 80, 83
- Methanol 20, 106, 107
- Mikroorganismen 49, 66, 120, 121, 122, 124, 125
- Monomere 21, 95
- N
- Verbindung 45
- N<sub>2</sub>O 22, 23, 70
- NaHCO<sub>3</sub> 20, 25, 65, 66, 90, 91, 92, 101, 102
- Nährstoff
- angebot 27
- NaOH 30

- Nitrat 13, 14, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 26, 28, 29, 47, 51, 52, 53, 59, 60, 61, 62, 63, 72, 76, 78, 80, 83, 85, 86, 88, 89, 91, 92, 96, 98, 101, 106, 107, 108, 109, 111, 117, 118, 122, 123, 125, 128, 129
- atmung 22
- belastung 1
- elimination 27, 52, 63, 66, 73, 138, 139
- Elimination 27, 52, 63, 66, 73, 138, 139
- konzentration 18, 22, 26, 27, 33, 53, 60, 61, 62, 63, 64, 74, 77, 80, 81, 82, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 93, 96, 99, 101, 108, 109, 117, 135
- limitierung 89
- Nitratation 19, 20, 76
- Nitratreduktase 23
- Nitrifikanten 19
- Nitrifikation 19, 20, 22, 23, 25, 26, 31, 32, 33, 34, 36, 49, 51, 54, 61, 63, 65, 66, 74, 75, 76, 87, 90, 93, 109, 123, 126, 127, 135
- Prozess 82
- Reaktor 18, 20, 31, 33, 34, 36, 39, 41, 43, 52, 76, 84, 85, 109
- Nitrifikationsfließbett 36
- Nitrifikationsprozess 82
- Nitrifikationsrate 45, 82
- Nitrifikationsreaktor 18, 34, 36, 39, 41, 43, 75, 76, 84, 85
- Nitrifikationsstufe 32
- Nitrifikationssystem 84
- Nitrit 17, 19, 20, 22, 23, 27, 28, 29, 47, 51, 52, 74, 76, 77, 82, 83, 93, 94, 101, 109, 111, 113, 123, 124, 135
- Nitritation 19, 20, 76
- Nitritreduktase 23
- Nitrobacter 20, 76
- Nitrosomonas 20, 139
- Ortho-Phosphat 111
- PCL 97
- Peak 84, 93
- pH 17, 18, 19, 20, 22, 25, 27, 29, 30, 31, 47, 50, 51, 55, 56, 65, 66, 76, 83, 84, 90, 91, 96, 100, 101, 110, 111, 117, 118, 120, 121, 126, 130, 132, 135, 139
- Elektrode 51
- Messgerät 29, 30
- Pufferung 91
- Regulierung 65, 66
- Sonde 55, 132
- Stabilisierung 91, 100, 117, 130
- Phosphat 19, 27, 28, 29, 47, 66, 74, 76, 77, 78, 83, 92, 93, 109, 111, 124, 125, 136
- Poly- $\epsilon$ -Caprolacton (PCL) 20, 21, 22, 135
- Poly- $\epsilon$ -Caprolacton (PCL) 12, 13, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34, 41, 42, 51, 53, 55, 57, 58, 59, 62, 63, 65, 66, 70, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 80, 81, 85, 89, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 104, 106, 107, 117, 118, 125, 127, 128, 131, 132, 134, 135, 136
- Poly- $\epsilon$ -Caprolactone (PCL) 12, 13, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34, 41, 42, 51, 53, 55, 57, 58, 59, 62, 63, 65, 66, 70, 72, 73, 74, 75, 78, 79, 80, 81, 85, 89, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 104, 106, 107, 117, 118, 125, 127, 128, 131, 132, 134, 135, 136
- Abbau 128
- Festbett 75
- Fließbett 42, 72, 73
- Granulat 41, 53, 55, 62, 81, 85, 95, 97, 98, 125, 132
- Proben 128
- Verbrauch 27, 79, 100, 106, 127, 128, 131
- Polymer 12, 20, 21, 22, 23, 25, 26, 33, 34, 41, 42, 51, 58, 59, 63, 72, 81, 134, 135, 137
- biologisch abbaubar 1
- biologisch abbaubar (BAP) 1
- granulat 20, 41
- oberfläche 65
- Poly- $\beta$ -Hydroxy-Buttersäure (PHB) 20, 21, 26, 33, 34, 63, 65, 66, 72, 73
- Blend 63, 73
- Polystyrol 77
- Probenahmestelle 36, 109
- Probenahmestutzen 55
- Produktion 15, 19, 21, 44, 45, 72, 117, 136, 145
- Pufferung 25, 90
- Raschig-Ringe 49

- 
- Recirculated 134, 137
  - Redox 56, 132
    - elektrode 55, 80
    - potential 31, 56, 80, 81
  - Referenzanlage 34, 41, 69
  - Referenzbecken 70, 72
  - Respiration 23
  - Rezirkulation 24, 36
    - strom 85, 100
    - volumenstrom 36, 41, 55, 99
  - Rezirkulationsvolumenstrom 36, 41, 55, 99
  - Rotameter 34
  - Sauerstoff 13, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 31, 35, 36, 39, 47, 49, 51, 54, 55, 56, 60, 62, 68, 76, 77, 80, 83, 84, 85, 90, 106, 111, 117, 121, 122, 128, 132
  - Schlamm 17, 43, 51
    - wasserrinne 48
  - Sedimentation 35, 51
  - Semibatch
    - Versuch 106
  - Sphärizität 41, 98
  - Stickstoff
    - Ausscheidung 17
    - Elimination 20, 123
  - Temperatur 18, 19, 22, 23, 31, 43, 47, 57, 75, 83, 110, 111, 118, 139
  - Titration 29, 102
  - Titrationsskurve 47, 102, 103, 110, 126
  - Toxizität 18
  - Überfischung 15
  - Umwelt 1
  - Vakuumentgaser 24, 54, 55, 128, 131, 132, 133
  - Verdrängerpumpe 132
  - Voldagsen 1, 12, 24, 27, 28, 31, 45, 52, 79, 82, 108, 113, 123, 138
  - Volumenstrommessung 39
  - Wasser
    - Parameter 18, 19, 47, 83
    - Verbrauch 20
  - Zulaufpumpe 53, 55, 120, 121, 123, 131, 132, 133
  - Zulaufstrom 85, 87
  - Zusammenfassung 72

## 8 ANHANG

### 8.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von PCL

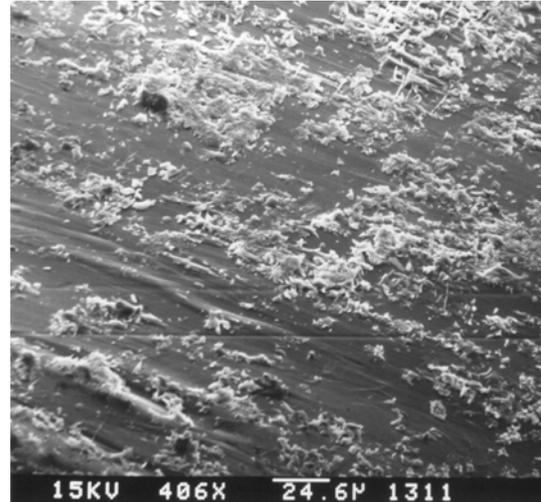
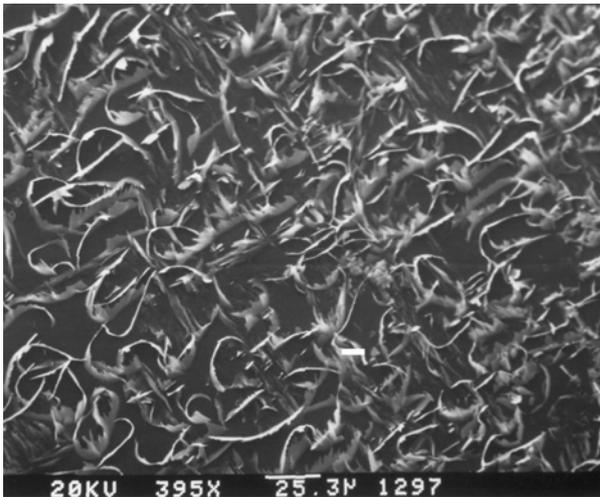


Abb. 8-1: PCL 787 neu (Laboraquakulturanlage Versuchsabschnitt 1)

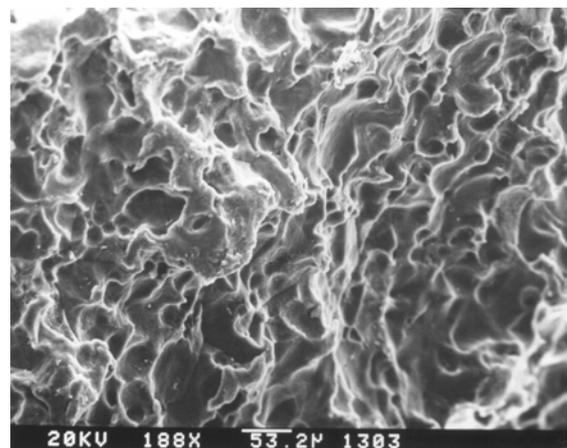
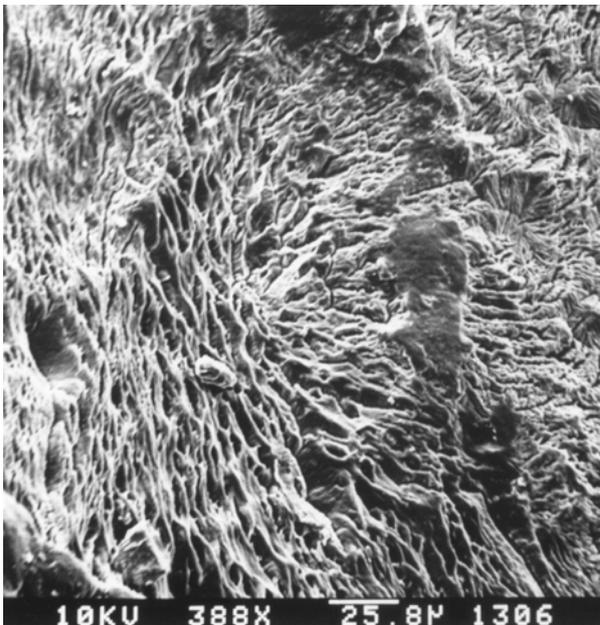


Abb. 8-2: PCL 787 nach 152 Versuchstagen (Laboraquakulturanlage Versuchsabschnitt 1)

## 8.2 Definition von "Aquakultur" nach FAO

(Aquaculture production. FAO Fisheries Circular No. 815. Rome: FAO, 1989)

---

"Aquaculture is the farming of aquatic organisms, including fish, molluscs, crustaceans, and aquatic plants. Farming implies some form of intervention in the rearing process to enhance production, such as regular stocking, feeding, protection from predators, etc. Farming also implies individual or corporate ownership of the stock being cultivated. For statistical purposes, aquatic organisms which are harvested by an individual or corporate body which has owned them throughout their rearing period contribute to aquaculture, while aquatic organisms which are exploitable by the public as a common property resource, with or without appropriate licenses, are the harvest of fisheries."

---

Übersetzung (nicht offiziell):

Aquakultur ist die Bewirtschaftung von aquatischen Organismen und zwar Fischen, Weichtieren, Krebsen und Wasserpflanzen. Bewirtschaftung setzt einen gewissen Eingriff in den Aufzuchtprozess voraus, um die Produktion zu fördern, wie regelmäßigen Besatz, Fütterung, Schutz vor Räufern usw. Bewirtschaftung setzt ebenfalls Besitz einer Einzelperson oder einer Körperschaft an dem bewirtschafteten Bestand voraus. Für statistische Zwecke wird die folgende Aufteilung getroffen: aquatische Organismen, die von Einzelpersonen oder Körperschaften geerntet werden und während der Aufzuchtperiode im Besitz der Einzelperson oder Körperschaft waren, werden zur Aquakultur gerechnet; aquatische Organismen, die von der Öffentlichkeit als Gemeinschaftseigentum mit oder ohne Lizenzen erwirtschaftet werden, werden zur Fischerei gerechnet.

### 8.3 Veröffentlichungen, die aus dem Projekt hervorgegangen sind

Boley, A., Müller, W.-R., and Haider, G. (2000): Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, *Aquacult. Eng.* 22 (2000), 75-85.

Boley, A., Müller, W.-R (2001): Evaluation of different biodegradable polymers for nitrate removal in aquaria. *Bulletin de l'Institut océanographique, Monaco*, n° spécial 20, fascicule 1.

A. Boley, C. Muller, K. Wiss und W.-R. Müller, Stuttgart (2001): Denitrifikation mit PCL (Polycaprolacton) in der Aquakultur. In: *Der Stickstoff im Wasser, Abwasser*. 1. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium, 29.11.2001. *Stuttg.Ber.Siedl.Wass.Wrtsch.* Bd. 166, München: Oldenbourg Industrieverl.