

**Entwicklung und großtechnische Realisierung eines
innovativen einstufigen Verfahrens zur N-Elimination aus
hoch N-belasteten Abwasserströmen mit niedrigem C/N-
Verhältnis**

Abschlussbericht

28.09.2001 – 31.05.2004



Az.: 18531

Juli 2004

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	viii
Zusammenfassung	x
1 Anlass, Grundlagen und Zielsetzung	1
1.1 N-Rückbelastung aus der anaeroben Schlammbehandlung	1
1.2 Quantität der N-Belastung durch Rückbelastungen aus der Schlammbehandlung	3
1.3 Neue Behandlungsmöglichkeiten durch Nutzung der anaeroben Ammoniumoxidation („Anammox“)	6
1.4 Deammonifikation als neues einstufiges Verfahren zur Behandlung hoch N-belasteter Abwässer über die Kombination Nitrifikation/Anammox	10
1.4.1 „N-Verluste“ in Scheibentauchkörperanlagen zur Nitrifikation	10
1.4.2 Übertragung auf moving bed-Systeme	11
1.5 Ziele des Vorhabens	14
1.6 Übersicht über die Arbeitsschritte	16
2 Arbeitsschritte und Methoden	18
2.1 Erste Anreicherungsversuche im moving-bed-Verfahren	18
2.1.1 Begründung des Arbeitsschrittes	18
2.1.2 Ziele des Arbeitsschrittes	18
2.1.3 Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm	19
2.2 Charakterisierung von moving-bed-Biofilmen	23
2.2.1 Begründung des Arbeitsschrittes	23
2.2.2 Ziele des Arbeitsschrittes	24
2.2.3 Mikroskopische Vermessung der Biofilmmorphologie	24
2.2.4 Bestimmung der Biofilmbiomasse	27
2.3 Teilreaktion Nitrifikation: Einflussfaktoren in Systemen mit suspendierter Biomasse	29
2.3.1 Begründung des Arbeitsschrittes	29
2.3.2 Ziele des Arbeitsschrittes	30
2.3.3 Versuchsanlagen und Untersuchungsprogramm	30
2.4 Teilreaktion Anaerobe Ammoniumoxidation: Anreicherung im SBR	34
2.4.1 Begründung des Arbeitsschrittes	34
2.4.2 Ziele des Arbeitsschrittes	34
2.4.3 Aufbau der Versuchsanlage und Betriebsstrategie	35

2.5	Biofilme: Einflussfaktoren auf Wachstum und Aktivität in moving-bed-Systemen	39
2.5.1	Begründung des Arbeitsschrittes	39
2.5.2	Ziele des Arbeitsschrittes	40
2.5.3	Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm	40
2.6	Halbtechnische Versuche auf der KA Osnabrück-Eversburg	43
2.6.1	Begründung des Arbeitsschrittes	43
2.6.2	Ziele des Arbeitsschrittes	43
2.6.3	Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm	43
3	Ergebnisse	46
3.1	Erste Anreicherungsversuche im moving-bed-Verfahren	46
3.1.1	Entwicklung des Biofilms	46
3.1.2	Messung des Biomassewachstums	48
3.1.3	Stickstoffverbindungen im Zu- und Ablauf der Reaktoren	48
3.1.4	N-Umsatzraten und Bilanzierung während der SBR-Zyklen	56
3.1.5	Aktivität der suspendierten und der immobilisierten Biomasse	59
3.1.6	Diskussion und Schlußfolgerungen	60
3.2	Teilreaktion Nitritation: Einflussfaktoren in Systemen mit suspendierter Biomasse	62
3.2.1	Einflussfaktoren: Sauerstoffkonzentration und Säurekapazität	62
3.2.2	Einflussfaktor Temperatur	65
3.2.3	Diskussion und Schlussfolgerungen	73
3.3	Teilreaktion Anaerobe Ammoniumoxidation	75
3.3.1	Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer im SBR mit Filtratwasser als Substrat	75
3.3.2	<i>De novo</i> -Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer	76
3.3.3	Diskussion und Schlußfolgerungen	86
3.4	Biofilme: Einflussfaktoren auf Wachstum und Aktivität in moving-bed-Systemen	89
3.4.1	Einfluss der hydraulischen Aufenthaltszeit auf das Biofilmwachstum	89
3.4.2	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die N-Umsetzungen und Nitritbildung im Biofilm	92
3.4.3	Umsatzraten der Biomasse	96
3.4.4	Biofilmentwicklung	99
3.4.5	Diskussion und Schlußfolgerungen	103
3.5	Etablierung der Deammonifikation im moving-bed-System	105
3.5.1	Deammonifikation im kontinuierlichen Betrieb	105
3.5.2	Nachweis der anaeroben Ammoniumoxidation im Biofilm	106
3.5.3	Einfluss von N-Flächenbelastung und O ₂ -Konzentration auf die Deammonifikation im kontinuierlichen Betrieb	109

3.5.4	Einfluss der O ₂ -Konzentration im Batchversuch	113
3.5.5	Diskussion und Schlussfolgerungen	114
3.6	Halbtechnische Versuche auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg	116
3.6.1	Grundsätzliche Zugänglichkeit des Filtratwassers der KA Osnabrück für Deammonifikation bzw. anaerobe Ammoniumoxidation	116
3.6.2	Betriebsergebnisse Straße 1 (zweistufig: Becken 1 und 2)	117
3.6.3	Betriebsergebnisse Straße 2 (einstufig: Becken 3/4 mit Biomasserück-führung)	120
3.6.4	Biofilmwachstum	124
3.6.5	Ermittlung der limitierenden Wachstumsfaktoren in vergleichenden Laborversuchen	126
3.6.6	Diskussion und Schlußfolgerungen	130
4	Diskussion	132
4.1	Zielerreichung	132
4.2	Projektstrategie	134
5	Öffentlichkeitsarbeit	136
6	Fazit	137
7	Literaturverzeichnis	139

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	N-Bilanz einer kommunalen Kläranlage	4
Abbildung 2:	Anzahl der Kläranlagen in der Bundesrepublik und angeschlossene Einwohnerwerte nach Größenklassen	5
Abbildung 3:	Vereinfachtes Reaktionsschema der anaeroben Ammoniumoxidation (nach Van de Graaf et al., 1997)	7
Abbildung 4:	Stöchiometrie der anaeroben Ammoniumoxidation (nach van de Graaf et al., 1996).....	7
Abbildung 5:	Schematische Modellvorstellung der Deammonifikation im Biofilm (Helmer et al., 2000)	13
Abbildung 6:	Übersicht über die inhaltliche und zeitliche Abfolge der Arbeitsschritte	16
Abbildung 7:	Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage ohne Biomasserückführung (zwei parallele Reaktoren á 50 Liter).....	19
Abbildung 8:	Schematischer Querschnitt durch einen PE-Aufwuchsträger (Beispiel: BIOLOX-10, Rauschert Verfahrenstechnik).....	25
Abbildung 9:	Beispiel für mikroskopische Oberflächenvermessung eines Aufwuchsträgers	25
Abbildung 10:	Auswahl von Gesichtsfeldern für die mikroskopische Untersuchung des Bewuchsverhaltens eines Aufwuchsträgers	26
Abbildung 11:	Laborversuchsanlagen zur Untersuchung der Einflussgrößen Sauerstoffkonzentration, Temperatur und Säurekapazität auf die Nitrifikation („Durchflussreaktoren“)	31
Abbildung 12:	Varierte Laborversuchsanlage mit Nachklärbecken und Biomasserückführung („Rücklaufreaktor“).....	31
Abbildung 13:	Schematischer Aufbau der SBR-Laborversuchsanlage zur Bestimmung der Wachstumsrate der anaeroben Ammoniumoxidierer	35
Abbildung 14:	Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage ohne Biomasserückführung	41
Abbildung 15:	Schematischer Aufbau der halbtechnischen Versuchsanlage	44
Abbildung 16:	Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger mit Biofilm	46
Abbildung 17:	Dicke der Biofilme auf den Aufwuchsträgern	47
Abbildung 18:	Trockensubstanz (TS und oTS) In Reaktor 1 und 2	48
Abbildung 19:	Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 1, Phasen I -V	49
Abbildung 20:	Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 1, Phasen V - VII	50

Abbildung 21:	Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 2, Phasen I -VI	53
Abbildung 22:	Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 2, Phasen VI - IX	54
Abbildung 23:	N-Umsatzraten in Reaktor 1.....	57
Abbildung 24:	N-Umsatzraten in Reaktor 2.....	58
Abbildung 25:	Biomassekonzentration und Raumabbauleistung während der Anfahrphase	62
Abbildung 26:	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Stickstoffumsetzungen im Reaktor	64
Abbildung 27:	Einfluss der O ₂ -Konzentration auf die Raumabbauleistung	65
Abbildung 28:	Entwicklung der Stickstoffkonzentration und des pH-Wertes in den ersten 50 Tagen, 30 °C und D ca. 0,5 1/d	66
Abbildung 29:	Maximale Verdünnungsrate (= maximale Wachstumsrate der Biomasse) in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur	68
Abbildung 30:	Ammoniumumsatzrate, Nitritbildungsrate und Raumabbauleistung der Biomasse in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur, Durchflussreaktor.....	69
Abbildung 31:	Ammoniumumsatzrate, Nitritbildungsrate und Raumabbauleistung der Biomasse in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur, Rücklaufreaktor.....	70
Abbildung 32:	N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser unverdünnt.....	70
Abbildung 33:	N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser verdünnt 1:4.....	71
Abbildung 34:	N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser verdünnt 1:10.....	71
Abbildung 35:	Maximale Sauerstoffverbrauchsrate und entsprechender Ammoniak-umsatz bei 15 - 30 °C, Durchflussreaktoren	72
Abbildung 36:	Maximale Sauerstoffverbrauchsrate und entsprechender Ammoniak-umsatz bei 15 - 30 °C, Rücklaufreaktoren	73
Abbildung 37:	Autotrophe N-Elimination pro Tag zur Ermittlung der Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer im SBR mit Filtratwasser als Substrat.....	75
Abbildung 38:	Ammoniumfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 1	76
Abbildung 39:	Nitritfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 1	77
Abbildung 40:	Nitratfrachten im Ablauf von SBR 1.....	77
Abbildung 41:	Ammoniumfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 2	79
Abbildung 42:	Nitritfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 2.....	79

Abbildung 43:	Nitratfracht im Ablauf von SBR 2.....	80
Abbildung 44:	Ammonium- und Nitritumsatzraten, SBR 1.....	83
Abbildung 45:	Nitratumsatzraten, SBR 1.....	83
Abbildung 46:	Ammonium- und Nitritumsatzraten, SBR 2.....	85
Abbildung 47:	Nitratumsatzrate, SBR 2.....	85
Abbildung 48:	Entwicklung der Stickstoffparameter in der Einfahrphase von Reaktor 1.....	89
Abbildung 49:	Entwicklung der Stickstoffparameter in Reaktor 1 (Phase 1 - 3).....	90
Abbildung 50:	Entwicklung der Stickstoffparameter in der Einfahrphase von Reaktor 2.....	92
Abbildung 51:	Entwicklung der Stickstoffparameter in Reaktor 2 (Phase 1 - 3).....	93
Abbildung 52:	Einfluss der Konzentration an freiem NH ₃ auf den NO ₂ -N-Anteil am gesamten oxidierten Stickstoff bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.....	95
Abbildung 53:	Einfluss der O ₂ -Konzentration auf den NO ₂ -N-Anteil am gesamten oxidierten Stickstoff bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen.....	95
Abbildung 54:	Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 1 in den drei Betriebsphasen.....	97
Abbildung 55:	Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 2 in den drei Versuchsphasen.....	98
Abbildung 56:	Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern in Reaktor 1.....	99
Abbildung 57:	Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern in Reaktor 2.....	100
Abbildung 58:	Mikroskopische Aufnahmen der Biofilme (Laborversuchsanlage, Reaktoren 1 und 2).....	101
Abbildung 59:	Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger mit Biofilm.....	102
Abbildung 60:	Entwicklung der Biofilmtiefe in beiden Reaktoren.....	103
Abbildung 61:	N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen im Biofilmreaktor R 2.....	105
Abbildung 62:	N-Elimination bezogen auf die Zulauffracht im Biofilmreaktor R 2.....	106
Abbildung 63:	Anoxischer Batchversuch mit deammonifizierenden Biofilmen.....	107
Abbildung 64:	Mit FISH detektierte anaerobe Ammoniumoxidierer im Biofilm des deammonifizierenden Reaktors. Links: Sonden-Set AMXmix, rechts: Sonde Ban163, spezifisch für <i>Candidatus „Brocadia anammoxidans“</i> (Schmider, 2004).....	108
Abbildung 65:	Ablaufkonzentrationen des deammonifizierenden Reaktors R 2 bei niedriger (links) und hoher (rechts) N-Flächenbelastung in Abhängigkeit der O ₂ -Konzentration. Oben: Ablaufkonzentration der einzelnen N-Parameter. Mitte: pH-Wert und verbleibende	

	Säurekapazität im Reaktor. Unten: N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen	110
Abbildung 66:	Abhängigkeit der N-Elimination von der O ₂ -Konzentration bei unterschiedlicher Flächenbelastung	111
Abbildung 67:	Abhängigkeit der N-Elimination vom Luftvolumenstrom in den Versuchsreaktor bei unterschiedlicher Flächenbelastung	112
Abbildung 68:	Deammonifikationsleistung bezogen auf die N-Anfangskonzentration im Batchversuch in Abhängigkeit der O ₂ -Konzentration und verbleibende Säurekapazität. N-Anfangskonzentration = 100 mg/l.....	114
Abbildung 69:	N-Eliminationsleistung von deammonifizierenden Biofilmen mit Filtratwässern der KAn Osnabrück und Gümmerwald im Vergleich zu einem Mineralmedium. Aerober Versuch: Nur Filtrat bzw. Medium als NH ₄ -N-Quelle bei niedriger O ₂ -Konzentration; anoxischer Versuch: Zusätzliche Dosierung von NO ₂ -N als Elektronenakzeptor	117
Abbildung 70:	Zulauf- und Ablauffrachten für anorganischen Stickstoff (Reaktor 2) 118	
Abbildung 71:	N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen und hydraulische Aufenthaltszeit (Reaktor 2). Die Beschriftungen geben jeweils Änderungen der Betriebsweise an.	118
Abbildung 72:	N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen und hydraulische Aufenthaltszeit (Becken 3/4)	121
Abbildung 73:	Zulauf- und Ablauffrachten für anorganischen Stickstoff (Becken 3/4)	121
Abbildung 74:	Schlamm aus Becken 3/4, N-Umsatz in Batchversuchen bei unterschiedlichen O ₂ -Konzentrationen (bzw. anoxisch) und pH-Werten (180. Betriebstag).....	123
Abbildung 75:	Trockensubstanz auf den Aufwuchsträgern der Becken 1 und 2 sowie organischer (säurelöslicher) Anteil	124
Abbildung 76:	Trockensubstanz auf den Aufwuchsträgern des Beckens 3/4 sowie organischer (säurelöslicher) Anteil (kleine Grafik)	125
Abbildung 77:	Mikroskopische Aufnahmen der Aufwuchsträger mit Kalkkonkretionen	125
Abbildung 78:	Bestimmung der maximalen Wachstumsrate von Nitrifikanten anhand der gebildeten Produktkonzentration in Filtratwässern der Kläranlagen Osnabrück und Gümmerwald und einem Referenzmedium. T = 30 °C, O ₂ -Konzentration: 4,0 mg/l. Die zur Ermittlung von μ _{max} , AO ausgewerteten Meßwerte (exponentieller Bereich) sind grafisch verbunden.	128

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Physiologische Charakteristika von <i>Candidatus „Brocadia anammoxidans“</i> (nach Strous et al., 1999a):.....	8
Tabelle 2:	Zielbereiche des Vorhabens und vorgesehener Untersuchungsmaßstab	14
Tabelle 3:	Kenndaten der SBBR-Versuchsanlage (Reaktoren 1 und 2).....	20
Tabelle 4:	SBBR-Phasenabfolge (Reaktoren 1 und 2).....	20
Tabelle 5:	Belastungsdaten der SBBR-Versuchsanlage (Reaktoren 1 und 2).....	21
Tabelle 6:	Betriebsstrategien Reaktor 1.....	21
Tabelle 7:	Betriebsstrategien Reaktor 2.....	22
Tabelle 8:	Kenndaten der kontinuierlichen Versuchsanlage zur Nitritation	32
Tabelle 9:	Kenndaten der Versuchsanlage	33
Tabelle 10:	Versuchsprogramm	33
Tabelle 11:	Kenndaten der SBR-Versuchsanlage	36
Tabelle 12:	SBR-Phasenabfolge	36
Tabelle 13:	Kenndaten der SBR-Versuchsanlage	37
Tabelle 14:	Phasenfolge der SBR-Zyklusstrategie 1.....	38
Tabelle 15:	Phasenabfolge der SBR-Zyklusstrategie 2.....	38
Tabelle 16:	Kenndaten der moving-bed-Versuchsanlage (Reaktoren 1 und 2).....	41
Tabelle 17:	Betriebsphasen der Versuchsanlage (Reaktor 1 und 2)	42
Tabelle 18:	Durchschnittliche N-Umsatzraten in den Betriebsphasen, Reaktor 1 57	
Tabelle 19:	Durchschnittliche N-Umsatzraten in den Betriebsphasen, Reaktor 2 58	
Tabelle 20:	N-Umsatzraten im Batch-Versuch, Vergleich zwischen suspendierter und immobilisierter Biomasse	59
Tabelle 21:	Entwicklung der Trockensubstanz in der Anlaufphase der Reaktoren	67
Tabelle 22:	Durchschnittliche Biomasseproduktion in Abhängigkeit von der Temperatur	68
Tabelle 23:	Umsatzraten der N-Verbindungen in SBR 1 (n.g. = nicht gemessen).....	82
Tabelle 24:	Umsatzraten der N-Verbindungen in SBR 2 (n.g. = nicht gemessen).....	84

Tabelle 25:	Umsatzraten und -verhältnisse der N-Verbindungen im anoxischen Batchversuch	107
Tabelle 26:	Mit FISH detektierte Organismen(gruppen) im deammonifizierenden Reaktor (nach Schmider, 2004).....	108
Tabelle 27:	Kennwerte Filtratwasser der KA Hannover-Gümmerwald (Nov. 2002 - Okt. 2003) und der KA Osnabrück-Eversburg (Feb. 2002 - Okt. 2003).....	126
Tabelle 28:	Im Batchversuch ermittelte maximale Wachstumsraten der Nitrifikanten bei 30 °C und $C_{O_2} = 4 \text{ mg l}^{-1}$	129
Tabelle 29:	Zielbereiche und Zielerreichung des Vorhabens im vorgesehenen Untersuchungsmaßstab	132

Zusammenfassung

Das Verfahren der Deammonifikation kombiniert aerobe und anaerobe biologische Ammoniumoxidation in einem Reaktor („Nitritation“ und „Anammox“). Die verfahrenstechnische Nutzung der beiden verantwortlichen autotrophen Organismengruppen ist besonders attraktiv für die separate Stickstoffelimination aus hoch mit $\text{NH}_4\text{-N}$ belasteten Abwässern aus der anaeroben Klärschlammstabilisierung, da es einen niedrigen Bedarf an Belüftungsenergie hat und ohne externe C-Quelle auskommt. In labor- und halbtechnischen Untersuchungen sollten praxisrelevante Daten, insbesondere zur gezielten Inbetriebnahme solcher Reaktoren und zur Betriebsstrategie, ermittelt werden. Bei positivem Ergebnis war eine großtechnische Umsetzung auf der Kläranlage Osnabrück- Eversburg geplant.

Die im Rahmen vorangegangener, grundlagenorientierter Forschungsvorhaben zur Deammonifikation erarbeiteten Annahmen über Anreicherungsstrategien für deammonifizierende Biofilme (Temperatur um 30 °C , pH-Werte von ca. 8, hohe Konzentrationen freien Ammoniaks und niedrige O_2 -Konzentrationen $< 1\text{ mg/l}$) erwiesen sich jedoch als nicht hinreichend. Eine grundlegende Revision der Anreicherungsstrategie war erforderlich.

Parallel zum halbtechnischen Versuchsanlagenbetrieb auf der KA Osnabrück wurden daher weitergehende Untersuchungen zu den wichtigsten Mechanismen der Deammonifikation durchgeführt:

- Einflussparameter auf die Nitritation,
- Anreicherung von Anammox-Organismen,
- technische Voraussetzungen zur Inbetriebnahme von moving-bed-Biofilmreaktoren, und
- Steuerung der Nitritbildung in Biofilmreaktoren.

Dabei konnte erstmals unter praxisorientierten Bedingungen nachgewiesen werden, dass sich Anammox-Reaktoren ohne vorherige Animpfung mit Anammox-Biomasse innerhalb weniger Monate in Betrieb nehmen lassen. Die daraus abzuleitenden Empfehlungen ermöglichen eine technische Umsetzung dieser Reaktion in zweistufigen Verfahren. Die dafür notwendige Teilnitritation in einer vorgeschalteten Stufe konnte ebenfalls in verschiedenen Varianten demonstriert werden.

Für einstufige moving-bed-Verfahren, die Nitritation und Anammox in einem Schritt kombinieren, konnten die maßgeblichen Betriebsbedingungen definiert werden, die die Erzeugung eines sehr aktiven, Nitrit bildenden Biofilms erlauben, der eine O_2 -Limitierung aufweist und damit Habitate für Anammox-Organismen bereitstellt.

Im Ergebnis konnte schließlich eine zielgerichtete Anreicherung deammonifizierender Biofilme unter Beschreibung der relevanten Mechanismen erreicht werden.

Entgegen früheren Annahmen ist für das Funktionieren der Deammonifikation weder eine niedrige O_2 -Konzentration noch eine Hemmung der Nitratbildung über freies NH_3 erforderlich. Entscheidend ist vielmehr das Verhältnis des Massenflusses von limitierendem Substrat für die aerobe Ammoniumoxidation zu O_2 . Limitierendes und prozessentscheidendes Substrat ist dabei stets die Säurekapazität. Sofern ein niedriges C/N-Verhältnis vorliegt, das eine konventionelle Behandlung über Nitrifikation und Denitrifikation nicht mehr zulässt, ist Deammonifikation möglich. Es konnte gezeigt werden, dass der Prozess nicht auf hoch konzentrierte Abwässer beschränkt ist, sondern auch bei niedrigen NH_4 -N-Konzentrationen im Bereich von 50 mg/l funktioniert, was der Größenordnung kommunalen Abwassers entspricht.

Für die betriebliche Umsetzung bedeutet dies:

- Grundsätzlich können alle Abwässer mit niedrigem C/N-Verhältnis, deren N-Belastung aus dem Abbau organischer Substanz resultiert, über Deammonifikation behandelt werden.
- Für jede N-Flächenbelastung gibt es ein spezifisches Optimum der O_2 -Zufuhr. Eine konzentrationsabhängige O_2 -Steuerung ist dafür nicht sinnvoll. Sofern der O_2 -Flux in den Biofilm den Flux von NH_4 -N und HCO_3^- (d.h. Säurekapazität) stöchiometrisch in Bezug auf eine vollständige Nitrifikation zu Nitrat nicht überschreitet, sind geeignete Bedingungen für Deammonifikation gegeben.
- Eine Steuerung des pH-Wertes ist nicht notwendig, da eine NH_3 -Hemmung der Nitratbildung keine Rolle spielt. Sie wäre sogar kontraproduktiv, da sich der Prozess auf Grund der Abwasserqualität (Verhältnis von N und Säurekapazität) selbst regulieren kann.

Die halbtechnischen Versuche auf der KA Osnabrück zeigten allerdings, dass die dort vorliegende Abwasserqualität auf Grund des angewendeten Entwässerungsverfahrens für Deammonifikation im moving-bed-Verfahren nicht geeignet ist: Die Faulschlammkonditionierung vor der Entwässerung erfolgt noch mit Kalkhydrat, was im langfristigen Betrieb zu nicht behebbaren Problemen mit Ausfällungen von $CaCO_3$ auf den suspendierten Aufwuchsträgern führte. Die damit verbundene Fällung von HCO_3^- und PO_4 -P aus dem Abwasser macht jedoch auch eine Teilstrombehandlung mit konventionellen Verfahren schwierig. Langfristig ist zwar eine Umstellung auf modernere Verfahren sinnvoll, derzeit ist die Kalkkonditionierung auf Grund der geringen Schlammentsorgungskosten für die KA Osnabrück aber noch wirtschaftlich.

Sehr gute Erfolge konnten hingegen mit Abwasser einer anderen Kläranlage erzielt werden, auf der der Faulschlamm bereits mit Hilfe polymerer Flockungsmittel entwässert wird: In einem mit diesem Abwasser betriebener Reaktor ließen sich deammonifizierende Biofilme gezielt und kontrolliert anreichern.

Die Anreicherungszeit konnte im Vergleich zu bisher beschriebenen Erfahrungen sehr kurz gehalten werden. Es ist davon auszugehen, dass die großtechnische Inbetriebnahme eines Deammonifikationsreaktors in einem einstufigen moving-bed-Verfahrensschritt innerhalb von 4 – 5 Monaten realisierbar ist. Kürzere Anreicherungszeiten sind auf Grund

der ungewöhnlich niedrigen Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer kaum erreichbar.

Im hier betriebenen Versuchsreaktor wurden > 60 % der zugeführten N-Fracht direkt über Deammonifikation zu N_2 umgesetzt. Die erzielte Flächenabbauleistung von > 5 g N/m^2 d lag um mehr als das Doppelte über dem Wert, der bisher in vergleichbaren Anlagen gemessen wurde (2,2 g N/m^2 d).

Die Deammonifikation ist daher ein gut geeignetes biologisches Verfahren, um mit geringem Energieeinsatz reduzierte Stickstoffverbindungen aus Abwässern mit niedrigem C/N-Verhältnis zu entfernen. Deammonifizierende Biofilme lassen sich unter Einhaltung der ermittelten Betriebsbedingungen leicht erzeugen.

Eine technische Umsetzung ist für die Behandlung hoch N-belasteter Teilströme aus der Faulschlammwässerung auf Kläranlagen möglich, es konnten im Vergleich zu bisherigen Ergebnissen hervorragende Abbauleistungen erreicht werden.

Die zur Zeit eingesetzte Technologie (suspendierte Trägermaterialien aus Kunststoff im moving-bed-Verfahren) zeigt jedoch noch Schwächen. Die Trägermaterialien sind anfällig für mineralische Ausfällungen, und unterschiedliche Materialien weisen unterschiedliche effektive Oberflächen auf.

Für das moving-bed-Verfahren existieren derzeit noch keine praktisch anwendbaren *scale up*-Strategien. Eine optimale Verfahrensauslegung muss daher für jeden Einzelfall erfolgen. Die Ermittlung der relevanten maßstabsunabhängigen Größen für moving-bed-Systeme ist jedoch aufwendig.

Obwohl moving-bed-Verfahren sich hier als geeignet und leistungsfähig erwiesen haben, ist eine Weiterentwicklung in Richtung anderer Reaktorsysteme, die ohne Trägermaterialien auskommen, wünschenswert.

1 Anlass, Grundlagen und Zielsetzung

1.1 N-Rückbelastung aus der anaeroben Schlammbehandlung

An die Reinigungsleistung von Kläranlagen werden in der Bundesrepublik sehr hohe Maßstäbe angelegt. Seit Inkrafttreten des Anhangs 1 (Gemeinden) der Rahmen-AbwasserVwV im Jahre 1992 werden niedrige Ablaufwerte nicht nur für die organischen Abwasserinhaltsstoffe, sondern auch für die mineralischen Pflanzennährstoffe Stickstoff und Phosphor gefordert. Die Folge war ein Ausbau bestehender und der Neubau von biologischen Kläranlagen mit weitergehender Nährstoffelimination, die verfahrenstechnisch in der Lage sind, diese Anforderungen zu erfüllen.

In den letzten Jahrzehnten hat sich das biologische Belevungsverfahren in zahlreichen Varianten mit der Kombination von Kohlenstoffelimination, Nitrifikation und Denitrifikation durchgesetzt. Bezogen auf die N-Elimination ist das Zusammenwirken zweier Organismengruppen erforderlich:

1. Die für die *Nitrifikation* verantwortlichen, lithoautotrophen Organismen oxidieren reduzierte N-Verbindungen bis zum Nitrat. Im Vergleich zu den Kohlenstoff oxidierenden Organismen verfügen sie über sehr niedrige Wachstumsraten. Um eine ausreichende Menge von Nitrifizierern anreichern zu können, muß das Wachstum der C-Oxidierer durch eine Verknappung des Substratangebotes verlangsamt werden. Dies erfordert ein hohes Schlammalter und damit eine sehr niedrige Belastung des belebten Schlammes mit organischen Abwasserinhaltsstoffen. Erreicht wird dies durch ein großes Volumen der Belevungsanlagen im Vergleich zu den zugeführten Schmutzstofffrachten.
2. Heterotrophe, *denitrifizierende* Organismen reduzieren das Nitrat mit Hilfe organischer Verbindungen zu N_2 . Sie sind auf ausreichende Mengen organischer Elektronendonatoren angewiesen, da ihre Umsatzrate direkt von der Verfügbarkeit dieser Substanzen abhängt. Sie stehen aber nur limitiert zur Verfügung, da eine niedrige Belastung wiederum Bedingung für die Etablierung von Nitrifizierern ist. Um den gewünschten Nitrat-Abbau auch bei geringen Umsatzraten erreichen zu können, muß die Aufenthaltszeit in der Denitrifikationszone entsprechend lang sein und erfordert daher ein großes Volumen dieser Zone.

Für die Reduktion von Nitrat ist eine bestimmte Menge organischer Elektronendonatoren im Abwasser notwendig. Sie kommt dann praktisch zum Erliegen, wenn nicht genügend C-Verbindungen im Verhältnis zu den oxidierten N-Verbindungen zur Verfügung stehen. Letztlich ist damit das C/N-Verhältnis des Abwassers limitierend für die maximal mögliche N-Elimination.

Unter dem Aspekt der Ressourcenschonung und Nachhaltigkeit weist diese konventionelle Verfahrensweise eine Reihe von Nachteilen auf:

- Der Energieverbrauch ist hoch, da wegen der erforderlichen, großen Beckenvolumina ein hoher Aufwand für Belüftung und Umwälzung erforderlich ist;

- die reduzierten C-Verbindungen im Abwasser werden zu CO_2 oxidiert, die in ihnen enthaltene Energie geht bei niedrigen Schlammbelastungen mehr in den Erhaltungs- als in den Baustoffwechsel der Organismen und geht damit als Stoffwechselwärme ungenutzt verloren;
- durch das limitierende C/N-Verhältnis des Abwassers ist der maximale Wirkungsgrad der N-Elimination begrenzt. Das kommunalen Kläranlagen zufließende Abwasser ist aber in seiner Zusammensetzung kaum beeinflussbar.

Will man die biologische Abwasserreinigung im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements biotechnologisch neu konzipieren, wären an eine „Kläranlage der Zukunft“ folgende Anforderungen zu stellen:

- Minimierter Energieeinsatz;
- weitgehender Rückgewinn der im Abwasser enthaltenen Energie;
- Verbesserung der N-Eliminationsleistung.

Die konventionelle Technologie befindet sich an den Grenzen ihrer Entwicklungsmöglichkeiten und bietet nur noch begrenztes Optimierungspotential. Durch die Entwicklung neuer biotechnologischer Ansätze könnten die bisher bestehenden Einschränkungen, die durch die Festlegung der Technik auf die Nutzung altbekannter Organismengruppen beruhen, überwunden werden.

Neu entdeckte autotrophe Organismen aus der Gruppe der *Planctomycetales*, die Ammonium und Nitrit anaerob zu N_2 umsetzen (sog. Anaerobe Ammonium-Oxidation, „ANAMMOX“), könnten zukünftig die N-Elimination von ihrer bisherigen Limitierung durch das C/N-Verhältnis befreien.

Durch diese Entkoppelung wäre es möglich,

- die emittierten N-Frachten zu verringern,
- Energie und Bauvolumen einzusparen und
- die im Abwasser enthaltene Energie über den anaeroben Abbau in der Schlammbehandlung als CH_4 nutzbar zu machen.

Grundlegende Überlegungen dazu wurden vor wenigen Jahren veröffentlicht (Jetten et al., 1997).

Für eine Umsetzung innovativer und nachhaltiger Verfahren, die mehr darstellen als ein theoretisches oder experimentelles Modell, ist es erforderlich, im Rahmen der bestehenden Technologie ein Anwendungs- und Erfahrungsfeld zu eröffnen, das die Umsetzbarkeit und Tauglichkeit des neuen Verfahrens für die Praxis nachweist.

Einen wesentlichen Ansatzpunkt bieten hier Abwässer aus der Schlammbehandlung mit niedrigem C/N-Verhältnis, die konventionelle Kläranlagen selbst erzeugen und weiterbehandeln müssen. An ihnen läßt sich exemplarisch der Nachweis der

Praxistauglichkeit des neuen Verfahrens mit einem konkreten Nutzen unter bestehenden Bedingungen kombinieren.

Die Entfernung von Schmutzstoffen aus dem Abwasser durch die Stoffwechselfähigkeit der bakteriellen Biomasse des belebten Schlammes führt zu einem Wachstum dieser Biomasse, die neben dem gereinigten Wasser ein Produkt des „Systems Kläranlage“ ist. Dieser energiereiche Überschussschlamm kann in einer nachgeschalteten anaeroben Behandlung (Faulung) verwertet werden. Durch eine Faulung kann der enthaltene Kohlenstoff zu ca. 80 % in Methan umgesetzt werden, das wiederum für die Energiegewinnung genutzt werden und einen Großteil des Energiebedarfs einer Kläranlage decken kann. Der Energiegehalt des Schlammes ist in niedrig belasteten, N-eliminierenden Kläranlagen allerdings geringer als in höher belasteten.

Die organischen Inhaltsstoffe des Schlammes werden in der Faulung weitgehend mineralisiert. Die nach einer Entwässerung des Faulschlammes verbleibende Feststofffraktion kann anschließend landwirtschaftlich oder thermisch verwertet werden. Die Schlammfaulung dient damit der größtmöglichen Wiedergewinnung der dem Abwasser über die mikrobiellen Reinigungsprozesse entzogenen Energie, soweit sie nicht bereits in der Belebung als metabolische Wärme verloren gegangen ist.

Die organischen N-Verbindungen aus der Biomasse bleiben jedoch als $\text{NH}_4\text{-N}$ im Schlammwasser gelöst. Sie werden über das Schlammwasser wieder in die Kläranlage zurückgeführt und tragen zu einer Verschlechterung des C/N-Verhältnisses erheblich bei. Für das „System Kläranlage“ handelt es sich um interne Prozeßwässer, die bei der gewünschten Verringerung der Reststoffemission einer Kläranlage anfallen.

Bei dieser $\text{NH}_4\text{-N}$ -Rückführung spricht man auch von der „internen N-Rückbelastung“. Sie kann, abhängig von C/N-Verhältnis, Zulauf- und Belastungssituation sowie des Wirkungsgrades der mechanischen Vorklämung zwischen 15 und 25 % der insgesamt zu behandelnden N-Fracht ausmachen. In Einzelfällen sind auch höhere Anteile möglich. Durch die gegenüber kommunalem Abwasser stark erhöhte N-Konzentration von 600 – 2000 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ macht dieser Teilstrom zwar einen erheblichen Teil der N-Fracht, aber nur einen vernachlässigbaren Teil des Zulaufvolumens (1 - 2 %) aus.

1.2 Quantität der N-Belastung durch Rückbelastungen aus der Schlammbehandlung

Für Kläranlagen mit Ausbaugrößen von weniger als 20.000 Einwohnerwerten (EW) ist eine anaerobe Schlammstabilisierung oft nicht mehr wirtschaftlich. Bei steigender Anlagengröße nimmt der Vorteil einer anaeroben Schlammbehandlung jedoch zu. Für Anlagen > 100.000 EW ist eine anaerobe Schlammbehandlung aus energetischen Gründen immer sinnvoll. Zahlreiche kleinere Anlagen geben zudem ihren Überschussschlamm an andere Kläranlagen zur Faulung und Entwässerung ab. Häufig werden auf größeren Anlagen auch Fäkal-, Fett- oder Flotatschlämme anaerob mitbehandelt, die nicht auf der eigenen Kläranlage entstanden sind. Die aus diesen Fremdschlämmen resultierende N-Rückbelastung kann sich massiv in einem niedrigeren

C/N-Verhältnis niederschlagen und damit die Effektivität der N-Elimination beeinträchtigen. Weiterhin steigt der Energiebedarf für die Belüftung in der Nitrifikationsstufe und die für die Denitrifikation vorzusehenden Beckenvolumina werden größer. Bei ungünstigen V_{DN}/V_N -Verhältnissen müssen sogar künstliche Substrate zur Unterstützung der Denitrifikation zudosiert werden.

Die Menge an Schlammwässern und die N-Konzentration schwanken im Vergleich verschiedener Kläranlagen erheblich. Einfluß auf die Qualität und Quantität dieses Prozeßwasserstroms haben vor allem die Art der mechanischen Vorbehandlung des Zulaufs (Vorklärung), das Schlammalter in der Belebung, der Wirkungsgrad der anaeroben Stufe und die Art der nachfolgenden Schlammkonditionierung und Entwässerung.

Beispielhaft ist in Abbildung 1 eine Bilanz der N-Ströme für eine kommunale Kläranlage mit Vorklärung und einem aeroben Schlammalter von 10 Tagen dargestellt.

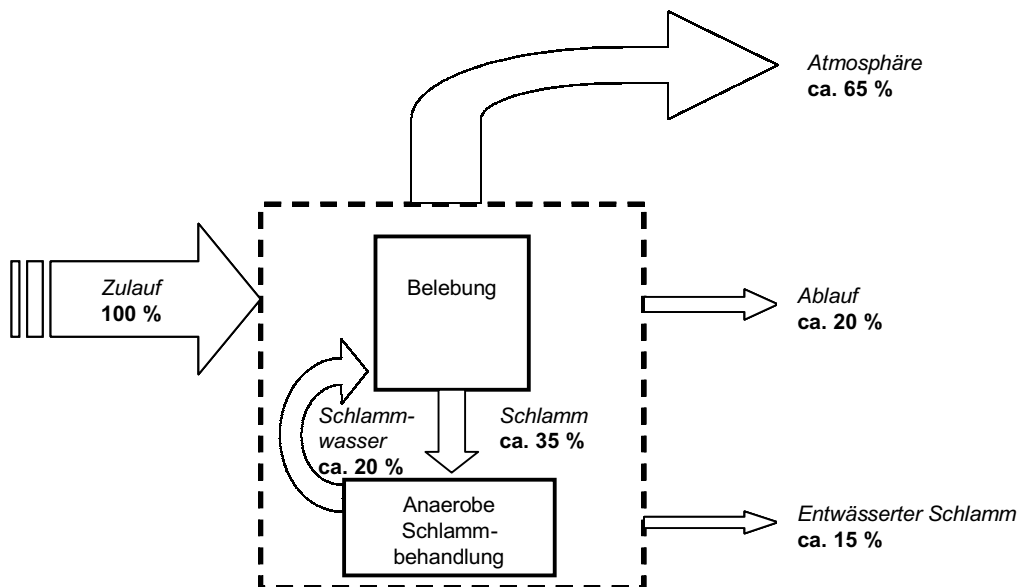


Abbildung 1: N-Bilanz einer kommunalen Kläranlage

Die mittlere N-Rückbelastung aus der Schlammbehandlung beträgt zwischen 15 und 25 % der gesamten N-Fracht. Bezogen auf den Durchschnittswert kommunalen Abwassers von 10 – 11 g N/EW • d (ATV-DVWK-Arbeitsblatt A 131) können für die einwohnerwertspezifische Rückbelastung im Mittel 2,1 g N/EW • d angenommen werden.

Erheblich höhere Werte sind in Einzelfällen möglich, wenn Schlämme industrieller Herkunft, vor allem der Lebensmittelindustrie, und Fäkalschlämme anaerob mitbehandelt werden. Bei steigender Ausbaugröße der Kläranlage und größerem Einzugsgebiet steigt die Wahrscheinlichkeit, daß N-Frachten aus der Schlammbehandlung durch Fremdschlämme bedingt sind, da diese Anlagen häufiger über anaerobe Stufen verfügen.

Damit erhöht sich auch die absolut von der biologischen Stufe zu behandelnde und die letztlich von der Kläranlage nicht eliminierbare und ins Gewässer abgegebene N-Fracht.

In der Bundesrepublik existieren derzeit 251 kommunale Kläranlagen mit einer Ausbaugröße > 100.000 EW mit anaerober Schlammstabilisierung, auf denen hoch stickstoffhaltiges Schlammwasser anfällt. Sie machen zwar nur 2 % der Gesamtzahl der Kläranlagen aus, repräsentieren aber 52 % der insgesamt an Kläranlagen angeschlossenen Einwohnerwerte (Abbildung 2).

Von den ca. 154 Mio. EW, die in Deutschland an kommunale Kläranlagen angeschlossen sind, werden ca. 80 Mio. EW in Anlagen dieser Größe mit anaerober Stufe behandelt.

Eine vollständige Vermeidung dieser Rückbelastung durch eine separate Behandlung ist nahezu quantitativ auf die Verbesserung der N-Ablaufkonzentrationen übertragbar. Würden die 20 % der gesamten von einer Kläranlage zu behandelnden N-Fracht, die aus der Schlammbehandlung stammen, separat eliminiert, ergäbe sich eine Senkung der in die Gewässer abgegebenen N-Fracht von ebenfalls 20 %, d. h. bezogen auf die insgesamt behandelten Abwässer eine Minderung um ca. 168.000 kg N pro Tag.

Wenn auch nur ein Teil der Kläranlagen mit Anschlußgrößen von 10.000 – 100.000 EW mit einbezogen wird, die in vielen Fällen ebenfalls über eine anaerobe Schlammbehandlung verfügen, kann sich diese mögliche Entlastung noch erhöhen, da die Anlagen dieser Größenklasse weitere 35 % der kommunalen Abwässer behandeln.

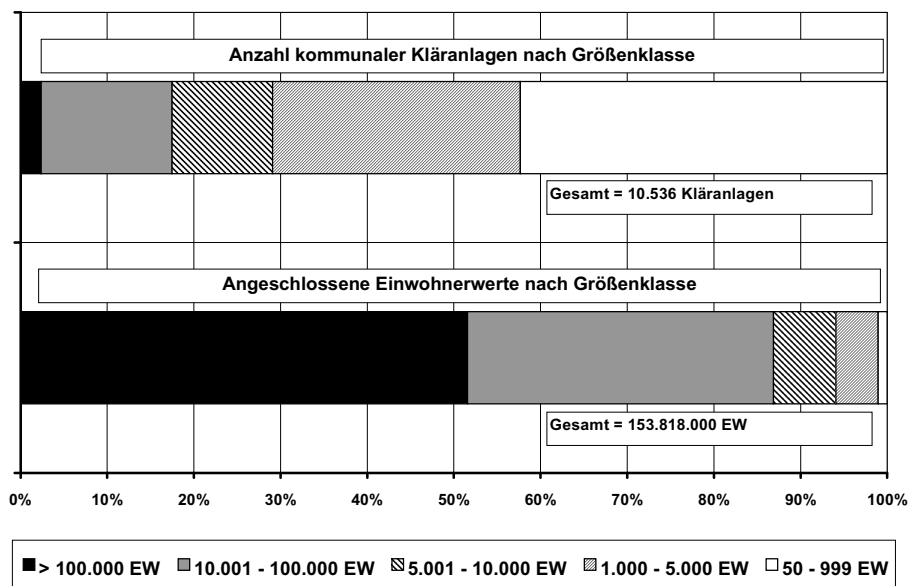


Abbildung 2: Anzahl der Kläranlagen in der Bundesrepublik und angeschlossene Einwohnerwerte nach Größenklassen

Durch die nicht mehr im Belebungsbecken mitzubehandelnde N-Fracht ergeben sich Möglichkeiten zur Energieeinsparung. Die Belüftung ist auf Belebungsanlagen die mit weitem Abstand größte Stromverbrauchsstelle. In der Regel erfordert die Nitrifikation einen fast ebenso hohen Sauerstoffeintrag wie die gleichzeitig oxidierten organischen Schmutzstoffe. Bei geeigneter, bedarfsgerechter Steuerung der Belüftungsleistung wäre

durch eine Reduzierung der zu nitrifizierenden N-Fracht um 20 % eine Reduzierung des Energieverbrauchs für die Belüftung um bis zu 10 % erreichbar.

Bezogen auf die erforderliche Beckengröße hat die N-Rückbelastung vor allem Auswirkungen auf das Denitrifikationsvolumen, da bei sinkendem C/N-Verhältnis die Denitrifikationsgeschwindigkeit geringer ist und deshalb höhere Aufenthaltszeiten in den Denitrifikationszonen erforderlich werden. Das notwendige DN-Volumen steigt dabei überproportional im Verhältnis zur Rückbelastung.

Unter sehr günstigen Verhältnissen (hohes C/N-Verhältnis im Zulauf) ist ein Verhältnis $V_{DN}/V_N = 0,2$ möglich. Dies ist jedoch nur in den seltensten Fällen gegeben. Ab einem Verhältnis $> 0,5$ ist eine weitere Vergrößerung des DN-Volumens nicht mehr zielführend, da in diesen Fällen, die bei normaler bis ungünstiger Abwasserzusammensetzung – zumal bei einer zusätzlichen N-Rückbelastung - sehr schnell erreicht sein können, die Dosierung einer externen, künstlich erzeugten C-Quelle zur Unterstützung der Denitrifikation erforderlich wird.

1.3 Neue Behandlungsmöglichkeiten durch Nutzung der anaeroben Ammoniumoxidation („Anammox“)

Für eine separate Behandlung hoch N-belasteter Teilströme mit niedrigem C/N-Verhältnis sind neu entdeckte lithoautotrophe Organismen mit der Fähigkeit zur anaeroben Ammoniumoxidation („Anammox“) von besonderem Interesse. Nitrit fungiert dabei unter Ausschluß von O_2 als Elektronenakzeptor für Ammonium. Das Endprodukt der Reaktion ist N_2 .

Ein solcher Stoffwechselweg war aus thermodynamischen Überlegungen bereits vor mehr als zwei Jahrzehnten theoretisch erwogen worden (Broda 1977). Erste Hinweise auf die Existenz dieser Leistungen in abwassertechnischen Mischbiozönosen stammen jedoch erst aus den letzten Jahren.

Anaerob Ammonium oxidierende Organismen wurden erstmalig aus einem Wirbelbettreaktor zur Denitrifikation angereichert (Mulder et al. 1995, Van de Graaf et al. 1996). Weitergehende Untersuchungen der TU Delft machten deutlich, daß durch Stoffwechselleistungen dieser autotrophen Mikroorganismen Ammonium und Nitrit – bei einer geringen Produktion von Nitrat – zu elementarem Stickstoff umgesetzt werden. Der Ammonium- bzw. Nitritverbrauch und die Nitratproduktion standen dabei in einem Verhältnis von $1 : 1,31 \pm 0,06 : 0,22 \pm 0,02$ (Van de Graaf et al. 1996): Ammonium wird sauerstoffunabhängig oxidiert und fungiert als Elektronendonator mit Hydroxylamin als Elektronenakzeptor. Als Reaktionsprodukt entsteht Hydrazin, das weiter zu N_2 oxidiert wird. Die hierbei entstehenden Reduktionsäquivalente fließen in die Reduktion von Nitrit zu Hydroxylamin ein. In einer parallelen Reaktion wird Nitrit zu Nitrat oxidiert. Diese Reaktion liefert die benötigten Reduktionsäquivalente für eine CO_2 -Fixierung der autotrophen Mikroorganismen. Die grundlegenden Untersuchungen zur Beschreibung des Anammox-Prozesses wurden an einer in synthetischem Medium angezogenen Anreicherungskultur durchgeführt. Erste Versuche mit einem realen Abwasser aus der

Schlammbehandlung ließen den Schluß zu, daß der ANAMMOX-Prozeß genügend hohe Stickstoffumsatzraten erreicht, um abwassertechnisch genutzt zu werden (Strous et al. 1997).

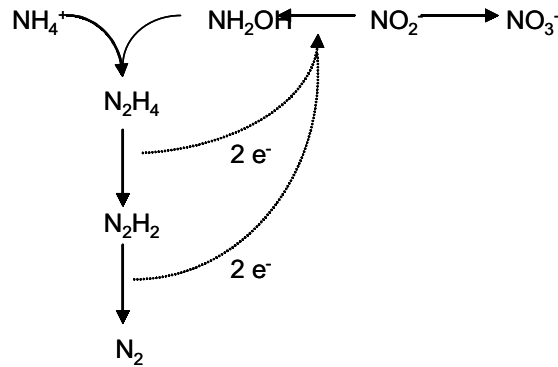


Abbildung 3: Vereinfachtes Reaktionsschema der anaeroben Ammoniumoxidation (nach Van de Graaf et al., 1997)

An Hand der von van de Graaf et al. (1997) beschriebenen Stöchiometrie lassen sich die Umsatzverhältnisse folgendermaßen darstellen (Abbildung 4):

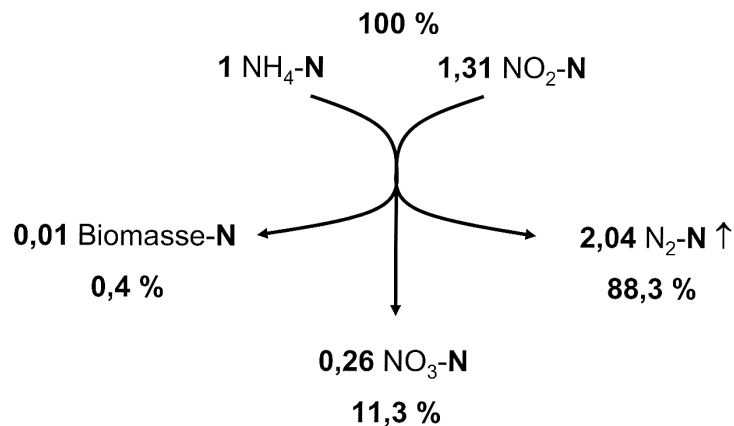


Abbildung 4: Stöchiometrie der anaeroben Ammoniumoxidation (nach van de Graaf et al., 1996)

Die verantwortlichen Organismen wurden auf der Basis von 16S-rRNA-Sequenzdaten als ein bislang unbekanntes Mitglied der *Planctomycetales* identifiziert (Strous et al. 1999b). Als vorläufiger Name wurde *Candidatus „Brocadia anammoxidans“* vorgeschlagen (Jetten et al. 1999). Im Gegensatz zu übereinstimmenden strukturellen Eigenschaften

unterschied sich dieser Anammox-Organismus in seinen Stoffwechseleigenschaften grundsätzlich von den übrigen bekannten Planctomyceten. Diese sind als aerobe chemoorganoheterotrophe Organismen beschrieben, während die bisherigen Untersuchungen den Anammox-Organismus als anaerob (in der Lage Nitrit zu veratmen) und chemolithoautotroph kennzeichnen.

In einem Sequencing Batch Reaktor (SBR) konnten die Anammox-Organismen von Strous et al. (1998) mit Hilfe eines synthetischen Mediums bis zu einem 80 %igen Anteil an der Biomasse angereichert werden. Aus Untersuchungen dieser Anreicherungskultur ergeben sich die heute bekannten physiologischen Charakteristika dieses Anammox-Stammes (Tabelle 1):

Tabelle 1: Physiologische Charakteristika von *Candidatus „Brocadia anammoxidans“* (nach Strous et al., 1999a):

Temperaturbereich:	20 - 43 °C
Temperaturoptimum:	40 °C
pH-Bereich:	6,7 - 8,3
pH-Optimum:	8,0
Ertragskoeffizient:	0,07 g Protein/g NH ₄ -N 0,12 g TS/g NH ₄ -N
Max. spez. Substrataufnahmerate:	1,10 g NH ₄ -N/g Protein • d 0,66 g NH ₄ -N/g TS • d
Max. spez. Wachstumsrate:	0,0027 h ⁻¹
Min. Generationszeit:	ca. 11 d
Affinitätskonstante für NH ₄ -N:	< 0,1 mg NH ₄ -N/l
Affinitätskonstante für NO ₂ -N:	< 0,1 mg NO ₂ -N/l

Der Anammox-Prozeß wurde bereits durch Spuren von Sauerstoff und NO₂-N-Konzentrationen > 100 mg/l gehemmt, auf Phosphat reagierte er ebenfalls sensibel.

Da als Reaktionspartner Ammonium und Nitrit bereitstehen müssen, im Abwasser Stickstoff i. d. R. aber nur als Ammonium vorliegt, ist es in der abwassertechnischen Nutzung des Prozesses nötig, in einem ersten Schritt etwa 50 % des vorliegenden Ammoniums zu Nitrit zu oxidieren.

Jetten et al. (1997) schlagen hierfür eine zweistufige Verfahrenskombination vor, in der ein sog. SHARON-Reaktor als belüftete Nitritionsstufe dem eigentlichen Anammox-Reaktor vorgeschaltet ist. Das SHARON-Prinzip (Single reactor for high ammonium

removal over nitrite) beruht auf der höheren Wachstumsrate von Ammoniumoxidierern gegenüber Nitritoxidierern bei Temperaturen $> \text{ca. } 25 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Hellinga et al. 1998). Das System arbeitet ohne Biomasserückhalt und ist verfahrenstechnisch daher ein Ausschwemmreaktor, bei dem die Nitritoxidierer ausgewaschen werden. Der Ablauf eines SHARON-Reaktors stellt bei geeigneter Betriebsweise mit zu gleichen Teilen $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ im Ablauf einen idealen Zulauf für eine nachfolgende Anammox-Stufe dar.

Die geringen Wachstumsraten der Anammox-Organismen erfordern allerdings einen sehr effizienten Biomasserückhalt, der mit konventionellen Belebungssystemen nicht zu gewährleisten ist. Favorisiert wird die Ausgestaltung als Schlammbedreaktor, in dem die Biomasse in Form dichter, gut sedimentierender Granula vorliegt und der chargenartig beschickt wird (Sequencing Batch Reactor, SBR).

Während ein SHARON-Reaktor auf der KA Dokhaven/Rotterdam bereits großtechnisch erfolgreich betrieben wurde, liegen bisher für den Anammox-Prozess nur Anwendungserfahrungen im Labormaßstab vor.

Insbesondere die Anreicherung einer Anammox-Kultur und die Erzeugung der verfahrenstechnisch notwendigen, granulären Schlammstruktur sind im großtechnischen Maßstab bisher noch nicht erfolgreich umgesetzt worden. Zwar ging im Juni 2002 auf der Kläranlage Dokhaven in Rotterdam eine großtechnische Anammox-Stufe in Betrieb, die nach dem Prinzip des aus der Anaerobtechnik bekannten IC (Internal Circulation) Reaktors funktioniert. Eine meßbare und im technischen Prozess nutzbare Anammox-Aktivität konnte jedoch auch nach zwei Jahren (Stand: Juni 2004) noch nicht erreicht werden.

Im Labormaßstab zeigten Anammox-SBRs langfristige Betriebsstabilität sowohl mit künstlichem Abwasser als auch mit realem Abwasser, das aus einem vorgeschalteten SHARON-Reaktor zugeführt wurde (van Dongen et al., 2001). Direkte Erfahrungen mit einem IC-Reaktor bestanden für eine Anammox-Stufe hingegen noch nicht. Da zum Zeitpunkt dieses Berichtes noch keine Veröffentlichungen über die Inbetriebnahme des großtechnischen IC-Reaktors vorlagen, läßt sich noch kein begründetes Urteil über die prinzipielle Eignung dieses Reaktortyps abgeben.

Dies stellt jedoch nicht die nachgewiesene, grundsätzliche Eignung der anaeroben Ammoniumoxidation für die Abwasserbehandlung in Frage, als vielmehr die in diesem Fall gewählte Scale up-Strategie.

Gegenüber in konventionellen biologischen Verfahren genutzten, weisen Anammox-Organismen den Vorteil auf, für die Entbindung gelöster Stickstoffverbindungen zu N_2 nicht auf reduzierte Kohlenstoffverbindungen angewiesen zu sein. Die in konventionellen Verfahren angereicherten Ammonium- und Nitritoxidierer können Ammonium zwar aerob bis zum Nitrat oxidieren. Für die nachfolgend notwendige Reduktion zu N_2 durch heterotrophe Denitrifizierer ist jedoch ein ausreichendes C-Angebot im Abwasser erforderlich, das häufig nur durch künstlich zugeführte C-Quellen gewährleistet werden kann.

1.4 Deammonifikation als neues einstufiges Verfahren zur Behandlung hoch N-belasteter Abwässer über die Kombination Nitritation/Anammox

1.4.1 „N-Verluste“ in Scheibentauchkörperanlagen zur Nitrifikation

In der biologischen Vorbehandlung der Sickerwasserreinigungsanlage Mechernich wurden in der Nitrifikationsstufe erhebliche Defizite in der Stickstoffbilanz gemessen. Zur Nitrifikation des Deponiesickerwassers wird ein Scheibentauchkörper eingesetzt. Das Sickerwasser selbst zeichnet sich durch hohe Konzentrationen reduzierter N-Verbindungen bei gleichzeitig niedrigen Konzentrationen an biologisch abbaubarem CSB aus.

Bis zu 80 % des zufließenden Ammoniums wurde nicht, wie erwartet, zu Nitrat oxidiert, sondern wurden vollständig und damit einstufig zu N_2 umgesetzt (Hippen et al. 1997, 1998, Helmer und Kunst 1998). Eine physikalische Erklärung für dieses Phänomen, z. B. eine NH_3 -Strippung bei hohen pH-Werten, konnte ausgeschlossen werden. Ähnliche Beobachtungen machten Binswanger et al. (1997) an der Sickerwasserreinigungsanlage in Kölliken (Schweiz).

Bei hohen C/N-Verhältnissen waren bereits in der Vergangenheit Defizite in der N-Bilanz beschrieben worden. Die Ursache wurde darin gesehen, daß in den äußeren aeroben Schichten des Biofilms autotrophe Nitrifikanten Ammonium zu Nitrat umsetzen, während es in den inneren Schichten des Biofilms zur Ausprägung von anoxischen Zonen kommt, in denen eine Denitrifikation durch heterotrophe Organismen stattfindet (Horn 1992, Hao and Nieuwstad 1994).

Die konventionellen Prozesse waren aber nicht immer geeignet, komplette Stickstoffumsetzungen in den beschriebenen Biofilmsystemen zu erklären. In der Scheibentauchkörperanlage Mechernich erreichte das Verhältnis CSB_{el}/N_{el} höchstens 2 (Hippen et al. 1996), so daß der Substratumsatz für eine Denitrifikation durch heterotrophe Organismen nicht ausreichte. Für eine simultane Nitrifikation/Denitrifikation sind erheblich höhere C/N-Verhältnisse (> 6) notwendig, als im Abwasser vorlagen (Watanabe et al., 1992). Eine Nutzung abgestorbener Biomasse aus dem Biofilm selbst als sekundäres Substrat (Chen et al., 1992) ist zwar grundsätzlich möglich, konnte aber von Helmer und Kunst (1998) ausgeschlossen werden. Weitere Experimente mit homogenisiertem Biofilm verdeutlichten den autotrophen Charakter der Umsetzungen, die nur bei niedrigen O_2 -Konzentrationen stattfanden.

Nitrit konnte als entscheidender Reaktionspartner neben Ammonium identifiziert werden. Aus dem gehäuften Auftreten von aeroben Ammoniumoxidierern in den Tauchkörperabschnitten mit den höchsten Stickstoffeliminationsraten schlossen Helmer et al. (1999) zunächst auf eine N_2 -Bildung durch diese Organismen. Entsprechende Beobachtungen an *Nitrosomonas*-Kulturen waren zuvor von Bock und Stüven (1994) und Bock et al. (1995) beschrieben worden. Für die Bildung von N_2 aus Nitrit und Ammonium oder Wasserstoff durch *Nitrosomonas*-Zellen führten sie den Begriff „Aerobe Deammonifikation“ ein.

Obwohl über die Mechanismen der N-Elimination in den Abwasserreinigungsanlagen mit Defiziten in der N-Bilanz noch völlige Unklarheit herrschte, wurde der Begriff „Deammonifikation“ für diese Phänomene übernommen (Hippen et al., 1996).

Neben den Tauchkörperanlagen in Mechernich und Kölliken wurde noch eine dritte Anlage in Pitsea (GB) ausführlich untersucht und bilanziert. Eine Zusammenfassung findet sich in HIPPEN et al. (2000). Trotz verfahrenstechnischer Unterschiede weisen alle drei Anlagen folgende Gemeinsamkeiten auf:

- Hoch ammoniumbelastete Abwässer mit niedrigem C/N-Verhältnis und erhöhtem pH-Wert (> 8)
- Unzureichendes C-Angebot für konventionelle Denitrifikation
- Niedrige Sauerstoffkonzentrationen im Abwasser
- Temperaturen von 28 °C oder mehr
- Direkte Umsetzung von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu N_2

1.4.2 Übertragung auf moving bed-Systeme

An den großtechnischen Scheibentauchkörperanlagen bestand nicht die Möglichkeit, in Experimenten die Umweltbedingungen kontrolliert zu verändern. Eine Entnahme von Biofilm, um ihn im Labor untersuchen zu können, bedeutet jeweils auch eine Zerstörung der ursprünglichen Struktur.

Daher wurde erfolgreich versucht, die deammonifizierende Biozönose auf das sogenannte Moving bed-Verfahren im Labormaßstab zu übertragen (Hippen et al. 1999, 2000). Dabei handelte es sich um frei suspendierte Kunststoffkörper, die als Aufwuchsfläche für die Biomasse dienen. Mit diesen noch relativ neuen Materialien konnten die Vorteile von Biofilmsystem (Immobilisierung der Biomasse, Unabhängigkeit vom Schlammalter) mit denen volldurchmischter Verfahren (bessere Kontrolle der Milieubedingungen) kombiniert werden.

Für die Versuchsanlage wurde das Trägermaterial zunächst durch mehrwöchiges Einhängen in die STK-Wannen mit Biomasse des deammonifizierenden Scheibentauchkörpers in Mechernich besiedelt (Deammonifikationsstraße). Eine parallele Straße erhielt kommunalen belebten Schlamm zur Animpfung, wurde jedoch für einen Nitritations-Denitritationsbetrieb ausgelegt (Nitritationsstraße). Beschickt wurden beide Versuchsanlagen über mehr als drei Jahre mit dem hoch N-haltigen Filtratwasser aus der Schlammentwässerung der kommunalen Kläranlage Hannover-Gümmerwald.

In Batchversuchen mit den bewachsenen Aufwuchsträgern konnten erstmals die Stickstoffumsetzungen am intakten Biofilm untersucht werden. In speziell entwickelten Batchreaktoren zur Aufnahme von Umsatzleistungen und Stickstoffbilanzen unter kontrollierten Bedingungen ließen sich in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration zwei autotrophe, stickstoffumsetzende Reaktionen im Biofilm nachweisen (Helmer et al.

1999): Eine Nitritation unter aeroben Bedingungen und eine anaerobe Ammoniumoxidation. Bei der anaeroben Ammoniumoxidation wurde Ammonium als Elektronendonator mit Nitrit als Elektronenakzeptor umgesetzt. Endprodukt der Reaktion war N_2 . Ammonium und Nitrit reagierten in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1,37, das in gleicher Größenordnung für den Anammox-Prozeß beschrieben ist ($1:1,31 \pm 0,06$). Nitrat konnte nicht als Elektronenakzeptor für die Reaktion genutzt werden.

Über die Sauerstoffkonzentration im umgebenden Medium ließen sich die Anteile der Nitritation und der anaeroben Ammoniumoxidation am Stickstoffumsatz im Biofilm steuern. Bei einer Sauerstoffkonzentration von 0,7 mg/l standen beide Prozesse im Gleichgewicht, so daß eine direkte, nahezu vollständige Elimination von Ammonium möglich war. Das vorgelegte Ammonium ging zum Teil in eine Nitritation, zum Teil in eine anaerobe Ammoniumoxidation ein. Durch die aerobe Ammoniumoxidation zu Nitrit in den äußeren, aeroben Biofilmschichten wurde der Elektronenakzeptor für die anaerobe Ammoniumoxidation in den inneren, anoxischen Biofilmschichten bereitgestellt.

Die Reaktionsfolge 1. Nitritation und 2. anaerobe Ammoniumoxidation im sauerstofflimitierten Biofilm ließ sich durch

- die spezifischen Nitritationshemmstoffe Allylthioharnstoff und Nitrapyrin und
- ^{15}N markierte Stickstoffverbindungen ($^{15}NH_4^+$ und $^{15}NO_2^-$)

klar nachweisen. Durch eine massenspektrometrische Differenzierung des gebildeten Endproduktes N_2 ($^{28}N_2$, $^{29}N_2$, $^{30}N_2$) war der verantwortliche Stoffwechselweg identifizierbar. Die Anteile von Deammonifikation und Denitrifikation am gebildeten N_2 konnten so quantitativ erfaßt werden (Helmer et al. 1999).

Da durch die Arbeiten von Strous et al. (1999b) die für eine anaerobe Ammoniumoxidation verantwortlichen Organismen mittlerweile den *Planctomycetales* zugeordnet werden konnten, konnten sie nun auch durch fluoreszenzmarkierte Oligonukleotidsonden (FISH) direkt in Biofilmpräparaten detektiert werden (Wagner 1999). Dabei stellte sich heraus, daß die Anammox-Organismen in den Moving bed-Biofilmen zwar mit *Candidatus „Brocadia anammoxidans“* sehr eng verwandt waren, mit diesem aber nicht identisch.

Die sich aus den Untersuchungen ergebende Modellvorstellung einer Deammonifikation mit den ineinander greifenden Prozessen Nitritation und anaerobe Ammoniumoxidation im Biofilm ist schematisiert in Abbildung 5 dargestellt.

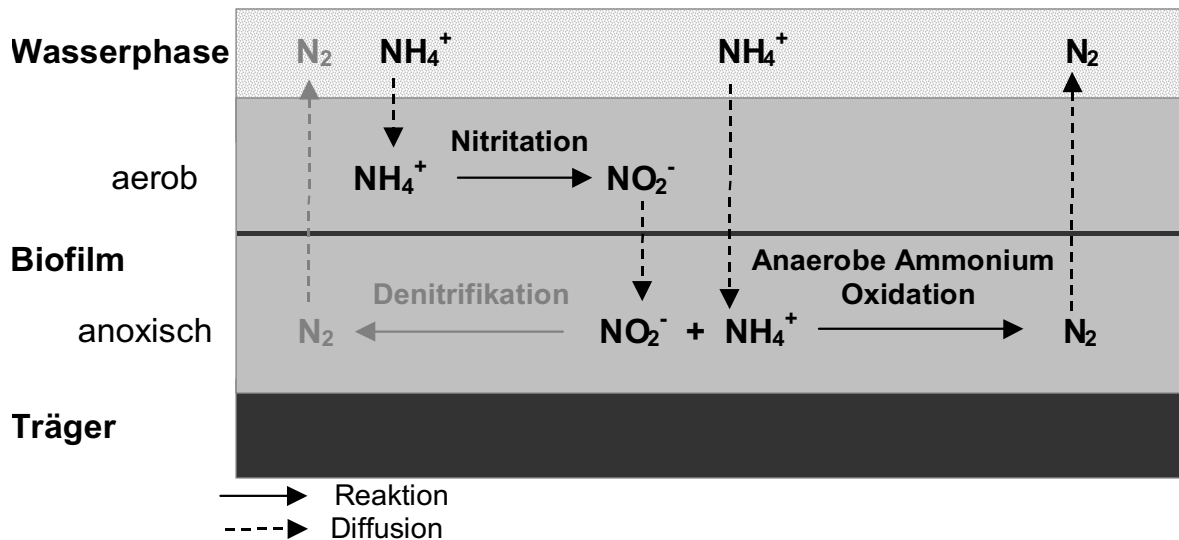


Abbildung 5: Schematische Modellvorstellung der Deammonifikation im Biofilm (Helmer et al., 2000)

Zusammengefaßt ergab sich aus den bereits zitierten Arbeiten von Hippen et al. und Helmer et al. die folgende Zusammenstellung von förderlichen Faktoren für den Deammonifikationsprozeß:

- pH-Werte > 8,
- Konzentrationen von freiem NH_3 von 15 – 20 mg/l, mindestens jedoch ca. 10 mg/l,
- eine geringe O_2 -Konzentration (< 1,0 mg/l),
- erhöhte Temperatur (im Bereich von ca. 30 °C).

Der pH-Wert bzw. davon abhängig die NH_3 -Konzentration wurden als maßgeblicher Parameter für die notwendige Hemmung der Oxidation von Nitrit zu Nitrat genannt, da Nitrat für die Anammox-Reaktion nicht nutzbar ist.

Einer niedrigen O_2 -Konzentration sollte v.a. die Rolle zukommen, die O_2 -freie Bereiche im Biofilm zu ermöglichen, in denen sich Anammox-Organismen ansiedeln können. Darüber hinaus hat sie auch Einfluß auf die Bildung von Nitrat.

Die Temperatur beeinflusst ebenfalls das Dissoziationsgleichgewicht zwischen NH_4^+ und NH_3 . Vor allem aber sind höhere Temperaturen für das Wachstum der ohnehin langsam wachsenden Anammox-Organismen erforderlich.

Unter diesen Bedingungen ließ sich in den ersten, hier zusammengefaßten Untersuchungen im kontinuierlichen Betrieb ein 50-60 %iger Ammoniumumsatz in den Moving bed-Versuchsanlagen sowie ein bis zu 80 %iger Umsatz in den großtechnischen STK-Anlagen beobachten.

1.5 Ziele des Vorhabens

Die vorangegangenen Untersuchungen an Scheibentauchkörperanlagen, die grundsätzliche Aufklärung des Reaktionsprinzips sowie die erfolgreiche Übertragung des Deammonifikationsverfahrens auf Moving bed-Systeme machten eine erfolgreiche Nutzung im großtechnischen Maßstab wahrscheinlich.

Ziel dieses Vorhabens war daher die Umsetzung des Verfahrens zur Behandlung des Filtratwassers aus der Faulschlammmentwässerung auf einer kommunalen Großkläranlage.

Begleitet von Untersuchungen im Labormaßstab sollten daher auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg zunächst halbtechnische Versuche durchgeführt werden, um die grundsätzliche Eignung des Verfahrens unter den konkreten Bedingungen dieser Kläranlage zu erproben und angepasste Betriebsstrategien zu entwickeln.

Bei erfolgreichem Verlauf der Untersuchungen sollte ein großtechnischer Reaktor auf der KA Eversburg errichtet und in Betrieb genommen werden.

Die dafür notwendigen Untersuchungen waren in mehrere Zielbereiche gegliedert und entsprechend den jeweiligen Schwerpunkten dem labor-, halb- und großtechnischen Maßstab zugeordnet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Zielbereiche des Vorhabens und vorgesehener Untersuchungsmaßstab

Zielbereich	Untersuchungsmaßstab		
	Labor	Halbtechnik	Großtechnik
1. Optimierung des Verfahrens	●●	●	
2. Beurteilungssystem für Biofilme	●●	●	●
3. Klärung verfahrenstechnischer Risiken	●	●●	
4. Ermittlung des Anwendungspotentials	●●	●	
5. Erster Bemessungsansatz	●	●●	
6. Bilanzierung Umweltentlastung			●●
7. Kostenermittlung			●●

Im einzelnen gliederten sich die Zielbereiche in die folgenden Punkte:

1. Optimierung des Verfahrens

- Verkürzung der Anreicherungszeiten (Anfahrstrategie)
- Ermittlung der kinetischen Parameter (Umsatzraten, Substrataffinität)
- Stabilisierung der Nitritation in Biofilmsystemen
- Ermittlung einfacher und effizienter Steuerungsparameter (MSR-Strategie)

- Ermittlung möglicher Limitierungen des Verfahrens durch Abwasserqualität oder Umweltbedingungen (C/N-Verhältnis, Temperatur, Substratkonzentration, Säurekapazität)

2. Beurteilungssystem für Biofilme auf suspendierten Aufwuchsträgern

- Entwicklung eines praxisnahen mikroskopischen Verfahrens
- Zusammenführung morphologischer Daten mit physiologischer Leistungsfähigkeit der Biofilme

3. Klärung verfahrenstechnischer Risiken

- Mögliche Wachstumslimitierung durch P-Mangel in einigen Abwässern
- Geeignete Belüftungstypen (hohe Turbulenz, mäßiger O₂-Eintrag, Anfälligkeit für Verstopfungen)
- Einfluß diskontinuierlicher Zuläufe, ggf. Erfordernis für Zulaufvergleichmäßigung

4. Ermittlung des Anwendungspotentials

- Abwasserqualitäten, für die die Deammonifikation ein geeignetes Behandlungsverfahren darstellt
- Abschätzung der Menge dieser Abwässer und der sich aus der Anwendung der Deammonifikation ergebenden, möglichen Umweltentlastung

5. Entwicklung eines ersten Bemessungsansatzes

- Erweiterung hergebrachter Bemessungsgrundlagen für Biofilmsysteme um Aufwuchsträgergeometrie, bewachsene Trägeroberfläche, Biofilmoberfläche und das Oberfläche/Volumenverhältnis des Biofilms
- Einbeziehung der Belüftereigenschaften (Leistung, Sauerstofftrag, Durchmischungswirkung)
- Ermittlung und quantitative Beschreibung der wichtigsten Einflußgrößen für die Ausgestaltung des Verfahrens

6. Bilanzierung von N-Strömen und Energieverbrauch, Quantifizierung der Umweltentlastung

- Bilanzierung der N-Ströme in Wasser- und Schlammlinie vor und nach der Inbetriebnahme der Deammonifikation; Quantifizierung der resultierenden Gewässerentlastung
- Quantifizierung des Energieminderbedarfs
- Bilanzierung der Gasemissionen

7. Kostenermittlung

- Betriebskosten unter den Bedingungen auf der KA Osnabrück-Eversburg
- Abschätzung des Investitionskostenrahmens

1.6 Übersicht über die Arbeitsschritte

Im Rahmen des Vorhabens wurden sowohl labor- als auch halbtechnische Versuche zu verschiedenen Fragestellungen durchgeführt:

Die Versuche erfolgten zeitlich zum Teil parallel, andere bauten auf den Ergebnissen vorangegangener Phasen auf.

Für eine bessere Übersicht über die zeitlichen und inhaltlichen Zusammenhänge sind die einzelnen Arbeitsschritte in Abbildung 6 zusammengefasst. Auf der rechten Seite der Abbildung finden sich die Verweise auf die jeweiligen Kapitel dieses Abschlußberichtes.

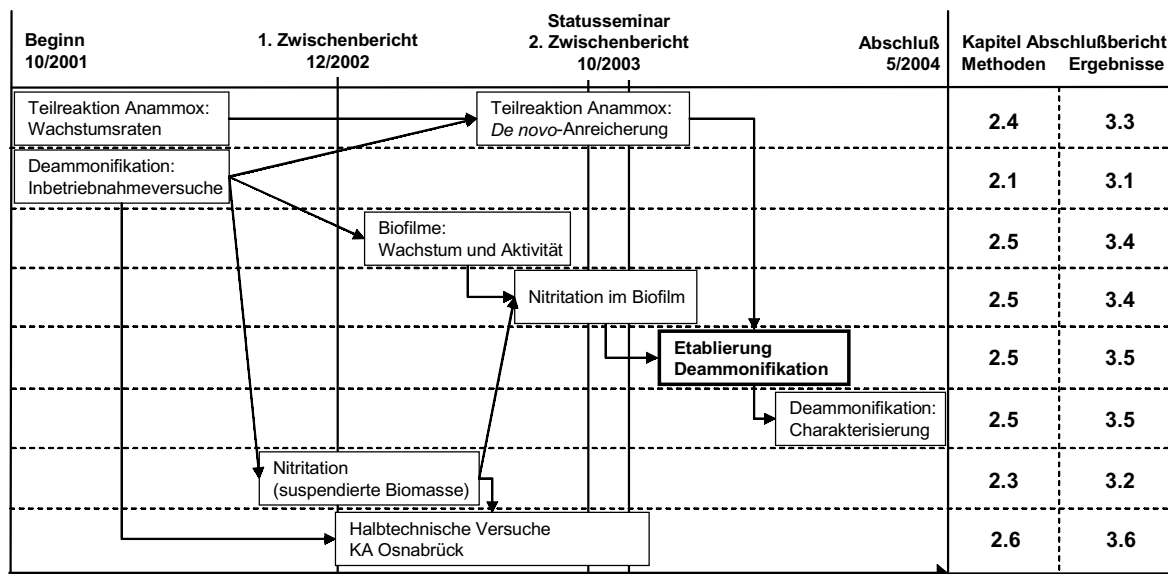


Abbildung 6: Übersicht über die inhaltliche und zeitliche Abfolge der Arbeitsschritte

Dieses Vorgehen war vor allem deshalb nötig, weil sich in ersten Inbetriebnahmeversuchen herausgestellt hatte, daß die aus den bei Projektbeginn vorliegenden Erkenntnisse noch nicht ausreichten, die erforderlichen Betriebsbedingungen und wirksamen Mechanismen für eine gezielte Anreicherung deammonifizierender Biofilme hinreichend zu beschreiben.

Zur genaueren Definition der entscheidenden Mechanismen waren weitere Untersuchungen erforderlich, die einzelne Aspekte genauer beleuchten sollten:

- Grundlegende Strategien zur Induktion von Biofilmwachstum,
- Einflußparameter auf die Nitritationsaktivität von Biofilmen,
- Mechanismen der Nitratationshemmung und
- Bedingungen für eine Anreicherung von Anammox-Organismen.

Parallel dazu begannen die halbtechnischen Versuche auf der Kläranlage Osnabrück. Zwischenergebnisse aus den in Hannover betriebenen Versuchsanlagen flossen jeweils in den halbtechnischen Betrieb ein.

Die ausführliche Untersuchung der maßgeblichen Einzelprozesse mündete schließlich in der erfolgreichen Etablierung deammonifizierender Biofilme und ihrer Charakterisierung in labortechnischen Versuchsanlagen. Die geplante großtechnische Umsetzung auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg erwies sich in halbtechnischen Versuchen als nicht erfolgversprechend, da nicht veränderbare verfahrenstechnische Gegebenheiten speziell dieser Kläranlage die Abwasserqualität negativ beeinflussen und eine biologische Behandlung grundsätzlich sehr erschweren.

Die im Labormaßstab erzielten Ergebnisse sind jedoch weitgehend maßstabsunabhängig, so dass eine Übertragung auf die technische Anwendung an anderen Standorten möglich ist.

2 Arbeitsschritte und Methoden

2.1 Erste Anreicherungsversuche im moving-bed-Verfahren

2.1.1 Begründung des Arbeitsschrittes

Bei der im folgenden beschriebenen Versuchsphase handelte es sich um die erste Untersuchung überhaupt, die sich speziell mit dem Anfahrverhalten von einstufigen Moving bed-Biofilmreaktoren zur Deammonifikation beschäftigte.

Die im Rahmen eines vorangegangenen Vorhabens betriebenen Versuchsanlagen waren vor allem im bereits „funktionierenden“ Betrieb mit gut eingestellter Deammonifikationsleistung untersucht worden. Eine dieser Anlagen war zudem zur Inbetriebnahme längere Zeit mit deammonifizierender Biomasse des Scheibentauchkörpers der Deponiekläranlage Mechernich angeimpft worden; die zweite Anlage ohne Animpfung hatte erst nach längerem Betrieb als Nitritation – Denitritation nach ca. zwei Jahren Betriebszeit eine klar auf Deammonifikation zurückzuführende N-Elimination gezeigt. Faktoren, die sich günstig oder ungünstig auf die Inbetriebnahme auswirken könnten, waren aus diesem Grund noch nicht untersucht. Über das Anfahrverhalten und empfehlenswerte Vorgehensweisen war daher wenig bekannt.

Innerhalb dieses Arbeitsschrittes sollte daher die Inbetriebnahmephase eines völlig neu befüllten moving-bed-Reaktors genau beobachtet werden. Abgeleitet aus bis dahin vorhandenen Ergebnissen (Hippen, 2001) wurden folgende Parameter für die Inbetriebnahme gewählt:

- Anfänglich hohe O_2 -Konzentration zur Beschleunigung des Biofilmwachstums und anschließende Senkung auf Werte $< 1,0 \text{ mg l}^{-1}$,
- konstanter pH-Wert im leicht alkalischen Bereich (pH 8) und
- langsames Erhöhen der N-Flächenbelastung

Die Reaktoren im Sequencing Batch-Betrieb mit geringer volumetrischer Austauschrate gefahren, um innerhalb eines Zyklus' zwischen Beschickung und Ablauf leichter die N-Umsatzraten bestimmen zu können und eine N-Bilanzierung vorzunehmen.

2.1.2 Ziele des Arbeitsschrittes

Ziele dieses Arbeitsschrittes waren:

- Ermittlung erster Parameter für eine erfolgreiche Anfahrstrategie (Effekte auf Biofilmwachstum, N-Umsatzraten und N-Eliminationsleistung)
- Erprobung von Steuerungsmöglichkeiten zur Vermeidung einer Nitratbildung

2.1.3 Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm

Die Versuchsanlage bestand aus zwei parallel betriebenen Reaktoren mit je 50 l Volumen (Abbildung 7). Als Aufwuchsmaterial wurden Träger vom Typ BIOLOX-10 eingesetzt, die Animpfung erfolgte mit nitrifizierendem Belebtschlamm der KA Hannover-Herrenhausen. Die O_2 -Konzentration wurde kontinuierlich gemessen und konnte über Steuergeräte auf einen Sollwert eingestellt werden. Auf gleiche Weise wurde der pH auf dem Sollwert von 8,0 gehalten. Im Bedarfsfall wurde NaOH in die Reaktoren dosiert. Mittels eines Umlaufthermostaten konnte die Betriebstemperatur bei 28 °C gehalten werden.

Die Beschickung mit verdünntem Filtratwasser erfolgte mit Ausnahme der kurzen Anfahrphase diskontinuierlich über eine Zeitsteuerung, die Reaktoren wurden also als SBBR (Sequencing Batch Biofilm Reactor) betrieben. Zulaufkonzentration, Beschickungsintervalle und Tageszulaufmenge wurden während der Versuche variiert.

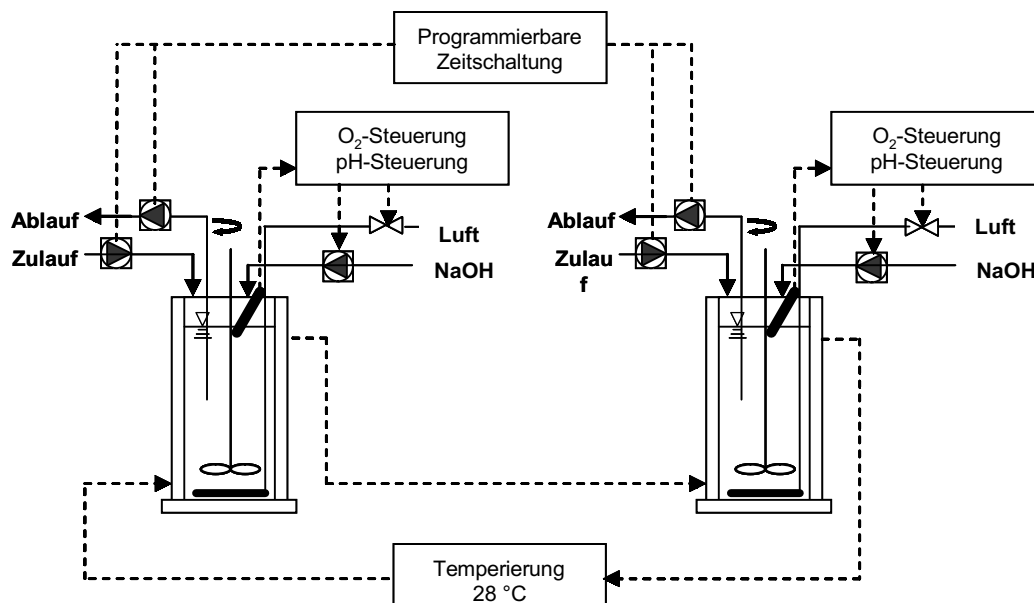


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage ohne Biomasserückführung (zwei parallele Reaktoren á 50 Liter)






Die wichtigsten Kenndaten der Versuchsanlage, die während des Betriebes konstant blieben, sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Kenndaten der SBBR-Versuchsanlage (Reaktoren 1 und 2)

Parameter	Einheit	
Zulauf		Filtratwasser KA Hannover-Gümmerwald
Impfslamm		Kommunale KA Hannover-Gümmerwald
Gesamtvolumen Reaktor	[l]	65
Arbeitsvolumen Reaktor	[l]	50
Zyklusdauer	[h]	6
Zulauf-/Ablaufvolumen je Zyklus	[l]	6 - 10
Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]	2,08 – 1,25
Temperatur	[°C]	28
pH		8,0
Aufwuchsträger		BIOLOX-10
Volumetrischer Füllungsgrad		30 %

Es wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum nur eine, relativ einfache Zyklusstrategie verfolgt. Jeder Zyklus von Beschickung bis Abzug des Ablaufs dauerte 6 Stunden. Nach kurzer Befüllung folgte eine lange Reaktionszeit, in der der Reaktorinhalt gerührt und belüftet wurde; die Ablaufphase beendete den Zyklus. Eine Absetzphase war auf Grund der durch ein Sieb leicht zurückzuhaltenden Aufwuchsträger nicht erforderlich. Der Zulauf zu Reaktor 1 wurde, bei gleicher Gesamtmenge, in zwei Intervallen zugegeben (Tabelle 4).

Tabelle 4: SBBR-Phasenabfolge (Reaktoren 1 und 2)

Phase	1	2	3
Dauer [hh:min]	00:10	05:40	00:10
Zulauf		 (nur R 1)	
Belüftung			
Rühren			
Ablauf			

Aus den während der Betriebszeit geänderten Tageszulaufmengen und unterschiedlichen Konzentrationen des zugeführten Abwassers ergaben sich drei Zeiträume unterschiedlicher hydraulischer und stofflicher Belastung (Tabelle 5).

Tabelle 5: Belastungsdaten der SBBR-Versuchsanlage (Reaktoren 1 und 2)

Betriebstag	NH ₄ -N-Konzentration Zulauf [g NH ₄ -N/l]	Durchfluss- volumen [l/d]	N-Fracht [g NH ₄ -N/d]	N-Belastung [g NH ₄ -N/m ² d]
1 – 71	0,4	24	9,6	1,0
72 – 216	0,4	40	16	1,7
217 – 283	0,25	40	10	1,0

Die im einzelnen verfolgten Strategien über den gesamten Untersuchungszeitraum mit den jeweils veränderten Betriebsparametern und Zielsetzungen sind im folgenden tabellarisch für Reaktor 1 (Tabelle 6) und Reaktor 2 (Tabelle 7) zusammengestellt.

Tabelle 6: Betriebsstrategien Reaktor 1

Nr.	Tag	Zulauf- menge [l/d]	NH ₄ N- Konz. im Zulauf [mg/l]	Zulauf pro Zyklus [l]	O ₂ - Konz. [mg/l]	Ziel
I	1 – 30	24	400	kontin.	> 2	Erstbesiedelung mit NH ₄ -N-Oxidierern
II	31 - 71	24	400	2 * 3	> 2	Umstellung auf SBR-Betrieb mit intermittierendem Zulauf
III	72 - 86	40	400	2 * 5	> 2	Durchflussvolumen erhöht, um Nitritoxidierer auszuwaschen
IV	87 - 95	40	400	1 * 10	> 2	Umstellung auf einmalige Zulaufzugabe
V	96 - 172	40	400	1 * 10	0,7	Reduzierung der O ₂ -Konzentration, um ANAMMOX-Wachstum zu ermöglichen
VI	173 - 216	40	400	1 * 10	0,4	Weitere Reduzierung der O ₂ -Konzentration
VII	217 - 283	40	250	1 * 10	0,4	Geringere N-Fracht, um 1:1-Verhältnis von NH ₄ -N und NO ₂ -N herzustellen

Tabelle 7: Betriebsstrategien Reaktor 2

Nr.	Tag	Zulauf- menge [l/d]	NH ₄ N- Konz. im Zulauf [mg/l]	Zulauf pro Zyklus [l]	O ₂ - Konz. [mg/l]	Ziel
I	1 - 30	24	400	kontinuierlich	> 2	Erstbesiedelung mit NH ₄ -Oxidierern
II	31 - 66	24	400	1 * 6 l	> 2	Umstellung auf SBR-Betrieb
III	67 - 86	40	400	1 * 10 l	> 2	Durchflussvolumen erhöht um Nitritoxidierer auszuwaschen
IV	87 - 121	40	400	1 * 10 l	0,7	Reduzierung der O ₂ -Konzentration um ANAMMOX-Wachstum zu ermöglichen
(V)	122 – 142	40	400	1 * 10 l	0,7 – 1,5	Belüfter defekt
VI	143 - 163	40	400	1 * 10 l	1,5	Höhere O ₂ -Konzentration um max. Umsatzleistungen auszutesten
VII	164 - 200	40	400	1 * 10 l	0,7	Weniger O ₂ um NO ₂ -N-Bildung zu senken
VIII	201 - 216	40	400	1 * 10 l	0,7 / 0	Zyklus aufgeteilt: 4 h belüftet/ 2 h anoxisch
IX	217 - 283	40	250	1 * 10 l	0,7 / 0	Geringere N-Fracht um 1:1-Verhältnis von NH ₄ -N und NO ₂ -N herzustellen

Analytisch wurden täglich die Stickstoffparameter NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N im Zulauf sowie zu Beginn und Ende eines Zyklus' erfaßt. Darüberhinaus wurde in beiden Reaktoren ein Zyklus pro Woche alle 30 Minuten beprobt, um die aktuellen Umsatzraten zu ermitteln.

Auf dem Trägermaterial wurde einmal wöchentlich die TS und oTS des Biofilms bestimmt (s. 2.2). Alle ein bis zwei Wochen wurden zudem Dünnschnitte der Aufwuchsträger hergestellt, um mikroskopisch Bedeckungsgrad und Biofilmwachstum zu bestimmen (s. 2.2).

2.2 Charakterisierung von moving-bed-Biofilmen

2.2.1 Begründung des Arbeitsschrittes

Nach dem zu Grunde gelegten Modell ist die Deammonifikation ein Prozess, der an die erfolgreiche Immobilisierung zweier Organismengruppen (aerobe und anaerobe Ammoniumoxidierer) in einem O_2 -limitierten Biofilm gebunden ist. Besonders die niedrigen Wachstumsraten der anaeroben Ammoniumoxidierer erfordern einen effizienten Biomasserückhalt, wie er durch eine Immobilisierung auf Trägermaterialien erreicht werden kann.

Im Gegensatz zu klassischen Festbettverfahren (Tropfkörper, Scheibentauchkörper, überstautes Festbett) können durch den Einsatz kleiner, suspendierter Trägermaterialien die Vorteile volldurchmischter Reaktoren (exakte Kontrolle der Milieubedingungen an jedem Punkt des Reaktors) mit denen von Biofilmverfahren (guter Biomasserückhalt, geringe hydraulische Aufenthaltszeit, Ausprägung von Gradienten zur Schaffung verschiedener Habitate) kombiniert werden.

Entscheidend für die Auswahl eines Trägermaterials ist neben den ökonomischen und physikalischen Eigenschaften (Kosten pro m^3 , spezifisches Gewicht) vor allem, wieviel tatsächliche Aufwuchsfläche und damit potentielle Biofilmoberfläche das Material bietet. Da die Füllmenge, die in einem Reaktor noch gut durchmischt in Schwebelage gehalten werden kann, technisch begrenzt ist, sind Aufwuchsträger vorzuziehen, die eine große spezifische Aufwuchsfläche bezogen auf das Schüttvolumen haben.

Die tatsächlich für das Wachstum eines Biofilms verfügbare Oberfläche ist nach bisherigen Erfahrungen stets geringer als die Gesamtoberfläche des Trägers. Die Herstellerangaben über die spezifische Oberfläche sind daher immer unter den jeweils eingestellten Betriebsbedingungen zu überprüfen.

Weiterhin ist neben dem Bedeckungsgrad der Aufwuchsoberfläche auch die Morphologie des Biofilms von Bedeutung. Da die Deammonifikation Biofilme erfordert, die eine ausreichende Tiefe aufweisen, um durch O_2 -Diffusionslimitierung in tieferen Schichten anoxische Zonen auszubilden, in denen anaerobe Ammoniumoxidierer wachsen können, ist die Bestimmung der Biofilmdicke unverzichtbar.

Als weiterer Parameter zur Charakterisierung des Biofilms ist die Konzentration der sessilen Biomasse (ausgedrückt als oTS oder TS) zu nennen. In Kombination mit Bedeckungsgrad und Biofilmtiefe ist so eine Abschätzung der potentiellen Biomasseaktivität möglich. Aufgrund der Diffusionslimitierung von Biofilmen wird beispielsweise eine hohe „Biofilm-TS“ bei kleiner Biofilmoberfläche eine geringere spezifische Aktivität aufweisen, als eine niedrige Biomassekonzentration mit großer Biofilmoberfläche. Dieser Zusammenhang ist zwar theoretisch einfach, bisher lagen aber noch keine praktischen Untersuchungen an abwassertechnischen Biofilmen dazu vor.

2.2.2 Ziele des Arbeitsschrittes

Teilziele dieses Arbeitsschrittes waren

- die Entwicklung eines einfachen Verfahrens zur Biomassebestimmung auf suspendierten Aufwuchsträgern und regelmäßige Beprobung der betriebenen Versuchsanlagen
- die Charakterisierung verschiedener Trägermaterialien hinsichtlich ihrer tatsächlich verfügbaren Aufwuchsflächen und
- die Entwicklung einer mikroskopischen Methode zur Verfolgung der Biofilmbildung und –morphologie auf Aufwuchsträgern.

Die mit Hilfe dieser Methoden gewonnenen Erkenntnisse sollen abschließend in eine begründete Auswahl von gut geeigneten Trägermaterialien für die Deammonifikation einfließen.

2.2.3 Mikroskopische Vermessung der Biofilmmorphologie

Herstellerseitig sind in der Regel nur Angaben über die Gesamtoberfläche des Trägermaterials verfügbar, die sich auf die Oberfläche pro Schüttvolumen ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$) beziehen. Diese Information ist für die effektive Oberfläche, d.h. den Anteil des Trägermaterials, der tatsächlich von einem Biofilm bewachsen wird, meist nicht sinnvoll.

Insbesondere die Außenseiten der Kunststoffkörper zeigen – vermutlich aufgrund von Scherkräften und der mechanischen Beanspruchung durch kollidierende Teilchen – oft keine Biofilmbildung.

Für jedes eingesetzte Trägermaterial ist daher einmalig an frischen, noch unbewachsenen Aufwuchsträgern eine Vermessung der tatsächlich vorhandenen Oberflächen vorzunehmen.

Das Vorgehen wird hier beispielhaft anhand des Materials „BIOLOX-10“ beschrieben. Es ist aus PE/PP-Regranulat (Recyclingkunststoff) oder aus reinem PE in schwarz oder farblos mit einer Dichte von $0,95 \text{ g cm}^{-3}$ lieferbar. Die Gesamtoberfläche beträgt 640 m^2 je m^3 Schüttvolumen bei einem Gewicht von 180 kg m^{-3} .

Die einzelnen Aufwuchskörper sind von zylindrischer Form (Länge 10 mm, Durchmesser über alles ca. 12 mm), mit sternartigen „Auswüchsen“ und einem innen liegenden Mittelsteg, entsprechend der schematischen Darstellung in Abbildung 8. Mikroskopische und Binokular-Aufnahmen finden sich in 3.1.1.

Die mikroskopische Vermessung wurde mit Hilfe von Dünnschnitten der Aufwuchsträger an einem Phasenkontrastmikroskop bei 160-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Längenmessung erfolgte mittels verschiedener Funktionen einer Bildanalyse-Software (Lucia G, Nikon). Sie ermöglicht unter dem mit einer Videokamera an einen PC angeschlossenen Mikroskop das exakte und reproduzierbare Bestimmen von Strecken.

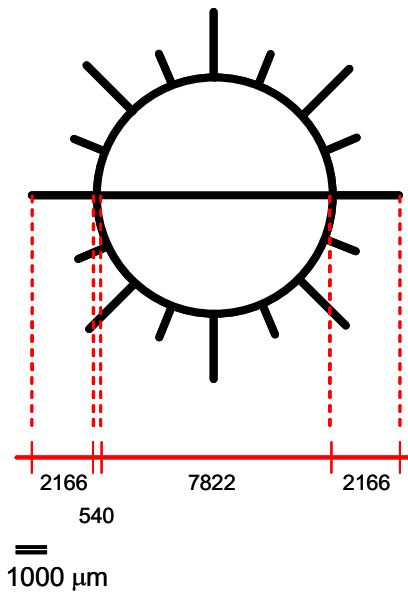


Abbildung 8: Schematischer Querschnitt durch einen PE-Aufwuchsträger (Beispiel: BIOLOX-10, Rauschert Verfahrenstechnik)

Die Aufgliederung eines Oberflächenabschnittes in verschiedene mikroskopisch zu vermessende Bereiche ist exemplarisch in Abbildung 9 dargestellt.

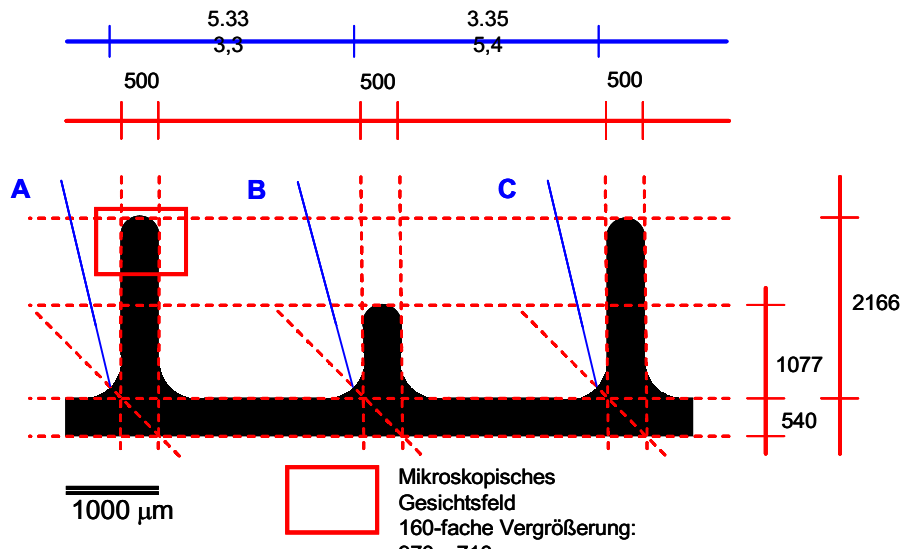


Abbildung 9: Beispiel für mikroskopische Oberflächenvermessung eines Aufwuchsträgers

Für das dargestellte Beispiel ergab sich aus der mikroskopischen Vermessung ein Verhältnis von innerer Oberfläche zu Gesamtoberfläche entsprechend folgender Berechnung:

$$U_{\text{außen}} = 8 \cdot AB + 8 \cdot BC = 69,51 \text{ mm}$$

$$U_{\text{innen}} = 7,822 \cdot \pi + 2 \cdot 7,822 = 40,22 \text{ mm} \quad \Rightarrow \quad A_{\text{innen}} = 35 \% \text{ von } A_{\text{gesamt}}$$

Somit ergibt sich für die anzunehmende effektive Oberfläche, auf der eine Biofilmbildung erfolgen kann, ein Wert von 35 % der Gesamtoberfläche des Aufwuchsträgers, also ca. $224 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Diese Annahme ist jedoch im tatsächlichen Betrieb zu überprüfen.

Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass eine Biofilmbildung auf dem Aufwuchsträger nicht gleichmäßig erfolgt. Auch kann sich die Schnelligkeit der Besiedlung und das Dickenwachstum des Biofilms an verschiedenen Stellen unterschiedlich darstellen. Maßgeblich dafür sind besonders mechanische Einwirkungen und die Strömungsverhältnisse im Versuchsreaktor, die in einem turbulent durchmischten System kaum abschätzbar sind.

Es wurden daher verschiedene „Strukturhabitate“ des Aufwuchsträgers definiert, an denen in regelmäßigen Abständen Untersuchungen erfolgten. Dabei wurden einerseits Positionen an der Innen- und an der Außenoberfläche berücksichtigt, andererseits wurden verschiedene Stellen ausgewählt, die der unterschiedlichen mechanischen und Strömungsexposition Rechnung tragen sollten (Abbildung 10).

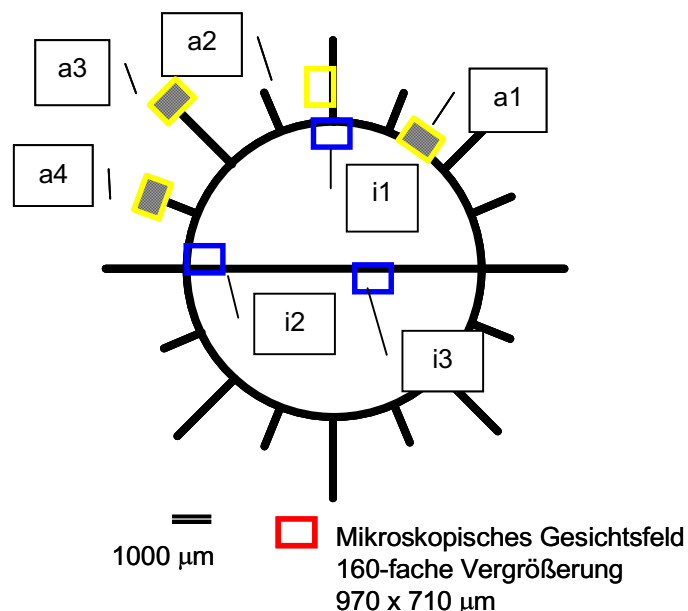


Abbildung 10: Auswahl von Gesichtsfeldern für die mikroskopische Untersuchung des Bewuchsverhaltens eines Aufwuchsträgers

Aus den Versuchsreaktoren wurden in regelmäßigen Abständen, meist einmal wöchentlich, jeweils drei Aufwuchsträger entnommen. Von jedem Aufwuchsträger wurden mehrere Schnitte angefertigt und diese im wasserbedeckten Zustand bei 160-facher Vergrößerung untersucht.

Für jede der in Abbildung 10 dargestellten Positionen wurde mit Hilfe der Bildanalyse-Software

- der Bedeckungsgrad in % (Anteil der von Biofilm bedeckten Trägeroberfläche an der Gesamtoberfläche des Trägers im Gesichtsfeld) und
- die Biofilmdicke in μm .

bestimmt.

Auf jedem Aufwuchsträger wurde jede Position mindestens dreimal, jeweils an unterschiedlicher Stelle, begutachtet. Die Angabe des Bedeckungsgrades und der Biofilmdicke erfolgte als Mittelwert der Einzelmessungen.

2.2.4 Bestimmung der Biofilmbiomasse

Eine herkömmliche Bestimmung der Trockensubstanz durch Filtration und Wägung, wie sie bei belebten Schlämmen durchgeführt wird, ist bei Biofilmsystemen nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, um die Trockensubstanz von Moving-Bed-Aufwuchsträgern trotzdem mit geringem Aufwand zu ermitteln. Dabei wurde nach folgendem Schema vorgegangen (hier am Beispiel des Materials „EvU-Perl“, vgl. 4.3):

1. Einmalige Ermittlung der durchschnittlichen Anzahl frischer, unbewachsener Aufwuchsträger für ein bestimmtes Schüttvolumen. Hier sind mehrere Zählungen mit unterschiedlichen Volumina durchzuführen, um das minimale Schüttvolumen zu erhalten, in dem statistisch zuverlässig bei jeder Probenahme die gleiche Anzahl Aufwuchsträger enthalten ist. Im Fall der „EvU-Perls“ erwies sich ein Volumen von 50 ml ausreichend zur Abmessung von 84 ± 1 Pellets (entsprechend einem Fehler von 1,2 %). Das zuverlässige Probevolumen muss für jeden Aufwuchsträgertyp neu bestimmt werden.
2. Entnahme von 50 ml (Schüttvolumen) Aufwuchsträger nach jedem Versuch aus dem zu beprobenden Reaktor. Dabei ist auf sehr gute Durchmischung zu achten, da sich unterschiedlich bewachsene Aufwuchsträger mit unterschiedlicher Geschwindigkeit absetzen.
3. Trocknen der Aufwuchsträger in einem größeren Glasgefäß (100 ml oder 250 ml Becherglas) bei 105 °C mindestens 5 Stunden oder bei 50 °C 24 Stunden. Im Zweifelsfall sollte die niedrigere Temperatur bevorzugt werden, wenn nicht durch Vorversuche mit unbewachsenem Trägermaterial sichergestellt werden kann, dass der Kunststoff durch mehrmaliges Erwärmen auf 105 °C kein Gewicht verliert.

4. Abkühlen der Aufwuchsträger im Exikator und Auswiegen der „vollen“ Träger bei Zimmertemperatur.
5. Auffüllen der Aufwuchsträger im Glasgefäß auf 80 ml mit H₂O_{dest.} und Ablösung des Biofilms mit Hilfe eines Ultraschallgerätes für 3 Minuten. Hier eingesetzt wurde ein Labordesintegrationsgerät (SONIFIER 250, Fa. BRANSON). Es ist aber auch die Verwendung z. B. eines Ultraschall-Reinigungsbades möglich. Anschließend die abgelöste Biomasse durch wiederholte Spülschritte entfernen.
6. Bei sehr fest anhaftenden Belägen oder nicht optisch vollständig ablösbaren Biofilmen ist ergänzend eine Lyse über Nacht in 3 M NaOH möglich.
7. Trocknen der gesäuberten Aufwuchsträger bei 105°C mindestens 5 Stunden (bzw. 24 h bei 50 °C), Abkühlen im Exikator und erneutes Auswiegen. Durch Differenzbildung erhält man die Trockensubstanz der abgelösten Biomasse bezogen auf das beprobte Schüttvolumen. Anschließend kann eine Umrechnung auf das Reaktorvolumen erfolgen (bei bekanntem Füllungsgrad des Reaktors) oder auf die spezifische Trägeroberfläche.

Ist auch der Anteil der organischen Trockensubstanz (oTS) an der Gesamt-TS von Interesse, wird bei Schritt 5 die abgelöste Biomasse nicht verworfen, sondern 2 h bei 105 °C getrocknet und nach dem Abkühlen ausgewogen. Anschließend wird der Glühverlust nach 2 h bei 560 °C bestimmt. Da diese Angabe in % erfolgt, kann sie unabhängig von der tatsächlich eingesetzten Menge Biomasse auf die Biofilm-TS bezogen werden.

Es muss ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Bestimmung der Biofilm-TS nur durch Differenzbildung des Aufwuchsträgergewichtes vor und nach Ablösen der Biomasse bestimmt werden darf. Ein Vergleich mit „neuwertigen“, einmal ausgewogenen Aufwuchsträgern liefert aus zwei Gründen unzuverlässige Ergebnisse: Zum einen ist das Gewicht verschiedener Produktionschargen nicht immer konstant, zum anderen sind die Aufwuchsträger im Reaktor einem leichten mechanischen Abrieb unterworfen. Besonders nach längerem Betrieb ist also allein aus mechanischen Gründen ein Gewichtsverlust gegenüber fabrikneuem Material gegeben.

2.3 Teilreaktion Nitritation: Einflussfaktoren in Systemen mit suspendierter Biomasse

2.3.1 Begründung des Arbeitsschrittes

Die Modellvorstellung zur Deammonifikation (Helmer-Madhok *et al.*, 2002) geht von einem reinen Biofilmprozess aus. Die aerobe Oxidation von Ammonium zu Nitrit findet demnach in den äußeren, mit gelöstem Sauerstoff versorgten Biofilmschichten statt. Der zweite Teilschritt, die anaerobe Oxidation von Ammonium zu N_2 mit Nitrit als Elektronenakzeptor, ist auf sauerstofffreie Verhältnisse angewiesen und erfolgt demnach in tieferen Biofilmschichten, in denen kein O_2 mehr vorliegt.

Dieses Modell hat sich in vorangegangenen Arbeiten in zahlreichen Experimenten bestätigen lassen. Die Biofilme, an denen der Charakter der Deammonifikation als Kombination von zwei mikrobiellen Stoffwechselleistungen in einem Biofilmsystem nachgewiesen wurde, entstammten Versuchsanlagen, die mehrstufig bzw. kaskadiert mit mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren betrieben worden waren, oder großtechnischen Scheibentauchkörperanlagen, in denen Pfropfenströmung vorlag (Hippen, 2001).

Für die im Rahmen dieses Vorhabens angestrebte technische Umsetzung der Deammonifikation in einem einstufigen moving bed-Verfahren ergeben sich jedoch abweichende Bedingungen. Die zu Grunde liegenden Zusammenhänge wurden aus den ersten (nicht erfolgreichen) Anreicherungsversuchen geschlossen, die in im Ergebnisteil unter 3.1 dargelegt sind und die wie folgt umrissen werden können:

- Ein einstufiges, nicht kaskadiertes Verfahren entspricht aus einer kinetischen Betrachtungsweise einem vollaufmischtem Reaktor ohne Biomasserückführung (Chemostat). D.h. für das Wachstum nicht immobilisierter Organismen ist die Verdünnungsrate (entsprechend dem Kehrwert der hydraulischen Aufenthaltszeit) entscheidend;
- In einem Chemostaten ist die Konzentration des wachstumslimitierenden Substrates nahe Null. Frei suspendierte Zellen haben gegenüber in einem Biofilm immobilisierten Zellen einen wesentlich geringeren Diffusionswiderstand bezüglich ihres Substrates. Zellen im Biofilm erhalten daher eine grundsätzlich schlechtere Substratversorgung.

Anhand von gängigen kinetischen Parametern (maximale Wachstumsrate aerober Ammoniumoxidierer, Temperaturfaktoren) läßt sich abschätzen, dass ein Wachstum dieser Organismen unter den genannten Bedingungen auch suspendiert erfolgen kann. Der Reaktor entspricht insoweit einem Chemostaten, in dem die Durchflußrate unterhalb eines kritischen Wertes (kritische Verdünnungsrate/Auswaschpunkt) die Wachstumsrate der Organismen bestimmt. Aus den unter 3.1 dargestellten Ergebnissen ergaben sich bereits Hinweise, dass das Wachstum suspendierter Biomasse zu einem erheblichen Teil zur gesamten Nitritbildung in einem Moving bed-Reaktor beitragen kann.

In diesem Fall ist das Wachstum der Biofilme jedoch streng limitiert. Es wurde daher vermutet, dass das Wachstum eines aktiven, O₂ verbrauchenden Biofilms erst möglich ist, wenn keine Konkurrenz zu suspendierten Organismen mehr besteht.

Es war daher zu ermitteln, welche hydraulische Aufenthaltszeit nicht überschritten werden darf, um ein Auswaschen suspendierter Organismen noch zu gewährleisten.

Es ergeben sich jedoch auch weitere Fragestellungen, die für den Gesamtprozess kritisch sein können. Als wichtigste ist zu nennen, dass eine Bildung von Nitrat verhindert werden muss, da dieses für die anaerobe Ammoniumoxidation nicht verwertbar ist.

2.3.2 Ziele des Arbeitsschrittes

- Grundsätzliche Klärung der Nitritierbarkeit von hoch ammoniumbelasteten Filtratwässern in Durchflußreaktoren ohne Biomasserückführung
- Aufschluss über die Kinetik der Nitritation in der suspendierten Phase
- Ermittlung erzielbarer Umsatzleistungen
- Klärung des Einflusses von Temperatur und O₂-Konzentration auf die minimal erforderliche hydraulische Aufenthaltszeit
- Bestimmung der maßgeblichen Faktoren zur Vermeidung einer Nitratbildung
- Klärung des Einflusses der Verdünnungs- bzw. Ausschwemmrate auf die Nitrit- und Nitratbildung mittels zusätzlicher Biomasserückführung

2.3.3 Versuchsanlagen und Untersuchungsprogramm

Die Versuchsanlagen zur Untersuchung der Nitritation in der suspendierten Phase bestanden aus je einem Reaktor mit einem Volumen von 7 bzw. 10 l. Die O₂-Konzentration wurde über eine Sonde gemessen und konnte über ein Steuergerät zwischen 0,5 und 5,0 mg/l geregelt werden (Abbildung 11).

Die Reaktoren waren über Umlaufthermostaten im Bereich zwischen 10 und 30 °C konstant temperierbar.

In einem weiteren Schritt wurden zwei gleichartige Reaktoren mit Sedimentationsbecken und einer Biomasserückführung ausgestattet. Mit diesem Aufbau sollte untersucht werden, wie groß der Einfluss der Ausschwemmrate suspendiert wachsender Organismen auf die Nitritbildung ist (Abbildung 12).

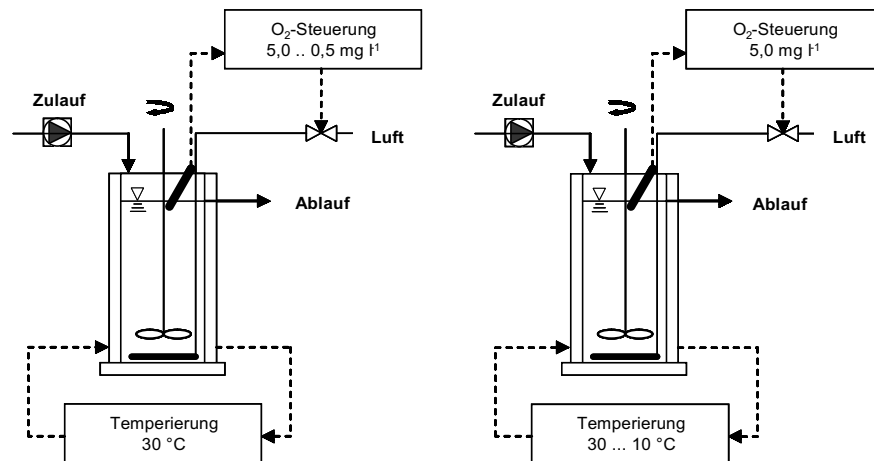


Abbildung 11: Laborversuchsanlagen zur Untersuchung der Einflussgrößen Sauerstoffkonzentration, Temperatur und Säurekapazität auf die Nitrifikation („Durchflussreaktoren“)

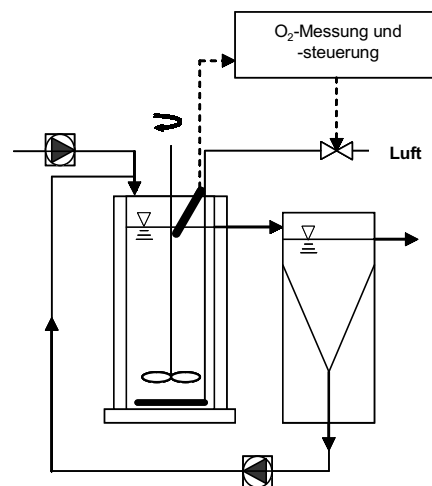


Abbildung 12: Variierte Laborversuchsanlage mit Nachklärbecken und Biomasserückführung („Rücklaufreaktor“)

Nach Animpfung mit nitrifizierendem Belebtschlamm wurde die Anlage kontinuierlich mit Filtratwasser beschickt. Ein Biomasserückhalt erfolgte nicht. Durch tägliche Beprobung und Analyse der Parameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ sowie der Feststoffkonzentration im Reaktor (zunächst als TS, später als AFS) wurden die N-Umsetzungen volumetrisch und bezogen auf die vorhandene Biomasse bestimmt. Aus den gemessenen Werten ließ sich in Verbindung mit der jeweils eingestellten Verdünnungsrate (Tageszulaufmenge bezogen auf das Reaktorvolumen) die aktuelle Umsatzrate der Organismen unter den jeweiligen Betriebsbedingungen (Variation der Temperatur bzw. der O_2 -Konzentration) ermitteln.

Kurzzeitig wurde in einem Reaktor die Säurekapazität durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat zum Zulauf im molaren Verhältnis $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4\text{-N} = 2$

angehoben, um eine Limitierung der Umsatzrate durch das Puffervermögen des Abwassers zu überprüfen.

Eine Regelung des pH-Wertes erfolgte nicht, da unter anderem überprüft werden sollte, welcher Anteil des im Filtratwasser enthaltenen Ammoniums aufgrund der im Abwasser vorhandenen Säurekapazität zu Nitrit umzusetzen ist. Die wichtigsten Betriebsdaten sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Kenndaten der kontinuierlichen Versuchsanlage zur Nitritation

Parameter	Einheit	Reaktor 1
Zulauf		Filtratwasser KA Hannover-Gümmerwald
Impfslamm		KA Hannover-Herrenhausen
Gesamtvolumen Reaktor	[l]	12,5
Arbeitsvolumen Reaktor	[l]	10
Tageszulaufmenge Q_d	[l/d]	2,5 – 7,5
Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]	1,3 – 4
Temperatur	[°C]	30
O ₂ -Konzentration	[mg/l]	0,5 – 5,0

In einem weiteren Versuchsanlagenbetrieb wurde der Einfluss der Temperatur und der Biomasserückführung auf die Nitritation untersucht werden. Dabei wurden vier Laborreaktoren parallel betrieben, zwei von ihnen waren an Nachklärbecken zur Biomasserückführung angeschlossen. Bei den anderen beiden Reaktoren kam wiederum das Prinzip des Durchflussreaktors zum Einsatz.

Auch in dieser Versuchsanlage wurden alle Reaktoren mit Belebtschlamm aus der kommunalen Kläranlage Hannover-Herrenhausen gefüllt. Als Zulauf für die Versuchsanlage fand Filtratwasser aus der Faulschlammmentwässerung der Kläranlage Gümmerwald Verwendung.

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses wurde das Abwasser unverdünnt eingesetzt. In einer abschließenden Versuchsphase erfolgte jedoch eine Verdünnung, um den Einfluss der NH₃-Konzentration in Form einer möglichen „Ammoniakhemmung“ abzuschätzen.

In Tabelle 9 und Tabelle 10 sind die Kenndaten und die untersuchten Betriebseinstellungen zusammengestellt. Alle Versuchsvarianten wurden an beiden Reaktortypen, mit und ohne Biomasserückhalt, durchgeführt.

Tabelle 9: Kenndaten der Versuchsanlage

Parameter	Einheit	Rücklaufreaktor 1 u. 2	Durchflussreaktor 1 u.2
Zulauf		Filtratwasser: KA Hannover-Gümmerwald	
Impf Schlamm		KA Hannover-Herrenhausen	
Gesamtvolumen Reaktor	[l]		7,0
Arbeitsvolumen Reaktor	[l]		5,6
Tageszulaufmenge Q_d	[l d ⁻¹]	1,1 – 34	1,4 – 8,6
Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]	5,1 – 0,16	4 – 0,65
Temperatur	[°C]		15 - 30
O ₂ -Konzentration	[mg l ⁻¹]		5,0

Tabelle 10: Versuchsprogramm

Reaktortyp	Temperatur	Filtratwasser
Rücklaufr. / Durchflusstr.	15 °C	Gümmerwald unverdünnt
Rücklaufr. / Durchflusstr.	20 °C	Gümmerwald unverdünnt
Rücklaufr. / Durchflusstr.	25 °C	Gümmerwald unverdünnt
Rücklaufr. / Durchflusstr.	30 °C	Gümmerwald unverdünnt
Rücklaufr. / Durchflusstr.	30 °C	Gümmerwald 1:4

Eine pH-Steuerung der Reaktoren erfolgte ebenfalls nicht. Täglich wurden die Stickstoffparameter (NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N) ermittelt. Drei mal wöchentlich erfolgte die Protein- und TS-Bestimmung.

Für eine weitergehende Beurteilung der Biomasse in der Reaktoren wurden am Ende jeder Versuchsreihe Sauerstoffzehrungsmessungen mit den Schlämmen durchgeführt. Die verbrauchte O₂-Menge beschreibt dabei die Fähigkeit der Bakteriensuspension zum zeitabhängigen Stoffumsatz. Durch Steigerung der eingesetzten Substratkonzentration konnte die maximale Stoffumsatzrate r_{max} ermittelt werden.

2.4 Teilreaktion Anaerobe Ammoniumoxidation: Anreicherung im SBR

2.4.1 Begründung des Arbeitsschrittes

Die anaerobe Ammoniumoxidation stellt im Deammonifikationsprozess den zweiten wichtigen Teilschritt dar. Die verantwortlichen Mikroorganismen (anaerobe Ammoniumoxidierer) zeigten unter Laborbedingungen eine sehr geringe Wachstumsrate im Vergleich zu anderen Bakteriengruppen, die bisher in der Abwasserreinigung genutzt wurden (Generationszeiten von 9 – 11 Tagen in künstlichem Medium). Voraussetzung für eine technische Nutzung der Deammonifikation ist aber, die anaerobe Ammoniumoxidation innerhalb einer für Anwendungsverhältnisse akzeptablen Zeitspanne etablieren zu können.

Die Wachstumsrate der anaeroben Ammoniumoxidierer ist entscheidend für die Anreicherungszeit dieser mikrobiellen Stoffwechselleistung. Unter realen Bedingungen wird die maximale Wachstumsrate jedoch selten erreicht. Für die Beurteilung aller folgenden Versuchsergebnisse ist die Kenntnis der unter den Bedingungen des für die Organismen verfügbaren Substrates (= Abwassers) erreichbaren Wachstumsrate notwendig, da neben der Abwasserqualität zusätzlich noch prozessbedingte Faktoren hinzukommen, die Einfluss auf die tatsächliche Anreicherungszeit haben können.

Für die Bestimmung der Wachstumsrate extrem langsam wachsender Organismen aus Mischbiozönosen kommen hergebrachte Verfahren wie Batchversuche mit niedriger Biomassekonzentration nicht in Betracht, die z.B. erfolgreich für entsprechende Untersuchungen an Nitrifikanten eingesetzt worden sind. Bewährt hat sich hingegen ein Fed-Batch-System, wie es mit einem Sequencing Batch Reactor (SBR) vergleichsweise einfach im Labormaßstab verfügbar ist. Mit einem SBR lassen sich auch über längere Versuchszeiträume nicht-limitierte Wachstumsbedingungen für die anaeroben Ammoniumoxidierer realisieren.

Weitgehend unbekannt sind noch die verfahrenstechnischen Voraussetzungen und Betriebsstrategien, mit denen diese Organismen in abwassertechnischen Reaktoren in anwendungsbezogen angemessenen Zeiträumen angereichert werden können. Es ist von entscheidender Bedeutung, die Rahmenbedingungen zu kennen, die eine Anreicherung von Anammox-Organismen *de novo* erlauben. Bisher in Abwasserreinigungsanlagen gefundene Anammox-Organismen sind entweder durch Zufall entdeckt worden, ohne dass die zu ihrer Anreicherung notwendigen Bedingungen gezielt bereitgestellt worden sind, oder die Untersuchungen fanden unter Laborbedingungen statt, die nicht auf die Anwendungspraxis übertragbar sind (z.B. Nutzung synthetischen Abwassers).

2.4.2 Ziele des Arbeitsschrittes

Die Ziele dieses Arbeitsschrittes gliederten sich in zwei Teile:

1. war die maximale Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer mit Filtratwasser als $\text{NH}_4\text{-N}$ -Quelle zu bestimmen, da davon ausgegangen werden muss, dass das

Wachstum dieser Organismen in realem Abwasser geringer ausfällt als unter idealisierten Laborbedingungen.

- Ziel dieses Arbeitsschrittes war die Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer, ohne bereits mit entsprechenden Organismen anzupflanzen. Daraus sollte sich die Definition hinreichender Anreicherungsbedingungen für Anammox-Organismen ergeben sowie eine realistische Einschätzung der dafür notwendigen Zeiträume.

2.4.3 Aufbau der Versuchsanlage und Betriebsstrategie

2.4.3.1 Erste Abschätzung der Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer mit Filtratwasser als Substrat

Die SBR-Versuchsanlage bestand aus einem temperierten und mit niedriger Drehzahl gerührten Laborfermenter von 10 l Volumen. Die Biomasse zur Animpfung wurde dem deammonifizierenden Scheibentauchkörper der Sickerwasserreinigungsanlage der Zentralen Mülldeponie Mechernich entnommen. Der STK-Biofilm wurde vor Zugabe in den SBR durch Passieren eines Siebes schonend homogenisiert. Als primäres Substrat ($\text{NH}_4\text{-N}$ -Quelle) wurde mit Leitungswasser verdünntes Filtratwasser aus der anaeroben Schlammbehandlung der kommunalen Kläranlage Hannover-Gümmerwald eingesetzt. Das für die anaerobe Ammoniumoxidation als Elektronenakzeptor wichtige Nitrit wurde in Form einer konzentrierten NaNO_2 -Lösung zugegeben. Zulauf und Ablauf des SBRs wurden über eine programmierbare Zeitschaltung gesteuert. Um einen Sauerstoffeintrag in den Reaktor zu verhindern, wurde, ebenfalls zeitgesteuert, mehrmals pro SBR-Zyklus mit technischem Stickstoff begast (Abbildung 13).

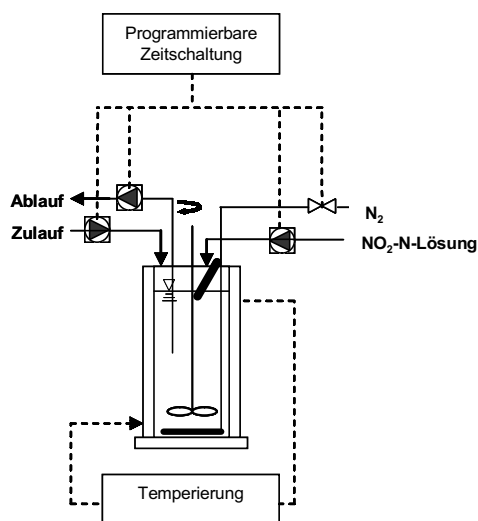


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der SBR-Laborversuchsanlage zur Bestimmung der Wachstumsrate der anaeroben Ammoniumoxidierer

Die Umsatzraten der gelösten N-Verbindungen wurden ein- bis zweimal wöchentlich aufgenommen.

2.4.3.2 *De novo*-Anreicherung von anaeroben Ammoniumoxidierern

Die Versuchsanlage zur Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer bestand aus zwei parallel betriebenen Reaktoren mit je 10 l Arbeitsvolumen. SBR 1 wurde angeimpft mit Biofilm aus der deammonifizierenden Scheibentauchkörperanlage der Sickerwasserreinigungsanlage der Zentralen Mülldeponie Mechernich. SBR 2 wurde lediglich mit Belebtschlamm aus der Kläranlage Hannover-Herrenhausen und UASB-Pellets befüllt. Beide Reaktoren wurden mit Filtratwasser (NH₄-N-Quelle) aus Gümmerwald diskontinuierlich beschickt. Das für die anaerobe Ammoniumoxidation als Elektronenakzeptor wichtige Nitrit wurde in Form einer konzentrierten Natriumnitritlösung in den Zulauf zugegeben.

Zulauf und Ablauf der SBRs wurden über eine programmierbare Zeitschaltung gesteuert. Der Aufbau der Anlagen entsprach dem Schema in Abbildung 13, allerdings wurde statt mit N₂ mit einer Mischung aus Argon und CO₂ begast.

Die wichtigsten Kenndaten der SBR-Versuchsanlage sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Kenndaten der SBR-Versuchsanlage

Parameter	Einheit	SBR 1	SBR 2
Zulauf		Filtratwasser KA Hannover-Gümmerwald, NO ₂ -N-Lösung	
Schlamm		1,5 kg Biofilm des deammonifizierenden STKs der ZM Mechernich	2 l Belebtschlamm der KA Hannover-Herrenhausen und 2 l UASB Pellets
Gesamtvolumen Reaktor	[l]	12,5	
Arbeitsvolumen Reaktor	[l]	10	
Zyklusdauer	[h]	12 - 6	
Zulauf-/Ablaufvolumen je Zyklus	[l]	1,0	
Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]	5 – 2,5	
Temperatur	[°C]	30	
pH	-	7,1 – 8,1	

Zu Beginn der Versuchsreihe wurde eine Zyklusdauer von 12 Stunden gewählt. Nach kurzer Befüllung folgte eine lange Reaktionszeit, in der der SBR-Inhalt weiterhin gerührt und zusätzlich im Zweistundenrhythmus begast wurde. Kurz vor Zyklusende erfolgte noch eine Absetzphase, ehe dann mit dem Ablauf ein Liter Schlammwasser abgezogen

wurde, welches in ein Überlaufgefäß strömte. Aus diesem Gefäß wurde täglich eine Probe entnommen, um die Stickstoffparameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ zu ermitteln.

Die folgende Tabelle 14 zeigt die erste Zyklusstrategie der beiden Reaktoren. Die Phasen 4 und 5 wurden pro Zyklus 4 mal wiederholt.

Tabelle 14: Phasenfolge der SBR-Zyklusstrategie 1

Phase	1	2	3	4	5	12	13	14	15
Dauer [h:min]	00:01	00:01	01:58	00:01	01:59	00:01	01:44	00:14	00:01
Zulauf									
ArCO ₂ -Spülung									
Rühren									
Absetzen									
Ablauf									

Ab dem 168. (SBR 1) bzw. 203. (SBR 2) Betriebstag (der SBR 2 wurde 35 Tage vorher in Betrieb genommen) trat die vereinfachte zweite Betriebsstrategie (Tabelle 15) in Kraft. Der Zyklus wurde hier auf 6 Stunden verkürzt. So war es möglich genaue Aussagen über Abnahmeraten eines ganzen Zyklus zu erhalten. Eine ArCO₂ Spülung erfolgte hier nicht mehr, da sich in den SBRs ein anoxisches Milieu dauerhaft einstellte.

Tabelle 15: Phasenabfolge der SBR-Zyklusstrategie 2

Phase	1	2	3	4
Dauer [h:min]	00:01	05:44	00:14	00:01
Zulauf				
Rühren				
Absetzen				
Ablauf				

2.5 Biofilme: Einflussfaktoren auf Wachstum und Aktivität in moving-bed-Systemen

2.5.1 Begründung des Arbeitsschrittes

In der ersten Projektphase war eine moving-bed-Versuchsanlage zur Filtratwasserbehandlung mit dem Ziel der Anreicherung deammonifizierender Biofilme betrieben worden (s. Kap. 2.1). Im Ergebnis (Kap. 3.1) wurde eine Biozönose etabliert, die unter niedrigen O_2 -Konzentrationen in der Lage war, effektiv Nitrit zu produzieren. Eine zeitweise auftretende Nitratbildung ließ sich durch Erhöhung des pH-Wertes oder durch Kombination von höherer NH_4 -N-Belastung und verringerter O_2 -Konzentration vermeiden.

Die Entwicklung des Biofilms auf den Aufwuchsträgern wurde mikroskopisch verfolgt. Es zeigte sich, dass eine vollständige Besiedelung der mechanisch nicht exponierten Aufwuchsträgeroberfläche sehr schnell erfolgte, hingegen benötigte das Dickenwachstum der Biofilme eine Zeit von mehreren Monaten, bis eine Plateauphase erreicht war.

Zum Ende des Versuchsbetriebes zeigte sich, dass der überwiegende Anteil der Umsatzleistung von frei suspendierten Organismen getragen wurde und nur zum geringen Teil von den Biofilmen im Reaktor. Parallel dazu durchgeführte Untersuchungen an reinen Durchflußreaktoren ohne Aufwuchsträger zeigten, dass unter den Bedingungen der eingesetzten Abwasserqualität (Filtratwasser aus der Schlammmentwässerung der Kläranlage Hannover-Gümmerwald) bei erhöhten Temperaturen um 30 °C auch bei hydraulischen Aufenthaltszeiten von < 1 Tag Wachstum suspendierter Organismen nach dem Chemostat-Prinzip möglich ist. Als limitierendes „Substrat“ fungiert die Säurekapazität.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde an einer Laborversuchsanlage der Einfluss der hydraulischen Aufenthaltszeit auf die Bildung und Aktivität aerob Ammonium oxidierender Biofilme untersucht. Nachgewiesen werden sollte die Annahme, dass aktive, wachsende Biofilme nur dann entstehen können, wenn auf Grund der hohen Verdünnungsrate keine Substratkonkurrenz zu suspendierten Organismen mehr besteht. Diese Biofilme sind jedoch Voraussetzung dafür, dass sich in ihnen unter O_2 -Limitierung anaerobe Ammoniumoxidierer in anoxischen Bereichen ansiedeln können.

Zum zweiten erscheint die Unterdrückung der Nitratbildung durch künstliche Erhöhung des pH-Wertes nicht als zielführend. Sie beruht letztlich auf der Vorstellung der Verschiebung des Gleichgewichtes NH_4^+/NH_3 zur Seite des freien Ammoniaks, was eine „Ammoniak-Hemmung“ der Nitritoxidierer bewirken soll (Hippen, 2001). In einer funktionierenden Deammonifikationsstufe wird die Konzentration an NH_4 -N jedoch gering sein, was die Möglichkeiten, NH_3 durch pH-Verschiebungen zu erzeugen, begrenzt.

Mit Limitierung der O_2 -Konzentration sollte eine Hemmung der Nitritoxidation in einem Biofilmsystem jedoch ebenfalls möglich sein, da bei stöchiometrischem Übergewicht von NH_4 -N über O_2 eine Konkurrenz zwischen Ammonium- und Nitritoxidierern um den begrenzt verfügbaren Sauerstoff entsteht (Wiesmann, 1994). Biofilme begünstigen diese

Situation dadurch, dass in Ihnen der Stofftransport weit stärker als in suspendierten Kulturen limitierend ist.

Insofern wird die Annahme getroffen, dass jeder Biofilm-Flächenbelastung mit $\text{NH}_4\text{-N}$ eine „ O_2 -Flächenbelastung“ zuzuordnen ist, bei der ein O_2 -Mangel entsteht.

2.5.2 Ziele des Arbeitsschrittes

- Ermittlung des Einflusses der hydraulischen Aufenthaltszeit auf Wachstum und Aktivität von aerob Ammonium oxidierenden Biofilmen
- Erprobung der O_2 -Limitierung zur Kontrolle und Verhinderung der Nitritoxidation bei verschiedenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Belastungen

2.5.3 Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm

Die Versuchsanlage bestand aus zwei parallel betriebenen Reaktoren mit je 50 l Volumen. Als Aufwuchsmaterial wurden Träger vom Typ BIOFLOW-9 eingesetzt. Die Animpfung der Versuchsanlage erfolgte mit nitrifizierendem Belebtschlamm der KA Hannover-Herrenhausen und die Beschickung mit Filtratwasser aus der Schlammmentwässerung der Kläranlage Hannover-Gümmerswald. Die O_2 -Konzentration wurde über die Belüftungsrate mittels Nadelventilen und Durchflußmesser eingestellt. Eine pH-Regulation erfolgte auf Grund der bisherigen Erfahrungen, dass die Säurekapazität im eingesetzten Filtratwasser den oxidierbaren Anteil des Ammoniums im Zulauf auf ca. 50 % begrenzt, nicht.

Sauerstoffkonzentration, pH-Wert und Redoxpotential wurden jedoch kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Die Reaktortemperatur war auf 30 °C geregelt. Eine schematische Darstellung der Versuchsanlage ist in der folgenden Abbildung 14 zu sehen.

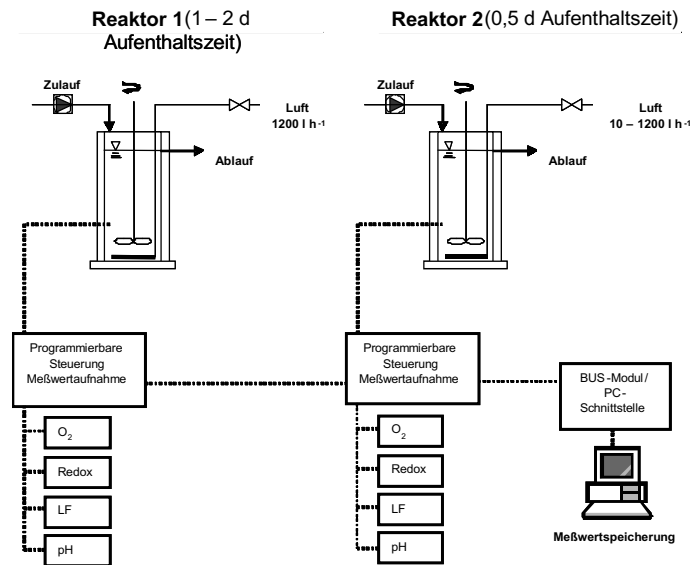


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Laborversuchanlage ohne Biomasserückführung

In der nachfolgenden Tabelle 16 sind die wichtigsten Auslegungsdaten der Anlage zusammengefaßt.

Tabelle 16: Kenndaten der moving-bed-Versuchanlage (Reaktoren 1 und 2)

Parameter	Einheit	Reaktor 1	Reaktor 2
Zulauf		Filtratwasser KA Hannover-Gümmerwald	
Impfslamm		Kommunale KA HannoverHerrenhausen	
Gesamtvolumen Reaktor	[l]	65	65
Arbeitsvolumen Reaktor	[l]	50	50
Tageszulaufmenge	[l]	25 - 75	100
Hydraulische Aufenthaltszeit	[d]	2,0 – 0,67	0,5
Temperatur	[°C]	30	30
Luftmenge	[l h ⁻¹]	800 - 500	800 – 12,5
pH		ungeregelt	ungeregelt
Aufwuchsträger		BIOFLOW-9	BIOFLOW-9
Volumetrischer Füllungsgrad		30 %	30 %

Nach einer 53 tägigen Einfahrphase gliederte sich der Betrieb der Versuchsanlage in drei Versuchsphasen mit jeweils unterschiedlichen Ammoniumkonzentrationen im Zulauf (s. Tabelle 17). In der ersten Versuchsphase (1) wurden im Zulauf 200 mg/l NH₄-N

eingestellt, in der zweiten Phase (2) 400 mg/l und in der letzten Versuchsphase (3) 300 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$.

Aufgrund unterschiedlicher Fragestellungen wurden die Reaktoren 1 und 2 auf verschiedene Weise betrieben. Reaktor 1 wurde von Anfang an mit einer niedrigeren Zulauftrate gefahren, um beobachten zu können, ob sich aus der höheren Aufenthaltszeit des Wassers ein bevorzugtes Wachstum der Biomasse in suspendierter Form ergibt. Reaktor 2 wurde über die gesamte Versuchsdauer mit einer konstanten Zulauftrate von 100 l/d gefahren. Über Veränderung der Belüftungsmenge sollte in diesem Reaktor der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Nitrifikation im Biofilm untersucht werden. Dabei wurde vor allem die These verfolgt, dass sich die Nitrifikation durch Einstellung niedriger Sauerstoffkonzentrationen unterdrücken lässt.

Tabelle 17: Betriebsphasen der Versuchsanlage (Reaktor 1 und 2)

Betriebstag	$\text{NH}_4\text{-N}$ Zulaufkonz. (mg/l)	Reaktor 1		Reaktor 2	
		Belüftung (l/h)	Zulauf (l/d)	Belüftung (l/h)	Zulauf (l/d)
1-53	200	800	25	800	100
(1) 54- 133	200	800	Schrittweise Erhöhung von 25 auf 50 l/d.	Schrittweise Reduzierung von 800 auf 12,5 l/h, dann schrittweise Erhöhung auf 400 l/h	100
(2) 134- 173	400	500	Neubefüllung und erneute Einfahrphase bei konstant 25 l/d	Schrittweise Reduzierung von 400 auf 50 l/h, dann schrittweise Erhöhung auf 800 l/h	100
(3) 174- 197	300	500	Schrittweise Erhöhung von 25 auf 75 l/d.	Schrittweise Reduzierung von 800 auf 50 l/h	100

Analytisch wurden täglich die Stickstoffparameter $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ im Zulauf und im Reaktor erfaßt. O_2 -Konzentration, pH-Wert und Redoxpotential wurden mit Sonden gemessen und aufgezeichnet. Zweimal wöchentlich wurden zudem TKN, CSB und die Säurekapazität bestimmt.

Auf dem Trägermaterial wurde einmal wöchentlich die TS und oTS des Biofilms bestimmt. Alle ein bis zwei Wochen wurden zudem Schnitte der Aufwuchsträger hergestellt, um mikroskopisch das Biofilmwachstum zu bestimmen.

2.6 Halbtechnische Versuche auf der KA Osnabrück-Eversburg

2.6.1 Begründung des Arbeitsschrittes

Ziel des Gesamtvorhabens war eine Realisierung der Deammonifikation als separate biologische Stufe zur Filtratwasserbehandlung auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg. Entscheidend für den Nachweis der Funktionsfähigkeit des Verfahrens war eine Erprobung im halbtechnischen Maßstab unter den Bedingungen der Kläranlage und der spezifischen Abwasserqualität.

Da zu Betriebsbeginn der Versuchsanlage nicht absehbar war, welches Verfahren besser für die Bedingungen der KA Osnabrück geeignet ist, wurden die beiden parallelen Straßen unterschiedlich betrieben. Straße 1 bestand aus einem moving-bed-Reaktor ohne Biomasserückhalt, Straße 2 wurde zwar als moving-bed-Reaktor, aber mit einem zusätzlichen Absetzbecken zur Schlammrückführung betrieben.

2.6.2 Ziele des Arbeitsschrittes

- Aufbau und Inbetriebnahme einer halbtechnischen Versuchsanlage auf der KA Osnabrück-Eversburg
- Ermittlung von Betriebsstrategien unter Berücksichtigung der spezifischen Abwasserqualität
- Anreicherung deammonifizierender Biomasse

2.6.3 Versuchsanlage und Untersuchungsprogramm

Auf dem Gelände der KA Osnabrück wurde eine in einem transportablen Container untergebrachte halbtechnische Versuchsanlage aufgestellt. Der Container war für fast alle im Rahmen des Vorhabens anfallenden Arbeiten autark: Er verfügte über einen Laborarbeitsplatz für die vor Ort vorzunehmende Analytik sowie Möglichkeiten zur Probenkonservierung und Lagerung. Er musste lediglich an die Wasserver- und -entsorgung der Kläranlage angeschlossen werden.

Standort des Containers war im Gegensatz zur ursprünglichen Planung nicht die Rückseite der Schlammagerhalle der KA Osnabrück, sondern eine Seite der „alten Belebung“, die eine Zeit lang nach Erweiterung der Kläranlage nicht mehr in Betrieb war, jetzt allerdings als Speicherbecken zur Vergleichmäßigung des Filtratwassers genutzt wird.

Über eine füllstandgesteuerte Pumpe wurde regelmäßig Filtratwasser aus dem Speicher der Kläranlage in einen Vorlagebehälter innerhalb des Containers gefördert, aus dem dann die Anlage beschickt wurde.

In Abbildung 15 ist die halbtechnische Versuchsanlage dargestellt.

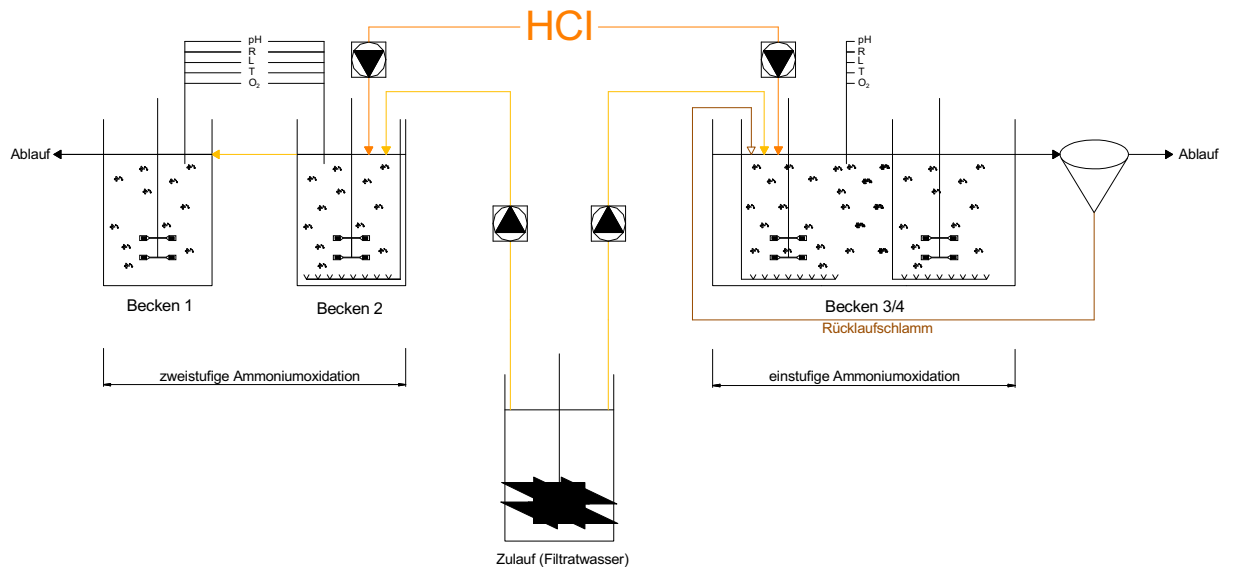


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der halbtechnischen Versuchsanlage

Die Versuchsanlage bestand aus zwei parallelen Reaktoren á 1 m³ Volumen mit je einem Sedimentationsbecken. Durch Teilung der Straße 1 wurde sie mit zwei hintereinander geschalteten Durchlaufbecken á 0,5 m³ betrieben, während Straße 2 mit Becken 3/4 einstufig mit nachgeschaltetem Absetzbecken lief.

Jeder Reaktor war mit zwei Rührmotoren zur Durchmischung der Aufwuchsträger auch bei abgestellter Belüftung versehen. Die Belüftung erfolgte grobblasig über gelochte Rohre in den Becken. Die Belüfterelemente waren so eingebaut, dass später auch mittels vorbereiteter Anschlußstücke feinblasige Belüfter (Gummimembran- oder Silikonbelüfter, als Rohr- oder Teller-element) eingesetzt werden konnten, ohne den Anlagenbetrieb zu unterbrechen. Die Luftzufuhr erfolgte über zwei lastabhängig zuschaltbare Verdichter und konnte entweder manuell oder automatisch in Abhängigkeit frei definierbarer Meßwerte über Magnetventile geschaltet werden.

In jedem Reaktor waren Meßfühler und –sonden für die Parameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential und O₂ installiert. Die Meßwerte wurden kontinuierlich aufgenommen und an eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) abgeleitet. Die Bedienung der SPS erfolgte über die Nutzeroberfläche eines PCs, der mit der Leitwarte der KA Osnabrück vernetzt war.

Die Anlage wurde mit Überschußschlamm der Kläranlage Osnabrück angeimpft und ging Mitte Februar 2003 folgendermaßen in Betrieb:

Straße 1:

Becken 2: Dauerhaft belüftet, Durchflußreaktor mit Aufwuchsträgern (Füllungsgrad 30 %). Ziel: Wachstum eines nitrifizierenden Biofilms ($\text{NO}_2\text{-N}$ -Bildung), später Schaffung anoxischer Zonen durch Reduzierung der O_2 -Konzentration

Becken 1: Unbelüftet, Durchflußreaktor mit Aufwuchsträgern (Füllungsgrad 30 %). Ziel: Langfristig anaerobe Ammoniumoxidation im Biofilm; vorher bei stabiler Nitritation in Becken 2 Initiierung einer Biofilmbildung durch vorübergehende Dosierung einer C-Quelle.

Straße 2:

Becken 3/4: Aufwuchsträger (Füllungsgrad 30 %) wie in Straße 1, aber zusätzlich Biomasserückhalt über Nachklärbecken mit Schlammrückführung. Zeitliche Entkopplung von aeroben Phasen (Belüftung zur Nitritbildung) und anoxischen Phasen ($\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ vorhanden, kein gelöster Sauerstoff) zur Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer.

Das Analysenprogramm beinhaltete täglich die Messung der anorganischen N-Parameter im Zulauf und in allen Becken. Zweimal wöchentlich wurden CSB, $\text{PO}_4\text{-P}$, Säurekapazität und TKN bestimmt. Die Biofilmparameter (TS, oTS, Mikroskopie) wurden einmal pro Woche ermittelt.

3 Ergebnisse

3.1 Erste Anreicherungsversuche im moving-bed-Verfahren

3.1.1 Entwicklung des Biofilms

Die mikroskopischen Bilder zeigten, dass sich sehr schnell ein Biofilm entwickelte. Die Mikroorganismen wuchsen bevorzugt im geschützten Innenraum, wo sie schnell einen dünnen Biofilm bildeten. Auf der Außenseite war nur anfangs zwischen den Lamellen etwas Biomasse, die aber nach etwa 2 Monaten Betriebsdauer wieder abnahm. Auf den Lamellen selbst wuchs kein Biofilm.

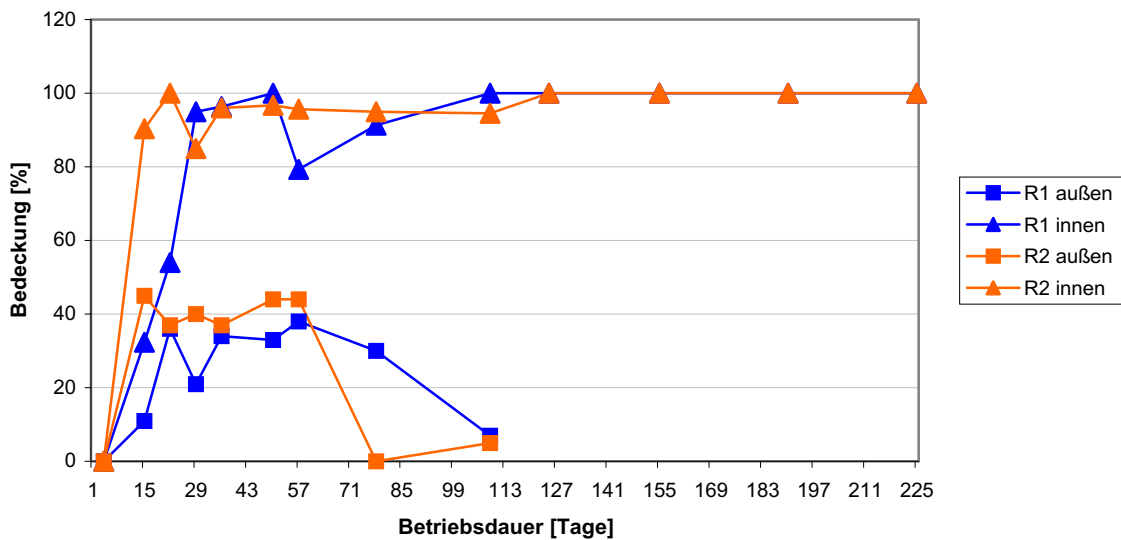


Abbildung 16: Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger mit Biofilm

Abbildung 16 zeigt den prozentualen Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger im Verlauf der Besiedelung. In Reaktor 1 waren nach 29 Tagen 90 % der inneren Oberfläche mit Biomasse bedeckt. Auf der Außenseite waren nur maximal 38 % der Fläche mit Biofilm bewachsen (Messung am 57. Betriebstag), nach dieser Messung nahm die Biomasse wieder ab.

In Reaktor 2 wuchs der Biofilm geringfügig schneller, schon nach 15 Tagen waren 90 % der inneren Oberfläche bedeckt. Auf der Außenseite waren während der ersten zwei Monate etwa 40 % bedeckt, danach nahm die Biomasse deutlich ab.

In der folgenden Abbildung 17 wird die Zunahme der Biofilmdicke während der 225 Versuchstage dargestellt.

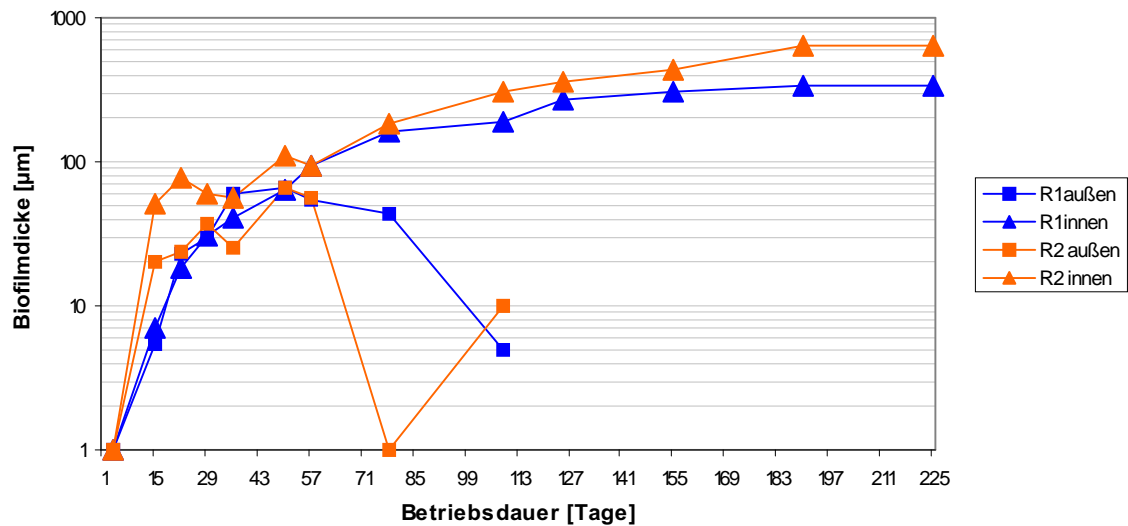


Abbildung 17: Dicke der Biofilme auf den Aufwuchsträgern

In Reaktor 1 fand im Innenbereich im ersten Monat ein annähernd logarithmisches Wachstum statt. Vom 29. bis 155. Tag nahm der Biofilm im Durchschnitt $2,2 \mu\text{m d}^{-1}$ an Dicke zu und blieb danach bei einer Schichtdicke von etwa $340 \mu\text{m}$ konstant.

In Reaktor 2 wuchs der Biofilm schneller und dicker. Im Innenbereich bildete sich innerhalb von 15 Tagen eine Schicht von etwa $50 \mu\text{m}$ Dicke, die dann im Durchschnitt um $3,5 \mu\text{m d}^{-1}$ zunahm, bis nach etwa 190 Tagen ein Plateau bei einer Dicke von $640 \mu\text{m}$ erreicht wurde. Außen wurde der Film maximal $67 \mu\text{m}$ dick (Messung am 50. Betriebstag).

3.1.2 Messung des Biomassewachstums

Die Messungen der TS zeigten ein stetiges Wachstum der Biomasse. Dabei blieb die Menge an suspendierter TS relativ konstant, während der Biofilm auf den Aufwuchsträgern zunahm (Abbildung 18).

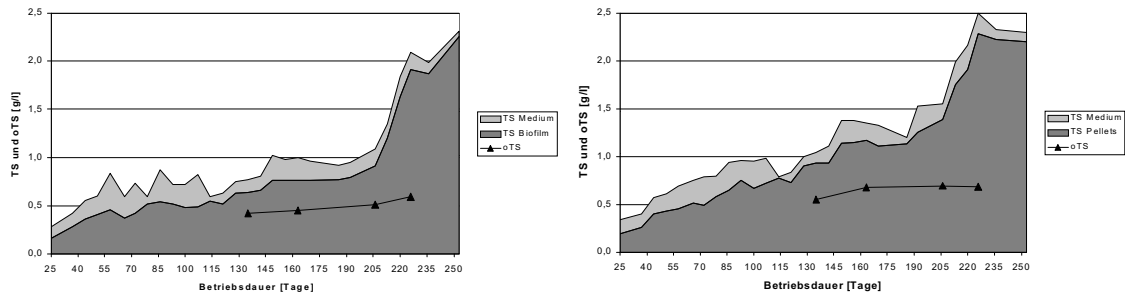


Abbildung 18: Trockensubstanz (TS und oTS) In Reaktor 1 (links) und 2 (rechts)

In Reaktor 1 stieg die Gesamt-TS bis zum 205. Betriebstag auf 1,1 g/l an. Dies entspricht einer durchschnittlichen Zunahme von 0,005 gTS/d. Ab diesem Zeitpunkt nahm die TS im Biofilm stark zu und stieg innerhalb von drei Wochen auf über 2 g/l. Damit lag die Zunahme bei durchschnittlich 0,048 gTS/d und war fast zehnmal so schnell wie im ersten Zeitraum. Gleichzeitig nahm die suspendierte Biomasse etwas ab. Dies war auch unmittelbar im Reaktor sichtbar, wo das Medium ab diesem Zeitpunkt deutlich klarer wurde. Die oTS nahm nur leicht zu. Mit dem Anstieg der Biofilm-TS sank allerdings der prozentuale Anteil von über 60 auf 31 %.

In Reaktor 2 stieg die TS während der ersten 205 Tage relativ konstant auf 1,55 g/l. Die Entwicklung war hier etwas schneller als im ersten Reaktor, die durchschnittliche Zunahme betrug 0,008 gTS/d. Danach nahm auch hier die TS schneller zu. Innerhalb von drei Wochen stieg sie auf 2,5 g/l, bei einem durchschnittlichen Wachstum von 0,045 gTS/d. Die Entwicklung der oTS verlief ähnlich der in Reaktor 1. Die Biomasse im Reaktor nahm zwar langsam zu, aber nicht in dem Maße, in dem die TS anstieg. Dadurch sank der prozentuale Anteil im Zeitraum vom 135. bis zum 226. Tag von 59 auf 30 % ab.

3.1.3 Stickstoffverbindungen im Zu- und Ablauf der Reaktoren

Zu den täglichen Untersuchungen gehörte die Messung der Stickstoffparameter im Zulauf ($\text{NH}_4\text{-N}$) und Ablauf ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$). Anhand dieser Konzentrationen ließen sich die Stickstoffumsetzungen im Reaktor ermitteln.

Im Zulauf waren durchschnittlich 420 mg/l CSB enthalten. Davon wurden im Schnitt 7 % abgebaut. Der CSB des Filtratwassers war also, wie bei diesen Wässern meistens, nahezu inert.

Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 1

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Zu- und Ablaufkonzentrationen des Reaktor 1 in den Phasen I – VII.

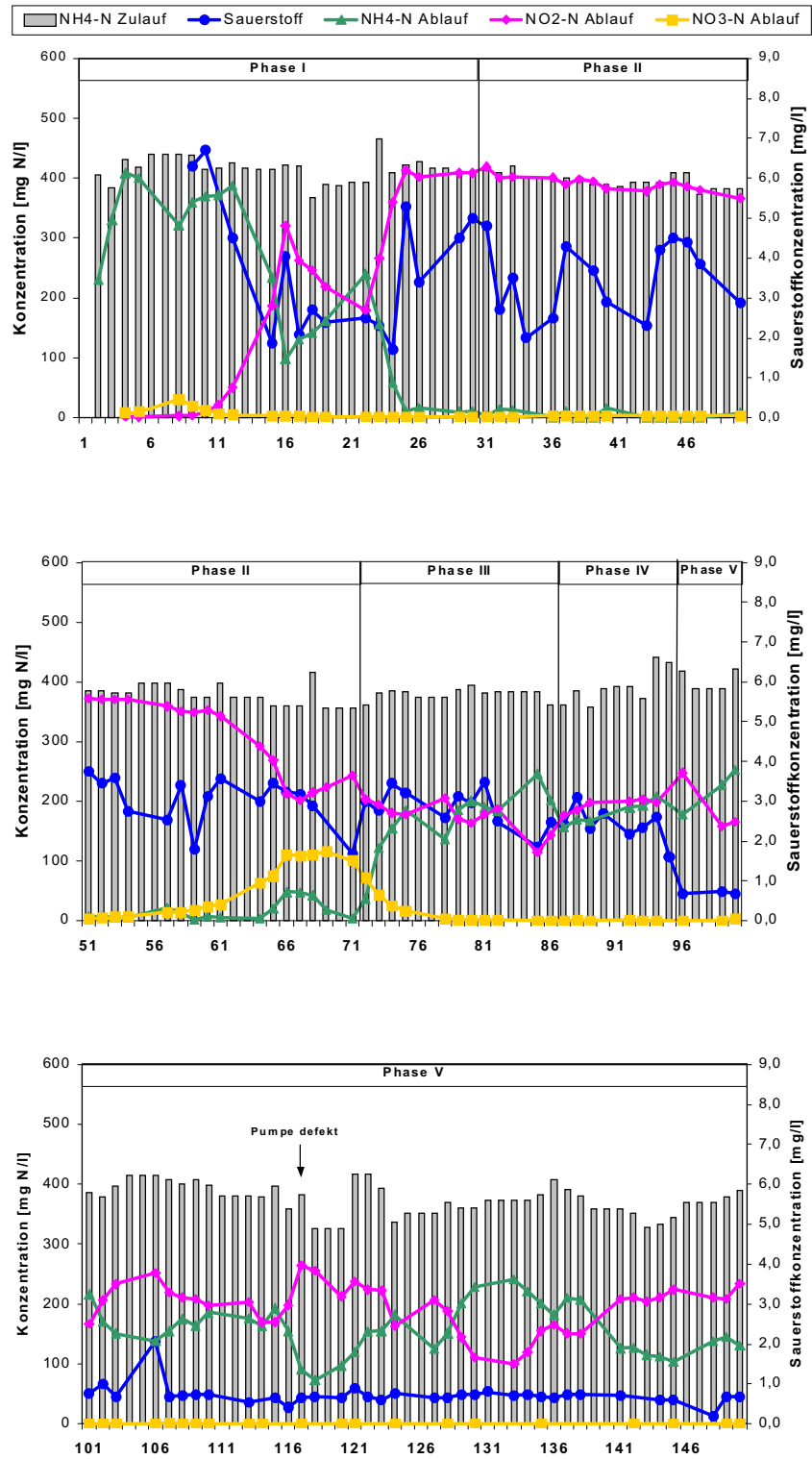


Abbildung 19: Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 1, Phasen I-V

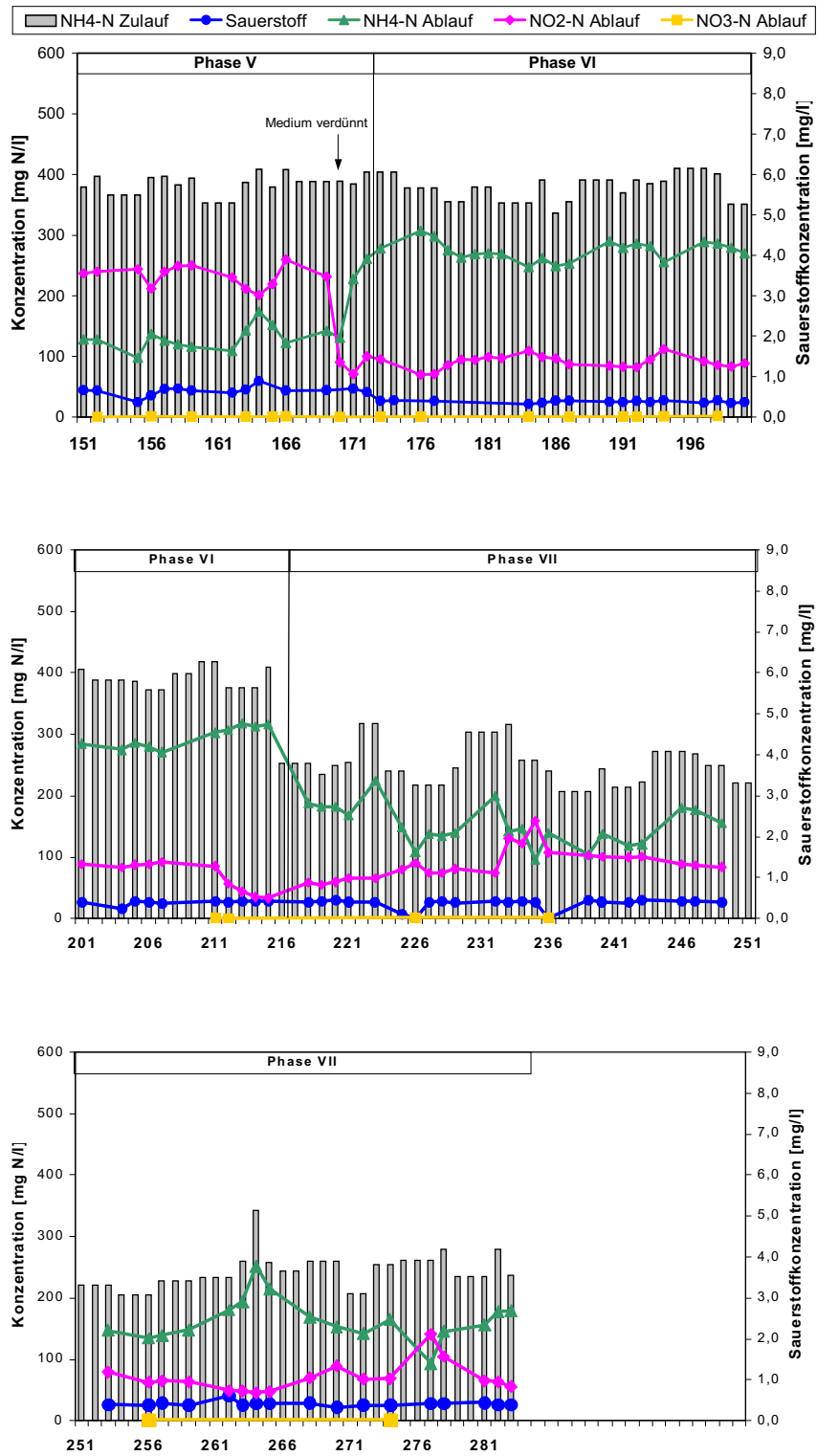


Abbildung 20: Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 1, Phasen V - VII

Phase I: In der ersten Phase (1. – 30. Tag) sollte eine möglichst schnelle Besiedlung mit Ammoniumoxidierern erfolgen, um eine stabile Nitritation zu etablieren. Bereits nach 8 Tagen begann die Nitrit-Konzentration im Ablauf zu steigen. Ab dem 16. Tag wurde über die Hälfte des zugeführten Ammoniums und ab dem 25. Betriebstag die gesamte Menge umgesetzt. Dabei wurde ausschließlich Nitrit gebildet.

Der Reaktor wurde anfangs kontinuierlich mit Zulauf beschickt, wobei die Zulaufmenge bei 24 l/d lag. Die Belüftung lief während dieser Phase kontinuierlich und lag im Durchschnitt bei 3,6 mg/l.

Phase II: In der zweiten Phase (31. – 71. Tag) wurde weiterhin das gesamte im Zulauf vorhandene Ammonium zu Nitrit oxidiert. Dieser Zustand hielt 20 Tage an, dann begannen Nitrit-Oxidierer einen Teil des Nitrits zu Nitrat zu oxidieren. Dadurch stieg im Ablauf die Nitrat-Konzentration langsam auf maximal 116 mg NO₃-N/l an, während die Nitrit-Konzentration abnahm. Mit dem Anstieg der Nitrat-Konzentration fand keine vollständige Nitritation mehr statt, so dass für kurze Zeit Ammonium mit einer Konzentration von bis zu 49 mg NH₄-N/l im Ablauf messbar war.

In dieser Phase erfolgte die Umstellung auf den SBR-Betrieb mit intermittierendem Zulauf (je 3 l am Anfang und nach der Hälfte des Zyklus). Es wurde kontinuierlich belüftet, wobei die Sauerstoffkonzentration durchschnittlich bei 3,4 mg/l lag.

Phase III: Da für die ANAMMOX-Reaktion der anaeroben Ammoniumoxidierer Nitrit bereitgestellt werden sollte, war die weitere Oxidation zu Nitrat unerwünscht. In der dritten Phase (72. – 86. Tag) sollten deshalb die Nitrit-Oxidierer durch Erhöhen der Durchflussrate auf 40 l/d ausgewaschen werden. Schon eine Woche nach der Umstellung lag die Nitrat-Konzentration im Ablauf wieder bei nur 3 mg NO₃-N/l. Im weiteren Verlauf sank sie auf unter 1 mg/l, womit die Aktivität von Nitrit-Oxidierern vernachlässigbar wurde. Durch das größere Durchflussvolumen erhöhte sich auch die in den Reaktor eingebrachte N-Fracht. Diese Ammoniummenge konnte nur noch zur Hälfte umgesetzt werden, so dass Ammonium und Nitrit nach vier Tagen beide etwa in einer Konzentration von 200 mg/l vorlagen.

Phase IV: Um eine Anhäufung von Ammonium im Reaktor zu verhindern, wurde der Zulauf in zwei Schüben zugegeben (siehe Phase II), so dass immer schon ein Teil umgesetzt war, bevor der nächste kam. Obwohl der zweite Reaktor den gesamten Zulauf auf einmal erhielt, zeigten sich hier keine anderen Umsatzleistungen. Die derzeitigen Konzentrationen im ersten Reaktor wirkten sich also nicht hemmend auf den Stoffwechsel aus. Da die Zulaufkonzentration nicht weiter angehoben werden sollte, was zu einer Akkumulation von Ammonium hätte führen können, wurde dieser Reaktor

auch umgestellt auf einmaligen Zulauf pro Zyklus. Die Umstellung erfolgte am 87. Betriebstag und hatte keine Auswirkungen auf die Umsatzleistung (Phase IV: 87. – 95. Tag).

- Phase V: In Phase V (96. – 172. Tag) wurde die Sauerstoffkonzentration auf 0,7 mg/l gesenkt. Da der Biofilm inzwischen eine Dicke von mehr als 160 μm hatte, sollte damit die Entstehung anoxischer Zonen ermöglicht werden. Die Umstellung hatte keine Auswirkungen auf die Umsatzleistungen. Das zugeführte Ammonium wurde weiterhin etwa zur Hälfte zu Nitrit umgesetzt, so dass beides mit einer Konzentration von ungefähr 200 mg/l vorlag. Durch einen Pumpendefekt am 117. Betriebstag erhöhte sich die Nitrit-Konzentration im Reaktor kurzzeitig auf über 250 mg/l. Das Nitrit wurde aber schnell wieder ausgewaschen, so dass nach einer Woche wieder das 1:1-Verhältnis hergestellt war. Ab dem 128. Betriebstag sank die Nitrit-Konzentration auf etwa 100 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ ab, stieg aber ab dem 138. Tag wieder auf ungefähr 250 mg/l an. In dieser Zeit wurden keine Änderungen an den Betriebsparametern vorgenommen, die derartige Schwankungen in der Umsatzleistung verursacht haben könnten.
- Phase VI: Um die Konzentration im Reaktor zu senken, wurde in dieser Phase (173. – 216. Tag) die Sauerstoffkonzentration noch weiter auf 0,4 mg $\text{O}_2\text{/l}$ gesenkt. Bereits am 170. Betriebstag wurden bei der wöchentlichen Zyklusmessung die Konzentrationen im Reaktor durch Austausch von Medium verdünnt. Dadurch wurde vor allem die Nitrit-Konzentration gesenkt, die danach auch nicht wieder über 100 mg/l anstieg. Die Ammonium-Konzentration erhöhte sich dementsprechend auf 250 – 300 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Ab dem 211. Tag sank die Umsatzleistung geringfügig ab und die Nitritkonzentration reduzierte sich auf unter 40 mg $\text{NO}_2\text{-N/l}$.
- Phase VII: Anaerobe Ammoniumoxidierer benötigen für ihren Stoffwechsel Ammonium und Nitrit in einem ungefähren 1:1-Verhältnis. Um dieses wieder einzustellen, wurde in Phase VII (217. – 284. Tag) die Ammonium-Konzentration im Zulauf auf 250 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ gesenkt. Durch die Umstellung verringerte sich die Konzentration im Reaktor auf etwa 150 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Gleichzeitig stiegen auch die Umsatzleistungen der aeroben Ammoniumoxidierer wieder etwas an.

Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 2

Der Reaktor 2 wurde unter den selben Bedingungen wie Reaktor 1 in Betrieb genommen, wobei sich seine Betriebsdauer in neun Phasen gliederte. Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die Zu- und Ablaufkonzentrationen des Reaktor 2 in den Phasen I – IX.

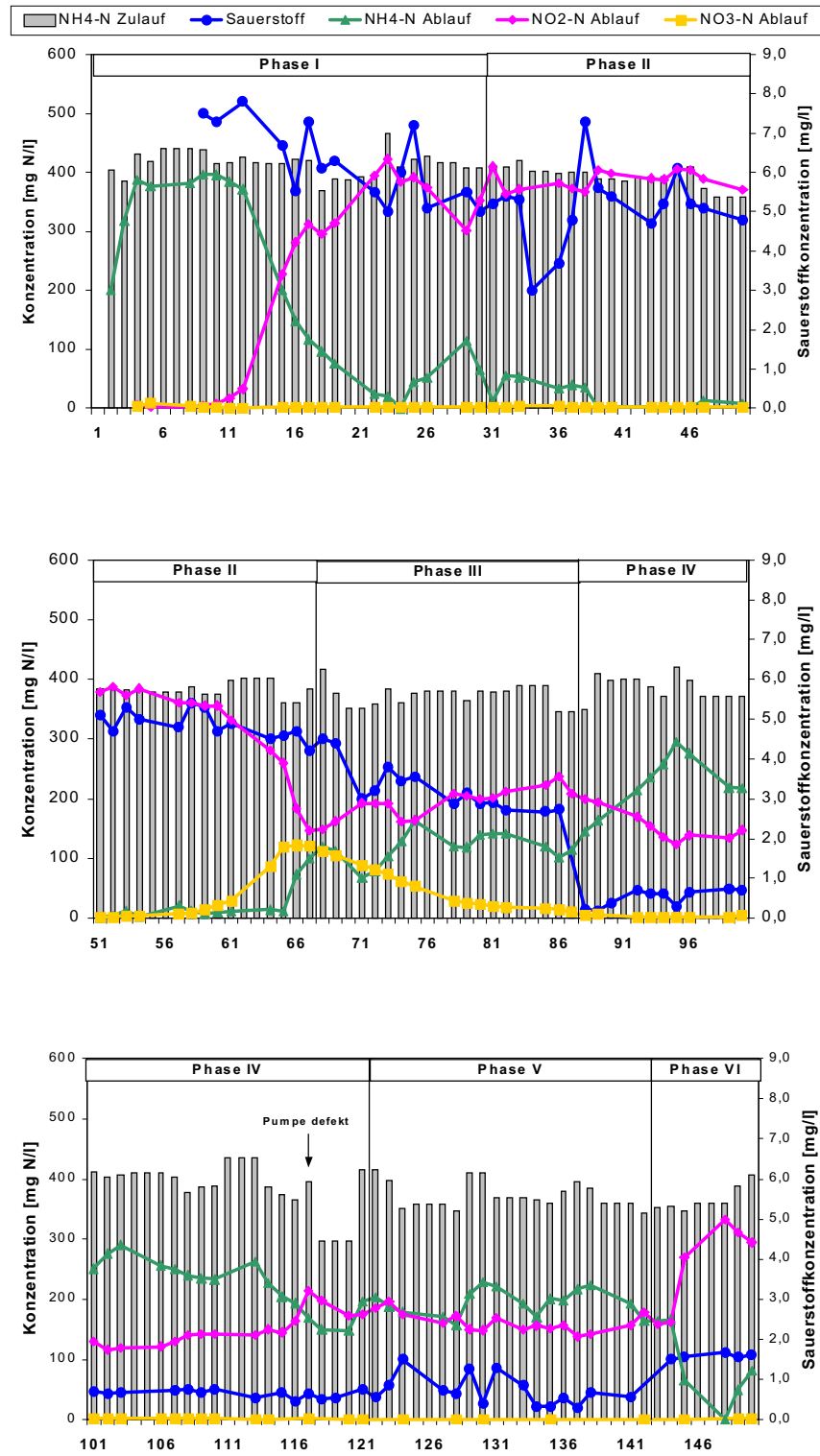


Abbildung 21: Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 2, Phasen I -VI

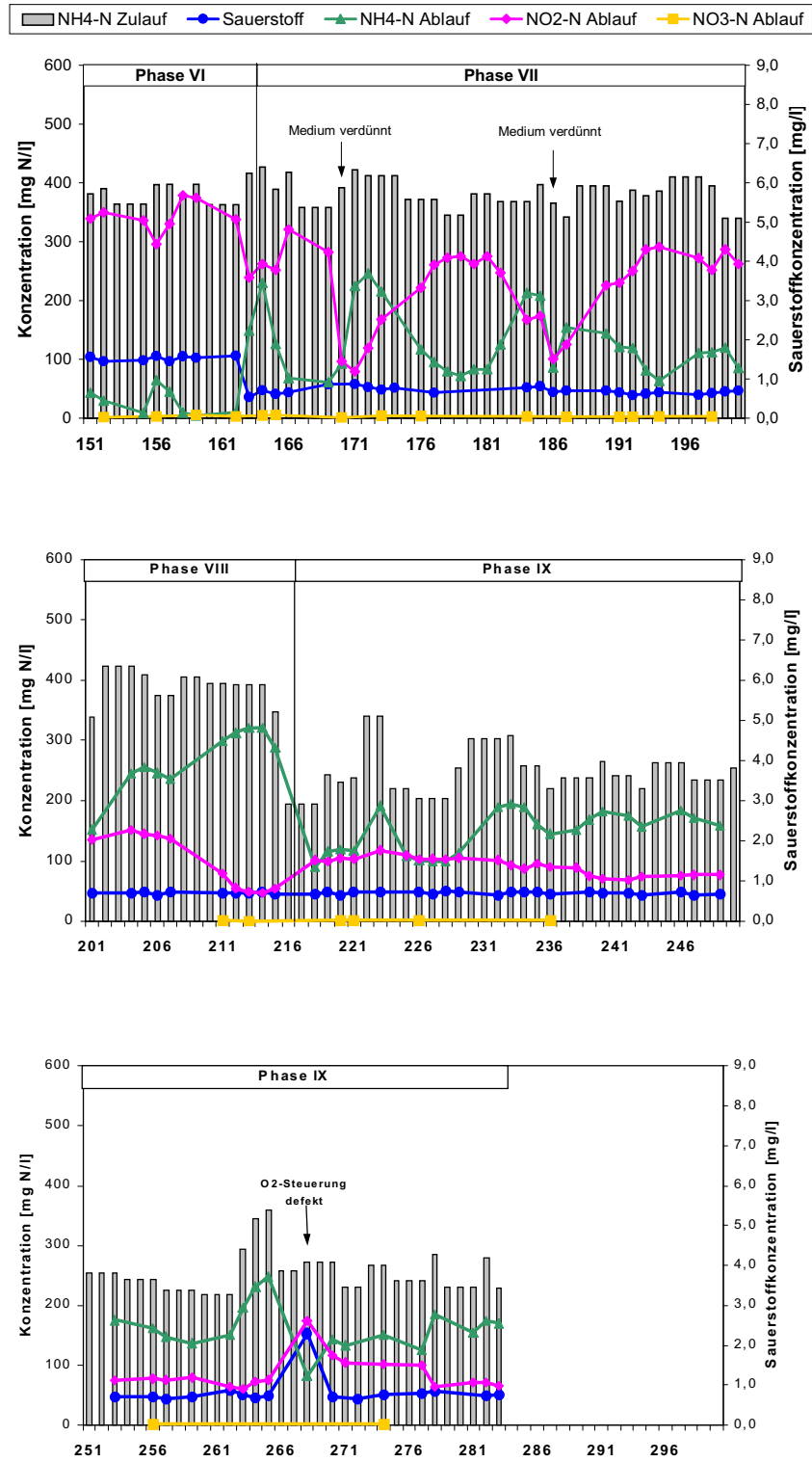


Abbildung 22: Zu- und Ablaufkonzentrationen Reaktor 2, Phasen VI - IX

- Phase I: Wie im ersten Reaktor sollte sich in der ersten Phase (1. – 30. Tag) ein Biofilm mit aeroben Ammoniumoxidierern auf den Aufwuchsträger bilden. Nach 11 Tagen begann die Nitrit-Bildung, nach 23 Tagen wurde das Ammonium komplett zu Nitrit umgesetzt. Während dieser Phase lag die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration im Reaktor bei 6,4 mg/l und die Zulaufmenge betrug 24 l/d.
- Phase II: In der Phase II (31. – 66. Tag) wurde das gesamte zugeführte Ammonium weiterhin zu Nitrit oxidiert. Ab dem 57. Betriebstag stieg aber die Nitrat-Konzentration auf bis zu 120 mg NO₃-N/l an. Dadurch sank die Nitrit-Konzentration auf unter 200 mg NO₂-N/l ab. In dieser zweiten Phase wurde der Reaktor auf SBR-Betrieb umgestellt und die durchschnittliche Sauerstoffkonzentration lag bei 3,5 mg/l.
- Phase III: Um die Nitritoxidierer auszuwaschen, wurde in Phase III (67. – 86. Tag) die Durchflussrate auf 40 l/d erhöht. Dadurch nahm die Nitrat-Konzentration langsam ab. Am 92. Betriebstag waren weniger als 3 mg NO₃-N/l im Ablauf zu messen. Die größere Menge Ammonium konnte nicht mehr komplett umgesetzt werden, so dass es sich im Reaktor anreicherte. Etwa eine Woche nach Umstellung stellte sich kurzzeitig ein stabiler Zustand mit etwa 200 mg/l Nitrit und 150 mg/l Ammonium ein.
- Phase IV: Um die Bildung anoxischer Bereiche im Biofilm zu fördern, wurde die Sauerstoffkonzentration auf 0,7 mg/l gesenkt (Phase IV, 87. – 121. Tag). Durch die Umstellung wurde weniger Ammonium umgesetzt, so dass die Konzentration im Reaktor auf etwa 250 mg NH₄-N/l stieg, während die Nitrit-Konzentration auf ungefähr 130 mg/l sank. Durch den Ausfall der Pumpe für einen Zyklus am 117. Betriebstag stieg auch in diesem Reaktor die Nitrit-Konzentration kurz auf über 200 mg/l an. Diese wurde ebenfalls schnell ausgewaschen.
- Phase V: In Phase V sollte untersucht werden, ob die Umsatzleistung der aeroben Ammoniumoxidierer im Biofilm durch höhere Sauerstoffkonzentrationen noch gesteigert werden kann. Im Zeitraum vom 122. bis zum 142. fiel jedoch die Sauerstoffsteuerung aus, so dass keine zuverlässigen Messungen für eine Auswertung verfügbar sind.
- Phase VI: Erst ab dem 143. Tag war eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration auf 1,5 mg/l möglich. Während dieser Phase (143. – 163. Tag) konnte wieder eine komplette Nitritation erzielt werden.
- Phase VII: Um die Nitrit-Bildung zu vermindern, wurde die Sauerstoffkonzentration anschließend wieder auf 0,7 mg/l gesenkt. Dadurch sank die Nitrit-Konzentration auf etwa 250 mg/l, während sich ungefähr 100 mg/l NH₄-N im Reaktor anreicherten. In dieser Phase (164. – 200. Tag) wurde das Medium zweimal für Zyklusmessungen im Reaktor soweit verdünnt, dass

die Nitrit-Konzentration unter 100 mg NO₂-N/l lag. Nach der Messung stellte sich aber stets wieder das alte Gleichgewicht ein.

Phase VIII: Da die Nitrit-Konzentration immer noch über 100 mg NO₂-N/l lag, wurde in dieser Phase (201. – 216. Tag) die Sauerstoffversorgung weiter limitiert (Zyklus aufgeteilt: 4 h belüftet, 2 h anoxisch). Durch den Verbrauch der Mikroorganismen sank die Sauerstoff-Konzentration im Medium innerhalb einer halben Stunde auf unter 0,1 mg/l. Dadurch wurden die anoxischen Bereiche im Biofilm vergrößert. Gleichzeitig mit der Zyklusumstellung wurde am 200. Tag noch einmal das Medium verdünnt, wodurch die Nitrit-Konzentration auf knapp 140 mg NO₂-N/l fiel. Im weiteren Verlauf sank sie auf etwa 50 mg/l, während die Ammonium-Konzentration dementsprechend auf über 300 mg NH₄-N/l stieg.

Phase IX: Um das für die Anammox-Reaktion nötige 1:1-Verhältnis von Ammonium und Nitrit einzustellen, wurde ab dem 217. Betriebstag die Ammonium-Konzentration im Zulauf auf etwa 250 mg NH₄-N/l gesenkt. Nach nur vier Tagen war die Konzentration auf unter 100 mg/l gesunken. Im gleichen Zeitraum stieg die Nitrit-Konzentration auf den gleichen Wert an. Die Ammonium-Konzentration schwankte je nach genauer Zulauf-Konzentration zwischen 100 und 200 mg/l. Am 268. Betriebstag war aufgrund einer Fehlfunktion die Sauerstoffkonzentration im Reaktor zu hoch. Dies führte zu einer kurzzeitigen Anreicherung von Nitrit, die aber wieder ausgewaschen wurde.

3.1.4 N-Umsatzraten und Bilanzierung während der SBR-Zyklen

Nach Umstellung auf SBR-Betrieb wurden einmal pro Woche während eines ganzen Zyklus die Konzentrationen der Stickstoffverbindungen (NH₄-N, NO₂-N und NO₃-N) gemessen. Abbildung 23 und Abbildung 24 zeigen die einzelnen Ergebnisse der Zyklusmessungen. Zusätzlich sind zum Vergleich die Ammonium-Umsatzraten eingetragen, die sich aus den Zu- und Ablaufkonzentrationen errechnen lassen. Die Werte stimmen weitestgehend überein. Tabelle 18 und Tabelle 19 geben die durchschnittlichen Werte aus den wöchentlichen Messungen aufgliedert nach Betriebsphasen wieder.

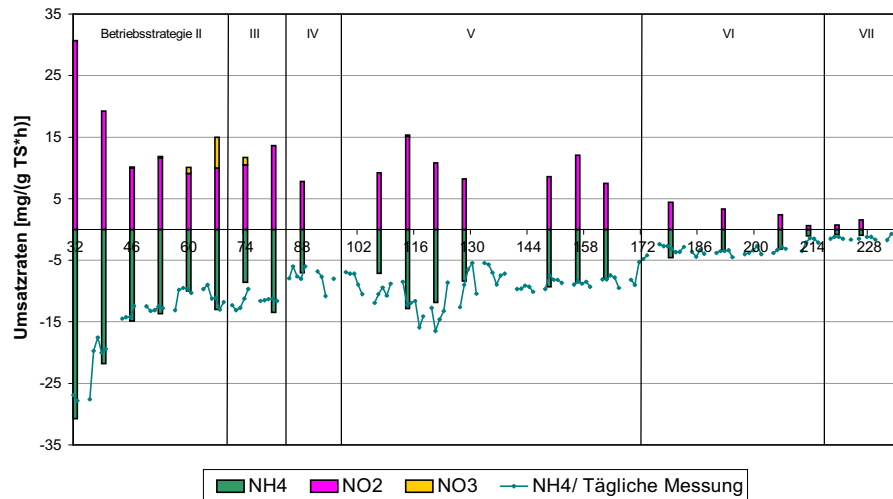


Abbildung 23: N-Umsatzraten in Reaktor 1

Tabelle 18: Durchschnittliche N-Umsatzraten in den Betriebsphasen, Reaktor 1

Phase	O2-Konz. mg/l	Umsatzraten mg/l h		Umsatzraten mg/gTS h	
		NH ₄ -N	NO _x -N	NH ₄ -N	NO _x -N
II	3,4	-8,5	8,2	-17,3	16,2
III	2,8	-7,1	8,2	-11,0	12,7
IV	2,2	-6,3	7,0	-7,0	7,8
V	0,7	-7,6	8,3	-9,4	10,2
VI	0,4	-3,1	2,8	-3,0	2,7
VII	0,4	-1,9	2,0	-1,0	1,0

In Reaktor 1 wurden anfangs im Durchschnitt 17,3 mg NH₄-N/gTS h umgesetzt, wobei 15,1 mg Nitrit und 1,1 mg Nitrat gebildet wurden. Die Umsatzraten blieben bezogen auf das Volumen relativ konstant. Bezieht man die steigende TS-Konzentration jedoch mit ein, zeigt sich eine Abnahme mit steigender Biomassekonzentration. Nach der Reduzierung der Sauerstoffkonzentration auf 0,4 mg/l am 173. Betriebstag sanken die Umsatzraten deutlich. Im Durchschnitt wurden nur noch 3,0 mg NH₄-N/gTS h umgesetzt. Mit der geringeren N-Belastung und dem Anstieg der TS ab dem 216. Tag sanken die Umsatzraten weiter auf jeweils 1 mg N/gTS h.

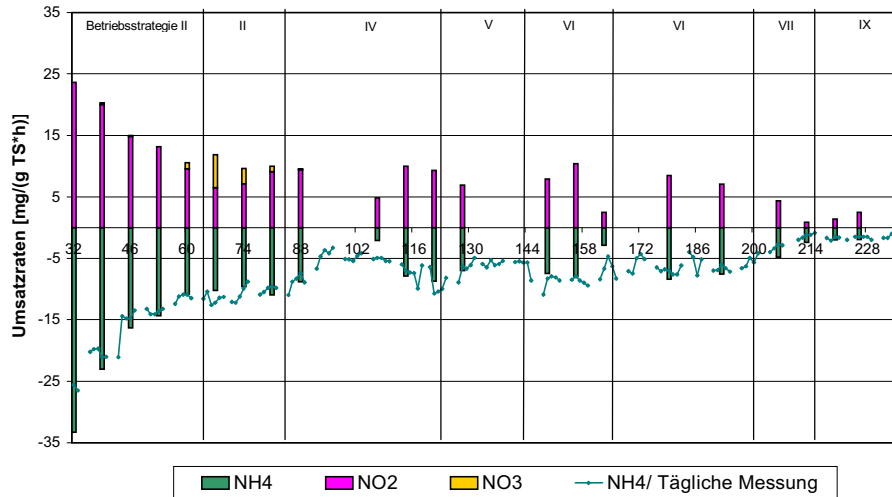


Abbildung 24: N-Umsatzraten in Reaktor 2

Tabelle 19: Durchschnittliche N-Umsatzraten in den Betriebsphasen, Reaktor 2

Phase	O ₂ -Konz. mg/l	Umsatzraten mg/l h		Umsatzraten mg/gTS h	
		NH ₄ -N	NO _x -N	NH ₄ -N	NO _x -N
II	5,0	-9,0	7,9	-19,6	16,5
III	3,5	-8,2	8,4	-10,3	10,2
IV	0,7	-5,6	7,0	-6,9	8,4
V	(0,7)	-7,0	6,9	-7,0	6,9
VI	1,5	-10,9	12,9	-7,8	9,2
VII	0,7	-8,5	8,1	-6,3	6,0
VIII	0,7	-6,3	4,4	-3,6	2,6
IX	0,7	-4,6	4,5	-2,0	1,9

Abbildung 24 zeigt, wie die Umsatzraten in Reaktor 2 bezogen auf die TS während der ersten fünf Messungen absinken. Bezogen auf Volumen und Stunde waren die Ergebnisse aber relativ konstant, nur die Biomasse nahm zu. Durchschnittlich wurden in diesem Zeitraum vom 31. bis 71. Betriebstag 19,6 mg NH₄-N/gTS h verbraucht und zusammen 16,5 mg NO₂-N und NO₃-N gebildet. Damit lag der Umsatz geringfügig über dem in Reaktor 1. In der darauffolgenden Zeit nahmen die Umsatzraten weiter ab, mit Erhöhung der Sauerstoffkonzentration stiegen sie aber wieder deutlich an. In Phase VI mit 1,5 mg/l O₂ wurden im Schnitt 7,8 mg NH₄-N/gTS h umgesetzt und 9,2 mg NO₂-N/gTS h gebildet. Nachdem nicht mehr während des gesamten Zyklus belüftet wurde, sanken die Werte aber wieder deutlich auf etwa die Hälfte ab. Die Reduzierung der Zulaufkonzentration und der damit einhergehende Zuwachs der TS brachte eine weitere

Reduktion der Umsatzraten, die dann nur noch bei 2,0 für $\text{NH}_4\text{-N}$ beziehungsweise 1,9 mg für $\text{NO}_2\text{-N}$ lag.

Klare Bilanzdefizite, die auf eine N-Elimination durch anaerobe Ammoniumoxidation hingedeutet hätten, konnten während der gesamten Betriebszeit unter den eingestellten Bedingungen nicht festgestellt werden.

3.1.5 Aktivität der suspendierten und der immobilisierten Biomasse

Da sich in den Reaktoren neben der Biomasse auf den Aufwuchsträgern auch stets ein mehr oder weniger deutliches Wachstum suspendierter Organismen gezeigt hatte, wurde ein Versuch zur getrennten Aktivitätsbestimmung in Batch-Reaktoren durchgeführt.

Die Biomassekonzentration bzw. der Anteil Aufwuchsträger im Medium wurden entsprechend der Volumenverhältnisse im Originalreaktor eingesetzt. Aufgenommen wurden Suspensa und Aufwuchsträger in einem Mineralmedium, in das eine $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 50 mg/l vorgelegt wurde. Anschließend wurden über mehrere Stunden in beiden Reaktoren die Umsatzraten bei niedriger O_2 -Konzentration bestimmt (Tabelle 20).

Tabelle 20: N-Umsatzraten im Batch-Versuch, Vergleich zwischen suspendierter und immobilisierter Biomasse

Biomasse	O_2 -Konzentration mg/l	Umsatzraten	
		$\text{NH}_4\text{-N}$ mg/l h	$\text{NO}_x\text{-N}$ mg/l h
Suspendierte TS	0,7	-11,2	11,6
Aufwuchsträger	0,7	-2,1	2,5

Der größte Anteil des gebildeten Nitrits (ca. 85 %) ging also auf die Aktivität suspendierter Organismen zurück, die sich unter den gegebenen Bedingungen bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 1,25 Tagen (40 l/d Zulauf bei 50 l Reaktorvolumen) noch im Reaktor behaupten konnten, ohne ausgewaschen zu werden.

3.1.6 Diskussion und Schlußfolgerungen

Mit Hilfe von Schnitten der Aufwuchsträger und ihrer mikroskopischen Vermessung ließen sich Bedeckungsgrad und Biofilmwachstum zuverlässig verfolgen. Das Biofilmwachstum erfolgte in reinen Nitritationsreaktoren mit hydraulischen Aufenthaltszeiten > 1 Tag mit geringer Sauerstoffkonzentration allerdings nur sehr langsam.

Der überwiegende Teil der N-Umsetzungen fand zudem in der wässrigen Phase durch suspendierte Organismen statt, die sich unter den gegebenen Bedingungen (hohe Substratzufuhr, Temperatur von 28 °C) im System halten konnten. Die Aktivität der Biofilme war demzufolge gering. Es gelang daher nicht, in einem Zeitraum > 200 d anaerobe Ammoniumoxidierer anzureichern.

Zur Vermeidung einer unerwünschten Nitratbildung war eine „Ammoniakhemmung“ (Anthonisen *et al.* 1976, Abeling 1994, Hippen 2001) durch Anhebung des pH-Wertes nicht zuverlässig. Vielmehr führte sie zu einer erhöhten Instabilität des Systems, da phasenweise das Ammonium vollständig zu Nitrit bzw. Nitrat umgesetzt wurde, was dem angestrebten Umsatzverhältnis der Anammox-Organismen von $\text{NH}_4\text{-N}/\text{NO}_2\text{-N} = 1$ nicht entsprach.

Zudem zeigte sich, dass bei hoher $\text{NH}_4\text{-N}$ -Belastung eine Verringerung der O_2 -Zufuhr erfolgsversprechender war, da hier die Konkurrenzvorteile der aeroben Ammoniumoxidierer gegenüber Nitritoxidierern (Wiesmann, 1994) um den limitierenden Faktor Sauerstoff genutzt werden konnten.

Die bei Projektbeginn vorliegenden Annahmen über Anreicherungsstrategien für deammonifizierende Biofilme, nämlich

- Temperaturen um ca. 30 °C,
- erhöhte NH_3 -Konzentration durch pH-Werte von ca. 8, und
- niedrige O_2 -Konzentration von ca. 0,7 – 1,0 mg/l

erwiesen sich somit als nicht zutreffend, bzw. nicht hinreichend, um gute Wachstumsbedingungen für aerob/anoxische Biofilme zu gewährleisten.

Die Beobachtung, dass unter diesen Bedingungen ein suspendiertes Wachstum aerober Ammoniumoxidierer möglich war, machte eine grundlegende Revision der Anreicherungsstrategie erforderlich.

Es mussten daher folgende grundlegende Überlegungen überprüft werden:

- Welche Bedingungen sind technisch einzuhalten, um anaerobe Ammoniumoxidierer anzureichern? Lassen sie sich überhaupt innerhalb praxisrelevanter Zeiträume etablieren?
- Welche minimale hydraulische Aufenthaltszeit ist einzuhalten, um bei unterschiedlichen Temperaturen und O_2 -Konzentrationen ein Auswaschen

suspendierter Organismen sicherzustellen, um die Substratkonkurrenz zu den diffusionslimitierten Biofilmorganismen auszuschalten?

- Wie lassen sich geeignete Wachstumsbedingungen für Biofilme auf Aufwuchsträgern erzeugen, die eine hohe Biomasseaktivität und entsprechend schnelles Wachstum zeigen?
- Wie lässt sich eine Nitrifikation in Biofilmen gewährleisten, ohne den pH-Wert künstlich anheben zu müssen?

Da zu diesen Fragen noch keinerlei Betriebs- und Praxiserfahrungen vorlagen, mussten entsprechende Versuchsreihen parallel zur Planung und Inbetriebnahme der halbtechnischen Versuche auf der KA Osnabrück in Angriff genommen werden.

Im einzelnen wurden untersucht:

- Die Teilreaktion Nitrifikation mit suspendierter Biomasse und Grenzen des suspendierten Wachstums (Kap. 3.2),
- die Teilreaktion Anammox: Hinreichende Anreicherungsbedingungen (Kap. 3.3) und
- die Betriebsstrategie für Biofilmwachstum, Nitritbildung im Biofilm und hohe Aktivität zur Schaffung anoxischer Zonen (Kap. 3.4).

Im Ergebnis konnte schließlich eine zielgerichtete Anreicherung deammonifizierender Biofilme unter Beschreibung der relevanten Mechanismen erreicht werden.

- Die deammonifizierenden Biofilme wurden in ihrer Leistungsfähigkeit hinsichtlich der auslegungsrelevanten Parameter charakterisiert (Kap. 3.5).

Eine ausführliche Bewertung und Diskussion der beteiligten Mechanismen erfolgt daher jeweils in den genannten Kapiteln.

3.2 Teilreaktion Nitrifikation: Einflussfaktoren in Systemen mit suspendierter Biomasse

3.2.1 Einflussfaktoren: Sauerstoffkonzentration und Säurekapazität

3.2.1.1 Die Inbetriebnahmephase

Der Reaktor wurde zu Betriebsbeginn mit nitrifizierendem Belebtschlamm der KA Hannover-Herrenhausen befüllt und mit einer täglichen Zulaufmenge von anfänglich 2,5 l, später bis 7,5 l (entsprechend einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 4 bzw. 1,3 Tagen) beschickt. Als Zulauf diente wiederum Filtratwasser mit einer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von ca. 1000 mg/l. Ein Biomasserückhalt erfolgte nicht, so dass der anfänglich vorhandene Schlamm nach und nach ausgewaschen wurde.

Der Reaktor wurden zunächst bei einer O_2 -Konzentration von 5 mg/l und einer Temperatur von 30 °C betrieben. Nach drei Monaten wurde mit der Variation der Sauerstoffkonzentration begonnen.

Die fehlende Biomasserückführung machte sich in einer rasch innerhalb weniger Tage abfallenden TS-Konzentration bemerkbar. Von ursprünglich 4,5 g/l reduzierte sich die Biomassekonzentration auf einen während des gesamten Betriebes kaum veränderten Wert zwischen 80 und 100 mg/l. Die Raumabbauleistung erreichte bereits nach ca. einer Woche einen annähernd konstanten Wert zwischen 6 und 8 mg $\text{NH}_4\text{-N/l h}$ (Abbildung 25).

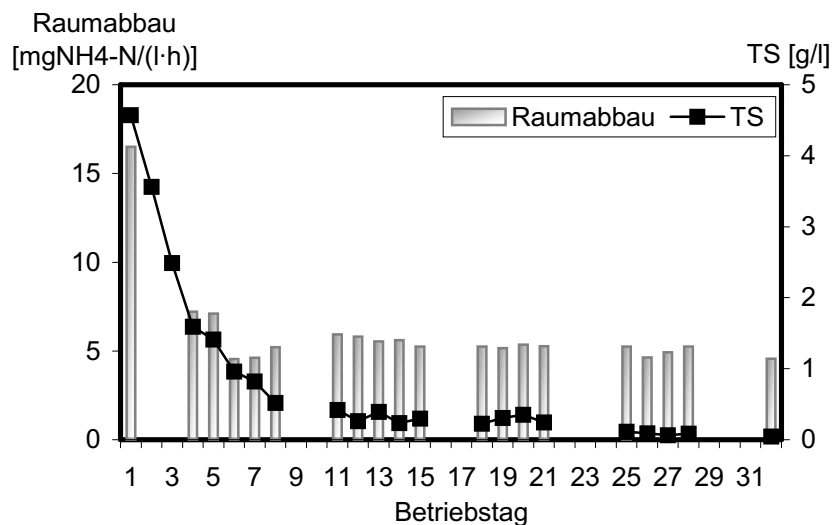


Abbildung 25: Biomassekonzentration und Raumabbauleistung während der Anfahrphase

Eine gleichmäßige Raumabbauleistung bei stark absinkender Biomassekonzentration bedeutete gleichzeitig eine starke Erhöhung der spezifischen Aktivität der Biomasse, die exponentiell wuchs. Die Nettowachstumsrate der aeroben Ammoniumoxidierer betrug 0,1 1/d.

Das im Zulauf enthaltene Ammonium wurde bereits nach wenigen Tagen zu 50 % zu Nitrit umgesetzt; 50 % des Ammoniums verblieben im Ablauf. Die hydraulische Aufenthaltszeit hatte keinen Einfluss auf den Grad der Ammoniumoxidation. Eine Erhöhung der Zulaufmenge resultierte sofort in einer Erhöhung der nitrifizierten Fracht. Eine Bildung von Nitrat konnte nicht beobachtet werden.

Der pH-Wert im Reaktor lag jeweils deutlich unter dem des Zulaufs und pendelte sich auf einem Wert zwischen 6,9 und 7,2 ein.

3.2.1.2 Einfluss der Sauerstoffkonzentration

Ab dem 98. Betriebstag wurde im Reaktor bei gleichbleibender Temperatur von 30 °C die O₂-Konzentration schrittweise von 5,0 auf 0,5 mg/l O₂ abgesenkt. Jede Betriebseinstellung wurde solange aufrecht erhalten, bis sich ein quasi stabiler (*Steady State*) Zustand eingestellt hatte und die Umsatzraten der Biomasse im Reaktor mehrfach erfasst werden konnten.

Lag das Verhältnis von Ammonium und Nitrit im Reaktor bei 5,0 und 3,0 mg/l O₂ noch bei etwa 1, so nahm bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen die Ammoniumkonzentration wieder zu (Abbildung 26). Insgesamt wurde also bei sinkendem O₂-Angebot weniger Ammonium zu Nitrit oxidiert. Entsprechend erhöhte sich auch der pH-Wert im Reaktor auf Grund des geringeren Verbrauchs an Säurekapazität.

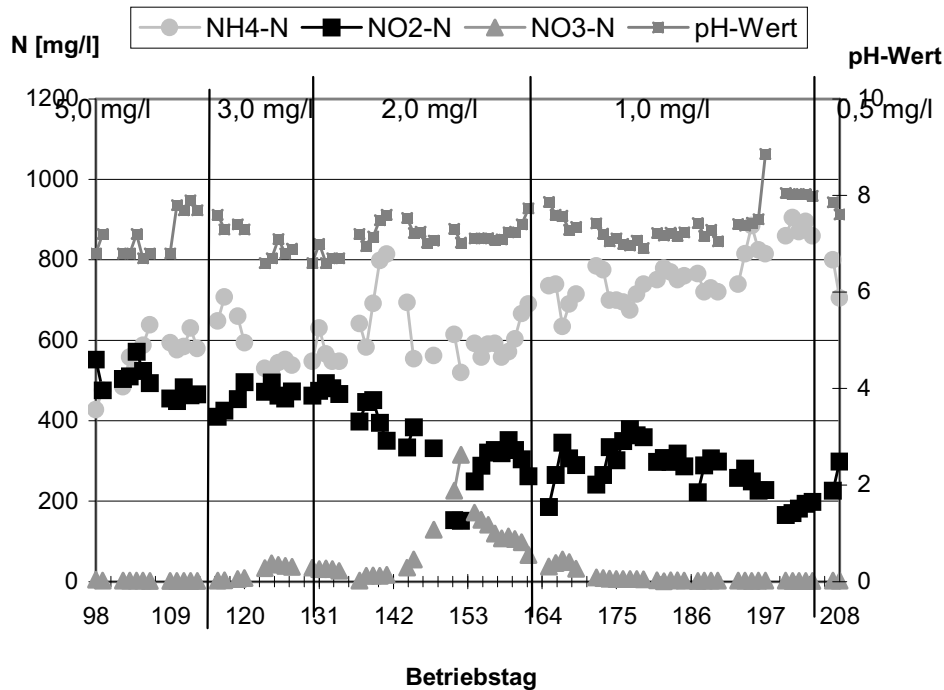


Abbildung 26: Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Stickstoffumsetzungen im Reaktor

Trotz der direkt erkennbaren niedrigeren Umsatz- (und damit auch Wachstums-) rate wurden die Ammoniumoxidierer jedoch auch bei der niedrigsten O_2 -Konzentration trotz der gleichbleibend hohen Verdünnungsrate (1,3 Tage Aufenthaltszeit) nicht aus dem System ausgewaschen, die minimal erforderliche Aufenthaltszeit war somit noch nicht unterschritten.

Auch Nitrat wurde nicht in meßbarem Umfang gebildet. Der in Abbildung 26 erkennbare Nitrat-Peak um den 150. Betriebstag ist auf Biomassewachstum an den Reaktorwänden zurückzuführen und verschwand, nachdem die Glaswand des Reaktors regelmäßig gereinigt wurde.

In den verschiedenen Betriebsphasen wurden jeweils die tatsächlichen Umsatzraten (bezogen auf das Reaktorvolumen) als Raumabbauleistung bestimmt. Die Mittelwerte für jede Betriebsphase sind in Abbildung 27 aufgetragen.

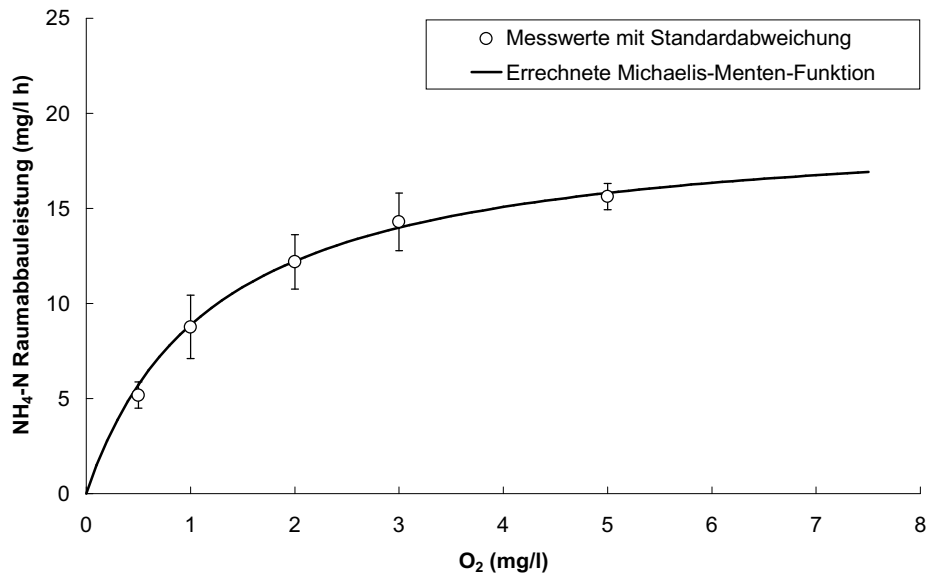


Abbildung 27: Einfluss der O₂-Konzentration auf die Raumabbauleistung

Der verhältnismäßig größte Unterschied ergibt sich zwischen den Konzentrationen von 2,0 und 1,0 mg /l O₂. Bei 0,5 mg/l schließlich wurden nur noch ca. 30 % der im Versuch ermittelten maximalen Raumabbauleistung erreicht.

3.2.1.3 Einfluss der Säurekapazität

Nach Ende der Einfahrphase und vor Variation der Sauerstoffkonzentration wurden für kurze Zeit Versuche zur Rolle der Säurekapazität durchgeführt. Anlaß war der niedrige, aber stabile pH-Wert im leicht sauren bis neutralen Bereich, der sich im Reaktor einstellte. Es wurde vermutet, dass die Ammoniumoxidation vor allem durch die begrenzte Säurekapazität des Filtratwassers im Verhältnis zur hohen Ammoniumkonzentration limitierend für die Nitritation war.

Dazu wurde der Zulauf des Reaktors mit Natriumhydrogenkarbonat versetzt, so dass das molare Verhältnis von NH₄-N zu HCO₃⁻ 1:2 betrug. Tatsächlich wurde anschließend die zulaufende Ammoniumkonzentration vollständig zu Nitrit umgesetzt.

Limitierend für die Menge oxidierbaren Ammoniums in dem eingesetzten Durchflußreaktor war somit die Säurekapazität.

3.2.2 Einflussfaktor Temperatur

3.2.2.1 Die Inbetriebnahmephase

Alle Reaktoren wurden mit dem gleichen Belebtschlamm aus der KA Hannover-Herrenhausen befüllt. Der Zulauf fand vom ersten Tag an mit unverdünntem Filtratwasser

aus der KA Gümmerwald statt. Die Entwicklung der Stickstoffkomponenten wird in Abbildung 28 dargestellt.

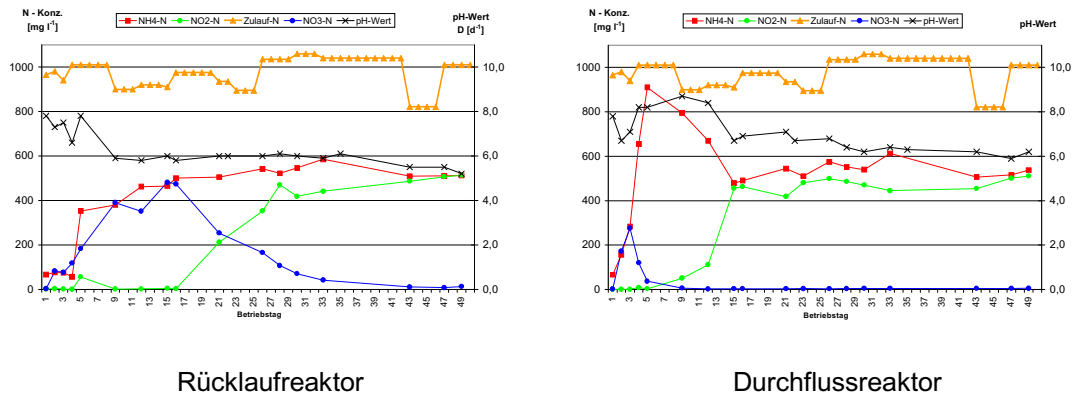


Abbildung 28: Entwicklung der Stickstoffkonzentration und des pH-Wertes in den ersten 50 Tagen, 30 °C und D ca. 0,5 1/d

Zu Beginn lagen alle Stickstoffwerte nur in geringen Mengen vor, erst nach einigen Tagen Zulauf erhöhte sich die Ammonium- und Nitratkonzentration im Reaktor, gleichzeitig fiel der pH-Wert von 7 - 8 (welcher dem des Zulaufs entspricht), auf 6,0. Eine Nitritanreicherung war in den ersten zwei Wochen nicht erkennbar, der hohe Nitratgehalt deutet auf eine vollständige Nitrifikation hin.

Im Durchflussreaktor (Abbildung 28, rechts) blieb die Nitratbildung auf die ersten 10 Tage beschränkt, ein fließender Übergang zur Nitritanreicherung war kaum erkennbar. Bei Betrachtung des Reaktors mit Biomasserückhalt (Abbildung 28, links) ergibt sich dagegen ein völlig anderes Bild: Die Nitratbildung war viel länger zu beobachten, ihr Maximum trat erst am 16. Betriebstag auf. Gleichzeitig war ein allmählicher Übergang zur Nitritanreicherung zu beobachten.

Ab spätestens dem 50. Betriebstag hatte sich ein *Steady State* in allen Reaktoren ausgebildet. Das Ammonium- zu Nitritverhältnis betrug 1:1, Nitratbildung fand nur noch in Spuren statt.

In der folgenden Tabelle Tabelle 21 wird die Entwicklung der Biomassekonzentration in den ersten 50 Betriebstagen in allen vier Reaktoren wiedergegeben. Man erkennt eine deutliche Abnahme der Trockensubstanz, wobei der Biomasseverlust in den beiden Durchflussreaktoren stärker ausgeprägt war, aufgrund von Auschwemmeffekten. In den Reaktoren mit Biomasserückhalt verläuft die Abnahme der Bakterienkonzentration dagegen zeitverzögert ab. Es kommt also in der Anlaufphase der Reaktoren zu einer unterschiedlichen Schlammbelastung durch die gleiche Zulaufkonzentration. Hierin könnte eine Erklärung für die länger andauernde Nitratbildung in den Rücklaufreaktoren zu sehen sein.

Tabelle 21: Entwicklung der Trockensubstanz in der Anlaufphase der Reaktoren

Betriebstag	Rücklauf 1	Rücklauf 2	Durchfluss 1	Durchfluss 2
	TS g/l	TS g/l	TS g/l	TS g/l
1	4,3	4,3	4,3	4,3
34	1,02	1,84	0,4	0,28
41	-	-	0,3	0,19
49	0,73	1,21	0,4	0,21

3.2.2.2 Einfluss der Temperatur

Reaktoren ohne Biomasserückhalt (Durchflussreaktor)

In Abbildung 29 ist die Verdünnungsrate dargestellt, die bei der entsprechenden Temperatur maximal möglich war, ohne die Biomasse auszuwaschen. Aus den Bedingungen des Fließgleichgewichts im Durchflussreaktor ergibt sich, dass die Biomasse bei der größtmöglichen Verdünnungsrate auch ihr maximales Wachstum μ_{\max} erreicht. Beide Zahlenwerte sind also in diesem Fall identisch. Die ermittelten Daten zeigen eine lineare Abhängigkeit der Wachstumsrate von der Betriebstemperatur. Die bei 15 °C ermittelte Wachstumsrate von 0,25 1/d entspricht dabei einer Verdopplungszeit von ca. 2,8 Tagen. Mit jeder dargestellten Erhöhung der Temperatur um 5 °C steigt auch die Wachstumsrate um ca. 0,4 1/d an. Bei 30 °C erreicht sie einen Wert von 1,54 1/d, dies entspricht einer Reduzierung der Verdopplungszeit auf etwa 11 Stunden.

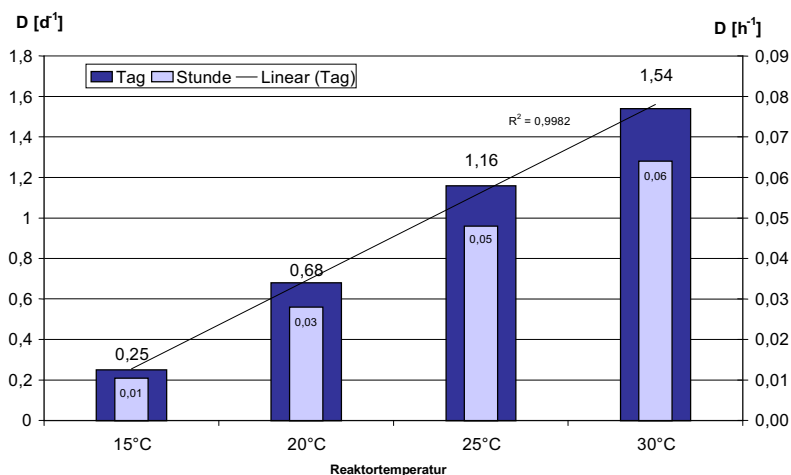


Abbildung 29: Maximale Verdünnungsrate (= maximale Wachstumsrate der Biomasse) in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur

In Tabelle Tabelle 22 wird die durchschnittliche Biomasseproduktion in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Produktionsrate nimmt mit steigender Temperatur zu, sie ist für den TS-Bezug am höchsten, gefolgt vom oTS-Gehalt. Umgerechnet auf die Proteinkonzentration fällt sie am geringsten aus.

Tabelle 22: Durchschnittliche Biomasseproduktion in Abhängigkeit von der Temperatur

	Temperatur °C	Biomasseproduktion		
		mg TS/l h	mg oTS/l h	mg Protein/l h
Reaktor 1	15	1,7	0,9	0,3
	20	4,0	2,8	0,8
Reaktor 2	25	16,4	13,2	2,2
	30	24,2	16,6	3,7

Die Abbildung 30 stellt die bei unterschiedlichen Temperaturen erzielten Stoffumsätze dar. Eine höhere Reaktortemperatur äußerte sich in einer Steigerung der Umsatzrate. Während diese zwischen 15 und 20 °C bzw. 25 und 30 °C deutlicher ausgeprägt war, bewirkte der Schritt von 20 auf 25 °C nur eine minimale Steigerung. Eine direkte Abhängigkeit konnte nicht festgestellt werden. Um Fehler durch die Art der Biomassebestimmung auszuklammern, wurde deshalb auch die Raumabbauleistung berechnet und dargestellt. Zwischen 20 und 30 °C zeigte sich eine lineare Zunahme der Raumabbauleistung. Eine Erhöhung der Temperatur um 5 °C ging mit einer Steigerung

der Raumabbauleistung um 8 mg NH₄-N/l h einher. Die Steigerung von 15 auf 20 °C fiel dagegen nur halb so groß aus.

Eine nennenswerte Nitratbildung während der einzelnen Versuchsphasen konnte nicht festgestellt werden.

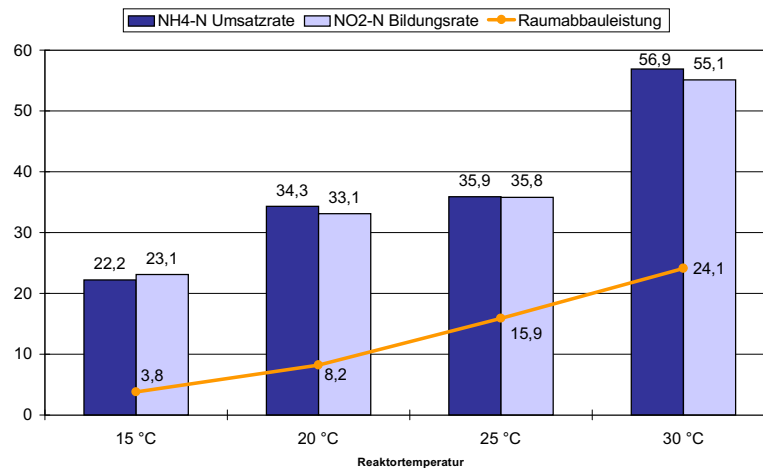


Abbildung 30: Ammoniumumsatzrate, Nitritbildungsrate und Raumabbauleistung der Biomasse in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur, Durchflussreaktor

Reaktoren mit Biomasserückhalt (Rücklaufreaktor)

Bei Betrachtung des gleichen Sachverhaltes für die Reaktoren mit Biomasserückhalt (Abbildung 31) scheint die Umsatzrate zwar zwischen 15 und 20 °C anzusteigen, zeigte aber im weiteren Vergleich bis 30 °C keine nennenswerte Veränderung mehr. Auch in diesem Fall erfolgte daher zusätzlich eine Berechnung und Angabe der Raumabbauleistung. Die Unterschiede zwischen den Temperaturbereichen fallen sofort ins Auge, eine Erhöhung der Temperatur von 15 auf 20 °C resultierte in einer 3 mal höheren Raumabbauleistung. Für den Anstieg von 25 auf 30 °C war eine Verdopplung feststellbar. Der Vergleich der Werte von 20 und 25 °C zeigt die bei 25 °C niedrigere Umsatzleistung noch deutlicher auf, als es unter Einbezug der TS-Konzentration zu erkennen war.

Auch hier konnte eine nennenswerte Nitratbildung während der einzelnen Versuchsphasen nicht festgestellt werden.

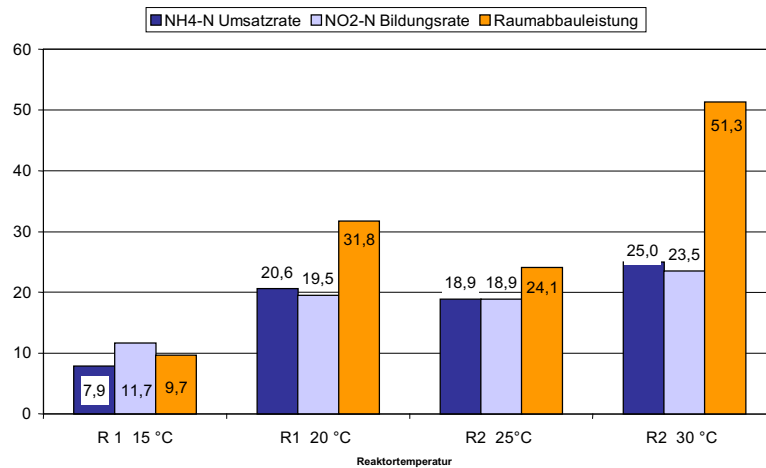


Abbildung 31: Ammoniumumsatzrate, Nitritbildungsrate und Raumabbauleistung der Biomasse in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur, Rücklaufreaktor

3.2.2.3 Einfluss der N-Zulaufkonzentration

Im Anschluss an die Temperaturversuche wurde die Entwicklung der Reaktoren bei Einsatz von verdünntem Filtratwasser beobachtet. Hierzu wurde der Zulauf aus Gümmerwalder Filtratwasser 1:4 bzw. 1:10 mit Leitungswasser verdünnt.

Im folgenden werden die Ergebnisse aus den Versuchen mit Biomasserückhalt dargestellt.

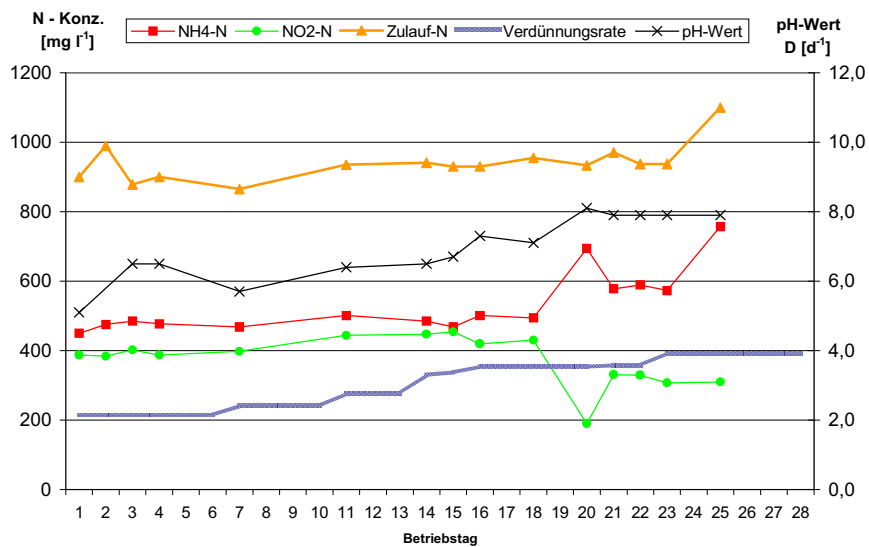


Abbildung 32: N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser unverdünnt

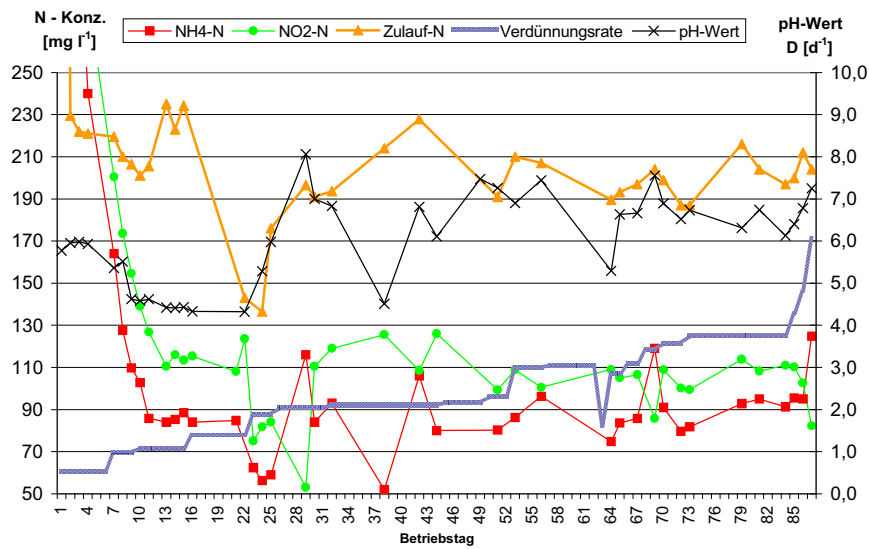


Abbildung 33: N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser verdünnt 1:4

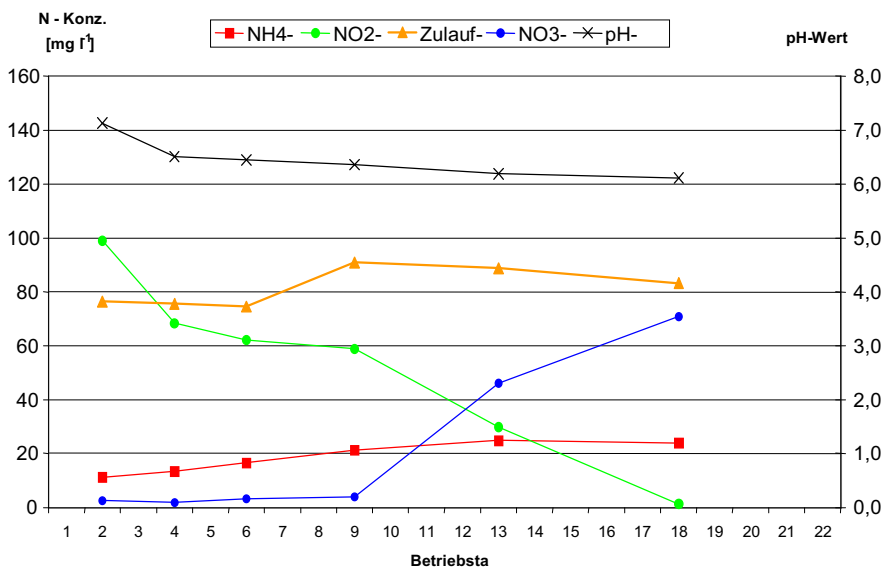


Abbildung 34: N-Umsetzungen im Rücklaufreaktor bei 30 °C, Filtratwasser verdünnt 1:10

Die Verdünnung des Gümmerwalder Filtratwassers mit Leitungswasser auf ein Verhältnis von 1:4 reichte nicht aus, um die obere Hemmgrenze der Nitratation zu unterschreiten. Erst bei einem Verhältnis von 1:10 stellten sich Konzentrationen ein, eine ungehemmte Nitrifikation zuließen. Einige Tage nach Umstellung des Zulaufs setzte tatsächlich eine erste Nitratbildung in den Reaktoren ein (Abbildung 34). Bei Abbruch der Beprobung war

keine nennenswerte Nitritanreicherung mehr feststellbar, die Oxidation zum Nitrat war also nicht mehr gehemmt.

3.2.2.4 Vergleich der Reaktoren mit und ohne Biomasserückhalt

In Abbildung 35 und Abbildung 36 findet eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Sauerstoffzehrungsmessungen statt. Neben der maximalen O_2 -Verbrauchsrate ist auch die entsprechend umgesetzte Ammoniakmenge angegeben. Sie lässt sich aus der Reaktionsgleichung der Nitritation errechnen. Für den Umsatz eines mg NH_3 werden dannach 3,22 mg O_2 benötigt.

In den Abbildungen sind solche Versuche zusammengefasst, die zeitgleich stattfanden. Die Schlämme waren somit den selben Bedingungen ausgesetzt, und die Ergebnisse können direkt verglichen werden.

Die Abbildungen zeigen, dass die maximale Umsatzrate bei höheren Temperaturen zunahm. Die Umsatzraten der Reaktoren mit Biomasserückhalt lagen dabei in allen Fällen über den für die Durchflussreaktoren ermittelten Größen.

Die Differenz ist bei den Durchflussreaktoren stärker ausgeprägt, so steigt sie zwischen 15 und 25 °C bzw. 20 und 30 °C jeweils um den Faktor 1,6. Die Steigerung bei den Reaktoren mit Biomasserückhalt liegt mit 1,4 bzw. 1,1 darunter.

Da die maximale Ammoniakumsatzrate direkt mit der Menge an verbrauchtem Sauerstoff korreliert, ergeben sich bei ihr die selben Beziehungen.

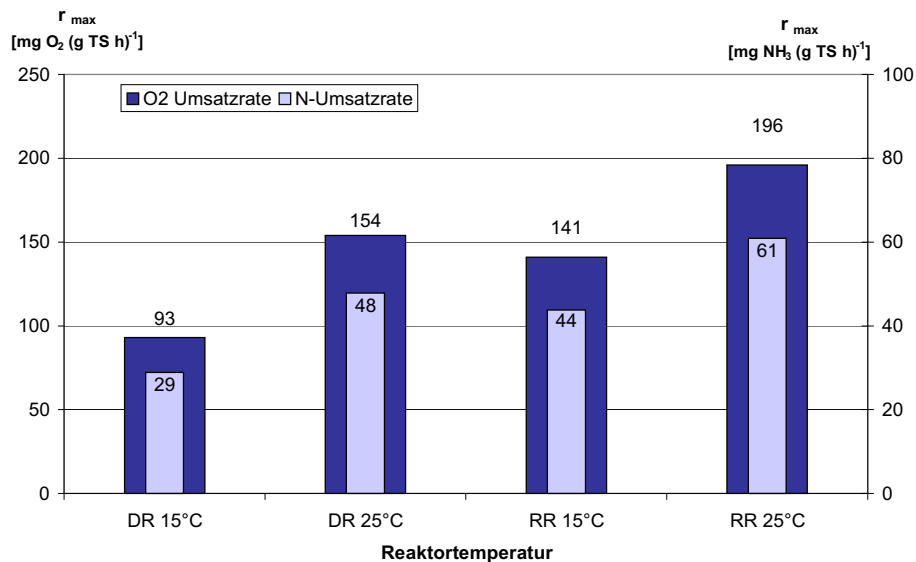


Abbildung 35: Maximale Sauerstoffverbrauchsrate und entsprechender Ammoniakumsatz bei 15 - 30 °C, Durchflussreaktoren

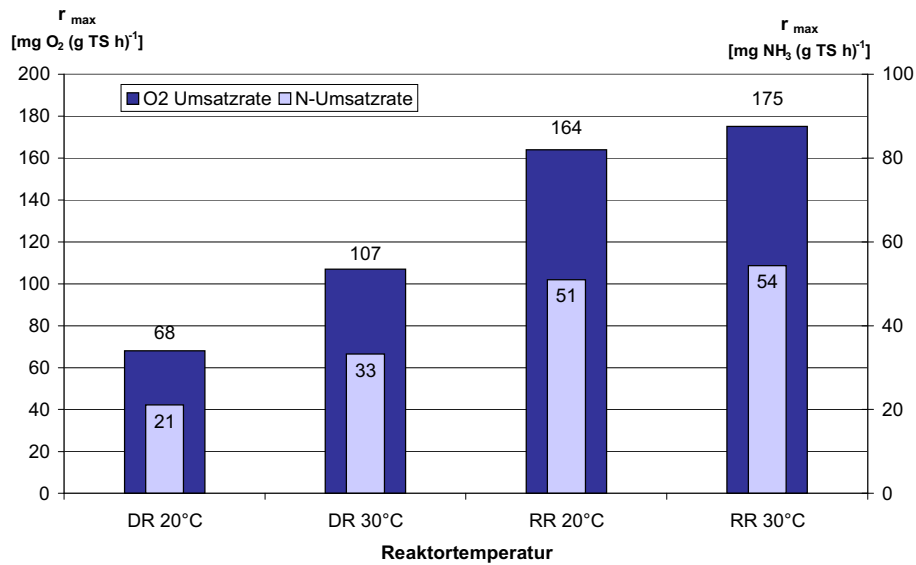


Abbildung 36: Maximale Sauerstoffverbrauchsrate und entsprechender Ammoniakumsatz bei 15 - 30 °C, Rücklaufreaktoren

Trotz der leicht abweichenden Ergebnisse zwischen Durchfluss- und Rücklaufreaktoren liegen die Messwerte dennoch in jeweils ähnlicher Größenordnung, wenn sie auf die TS-Konzentration bezogen werden. Die durchgängig etwas niedrigeren Messwerte für die Rücklaufreaktoren sind darauf zurückzuführen, dass neben der aktiven Biomasse natürlich auch die inerten, biologisch inaktiven TS-Bestandteile im Reaktor zurückgehalten und nicht ausgewaschen werden. Sie akkumulieren daher im Reaktor und sorgen für eine rechnerisch geringere spezifische Aktivität bezogen auf die Gesamt-TS.

3.2.3 Diskussion und Schlussfolgerungen

Es konnte gezeigt werden, dass eine reine Nitritation (Oxidation des Ammoniums zu Nitrit) von Filtratwässern aus der Schlammbehandlung in verschiedenen Varianten betriebsstabil und zuverlässig möglich ist.

Bezogen auf die Qualität dieser Abwässer stellt die Säurekapazität (in Form von pufferndem HCO_3^- als Gegenion zu NH_4^+) das limitierende Substrat dar. Auf Grund des durch anaeroben Abbau organischer Substanz (Primär- und Überschussschlamm im Faulbehälter) gegebenen, äquimolaren Verhältnisses von $\text{NH}_4\text{-N}$ und HCO_3^- ist eine Ablaufqualität von 50 % $\text{NH}_4\text{-N}$ und 50 % $\text{NO}_2\text{-N}$ ohne regelungstechnische Eingriffe möglich. Eine pH-Kontrolle ist daher nicht erforderlich, sofern keine weiteren Verfahrensschritte das bestehende Ladungsgleichgewicht von NH_4^+ und HCO_3^- stören. Dies ist bei technisch aktuellen Verfahren wie der Schlammmentwässerung über Polymerkonditionierung mit anschließender Pressung oder Zentrifugation der Fall.

Ein solcher Reaktor kann daher auch als Vorstufe für eine nachgeschaltete anaerobe Ammoniumoxidation eingesetzt werden.

Für die einstufige Deammonifikation ist hingegen entscheidend, die Nitrifikation im Biofilm und nicht in der suspendierten Biomasse stattfinden zu lassen. Die hydraulische Aufenthaltszeit eines moving-bed-Reaktors ist daher so zu bemessen, dass sie die den Kehrwert der maximalen Wachstumsrate aerober Ammoniumoxidierer unterschreitet, um ein Auswaschen suspendierter Organismen sicherzustellen (s. dazu v.a. Kap. 3.4).

Ausschwemmreaktoren ohne Biomasserückhalt, wie sie hier überwiegend eingesetzt wurden, entsprechen in der kinetischen Betrachtung einem Chemostaten, d.h. es findet suspendiertes, durch das limitierende Substrat (hier: Säurekapazität) kontrolliertes Biomassewachstum statt, sofern die kritische Verdünnungsrate nicht überschritten wird. Diese Überschreitung der kritischen Verdünnungsrate ist jedoch Voraussetzung für das gewollte Auswaschen der suspendierten Biomasse bei der Deammonifikation im Biofilm.

Kritisch für den Deammonifikationsprozess ist daher die maximale Wachstumsrate aerober Ammoniumoxidierer unter den Bedingungen im Reaktor. Aus den Versuchen ließen sich dazu folgende Erkenntnisse gewinnen:

- Es besteht ein Selektionsdruck auf Organismen mit hoher Wachstumsrate (durch die kurze Aufenthaltszeit ohne Biomasserückführung) und geringer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Affinität. Dies ist das genaue Gegenteil der Verhältnisse in belebtem Schlamm kommunaler Kläranlagen (hohe Substrataffinität, geringe Wachstumsrate).
- Da das Substrat $\text{NH}_4\text{-N}$ und das Substrat O_2 in stöchiometrisch konstantem Verhältnis umgesetzt werden, ist dem entsprechend auch die O_2 -Affinität der aeroben Ammoniumoxidierer in Durchflussreaktoren niedriger, als für kommunale Abwasserbehandlung angenommen. Dennoch ist die O_2 -Affinität noch hoch genug (K_{O_2} zwischen 0,5 und 1,0 mg/l), um auch bei niedrigen O_2 -Konzentrationen noch suspendiertes Wachstum zu ermöglichen.
- Die maximale hydraulische Aufenthaltszeit, die noch ein suspendiertes Biomassewachstum ermöglicht, ist vor allem temperaturabhängig. Die ermittelten Temperaturfaktoren entsprechen im wesentlichen den bekannten Literaturwerten. Für den begrenzten Bereich zwischen 15 und 30 °C besteht praktisch ein linearer Zusammenhang zwischen Temperatur und Wachstumsrate.
- Aus den im Versuch ermittelten Werten lassen sich hydraulische Aufenthaltszeiten abschätzen, die mindestens unterschritten werden müssen, um ein Wachstum suspendierter Biomasse nach dem Chemostat-Prinzip zu verhindern. Für eine Reaktortemperatur von 30 °C und einer O_2 -Konzentration von 0,5 mg/l darf die Aufenthaltszeit maximal 30 Stunden betragen; bei gleicher Temperatur, aber 5,0 mg/l O_2 liegt sie bei maximal 16 Stunden, d.h. deutlich unter einem Tag.

3.3 Teilreaktion Anaerobe Ammoniumoxidation

3.3.1 Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer im SBR mit Filtratwasser als Substrat

Die Wachstumsrate von anaeroben Ammoniumoxidierern wurde in einem Sequencing Batch Reaktor gemäß 3.1 bestimmt. Regelmäßig wurde die N-Eliminationsrate im Reaktor anhand der simultanen Abnahme von $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ ermittelt. Aus der Zunahme der Eliminationsrate, die einen zwar langsam ansteigenden, aber exponentiellen Verlauf zeigte, kann auf grafischem Weg direkt die Wachstumsrate ermittelt werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden in Abbildung 37 in halblogarithmischer Auftragung entspricht dabei der Zunahme der Eliminationsrate und damit der Wachstumsrate der Organismen.

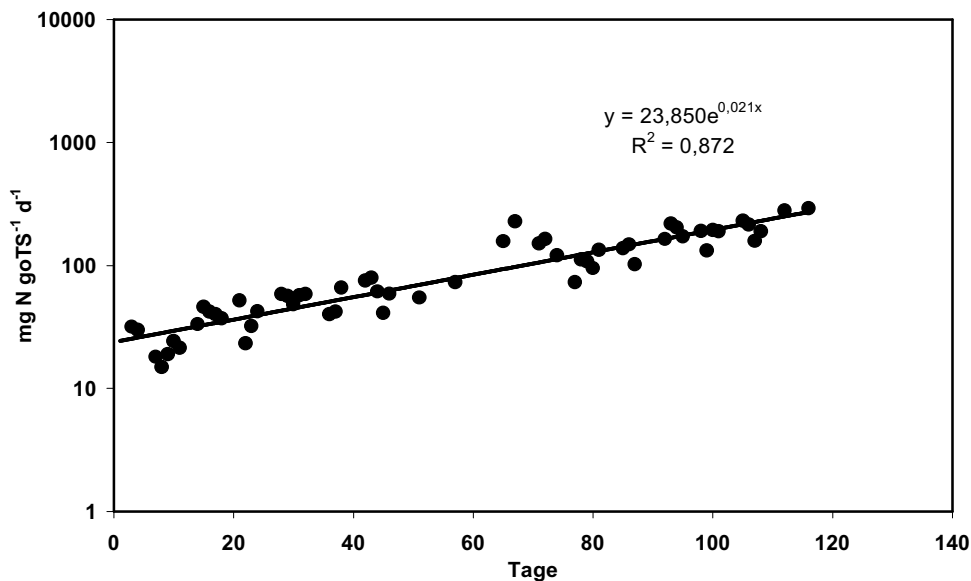


Abbildung 37: Autotrophe N-Elimination pro Tag zur Ermittlung der Wachstumsrate anaerober Ammoniumoxidierer im SBR mit Filtratwasser als Substrat

Durch das geringe Volumen des Reaktors von 10 Litern fielen allerdings die Biomasseverluste durch die Probenahmen schon so stark ins Gewicht, dass in Bezug auf absolute Werte keine Zunahme der Biomassekonzentration über vier Monate zu verzeichnen war. Der Bezug der Eliminationsrate musste daher auf die jeweils im Reaktor gemessene Biomassekonzentration erfolgen.

Dieses Vorgehen ist jedoch auch möglich, da lediglich die Differenz zwischen zwei Werten in Abhängigkeit der Zeit maßgeblich ist.

Im vorliegenden Fall wurde bei einer Reaktortemperatur von 28 °C eine spezifische Wachstumsrate von 0,021 1/d ermittelt. Obwohl also eindeutig eine Zunahme der anaerob Ammonium oxidierenden Biomasse gemessen werden konnte, erfolgte das Wachstum dieser Organismen nur ausgesprochen langsam.

3.3.2 De novo-Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer

3.3.2.1 Stickstoffverbindungen im Zu- und Ablauf der SBRs

Zu den täglichen Untersuchungen gehörte die Messung der Stickstoffparameter im Zulauf ($\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$) und Ablauf ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$). Anhand dieser Konzentrationen ließen sich die Stickstoffumsetzungen im Reaktor ermitteln.

Zu- und Ablaufkonzentrationen des SBR 1

Die drei folgenden Abbildungen zeigen die Ammonium-, Nitrit- und Nitratfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 1, der mit bereits deammonifizierender Biomasse der STK-Anlage in Mechnernich beimpft worden war.

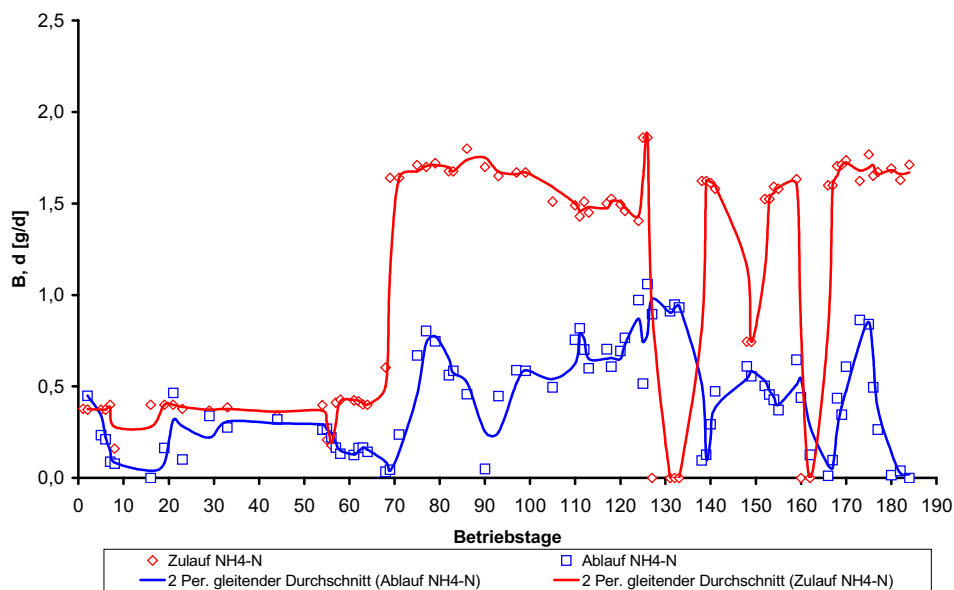


Abbildung 38: Ammoniumfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 1

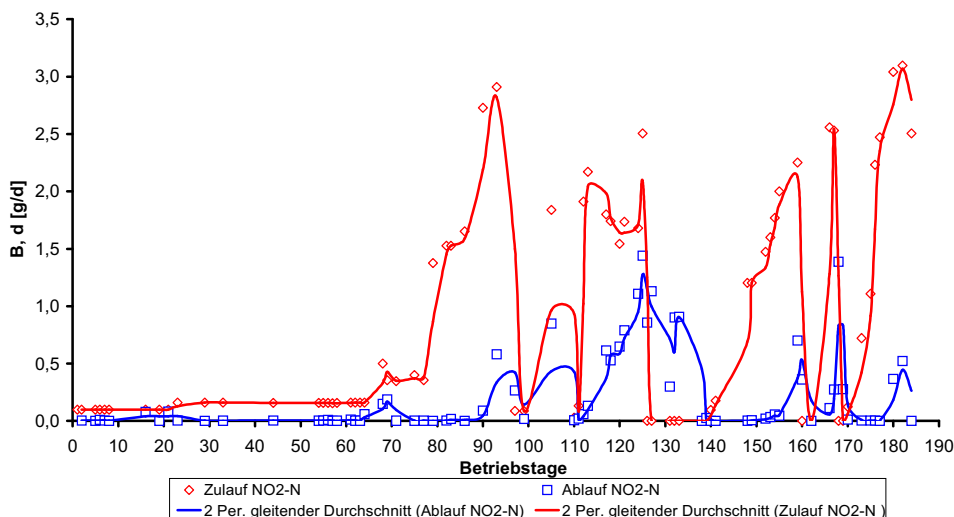


Abbildung 39: Nitritfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 1

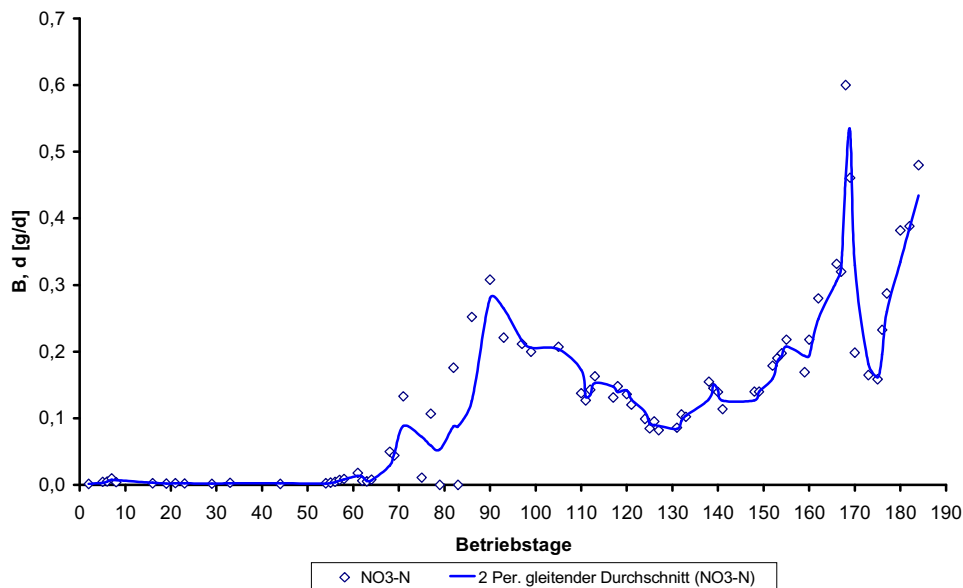


Abbildung 40: Nitratfrachten im Ablauf von SBR 1

Der SBR 1 war mit 1,5 kg Mechernich-Schlamm gefüllt, der bereits vor dem Einsetzen die Fähigkeit hatte, zu deammonifizieren. Unter rein anoxischen Bedingungen sollte die Biomasse nun im Reaktor angereichert werden und schließlich Ammonium und Nitrit zu elementarem Stickstoff umwandeln.

Vom 1. - 68. Betriebstag wurde der Reaktor mit verdünntem Schlammwasser aus Gümmerwald (Zulaufkonzentration ca. 200 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$) beschickt. Der Abbau betrug in diesem ersten Abschnitt durchschnittlich 0,129 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ und 0,122 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$. Ab etwa dem 60. Betriebstag wurde die $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration leicht erhöht. Dies wirkte sich sofort auf den Ammoniumabbau aus, so dass der Abbau auf 0,237 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ stieg.

Ab dem 68. Betriebstag wurde der Reaktor mit unverdünntem Schlammwasser (Zulaufkonzentration ca. 800 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$) betrieben. Die Zulauffrachten lagen nun bei durchschnittlich 1,6 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$. Trotz sehr hoher Nitritzulauffrachten von 1,5-2,0 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$ konnte im Ablauf keine Restkonzentration an Nitrit mehr gemessen werden.

Aufgrund einer falsch dosierten Menge an NaNO_2 , erfolgte am 93. Betriebstag eine Akkumulation von Nitrit auf 290 mg/l. In Folge dessen wurde der Nitritzulauf für zwei Betriebstage ausgeschaltet. Innerhalb dieser zwei Tage sank die Nitritkonzentration auf 9,46 mg/l. Es fand jedoch trotz Anstieg der Nitritkonzentration ein Abbau von 2,33 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$ statt. Der Ammoniumabbau lag bei 1,2 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$.

Am 105. Betriebstag kam es zu einer erneuten Nitritakkumulation von 424,5 mg/l, was sich auch durch den Anstieg der Ablaufkonzentration des Ammoniums bemerkbar machte, so dass der Nitritzulauf erneut unterbrochen wurde. Hier schien sich eine hohe

Nitritkonzentration tatsächlich hemmend auf die Anammoxaktivität auszuwirken. Nach zwei Betriebstagen konnte die Beschickung jedoch wieder erfolgen.

Am 117. Betriebstag waren im Ablauf unverhältnismäßig hohe Konzentrationen an Nitrit von 307 mg/l und an Ammonium von 352 mg/l gemessen worden. Es war zu befürchten, dass es nun vielleicht zu einer Hemmung durch zu hohe NO_2 -Konzentrationen kommen könnte. Jedoch konnte eine Anammoxaktivität erkannt werden, die einen Abbau von 0,8 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ und 1,19 g $\text{NO}_2\text{-N}$ ermöglichte. Der Reaktor wurde somit weiterbeschickt.

Am 125. Betriebstag lag die $\text{NO}_2\text{-N}$ -Ablaufkonzentration bei 720 mg/l. Bei einem Zulauf von 1252,5 mg/l bedeutet dies einen Abbau von 1,065 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$. Der Ammoniumzulauf lag am 125. Betriebstag bei 330 mg/l und der Ablaufwert bei 258 mg/l. Es lag ein Abbau von 0,144 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ vor. Eine Hemmung durch Nitrit konnte hier ebenfalls nicht erwiesen werden. Um einen eventuellen irreversiblen Schaden auszuweichen, wurde der Nitritzulauf jedoch abgestellt. Erst am 138. Betriebstag wurde ein Nitritgehalt von 0 mg/l gemessen und die Nitritkonzentration wurde nun in geringeren Konzentrationen wieder zudosiert. Dies führte aber wieder zu Nitritablaufwerten von 0 mg/l, so dass das Ammonium nur so weit wie möglich abgebaut wurde. Beim Ammonium konnten in diesem Zeitraum erneut Ablauffrachten von bis zu 1 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ und 1,5 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$ erreicht werden.

Aufgrund falscher Zudosierung kam es am 162. Betriebstag zu einem erhöhten Nitritwert, welcher aber innerhalb von zwei Betriebstagen wieder abgebaut worden war.

Ab dem 168. Betriebstag fand der Zyklus alle sechs Stunden statt, die hydraulische Belastung wurde somit verdoppelt. Der Zulauf des Schlammwasser wurde auf 400 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ gesetzt. Aufgrund der vier Zyklusphasen, konnten mehr Frachten umgesetzt werden. Wie aus der Nitritablauflinie ersichtlich ist, liegt die Ablaufkonzentration zumeist bei 0 mg/l, so dass die maximale Abbaufracht erneut nicht erreicht wurde.

Ab dem 180. Betriebstag lagen die maximalen Abbaufrachten von Nitrit bei 2,677 g/d und von Ammonium bei 1,677 g/d.

Die Reaktionsgleichung der anaeroben Ammoniumoxidation zeigt, dass beim Abbau der beiden Substrate Ammonium und Nitrit Nitrat gebildet wird. Es ist ersichtlich, dass die Nitratkonzentration bei fortlaufender Zeit in den Ablaufwerten immer weiter ansteigt.

Bis zum 60. Betriebstag fanden im Reaktor nur sehr geringe Produktionen von Nitrat statt. Einsetzend mit einer erhöhten Anammoxaktivität um den 60. Betriebstag, beginnt die Nitratproduktion anzusteigen. Vergleicht man den Ammonium- und Nitritabbau aus Abbildung 38 und Abbildung 39 mit der Nitratzunahme, erkennt man, dass sich die Nitratproduktion in Phasen bei guten Umsatzraten von den Substraten erhöht. Kommt es jedoch zu erhöhten Ablaufkonzentrationen von Ammonium und Nitrit, fällt auch die Nitratproduktion niedrig aus. Wie sich aus Abbildung 40 erkennen lässt, zeigt der Anstieg der Nitratkonzentration einen annähernd exponentiellen Verlauf, was ein Indiz dafür ist, dass sich die Biomasse im Reaktor ebenfalls dementsprechend vermehrt haben muss. Dies wird zudem durch die zunehmende Abbauproduktivität von Ammonium und Nitrit bestätigt.

Insgesamt war im SBR 1 von Anfang an eine Anammoxaktivität zu erkennen, welche sich insbesondere am vollständigen Abbau des Nitrits kennzeichnet.

Zu- und Ablaufkonzentrationen des SBR 2

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ammonium-, Nitrit- und Nitratfrachten im Zu- und Ablauf des SBR 2.

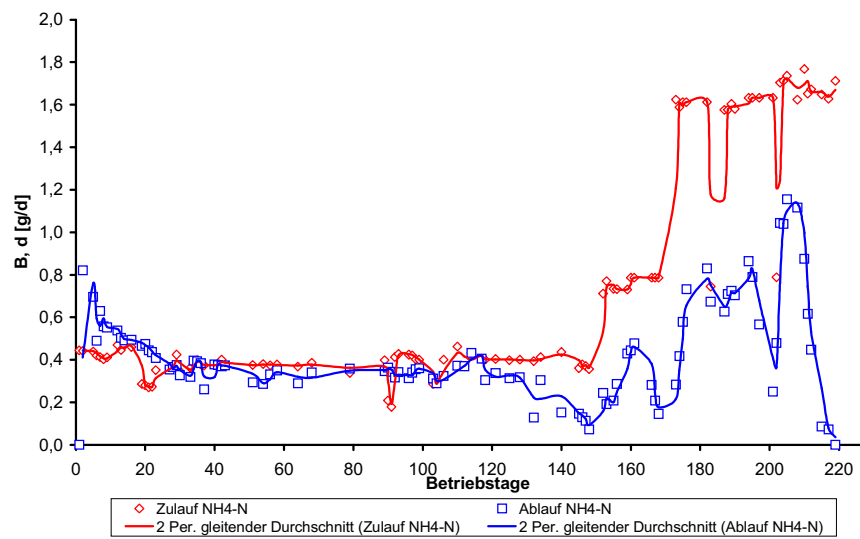


Abbildung 41: Ammoniumfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 2

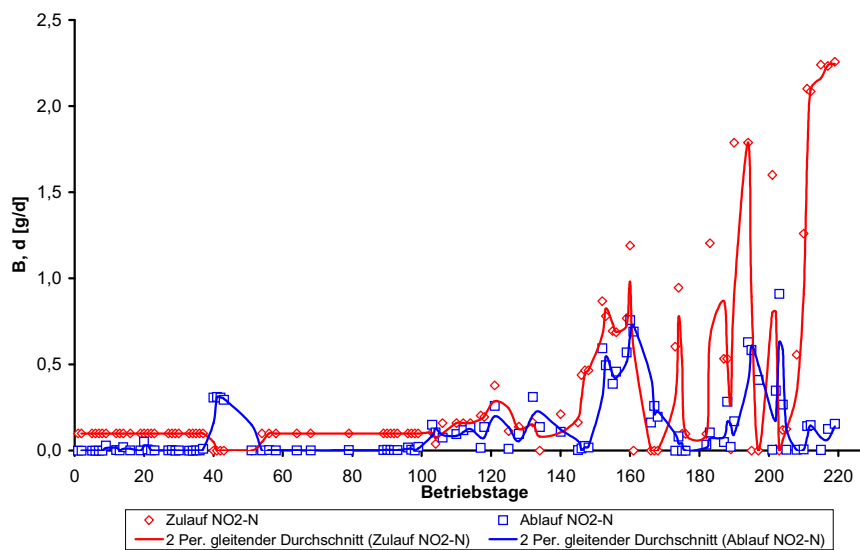


Abbildung 42: Nitritfrachten im Zu- und Ablauf von SBR 2

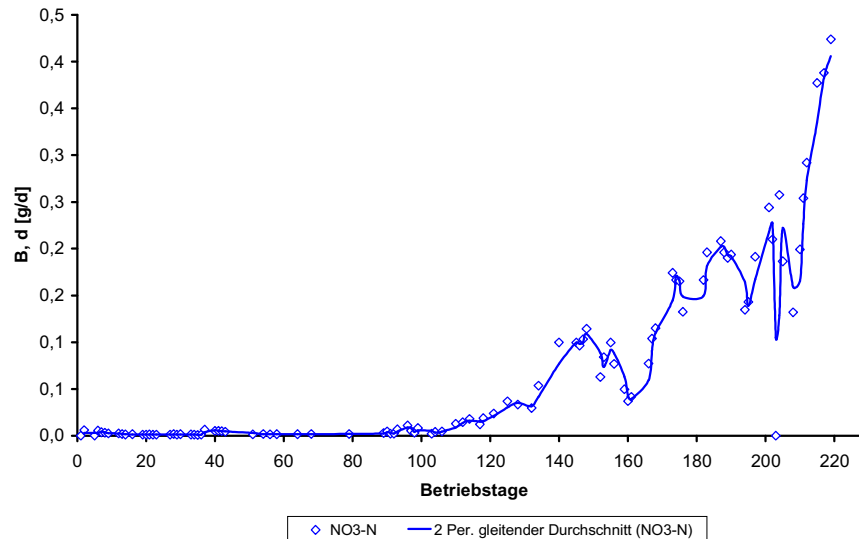


Abbildung 43: Nitratfracht im Ablauf von SBR 2

Im SBR 2 befand sich im Gegensatz zu SBR 1 keine Biomasse, die Anammoxaktivität vorzuweisen hatte. UASB-Pellets, die normalerweise unter anaeroben Bedingungen entstehen und Belebtschlamm aus der Kläranlage Hannover-Herrenhausen sollten zusammen unter anoxischen Bedingungen zu einer Biomasse heranwachsen, die zur anaeroben Ammoniumoxidation befähigt ist.

Vom 1. – 148. Betriebstag betrug die Zulaufammoniumkonzentration 200 mg/l. Diese lag bis zum 28. Betriebstag stets unter der Ablaufammoniumkonzentration (Abbildung 41). Das lag daran, dass über dem Belebtschlamm Nitrifizierer und über die Pellets heterotrophe Organismen in das System kamen. Dabei wurde der organische Anteil dieser nicht überlebensfähigen Biomasse als CSB freigesetzt. Der Stickstoffanteil fiel als Ammonium an.

Im Zeitraum vom 28. Betriebstag bis zum 117. Betriebstag lag die Ablaufkonzentration zumeist leicht unter der Zulaufkonzentration. Ein effektiver Abbau fand jedoch noch nicht statt. Vergleicht man die Ablauflinie des Ammoniums mit der Ablauflinie des Nitrits, erkennt man, dass das Nitrit jedoch immer vollständig am Zyklusende oder sogar noch davor verbraucht worden war. In Folge dessen konnte bei Nitritmangel auch kein Ammonium mehr umgesetzt werden. Höhere Konzentrationen an Nitrit hätten eventuell schneller zu dem gewünschten Abbau geführt.

Ab dem 106. Betriebstag wurde die Nitritkonzentration täglich leicht gesteigert, was sich sofort in der Linie des Ammoniumabbaus niederschlägt. Es konnten Abbaufrachten von 0,283 g $\text{NH}_4\text{-N/d}$ und 0,447 g $\text{NO}_2\text{-N/d}$ erreicht werden.

Am 150. Betriebstag fand eine Akkumulation von Nitrit statt, wobei die Nitritkonzentration bei 297 mg/l lag. Der Zulauf wurde über Nacht ausgeschaltet. In diesem Zeitraum wurden fast 50 mg/l abgebaut, so dass der Zulauf am nächsten Betriebstag wieder angeschaltet wurde. Die Ablaufkonzentrationen von Nitrit und Ammonium blieben im weiteren Verlauf

zunächst relativ konstant. Eine Anammoxaktivität war jedoch zu erkennen. Dabei wurden 0,15 g NH₄-N/d und 0,3 g NO₂-N/d abgebaut. Um die NO₂-N-Konzentration wieder zu senken, wurde der Zulauf für 8 Tage nun gänzlich ausgeschaltet.

Ab dem 168. Betriebstag erfolgte die Beschickung des Reaktors mit unverdünntem Schlammwasser. Um erneute Akkumulationen von Nitrit zu verhindern, wurde der Reaktor ab dem 173. Betriebstag erneut mit niedrigen Nitritkonzentrationen beschickt, welche im Ablauf nicht mehr messbar waren. Da nun aber zu wenig Nitrit zudosiert wurde, kam es zu einer Akkumulation von Ammonium, die aber sofort mit dem Zulauf höherer Nitritkonzentrationen endete. Es konnten hier unter guten Zulaufbedingungen durchschnittlich 0,8 bis zu 1,4 g NH₄-N/d und 1,2 bis zu 2,236 g NO₂-N/d abgebaut werden.

Ab dem 203. Betriebstag erfolgte eine Änderung vom zwölf Stunden-Zyklus auf einen sechs Stunden-Zyklus. Zudem erfolgte der Zulauf von Schlammwasser wieder verdünnt (400 mg NH₄-N/l). In der Anfangsphase wurde zu wenig Nitrit zudosiert, so dass eine Akkumulation von Ammonium erfolgte. Bei einer erneuten Steigerung der Nitritkonzentration konnten nun jedoch Ablaufkonzentrationen von 0 mg NH₄-N/l und 0 mg NO₂-N/l erreicht werden, so dass sich Abbaufrachten von 1,7 g NH₄-N/d und von 2,1 g NO₂-N/d ergaben.

Bis zum 120. Betriebstag konnte man die anaerobe Ammoniumoxidation im Reaktor nur erahnen. Jedoch zeigte sich auch wie beim SBR 1 bei einsetzender Anammoxaktivität ein Anstieg der Nitratproduktion (Abbildung 43). Dieser Anstieg hatte ebenfalls einen exponentiellen Verlauf, was wieder ein Anzeichen für das Wachstum der Biomasse war. Bekräftigt wird diese Aussage durch den deutlichen Abbau von Ammonium und Nitrit.

Insgesamt ist es in 219 Betriebstagen gelungen, im SBR 2 einen Schlamm anzuzüchten, der in der Lage ist, genauso hohe Frachten abzubauen, wie ein Schlamm (SBR 1), der schon diese Fähigkeit besaß.

3.3.2.2 Umsatzvergleich der N-Verbindungen in den SBRs

Die Reaktoren SBR 1 und SBR 2 wurden wöchentlich auf ihre aktuellen Umsatzraten untersucht. Über einen Zeitraum von 24 Stunden wurden jeweils am Anfang und Ende des Batchtages die ersten und letzten sechs Stunden untersucht.

Ermittlung der Umsatzraten im SBR 1

Die Umsatzraten der einzelnen Stickstoffverbindungen wurden für jeden Batchtag ermittelt und dann anschließend ins stöchiometrische Verhältnis gesetzt (Tabelle 23). Dieses machte die Bewertung mit dem bekannten Anammox-Verhältnis aus der Literatur möglich.

Tabelle 23: Umsatzraten der N-Verbindungen in SBR 1 (n.g. = nicht gemessen)

Betriebstag	Ammonium mg/l h	Nitrit mg/l h	Nitrat mg/l h	stöchiometrisches Verhältnis Ammonium: Nitrit: Nitrat
58	1	1,573	n.g.	1:1,573: n.g.
64	5,01	5,26	-0,269	1: 1,049: 0,05
113	4,69	5,195	-0,54	1: 1,108: 0,11
125	3,5	5,5	-0,275	1: 1,57: 0,078
134	3,042	3,729	-0,558	1: 1,226: 0,1834
141	3	4,805	-0,8	1: 1,601: 0,26
142	6,5	7,78	-1,4	1: 0,628: 0,22
148	26,6	34,5	n.g.	1: 1,29: n.g.
155	8	10,5	-1,175	1: 1,31: 0,147
162	4,16	5,9	2,45	1: 1,418: 0,53
168	3,6	7,16	-1,5	1: 1,98: 0,675
175	8,6	9,5	0,06	1: 1,09: 0,007
182	10,36	14,56	-3,075	1: 1,406: 0,297
Anammox- Verhältnis aus der Literatur	1	1,31 ± 0,06	0,22 ± 0,02	

Die folgenden Abbildungen zeigen graphisch den Verlauf der Umsatzraten des Ammoniums, Nitrits und Nitrats. Die Abbildungen zeigen jeweils die logarithmische Darstellung der Umsatzraten, aus der die Wachstumsraten der anaeroben Ammoniumoxidierer abgelesen werden können.

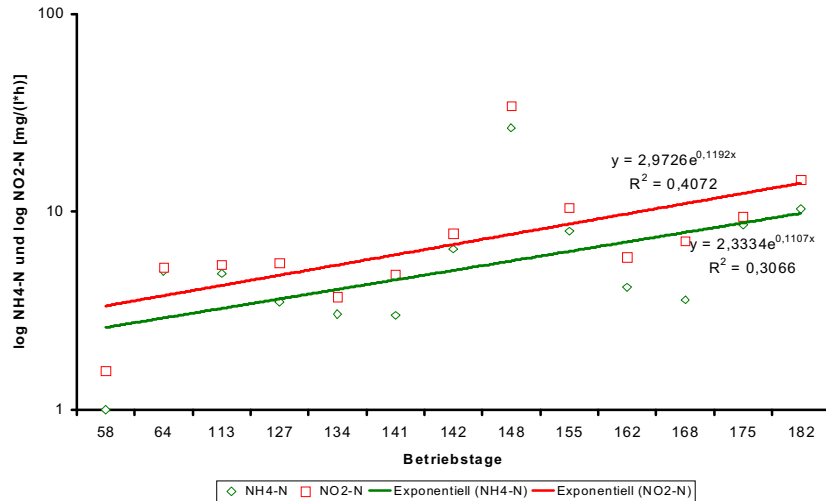


Abbildung 44: Ammonium- und Nitritumsatzraten, SBR 1

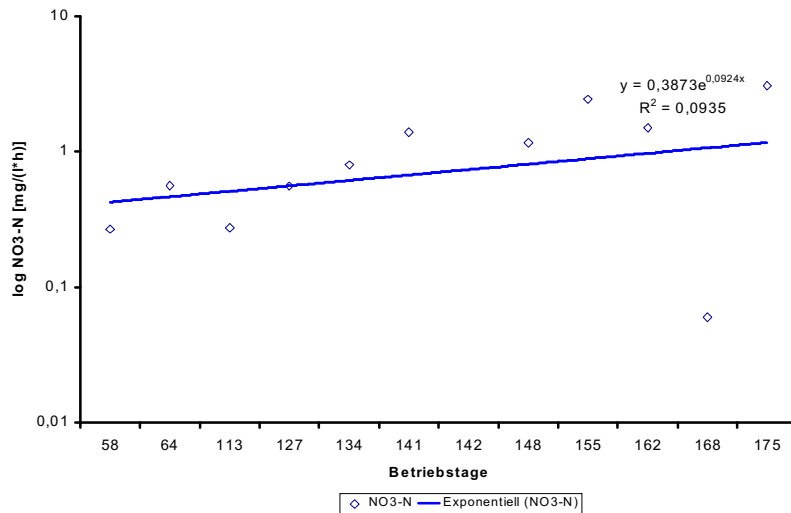


Abbildung 45: Nitratumsatzraten, SBR 1

Zum Tag der ersten Batchmessung war SBR 1 schon 58 Tage in Betrieb. An den stöchiometrischen Verhältnissen aus Tabelle 23 erkennt man, dass der Schlamm schon zu diesem Zeitpunkt die Fähigkeit besaß, Ammonium und Nitrit ungefähr im Verhältnis 1 : 1,31 abzubauen. Die Nitratproduktion war zu diesem Zeitpunkt in nur sehr kleinen Konzentrationen messbar. Erst ab dem 134. Betriebstag kann eine deutliche Nitratzunahme erkannt werden.

Aus den Abbildungen ist eine deutliche Steigerung des Stickstoffabbaus zu erkennen. Zudem erfolgt der Anstieg der Nitratproduktion exponentiell. Die Wachstumsrate ergibt sich zu 0,092 1/d.

Im SBR 1 lag am 125. Betriebstag eine Nitritkonzentration von 720 mg/l vor. Trotz dieser hohen Konzentrationen konnten Ammonium und Nitrit wie aus Tabelle 23 ersichtlich ist, abgebaut werden. Jedoch erfolgte nur eine sehr geringe Nitratproduktion.

Nachdem in der Einfahrphase der Kohlenstoff durch die absterbende Biomasse verbraucht wurde, war eine heterotrophe Denitrifikation kaum noch möglich. Nitrat konnte nicht mehr denitrifiziert werden. Das gebildete Nitrat konnte somit auf den Anammox-Prozess zurückgeführt werden. Es konnte in dem SBR 1 also nicht nur eine Umsetzung des Anammoxprozesses, sondern auch die Anreicherung von Biomasse erreicht werden.

Ermittlung der Umsatzraten im SBR 2

Die folgende Tabelle 24 zeigt die Umsatzraten der einzelnen Stickstoffverbindungen und das sich jeweilige ergebende stöchiometrische Verhältnis für jeden Batchtag im SBR 2.

Tabelle 24: Umsatzraten der N-Verbindungen in SBR 2 (n.g. = nicht gemessen)

Betriebstag	Ammonium mg/l h	Nitrit mg/l h	Nitrat mg/l h	stöchiometrisches Verhältnis Ammonium: Nitrit: Nitrat
93	1,66	0,93	n.g.	1:0,578: n.g.
99	0,32	1,04	0,02	1: 3,25: 0,05
148	2,08	1,78	0,9	1: 0,855: 0,43
162	1,62	1,06	0,096	1: 0,655: 0,059
169	3	4,28	0,28	1: 1,425: 0,09
176	5,5	6	1	1: 1,091: 0,18
177	6	3,91	0,1	1: 0,65: 0,018
183	6,4	5	n.g.	1: 0,54: n.g.
190	4,38	5,73	0,84	1: 1,31: 0,191
197	2,62	3,62	0,34	1: 1,38: 0,13
203	17,5	46,25	4	1: 16,3: 0,4
210	6	7,95	2	1: 1,325: 2,3
217	8,96	11,4	2,34	1: 1,44: 0,3
Anammox- Verhältnis aus der Literatur	1	1,31 ± 0,06	0,22 ± 0,02	

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Umsatzraten von Ammonium-, Nitrit- und Nitrat im SBR 2.

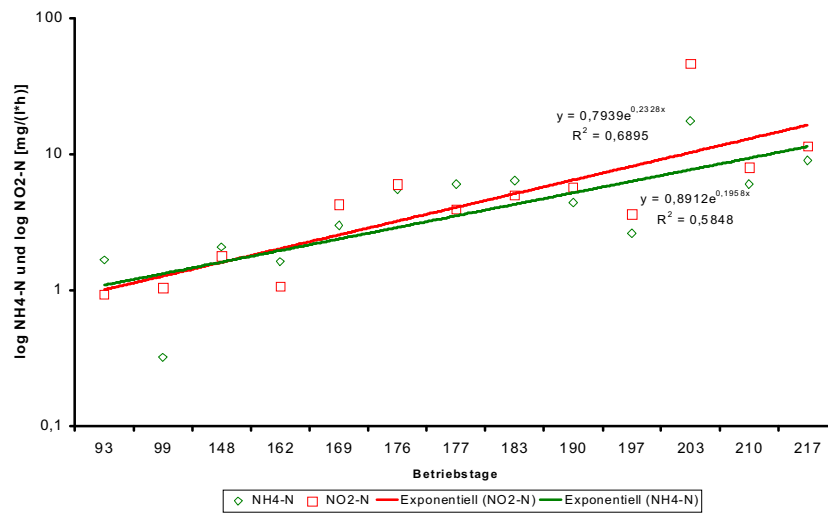


Abbildung 46: Ammonium- und Nitritumsatzraten, SBR 2

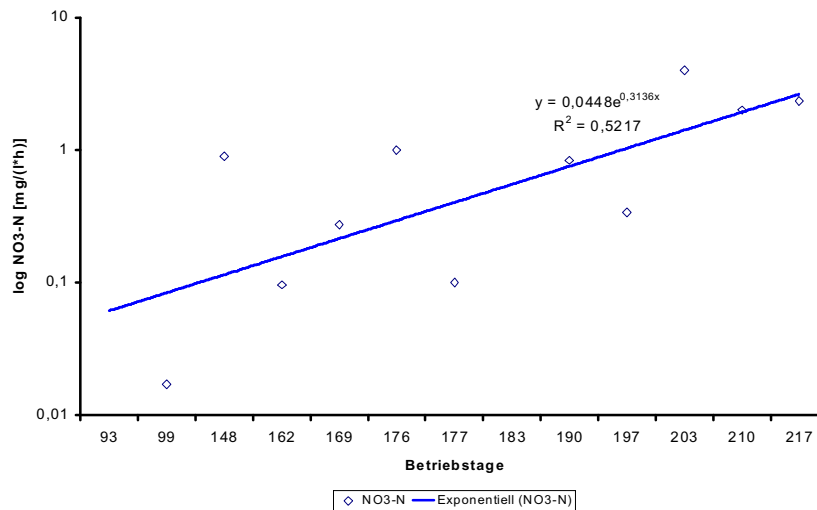


Abbildung 47: Nitratumsatzrate, SBR 2

Der Schlamm aus SBR 2 setzte sich aus Organismenarten zusammen, die aus unterschiedlichen Milieubedingungen hervorgingen. Zum einen befand sich Belebtschlamm im Reaktor, der Nitrifikanten mit in das System brachte. Zum anderen wurden Pellets hinzugefügt, die Denitrifikanten und Methanogene enthielten. Am Anfang der Messreihe war hier verstärkt mit Mischreaktionen der einzelnen Mikroorganismen zu rechnen, was sich durch die lange Einfahrphase bestätigte. Mit der Zeit konnten sich jedoch nur Mikroorganismen im System anreichern, die unter anoxischen Bedingungen überleben konnten.

Ab ca. dem 106. Betriebstag kam es zum Anstieg der Anammoxaktivität. Ab dem Batchtag am 148. Betriebstag ist hier ebenfalls ein Anstieg des Ammoniumabbaus zu erkennen. Zudem wird dies durch den Anstieg der Nitratproduktion verdeutlicht. Abgesehen von ein wenig Schwankungen verläuft der Anstieg nahezu exponentiell.

Aus Tabelle 4.2 erkennt man außerdem, dass sich ab dem 190. Betriebstag das aus der Literatur bekannte Anammox-Verhältnis einstellt.

Nach dem Verbrauch des Kohlenstoffs, der durch die abgestorbene Biomasse entstanden war, konnte in SBR 2 ebenfalls keine Denitrifikation mehr stattfinden. Das gebildete Nitrat ist deshalb auch hier auf den Anammox-Prozess zurückzuführen.

Im Vergleich zu Reaktor 1 zeichnet sich bei Reaktor 2 ein deutlich größeres Wachstum der Biomasse ab (SBR 1 mit 0,0924 und SBR 2 mit 0,3136 1/d). Bestätigt wird dies durch den Trockensubstanzgehalt am Ende der Messphase von 2,004 g/l bei SBR 1 und von 4,488 g/l bei SBR 2.

3.3.3 Diskussion und Schlußfolgerungen

Mit Hilfe eines SBR konnte eine Wachstumskurve anaerober Ammoniumoxidierer mit Filtratwasser als Substrat aufgenommen werden. Die Wachstumsrate war niedrig, zeigte aber einen klar exponentiellen Verlauf.

Prinzipiell ist daher davon auszugehen, dass Filtratwasser als Substrat geeignet ist und einer Behandlung über Deammonifikation zugänglich. Ein Wachstum anaerober Ammoniumoxidierer erfolgt also „automatisch“, wenn die geeigneten Milieubedingungen bestehen:

- ausreichend Ammonium,
- Nitrit in nicht hemmenden Konzentrationen und
- Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff.

Die Gründe für das im Vergleich zu unter Laborbedingungen untersuchten Anreicherungskulturen geringe Wachstum sind noch nicht abschließend zu beurteilen. Ein wichtiger Faktor kann die limitierte $\text{NO}_2\text{-N}$ -Versorgung der Biomasse in diesem Versuch gewesen sein. Da Nitrit als konzentrierte Stammlösung jeweils stoßweise in den Reaktor gegeben wurde, musste die Dosierung sehr vorsichtig erfolgen, um bei vier Beschickungen pro Tag nicht eine zu hohe Konzentration einzustellen. Dies führte besonders über Wochenenden zu einem Nitritmangel im Reaktor.

Möglich sind prinzipiell auch andere hemmende Einflüsse, z.B. durch Inhaltsstoffe des als $\text{NH}_4\text{-N}$ -Quelle zugegebenen Filtratwassers. Vergleichende Untersuchungen sind auf Grund der Langwierigkeit entsprechender Versuche jedoch nur schwer durchführbar. Generell bilden die vergleichsweise langen Generationszeiten der Organismen eine experimentelle Schwierigkeit, da sich auch Betriebseinstellungen von Versuchsanlagen

nicht „schnell“ ändern lassen und die Auswirkungen veränderter Milieubedingungen erst nach langer Zeit in einem neuen Gleichgewichtszustand der Biozönose erkennbar sind.

Aus der zweiten Betriebsphase, in der zwei SBRs parallel betrieben wurden mit dem Ziel, eine Anammox-Biozönose auszubilden (SBR 1 war bereits mit Anammox-haltiger Biomasse angeimpft worden, SBR 2 hingegen mit normalem nitrifizierenden Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage), lassen sich die folgenden Punkte ableiten:

- Die Anreicherung von Anammox in beiden SBRs mit Filtratwasser als Ammoniumquelle war erfolgreich. Die Abbauleistung aus SBR 2 (UASB-Pellets u. Belebtschlamm) konnte in etwa doppelt so schnell gesteigert werden wie in SBR 1 (deammonifizierende Biomasse).
- Eine Einfahrphase ist nicht zu vermeiden. Bei dem angeimpften Reaktor 1 verlief diese Phase wesentlich schneller als im Reaktor 2. Schon nach einigen Tagen konnte bei SBR 1 eine deutliche Ammoniumabnahme festgestellt werden. Die gewünschte Nitratproduktion setzte jedoch erst ab ca. dem 60. Betriebstag ein. Bei SBR 2 dauerte die Einfahrphase deutlich länger. Erst ab ca. dem 100. Betriebstag stieg die Anammoxaktivität deutlich an. Nach den jeweiligen Einfahrphasen näherten sich beide Reaktoren immer mehr an eine reine Anammoxumsetzung an.
- Innerhalb von 184 Tagen nach Animpfung mit deammonifizierter Biomasse erfolgte im SBR 1 eine Steigerung des Abbaus von 0,0188 g NH₄-N/l*d auf 1,7 g NH₄-N/l*d und 0,09 g NO₂-N/l*d auf 2,498 g NO₂-N/l*d. In SBR 2 konnte eine Steigerung innerhalb von 219 Betriebstagen von 0,046 g NH₄-N/l*d auf 1,7 g NH₄-N/l*d und von 0,099 g NO₂-N/l*d auf 2,1 g NO₂-N/l*d erreicht werden.
- Deutlich sichtbar aus den gewonnenen Messdaten, ergibt sich die Abhängigkeit des Anammoxprozesses von der Nitratproduktion. Bei günstigen Umsatzraten der Substrate Ammonium und Nitrit wurde auch viel Nitrat gebildet. Ergaben sich im Ablauf jedoch höhere Messwerte, wurde auch weniger Nitrat produziert. Zudem setzte in beiden Reaktoren der Nitratabbau gleichzeitig mit der Elimination von Ammonium und Nitrit ein. Nitrat könnte sich somit als Indikator für die zunehmende Anammoxaktivität eignen.
- Nach Verbrauch des C-Reservoirs durch absterbende Biomasse (Einfahrphase) ist heterotrophe Denitrifikation kaum noch möglich. Auch Nitrat wird deshalb nicht denitrifiziert. Im SBR gebildetes Nitrat ist daher sehr wahrscheinlich auf die Anammox-Reaktion zurückzuführen.
- Hemmungsgrenzen durch Nitrit sind weitaus großzügiger als aus der Literatur abzuleiten. Hohe Nitritkonzentrationen (bis zu hier überprüften 720 mg/l in SBR 1 und 379 mg/l in SBR 2) sind durchaus tolerabel und auch reversibel. Die Anammoxaktivität kam von selbst zurück, so dass keine Zugabe von Hydroxylamin oder Hydrazin notwendig war.

- Es konnten in SBR 1 und SBR 2 zwei gut absetzbare Schlämme ausgebildet werden. Mit Hilfe der Pellets konnten die Schlammabsetzeigenschaften gefördert werden. Es konnte jedoch ein deutlich schnelleres Absetzen des Mechanisch-Schlammes beobachtet werden.
- Beide Schlämme besitzen unterschiedliche Flockenstrukturen. Während in SBR 1 die Flocken in größeren Abständen zueinander liegen, hat sich in SBR 2 ein enges Gefüge ausgebildet.
- Entscheidend war es nicht nur die spezifische Anammoxaktivität zu erhöhen, sondern auch den Biomassenrückhalt im Reaktor zu sichern. Dies wurde dadurch realisiert, dass bei Probennahme aus dem Reaktor die Biomasse nach Zentrifugation wieder in den Reaktor gegeben wurde. Es kam somit nicht zu einer Absenkung des Schlammalters. Dies ist beispielhaft für die technische Anwendung, denn Biomasserückhalt ist einer der wichtigsten Faktoren. Die Entnahme der langsam wachsenden Biomasse wirkt sich in Laboruntersuchungen viel stärker aus, als im technischen Maßstab.
- Innerhalb weniger Monate ist es mit dem Betrieb des SBR 2 am ISAH erstmals gelungen eine leistungsfähige Biomasse *de novo* anzureichern, ohne den Reaktor mit entsprechender Biomasse anzupfen. Es konnte somit nachgewiesen werden, dass allein geeignete Betriebsbedingungen hinreichend sind, um auch ohne Animpfung anaerobe Ammoniumoxidierer anzureichern. Hierfür erforderliche Bedingungen sind die Abwesenheit von gelöstem Sauerstoff, gleichzeitige Verfügbarkeit von Ammonium und Nitrit, effizienter Biomassenrückhalt durch sehr gut sedimentierbaren Schlamm und die strikte Vermeidung von Biomassenausstrag bei Probenahme.

3.4 Biofilme: Einflussfaktoren auf Wachstum und Aktivität in moving-bed-Systemen

3.4.1 Einfluss der hydraulischen Aufenthaltszeit auf das Biofilmwachstum

In der Einfahrphase (1. – 53. Tag) wurde Reaktor 1 mit einem konstanten Zulauf von 25 l/d beschickt, der eine Ammoniumkonzentration von 200 mg/l hatte. In den ersten Tagen des Versuchsanlagenbetriebes zeigte sich in Reaktor 1 nur ein langsamer Anstieg der Ammonium- und Nitratkonzentration. Im weiteren Verlauf kam es zu einem langsamen Absinken der Nitratkonzentration bei gleichzeitigem Anstieg der Nitritkonzentration und relativ konstanten $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentrationen. Erst in den letzten Tagen war eine Umkehr dieser Situation zu beobachten. Die folgende Abbildung 48 zeigt die Entwicklung der Stickstoffparameter in der Einfahrphase von Reaktor 1.

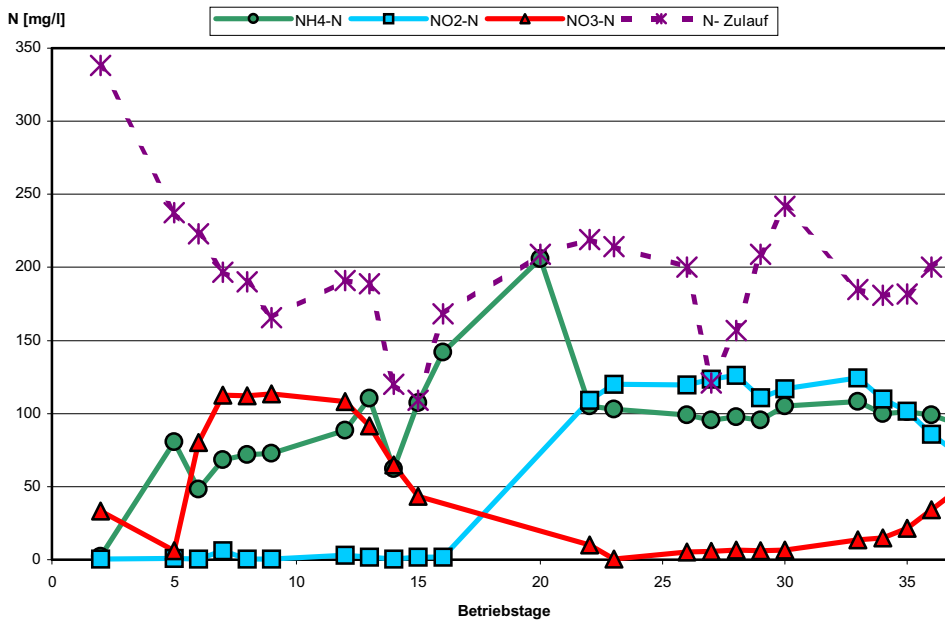


Abbildung 48: Entwicklung der Stickstoffparameter in der Einfahrphase von Reaktor 1

Die nachfolgende Abbildung 49 zeigt die Entwicklung der Stickstoffparameter des ersten Reaktors in den Phasen 1 – 3.

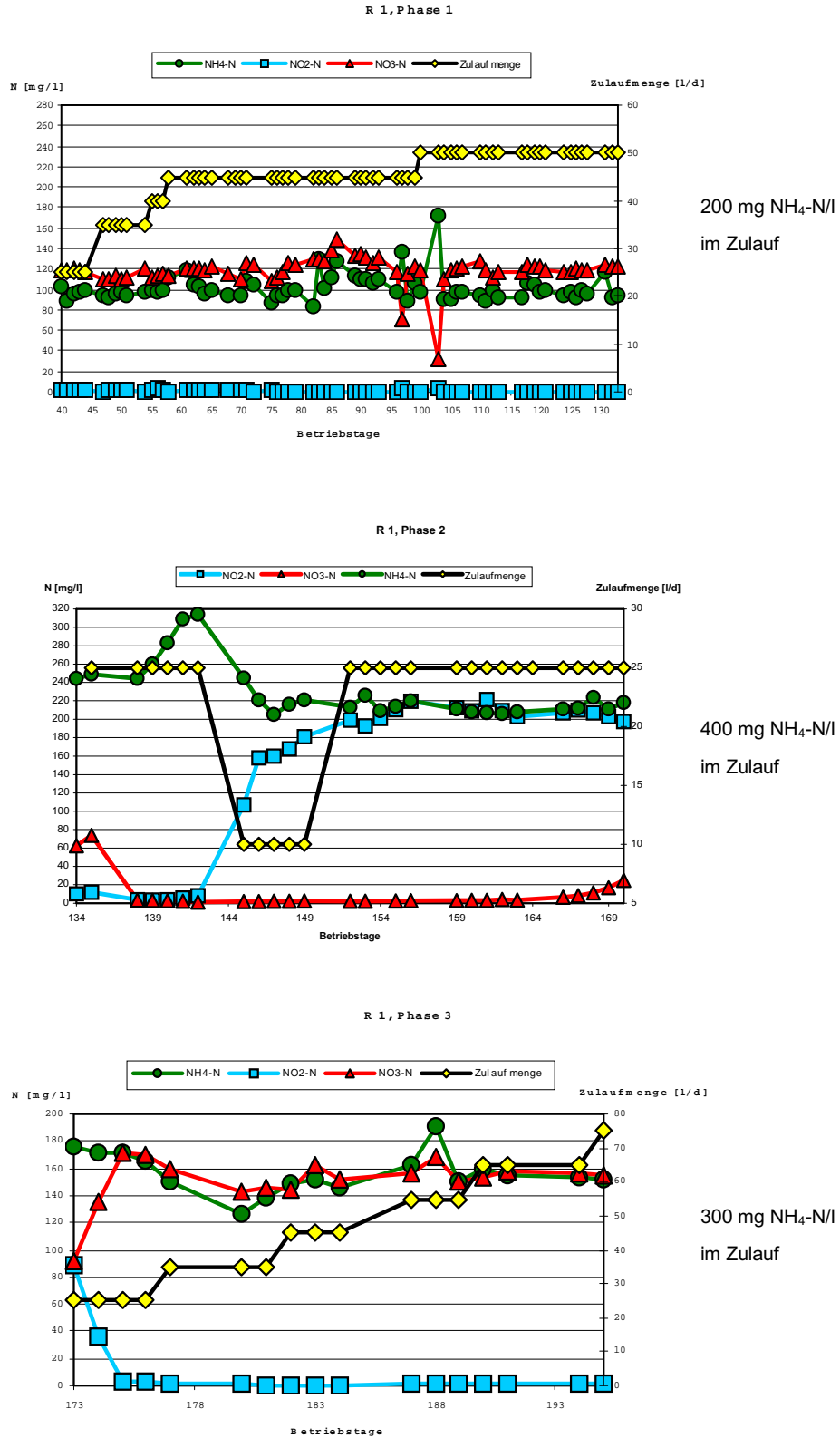


Abbildung 49: Entwicklung der Stickstoffparameter in Reaktor 1 (Phase 1 - 3)

- Phase 1 In der ersten Versuchsphase (54. – 133. Tag) wurde die Anlage mit Filtratwasser betrieben, welches auf eine Ammoniumkonzentration von ca. 200 mg/l verdünnt wurde. Im Laufe dieser Phase wurde die Zulauftrate in Reaktor 1 von 25 l/d schrittweise auf 50 l/d erhöht.
- Während der Einfahrphase hat sich in Reaktor 1 eine vollständig nitrifizierende Biozönose gebildet. Aufgrund des etwa äquimolaren Verhältnisses von Ammonium und Hydrogencarbonat im Zulauf wird im Reaktor ca. 50 % des zugeführten Ammoniums zu Nitrat oxidiert. Eine Nitritakkumulation findet in dieser Versuchsphase nicht statt, da nahezu sämtliches gebildetes Nitrit direkt weiter zum Nitrat oxidiert wird. Die schrittweise Erhöhung der täglichen Zulaufmenge zeigte hier keinen Einfluss auf die Nitrifikationsleistung des Reaktors. Die kurze Phase der gesteigerten Ammonium- und Nitratkonzentrationen (83. - 93. Tag) resultierte aus einer versehentlich höheren $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration im Zulauf. Die auffallenden Werte am 103. Tag entstanden aufgrund einer ausgefallenen Belüftung übers Wochenende.
- Phase 2 Aufgrund einer Störung musste Reaktor 1 am 135. Betriebstag geleert und neu befüllt werden. Es wurden hierfür neue Aufwuchsträger verwendet. Durch die Neubefüllung ergab sich die Möglichkeit, die Besiedelung der Aufwuchsträger erneut vollständig dokumentieren zu können. Diese Untersuchungen konnten in den ersten Wochen der Einfahrphase nur unvollständig ausgeführt werden.
- Um ein schnelles Ausschwemmen der Biomasse zu verhindern wurde der Reaktor mit niedrigen Zulaufmengen eingefahren.
- Nach der Neubefüllung benötigte die Biomasse zunächst einige Tage um sich zu adaptieren. Dieser Anpassungsprozess ist von einer steigenden $\text{NH}_4\text{-N}$ Konzentration gekennzeichnet. Die Nitratbildung sinkt gleichzeitig auf ein Minimum. Erst nach einer Woche setzt die Nitritation ein. Im weiteren Verlauf wird ca. 50 % des zugeführten Ammoniums zu Nitrit oxidiert. $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ liegen während dieser Phase in nahezu gleichen Mengen vor. Erst gegen Ende der zweiten Versuchsphase ist eine einsetzende Nitratbildung zu beobachten.
- Phase 3 In der dritten Versuchsphase (174. – 197. Tag) wurde die Ammoniumkonzentration im Zulauf auf 300 mg/l eingestellt. Im Laufe dieser Phase wurde die Zulauftrate in Reaktor 1 von 25 l/d schrittweise auf 75 l/d erhöht.
- Vergleicht man die Stickstoffumsetzungen des Reaktors aus den Betriebsphasen 2 (134. – 173. Tag) und 3 miteinander, so fällt auf, dass in der dritten Betriebsphase das zugeführte Ammonium vollständig bis zum Nitrat oxidiert, in Phase 2 jedoch nur bis zum Nitrit oxidiert wurde. In den ersten Tagen nahm die Nitratkonzentration im gleichen Maße zu, wie die

Nitritkonzentration absank. Bereits nach drei Tagen nitrifiziert die Biomasse vollständig ca. 50 % der zugeführten 300 mg/l Ammonium zu Nitrat.

Die Zulaufmenge zeigt in den hier getesteten Bereichen ebenfalls keine Auswirkungen auf die Nitrifikationsleistung der Biomasse.

Insgesamt nitrifizierte Reaktor 1 fast über den gesamten Zeitraum seines Betriebes die Hälfte des zugeführten Ammoniums zu Nitrat. Einzige Ausnahmepereoden bilden hierbei die beiden Einfahrphasen nach der ersten Befüllung sowie nach der Neubefüllung am 134. Tag.

3.4.2 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die N-Umsetzungen und Nitritbildung im Biofilm

In der Einfahrphase (1. – 53. Tag) wurde Reaktor 2 eine Ammoniumkonzentration von 200 mg/l zur Verfügung gestellt und er wurde mit einem konstanten Zulauf von 100 l/d gefahren. Die folgende Abbildung 50 zeigt den Verlauf der Stickstoffparameter in der Einfahrphase.

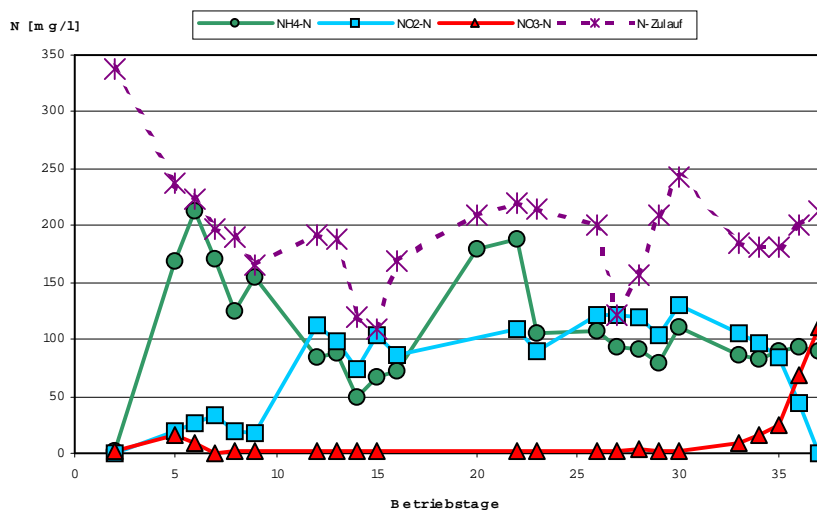


Abbildung 50: Entwicklung der Stickstoffparameter in der Einfahrphase von Reaktor 2

In Reaktor 2 war eine ganz ähnliche Entwicklung wie in Reaktor 1 zu beobachten, allerdings entfiel hier die kurze Nitratbildungsphase zu Beginn der Einfahrphase. Die Nitritbildung setzte ebenfalls früher ein, sowie auch das Erreichen einer stabilen Ammoniumkonzentration.

Die nachfolgende Abbildung 51 zeigt die Entwicklung der Stickstoffparameter des zweiten Reaktors in den Phasen 1 – 3.

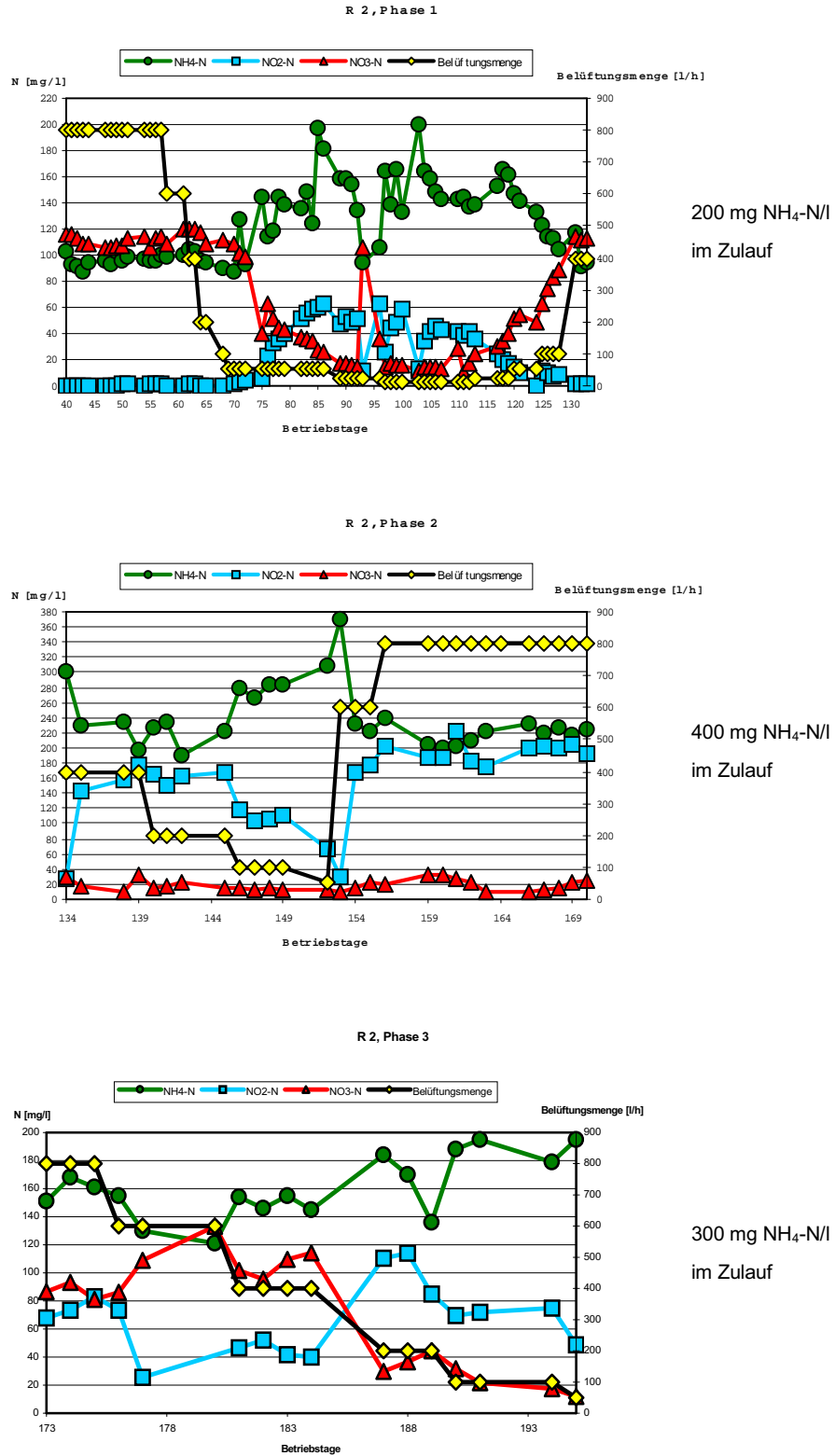


Abbildung 51: Entwicklung der Stickstoffparameter in Reaktor 2 (Phase 1 - 3)

Phase 1 In der ersten Versuchsphase (54. – 133. Tag) wurde in Reaktor 2 schrittweise die Belüftungsmenge von 800 l/h (5,71 mg O₂/l) auf 12,5 l/h (0,44 mg O₂/l) reduziert. Um die Auswirkungen einer anschließenden Erhöhung der Belüftung auf die Aktivität der Biomasse zu untersuchen, wurde direkt im Anschluss an die 12,5 l/h - Belüftungsperiode wieder eine schrittweise Erhöhung der Belüftungsmenge auf 400 l/h (4,1 mg O₂/l) vorgenommen. Diese Erhöhung zog sich über einen Zeitraum von 20 Tagen hin. Es wurde der Biomasse somit Gelegenheit gegeben, sich an die anfänglich hohen Sauerstoffkonzentrationen der darauffolgenden zweiten Versuchsphase anzupassen.

Die schrittweise Reduzierung der Belüftungsmenge bzw. der damit verbundenen O₂-Konzentration im Reaktor zeigte ab einer Belüftung von 50 l/h (1,18 mg O₂/l) erste Auswirkungen: es kommt zu einer Abnahme der Nitratkonzentration im Reaktor, gleichzeitig reichert sich Nitrit an und es wird weniger Ammonium umgesetzt. Eine anschließende schrittweise Erhöhung der Luftmenge führt zu einer gleichschnell verlaufenden Umkehr dieser Veränderungen.

Die hohen Nitratkonzentrationen zwischen dem 93. und 96. Betriebstag resultieren aus einer ausgefallenen Zulaufpumpe in der Nacht zum 93. Tag. In diesem Zeitraum erhielt die Biomasse im Reaktor kein neues Substrat, da der Reaktor aber weiter belüftet wurde, setzte die Biomasse nahezu sämtliches Nitrit im Reaktor zu Nitrat um.

Phase 2 Um Zeit zu sparen, wurde ausgehend von den Ergebnissen der ersten Versuchsphase hier schon mit 400 l/h Luft (3,2 mg O₂/l) gestartet. Unterhalb von 200 l/h Luft (1,9 mg O₂/l) zeigt sich ein Anstieg der Ammoniumkonzentration, begleitet von einer Abnahme der Nitritkonzentration. In der abschließenden Plateauphase mit 800 l/h Luft (5,4 mg O₂/l) wurde ca. 45 - 50 % des vorhandenen Ammoniums zu Nitrit oxidiert. Die Nitratkonzentration wies über die ganze Versuchsperiode keine signifikanten Veränderungen auf.

Phase 3 In der dritten Versuchsphase (174. – 197. Tag) zeigen sich die Stickstoffparameter anfangs relativ uneinheitlich. Etwa die Hälfte des zugeführten Ammoniums wird vorwiegend zu Nitrat umgesetzt, nur ein kleiner Teil ist als Nitrit wiederzufinden. Die Drosselung der Belüftung auf 200 l/h (1,77 mg O₂/l) führte zu einer Umkehr der vorherigen Situation. Nitrit reichert sich im Reaktor an, während die Nitratkonzentration stark reduziert wird. Gleichzeitig verringert sich die Ammoniumumsatzrate im Reaktor.

Insgesamt zeigte sich wie in Reaktor 1, dass an den Tagen ohne Sauerstofflimitierung auch hier eine vollständige Nitrifikation bei gleichem Wirkungsgrad stattfand. Unter Sauerstofflimitierung war ein Übergang von der vollständigen zur partiellen Nitrifikation nur bis zum Nitrit zu beobachten. In der zweiten Betriebsphase allerdings war auch bei ausreichender Sauerstoffversorgung nur eine Nitritation festzustellen. Als mögliche

Ursache kamen eine „Ammoniakhemmung“ in Folge der hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Zulaufkonzentrationen in Betracht wie auch eine – trotz hoher O_2 -Konzentrationen - O_2 -Limitierung durch den hohen Sauerstoffverbrauch der Biomasse.

Beide Faktoren wurden mit der in den jeweiligen Betriebsphasen unterschiedlicher N-Zulaufkonzentration zum Anteil des gebildeten Nitrits am gesamten oxidierten Stickstoff ($8\text{NO}_2\text{-N} + \text{NO}_3\text{-N}$) in Beziehung gesetzt (Abbildung 52: NH_3 , Abbildung 53: O_2 -Konzentration).

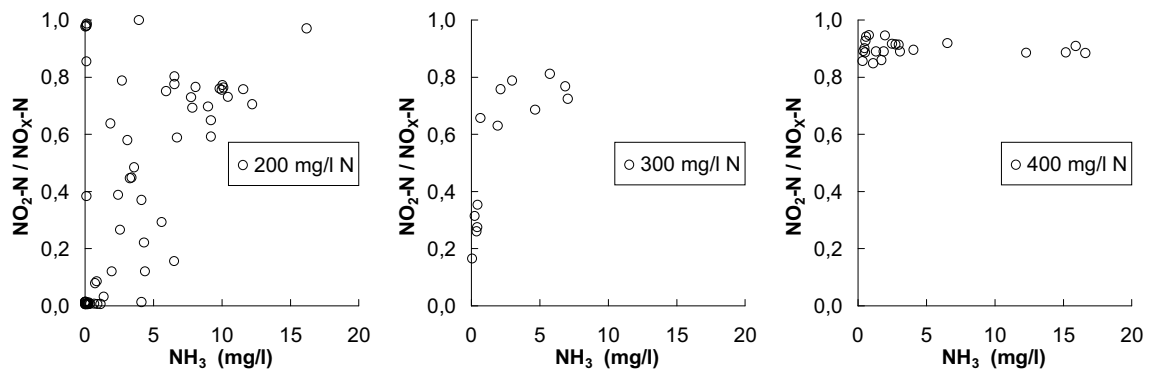


Abbildung 52: Einfluss der Konzentration an freiem NH_3 auf den $\text{NO}_2\text{-N}$ -Anteil am gesamten oxidierten Stickstoff bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen

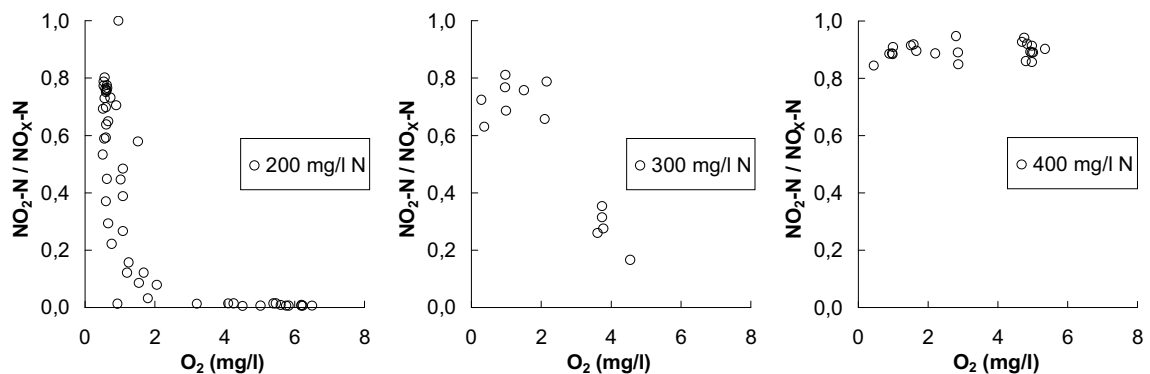


Abbildung 53: Einfluss der O_2 -Konzentration auf den $\text{NO}_2\text{-N}$ -Anteil am gesamten oxidierten Stickstoff bei verschiedenen Zulaufkonzentrationen

Entgegen der bisher in der Literatur (Hippen, 2001 und Hippen *et al.* 2001) vertretenen Annahme war die erwünschte Nitritation unabhängig von der im Reaktor gemessenen NH_3 -Konzentration. Die N-Zulaufkonzentration zeigte hingegen deutliche Auswirkungen. So fand bei einer N-Zulaufkonzentration von 400 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ fast ausschließlich eine Oxidation zu Nitrit statt, während bei der geringen Zulaufkonzentration von 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ kein Zusammenhang feststellbar war. Hier wurden bei sehr niedrigen NH_3 -Konzentrationen nahe 0 mg/l sowohl vollständige Oxidation zu Nitrat als auch reine

Nitritation beobachtet. Dies im gleichen betrachteten Konzentrationsbereich von NH_3 wie bei höherer Zulaufkonzentration.

Der Anteil der Nitritation war somit abhängig von einem Faktor, der direkt mit der Zulaufkonzentration korreliert ist, aber unabhängig von der Konzentration an freiem NH_3 .

Ein anderes Bild ergab sich bei der Betrachtung des O_2 -Einflusses. Auch hier war zwar bei hoher Zulaufkonzentration keine Abhängigkeit von der O_2 -Konzentration mehr gegeben, diese zeigte sich aber sehr klar bei der niedrigen Zulaufkonzentration von 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$.

Da sich bei der stets konstant gehaltenen Zulaufmenge in den Versuchsphasen nur die Zulaufkonzentration änderte, war der Einfluss der O_2 -Konzentration somit frachtabhängig. Geringe Zulauffrachten zeigten einen großen O_2 -Einfluss auf den Anteil des gebildeten Nitrits, der bei steigenden Frachten geringer wurde.

Da die gesamte N-Oxidation letztlich durch die verfügbare Säurekapazität limitiert war und dieser Parameter direkt mit der N-Konzentration des Abwassers korreliert ist (molares Verhältnis von $\text{NH}_4\text{-N}$ zu Säurekapazität im Rohabwasser von ca. 1), ist letztlich die HCO_3^- -Fracht der maßgebliche Parameter für die Nitritation. Die aerobe Ammoniumoxidation wird direkt durch die verfügbare Säurekapazität begrenzt, da pro Mol oxidiertem $\text{NH}_4\text{-N}$ zwei Mol Säurekapazität verbraucht werden. Die aerobe Nitritoxidation zu Nitrat ist katabolisch hingegen unabhängig von der Säurekapazität.

Nitratbildung erfolgt daher erst dann, wenn der verfügbare Sauerstoff überstöchiometrisch zum Ammoniumangebot vorhanden ist und somit auch der Nitritoxidation zur Verfügung steht. Ist die Ammoniumoxidation durch mangelnde Säurekapazität begrenzt, muss das O_2 -Angebot begrenzt werden, um eine weitere Oxidation des Nitrits zu Nitrat zu verhindern.

Bei höheren Zulauffrachten ist die Säurekapazität nicht mehr limitierend. Der zugeführte Sauerstoff ist in den erzielbaren Konzentrationsbereichen, die hier gemessen wurden, stets im Unterschuss vorhanden.

Eine nähere Betrachtung der Rolle der Säurekapazität mit entsprechenden Messwerten findet sich in Kap. 3.5.

3.4.3 Umsatzraten der Biomasse

Die Ammonium-Umsatzraten der Biomasse wurden in Batchversuchen zu jeder Betriebsphase bestimmt. Dabei sind jeweils die Umsatzraten in mg pro Liter Reaktorinhalt sowie die Umsatzraten bezogen auf ein Gramm Biomasse berechnet worden. Die Batchversuche fanden am 83. (Phase 1), 162. (Phase 2) und 183. (Phase 3) Betriebstag statt.

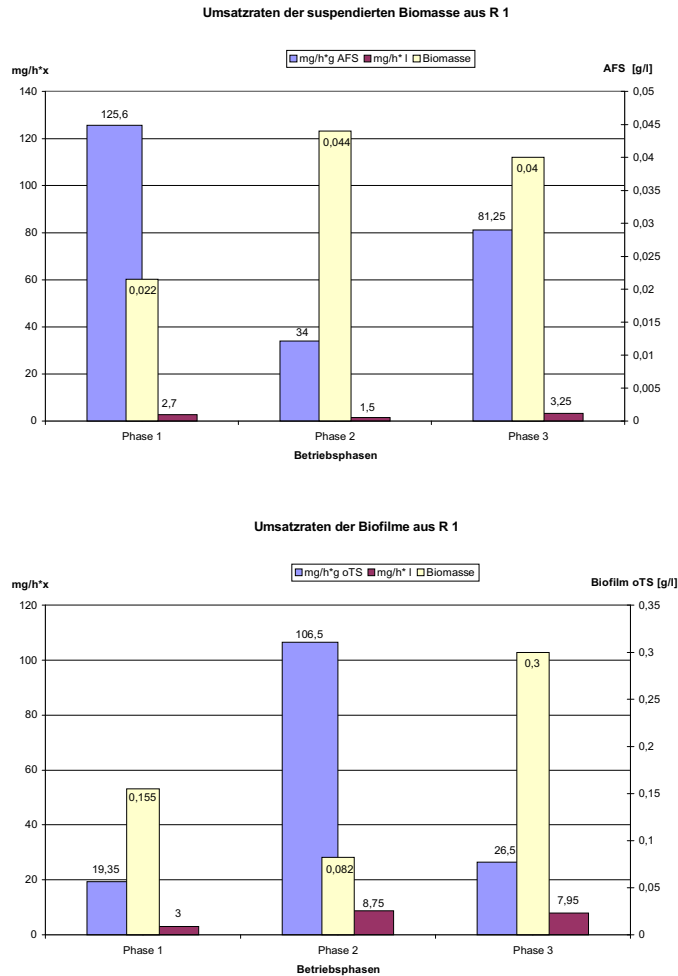


Abbildung 54: Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 1 in den drei Betriebsphasen

In Abbildung 54 sind die Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 1 dargestellt. In der ersten Betriebsphase hatten die suspendierte Biomasse und die im Biofilm gebundenen Bakterien noch einen etwa gleich großen Anteil an der gesamten $\text{NH}_4\text{-N}$ - Umsetzung des Reaktors. Die auffallenden Unterschiede in der Umsatzleistung pro Gramm Biomasse beruhen hauptsächlich auf der ebenso großen Differenz in der Biomassekonzentration. Nach der Neubefüllung zu Beginn der zweiten Versuchsphase zeigte sich mit $8,75 \text{ mg NH}_4\text{-N/l*h}$ im Biofilm gegenüber $1,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/l*h}$ in der suspendierten Biomasse eine deutliche Konzentration der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsetzung auf die Biofilmfraktion. In der dritten Versuchsphase blieb diese generelle Verteilung weitestgehend bestehen.

Eine Erhöhung der Gesamtumsatzleistung des Reaktors um $0,95 \text{ mg NH}_4\text{-N/l*h}$, sowie eine geringfügige Verringerung der Biofilm-Umsatzrate bewirkten einen Anstieg des Anteils der suspendierten Biomasse an der Gesamt- $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsetzung auf 30 %.

In der folgenden Abbildung 55 wird die Entwicklung der Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 2 gezeigt.

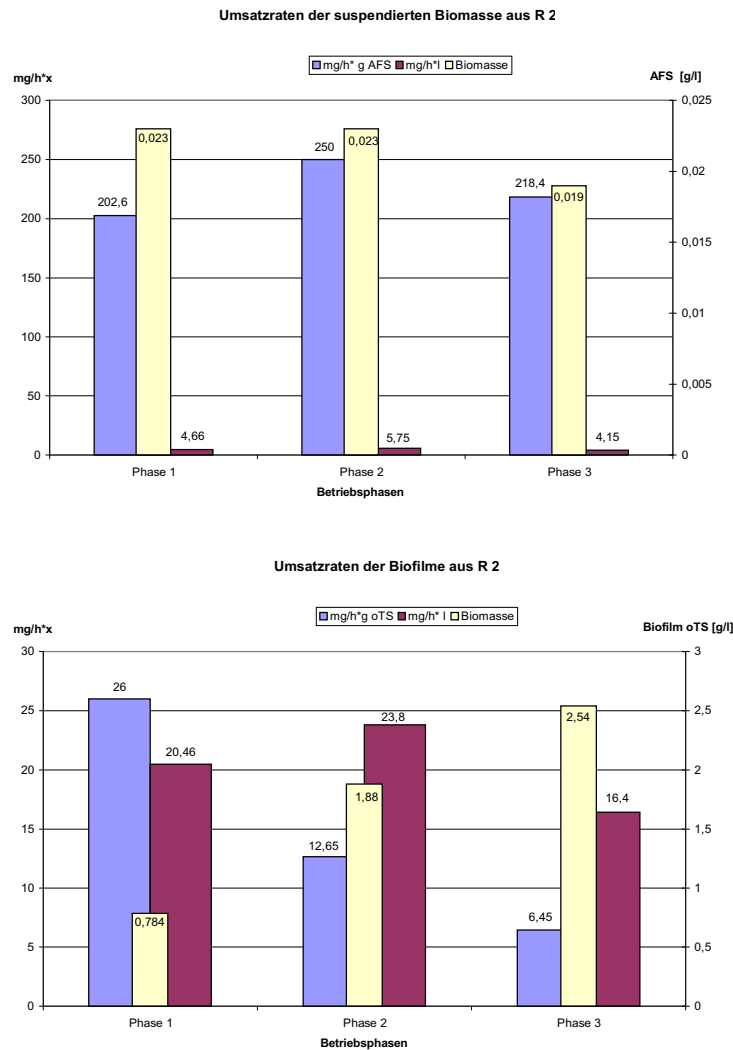


Abbildung 55: Umsatzraten der Biomasse aus Reaktor 2 in den drei Versuchsphasen

In Reaktor 2 ist in der ersten Versuchsphase eine deutliche Lokalisation der Biomasseaktivität in der Biofilmfraktion festzustellen. Im Versuchsansatz mit der suspendierten Biomasse werden 4,67 mg NH₄-N/l*h umgesetzt, im Biofilmansatz beträgt die NH₄-N-Umsatzrate 20,47 mg/l*h. Umgerechnet auf die Biomasse ergibt sich für die suspendierte Biomasse (0,023 g/l abfiltrierbare Stoffe, AFS) eine NH₄-N Umsatzrate von 202,6 mg/h*g AFS. Die Umsatzrate des Biofilms auf den Aufwuchsträgern beträgt 26,1 mg NH₄-N/h*g oTS. Auch die Batchversuche in der zweiten und dritten Phase zeigten deutlich, dass die suspendierte Biomasse so gut wie keine nitrifizierende Aktivität aufweist.

3.4.4 Biofilmentwicklung

In diesem Abschnitt wird die Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern beschrieben. Als Maß für die Biofilmentwicklung wurde regelmäßig die Trockenmasse (TS) bzw. deren organischer Anteil (oTS) bestimmt. Zusätzlich wurden mikroskopische Untersuchungen bewachsener Aufwuchsträger vorgenommen, um den Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger sowie die Biofilmdicke zu bestimmen.

3.4.4.1 Biofilm-TS/oTS

Abbildung 56 zeigt die Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern in Reaktor 1. Leider wurde die Bestimmung der Biofilm-TS erst mit Beginn der ersten Versuchsphase begonnen, so dass keine Daten aus der Einfahrperiode der Reaktoren zur Verfügung stehen. Vergleichbare Daten entstanden erst bei der Neubefüllung von Reaktor 1.

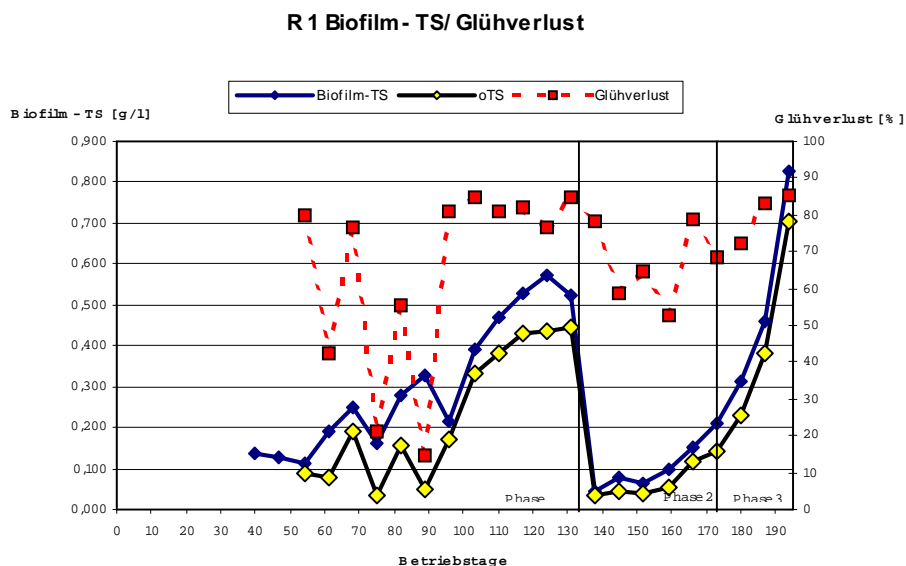


Abbildung 56: Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern in Reaktor 1

Anfangs schwanken Trockenmasse (TS) und der organische Anteil der Trockenmasse (oTS) stärker, es ist jedoch ein paralleler, langsamer Anstieg zu erkennen. Die organische Trockenmasse macht zu dieser Zeit durchschnittlich 65 % ($\pm 25,44$ %) der gesamten TS aus. Nach der Neubefüllung des Reaktors am 135. Tag entwickeln sich TS und oTS deutlich schneller. Der organische Anteil der Biomasse ist in den letzten beiden Versuchsphasen mit durchschnittlich 71,43 % ($\pm 11,19$) ebenfalls höher.

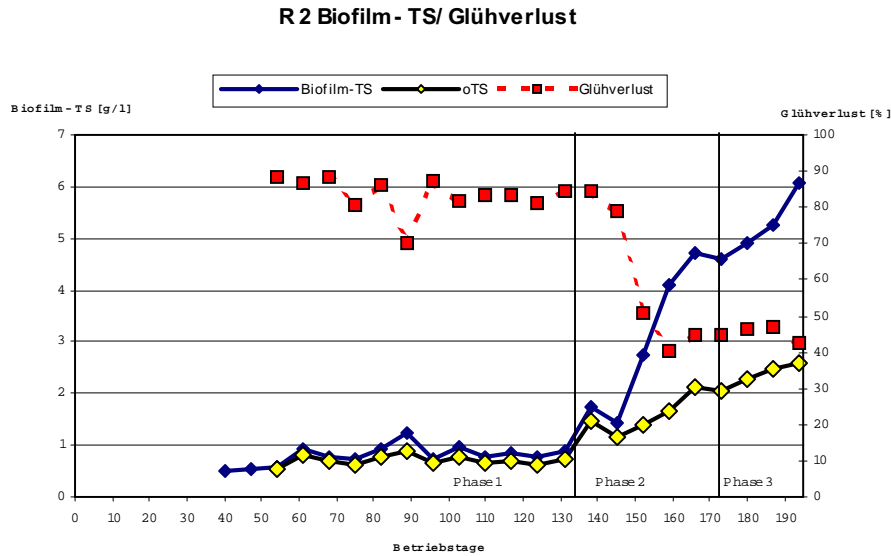
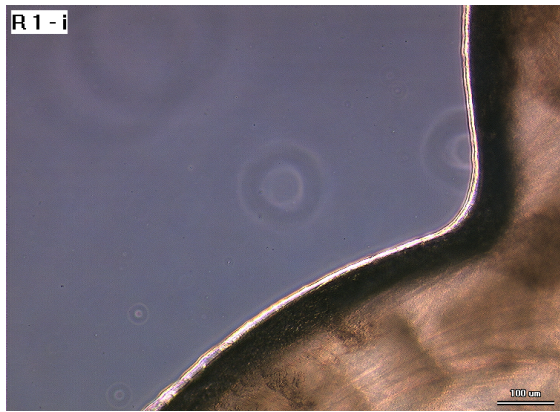


Abbildung 57: Entwicklung der Biomasse auf den Aufwuchsträgern in Reaktor 2

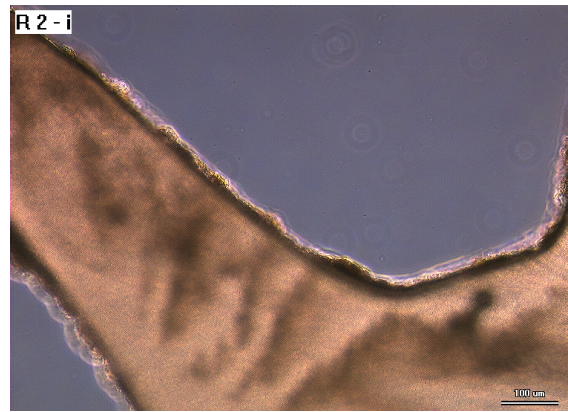
In Reaktor 2 (Abbildung 57) entwickelten sich die Biofilme auf den Aufwuchsträgern deutlich schneller als in Reaktor 1 und ihre Trockenmasse erreichte nach wenigen Wochen ein konstantes Level von durchschnittlich 0,80 g/l (in Reaktor 1 wurden ähnlich hohe Werte erst gegen Ende der letzten Versuchsphase erreicht). Mit Eintreten in die zweite Versuchsphase mit einer doppelt so hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht wie in der langen ersten Versuchsphase, nahm die Biofilm-TS innerhalb kurzer Zeit um ein Vielfaches zu. In der letzten Versuchsphase erfolgte nach einer kurzen Plateauphase erneut eine Zunahme der Trockenmasse, jedoch weniger stark als in der vorherigen Phase. Die maximal erreichte Biofilm-TS in Reaktor 2 ist mehr als 7 mal so hoch wie in Reaktor 1.

Während der organische Anteil der Biofilm-TS in der ersten Versuchsphase mit durchschnittlich 83,5 % noch sehr hoch war, reduzierte sich dieser in der 2. und 3. Versuchsphase auf durchschnittlich 53,4 %. In diesem Punkt besteht ein Unterschied zwischen Reaktor 1 und Reaktor 2. In Reaktor 1 ist das starke Wachstum der Biofilm-TS in den Phasen mit höherem Substratangebot von einem ebenfalls starken Wachstum der Biofilm-oTS begleitet. In Reaktor 2 basiert die starke Zunahme der Biofilm-TS in Phase 2 und 3 hauptsächlich auf der Einlagerung anorganischer Substanzen in die Biofilmmatrix.

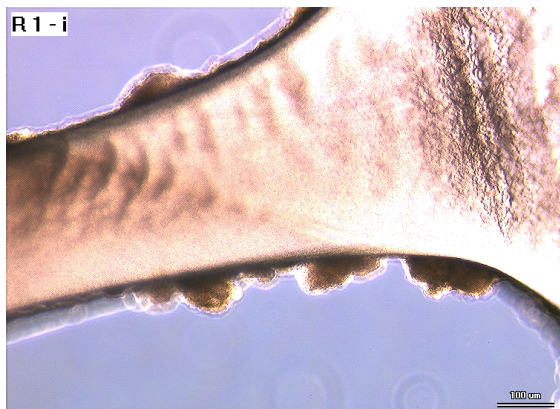
Augenfällig wird der Unterschied zwischen beiden Reaktoren an Hand der mikroskopischen Aufnahmen auf der folgenden Seite. Querschnitte von Aufwuchsträgern des gleichen Betriebstages aus beiden Reaktoren sind dort gegenübergestellt.



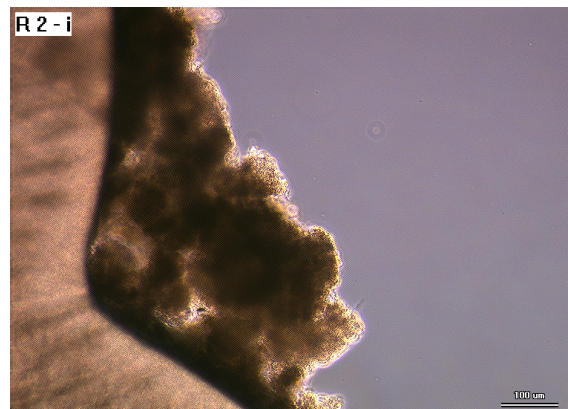
R 1: 21. Betriebstag



R 2: 21. Betriebstag



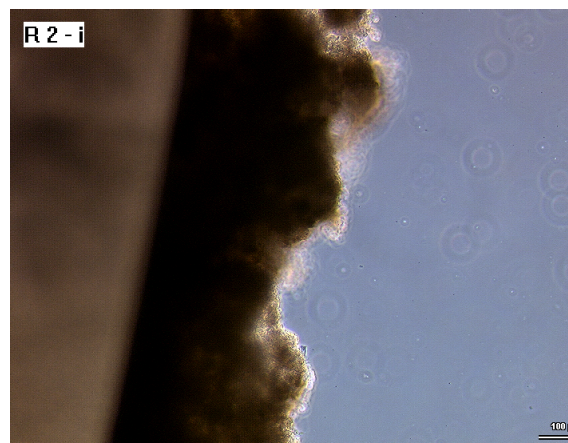
R 1: 82. Betriebstag



R 2: 82. Betriebstag



R 1: 194. Betriebstag



R 2: 194. Betriebstag

Abbildung 58: Mikroskopische Aufnahmen der Biofilme (Laborversuchsanlage, Reaktoren 1 und 2)

3.4.4.2 Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger

Abbildung 59 zeigt die prozentuale Entwicklung des Bedeckungsgrades der Aufwuchsträger. Es war eine beständige Zunahme der Biofilmoberfläche in Reaktor 2 zu beobachten. Im ersten Reaktor war erst am 80. Betriebstag ein nennenswerter

Bedeckungsgrad zu sehen. Bereits nach 20 Tagen waren in Reaktor 2 mehr als 50 % der inneren Oberfläche der Aufwuchsträger mit Biofilm bewachsen. Nach 80 Tagen war ein nahezu vollkommener Bewuchs der inneren Oberfläche zu verzeichnen.

Nach der Neubefüllung war in Reaktor 1 ebenfalls ein kräftigeres Wachstum der Biofilme zu erkennen. Gegen Ende der letzten Versuchsphase wurde hier ein Bedeckungsgrad von 75 % der inneren Aufwuchsträgerfläche erreicht.

Auf den Außenseiten der Aufwuchsträger fand nur wenig Biofilmwachstum statt. In Reaktor 2 war dieses jedoch ebenfalls ausgeprägter als in Reaktor 1. Am Ende der zweiten Versuchsreihe wurde in Reaktor 2 eine Bedeckung von knapp 25 % der äußeren Aufwuchsträgeroberfläche erreicht, in der letzten Betriebsphase sank dieser Anteil allerdings auf 6 %. In Reaktor 1 konnte zu keiner Zeit eine höherer Bedeckungsgrad als 10 % ausgemacht werden.

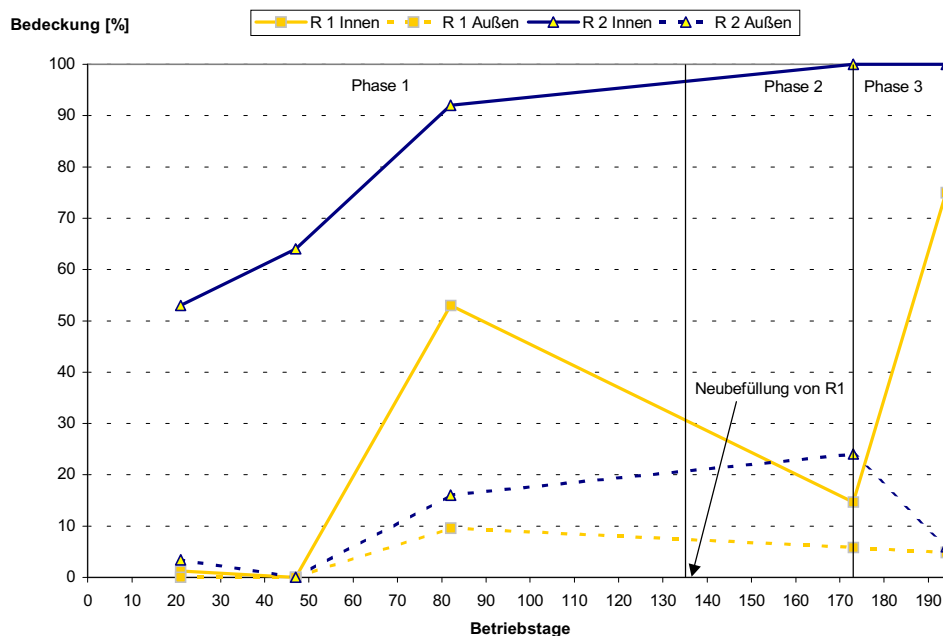


Abbildung 59: Bedeckungsgrad der Aufwuchsträger mit Biofilm

3.4.4.3 Biofilmtiefe

In Abbildung 60 wird die Entwicklung der Biofilmtiefe gezeigt. In Reaktor 2 war eine kontinuierliche Zunahme der Biofilmtiefe im Inneren der Aufwuchsträger zu registrieren. Die durchschnittliche Zunahme der Biofilmtiefe über den ganzen Betriebszeitraum betrug etwa $1,1 \mu\text{m/d}$. Selbst auf der Außenseite der Aufwuchsträger wurden hier Biofilmtiefen von knapp $65 \mu\text{m}$ gemessen. Ähnlich wie der Bedeckungsgrad, verringert sich in der letzten Betriebsphase auch die Biofilmtiefe auf der Außenseite der Aufwuchsträger stark.

In Reaktor 1 verläuft die Entwicklung der Biofilmtiefe, analog zum Bedeckungsgrad, ebenfalls deutlich weniger ausgeprägt als in Reaktor 2. Die erreichten Maxima liegen mit durchschnittlich 75 μm gegen Ende der letzten Versuchsphase auch deutlich unter den in Reaktor 2 gemessenen Werten von durchschnittlich 206 μm .

Die Angabe einer durchschnittlichen Zunahme der Biofilmtiefe pro Tag ist aufgrund der Neubefüllung für Reaktor 1 leider nicht zu bewerkstelligen.

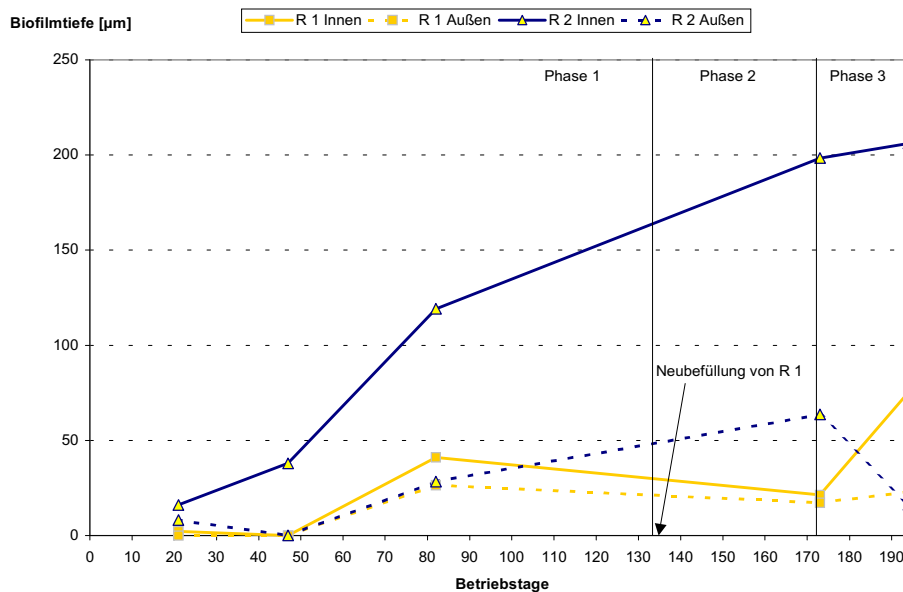


Abbildung 60: Entwicklung der Biofilmtiefe in beiden Reaktoren

3.4.5 Diskussion und Schlußfolgerungen

Die wesentlichen technischen Selektionsfaktoren, die zu einer Förderung des Wachstums von Biofilmen mit den untersuchten Abwässern führen, sind bereits in den vorherigen Kapiteln dargelegt worden. An Hand der Bestimmung des Biofilmwachstums und der Biofilmaktivität ließen sie sich hier auch experimentell demonstrieren:

- Reaktoren mit suspendiertem Wachstum sind praktisch ein Chemostat, d.h. das limitierende Substrat liegt im Reaktor im Minimum vor und begrenzt die Wachstumsrate.
- Biofilme sind weit stärker transportlimitiert als frei suspendierte Zellen. Da das limitierende Substrat im Chemostaten praktisch nicht frei verfügbar ist, sind im Biofilm immobilisierte Organismen im Nachteil bei der Konkurrenz um dieses Substrat. Die Wachstumsrate der Biofilmorganismen ist daher weitaus geringer, wenn sie mit suspendierten Zellen um das limitierende Substrat konkurrieren müssen.

- Die hydraulische Aufenthaltszeit muss zur Förderung des Biofilmwachstums daher so gewählt werden, dass suspendierte Biomasse ausgeschwemmt wird. Entsprechend zeigen Biofilme in Reaktoren mit kürzeren hydraulischen Aufenthaltszeiten, als es dem minimal erforderlichen Schlammalter für suspendierte Zellen entspricht, ein schnelleres Wachstum und eine höhere Aktivität.
- Bei den hier untersuchten Schlammwässern ist die Säurekapazität (als HCO_3^-) das limitierende Substrat, da sie im Rohabwasser im molaren Verhältnis zu $\text{NH}_4\text{-N}$ von 1 vorliegt. Die in diesen Abwässern vorliegende Säurekapazität begrenzt die maximale aerobe Ammoniumoxidation somit bereits auf ca. 50 % der gesamten Ammoniumfracht.

Bezogen auf die erforderliche Begrenzung der Ammoniumoxidation auf Nitrit lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten:

- Maßgeblicher Faktor für die gezielte Bildung von Nitrit und die Verhinderung der weitergehenden Oxidation zu Nitrat ist das Verhältnis von O_2 -Verfügbarkeit zu Säurekapazität. Bei einer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Zulaufkonzentration von 400 mg/l (entsprechend einer N-Flächenbelastung von ca. 11 g $\text{NH}_4\text{-N}/\text{m}^2$ d) erfolgte fast ausschließlich die Bildung von Nitrit. Bei abnehmenden Flächenbelastungen (Zulaufkonzentrationen von 300 und 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$) nahm die Abhängigkeit der Nitritbildung von der O_2 -Konzentration zu.
- Bei N-Flächenbelastungen von ca. 5,5 und 8,5 g N/m^2 d war die erwünschte Begrenzung der N-Oxidation bis zum Nitrit durch eine Kontrolle der O_2 -Konzentration regelbar. Die jeweils optimale O_2 -Konzentration ermöglichte $\text{NO}_2\text{-N}$ -Anteile am gesamten oxidierten N von ca. 90 %.
- Dem gegenüber gab es keinen Zusammenhang zwischen der Konzentration an freiem Ammoniak und der Bildung von Nitrit. Die vielfach postulierte „Ammoniakhemmung“ spielt bei der Nitritation in volldurchmischten Biofilmreaktoren keine Rolle. Entsprechend kann auch auf eine künstliche Anhebung des pH-Wertes zum Zweck der Verhinderung einer Nitratbildung vollständig verzichtet werden.

3.5 Etablierung der Deammonifikation im moving-bed-System

3.5.1 Deammonifikation im kontinuierlichen Betrieb

Nach Abschluss der Untersuchungen zur Nitritbildung im Biofilm durch Kontrolle der O_2 -Konzentration (Kap. 3.4.2) wurde der moving-bed-Reaktor R 2, der ein gutes Biofilmwachstum bei 12 Stunden hydraulischer Aufenthaltszeit gezeigt hatte, bei geringer Belüftung (60 l Luft pro Stunde) weiterbetrieben. Die Zulaufkonzentration betrug zunächst noch 300 mg/l NH_4 -N, nach 20 Tagen wurde sie auf 150 mg/l NH_4 -N gesenkt.

Nach ca. 4 Wochen in dieser Betriebsphase (230. Betriebstag des Reaktors) zeigten sich erste deutliche Abnahmen in der Konzentration der gelösten N-Verbindungen im Vergleich zur Zulaufkonzentration (Abbildung 61).

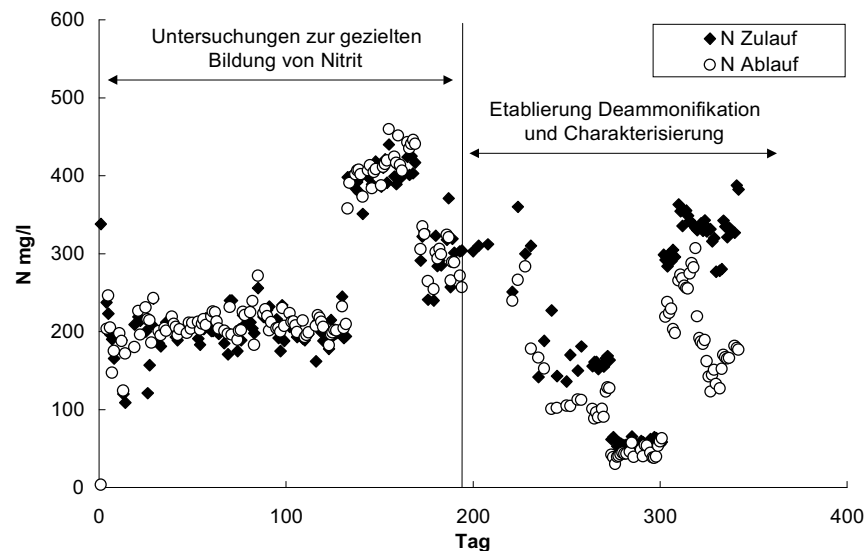


Abbildung 61: N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen im Biofilmreaktor R 2

Die prozentuale N-Elimination ist in Abbildung 62 dargestellt.

Nachdem sich bis zum 265. Betriebstag weiter steigende Eliminationsraten beobachten ließen (bis zu 60 % der zulaufenden N-Fracht) wurden zunächst Batchversuche und eine mikrobiologische Analyse durchgeführt, um die Anwesenheit und Aktivität von Anammox-Organismen nachzuweisen (Kap. 3.5.2).

Um den Einfluss unterschiedlicher Flächenbelastungen im Verhältnis zu wechselnden O_2 -Konzentrationen zu ermitteln, wurde ab dem 270. Tag begonnen, die Belüftungsrate bei zwei verschiedenen Zulaufkonzentrationen zu variieren (Kap. 3.5.3).

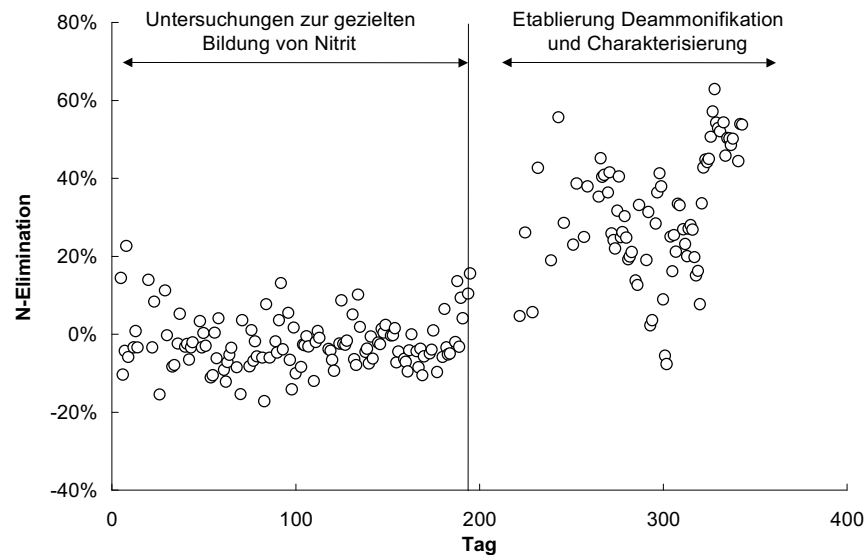


Abbildung 62: N-Elimination bezogen auf die Zulauffracht im Biofilmreaktor R 2

3.5.2 Nachweis der anaeroben Ammoniumoxidation im Biofilm

Um die Beteiligung anaerober Ammoniumoxidierer an der beobachteten N-Elimination nachzuweisen, wurden einerseits Batchversuche durchgeführt, andererseits wurde eine Probe des Biofilms mit Hilfe von Oligonukleotidsonden durch die TU München auf das Vorkommen dieser Organismen untersucht.

Im Batchversuch lässt sich die Anammox-Reaktion nachweisen, wenn unter Sauerstoffabschluss Ammonium und Nitrit parallel umgesetzt werden und dabei geringe Mengen Nitrat entstehen. Voraussetzung dafür ist, dass außer Ammonium kein anderer potentieller Elektronendonator und außer Nitrit kein weiterer Elektronenakzeptor anwesend ist. Es wurde daher ein CSB- und nitratfreies, hydrogencarbonatgepuffertes Mineralmedium für die Versuche eingesetzt, dem außer Ammonium und Nitrit keine weiteren Substrate zugegeben wurden. Der gasdicht verschlossene Reaktor wurde mit Ar/CO₂ gespült.

Die Umsetzungen eines solchen anoxischen Versuchs sind in Abbildung 63 dargestellt.

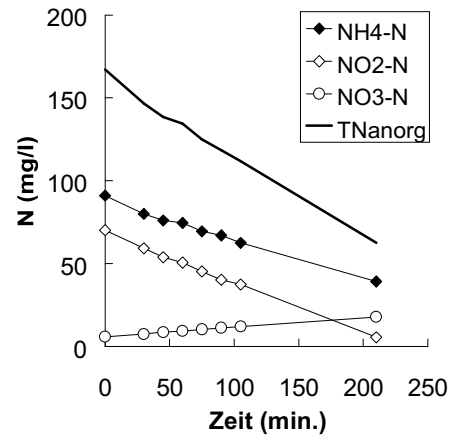


Abbildung 63: Anoxischer Batchversuch mit deammonifizierenden Biofilmen

Ammonium und Nitrit zeigten eine lineare Abnahme, die Konzentration von Nitrat nahm linear zu. In der Summe der gelösten N-Verbindungen zeigte sich eine deutliche Elimination. An der unveränderten Umsatzrate über die Versuchsdauer (lineare Ab- bzw. Zunahme) ist erkennbar, dass die Umsetzungen nicht substanzlimitiert waren.

Die ermittelten Umsatzraten sowie das daraus abgeleitete Umsatzverhältnis der N-Verbindungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Umsatzraten und -verhältnisse der N-Verbindungen im anoxischen Batchversuch

		NH ₄ -N	NO ₂ -N	NO ₃ -N
Umsatzrate	(mg/l h)	- 13,80	- 18,00	+ 3,60
Umsatzverhältnis		- 1,00	- 1,30	+ 0,26

Das Umsatzverhältnis von Ammonium, Nitrit und Nitrat entsprach exakt der bekannten Stöchiometrie der Anammox-Reaktion nach Van de Graaf *et al.* (1997). Parallele andere Reaktionen waren somit auszuschließen.

Ein direkter Nachweis von Anammox-Organismen im Biofilm erfolgte mit spezifischen, fluoreszenzmarkierten 16S rRNA-Sonden (Tabelle 26).

Tabelle 26: Mit FISH detektierte Organismen(gruppen) im deammonifizierenden Reaktor (nach Schmider, 2004)

Sonde/n	Spezifität	Detektion ¹	Ergebnis
EUBmix	Die meisten <i>Eubacteria</i>	+	vorhanden, ca. 25 - 50 % der gesamten Biomasse ²
AMXmix	Anaerobe Ammoniumoxidierer	+	vorhanden, ca. 25 % von EUBmix
Kst157	<i>Candidatus „K. stuttgartiensis“</i>	-	
Ban163	<i>Candidatus „B. anammoxidans“</i>	+	vorhanden, 100% von AMXmix
Bet42a	β - <i>Proteobacteria</i>	+	vorhanden, ca. 25 % von EUBmix
Gam42a	γ - <i>Proteobacteria</i>	-	
Alfmix	α - <i>Proteobacteria</i>	+	vorhanden, ca. 25 % von EUBmix

¹ Detektionslimit $10^3 - 10^5$ Zellen

² Mit SYBR-Green detektierte Zellen = 100 %

Im Biofilm zeigte sich ein klar positives Signal auf ein allgemeines Sondenset für anaerobe Ammoniumoxidierer (AMXmix). Die AMX-positiven Zellen hybridisierten vollständig mit einer Sonde, die für *Candidatus „Brocadia anammoxidans“* spezifisch ist (Ban163), allerdings nicht mit der Sonde Kst157 (*Candidatus „Kuenenia stuttgartiensis“*).

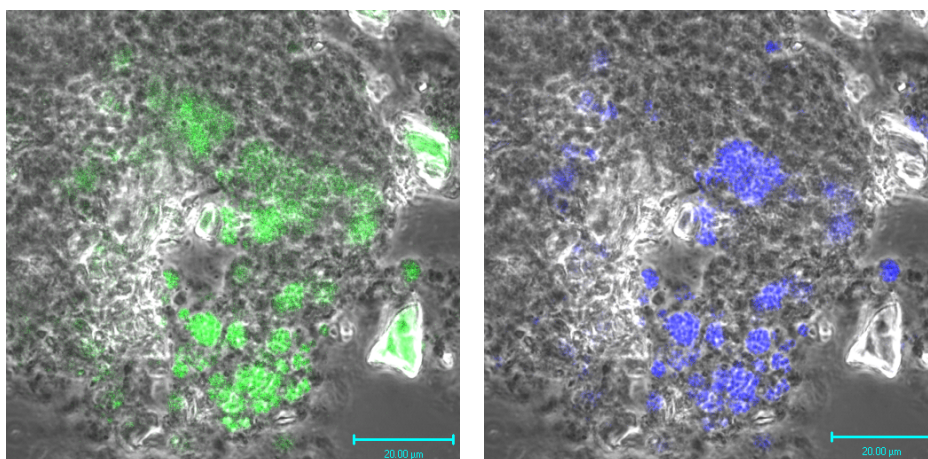


Abbildung 64: Mit FISH detektierte anaerobe Ammoniumoxidierer im Biofilm des deammonifizierenden Reaktors. Links: Sonden-Set AMXmix, rechts: Sonde Ban163, spezifisch für *Candidatus „Brocadia anammoxidans“* (Schmider, 2004)

Eine Quantifizierung der Zellen war auf Grund der Heterogenität der Biofilmstruktur nur schwer möglich (Abbildung 64), daher wurde nur nach Häufigkeitsstufen abgeschätzt (0, 25, 50, 75, 100 %).

3.5.3 Einfluss von N-Flächenbelastung und O₂-Konzentration auf die Deammonifikation im kontinuierlichen Betrieb

Für die Untersuchungsphasen zur Abhängigkeit der N-Elimination über Deammonifikation von Flächenbelastung und O₂-Zufuhr wurden zwei Belastungsstufen ausgewählt, die über veränderte Zulaufkonzentrationen eingestellt wurden. Die hydraulische Aufenthaltszeit blieb mit 12 Stunden jeweils konstant.

Die niedrige Flächenbelastung wurde mit 1,4 g N/m² d gewählt, entsprechend einer Zulaufkonzentration von 50 mg/l NH₄-N. Dies entspricht der Größenordnung der Ammoniumkonzentration von kommunalem Abwasser und ist weit entfernt von den hohen Konzentrationen bis ca. 1000 mg/l NH₄-N, wie sie in Filtratwässern herrschen. Gleichzeitig ist eine Flächenbelastung von 2 g N/m² d ein gängiger Bemessungswert für Biofilmanlagen zur vollständigen Nitrifikation.

Durch die Wahl dieser Einstellung sollte der Nachweis geführt werden, dass nicht die Abwasserkonzentration entscheidend ist, sondern das stöchiometrische Verhältnis von Substrat zu O₂ im Biofilm – letztlich also Deammonifikation in allen Konzentrationsbereichen möglich ist, sofern die O₂-Zufuhr angepasst geregelt wird.

In einer zweiten Phase wurde mit 8,4 g N/m² d eine deutlich höhere N-Belastung eingestellt (entsprechend einer Zulaufkonzentration von 300 mg/l). Diese Konzentration wurde gewählt, weil sich in den Versuchen zur Nitritation im Biofilm (Kap. 3.4) gezeigt hatte, dass hier noch ein Einfluss der O₂-Konzentration auf die Nitritbildung wirksam ist (vgl. Abbildung 53).

Bei einer höheren Zulaufkonzentration von 400 mg/l (entsprechend einer Flächenbelastung > 11 g N/m² d) war hingegen kein Einfluss der O₂-Konzentration mehr feststellbar, da bei dieser Belastung der HCO₃⁻-Flux in den Biofilm so hoch ist, dass ausschließlich Nitritation stattfindet.

In beiden hier untersuchten Belastungsstufen wurde die O₂-Zufuhr systematisch variiert. Damit sollte zum einen die optimale O₂-Konzentration für weitestgehende Deammonifikation im jeweiligen Belastungsbereich ermittelt werden, zum anderen sollte die O₂-Konzentration bestimmt werden, bei der keine N-Elimination mehr stattfindet und die Biofilme vollständig zum Nitrat nitrifizieren.

Jede Versuchseinstellung wurde über mehrere Tage beibehalten, bis mehrfach hintereinander ein stabiler Zustand gemessen werden konnte. Die zusammengefassten Ergebnisse sind in Abbildung 65 dargestellt.

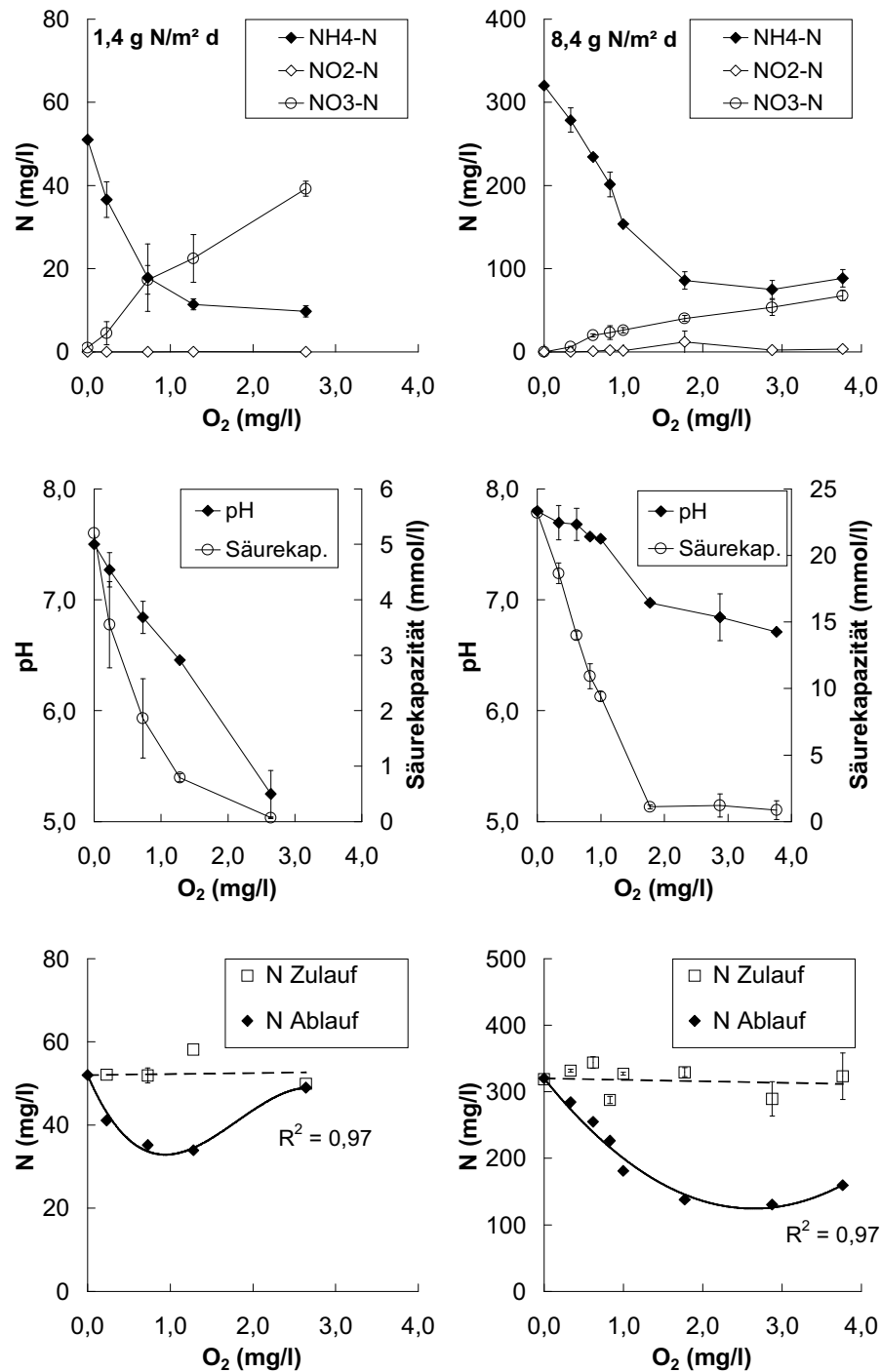


Abbildung 65: Ablaufkonzentrationen des deammonifizierenden Reaktors R 2 bei niedriger (links) und hoher (rechts) N-Flächenbelastung in Abhängigkeit der O₂-Konzentration. Oben: Ablaufkonzentration der einzelnen N-Parameter. Mitte: pH-Wert und verbleibende Säurekapazität im Reaktor. Unten: N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen

Bei niedriger N-Belastung nahm die Nitratbildung oberhalb 1,0 mg/l O₂ deutlich zu, der Reaktor nitrifizierte zunehmend vollständig. Um 1,0 mg/l O₂ zeigte sich die höchste N-Elimination bei gleichzeitig geringster Nitratbildung. Diese O₂-Konzentration markiert auch

die Grenze, ab der die Säurekapazität annähernd aufgebraucht ist. Entsprechend sank auch der pH-Wert. Bei 3,0 mg/l O₂ schließlich wurde sämtliches entfernte Ammonium zu Nitrat oxidiert. Nitrit als Zwischenprodukt war nicht messbar.

Dieser Verlauf spiegelt den Einfluss des zunehmenden O₂-Fluxes in den Biofilm wider. O₂ wird einerseits benötigt, um das für die Anammox-Reaktion notwendige Nitrit zu bilden. Weiter steigende O₂-Verfügbarkeit führt dann jedoch zu einer vollständigen Durchdringung des Biofilms mit Sauerstoff und somit zu einer Hemmung der Anammox-Organismen.

Dem gegenüber sind die gleichen Mechanismen bei höherer Flächenbelastung zwar auch wirksam, das Optimum verschiebt sich jedoch weit hin zu höheren O₂-Konzentrationen. Eine ähnlich starke Nitratproduktion wie bei niedriger Belastung konnte selbst bei maximaler Belüftung nicht beobachtet werden. Hier war der O₂-Flux in den Biofilm vor allem durch das O₂-Eintragsvermögen des Belüftungssystems begrenzt.

Bezogen auf die N-Elimination ergaben sich somit zwei Optimumkurven in belastungsabhängig unterschiedlichen Bereichen der O₂-Konzentration (Abbildung 66).

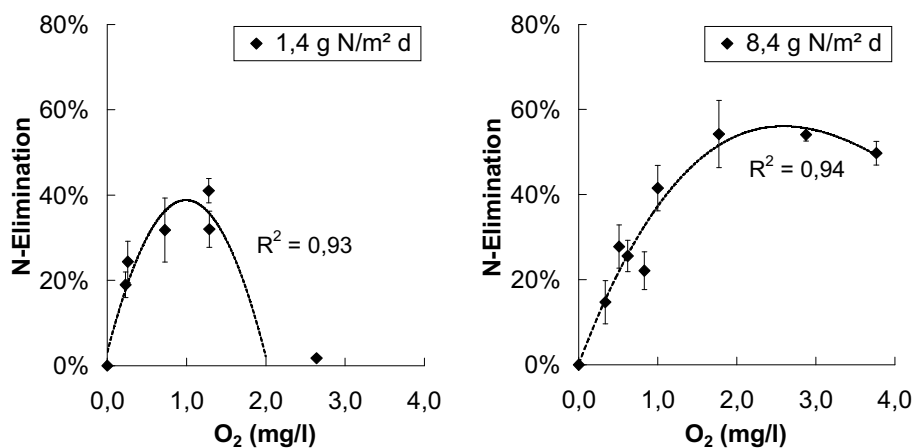


Abbildung 66: Abhängigkeit der N-Elimination von der O₂-Konzentration bei unterschiedlicher Flächenbelastung

Die im Versuch ermittelte optimale O₂-Konzentration für die niedrige Belastung von 1,4 g N/m² d lag bei ca. 1,0 mg/l O₂. Als Spitzenwert konnte eine N-Elimination von 45 % der Zulauffracht erreicht werden. Dies entspricht einer Flächeneliminationsleistung von 0,6 g N/m² d.

Im höheren Belastungsbereich wurde die beste N-Elimination ab O₂-Konzentrationen von 2,0 mg/l erreicht. Selbst bei maximaler Belüftung war kaum eine Abnahme der Eliminationsleistung gegenüber dem Spitzenwert zu verzeichnen. Bis zu einer O₂-

Konzentration von 4 mg/l wurden annähernd stabil 50 % der N-Fracht über Deammonifikation eliminiert.

Der höchste gemessene Wert bei hoher Belastung betrug 63 % Elimination bezogen auf die Zulaufkonzentration. Dies entspricht einer Flächeneliminationsleistung von 5,3 g N/m² d.

Die O₂-Konzentration täuscht als Parameter jedoch etwas darüber hinweg, dass es sich hier letztlich um Phänomene des Stoffflusses handelt. Da bei zunehmender O₂-Verfügbarkeit die Eindringtiefe in den Biofilm größer wird, können auch mehr aerobe Ammoniumoxidierer am Substratumsatz teilnehmen, sofern ausreichend Substrat (NH₄-N und HCO₃⁻) vorhanden ist. Dem entsprechend steigt auch der O₂-Verbrauch. In Abbildung 67 ist daher zu den bereits dargestellten Eliminationsleistungen statt der O₂-Konzentration der ihr zu Grunde liegende Luftvolumenstrom aufgetragen.

Während bei einer Belüftungsleistung von 100 l/h unter niedriger N-Belastung bereits eine vollständige Nitrifikation ohne N-Elimination eintrat, wurde bei sechsfach höherer Belastung, aber achtfacher Belüftungsrate noch eine N-Elimination von ca. 50 % gemessen.

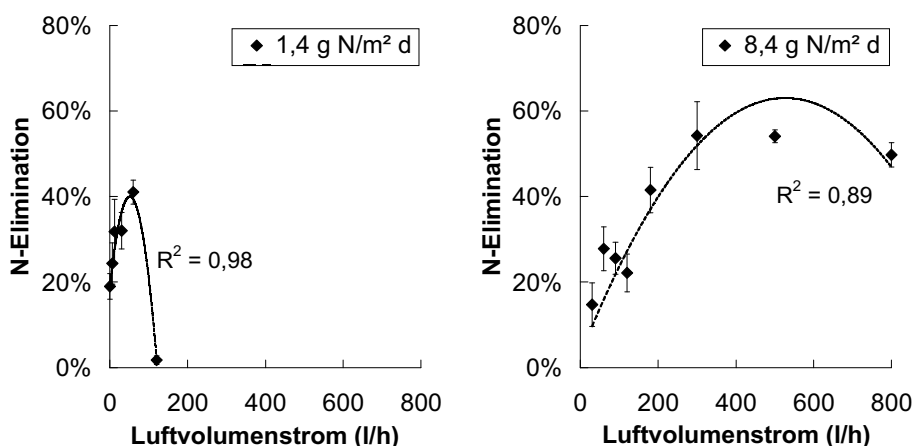


Abbildung 67: Abhängigkeit der N-Elimination vom Luftvolumenstrom in den Versuchsreaktor bei unterschiedlicher Flächenbelastung

Somit ist die Effizienz der Deammonifikation im Biofilm sinnvoller über den O₂-Flux im Verhältnis zum Substratflux zu beschreiben als über die gemessene O₂-Gleichgewichtskonzentration. Eine konzentrationsabhängige O₂-Regelung ist daher nicht zielführend.

Ein großer Nachteil von moving-bed-Systemen ist, dass sich der O₂-Eintragskoeffizient im Versuchsmaßstab kaum ermitteln lässt. Die O₂-Verbrauchsrate von Biofilmen ändert sich – im Gegensatz zu belebtem Schlamm – sehr stark bei geänderter O₂-Konzentration. Zudem haben die Aufwuchsträger einen unkalkulierbaren Einfluss auf die Größe der Luftblasen und ihre Verweilzeit im Reaktor.

Der Betriebspunkt eines Belüftungssystems in einem moving-bed-Deammonifikationsreaktor kann daher nur für jedes einzelne System empirisch an Hand der gemessenen Eliminationsleistung ermittelt werden.

3.5.4 Einfluss der O₂-Konzentration im Batchversuch

Zusätzlich zu den Versuchen im kontinuierlichen Reaktorbetrieb wurden noch weitere Batchversuche bei unterschiedlichen O₂-Konzentrationen durchgeführt. Zwar ergibt sich aus den im vorigen Abschnitt dargelegten Zusammenhängen, dass auf Grund der Fluxabhängigkeit von Substraten und O₂ in den Biofilm für Versuche eher ein Gleichgewichtszustand anzustreben ist, wie er in kontinuierlich durchströmten Reaktoren möglich ist. In Batchversuchen herrschen definitionsgemäß jedoch keine konstanten Bedingungen. Allerdings liegen bisher nur wenige Messergebnisse an deammonifizierenden Biofilmen vor, die zum überwiegenden Teil in Batchversuchen gewonnen wurden.

Helmer *et al.* (2001) und Helmer-Madhok *et al.* (2002) verfolgten die N-Umsetzungen von deammonifizierenden Aufwuchsträgern aus einer von Hippen (2001) betriebenen ersten moving-bed-Versuchsanlage unter steigenden O₂-Konzentrationen. Dabei zeigte sich bei Vorlage von ausschließlich Ammonium, dass eine optimale Deammonifikationsrate bei O₂-Konzentrationen < 1 mg/l erreicht wurde. Darüber hinaus führten höhere Konzentrationen zu einem Anstieg der aeroben Oxidation zu Nitrit und Nitrat. Bei 5,0 mg/l waren nur noch aerobe Prozesse zu beobachten und eine Elimination von Ammonium und Nitrit über anaerobe Ammoniumoxidation fand nicht mehr statt.

Um die in diesem Vorhaben angereicherten Biofilme zumindest ansatzweise mit den früheren Untersuchungsergebnissen vergleichen zu können, wurde eine entsprechende Reihe von Batchversuchen durchgeführt.

Als Substrat wurde auf eine Konzentration von 100 mg/l NH₄-N verdünntes Filtratwasser eingesetzt. Neben den N-Parametern wurde auch die HCO₃⁻-Konzentration bestimmt. Über eine Regeleinheit wurden O₂-Konzentrationen zwischen 0 und 6 mg/l eingestellt.

Die Versuche wurden über 6 Stunden beprobt. Ausgewertet wurde jedoch nur der Bereich linearer Umsatzraten. Hier zeigte sich erwartungsgemäß, dass nach vollständigem HCO₃⁻-Verbrauch die Reaktionen fast zum Stillstand kamen, da das fehlende Hydrogenkarbonat die Bildung von Nitrit limitierte.

Die N-Elimination bei steigenden O₂-Konzentrationen ist in Abbildung 68 dargestellt. Zusätzlich ist für jeden Versuch noch die verbliebene Säurekapazität aufgetragen.

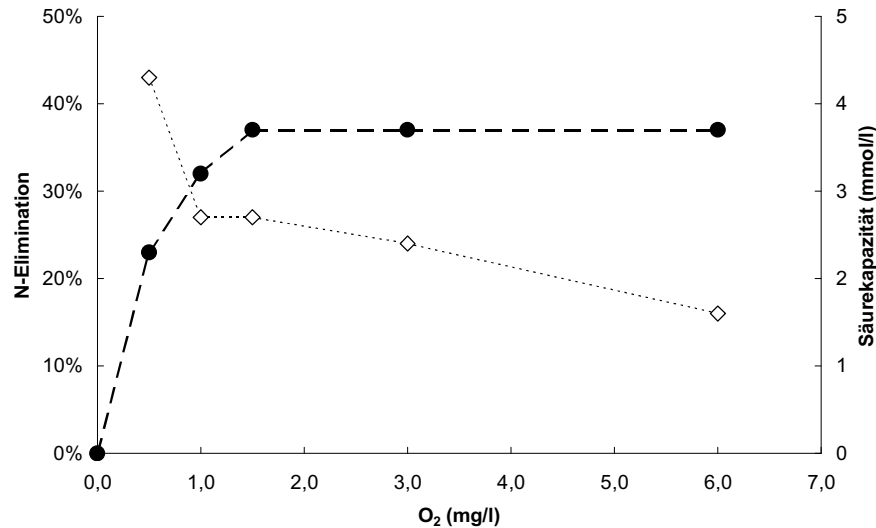


Abbildung 68: Deammonifikationsleistung bezogen auf die N-Anfangskonzentration im Batchversuch in Abhängigkeit der O₂-Konzentration und verbleibende Säurekapazität. N-Anfangskonzentration = 100 mg/l

Ausgewertet wurden die ersten 210 Minuten der Versuche, da hier in keinem Ansatz eine Limitierung durch HCO₃⁻ messbar war. Die absinkende restliche Säurekapazität bei steigender O₂-Konzentration zeigt aber, dass höhere O₂-Konzentrationen einen schnelleren Umsatz erlauben. Die tatsächlich über Deammonifikation eliminierte NH₄-N-Menge blieb jedoch in einem weiten Konzentrationsbereich zwischen 1,5 und 6,0 mg/l O₂ konstant.

Dadurch wird auch im Batchversuch belegt, dass die Deammonifikation in einem hochaktiven Biofilm erst dann anfällig gegenüber höheren O₂-Konzentrationen ist, wenn nicht mehr genügend Säurekapazität verfügbar ist, um einen hohen O₂-Verbrauch durch aerobe Ammoniumoxidierer zu gewährleisten.

Unterhalb 1,5 mg/l O₂ lagen geringere Eliminationsraten vor, da durch die niedrige O₂-Verfügbarkeit die aerobe Ammoniumoxidation zu Nitrit begrenzt war und somit der zweite Teilschritt (anaerobe Ammoniumoxidation) durch den fehlenden Elektronenakzeptor limitiert war.

3.5.5 Diskussion und Schlussfolgerungen

Deammonifikationsreaktoren nach dem moving-bed-Prinzip lassen sich innerhalb kurzer Zeit (wenige Monate) gezielt ohne Animpfung mit Anammox-Biomasse in Betrieb nehmen, sofern die folgenden Grundvoraussetzungen beachtet werden:

- Es muss ein hoch aktiver, stark O₂ verbrauchender Biofilm erzeugt worden sein

- In Abhängigkeit der Substratbelastung muss die O_2 -Zufuhr so geregelt werden, dass der O_2 -Flux in den Biofilm geringer ist als der Flux des limitierenden Substrates aus dem Abwasser.
- Dies ist dann sicher gegeben, wenn alleine durch die Begrenzung der O_2 -Zufuhr (ohne Manipulation des pH-Wertes!) eine überwiegende Bildung von Nitrit statt Nitrat erfolgt. Eine konzentrationsabhängige O_2 -Regelung ist dafür nicht sinnvoll.

Unter diesen Voraussetzungen ist auch bei „dünnen“ Biofilmen von lediglich 200 μm Dicke gewährleistet, dass anoxische Bereiche entstehen können, in denen $\text{NH}_4\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ gleichzeitig vorliegen. Damit ist ein geeignetes Habitat für anaerobe Ammoniumoxidierer verfügbar.

Limitierendes Substrat im Abwasser ist die Säurekapazität. Je geringer die Säurekapazität eines Abwassers im molaren Verhältnis zum Ammonium ist, desto weniger $\text{NH}_4\text{-N}$ kann über Deammonifikation eliminiert werden.

Daraus ergibt sich, dass Abwässer, die ein 1:1-Verhältnis von HCO_3^- zu $\text{NH}_4\text{-N}$ aufweisen, für die Deammonifikation sehr gut zugänglich sind. Dies ist bei allen Abwässern aus dem anaeroben Abbau organischer Substanz gegeben, sofern nicht durch weitere verfahrenstechnische Schritte dieses Verhältnis gestört wird.

Unter diesen Bedingungen ist Deammonifikation nur bei niedrigen Flächenbelastungen O_2 -empfindlich. Niedrige Flächenbelastung bedeutet einen geringen Substratflux in den Biofilm. Entsprechend muss die O_2 -Zufuhr geregelt werden, um einen überstöchiometrischen O_2 -Flux in den Biofilm zu vermeiden. Bei sorgfältiger Steuerung des O_2 -Fluxes ist die Anwendung der Deammonifikation keineswegs auf hochbelastete Abwässer beschränkt, sondern funktioniert auch in Konzentrationsbereichen, wie sie für kommunale Abwässer typisch sind.

Bei steigender Flächenbelastung verringert sich die O_2 -Sensitivität erheblich. Bei einer hier eingestellten Belastung von 8,4 g N/m^2 d war innerhalb realistischer Konzentrationsbereiche bis 4,0 mg/l O_2 keine deutliche Leistungseinbuße zu verzeichnen.

Bei gut abgestimmter Einstellung der maßgeblichen Größen Flächenbelastung und O_2 -Flux ließen sich Flächenabbauleistungen von > 5 g N/m^2 d erreichen. Es ist davon auszugehen, dass diese Leistungen in gewissen Grenzen noch optimiert werden können. Hierfür sind jedoch langfristige Versuche erforderlich.

3.6 Halbtechnische Versuche auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg

3.6.1 Grundsätzliche Zugänglichkeit des Filtratwassers der KA Osnabrück für Deammonifikation bzw. anaerobe Ammoniumoxidation

Zur Klärung, ob das Filtrat der KA Osnabrück grundsätzlich für eine Behandlung mittels Deammonifikation in Frage kommt, wurden Batchversuche durchgeführt.

Verglichen wurden jeweils ein Mineralmedium, das sonst zur gezielten Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer eingesetzt wird, das Filtratwasser der KA Hannover-Gümmerwald (Schlammkonditionierung mit Polymeren) und das Filtrat der KA Osnabrück (Konditionierung mit Kalkmilch). Vor Versuchsbeginn war die Neutralisierung des Filtrates der KA Osnabrück notwendig, da es auf Grund seines hohen pH-Wertes (eingesetzte Probe: pH 10,5) in einem Batchversuch nicht unbehandelt genutzt werden kann.

Eingesetzt wurden Biofilme aus einer Laborversuchsanlage zur Deammonifikation, die seit einigen Monaten mit Filtratwasser der KA Gümmerwald beschickt wurde.

Die Versuche wurden einmal unter niedriger O_2 -Konzentration (1 mg l^{-1}), nur mit den zu testenden Wässern als NH_4 -N-Quelle, durchgeführt. Diese Bedingungen entsprechen denen eines Deammonifikationsreaktors, in dem NH_4 -N einstufig zu N_2 umgesetzt werden kann.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden Bedingungen geschaffen, die ausschließlich den zweiten Teilschritt der Deammonifikation fördern, die anaerobe Ammoniumoxidation mit NO_2 -N als Elektronenakzeptor unter O_2 -Abschluß. In diesem Fall wurde zusätzlich zu den Abwässern noch NO_2 -N dosiert. Die Umsetzungen wurden über 2 – 3 Tage verfolgt und die bilanzierte N-Elimination auf die eingesetzte Biofilmoberfläche umgerechnet (Abbildung 69).

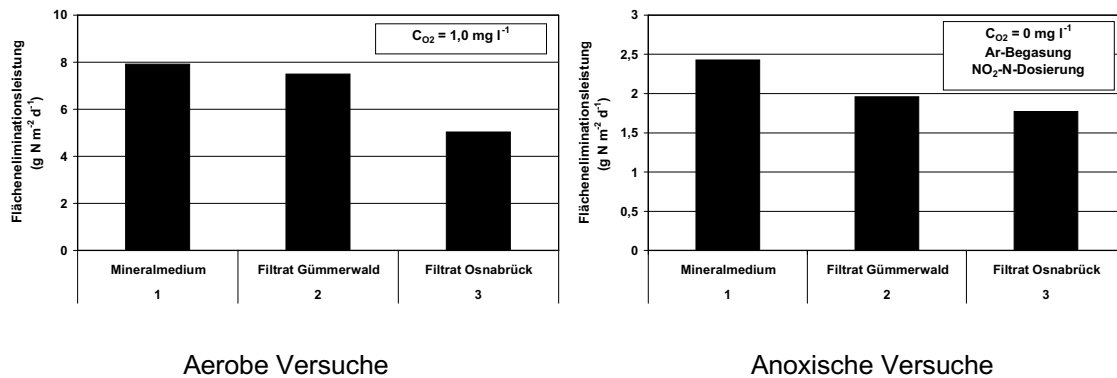


Abbildung 69: N-Eliminationsleistung von deammonifizierenden Biofilmen mit Filtratwässern der KAn Osnabrück und Gümmerwald im Vergleich zu einem Mineralmedium. Aerober Versuch: Nur Filtrat bzw. Medium als NH₄-N-Quelle bei niedriger O₂-Konzentration; anoxischer Versuch: Zusätzliche Dosierung von NO₂-N als Elektronenakzeptor

Sowohl in den aeroben als auch in den anoxischen Versuchen wurde die höchste flächenbezogene Umsatzrate in den Ansätzen mit Mineralmedium gemessen.

Die Ergebnisse der beiden Filtratwässer lagen jeweils darunter. Setzt man die Umsatzrate mit Mineralmedium im jeweiligen Ansatz als Referenzwert = 100 %, so wurden mit Filtrat aus Osnabrück im aeroben Versuch 63 % des Referenzwertes erreicht (Gümmerwald: 94 %). Im anoxischen Versuch konnten 75 % (Osnabrück) bzw. 81 % (Gümmerwald) ermittelt werden.

Es war somit mit verringerten Umsatzraten mit Osnabrücker Filtrat gegenüber den anderen Medien zu rechnen, allerdings konnten langfristige Adaptationen an veränderte Abwasserqualitäten in den orientierenden Vorversuchen nicht abgebildet werden.

3.6.2 Betriebsergebnisse Straße 1 (zweistufig: Becken 1 und 2)

Das primäre Ziel für das aerob betriebene Becken 2 war, eine stabile Nitritbildung im Biofilm zu erreichen und den maximal möglichen Anteil des im Zulauf enthaltene NH₄-N umzusetzen. Dieses Ziel konnte jedoch bis zum Ende des Versuchsanlagenbetriebes nicht erreicht werden. Aufgrund dessen konnte auch Becken 1, das seinen Zulauf aus Becken 2 erhielt, nicht so betrieben werden, wie ursprünglich vorgesehen. Die im folgenden dargestellten Ergebnisse beschränken sich daher auf das Becken 2.

In Abbildung 70 sind die aufsummierten Frachten der anorganischen N-Verbindungen im Zulauf und Ablauf des Beckens gegenübergestellt. Es ergibt sich, wie aus der aeroben Betriebsweise des Beckens auch nicht anders zu erwarten, keine N-Elimination, sondern lediglich eine Umwandlung durch Oxidation.

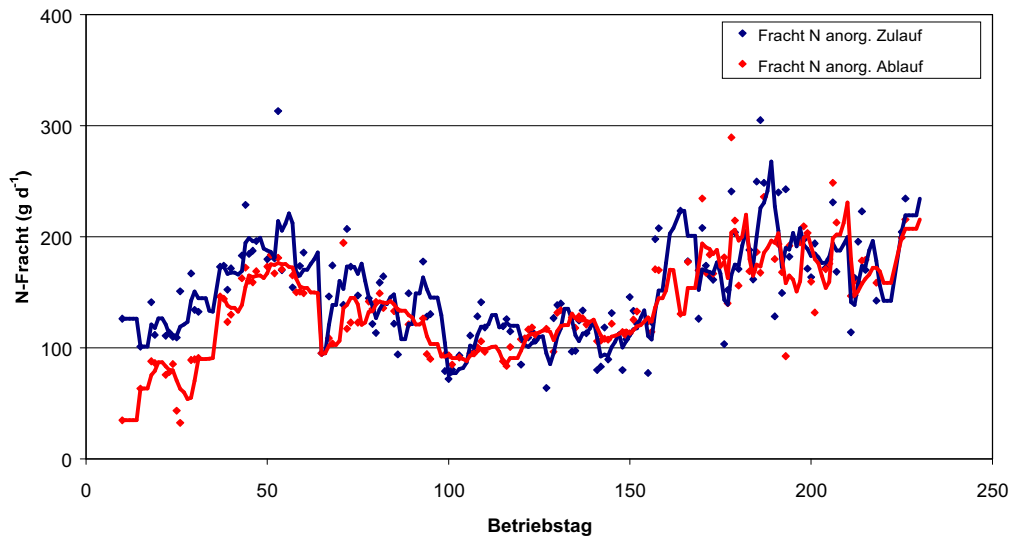


Abbildung 70: Zulauf- und Ablauffrachten für anorganischen Stickstoff (Reaktor 2)

Abbildung 71 gibt die Konzentrationen der N-Verbindungen im Becken und die wichtigsten Änderungen der Betriebsweise wider.

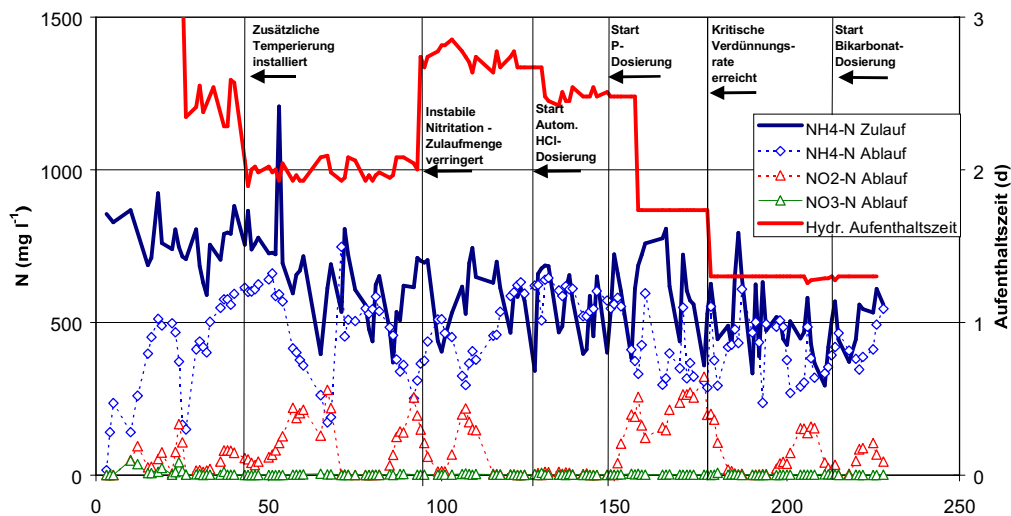


Abbildung 71: N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen und hydraulische Aufenthaltszeit (Reaktor 2). Die Beschriftungen geben jeweils Änderungen der Betriebsweise an.

Es waren in Reaktion auf das Verhalten der Anlage verschiedene technische Umstellungen notwendig, die im folgenden mit kurzer Begründung aufgelistet sind.

Die niedrigen Wintertemperaturen und der Bezug des Filtrates aus dem offenen Speicher der KA Osnabrück führten zu niedrigen Zulauftemperaturen und machten die Installation einer zusätzlichen Heizeinrichtung in den Becken notwendig (Ende März, 40. Betriebstag). Die nunmehr erreichbare Reaktortemperatur von 30 – 33 °C führte auch zunächst zu einer stetig steigenden Nitritationsleistung.

In der folgenden Zeit bis Mitte Mai brach die zunächst steigende Nitritationsleistung wieder ein. Grund: Der hohe pH-Wert des Zulaufs. Kurzzeitiges Nachlassen der Nitritation führte zu einem Anstieg des pH-Wertes im Becken und dies wiederum zu sinkender Nitritationsleistung (negative Rückkopplung).

Da die Säurekapazität des Filtratwassers in Osnabrück ein ähnliches Verhältnis zur $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration aufweist wie das Filtrat der KA Gümmerwald (vgl. Tabelle 27), wurde davon ausgegangen, dass eine Reduzierung der Zulaufmenge mit anschließender langsamer Steigerung entsprechend der zunehmenden Nitritationsleistung (und damit der Neutralisation des hohen pH-Wertes) eine Möglichkeit zum behutsamen Anfahren des Prozesses darstellt.

Die daraufhin erfolgte deutliche Reduzierung der Zulaufmenge auf Aufenthaltszeiten von ca. 3 Tagen erwies sich jedoch ebenfalls nicht als ausreichend (Mai/Juni 2003, ab 95. Betriebstag).

Ende Juni (129. Tag) wurde daher eine automatisierte Säuredosierung installiert, um ein Ansteigen des pH-Wertes auf Werte > 8 zu verhindern.

Erfolgreich für ein Wiederaufahren des Prozesses war schließlich erst die Dosierung von Phosphorsäure in den Vorlagebehälter für den Zulauf (ab 149. Betriebstag). Zwar hatte sich in Becken 3/4, das mit dem gleichen Zulauf betrieben wurde, kein offensichtlicher P-Mangel gezeigt. In Becken 2 zeigte sich der Effekt der P-Dosierung als fast sofortiges Einsetzen der Nitritation.

Die Nitritation beruhte bei den resultierenden Aufenthaltszeiten allerdings auf der Aktivität suspendierter Biomasse, die sich nach dem Chemostat-Prinzip im Reaktor etabliert hatte.

Nach zweimaligem Erhöhen der Zulaufmenge (Von 2,5 über 1,7 auf 1,3 Tage) war die kritische Verdünnungsrate (d.h. der Ausschwemmpunkt für die suspendierte Biomasse) erreicht. Wie zu erwarten, ging die Nitritationsleistung wieder verloren, da ein nitrifizierender Biofilm noch nicht anwachsen konnte.

Trotz nunmehr durchgeführter P-Dosierung, Temperierung, pH-Kontrolle und einer Erhöhung der O_2 -Konzentration von 2,0 auf 4,0 mg l^{-1} (nicht dargestellt) zeigte sich keine stabile Nitritation im Biofilm. Es wurde daher seit Mitte September bis Versuchsanlagenende noch zusätzlich Natriumhydrogenkarbonat als CO_2 -Quelle in das Becken dosiert, da es Laborversuchen (vgl. Abbildung 78) zufolge ebenfalls einen Mangel an CO_2 im Filtratwasser gab, der auf das Wachstum der Ammoniumoxidierer limitierend wirkte. Ein deutlicher Effekt blieb jedoch aus.

3.6.3 Betriebsergebnisse Straße 2 (einstufig: Becken 3/4 mit Biomasserückführung)

In Becken 3/4 erfolgte kein Ausschwemmen der Biomasse, sondern eine Schlammrückführung über ein Sedimentationsbecken, um den Biomasseaustrag mit Rücksicht auf die langen Generationszeiten der anaeroben Ammoniumoxidierer so gering wie möglich zu halten. Das Becken war zusätzlich mit Aufwuchsträgern gefüllt, um eine etwaige Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer auf ihren Oberflächen überprüfen zu können; mit einem nennenswerten Wachstum nitrifizierender Organismen war auf Grund des hohen Schlammalters allerdings nicht zu rechnen.

Ziel des Betriebs von Becken 3/4 war, Nitritation und anaerobe Ammoniumoxidation nicht räumlich voneinander zu trennen, sondern zeitlich. Es wurde daher nur soviel und so lange bei möglichst niedriger O_2 -Konzentration belüftet, wie erforderlich war, um eine NO_2 -N-Konzentration $> 30 \text{ mg l}^{-1}$ aufrecht zu erhalten. Ein Grenzwert von 100 mg l^{-1} (später 200 mg l^{-1}) sollte jedoch nicht überschritten werden, um mögliche Hemmungen durch hohe NO_2 -N-Konzentrationen zu vermeiden.

Dies geschah anfänglich manuell durch einfaches An- oder Abschalten der Belüftung; Ab Mitte Juli (149. Betriebstag) wurde dann eine erweiterte Steuerung in Betrieb genommen, die eine vorwählbare Taktzeit für belüftete und unbelüftete Phasen erlaubte. Die Taktzeiten konnten je nach erforderlicher Nitritationsleistung eingestellt werden.

Die Nitritation war stabiler als in Becken 2, allerdings wurde entsprechend den Einrichtungen in Becken 2 zeitgleich auch in Becken 3/4 eine automatische HCl-Dosierung zur pH-Wert-Kontrolle installiert. Da die P-Dosierung ab dem 149. Betriebstag direkt in den Vorlagebehälter für den Zulauf für beide Straßen erfolgte, war ab diesem Zeitpunkt auch eine bessere P-Versorgung von Becken 3/4 gegeben.

Abbildung 72 zeigt die Zu- und Ablaufkonzentrationen für die mineralischen N-Verbindungen, in Abbildung 73 sind die mittleren Zu- und Ablauffrachten dargestellt.

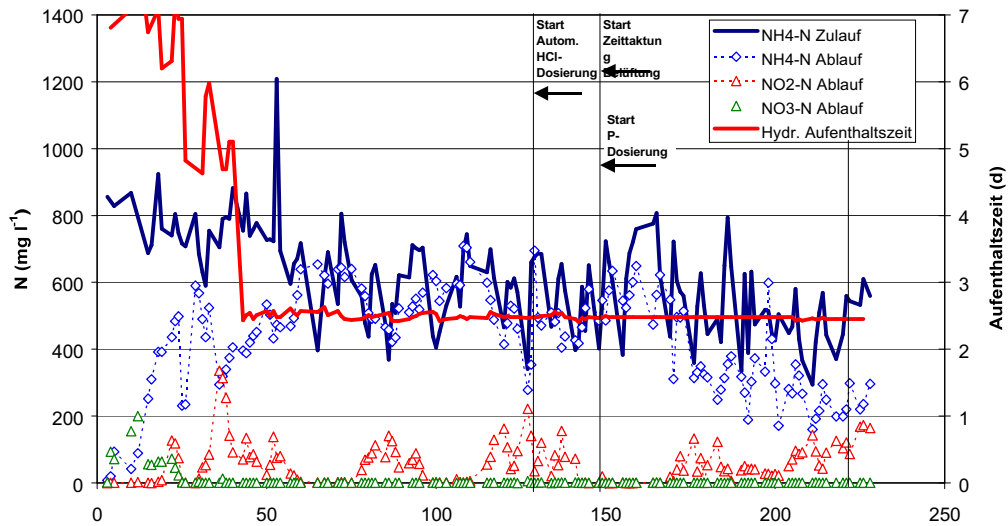


Abbildung 72: N-Zulauf- und Ablaufkonzentrationen und hydraulische Aufenthaltszeit (Becken 3/4)

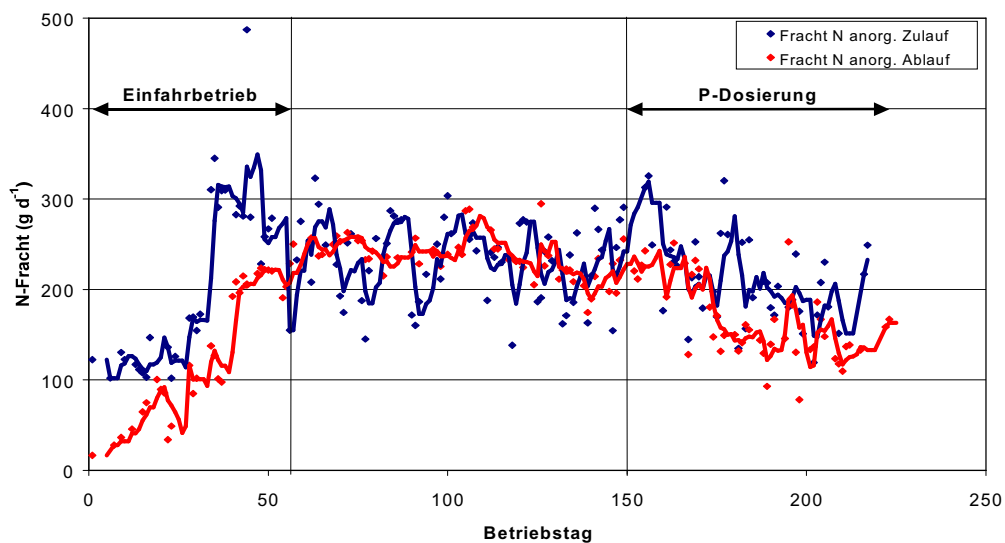


Abbildung 73: Zulauf- und Abblauffrachten für anorganischen Stickstoff (Becken 3/4)

Während der ersten 60 Betriebstage und ab dem 150. Betriebstag liegt die mittlere N-Ablauffracht unter der Zulauffracht. Es fand also – in geringem Maße – eine N-Elimination statt. Im Betriebszeitraum dazwischen wurde keine Elimination beobachtet.

Der N-„Verlust“ in der Inbetriebnahmephase ist auf die veränderten Wachstumsbedingungen für den eingesetzten Überschussschlamm zurückzuführen. Die Betriebsbedingungen boten kaum Wachstumschancen für die überwiegend heterotrophen Organismen der Impfbiomasse. Sie stellten vielmehr eine C-Quelle dar, die für einige Zeit

in den unbelüfteten Phasen zur Denitrifikation des zuvor gebildeten Nitrits genutzt wurde. Entsprechend traten Defizite in der Bilanz der anorganischen N-Verbindungen auf.

Seit dem 150. Betriebstag gab es aus der Summe der anorganischen N-Verbindungen erneut Hinweise auf eine echte N-Elimination. Über eine Periode von zweimal der hydraulischen Aufenthaltszeit lag die mineralische N-Fracht im Ablauf unter der des Zulaufs (Abbildung 73).

Erste Labortests, die einen möglichen Eliminationsprozess nachweisen sollten, fielen zunächst noch nicht eindeutig aus. In einigen Versuchen mit geringer O_2 -Zufuhr zeigte sich ein deutliches N-Bilanzdefizit, in anderen Versuchen unter den gleichen Bedingungen blieb der Effekt jedoch aus.

Es wurden daher ab dem 180. Betriebstag im Abstand von einer Woche zwei Reihen von Batchversuchen durchgeführt, um den Effekt systematisch zu untersuchen.

Schlamm aus Becken 3/4 wurde dazu in zwei Versuchsreihen (pH 7 und pH 8) mit zwei verschiedenen O_2 -Konzentrationen ($1,0$ und $3,0 \text{ mg l}^{-1}$) untersucht. In einem dritten Versuch wurde statt O_2 als Elektronenakzeptor $NO_2\text{-N}$ zugegeben und der Schlamm unter O_2 -freier Atmosphäre inkubiert.

Die aeroben Versuche dienten zur Abklärung einer möglichen O_2 -abhängigen N-Elimination (entweder Nitritation/anaerobe Ammoniumoxidation unter niedrigen O_2 -Konzentrationen oder Ammoniumelimination durch aerobe Ammoniumoxidierer) sowie zur Abschätzung der O_2 -abhängigen Nitrifikationsaktivität.

Die anoxischen Versuche mit zusätzlicher $NO_2\text{-N}$ -Dosierung unter O_2 -Abschluß würden im Falle einer N-Elimination die Aktivität anaerob Ammonium oxidierender Organismen nachweisen, deren Anreicherung als zweite beteiligte Organismengruppe im Deammonifikationsprozess Ziel des Versuchsanlagenbetriebes war.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 74 dargestellt. Die aeroben Versuche wurden über 3 Stunden beprobt, die anoxischen Versuche über 24 Stunden.

In den aeroben Versuchen zeigte sich keine Elimination der vorgelegten N-Fracht, die Summe der N-Verbindungen über die Versuchsdauer blieb gleich. In Abhängigkeit der O_2 -Konzentration änderte sich lediglich die aerobe Ammoniumoxidationsrate: O_2 -Konzentrationen von $3,0 \text{ mg l}^{-1}$ resultierten in einer höheren $NO_2\text{-N}$ -Bildung als die Versuche mit $1,0 \text{ mg l}^{-1} O_2$. Der pH-Wert hatte dem gegenüber keinen maßgeblichen Einfluss.

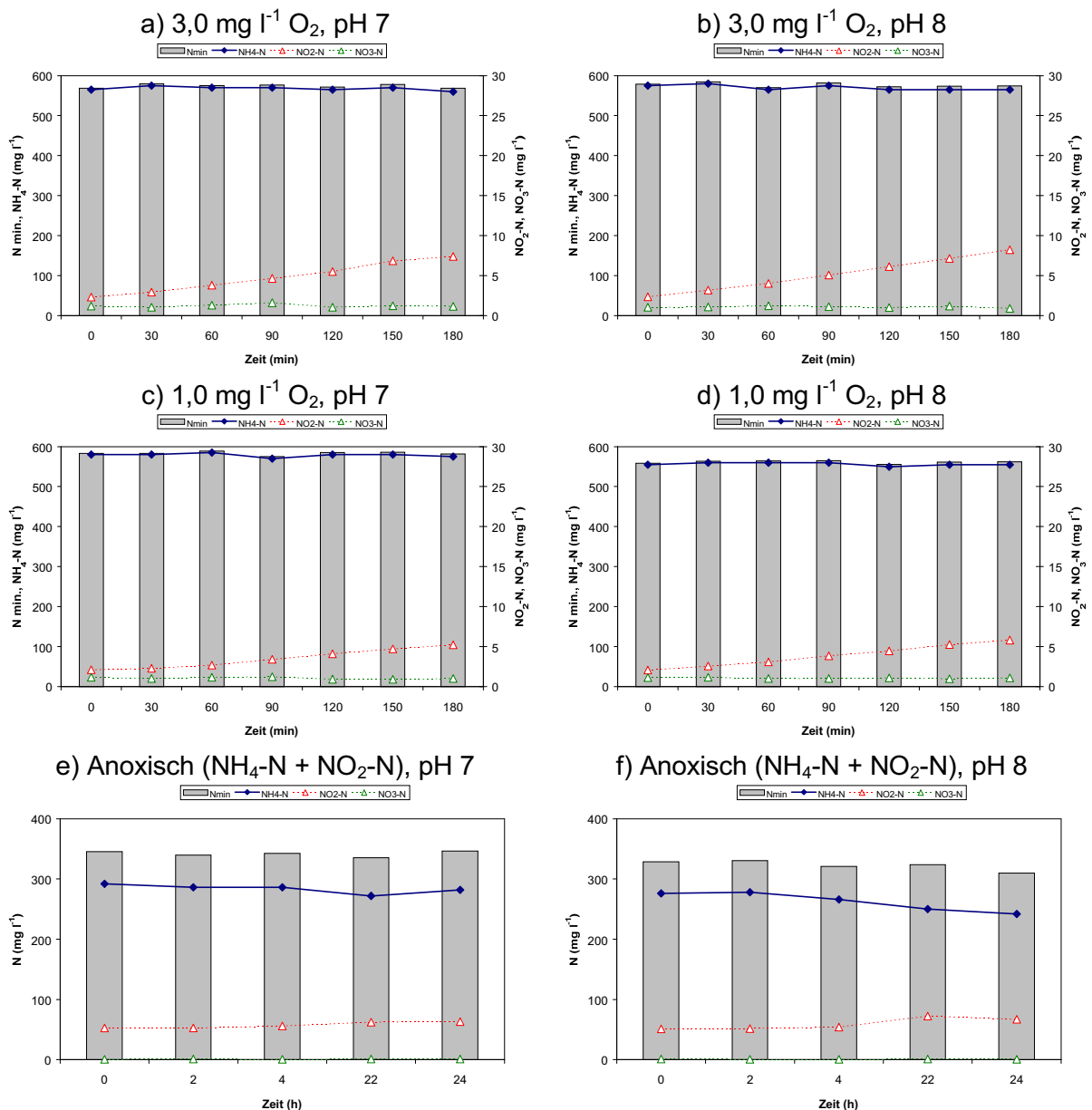


Abbildung 74: Schlamm aus Becken 3/4, N-Umsatz in Batchversuchen bei unterschiedlichen O₂-Konzentrationen (bzw. anoxisch) und pH-Werten (180. Betriebstag)

In den anoxischen Versuchen (Abbildung 74 e) und f)), die zum Nachweis anaerober Ammoniumoxidation geeignet sind, war ebenfalls kein Bilanzdefizit über 24 Stunden meßbar. Lediglich im anoxischen Versuch bei pH 8 war über die Versuchsdauer eine leichte Abnahme von NH₄-N festzustellen. Da gleichzeitig kein NO₂-N verbraucht wurde, scheidet eine anaerobe Ammoniumoxidation als Ursache aus. In diesem Fall ist wahrscheinlich, dass durch die permanente Begasung des Schlammes mit Ar/CO₂ der NH₄-N-„Verlust“ auf ein Ausblasen von NH₃ zurückzuführen ist.

Die Versuche wurden eine Woche später wiederholt und zeigten die gleichen Ergebnisse: Höhere $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatzraten bei steigenden O_2 -Konzentrationen bei insgesamt geschlossener N-Bilanz. Ein anoxischer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Umsatz unter $\text{NO}_2\text{-N}$ -Verbrauch konnte wiederum nicht festgestellt werden.

Es erscheint daher sehr wahrscheinlich, dass die bessere Verfügbarkeit von Phosphat, mit der die beobachtete N-Elimination in Becken 3/4 zusammenfällt, Ursache für die Beobachtungen ist. Da P in Becken 2 klar als limitierender Faktor ausgemacht werden konnte, ist eine höhere Wachstumsrate der aeroben Ammoniumoxidierer in Becken 3/4 in Folge der P-Dosierung ebenfalls wahrscheinlich. In diesem Fall werden die eliminierten N-Frachten lediglich durch wachsende Biomasse assimiliert.

3.6.4 Biofilmwachstum

Zur Quantifizierung des Biofilmwachstums wurde wöchentlich aus jedem Becken die an den Trägermaterialien anhaftende Trockensubstanz ermittelt. In Straße 1 zeigte Becken 2 eine sehr viel höhere Trockenmasse auf den Aufwuchsträgern als Becken 1 (Abbildung 75, links). Der organische Anteil an der TS war allerdings sehr gering, er lag lediglich bei 2 – 4 % (Abbildung 75, rechts).

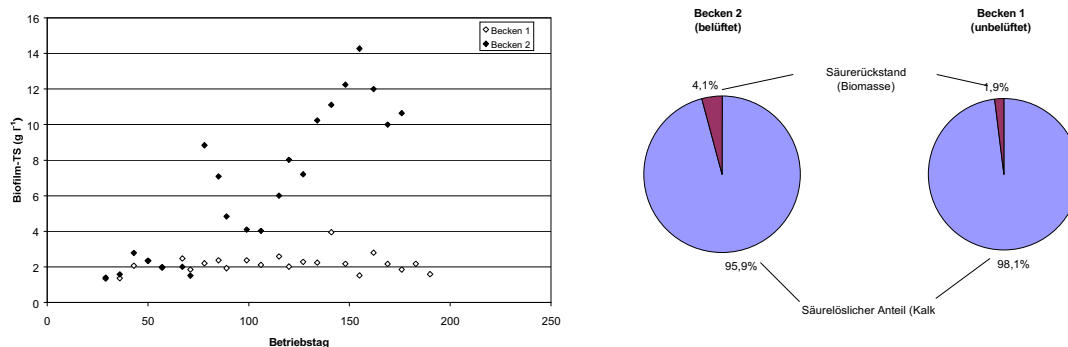


Abbildung 75: Trockensubstanz auf den Aufwuchsträgern der Becken 1 und 2 sowie organischer (säurelöslicher) Anteil

Mikroskopisch war zwar ein Biofilm erkennbar, er war jedoch nur dünn und wuchs kaum. Die Massenzunahme ist anorganischer Natur. Im Präparat waren klar Kalkkonkretionen sichtbar.

Die meiste Biomasse befand sich – wie erwartet – im Durchflußreaktor B 2. Doch auch hier waren, auf Grund der langen Aufenthaltszeiten, die ein Biofilmwachstum nicht fördern, keine aktiven und wachsenden Biofilme zu finden.

Auch Becken 3/4 zeigte keinen nennenswerten organischen Aufwuchs auf den Trägermaterialien (Abbildung 76). Der organische Anteil war hier der geringste unter allen drei Versuchsanlagenbecken.

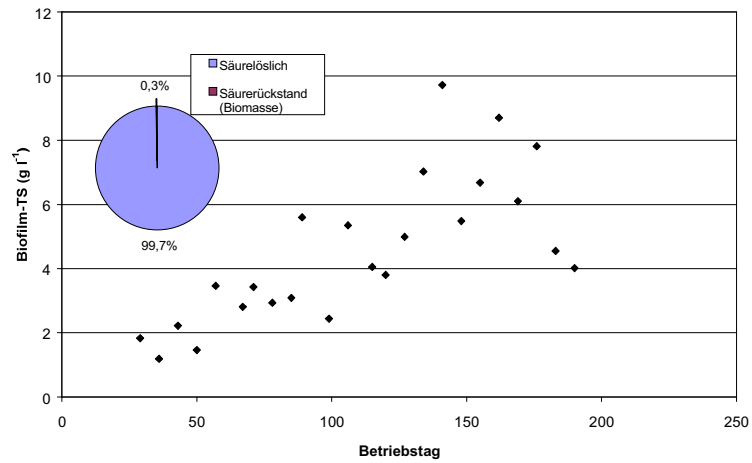
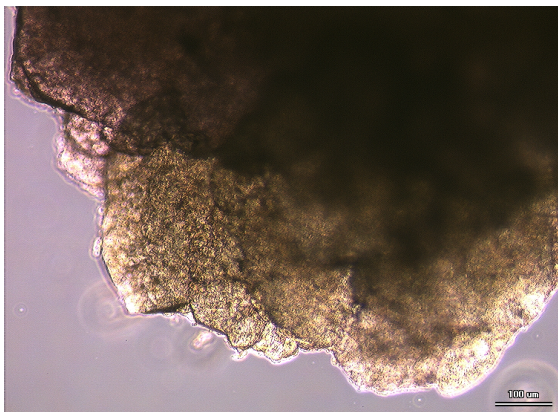
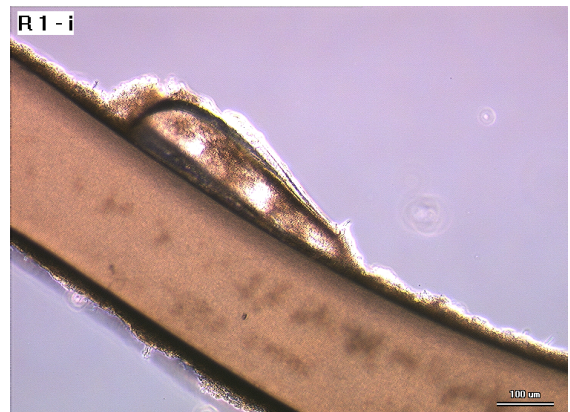


Abbildung 76: Trockensubstanz auf den Aufwuchsträgern des Beckens 3/4 sowie organischer (säurelöslicher) Anteil (kleine Grafik)

Insgesamt ergab sich das Bild, dass eine Immobilisierung von Biomasse auf den Aufwuchsträgern in der halbtechnischen Versuchsanlage nicht in nennenswertem Umfang gelungen ist. Vielmehr zeigte sich, dass mit fortschreitender Betriebsdauer die mineralischen Ablagerungen auf den Aufwuchsträgern zunahm. Der mineralische Niederschlag war um so größer, je höher der Lufteintrag in das jeweilige Becken war. Die folgende Abbildung 77 zeigt mikroskopische Aufnahmen der Aufwuchsträger.



Ausfällungen von CaCO₃



Becken 1: CaCO₃-Konkretion mit geringem Biomassebewuchs

Abbildung 77: Mikroskopische Aufnahmen der Aufwuchsträger mit Kalkkonkretionen

3.6.5 Ermittlung der limitierenden Wachstumsfaktoren in vergleichenden Laborversuchen

Nachdem sich auch nach Umsetzung verschiedener betriebstechnischer Veränderungen und einer zusätzlichen Dosierung von Phosphorsäure in den Zulauf keine dauerhaft stabilen Umsetzungen im kontinuierlichen Betrieb der Versuchsanlage erreichen ließen, wurden weitere Versuche durchgeführt, um den noch nicht berücksichtigten limitierenden Faktor zu ermitteln.

Da mit Filtratwasser der KA Gümmerwald in Laborversuchsanlagen ein Biofilmwachstum problemlos erzielt werden konnte und auch auf der KA Osnabrück zeitweise gute Nitritionsleistungen erreicht wurden, eine Biofilmbildung allerdings ausblieb, musste ein weiterer Faktor für die begrenzte Wachstumsrate der aeroben Ammoniumoxidierer verantwortlich sein.

Zur Ermittlung der maximalen Wachstumsraten und der Bestimmung der wichtigsten Wachstumslimitierungen wurden Laborversuche mit Filtrat der KA Osnabrück, der KA Gümmerwald und einem Referenzmedium durchgeführt.

Die unterschiedlichen Qualitäten der beiden eingesetzten Filtratwässer, wie sie über mehrere Monate an den jeweiligen Versuchsanlagen ermittelt wurden, sind in Tabelle 27 zusammengestellt.

Tabelle 27: Kennwerte Filtratwasser der KA Hannover-Gümmerwald (Nov. 2002 - Okt. 2003) und der KA Osnabrück-Eversburg (Feb. 2002 - Okt. 2003)

	pH	SK mmol l ⁻¹	NH ₄ -N mg l ⁻¹	PO ₄ -P mg l ⁻¹	TKN		CSB	
					hom. mg l ⁻¹	filt. mg l ⁻¹	hom mg l ⁻¹	filt. mg l ⁻¹
Gümmerwald	7,7 ± 0,3	67,9 ± 6,0	839 ± 165	31,4 ± 3,5	981 ± 71,4	978 ± 70	516 ± 332	385 ± 76
OS-Eversbg.	10,7 ± 0,6	47 ± 13	609 ± 145	0,07 ± 0,05	588 ± 127	617 ± 205	n. d.	752 ± 146

Neben der geringen P-Konzentration im Filtrat der KA Osnabrück unterscheiden sich die beiden Filtrate vor allem im pH-Wert. Da die Faulschlammkonditionierung vor der Entwässerung auf der KA Gümmerwald mit polymeren Flockungsmitteln erfolgt, auf der KA Osnabrück jedoch mit Kalkmilch, ist der pH-Wert des Osnabrücker Filtrates höher.

In der Säurekapazität im Verhältnis zur NH₄-N-Konzentration unterscheiden sich die Filtrate hingegen kaum.

Da die P-Limitierung durch entsprechende Dosierung aufgehoben werden konnte und das Osnabrücker Filtrat in den Vorversuchen nach Neutralisation keine klar erkennbaren Hemmeffekte gezeigt hatte (vgl. 3.6.1), musste die Limitierung auf einen Faktor zurückzuführen sein, der sich erst in längerfristigen Versuchen zeigen kann. Als letzte Möglichkeit blieb daher nur die Verfügbarkeit von CO_2 als Kohlenstoffquelle für das Wachstum der autotrophen Biomasse.

Die Versuche zur Bestimmung der maximalen Wachstumsraten wurden daher unter Variation der Verfügbarkeit von P und CO_2 (als HCO_3^-) durchgeführt.

Bei der gewählten Methode im Langzeit-Batchversuch wird eine große Menge Abwasser mit einer sehr kleinen Biomassekonzentration versetzt. Gemessen wird die Zunahme der Umsetzungsprodukte der Organismen als Summe von $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$.

Bei nicht limitiertem, exponentiellem Wachstum der Organismen nimmt die Wachstumsrate im gleichen Maß zu wie die Produktkonzentration. Die Zunahme der Produktkonzentration entspricht daher der Wachstumsrate.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 78 zusammen mit den entscheidenden Variationen der Versuchsbedingungen dargestellt.

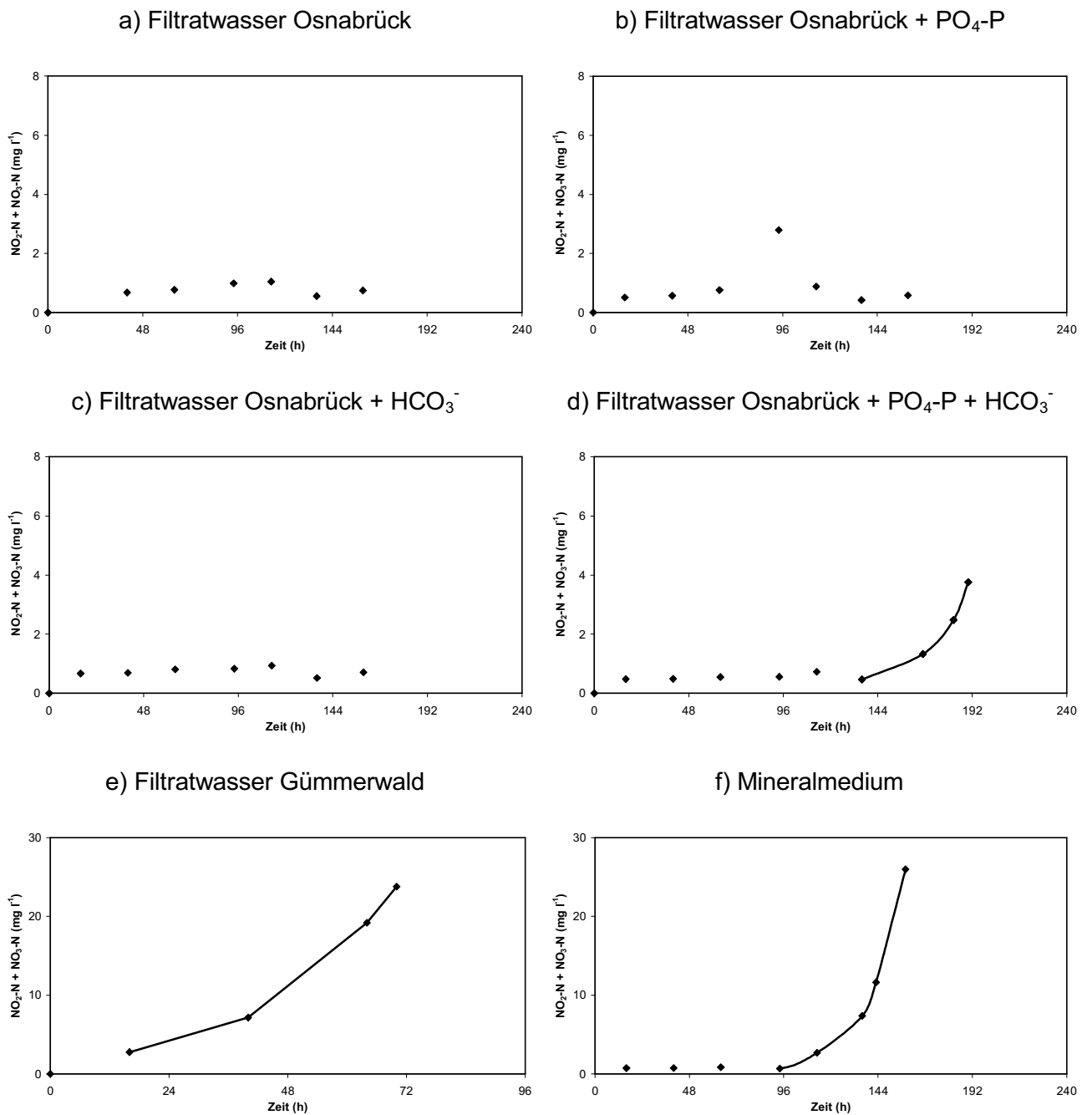


Abbildung 78: Bestimmung der maximalen Wachstumsrate von Nitrifikanten anhand der gebildeten Produktkonzentration in Filtratwässern der Kläranlagen Osnabrück und Gümmerwald und einem Referenzmedium. $T = 30\text{ °C}$, O_2 -Konzentration: $4,0\text{ mg/l}$. Die zur Ermittlung von μ_{max} , AO ausgewerteten Meßwerte (exponentieller Bereich) sind grafisch verbunden.

Aus den dargestellten Ergebnissen ergaben sich folgende Wachstumsraten unter den jeweils limitierenden Bedingungen (Tabelle 28):

Tabelle 28: Im Batchversuch ermittelte maximale Wachstumsraten der Nitrifikanten bei 30 °C und $C_{O_2} = 4 \text{ mg l}^{-1}$

Ansatz	Max. Wachstumsrate		Minimum $t_{TS, \text{aerob}}$
	h^{-1}	d^{-1}	d
a) Filtrat Osnabrück	--	--	
b) Filtrat Osnabrück + $\text{PO}_4\text{-P}$	--	--	
c) Filtrat Osnabrück + HCO_3^-	--	--	
d) Filtrat Osnabrück + $\text{PO}_4\text{-P}$ + HCO_3^-	0,0377	0,9	> 1,1
e) Filtrat Gümmerwald	0,0401	1,0	> 1,0
f) Mineralmedium	0,0502	1,2	> 0,8

- Neben Phosphat ist auch CO_2 im Filtrat der KA Osnabrück limitierender Faktor für das Wachstum von Nitrifikanten. Beide begrenzen damit die Wachstumsmöglichkeiten für nitrifizierende Biofilme.
- Eine P-Dosierung wurde für die Versuchsanlage bereits durchgeführt, war aber alleine nicht ausreichend zur Aufhebung der Wachstumslimitierung.
- Durch Zugabe von CO_2 (hier als HCO_3^-) konnte im Versuch zusätzlich die Kohlenstoff-Limitierung aufgehoben werden. Damit wurden maximale Wachstumsraten erzielt, die denen in Filtrat der KA Gümmerwald vergleichbar waren.
- Es mussten im Versuch mehrfach weit überstöchiometrische Mengen HCO_3^- dosiert werden, um den angestrebten CO_2 -Gehalt von 25 mmol l^{-1} ($= 1100 \text{ mg l}^{-1}$) – vergleichbar dem CO_2 -Gehalt des Filtrates der KA Gümmerwald – zu erreichen. Es zeigten sich dabei starke Ausfällungen von Kalk.
- Es muss daher davon ausgegangen werden, dass aus der Schlammkonditionierung mit Ca(OH)_2 ein hoher Überschuss von Ca^{2+} im Filtrat verbleibt, der mit eingetragenen CO_2 (dosiert als HCO_3^- oder über die Belüftung) als kaum lösliches $\text{CaCO}_3 \downarrow$ ausfällt.

3.6.6 Diskussion und Schlußfolgerungen

- Ein schnelles Wachstum aktiver Biofilme ist nur möglich, wenn die hydraulische Aufenthaltszeit in einem Biofilmreaktor ohne Biomasserückführung das minimal erforderliche Schlammalter der suspendierten Nitrifikanten unterschreitet.
- Bei höheren hydraulischen Aufenthaltszeiten erfolgt vor allem suspendiertes Wachstum (Chemostat-Prinzip), auf Grund der Diffusionslimitierung bestehen dann im Biofilm keine günstigen Wachstumsbedingungen. Für eine einstufige N-Elimination über Deammonifikation sind jedoch ausreichend dicke Biofilme erforderlich.
- Das Filtrat in Osnabrück verfügt über ausreichende Säurekapazität, aber über kein Pufferungsvermögen. Die niedrige P- und CO₂-Konzentration sind stark limitierend für das Wachstum von Nitrifikanten.
- Leicht erreichen lassen sich kurze Aufenthaltszeiten in Reaktoren mit Propfenströmung. Der hohe pH-Wert des Osnabrücker Filtratwassers macht diesen Reaktortyp allerdings unmöglich. Eine vorherige Neutralisation würde erhebliche Mengen Säure erfordern. Damit würde aber zugleich die notwendige Säurekapazität verbraucht, die notwendig ist, um ca. 50 % des NH₄-N zu NO₂-N zu oxidieren.
- Ein volldurchmischer Reaktor kann hingegen im Fließgleichgewicht durch die aerobe Ammoniumoxidation den pH-Wert des Zulaufs ausreichend senken, gleichzeitig steht die benötigte Säurekapazität für die Teilnitrifikation zur Verfügung.
- Die zu überschreitende kritische Verdünnungsrate liegt für dieses Abwasser bei Temperaturen von > 30 °C bei mindestens 0,9 d⁻¹ (entsprechend < 1,1 d Aufenthaltszeit), sofern P und CO₂ ausreichend vorhanden sind.
- Im praktischen Betrieb der Versuchsanlage (mit P-, aber ohne CO₂-Dosierung) lag der Ausschwemmpunkt im Bereich von Aufenthaltszeiten von 1,3 – 1,7 Tagen. Dass sich die CO₂-Limitierung weniger stark als im Laborversuch bemerkbar machte, liegt wahrscheinlich am höheren Lufteintrag (und damit am eingeblasenen CO₂ der Umgebungsluft) sowie der CO₂-Freisetzung aus der Veratmung des noch im Abwasser enthaltenen CSBs.
- Auf Grund des hohen Ca²⁺-Überschusses im Abwasser wird ein großer Teil des eingeblasenen CO₂ als CaCO₃ gefällt. Dieser Effekt ist auch für extern zugeführtes CO₂ (z.B. in Form von Na-Bicarbonat, NaHCO₃) zu erwarten. CaCO₃ lagert sich im Dauerbetrieb massiv ab und führt zu großen Problemen vor allem an den Luftaustrittslöchern der Belüftung und zur Beschwerung der Aufwuchsträger. Die Eignung von oberflächengebundenen Verfahren muss bei der vorliegenden Abwasserqualität sehr kritisch eingeschätzt werden.
- Die bei Biofilmen mögliche räumliche Trennung in aerobe und anoxische Zonen muss bei Verfahren mit Schlammrückführung durch eine zeitliche Trennung (belüftete/unbelüftete Phasen) ersetzt werden. Anzeichen für eine N-Elimination

über anaerobe Ammoniumoxidation während anoxischer Betriebsphasen haben sich nicht ergeben.

- Durch geeignete Regelung der Länge der Belüftungsphasen und der O₂-Konzentration lässt sich der gewünschte Gehalt an NO₂-N hinreichend genau steuern („So wenig Belüftung wie möglich, soviel wie nötig“). Ein Vorteil einer erhöhten Biomassekonzentration über Schlammrückführung liegt in der höheren Raumumsatzleistung (und damit dem schnelleren Verbrauch der Säurekapazität durch die Nitritation), wodurch wesentlich weniger Säure zur pH-Kontrolle erforderlich ist. Die Versuchsanlage kam über weite Strecken völlig ohne Säuredosierung aus.
- Die Belüftungsphasen gehen allerdings auf Kosten der Anreicherungszeit für anaerobe Ammoniumoxidierer, auf die O₂ hemmend wirkt. Belüftung verringert daher die Wachstumsrate dieser Organismen.

Mit der vorhandenen Abwasserqualität sind daher im Dauerbetrieb erhebliche Schwierigkeiten verbunden:

1. Trägermaterialien (Biofilmverfahren) sind wegen der Ausfällungen nicht geeignet
2. Verfahren mit Belebtschlammrückführung reichern ebenfalls Kalkschlamm an
3. Wachstumsraten sind auf Grund des (vermutlich kaum behebbaren) CO₂-Mangels limitiert

Geringere Probleme wären mit Verfahren ohne Biomasseimmobilisierung oder –rückführung zu erwarten (reine Durchflußreaktoren → keine Kalkanreicherung oder Ausfällung auf Trägern).

Dies schließt auf Grund des geringen Schlammalters (= hydraulische Aufenthaltszeit) allerdings die Anreicherung anaerober Ammoniumoxidierer mit sehr langen Generationszeiten aus. Deammonifikation in einem einstufigen Verfahren erscheint deshalb nach den Erfahrungen im halbtechnischen Versuchsbetrieb unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr möglich, solange keine Änderung der Abwasserqualität vornehmbar ist.

Denkbar ist hingegen beispielsweise eine Nitritation/Denitritation in zwei hintereinander geschalteten Durchflußreaktoren ohne Biomasserückhalt. Die Durchführung einer aeroben Ammoniumoxidation in einem Durchflußreaktor mit suspendierter Biomasse als erste Stufe zur Nitritbildung hat sich bei einer Aufenthaltszeit von ca. 1,7 Tagen in der halbtechnischen Versuchsanlage als durchführbar erwiesen, sofern eine P-Dosierung erfolgt.

Eine zweite Stufe zur Denitrifikation des Nitrits – ebenfalls in einem Durchflußreaktor – wäre allerdings auf die Dosierung einer externen C-Quelle angewiesen

4 Diskussion

4.1 Zielerreichung

Die Ziele des Vorhabens gliederten sich in insgesamt sieben Teilbereiche (s. 1.5), die in verschiedenen Versuchsmaßstäben zu bearbeiten waren. In Tabelle 29 sind die einzelnen Bereiche noch einmal mit ihrem jeweiligen Bearbeitungsschwerpunkt aufgeführt und mit einer kurzen Bewertung hinsichtlich der Zielerreichung versehen.

Tabelle 29: Zielbereiche und Zielerreichung des Vorhabens im vorgesehenen Untersuchungsmaßstab

Zielbereich	Untersuchungsmaßstab			Zielerreichung
	Labor	Halb- technik	Groß- technik	
1. Optimierung des Verfahrens	●●	●		++
2. Beurteilungssystem für Biofilme	●●	●	●	++
3. Klärung verfahrenstechnischer Risiken	●	●●		++
4. Ermittlung des Anwendungspotentials	●●	●		++
5. Erster Bemessungsansatz	●	●●		+
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				
6. Bilanzierung Umweltentlastung			●●	-
7. Kostenermittlung			●●	-

Die Zielbereiche werden nachfolgend kurz erläutert:

Auf Grund des Wegfalls der großtechnischen Untersuchungen als Ergebnis der im halbtechnischen Versuchsbetrieb erkannten Probleme konnten die für die Großtechnik vorgesehenen Zielbereiche (6. Bilanzierung der Umweltentlastung und 7. Kostenermittlung) nicht bearbeitet werden. Eine Untersuchung wäre nur bei erfolgversprechender technischer Anwendung auf der Kläranlage Osnabrück möglich gewesen.

Im Zielbereich 1 (Optimierung des Verfahrens) wurden sehr gute Ergebnisse erzielt. Maßgebliche Mechanismen der Deammonifikation, die bislang noch nicht erkannt oder hinreichend beschrieben waren, konnten definiert werden. Das ermöglichte erstmalig die gezielte und erfolgreiche Inbetriebnahme eines Deammonifikationsreaktors. Die erreichbaren Abbauleistungen lagen deutlich über den bisher beschriebenen Werten.

Zielbereich 2 (Beurteilungssystem für Biofilme): Hier konnte eine praxisnahe und aussagekräftige Methodik entwickelt und erprobt werden, die eine qualifizierte Beurteilung von moving-bed-Systemen ermöglicht und eine wesentlich genauere Beobachtung und Beschreibung der Biomasse auf suspendierten Aufwuchsträgern zulässt, als es bisher der

Fall war (oft erfolgte nur eine mehr oder weniger aussagekräftige Abschätzung nach Raumbelastung oder technischer Materialoberfläche, ohne die tatsächliche Biofilmoberfläche zu berücksichtigen).

Zielbereich 3 (Klärung verfahrenstechnischer Risiken): In Laborversuchen konnte die Sensitivität verschiedener, an der Deammonifikation beteiligter Organismengruppen gegenüber abwasserbürtigen und verfahrenstechnischen Einflüssen ermittelt werden. Insbesondere die halbtechnischen Versuche auf der KA Osnabrück aber zeigten, dass Abwässer aus der Faulschlammwässerung nach vorheriger Konditionierung mit Kalkmilch für Verfahren mit suspendierten Aufwuchsträgern kaum zugänglich sind. Allerdings stellen diese Abwässer nach den nunmehr vorliegenden Erkenntnissen für praktisch alle biologischen Verfahren kaum überwindbare Schwierigkeiten auf. Moderne Konditionierungsverfahren, wie sie mittlerweile auf den meisten Kläranlagen angewendet werden, eignen sich hingegen sehr gut für eine Nachbehandlung mit Deammonifikation.

Zielbereich 4 (Ermittlung des Anwendungspotentials): Die Qualität und Zusammensetzung der Abwässer, die sich mit Deammonifikation behandeln lassen, kann nun definiert werden. Entgegen vorheriger Einschätzung ist Deammonifikation nicht allein auf hoch konzentrierte Abwässer beschränkt, sondern funktioniert auch bei niedrigen N-Konzentrationen im Bereich kommunalen Abwassers.

Zielbereich 5 (Erster Bemessungsansatz): Mit dem vertieften und an vielen Stellen überarbeiteten Grundlagenverständnis der für die Deammonifikation notwendigen Rahmenbedingungen und Mechanismen sind Fortschritte in Bezug auf die gesicherte Bemessung erzielt worden. Reaktorvolumina lassen sich nun an Hand von Abwassertemperatur, O₂-Konzentration und erforderlicher Aufenthaltszeit bestimmen. Auch über die erreichbare, flächenbezogene Eliminationsleistung liegen erweiterte Erkenntnisse vor. Allerdings ist auf Grund der niedrigen Wachstumsraten eine abschließende Beurteilung maximaler Abbauleistungen noch nicht gelungen, hier sind weitere, langfristige Untersuchungen wünschenswert. Eingeschränkt werden muß die Möglichkeit zur gesicherten Bemessung dadurch, dass moving-bed-Systeme einem Upscaling kaum zugänglich sind, da sich die maßstabsrelevanten Prozesse nicht adäquat bestimmen lassen. Im Gegensatz zu anderen Biofilmverfahren (z.B. Airlift-Reaktoren), die mit sehr kleinen Aufwuchskörpern (Sand etc.) arbeiten, ist für die größeren moving-bed-Materialien bisher noch kein tauglicher Ansatz bekannt, der für ein scale-up genutzt werden könnte. Hierin ist ein ganz wesentlicher und grundsätzlicher Nachteil des moving-bed-Prinzips gegenüber anderen Verfahren zu sehen, da man derzeit noch auf rein empirische Auslegungen angewiesen ist.

4.2 Projektstrategie

Die Bearbeitung des Vorhabens erfolgte mit einem experimentellen Schwerpunkt. Da es sich mit der Deammonifikation um ein Verfahren handelt, über das bisher nur eingeschränkte praktische Erfahrungen vorlagen, war die Erprobung des Prozesses in Versuchsanlagen notwendig, um wesentliche Randbedingungen für den Betrieb am vorgesehenen Standort zu ermitteln.

Dabei wurde in zwei Maßstäben gearbeitet:

- Versuchsanlagen im Labormaßstab (Reaktorvolumina von 10 bis 50 l) in den Räumen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft in Hannover und
- in einer halbtechnischen Versuchsanlage (Volumen 2 m³) auf der Kläranlage Osnabrück-Eversburg.

Die kleinen und flexiblen Laboranlagen ermöglichten die Bearbeitung grundlegender Fragestellungen zum neuen Prozess. Die gute Infrastruktur an der Universität Hannover erlaubte eine intensive, praxisorientierte Forschungstätigkeit. Mehrere Aufgaben konnten parallel bearbeitet werden.

Die halbtechnische Anlage in Osnabrück sollte die konkreten Bedingungen am vorgesehenen Verfahrensstandort aufnehmen und eine Entscheidung über die großtechnische Realisierbarkeit der Deammonifikation in Osnabrück ermöglichen.

Beide Ansätze haben ihren Zweck klar erfüllt. Aus den Laborversuchen konnten Ergebnisse gewonnen werden, die das Verständnis der für Deammonifikation maßgeblichen Prozesse beträchtlich erweitert haben und auch vor Projektbeginn bestehende Einschätzungen aus früheren Untersuchungen korrigieren konnten. Die erzielten Ergebnisse sind für die weitere Entwicklung des Verfahrens und seine technische Umsetzung von entscheidender Bedeutung.

In den halbtechnischen Versuchen zeigte sich, dass auf der KA Osnabrück ein langfristiger Betrieb auf Grund der dort bestehenden Abwasserqualität problematisch ist. Die ermittelten Schwierigkeiten waren wegen spezifischer verfahrenstechnischer Gegebenheiten an diesem Standort kurzfristig nicht veränderbar. Es konnte aber klar aufgezeigt werden, welche technischen Randbedingungen eine Abwasserbehandlung mit Deammonifikation im moving-bed-Verfahren erlauben, und unter welchen Bedingungen dieser Prozess nicht wirtschaftlich oder stabil zu betreiben ist. Insofern hat der halbtechnische Betrieb durchaus seinen Zweck erfüllt, wenn auch nicht das erwünschte Ergebnis (scale up auf den großtechnischen Maßstab in Osnabrück) erreichbar war.

Eine besondere Schwierigkeit bei der experimentellen Bearbeitung ergab sich aus den sehr geringen Wachstumsraten der beteiligten Organismen. Versuchsphasen, die bei konventionellen biologischen Verfahren innerhalb von Wochen durchgeführt werden können, benötigten hier Zeiträume in der Größenordnung von Monaten. Da es sich dabei um nicht veränderbare Eigenschaften der genutzten Organismen handelt, ist eine Abhilfe kaum möglich.

Die erforderliche Bearbeitungsdauer liegt damit an der obersten Grenze gängiger Projektlaufzeiten. In begrenztem Umfang ließ sich Zeit durch parallele Bearbeitung unterschiedlicher Fragestellungen sparen.

Eine (zeitsparende) Simulation, wie sie häufig genutzt wird um den technischen Aufwand bei der Auslegung von biologischen Verfahren zu verringern, kann nur funktionieren, wenn die entscheidenden Parameter tatsächlich schon bekannt und ausreichend in Versuchen verifiziert sind. Für neue Prozesse, für die noch nicht alle relevanten Rahmenbedingungen bekannt sind, ist ein experimentelles Herangehen jedoch ohne Alternative.

5 Öffentlichkeitsarbeit

Auf Grund der erst kürzlich beendeten Versuche sind bisher noch keine Ergebnisse des Vorhabens veröffentlicht worden.

Folgende Publikationen befinden sich jedoch in Vorbereitung bzw. sind zur Veröffentlichung eingereicht:

- Gaul T: Dissertation am FB Bauingenieur- und Vermessungswesen der Universität Hannover [Vorgesehen: Oktober 2004]
- Gaul T, Märker S, Kunst S: Start-up of moving bed biofilm reactors for deammonification – the role of hydraulic retention time, alkalinity and oxygen supply. Accepted for oral presentation at IWA International Conference Biofilms 2004: Structure and Activity of Biofilms, 24. – 26. Oktober 2004
- Gaul T, Lee N, Schmider N, Pakert M, Schleifer KH, Kunst S: Dynamics of aerobic/anaerobic ammonium oxidizing biofilms under different feeding regimes [In Vorbereitung für: ASPD 4 – Activated Sludge Population Dynamics, Juni 2005]

Weitere Veröffentlichungen sind in Planung zu den Themen:

- Bildung von Biofilmen im moving-bed-Verfahren
- Betrieb von Nitritationsanlagen
- Anfahrstrategien für Anammox-Reaktoren

6 Fazit

Innerhalb dieses Vorhabens konnten wesentliche Fortschritte hinsichtlich der Mechanismen, die für eine Anreicherung deammonifizierender Biofilme maßgeblich sind, erreicht werden.

Es gelang erstmals, einen einstufigen moving-bed-Reaktor zur Deammonifikation ohne vorherige Animpfung gezielt in Betrieb zu nehmen, in dieser Höhe bisher noch nicht beschriebene flächenbezogene Abbauleistungen zu erreichen und die entscheidenden Betriebsbedingungen zu charakterisieren. Es wurde nachgewiesen, dass Deammonifikation nicht auf Abwässer mit hohen N-Konzentrationen beschränkt ist, sondern auch in Bereichen betrieben werden kann, die der Konzentration kommunalen Abwassers entsprechen. Die für Deammonifikation geeigneten Abwasserqualitäten wurden ermittelt.

Zusätzlich konnte zum ersten Mal überhaupt gezeigt werden, dass ein Reaktor zur reinen anaeroben Ammoniumoxidation (Anammox) unter praxisnahen Bedingungen mit realem Abwasser innerhalb weniger Monate erfolgreich angefahren und betrieben werden kann, ohne dass eine Animpfung mit Anammox-Biomasse erforderlich ist.

Darüber hinaus konnten weitere relevante Prozesse näher untersucht und beschrieben werden, die für die Behandlung hoch N-belasteter Abwässer nicht nur im Rahmen der Deammonifikation von praktischer Bedeutung sind, etwa bei der aeroben Ammoniumoxidation in Biofilmsystemen oder in Reaktoren mit suspendierter Biomasse.

Für die Inbetriebnahme und die Funktionsweise von Biofilmreaktoren mit suspendierten Aufwuchsträgern konnten grundlegende Voraussetzungen der Biofilmbildung beschrieben werden, die nicht nur für die N-Elimination, sondern für jede Art von Abwasser von Bedeutung sind, bisher aber noch keinen Eingang in die technische Planung und Praxis gefunden haben.

Die Untersuchungen blieben auf den Labor- und halbertechnischen Maßstab beschränkt, da sich die Abwasserqualität am vorgesehenen Standort einer großtechnischen Demonstrationsanlage aus verfahrenstechnischen Gründen, die die Zusammensetzung des Abwassers negativ beeinflussen, im dauerhaften Versuchsbetrieb als nicht geeignet erwies. Die in Osnabrück betriebene Faulschlammkonditionierung mit Kalkmilch wirkt sich auf das dabei anfallende Abwasser so aus, dass generell eine biologische Behandlung nur sehr schwer durchführbar ist und die erforderlichen Aufbereitungsschritte die Vorteile biologischer Verfahren übertreffen.

Dieses Konditionierungsverfahren gilt zwar als veraltet und ist auf den meisten Kläranlagen bereits durch modernere Verfahren ersetzt worden, die eine erfolgreiche Abwasserbehandlung über Deammonifikation erlauben, wie an den Versuchsanlagen, die mit Abwasser der KA Hannover-Gmmerswald betrieben wurden, nachgewiesen werden konnte.

Eine kurzfristige Änderung des Verfahrens auf der KA Osnabrück war jedoch nicht realistisch, da dies eine vollständige technische Erneuerung der Schlammbehandlung mit Millionenaufwand bedeutet hätte und die derzeitige Verfahrenstechnik in der Gesamtsicht für die KA Osnabrück noch wirtschaftlich ist.

Die bei Projektbeginn aus vorangegangenen Vorhaben beschriebenen Voraussetzungen und Mechanismen der Deammonifikation erwiesen sich in Teilen nicht als ausreichend belastbar, was weitere, zunächst nicht geplante Untersuchungen erforderte, um die notwendigen Grundlagen zu klären.

Dabei stellten die geringen Wachstumsraten der anaeroben Ammoniumoxidierer eine erhebliche Schwierigkeit dar. Zum einen gibt es noch keine großtechnische Anlage, die als Quelle für diese Biomasse dienen kann, so dass die Organismen vergleichsweise langwierig angereichert werden mussten. Zum anderen verlängern sich auch Versuchsphasen um ein Vielfaches, da sich Gleichgewichtszustände in biologischen Reaktoren nur sehr viel langsamer einstellen. Daraus ergab sich die Erfordernis, Untersuchungsschritte parallel statt aufeinander aufbauend durchzuführen. Die Möglichkeiten, den Projektablauf kurzfristig zu steuern, waren daher eng begrenzt.

Die ursprünglichen gesetzten Ziele des Vorhabens und auch weitere Ziele, die sich erst aus Zwischenergebnissen ergaben, wurden erreicht, allerdings konnte eine großtechnische Umsetzung am vorgesehenen Standort nicht verwirklicht werden. Die erforderlichen, außerordentlich langen Untersuchungszeiten im Vergleich zu konventionellen biologischen Systemen überschritten die Grenze dessen, was innerhalb der Laufzeit realisierbar war.

7 Literaturverzeichnis

- Abeling, U. (1994): Stickstoffelimination aus Industrieabwässern. Denitrifikation über Nitrit. Veröff. d. Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, H. 86
- Anthonisen, A. C., Loehr, R. C., Prakasam, T. B. S. and Srinath, E. G. (1976): Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *Journal WPCF* **48** (5), 835 – 852
- Binswanger, S., Siegrist, H., Lais, P. (1997): Simultane Nitrifikation/Denitrifikation von stark ammoniumbelasteten Abwässern ohne organische Kohlenstoffquellen. *Korrespondenz Abwasser* **44** (9), 1573 – 1580
- Bock, E., Schmidt, I., Stüven, R. and Zart, D. (1995): Nitrogen loss caused by denitrifying *Nitrosomonas* cells using ammonium or Hydrogen als electron donors and nitrite as electron acceptor. *Arch. Microbiol.* **163**, 16 – 20
- Bock E. und Stüven, R. (1994): Aerobe Deammonifikation – ein neues Verfahren zur Stickstoffentfernung. 69. Siedlungswasserwirtschaftliches Kolloquium, 13. September 1994. Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e. V., Stuttgart
- Broda, E. (1977): Two kinds of lithotrophs missing in nature. *Z. Allg. Mikrobiol.* **17** (6), 491 – 493
- Chen, G. H., Ozaki, H. and Terashima, Y. (1992): Endogenous denitrification in biofilm. *Wat. Sci. Tech.* **26** (3 – 4), 523 - 524
- Hao, X. and Nieuwstad, Th. J. (1994): Feasibility of denitrification in airlift-loop reactors. *Environ. Technol.* **15**, 155-163.
- Hellinga, C., Schellen, A. A. J. C., Mulder, J. W., van Loosdrecht, M. C. M., Heijnen, J. J. (1998): The SHARON process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium rich wastewater. *Wat. Sci. Tech.* **37** (9), 135 – 142
- Helmer-Madhok, C., Schmid, M., Filipov, E., Gaul, T., Hippen, A., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F., Wagner, M. und Kunst, S. (2002): Deammonification in biofilm systems: Population structure and function. *Wat. Sci. Tech.* **46** (1-2): 223-231
- Helmer, C. and Kunst, S. (1998): Simultaneous nitrification/denitrification in an aerobic biofilm system. *Wat. Sci. Tech.* **37**, 183-187.
- Helmer, C., Kunst, S., Juretschko, S., Schmid, M. C., Schleifer, K.-H. and Wagner, M. (1999): Nitrogen loss in a nitrifying biofilm system. *Wat. Sci. Tech.* **39** (7), 13 - 21
- Helmer, C., Tromm, C., Hippen, A., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F. und Kunst, S. (1999): Einstufige biologische Stickstoffelimination durch Nitritation und anaerobe Ammoniumoxidation im Biofilm. *gwf Wasser Abwasser* **140** (9), 622 - 631

- Helmer, C., Tromm, C., Hippen, A., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F. and Kunst, S. (2001): Single stage biological nitrogen removal by nitrification and anaerobic ammonium oxidation in biofilm systems. *Wat. Sci. Tech.* **43** (1): 311-321
- Hippen, A., Baumgarten, G., Rosenwinkel, K.-H. and Seyfried, C. F. (1996): New strategies in nitrogen elimination – The process of aerobic deammonification. Third Int. IAWQ Special Conference on Biofilm Systems, Copenhagen
- Hippen, A., Baumgarten, G., Rosenwinkel, K.-H., Seyfried, C. F. (1997): Aerobic Deammonification - A new experience in the treatment of wastewaters. *Wat. Sci. Tech.* **35**, 111-120.
- Hippen, A., Helmer, C., Kunst, S., Rosenwinkel, K.-H. and Seyfried, C.F. (1999): Sludge liquor treatment with aerobic deammonification. Conference Proceedings of „Wastewater '99“, 3rd International Conference of ACE CR, Teplice, 18-20 May 1999.
- Hippen, A., Helmer, C., Kunst, S., Rosenwinkel, K.-H. and Seyfried, C. F. (2000): Six years of practical experience with aerobic/anoxic deammonification in biofilm systems. . 1st World Congress of the International Water Association IWA, Paris, July 2000
- Hippen A (2001): Einsatz der Deammonifikation zur Behandlung hoch stickstoffhaltiger Abwässer. Dissertation. Veröff. d. Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 116
- Horn, H. (1992): Simultane Nitrifikation und Denitrifikation in einem hetero-/autotrophen Biofilm unter Berücksichtigung der Sauerstoffprofile. *gwf-wasser/abwasser* **133** (6), 287-292.
- Jetten, M. S. M., Horn, S. J. and Van Loosdrecht, M. C. M. (1997): Towards a more sustainable municipal wastewater treatment system. *Wat. Sci. Tech.* **35**, 171-180.
- Jetten, M. S. M., Strous, M., van de Pas-Schoonen, K. T., Schalk, J., van Dongen, U. G. J. M., van de Graaf, A. A., Logemann, S., Muyzer, G., van Loosdrecht, M. C. M. and Kuenen, J.G. (1999): The anaerobic oxidation of ammonium. *FEMS Microbiol. Rev.* **22**, 421-437.
- Mulder, A., van de Graaf, A. A., Robertson, L. A. and Kuenen, J. G. (1995): Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. *FEMS Microbiol. Ecol.* **16**, 177 – 184
- Schmider N (2004): Populationsstrukturanalyse von ammoniumoxidierenden Bakterien in ausgewählten Abwassersystemen anhand molekularer Methoden. Diploma thesis, Department of microbiology, Technical University of Munich, Germany
- Strous, M., Heijnen, J. J., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1998): The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **50**, 589-596.

- Strous, M., Van Greven, E., Zheng, P., Kuenen, J.G. and Jetten, M.S.M. (1997): Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation (Anammox) process in different reactor configurations. *Wat. Res.* **31**, 1955-1962.
- Strous, M., Kuenen, J. G. and Jetten, M. S. M. (1999 a): Key physiology of anaerobic ammonium oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* **65** (7), 3248 – 3250
- Strous, M., Fuerst, J. A., Kramer, E. H. M., Logemann, S., Muyzer, G., van de Pas-Schonen, K. T., Webb, R., Kuenen, J. G., Jetten, M. S. M. (1999 b): Missing lithotroph identified as new planctomycete. *Nature* **400**, 446 – 450
- Van de Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. and Kuenen, J. G. (1996): Autotrophic growth of anaerobic ammonium-oxidizing micro-organisms in a fluidized bed reactor. *Microbiology* **142**, 2187-2196.
- Van de Graaf, A. A., de Bruijn, P., Robertson, L. A., Jetten, M. S. M. and Kuenen, J. G. (1997): Metabolic pathway of anaerobic ammonium oxidation on the basis of ¹⁵N studies in a fluidized bed reactor. *Microbiology* **143**, 2415-2421.
- Van Dongen LGJM, Jetten MSM, van Loosdrecht MCM (2001): The Combined Sharon/Anammox Process. Water and wastewater practitioner series: STOWA Report. IWA Publishing, London, UK
- Wagner, M. (1999): Identification and ecology of microorganisms involved in traditional and novel nitrogen removal in waste water treatment plants. Workshop „Neue Wege der biologischen Stickstoffentfernung: Erfahrungen und Forschungsschwerpunkte“, 1./2. Dez. 1999, Hannover.
- Watanabe, Y., Masuda, S. and Ishiguro, M. (1992): Simultaneous nitrification and denitrification in micro-aerobic biofilms. *Wat. Sci. Tech.* **26** (3 – 4), 511 – 522
- Wiesmann U (1994): Biological nitrogen removal from wastewater. *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology* 51, 113 - 154

Universität Hannover

Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik

Hannover, 26.07.2004

Prof. Dr.-Ing. Dr. phil. S. Kunst

Dipl.-Biol. T. Gaul
(9/2001 – 12/2003)