

Immobilisierung von Mikroorganismen auf biologisch abbaubaren Kunststoffaufwuchskörpern für die industrielle Wasseraufbereitung

Bericht über ein Forschungsprojekt, gefördert von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt
unter AZ: 22227

von

Dr. Ochmann, Clemens (Projektleiter); Böttger, Christian (auch für MLU tätig); Schmidt,
Uwe;
alle VertUm GmbH Markkleeberg

Dr. Anton, Werner; Dr. Jank, Manfred; Prof. Dr. Schnabel, Rainer; Schubert, Camilla;
Chapanova, Gergana
alle Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
(Fachbereich Ingenieurwissenschaften)

Büsching, Kai; Oswald, Nadine; Prof. Dr. Walter, Regina;
alle Hochschule Merseburg (FH)
(FB Ingenieur- und Naturwissenschaften)

Garny, Kerstin (tätig am: Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ Department
Fließgewässerökologie); He Mei; Hille Andrea; Prof. Dr. Horn, Harald;
alle Technische Universität München
(Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft)

Bock, Kurt; Niebergall, Heike; Noack, Rüdiger;
alle UMEX GmbH Kirchheim

Dokumentationsblatt

1. Berichtsnummer	2.	3. ISSN/ISBN
4. Sachtitel Immobilisierung von Mikroorganismen auf biologisch abbaubaren Kunststoffaufwuchskörpern für die industrielle Wasseraufbereitung		5. Abschlussdatum April 2007
		6. Veröffentlichungsdatum April 2007
7. Untertitel		8. Ber. Nr. Auftragnehmer
9. Autoren Ochmann, Clemens (Projektleiter); Böttger, Christian (auch für MLU tätig); Schmidt, Uwe; alle VertUm GmbH Markkleeberg Anton, Werner; Jank, Manfred; Schnabel, Rainer; Schubert, Camilla; Chapanova, Gergana alle Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (Fachbereich Ingenieurwissenschaften) Büsching, Kai; Oswald, Nadine; Walter, Regina; alle Hochschule Merseburg (FH) (FB Ingenieur- und Naturwissenschaften) Garny, Kerstin; Hille Andrea; Horn, Harald; alle Technische Universität München (Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft) Bock, Kurt; Niebergall, Heike; Noack, Rüdiger; alle UMEX GmbH Kirchheim		10. Förderungs- bzw. Vertragskennzeichen 22227
		11. Projektnummer
12. Durchführende Institution VertUm GmbH Kirschallee 13 / 1 04416 Markkleeberg		13. Fördernde Institution DBU
		14. Berichtsart und -zeitraum Abschlussbericht 2006/07
		15. Seitenzahl 70
16. Fördernde Institution Deutsche Bundesstiftung Umwelt An der Bornau 2 92090 Osnabrück		17. Literaturangaben
		18. Tabellen
		19. Abbildungen

20. zusätzliche Angaben

Kooperationsprojekt zwischen:

der VertUm GmbH (Antragsteller), Kirschallee 13 / 1, 04416 Markkleeberg;

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, 06099 Halle;

der Hochschule Merseburg (FH), FB Ingenieur- und Naturwissenschaften, Geusaer Straße, 06217 Merseburg;

der Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft, Am Coulombwall, 85748 Garching und

der UMEX GmbH, Alkersleber Weg 151, 99334 Kirchheim

21. Kurzfassung

Durch die Immobilisierung von Mikroorganismen auf Aufwuchskörpern mit definierter Textur können gezielt sowohl aerobe als auch anoxische Bereiche innerhalb der sich ausbildenden Biofilme realisiert werden. Daraus resultiert die Möglichkeit, innerhalb einer Verfahrensstufe simultan organische Verbindungen abzubauen, sowie zu nitrifizieren und zu denitrifizieren. Diese Kombination ist vor allem bei der Aufbereitung von Regeneraten aus Kraftwerken interessant. Hier fallen bei der Kondensatreinigung Abwässer mit hohen $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - Konzentrationen und sehr geringen C - Konzentrationen an, die auf Direkteinleiterqualität gereinigt werden müssen. In labortechnischen Versuchen konnte unter Verwendung von Modellabwässern (nach Originalabwasserproben modelliert) eine Reinigung auf Direkteinleiterqualität nachgewiesen werden. Gleichzeitig wird durch die Stickstoffelimination eine Wiederverwertung der Regenerate als Prozesswasser im Kraftwerksprozess ermöglicht (Kreislauf-führung). Des Weiteren ist in halbtechnischen Versuchen unter Verwendung von realen Abwässern die „Praxistauglichkeit“ bestätigt worden, wobei gleichzeitig eine Optimierung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erzielt wurde. Weiterhin erfolgte eine ausführliche Untersuchung und Aufklärung der Biofilmprozesse und darauf aufbauend eine Modellierung der Vorgänge im Biofilm. Im Rahmen von Laborversuchen wurden Biocompounds aus alternativen Materialkombinationen und verschiedener Zusammensetzung hergestellt und hinsichtlich ihrer Eignung als Aufwuchskörper überprüft. Dabei wurden insbesondere biologisch abbaubare Polymere aus Reststoffen (speziell auf der Basis von Gelatine) bzw. nachwachsenden Rohstoffen (speziell auf der Basis von Casein) erfolgreich eingesetzt.

22. Deskriptoren/Schlagwörter

Aufwuchskörper, Abwasserreinigung, Biocompounds, biologisch abbaubare Polymere, Casein, Gelatine, simultaner Abbau, Nitrifikation, Denitrifikation, Substratpolymer

23. Bezugsquelle

VertUm GmbH, Kirschallee 13 / 1, 04416 Markkleeberg

24.**25.****26. Preis**

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	III
TABELLENVERZEICHNIS	V
1. EINLEITUNG	1
1.1 Modellansätze Biocompounds.....	3
1.2 Nomenklatur der Biocompounds	5
2. WERKSTOFFTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN.....	6
2.1 Optimierung der strömungsdynamischen Eigenschaften der Biocompounds	6
2.1.1 Optimierung der Form	6
2.1.2 Optimierung der Dichte	9
2.2 Optimierung der granulometrischen Eigenschaften der Biocompounds.....	10
2.3 Entwicklung von geeigneten biologisch abbaubaren Polymeren aus Rest- und Abfallstoffen bzw. aus nachwachsenden Rohstoffen	12
2.3.1 Werkstofftechnische Charakterisierungsmethoden	12
2.3.2 Ergebnisse der Werkstoff - Modifikationsversuche.....	13
2.3.1.1 Wasserlöslichkeit der modifizierten Polymere	15
2.3.1.2 Biologische Abbaubarkeit der modifizierten Polymere.....	16
2.4 Überprüfung der Eigenschaften der Biocompounds aus alternativen Biopolymeren.....	16
2.4.1 Werkstofftechnische Charakterisierungsmethoden	16
2.4.1.1 Wasserlöslichkeit der modifizierten Biocompounds.....	17
2.4.1.2 Biologische Abbaubarkeit der modifizierten Biocompounds	18
2.4.2 Charakterisierung des Destruktionsverhaltens untergliedert in mechanische und biologische Destruktion	18
3. ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNGEN IM LABORMAßSTAB	20
3.1 Verwendete Laboranlagen	20
3.1.1 Typ 1 (werkstofftechnische Untersuchungen)	20
3.1.2 Typ 2 (Untersuchungen zur Industrieabwasserreinigung).....	21
3.1.3 Typ 3 (Untersuchungen zur Aufklärung der Biofilmprozesse)	21
3.1.4 Zusammensetzung des Modellabwassers	22
3.2 Quantifizierung der Biomasseaktivität	23
3.3 Strukturaufklärung und Bestimmung des Stofftransports im Biofilm.....	24
3.3.1 Analyse der Biofilmentwicklung und -struktur.....	25
3.3.1.1 Lichtmikroskopie und Konfokale Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) ...	25
3.3.2 Messung von Sauerstoffkonzentrationsprofilen in Biofilmen der Biocompounds	28
3.4 Molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen.....	31
3.4.1 Indirektes Screening	31
3.4.2 Summarische molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen	33
3.4.3 Speziellere molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen	34
3.5 Industrieabwasserreinigung mittels Biocompound - Reaktor.....	36
3.5.1 Regenerate aus Kondensatreinigungsanlagen.....	36
4. UNTERSUCHUNGEN IM HALBTECHNISCHEN MAßSTAB	41
4.1 Optimierung der Reaktorgestaltung zur Verwirbelung der Biocompounds.....	42
4.2 Abwasserreinigung im halbtechnischen Maßstab.....	44
4.2.1 Prozessoptimierung	47
4.3 Ermittlung der Nutzungsdauer der Biocompounds.....	49

4.4	Modellbildung zur simultanen Nitrifikation/Denitrifikation in Biofilmen auf Biocompounds	50
4.5	Praktische Bemessungsansätze	55
4.5.1	Allgemeine Annahmen für eine Beispiellöranlage.....	55
4.5.2	Bemessung Belebtschlammverfahren	56
4.5.3	Bemessungsansatz Biocompound - Reaktor	57
4.6	Wirtschaftlichkeitsberechnung.....	58
5.	ZUSAMMENFASSUNG.....	60
6.	AUSBLICK	62
7.	QUELLENVERZEICHNIS	64

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Modellvorstellung zur Porenbildung eines bewachsenen Biocompounds .	3
Abbildung 2:	Konzentrationsprofile und Milieubedingungen im Biofilm der Biocompounds	4
Abbildung 3:	Modellvorstellung über die Biofilmstruktur der Biocompounds.....	4
Abbildung 4:	PHBCAPA 3070 FR S.....	7
Abbildung 5:	Aufwirbelungsversuch Flügelrad (300 l/h)	8
Abbildung 6:	Schnittfläche geschäumtes Biocompound PHBCAPA 3070 G	9
Abbildung 7:	PHBCAPA 3070 FR.....	10
Abbildung 8:	PHBCAPA 3070 FR S nach 61 Tagen	11
Abbildung 9:	PHBCAPA 3070 FR nach 61 Tagen	11
Abbildung 10:	Wasserlöslichkeit der modifizierten Polymersorten	15
Abbildung 11:	Rücklösung der Biocompounds mit modifizierten Polymeren als schnell abbaubare Komponente.....	17
Abbildung 12:	Versuchsanlage werkstofftechnische Untersuchungen	20
Abbildung 13:	Versuchsanlage Industrieabwasserreinigung.....	21
Abbildung 14:	Versuchsanlage Biofilmprozesse.....	22
Abbildung 15:	Zeitlicher Verlauf der Gesamtkeimzahl der Ansätze mit oder ohne Biocompounds.....	23
Abbildung 16:	Veränderungen der Größe und Oberflächenstruktur sowie des Biofilmbewuchses der Aufwuchskörper während der unterschiedlichen Betriebszustände	26
Abbildung 17:	Entwicklung von Poren in der Aufwuchskörperoberfläche	27
Abbildung 18:	CLSM-Aufnahmen (Overlays) von a) angeschnittenen Poren im Biocompound und b) einer Großpore an der Partikeloberfläche Rot: Bakterien; grün: EPS; weiß: Aufwuchskörpermaterial.....	27
Abbildung 19:	Strömungszelle zur Messung von Sauerstoffkonzentrationsprofilen in partikelfixierten Biofilmen	28
Abbildung 20:	Darstellung eines in die Strömungszelle eingespannten biofilmbewachsenen Aufwuchskörpers auf einem Fernsehbildschirm	29
Abbildung 21:	Sauerstoffkonzentrationsprofile in Biofilmen der Aufwuchskörper zu verschiedenen Kultivierungszeiten.	30
Abbildung 22:	Phasenkontrastaufnahme der unbehandelten Biofilmprobe.....	33
Abbildung 23:	Ammonium - Oxidierer der behandelten Biofilmprobe (Nitri-Vit Test)....	33
Abbildung 24:	Nitrit - Oxidierer der behandelten Biofilmprobe (Nitri-Vit Test).....	34
Abbildung 25:	<i>Nitrosomonas spp.</i> und <i>Nitrosococcus mobilis</i> in Biofilmproben, Nsm 156, FITC, Zeiss 02.....	35
Abbildung 26:	<i>Nitrosospira spp.</i> in Biofilmproben, NSV 443, FITC, Zeiss 02.....	35
Abbildung 27:	<i>Nitrosospira spp.</i> in Biofilmproben, NSV 443, FITC, Zeiss 02.....	35
Abbildung 28:	<i>Nitrospira moscoviensis</i> in Biofilmproben, Ntspa 1026, FITC, Zeiss 02 .	36
Abbildung 29:	Zeitlicher Verlauf der DOC -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen.....	37
Abbildung 30:	Zeitlicher Verlauf der NH_4^+ -N -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen.....	38
Abbildung 31:	Zeitlicher Verlauf der NO_3^- -N -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen	39
Abbildung 32:	Zeitlicher Verlauf der $\text{N}_{\text{ges, anorg.}}$ -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen	40
Abbildung 33:	Seitenansicht Biocompound-Reaktor	41
Abbildung 34:	Draufsicht des Wirbelbettreaktors mit der enthaltenen Belüftung	42
Abbildung 35:	Zeitlicher Verlauf der CSB Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der CSB - Flächenbelastungen	45
Abbildung 36:	Zeitlicher Verlauf der NH_4 -N Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der N_{ges} - Flächenbelastungen	46
Abbildung 37:	Zeitlicher Verlauf der N_{ges} Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der N_{ges} - Flächenbelastungen	46
Abbildung 38:	Vergleich der erreichten NH_4^+ -N - Ablaufkonzentrationen vor und nach der Optimierung der Prozessbedingungen	48
Abbildung 39:	Vergleich der erreichten N_{ges} - Ablaufkonzentrationen vor und nach der Optimierung der Prozessbedingungen.....	48

Abbildung 40:	Zeitlicher Verlauf der mittleren Masse eines Biocompounds	49
Abbildung 41:	PHBCAPA 3070 G (Mantel- und Stirnseite) vor Einsatz im Reaktor.....	50
Abbildung 42:	PHBCAPA 3070 G (Mantel- und Stirnseite) nach ca. 80 Versuchstagen.	50
Abbildung 43:	Konzentrationsverlauf der suspendierten Biomasse im Reaktor	51
Abbildung 44:	Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration im Zu- und Ablauf.....	52
Abbildung 45:	Simulierte Sauerstoffprofile im Biofilm (zu 3 verschiedenen Versuchstagen)	53
Abbildung 46:	Verlauf der Nitratstickstoffkonzentration im Ablauf und die dazugehörige angenommene Fläche für die Denitrifikation	53
Abbildung 47:	CLSM-Aufnahmen (Overlays) von der Aufwuchskörperoberfläche. a) Rotatorien und Bakterien; b) filamentöse Strukturen; c) angeschnittene Kante eines Compounds mit dünnem, gleichmäßigem EPS-Film und lockeren, assoziierten Biofilmclustern (Rot: Bakterien; grün: EPS)	63

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kurznamen und Kurzzeichen zur Charakterisierung der Biocompounds .	5
Tabelle 2:	Vergleich der Aufwirbelungsversuche.....	8
Tabelle 3:	Wasseraufnahme der modifizierten Gelatinesorten	14
Tabelle 4:	Wasseraufnahme der modifizierten Caseinsorten	14
Tabelle 5:	Biologischer Sauerstoffbedarf der modifizierten Polymere	16
Tabelle 6:	Biocompoundvarianten mit den modifizierten Casein- / Gelatinetypen als schnell abbaubare Komponente	17
Tabelle 7:	Wasseraufnahme der modifizierten Biocompounds	18
Tabelle 8:	Biologischer Sauerstoffbedarf und Abbaugrad der Compounds.....	18
Tabelle 9:	Mechanische und biologische Destruktion der Biocompoundvarianten nach 20 d (bezogen auf Ausgangsmasse)	19
Tabelle 10:	Geometrische Daten Versuchsanlage Biofilmprozesse	22
Tabelle 11:	Kultivierungsbedingungen in den drei Betriebsphasen.....	24
Tabelle 12:	Bestandteile der Ansätze zur Anreicherung von Nitrifikanten	32
Tabelle 13:	Nachweis von Nitrit bzw. Nitrat anhand der Farbänderung der Ansatzproben	32
Tabelle 14:	Verwendete Sonden für die FISH - Untersuchungen	34
Tabelle 15:	Impulszeiten der Reaktorbelüftung.....	43
Tabelle 16:	Technische Parameter der in der halbtechnischen Versuchsanlage eingesetzten Biocompounds	44
Tabelle 17:	Prozessmatrix das Modell Biocompounds.....	54
Tabelle 18:	Kinetische Parameter für das Modell Biocompounds.....	55
Tabelle 19:	Maschinentechnische Ausrüstungen der biologischen Stufe.....	58
Tabelle 20:	Investitionskostengegenüberstellung (Preisbasis 2006)	59
Tabelle 21:	Grenzkostenbetrachtung	59

1. Einleitung

Dieser Abschlussbericht fasst die Ergebnisse der Forschungsarbeiten, die im Rahmen des Projektes „Immobilisierung von Mikroorganismen auf biologisch abbaubaren Kunststoffaufwuchskörpern für die industrielle Wasseraufbereitung“ (Phase 2) DBU AZ 22227-23 erzielt wurden, zusammen.

Die wesentlichen Zielstellungen des Forschungsvorhabens waren:

1. Das Biocompound – Verfahren in den technischen Maßstab zu übertragen. Dabei bildeten Untersuchungen in einer halbtechnischen Versuchsanlage die Basis, um die Reinigungsleistung eines Biocompoundreaktors unter realen Abwasserbedingungen zu testen und die Prozessbedingungen zu optimieren. Die Prozessoptimierung diente im Wesentlichen zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens durch eine Minimierung des für die Verwirbelung der Biocompounds erforderlichen Energieverbrauches. Gleichzeitig sollte durch eine gezielte Beeinflussung der Sauerstoffkonzentration im Reaktor (Regelung des Luft-eintrages) die Prozessstabilität der Denitrifikation erhöht werden.
2. Eine ausführliche Untersuchung und Aufklärung der Biofilmprozesse. Dazu wurden mikrobiologische Charakterisierungen der Biofilme der Biocompounds durchgeführt und Aussagen über die Zusammensetzung und Struktur der Biofilme getroffen. Zusätzlich wurden die Umsatzraten der bewachsenen Biocompounds untersucht und mit Hilfe der Mikroelektrodentchnik die im Biofilm der Biocompounds entstehenden Konzentrationsgradienten ermittelt. Die so gewonnenen Daten dienten der Modellierung der Vorgänge im Biofilm um das Verständnis der ablaufenden Prozesse zu vertiefen und eine Verifizierung der bisherigen Modellvorstellungen vorzunehmen.
3. Den Nachweis zu führen, dass das Biocompound – Verfahren auch in der Industrieabwasserreinigung und unter für eine Stickstoffelimination sehr schwierigen Bedingungen (hohe Belastung mit Ammoniumstickstoff und sehr geringe Kohlenstoffbelastung) erfolgreich eingesetzt werden kann.
4. Die werkstofftechnischen Compouneigenschaften (Dichte und Form) dahingehend zu optimieren, dass eine energetisch günstigere Verwirbelung der Biocompounds realisiert werden konnte. Weiterhin sollten zur Verringerung der Herstellungskosten Biocompounds auf der Basis alternativer Werkstoffe (Polymere aus Rest- und Abfallstoffen bzw. aus nachwachsenden Rohstoffen) entwickelt und auf ihre Besiedlungsfähigkeit und ihr Destruktionsverhalten getestet werden.

Folgende Teilaufgaben wurden dazu durch die Projektpartner bearbeitet:

a) Untersuchungen im Labormaßstab, durchgeführt von der Hochschule Merseburg (FH), der Technischen Universität München und der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

- Quantifizierung der Biomasse und der metabolischen Aktivität der Biofilme,
- Messung der O₂-Konzentrationsprofile in den Biofilmen der Biocompounds,
- Analyse der Zusammensetzung der Biofilme über Strukturuntersuchungen und FISH-Methode,
- Modellierung der Biofilmprozesse, C-Abbau, Nitrifikation und Denitrifikation auf der Basis der Untersuchungsergebnisse zur Identifizierung der wesentlichen Prozesse und zur Optimierung des Reaktorbetriebes,
- weitere Überprüfung alternativer Biopolymere hinsichtlich ihrer Eignung,
- Charakterisierung des Destruktionsverhaltens untergliedert in mechanische und biologische Destruktion und
- Überprüfung der Einsatzmöglichkeiten eines Biocompound-Reaktors zur industriellen Wasseraufbereitung.

b) Werkstofftechnische Untersuchungen, durchgeführt von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

- Optimierung der granulometrischen Eigenschaften der Compounds (Textureigenschaften),
- Minimierung des Energieeintrages in den Wirbelbettreaktor und damit Optimierung der strömungsdynamischen Eigenschaften der Biocompounds (Form und Dichte),
- Entwicklung von geeigneten biologisch abbaubaren Polymeren aus Rest- und Abfallstoffen bzw. aus nachwachsenden Rohstoffen und
- materialtechnische Charakterisierung der Compounds

c) Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab unter realen Abwasserbedingungen, von den Firmen UMAX GmbH und VertUm GmbH (Projektleitung und -steuerung) durchgeführt und ausgewertet

- Optimierung der Reaktorgestaltung, speziell des Belüftungssystems, zur Gewährleistung einer hinreichenden Verwirbelung der Biocompounds,
- Erarbeitung von Strategien zur Prozesssteuerung (insbesondere zur Optimierung des Sauerstoffeintrages), um konstant hohe Denitrifikationsleistungen zu erzielen, dabei Realisierung, Testung und Optimierung im Feldversuch,
- Ermittlung der Nutzungsdauer der Biocompounds und Durchführung einer Wirtschaftlichkeitsberechnung und
- Erarbeitung von Bemessungsgrundlagen für Abwasserreinigungsanlagen unter Verwendung von Biocompounds

Der Abschlußbericht beinhaltet dabei zur Wahrung eines übersichtlichen Rahmens nur die wesentlichen Ergebnisse, die jeweils zielführend für die Weiterentwicklung der Biocompounds bzw. des Verfahrens waren. Einen Überblick über die hierfür im Einzelnen durchgeführten Optimierungsversuche bietet Anlage 1.

1.1 Modellansätze Biocompounds

Im Ergebnis der ersten Projektphase konnte im „Black Box“ – Ansatz nachgewiesen werden, dass unter Verwendung von Biocompounds eine simultane Kohlenstoff-elimination sowie eine Gesamtstickstoffelimination (Nitrifikation + Denitrifikation) in einem vollständig belüfteten Reaktionsraum möglich sind. Biocompounds bestehen aus zwei unterschiedlich schnell biologisch abbaubaren Polymeren. Dabei bildet das langsamer abbaubare Biopolymer die Matrix, in die das schneller abbaubare Biopolymer in Form von kleinen Teilchen eingebracht ist. Durch die primäre Metabolisierung des biologisch schneller abbaubaren Biopolymers wird eine Porenstruktur erzeugt. Dabei wird die Porendimension durch die Abmessungen des schnell abbaubaren Biopolymers bestimmt (siehe Abbildung 1). So werden Trägern mit definierten Poren und Biofilmdicken erzeugt.

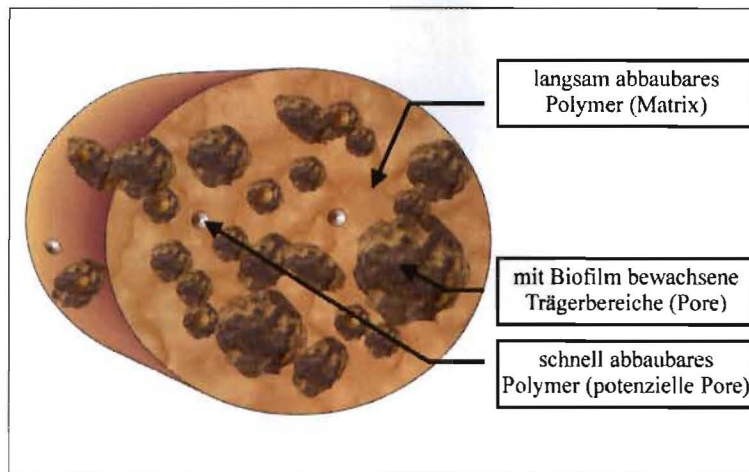


Abbildung 1: Modellvorstellung zur Porenbildung eines bewachsenen Biocompounds

Durch die Diffusionslimitierung der Stofftransportprozesse kommt es zur Ausbildung von unterschiedlichen Milieubedingungen im Biofilm der Biocompounds (siehe Abbildung 2).

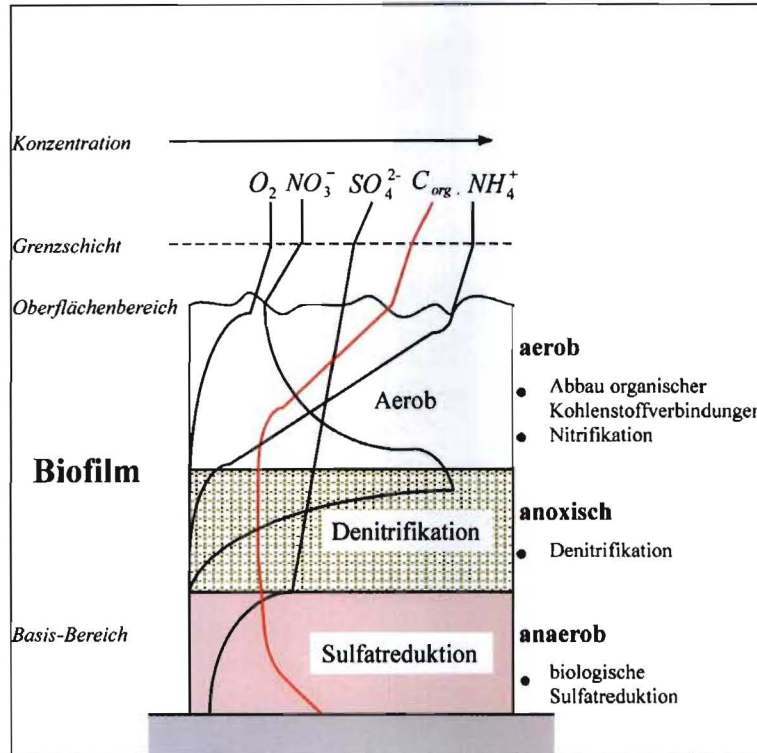


Abbildung 2: Konzentrationsprofile und Milieubedingungen im Biofilm der Biocompounds [1] (modifiziert)

Somit ist unabhängig von den Prozessbedingungen im Reaktor eine simultane Ausbildung von aeroben, anoxischen und anaeroben Zonen im Biofilm möglich. Die Kohlenstoffelimination und die Nitrifikation erfolgen in den aeroben Biofilmschichten. In den anoxischen Schichten kann gleichzeitig eine simultane Denitrifikation erzielt werden. Die hierfür erforderliche Versorgung der Denitrifikanten mit organischen Kohlenstoffverbindungen wird durch die Metabolisierung der Biopolymere gewährleistet.

Entsprechend wurde ein Schichtenmodell für den Biofilm auf den Biocompounds erarbeitet (vgl. Abbildung 3).

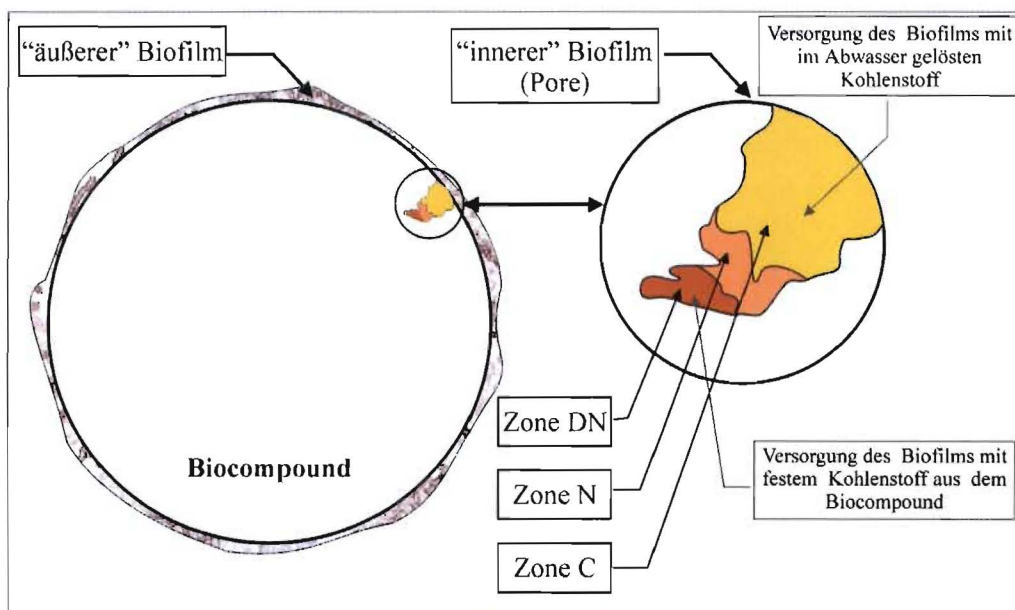


Abbildung 3: Modellvorstellung über die Biofilmstruktur der Biocompounds

1.2 Nomenklatur der Biocompounds

Zur eindeutigen Charakterisierung der hergestellten Biocompounds über ihre Bezeichnungen wurde folgende Systematik gewählt:

Kurzform Produktname schnell abbaubares Polymer (ggf. mit Index i für den Modifikationstyp) / Kurzform Produktname langsam abbaubares Polymer / Mischungsverhältnis schnell zu langsam abbaubarem Polymer / Teilchenform der Biocompounds / Teilchengröße schnell abbaubares Polymer / optionale Schäumung

Dabei wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Kurznamen und Kurzzeichen verwendet.

Tabelle 1: Kurznamen und Kurzzeichen zur Charakterisierung der Biocompounds

Produktname / Eigenschaft	Kurzname / Kurzzeichen
schnell abbaubare Polymere	
Casein (modifiziert)	CAS_i
Gelatine (modifiziert)	GEL_i
Polyhydroxybutyrat	PHB
Polymilchsäure	PLA
langsam abbaubare Polymere	
CAPA 65	CAPA
Teilchenformen der Biocompounds	
Flügelradform	FR
Zylinderform	-
Teilchengröße schnell abbaubares Polymer	
Teilchengröße ≤ 200 μm (geseibt)	S
Teilchengröße variabel (nicht geseibt)	-
optionale Schäumung	
Biocompounds geschäumt	G
Biocompounds nicht geschäumt	-

Beispiel:

Ein Biocompound bestehend zu ≈ 30 % aus der schnell abbaubaren Komponente PHB (nicht geseibt) und zu ≈ 70% aus der langsam abbaubaren Komponente CAPA in der Zylinderform und geschäumt erhielt die Bezeichnung:

PHBCAPA 3070 G

2. Werkstofftechnische Untersuchungen

Die wesentlichen Aufgaben der werkstofftechnischen Untersuchungen waren:

1. Die Optimierung der strömungsdynamischen Eigenschaften der Biocompounds (Form und Dichte) mit dem Ziel, den erforderlichen Energieeintrag für die Verwirbelung der Biocompounds im Reaktor deutlich zu reduzieren und gleichzeitig eine bessere Verteilung im Reaktionsraum zu realisieren.
2. Die Substitution der bisher erfolgreich getesteten Biopolymere durch kostengünstigere / billigere Rohstoffe. Da die marktüblich verfügbaren wirtschaftlich interessanten Polymere aufgrund ihrer Wasseraufnahme / Wasserlöslichkeit als Substituenten nicht geeignet sind, mussten die Rohpolymere zunächst modifiziert werden. Da die Modifikationen im wesentlichen auf einer Erhöhung des Vernetzungsgrades basieren, waren die modifizierten Polymere anschließend hinsichtlich ihrer Besiedlungsfähigkeit und ihres Destruktionsverhaltens zu charakterisieren.

2.1 Optimierung der strömungsdynamischen Eigenschaften der Biocompounds

Bei den frei im Reaktor beweglichen Biocompounds wird die für die Verwirbelung notwendige Turbulenz über das Belüftungssystem erzeugt. Somit werden ähnliche Strömungsverhältnisse wie in einem Belebtschlammbecken erzielt. Die dadurch erzeugte Turbulenz hat zudem die Aufgabe, eine optimale Durchmischung des Reaktors und somit einen intensiven Kontakt zwischen Mikroorganismen und Abwasser sicherzustellen. Damit wird eine gleichmäßige Versorgung aller Biofilmbereiche mit Sauerstoff und Nährstoffen gewährleistet und die Ausbildung von strömungstechnischen Totzonen verhindert. Der für diese Verwirbelung der Aufwuchskörper notwendige Energieaufwand ist bestimmend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Dieser sollte durch Optimierung der Form und der Dichte der Biocompounds reduziert werden.

2.1.1 Optimierung der Form

Basisüberlegung für die Formoptimierung war der Ansatz, dass der Impulsaustausch zwischen den aufsteigenden Luftblasen (Belüftungssystem) und den Biocompounds verbessert werden sollte. Durch die bisher gewählte zylindrische Form waren nur geringe Kontaktzeiten zwischen den Luftblasen und den Biocompounds zu erwarten. Daher wurde eine Struktur angestrebt, die das „Ab- / Vorbeigleiten“ der Luftblasen an den Biocompounds verlangsamt. Als Lösungsansatz wurden die Biocompounds mit „Flügeln“ versehen, zwischen denen sich die Luftblasen temporär verfangen und somit einen zusätzlichen Auftriebseffekt erzeugen sollten.

Die gewählte Flügelrad - Form ist in Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4: PHBCAPA 3070 FR S

Mit Hilfe von Aufwirbelungsversuchen wurde überprüft, ob sich die Formgebung der Compounds auf deren strömungstechnisches Verhalten im Wirbelbett auswirkte. Insbesondere war zu untersuchen, ob sich der Energieeintrag, der für die Verwirbelung der Compounds im Reaktor notwendig ist, verringern lässt. Hierfür wurden jeweils 100 g der Biocompounds in einen mit Wasser befüllten oben offenen Wirbelbettreaktor (Durchmesser 86 mm, Höhe 600 mm; vgl. Abbildung 5) eingebracht und bei verschiedenen Luftvolumenströmen der Verwirbelungsgrad beobachtet. Der Luftvolumenstrom wurde mit einem Rotameter gemessen. Die Raumtemperatur betrug ca. 15°C und der Luftdruck lag annähernd bei 100 kPa. Durch das Regelventil ließen sich am Rotameter Luftvolumenströme von 200 bis 800 l/h in Mindestabständen von 50 l/h einstellen. Das entsprach einem Bereich von 34 bis 138 $\text{m}^3/(\text{m}^2\text{Reaktorgrundfläche} \times \text{h})$.



Abbildung 5: Aufwirbelungsversuch Flügelrad (300 l/h)

Um einen Vergleich des Verwirbelungsgrades der zwei Compoundformen Flügelrad und Zylinder zu ermöglichen, erfolgt eine Einteilung des Reaktors in drei Verwirbelungszonen (VZ):

- Verwirbelungszone (VZ) 1: unteres Reaktorviertel (bis 150 mm Höhe)
- Verwirbelungszone (VZ) 2: untere Reaktorhälfte (bis 300 mm Höhe)
- Verwirbelungszone (VZ) 3: gesamter Reaktor (bis 600 mm Höhe)

Der Zusammenhang zwischen Luftbeaufschlagung und Verwirbelungsgrad ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der Aufwirbelungsversuche

Luftbeaufschlagung [l / h]	Luftbeaufschlagung [m ³ / (m ² x h)]	VZ Zylinder	VZ Flügelrad
200	34,4	-	-
250	43,0	-	1
300	51,6	1	2
400	68,9	2	3
500	86,1	3	3
600	103,3	-	-

Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass bei gleichem Luftvolumenstrom für die flügelradförmigen Compounds eine erhöhte Verwirbelung gegenüber den zylinderförmigen Compounds erzielt werden konnte. Die optimale Luftbeaufschlagung lag bei den

zylinderförmigen Compounds bei ca. $85 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$ und bei den flügelradförmigen Compounds bei ca. $70 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \times \text{h})$. Somit konnte der für die Verwirbelung notwendige Lufteintrag um $\approx 20 \%$ reduziert werden. Daraus resultierend kann für die in der Klärwerkstechnik zur Belüftung der Belebungsbecken üblichen Drehkolbengebläse ein um **10 % reduzierter Energieaufwand** abgeschätzt werden.

Eine Entkopplung der Verwirbelung der Biocompounds vom eingetragenen Luftvolumenstrom (erforderlich zur Regelung der eingetragenen Luftmenge nach dem O_2 -Bedarf der Mikroorganismen) konnte durch die Flügelradform jedoch nicht erzielt werden.

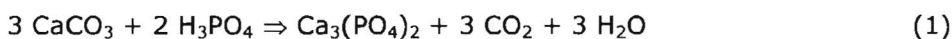
2.1.2 Optimierung der Dichte

Ein weiterer Parameter, der die Verwirbelbarkeit der Biocompounds und somit den Energieeintrag beeinflussen kann, ist die Dichte. Um den zur Verwirbelung erforderlichen strömungsmechanischen Energieeintrag zu minimieren, ist eine Dichte der Biocompounds anzustreben, die einen möglichst geringen Unterschied zur Dichte von Wasser besitzt. Die Dichte der Biocompounds im Ausgangszustand betrug ca. $1.150 \text{ kg} / \text{m}^3$. Sie lag somit $\approx 15 \%$ über der von Wasser.

Wie die bisherigen Versuchsergebnisse gezeigt haben, ist diese Dichte für eine Regelung des eingetragenen Luftvolumenstrom nach dem O_2 -Bedarf der Mikroorganismen zu hoch. Die Luftmenge musste daher zwangsweise so hoch gewählt werden, dass die Biocompounds verwirbelt wurden. Dies führte zu unwirtschaftlichen O_2 - Konzentrationen ($> 6 \text{ mg/l}$ Gelöst - O_2) in den Reaktoren.

Als Lösungsansatz wurde eine Dichtereduzierung durch die Einarbeitung einer geschlossenen Porosität in die Biocompounds gewählt.

Diese geschlossene Porosität wurde durch Schäumen der Compounds mit Hilfe von CO_2 erzielt. Hierzu wurde den Rohpolymeren vor der Verarbeitung CaCO_3 zugemischt (hergestellter Typ: PHBCAPA 3070 G). Während der Extrusion wurde 40 %-ige Phosphorsäure (H_3PO_4) zudosiert. Diese reagierte nach Gleichung 1.



Das dabei entstandene Kohlendioxid (CO_2) führte zu einer Gasblasenbildung. Dieser Prozess wurde innerhalb des Extruders unter gasdichten Bedingungen realisiert, sodass die Gasblasen nicht entweichen konnten und somit geschlossene Poren in den Biocompounds entstanden. Abbildung 6 zeigt die Schnittfläche eines Biocompounds, an der die Porenstruktur sichtbar ist.



Abbildung 6: Schnittfläche geschäumtes Biocompound PHBCAPA 3070 G

Die Dichte der geschäumten Biocompounds PHBCAPA 3070 G konnte durch Variation der Porosität im Bereich von 1.100 bis 900 kg/m³ eingestellt werden. Da die Biocompounds im Reaktor durch Sedimentation zurück gehalten werden, musste eine Dichte > 1.000 kg/m³ gewählt werden. Die optimale Dichte wurde durch Sinkversuche in einem Messzylinder ermittelt (Zielgröße Sinkgeschwindigkeit: ≥ 2 m/h). Im Ergebnis wurde festgestellt, dass eine mittlere Dichte von 1.050 kg/m³ sowohl eine Sedimentation in der Nachklärstufe als auch einen sehr geringen Energieaufwand für die Verwirbelung gewährleistet.

Dadurch wurde eine Entkopplung des erforderlichen Luftvolumenstromes von der Verwirbelung erreicht und damit eine Regelung des Lufteintrages nach dem O₂-Bedarf der Mikroorganismen ermöglicht.

Für die energetische Optimierung des Verfahrens wurde somit die Dichte als wesentlicher Einfluss für Verwirbelung identifiziert und somit geschäumte Biocompounds in der halbtechnischen Anlage eingesetzt.

2.2 Optimierung der granulometrischen Eigenschaften der Biocompounds

Ziel der Optimierung der granulometrischen Eigenschaften war es, den Einfluss einer definierten Porengröße auf die erzielbaren Reinigungsleistungen in einer Laborversuchsanlage zu ermitteln. Dazu wurde die Korngröße der schnell abbaubaren Komponente durch Siebung auf < 200 µm eingestellt.

Anschließend wurden Biocompounds PHBCAPA 3070 FR S (vgl. Abbildung 4; Seite 7) hergestellt und mit Biocompounds PHBCAPA 3070 FR (Abbildung 7), deren schnell abbaubare Komponente nicht gesiebt war, verglichen.

Nach den theoretischen Vorüberlegungen sollten durch die definierte Korngröße des schnell abbaubaren Polymers definierte Poren erzeugt werden. In diesen definierten Poren sollte sich die Schichtdicke des Biofilms gleichmäßig und definiert einstellen, sodass die Ausbildung anoxischer Zonen gesichert erfolgt.



Abbildung 7: PHBCAPA 3070 FR

Durch das nicht abgetrennte Überkorn war die Struktur der Biocompounds PHBCAPA 3070 FR deutlich gröber als die der Biocompounds PHBCAPA 3070 FR S.

Die Biocompounds wurden in Laboranlagen (Typ 1; vgl. Kapitel 3.1.1; Seite 20) eingesetzt, um die unterschiedlichen Eigenschaften in der Abwasserreinigung bewerten zu können.

Die mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 8 und Abbildung 9) zeigen nach 61 Versuchstagen deutliche Unterschiede im Biomasseaufwuchs auf den Biocompounds.



Abbildung 8: PHBCAPA 3070 FR S nach 61 Tagen



Abbildung 9: PHBCAPA 3070 FR nach 61 Tagen

Als Folge der geringeren Biomasseausbildung wurden mit den Biocompounds PHBCAPA 3070 FR S verschlechterte Reinigungsleistungen (insbesondere bei der Stickstoffelimination) beobachtet. Gleichzeitig war eine verlangsamte Destruktion und damit einer verlängerte Lebensdauer zu verzeichnen.

Im Ergebnis der Versuche zur Optimierung der granulometrischen Eigenschaften ist festzustellen, dass eine Aussiebung der schnell abbaubaren Komponente für die untersuchte Kombination keine Verbesserungen bezüglich der Reinigungsleistung erbrachte. Da die Aussiebung einen zusätzlichen Produktionsschritt darstellt, der die Herstellkosten der Biocompounds erhöht, wird die Aussiebung der schnell abbaubaren Komponente als unwirtschaftlich verworfen.

2.3 Entwicklung von geeigneten biologisch abbaubaren Polymeren aus Rest- und Abfallstoffen bzw. aus nachwachsenden Rohstoffen

Die bisher erfolgreich getesteten Biopolymere sind bezogen auf die Materialkosten sehr teuer. Dies erschwert den wirtschaftlichen Einsatz der Biocompounds, da die Materialkosten der Ausgangspolymere die Herstellkosten wesentlich beeinflussen. Deshalb besteht die Notwendigkeit billigere Polymere / Ausgangsstoffe zu suchen. Ideale Voraussetzungen hierfür bieten Polymere auf der Basis nachwachsender Rohstoffe (z.B. auf Stärkebasis) oder aus Rest- und Abfallstoffen (z.B. auf Gelatinebasis).

Entsprechend der Marktsituation und den physikalisch chemischen Eigenschaften der Biopolymere wurden in den weiteren Untersuchungen folgende alternative Biopolymere einbezogen:

als nachwachsende Rohstoffe

- modifizierte Stärken,
- funktionalisierte Getreidemehle (Roggen- und Weizenmehl)
- Casein,

als Rest- und Abfallstoffen

- modifizierte Gelatine und

als alternatives industrielles Biopolymer

- Polymilchsäuren.

Für diese Polymere wurden entsprechend den Anforderungen spezifische werkstofftechnische Charakterisierungen vorgenommen. Das wesentliche Problem in der ersten Projektphase war, dass diese Biopolymere aufgrund ihrer hohen Wasseraufnahme bzw. Löslichkeit in einer wässrigen Umgebung nicht stabil waren. Es kam innerhalb von sehr kurzen Zeiträumen (meist < 14 Tagen) zur vollständigen mechanischen Destruktion.

Um diese mechanische Instabilität zu reduzieren bzw. zu beseitigen wurde über geeignete Modifikationen (im wesentlichen Vernetzungsreaktionen) eine Eignung für den Einsatz als Biocompounds angestrebt. Für eine schnelle Bewertung der Eigenschaften der modifizierten Werkstoffe wurden Charakterisierungsmethoden entwickelt und angewendet. Diese werden in Kapitel 2.3.1 näher erläutert.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Bericht nur die wesentlichen Versuchsergebnisse dargestellt und erläutert. Eine Gesamtzusammenfassung der untersuchten Proben ist in Anhang 1 dargestellt.

2.3.1 Werkstofftechnische Charakterisierungsmethoden

Im Rahmen der werkstofftechnischen Untersuchungen entstand eine Vielzahl an Proben, die aus den Variationen der Herstellungsbedingungen und Komponenten hervorgingen. Um die große Anzahl an Proben zu reduzieren, wurden zunächst das Quellvermögen im Wasser und anschließend die Wasserlöslichkeit untersucht. Diese beiden Parameter sind die wesentlichen Kriterien für die Eignung der modifizierten Produkte als Ausgangspolymere für Biocompounds. So ist eine hohe Wasseraufnahme mit einer großen Quellung verknüpft. Die Quellung reduziert die mechanische Stabilität der Polymere sodass die Forderung besteht, dass die Polymere auch im gequollenen Zustand nur einer geringen mechanischen Destruktion unterliegen dürfen. Eine gute Löslichkeit im

Lösungsmittel Wasser ist ebenso kontraproduktiv, da ja die Biocompounds neben ihrer Funktion als Kohlenstoffquelle auch als Immobilisierungsträger fungieren müssen.

Im Ergebnis der Untersuchungen wurde festgestellt, dass bis zu einer Wasseraufnahme von ca. 5 Masseprozent keine merkliche Quellung der Werkstoffe auftritt (d.h. keine Einschränkung der mechanischen Stabilität). Bis zu einer Wasseraufnahme von ca. 15 Masseprozent kann die verbleibende mechanische Stabilität der Werkstoffe als akzeptabel betrachtet werden.

Die Rücklösung des jeweiligen Polymers wurde über DOC –Konzentrationsmessungen in einem Rührgefäß bestimmt.

2.3.2 Ergebnisse der Werkstoff - Modifikationsversuche

Modifizierte Stärken

Die Verwendung von bereits herstellerseitig modifizierter Stärke musste aufgrund von Produktionsschließungen der wesentlichen Produzenten verworfen werden. Lediglich eine Firma produzierte dieses modifizierte Polymere noch in geringen Mengen. Im Rahmen der eigenen Untersuchungen zur Senkung der Wasserlöslichkeit wurden keine wesentlichen Erfolge verzeichnet. Als Konsequenz des unzureichenden Marktangebotes und der zu hohen Wasserlöslichkeit muss modifizierte Stärke für einen Einsatz in Biocompounds derzeit ausgeschlossen werden. Da aber industrielle Produkte bis zum Jahr 2000 verfügbar waren, ist grundsätzlich eine modifizierte Stärke als potenzieller Ausgangsstoff zu sehen, auch wenn im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen die ursprünglichen Industrieprodukte noch nicht nachempfunden werden konnten.

Funktionalisierte Getreidemehle

Analog zur Stärke wurde auch versucht, nicht veredelte Ausgangsstoffe wie Weizenmehl und Roggenmehl zu modifizieren. Ebenso wie bei der Stärke wurden aber auch hier mit den getesteten Methoden keine hinreichenden Vernetzungen erzielt. Daraus resultierend müssen auch diese alternative Werkstoff derzeit für einen Einsatz als Biocompounds ausgeschlossen werden.

Modifizierte Gelatine

Im Gegensatz zur Stärke und den Getreidemehlen konnte Gelatine erfolgreich über eine Vernetzungsreaktion modifiziert werden. Die Vernetzungsreaktionen wurden mit Hilfe von Biokatalysatoren in Form des Enzyms Transglutaminase (TG) erzielt. Dabei kam es zu unterschiedlich stark ausgeprägten Quervernetzungen des Proteinanteils in dem Biopolymer in Abhängigkeit der verwendeten Enzymmenge. Als Reaktionstemperatur wurden ca. 45 °C gewählt. Die so entstandenen modifizierten Biopolymere mussten aufgrund eines hohen Flüssigkeitsanteils anschließend einer Trocknung unterzogen werden.

Weiterhin konnte ein kommerzielles Produkt der Firma Gelita AG getestet werden. Es handelte sich dabei um ein Sonderprodukt, welches nach Kundenspezifikation durch die Gelita AG hergestellt wurde. Im Ergebnis der Sonderproduktion stellte die Gelita AG eine geschäumte Gelatine Typ A her, die bereits bezüglich Quellvermögen und Wasseraufnahme an die erforderlichen Eigenschaften für Biocompounds angepasst war.

Im ersten Auswahlverfahren wurde, wie unter 2.3.1 beschrieben, die Wasseraufnahme ermittelt. Dabei war von großer Bedeutung, dass Gelatine eine hohe Fähigkeit zur Wasseraufnahme und damit verbunden ein großes Quellvermögen bis hin zur Auflösung in Wasser besitzt.

Entsprechend dieser Voruntersuchungen lag die Wasseraufnahme der am weitesten mit TG vernetzten Gelatine nach einer Lagerung von ca. 30 min bei bereits ca. 47 % und zeigte, dass das Quellvermögen nicht unerheblich war. Gleichzeitig wurde ein vier-prozentiger Masseverlust ermittelt.

Die kommerziell modifizierte Gelatine wies keine merkliche Quellung (Wasseraufnahme \approx 3 % nach 30 min) und eine hohe Stabilität in Wasser auf (Masseverlust \approx 0,5 %).

Um möglichst umfassende Aussagen zur Eignung von Gelatineprodukten als schnell abbaubare Komponente in Biocompounds zu erhalten, wurden neben der kommerziell modifizierten Gelatine auch die in Tabelle 3 aufgeführten Modifikationen (Auszug) untersucht.

Tabelle 3: Wasseraufnahme der modifizierten Gelatinesorten

Polymer-bezeichnung	Enzymmenge [g Enzym / g Gelatine]	0,1 M Tris Puffer [g Tris Puffer / g Gelatine]	Wasseraufnahme [%]
GEL	0	0	\approx 72
GEL _{AS}	-	-	\approx 3
GEL ₁	0,04	12 (pH 8)	\approx 57
GEL ₂	0,04	12 (pH 8)	\approx 47
GEL ₃	0,08	4 (pH 8)	\approx 53
GEL ₄	0,04	0,67 (pH 10)	\approx 66

Casein

Mit Hilfe von Transglutaminase (TG) wurden ebenso die Vernetzungsreaktionen bei Casein erzielt. Dabei kam es wiederum zu unterschiedlich stark ausgeprägten Quervernetzungen des Proteinanteils im Biopolymer in Abhängigkeit der verwendeten Enzymmenge (Vernetzungstemperatur ca. 45 °C). Zusätzlich wurde Glycerin als Weichmacher zur besseren Handhabbarkeit (ca. 1 bis 3 % bezogen auf die Gesamtmenge) verwendet. Somit entstand wiederum eine Vielzahl an Proben, die aus den Variationen der Herstellungsbedingungen und Komponenten hervorgingen. Um diese Vielzahl zu reduzieren, wurden wiederum die Wasserlöslichkeit und das Quellvermögen im Wasser untersucht. Einen Auszug der modifizierten Biopolymere aus Casein mit den jeweiligen Inhaltsstoffen und der entsprechenden Wasseraufnahme ist in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Wasseraufnahme der modifizierten Caseinsorten

Polymer-bezeichnung	Enzymmenge [%], bezogen auf die Gesamtmasse]	Weichmacher (Glycerin) [%], bezogen auf die Gesamtmasse]	Wasseraufnahme [%]
CAS	0	0	13,3
CAS ₁	0	2,63	11,9
CAS ₂	0,66	1,74	11,7
CAS ₃	1,32	1,73	10,8
CAS ₄	0,66	0	15,4

Die Untersuchungen ergaben eine Wasseraufnahme von 10 – 15 % innerhalb von 30 min. Dabei sank die Quellfähigkeit mit zunehmender TG – Menge und parallel dazu mit steigendem Weichmacheranteil. Die Abhängigkeit der Wasseraufnahme vom steigenden Weichmacheranteil resultiert vermutlich daraus, dass der Weichmacher Hohlräume in den

Polymerstrukturen ausfüllte und somit diese nicht mehr mit Wasser aufgefüllt werden konnten.

Insgesamt zeigten die ermittelten Messergebnisse, dass für den Einsatz des Caseins in den Biocompounds mit einer reduzierten, aber akzeptablen mechanischen Stabilität zu rechnen war.

2.3.1.1 Wasserlöslichkeit der modifizierten Polymere

Zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurde die Auflösung der modifizierten Polymere über DOC –Konzentrationsmessungen in einem Rührbehälter mit destilliertem Wasser ermittelt. Für die Untersuchungen wurden 0,5 g der vernetzten Biopolymere in 500 ml destillierten Wasser eingebracht und mittels Magnetrührer bewegt. Die erzielten Messdaten sind in Abbildung 10 dargestellt.

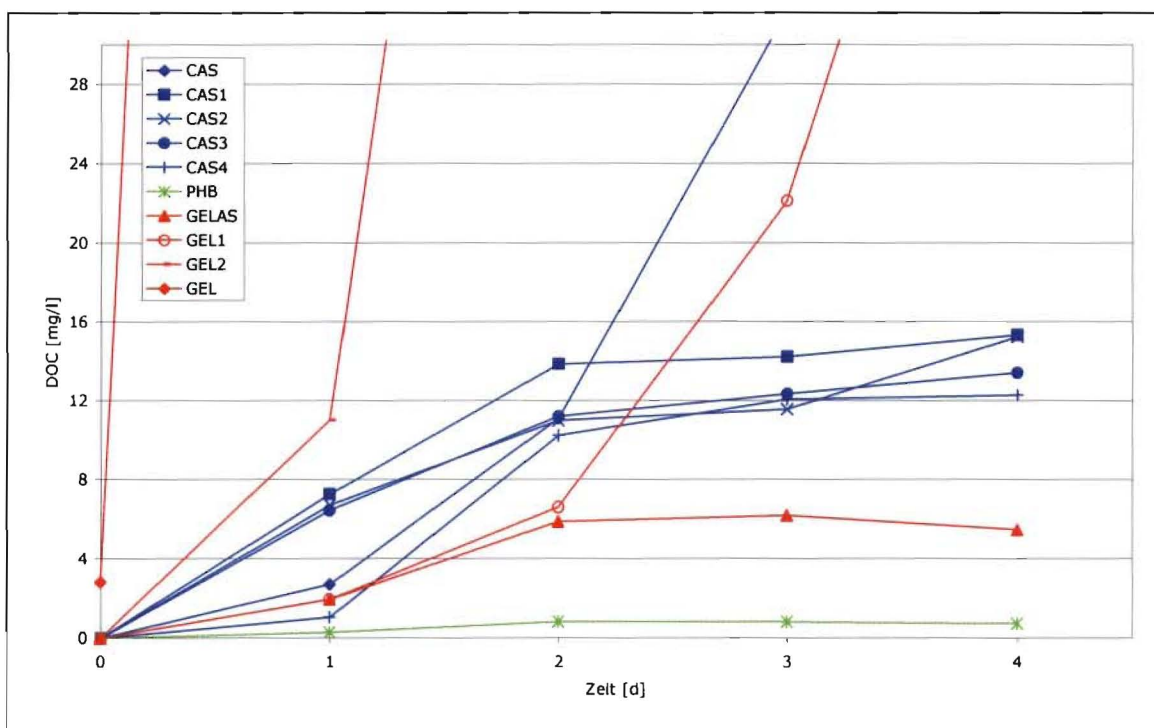


Abbildung 10: Wasserlöslichkeit der modifizierten Polymersorten

Aus Abbildung 10 ist ersichtlich, dass alle modifizierten Polymere eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit aufwiesen als das Referenzpolymer PHB. Allerdings lösten sich nur die nicht modifizierte Gelatine, das nicht modifizierte Casein und die zwei mit TG vernetzten Gelatinetypen auf. Bei allen anderen Produkten war nach einem kurzen Anstieg der DOC – Konzentration eine Stagnation zu verzeichnen. Daraus lässt sich ableiten, dass es zwar Löseeffekte gibt, diese aber z.B. auf nicht vernetzte Polymeranteile, Weichmacher o.ä. zurückzuführen sind. Da die gewählten Polymere und Weichmacher vollständig biologisch abbaubar sind, sind keine negativen Auswirkungen auf die Abwasserreinigungsergebnisse zu erwarten.

Somit können sowohl auf der Basis von Casein als auch auf der Basis von Gelatine Substituenten für PHB hergestellt werden, die den werkstofftechnischen Anforderungen genügen.

2.3.1.2 Biologische Abbaubarkeit der modifizierten Polymere

Neben den werkstofftechnischen Anforderungen sind für die Eignung der modifizierten Polymere auch die biologischen Eigenschaften zu berücksichtigen. So ist zu erwarten, dass die biologische Abbaubarkeit der Polymere mit steigendem Vernetzungsgrad sinkt. Deshalb wurden die biologische Abbaubarkeit der Einzelpolymere in Form von Respirometermessungen (BSB_{20}) bestimmt.

Die respirometrischen Abbauuntersuchungen wurden in einem geschlossenen Respirometer des Unternehmens Selutec GmbH nach der DIN EN ISO 9408 vorgenommen. Es wurden dabei parallel der Verbrauch von Sauerstoff und die Produktion von Kohlendioxid bestimmt, sodass die Versuchsergebnisse gut verifiziert werden konnten. Als spezifische Bezugsgröße wurde die Compoundmasse gewählt. Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Biologischer Sauerstoffbedarf der modifizierten Polymere

Polymer	BSB_{20} [g O ₂ / g Polymer]
GEL _{AS}	≈ 0,9
CAS ₂	≈ 1,3
PHB	≈ 0,8

Im Ergebnis der Respirometermessungen kann festgestellt werden, dass die biologische Verfügbarkeit der modifizierten Polymere im Bereich des Referenzpolymeres PHB liegt; bzw. sogar höher ist.

Die ausgewählten Produkte wurden in einem weiteren Schritt zu Biocompounds verarbeitet (Substituenten für PHB).

2.4 Überprüfung der Eigenschaften der Biocompounds aus alternativen Biopolymeren

2.4.1 Werkstofftechnische Charakterisierungsmethoden

Zunächst wurden verschiedene Polymerkombinationen von Casein und Gelatine ausgewählt und in kleinem Maßstab verarbeitet. Dazu wurden die ausgewählten modifizierten Casein- und Gelatinepolymere in einem Massenverhältnis von 30 % bzw. 40 % nativem Material (z.B. CAS₁) mit 70 % bzw. 60 % CAPA zu Biocompounds verarbeitet.

Die hergestellten Biocompounds mussten wiederum auf ihre mechanische Stabilität (Wasseraufnahme, Wasserlöslichkeit) und biologisch Abbaubarkeit hin untersucht werden.

Der Versuchsplan für die hergestellten Biocompounds ist in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Biocompoundvarianten mit den modifizierten Casein- / Gelatinetypen als schnell abbaubare Komponente

schnell abbaubares Polymer	langsam abbaubares Polymer	Mischungsverhältnis schnell : langsam abbaubares Polymer
CAS ₁	CAPA	40 : 60
CAS ₂	CAPA	40 : 60
CAS ₂	CAPA	30 : 70
CAS ₃	CAPA	40 : 60
CAS ₄	CAPA	40 : 60
GEL _{AS}	CAPA	40 : 60

2.4.1.1 Wasserlöslichkeit der modifizierten Biocompounds

Die in Tabelle 6 aufgeführten Biocompounds wurden wiederum in einem Löseversuch getestet. Zielstellung dabei war, wie schon erwähnt, die Beständigkeit der Biocompounds gegen das Lösungsmittel Wasser zu ermitteln. Die ermittelten Messergebnisse gibt Abbildung 11 wieder.

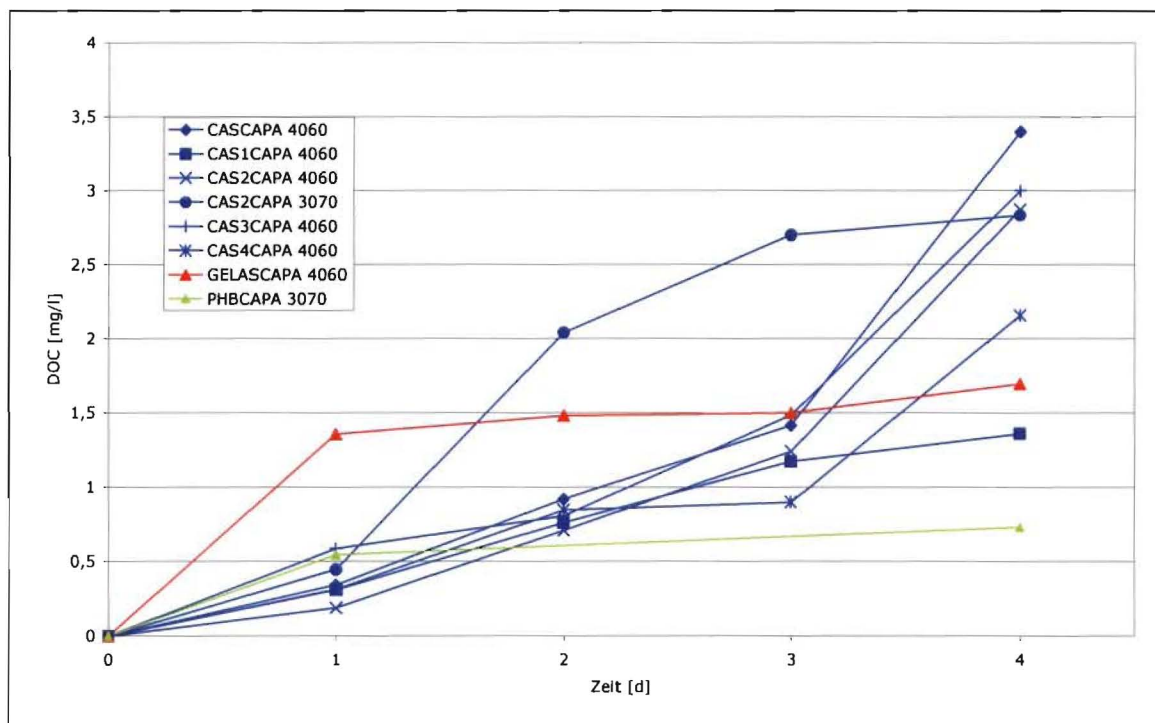


Abbildung 11: Rücklösung der Biocompounds mit modifizierten Polymeren als schnell abbaubare Komponente

Abbildung 11 zeigt deutlich, dass die alternativen Rohstoffe erfolgreich in Biocompounds eingesetzt werden können. So sind zwar die ermittelten DOC - Konzentrationen (und somit die Wasserlöslichkeit) gegenüber der Referenz PHBCAPA 3070 leicht erhöht; es zeigt sich aber deutlich, dass für GEL_{AS}CAPA 4060, CAS₁CAPA 4060 und CAS₂CAPA 3070 die Auflösung stagniert. Somit wurde auf diese Biocompounds bei den weiteren Tests ein besonderes Augenmerk gerichtet.

Zusätzlich wurde das Quellvermögen (Wasseraufnahme) dieser Biocompounds bei einer Wasserlagerung von 28 Tagen bestimmt. Tabelle 7 zeigt die ermittelten Messwerte.

Tabelle 7: Wasseraufnahme der modifizierten Biocompounds

Biocompound	Wasseraufnahme [%]
GEL _{AS} CAPA 4060	37,2
CAS ₁ CAPA 4060	13,0
CAS ₂ CAPA 3070	10,5
CAS ₃ CAPA 4060	14,5
PHBCAPA 3070	4,3 (nach 10 d)

2.4.1.2 Biologische Abbaubarkeit der modifizierten Biocompounds

Zur weiteren Charakterisierung der alternativen Biocompounds wurde die biologische Abbaubarkeit in einem Respirometer untersucht und in Tabelle 8 mit dem entsprechend ermittelten Masseverlust dargestellt.

Tabelle 8: Biologischer Sauerstoffbedarf und Abbaugrad der Compounds

Biocompound	BSB ₂₀ [g O ₂ / g Compound]	Masseverlust nach 20 Tagen [%]
GEL _{AS} CAPA 4060	≈ 1,3	≈ 6,1 %
CAS ₁ CAPA 4060	≈ 1,5	≈ 14,1 %
CAS ₂ CAPA 3070	≈ 2,1	≈ 2,9 %
CAS ₃ CAPA 4060	≈ 1,1	≈ 13,4 %
PHBCAPA 3070	0,28 (BSB in 40 d)	14 (in 40 d)

Aus Tabelle 8 kann abgelesen werden, dass die modifizierten Biocompounds eine deutlich höhere biologische Abbaubarkeit aufweisen, als die bisher erfolgreich getestete Kombination PHBCAPA. Daraus lassen sich folgende Vermutungen ableiten:

1. Die Denitrifikationskapazität sollte durch das erhöhte Kohlenstoffangebot verbessert werden. D.h. sowohl die Umsatzraten als auch die Toleranz gegenüber hohen O₂ – Konzentrationen im Reaktor sollten sich verbessern.
2. Erkauft werden diese erhöhten Umsätze im Allgemeinen mit einer geringeren Lebensdauer. Dies ist bei den Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu berücksichtigen.

2.4.2 Charakterisierung des Destruktionsverhaltens untergliedert in mechanische und biologische Destruktion

In der ersten Projektphase wurden keine Aussagen zu den verschiedenen Anteilen der Destruktion getroffen, da zunächst nur „black box“ Modelle für die Biocompound – Reaktoren aufgestellt wurden.

Zur weiteren Aufklärung der ablaufenden Prozesse sollte daher eine Unterteilung der Destruktion in einen mechanischen und einen biologischen Anteil vorgenommen werden. Dazu wurden verschiedene Kombinationen von Biocompounds hergestellt und in Bezug auf ihre Destruktion getestet und bewertet.

Zur Charakterisierung der mechanischen Destruktion wurde die Lösung der Biocompounds infolge einer mechanischen Belastung in Wasser ermittelt. Dazu wurden die Biocompounds mittels Magnetprüher in einem Becherglas verwirbelt und die Änderung der Masse der Biocompounds bestimmt. Dazu ist anzumerken, dass somit ein höherer Energieeintrag als durch ein Belüftungssystem simuliert wurde. Diese Vorgehensweise wurde jedoch gewählt, um Extremwerte zu bestimmen, da insbesondere die Fragestellung nach dem maximalen mechanischen Destruktionsanteil interessant schien.

Für die Bestimmung der biologischen Destruktion wurden die Ergebnisse der Untersuchungen aus den Respirometermessungen verwendet. Der dort festgestellte Masseverlust wurde durch eine mechanische (Magnetprüher) sowie durch eine biologische Destruktion (Mikroorganismen) verursacht. Die biologische Destruktion ergab sich somit aus der Subtraktion des mechanischen Anteils von dem festgestellten Massenverlust im Respirometer.

Der Versuchszeitraum beträgt jeweils 20 Tage. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Destruktionsuntersuchungen.

Tabelle 9: Mechanische und biologische Destruktion der Biocompoundvarianten nach 20 d (bezogen auf Ausgangsmasse)

Compound-variante	mechanische Destruktion [%]	mechanische + biologische Destruktion (Respirometer) [%]	biologische Destruktion [%]	Anteil der mechanischen Destruktion an der Gesamtdestruktion [%]
PHBCAPA 3070	ca. 0,4 %	ca. 5,0 %	ca. 4,6 %	ca. 7,3 %
PHBCAPA 7030	ca. 0,4 %	ca. 4,7 %	ca. 4,3 %	ca. 7,8 %
PHBCAPA 4060	ca. 0,3 %	ca. 6,0 %	ca. 5,7 %	ca. 5,0 %
PHBCAPA 6040	ca. 0,0 %	ca. 7,0 %	ca. 7,0 %	ca. 0,0 %
GEL _{AS} CAPA 3070	ca. 0,5 %	ca. 6,1 %	ca. 5,7 %	ca. 8,2 %
GEL ₂ CAPA 3070	ca. 11,7 %	ca. 21,0 %	ca. 9,3 %	ca. 55,7 %
CAS ₁ CAPA 4060	ca. 1,9 %	ca. 14,0 %	ca. 12,1 %	ca. 13,6 %
CAS ₄ CAPA 4060	ca. 1,5 %	ca. 11,1 %	ca. 9,6 %	ca. 13,5 %
PLACAPA 3070	ca. 1,2 %	ca. 2,4 %	ca. 1,2 %	ca. 50,0 %
PLACAPA 4060	ca. 1,7 %	ca. 1,8 %	ca. 0,1 %	ca. 94,4 %

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, dass die Varianten PHBCAPA, neben einer guten mechanischen Beständigkeit, eine sehr gute biologische Abbaubarkeit gewährleisten. Gleichzeitig ist ersichtlich, dass eine Erhöhung des PHB Anteiles die mechanische Destruktion verringert. Dies ist auf die höhere Schlag- und Zugfestigkeit des PHB's zurückzuführen. Die biologische Destruktion nahm erwartungsgemäß mit Erhöhung des PHB Anteiles zu (Erhöhung des Anteiles der schnell abbaubaren Komponente).

Die PLACAPA Kombinationen zeigen nicht nur eine erhöhte mechanische Destruktion sondern gleichzeitig einen deutlich geringeren Anteil des biologischen Abbaus an der Gesamtdestruktion. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass PLA möglicherweise als Substituent für die langsamer abbaubare Komponente eingesetzt werden kann. Ein Einsatz als Substituent für die schnell abbaubare Komponente muss unter den ermittelten Ergebnissen in Frage gestellt werden.

Die CAS₁CAPA und GEL₁CAPA Kombinationen zeigten zwar, wie bereits in Kapitel 2.3.1.1, Seite 15 vermutet, eine etwas erhöhte mechanische Destruktion, gleichzeitig war aber auch eine deutlich verbesserte biologische Abbaubarkeit zu verzeichnen. Somit wird die These: „Verbesserung der potenziellen Denitrifikationskapazität und der Toleranz

gegenüber hohen O_2 - Konzentrationen im Reaktor bei einer geringeren Lebensdauer“ (vgl. Seite 18) unterstützt.

3. Ergebnisse der Untersuchungen im Labormaßstab

In einem zweiten Forschungsschwerpunkt erfolgte eine ausführliche Untersuchung und Aufklärung der Biofilmprozesse. Insbesondere wurden die Zusammensetzung (z.B. Verteilung von Mikroorganismen und EPS) und die Konzentrationsgradienten innerhalb der Biofilme ermittelt. Anschließend erfolgte auf der Basis der halbtechnischen Versuchsdaten eine Modellierung der Vorgänge im Biofilm (vgl. Kapitel 4.4, S. 50). Zielstellung dabei war es, eine weitere Aufklärung der Vorgänge im Biofilm und eine Verifizierung der Modellvorstellung zur simultanen Denitrifikation in tiefen Biofilmen zu erreichen.

3.1 Verwendete Laboranlagen

3.1.1 Typ 1 (werkstofftechnische Untersuchungen)

Als Versuchsanlage für die werkstofftechnischen Untersuchungen wurden Wirbelbettreaktoren (Abbildung 12 Nr. 1) mit ca. 4 l Nutzvolumen verwendet. Den Reaktoren wurde ein Nachklärbecken (ca. 4 l; Abbildung 12 Nr. 2) zur Abtrennung und Rückführung der submersen Biomasse nachgeschaltet. Abbildung 12 stellt ein Foto der Versuchsanlagen dar.

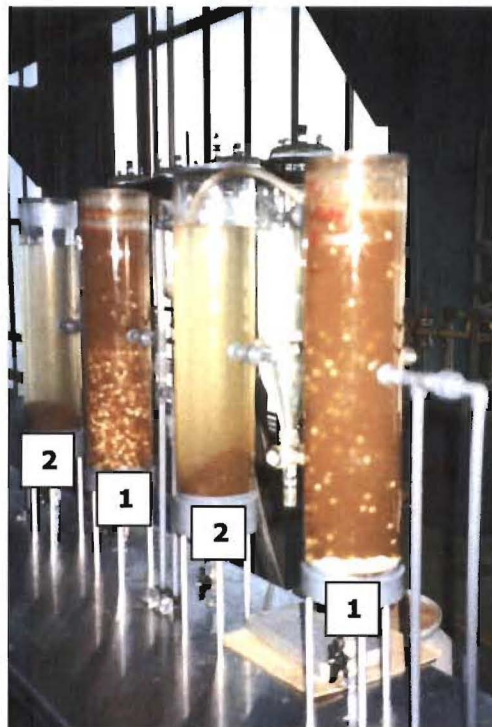


Abbildung 12: Versuchsanlage werkstofftechnische Untersuchungen

3.1.2 Typ 2 (Untersuchungen zur Industrieabwasserreinigung)

Die für die Untersuchungen zur Industrieabwasserreinigung verwendete Versuchsanlage ist in Abbildung 13 abgebildet.

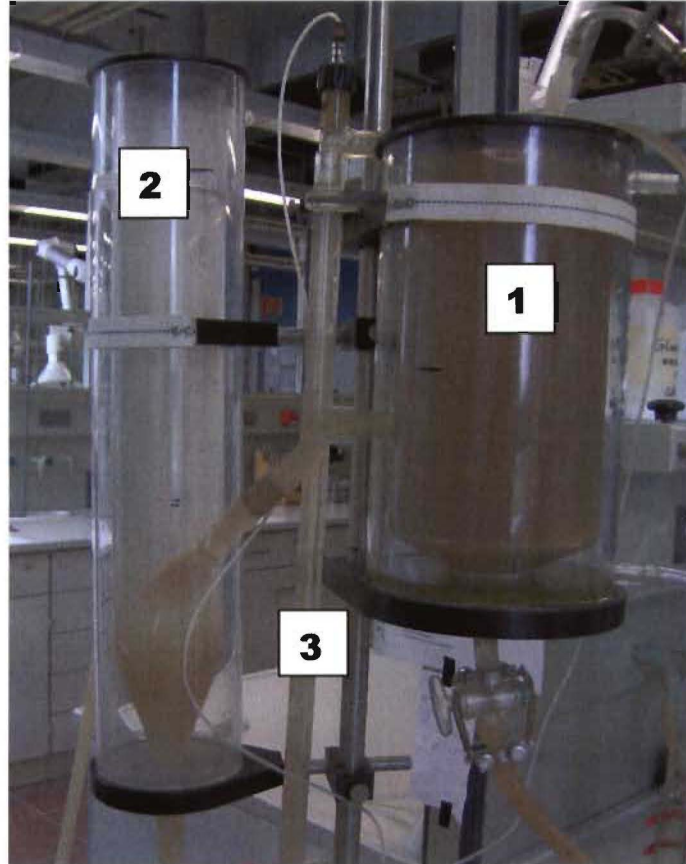


Abbildung 13: Versuchsanlage Industrieabwasserreinigung

Verfahrenstechnisch wurde der gleiche Ansatz (mit Belebtschlammrückführung) wie bei den werkstofftechnischen Untersuchungen gewählt. Das Volumen des Wirbelbettreaktors (Abbildung 13 Nr. 1) betrug 4,6 l. Das vertikale Nachklärbecken (Abbildung 13 Nr. 2) hatte ein Volumen von 2,6 l. Die Rücklaufschlammförderung erfolgte mittels Mammutpumpe (Abbildung 13 Nr. 3).

3.1.3 Typ 3 (Untersuchungen zur Aufklärung der Biofilmprozesse)

Für die Untersuchung von Stofftransport, -umsatz und Strukturentwicklung der Biofilme wurden Biocompounds PHBCAPA 3070 in einem Airliftschlaufenreaktor eingesetzt. Der verwendete Reaktor (siehe Abbildung 14) hatte ein Arbeitsvolumen von 6,5 l im kontinuierlichen Betrieb und von 8 l im Repeated Batch-Modus. Die Belüftung erfolgte über den Boden des Reaktors bei einer Begasungsrate von 1,5-2 l/min. Die Gelöst - Sauerstoffkonzentration betrug in den Betriebsphasen I und III durchschnittlich 3-5 mg/l.

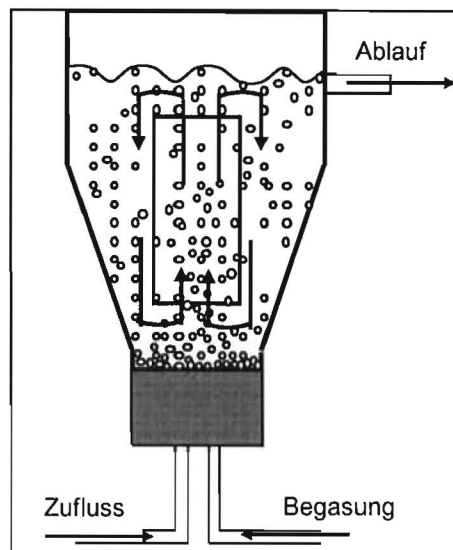


Abbildung 14: Versuchsanlage Biofilmprozesse

Tabelle 10: Geometrische Daten Versuchsanlage Biofilmprozesse

Parameter		
Arbeitsvolumen	[l]	6.5/8 ¹⁾
Höhe des Risers	[m]	0.22/0.28 ¹⁾
Durchmesser des Risers	[m]	0.045
Aufwuchsfläche Biocompounds	[m ²]	0,571

Der Reaktor wurde mit 550 ml Biocompounds beschickt. Als Inokulum wurde Belebtschlamm der Kläranlage Garching verwendet. Der Versuchsbetrieb erfolgte mit synthetischem Abwasser.

3.1.4 Zusammensetzung des Modellabwassers

Für die Laborversuche sollte der Konzentrationsbereich des Modellabwassers frei eingestellt werden können. Zur Simulation des Industrieabwassers war vor allem eine freie Variation des C/N - Verhältnisses erforderlich. Daher musste auf eine Zusammensetzung des Modellabwassers in Anlehnung an die DIN verzichtet werden, um die Kohlenstoff- und Stickstofffrachten bzw. -belastungen unabhängig voneinander einstellen zu können. Für die Modellierung der Fracht an organischen Kohlenstoffverbindungen wurde die Kombination Natriumacetat / Essig verwendet und zur Simulation von Stickstoffverbindungen Ammoniumchlorid. Die Verhältnisse wurden dabei jeweils nach der Zielstellung der Versuchsreihe gewählt. Aufgrund der leichten biologischen Verfügbarkeit der Kohlenstoffquelle war der CSB dem BSB₅ gleich zusetzen.

Der Ansatz erfolgte mit Trinkwasser um eine Versorgung der Mikroorganismen mit Spurenelementen abzusichern. Die Phosphorversorgung erfolgte mit Dinatriumhydrogenphosphat.

Das Modellabwasser wurde in einem Vorratsbehältern gespeichert. Da das Modellabwasser nicht jeden Tag neu angesetzt wurde, änderte sich aufgrund mikrobieller Prozesse die Konzentration des synthetischen Abwassers.

¹⁾ Batch Modus

3.2 Quantifizierung der Biomasseaktivität

Zur Quantifizierung der Biomasseaktivität wurde in Batch – Versuchen die Biomasseentwicklung in Modellsuspensionen aus kultivierten Bakterien bestimmt. Dazu wurde der Verlauf der Gesamtkeimzahl in der Modellsuspension untersucht. Dies geschah in zwei Rührkolbenansätzen nach folgendem Aufbau:

- Ansatz ohne Biocompounds : 600 ml synthetische Nährlösung nach Schlegel [2]
10 ml Glucoselösung (1 %-ig)
Modellsuspension aus kultivierten Bakterien
- Ansatz mit Biocompounds : 600 ml synthetische Nährlösung nach Schlegel [2]
10 ml Glucoselösung (1 %-ig)
Modellsuspension aus kultivierten Bakterien
12 g Biocompounds (PHBCAPA 3070)

Den ermittelte zeitliche Verlauf der Gesamtkeimzahl in den Ansätzen mit und ohne Biocompounds zeigt die Abbildung 15.

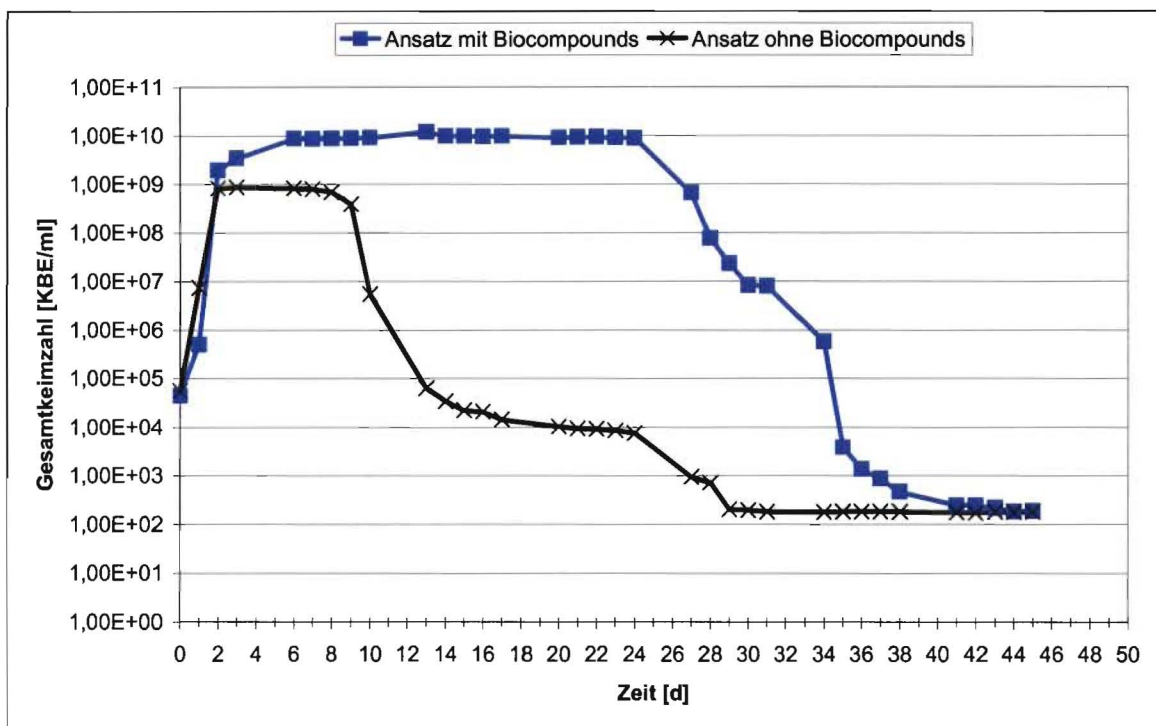


Abbildung 15: Zeitlicher Verlauf der Gesamtkeimzahl der Ansätze mit oder ohne Biocompounds

Aus Abbildung 15 ist ersichtlich, dass der Ansatz mit Biocompounds eine wesentlich höhere Bakterienanzahl aufwies. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Biocompounds sehr gut zur Nährstoffversorgung von Mikroorganismen und somit zur Immobilisierung geeignet sind. Es kam zu einem verstärkten Wachstum und gleichzeitig zu einer Ausbildung einer längeren Plateauphase.

3.3 Strukturaufklärung und Bestimmung des Stofftransports im Biofilm

Das Ziel der Strukturaufklärung und Stofftransportcharakterisierung bestand darin, die in den Biofilmen ablaufenden Prozesse aufzuklären und mit den Modellansätzen aus Kapitel 1.1 (Seite 3) zu vergleichen. Die dafür notwendigen Informationen wurden mittels Mikroelektrodenteknik und mit mikroskopische Methoden gewonnen. Die hierfür erforderlichen auf Biocompounds partikelfixierten Biofilme wurden in der Laboranlage Typ 3 und in Schüttelkulturen produziert.

Der Betrieb des Laborreaktors wurde in drei Phasen eingeteilt, die durch unterschiedliche Kultivierungsbedingungen charakterisiert waren. In Phase I (90 d) wurde der Reaktor kontinuierlich betrieben. Diese Anfahrphase hatte das Ziel, dass sich Biofilme auf der Oberfläche der Biocompounds stabil etablierten. Das hauptsächliche Augenmerk galt dabei dem Umsatz des Kohlenstoffsubstrats (gemessen als CSB). In der folgenden 2. Phase der Kultivierung wurde der Reaktor 20 Tage lang im Repeated Batch Modus beschickt, um das Biofilmwachstum auf der äußeren Oberfläche der Biocompounds zu fördern. Die Kultivierungsbedingungen wurden in Phase III (140 d) wieder auf kontinuierlichen Betrieb umgestellt. Hier wurden sowohl die Konzentrationen der suspendierter Feststoffe (SS, suspended solids) als auch der Stickstoffumsatz bestimmt. Die wichtigsten Kultivierungsparameter aller drei Phasen sind Tabelle 11 zu entnehmen

Tabelle 11: Kultivierungsbedingungen in den drei Betriebsphasen

Phase	I	II	III
Betrieb	kontinuierlich	batch	kontinuierlich
Volumenstrom Q [m ³ /d]	0.02 - 1	-	0.02 - 0.038
Arbeitsvolumen [l]	6.5	8	6.5
Kultivierungszeit [d]	0 - 90	91 - 111	112 - 217
CSB / BSB ₅ -Beladung [g O ₂ /(m ³ •d)]	600 - 14.000	600 - 2.400	3.200 - 7.000
[g O ₂ /(m ² •d)]	0,16 - 160	8,4 - 33,6	20,8 - 79,6
Ammonium - Beladung [g NH ₄ -N/(m ³ •d)]	750 - 900	50 - 80	240 - 450
[g NH ₄ -N/(m ² •d)]	8,5 - 10,2	0,7 - 1,12	2,73 - 5,12

Zusätzlich zum Betrieb des Laborreaktors wurden einige Kultivierungen in Schüttelkultur durchgeführt. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass unter diesen Bedingungen Biofilme leichter auf fluidisierten Trägern etabliert werden können [3]. Die Struktur und die Umsatzeigenschaften wurden mittels mikroskopischer Verfahren und Mikroelektrodenteknik mit denen im Reaktor gebildeten Biofilmen verglichen. Das Arbeitsvolumen der verwendeten Erlenmeyerkolben betrug 300 ml, die Kolben wurden mit 50 ml Biocompounds und 250 ml Medium beschickt. Es wurde mit 50 ml Belebtschlamm mit einer Konzentration an suspendiertem Feststoff von 2,5 - 3 g/l beimpft. Die Kultivierungen wurden bei 20°C und einer Drehzahl des Kreisschüttlers von 120 min⁻¹ als Repeated Batch - Verfahren durchgeführt. Dabei wurde das Kultivierungsmedium täglich durch frisches Medium mit einer CSB / BSB₅-Konzentration von 300-500 mg/l ersetzt.

3.3.1 Analyse der Biofilmentwicklung und -struktur

3.3.1.1 Lichtmikroskopie und Konfokale Laser Scanning Mikroskopie (CLSM)

Zur Aufklärung der Biofilmstruktur wurden mikroskopische Methoden eingesetzt. Lichtmikroskopische Verfahren liefern hierbei in erster Linie Erkenntnisse über die Entwicklung der mittleren Durchmesser und der Oberflächenstruktur der Aufwuchskörper. Hier wurden mittels einer mit einem Lichtmikroskop (Leica Wild M3Z, Deutschland) verbundenen Digitalkamera (Nikon, Japan) sowohl ganze Partikel photographiert (vgl. Abbildung 16), als auch Kryomikrotomschnitte angefertigt, um entstehende Poren sichtbar zu machen (Abbildung 17 c)). Darüber hinaus können ebenfalls die Struktur und Dicke des Biofilmbewuchses dokumentiert und Unterschiede in Dichte und Heterogenität abgeschätzt werden. Die Bestimmung von Biofilmdicke und Compoundgröße erfolgte mit der Software Image-Pro Plus 5.1 von Media Cybernetics, USA.

Um die interne Struktur der Biofilme zu untersuchen, wurde die CLSM eingesetzt. Zur Probenvorbereitung wurden Biocompounds aus der Kultur entnommen und für 20 min in Kryoschnittmedium eingebettet. Daraufhin wurden sie auf der Schnellgefrierstation eines Kryomikrotoms (Mikrom, Deutschland) schockgefroren. Es wurden entweder Schnitte von 100 µm Dicke für die Mikroskopie angefertigt oder die Aufwuchskörper bis auf die Hälfte ihres Durchmessers abgetragen und die Halbschale weiter untersucht. Die extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) wurden mit AAL-A633 (Cy 5) (Invitrogen, USA; Verdünnung 1:10), einem mit Cy 5 gelabelten Lektin von Aleuria aurantia gefärbt. Damit können die Glycokonjugate der Gelmatrix markiert werden. Für die Markierung der Bakterien des Films wurde der Nukleinsäurefarbstoff Sybr green (Invitrogen, USA; Verdünnung 1:1000) genutzt. Die gewählten Farbstoffe erwiesen sich bei den Untersuchungen als geeignete Kombination, um eine unspezifische Färbung des Biocompoundmaterials mit Fluoreszenzfarbstoff zu vermeiden. Die Probe wurde 20 min mit AAL-A33 (Cy 5) inkubiert und im Anschluss drei Mal vorsichtig gespült, um ungebundene Rückstände des Lektins zu entfernen. Dann wurde die Probe für weitere 5 min mit dem Nukleinsäurefarbstoff überschichtet und daraufhin mit einem Laser Scanning Mikroskop TCS SP (Leica, Deutschland) bzw. LSM 510 meta (Zeiss, Deutschland) mikroskopiert. Es wurden Objektive mit 20- bzw. 40facher Vergrößerung (NA 0,8) verwendet, sodass die angefertigten Bilder Kantenlängen von 500 bzw. 250 µm bei einer Auflösung von 512x512 Pixel aufwiesen. Die Anregungswellenlängen der Laser lagen bei 488 nm (Sybr green) und 633 nm (Lektin), während die Emissionssignale im Bereich von 500-550 nm (Sybr green) bzw. 650-750 nm für das Lektin detektiert wurden. Das Compoundmaterial wurde durch Aufnahme eines Reflektionssignals detektiert (Anregungswellenlänge 488 nm, erfasstes Emissionsspektrum 480-500 nm). Die Proben wurden in xy-Richtung bis zu Tiefen von 30-90 µm bei einer Schrittweite von 1 µm gescannt. Zur Visualisierung wurden die angefertigten, dreidimensionalen Bildstapel als Overlays (Projektionen maximaler Intensität) dargestellt.

In Abbildung 16 ist die generelle Entwicklung der Form der Biocompounds und der Biofilmdicken über die Kultivierungszeit gezeigt. Während Phase I war nur ein Teil der Compounds mit dichtem, aber dünnem Biofilm bewachsen (Abbildung 16 a)). Dies war der Anlass dafür, die Kultivierungsbedingungen auf den Repeated-Batch-Modus (Phase II) umzustellen. In dieser Phase wuchs der Biofilm bis zu einer Dicke von 200-700 µm auf den Compoundoberflächen auf (Abbildung 16 b)). Die Entwicklung dieser filamentösen Biofilmstruktur ist in erster Linie auf die Substratversorgung zurückzuführen. Offensichtlich stellt der Beschickungsmodus mit einem Wechsel von hohen und niedrigen Substratkonzentrationen im System einen selektiven Wachstumsvorteil für filamentös wachsende Bakterien dar, die sich somit gegenüber den in Clustern wachsenden Bakterien durchsetzen [4]. Von aeroben Granularenaktoren ist bekannt, dass die Substratbedingungen und insbesondere starke Substratgradienten eine wichtige Rolle bei der Bildung der aeroben Biofilmgranula spielen [5, 6]. Die in Phase II realisierten

Betriebsbedingungen sind denen von Sequencing Batch Biofilmreaktoren (SBBR) sehr ähnlich.

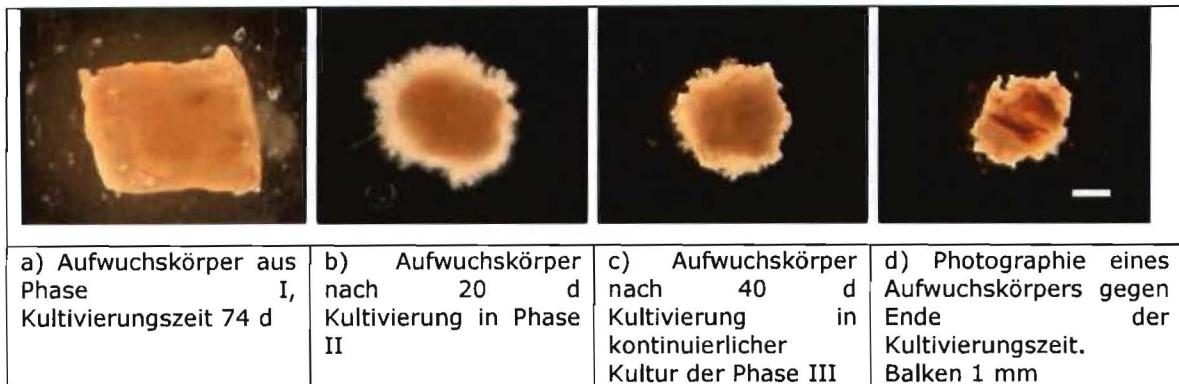


Abbildung 16: Veränderungen der Größe und Oberflächenstruktur sowie des Biofilmbewuchses der Aufwuchskörper während der unterschiedlichen Betriebszustände

Bereits kurz nach der Umstellung des Systems auf die kontinuierliche Betriebsweise der Phase III änderte sich die Biofilmstruktur deutlich (Abbildung 16 c)). Die hier zu erkennende, sehr heterogene Oberflächenstruktur des Biofilms ist, wie bereits erwähnt, nur zu einem Teil auf die höhere Scherbelastung der Biocompounds zurückzuführen. Die hohe CSB-Belastung und die damit einhergehende hohe Abtragsrate bewirkten durch kontinuierliche Wachstums- und Abtragsprozesse die Entstehung einer sehr heterogenen Biofilmstruktur. Dementsprechend waren hohe Konzentrationen suspendierter Feststoffe im Ablauf des Reaktors nachzuweisen, die sowohl durch Wachstum in der Bulkphase neu gebildet wurden, als auch aus dem Biofilmaustrag der Biocompounds resultierten.

Zusätzlich zu dieser makroskopischen Biofilmstruktur zeigt Abbildung 16 auch die Entwicklung der Form der Aufwuchskörper selbst. Aufgrund des allmählichen Abbaus des Compoundmaterials verringerte sich der Partikeldurchmesser von etwa 3,5-4 mm zu Beginn der Kultivierung auf 1,5-2 mm gegen Ende von Phase III.

Die Porenstruktur entwickelte sich dabei insbesondere in dieser letzten Kultivierungsphase (siehe Abbildung 17 c)). Der in Abbildung 17 c) gezeigte Aufwuchskörper wurde nach 130 d Kultivierungszeit aus dem Reaktor entnommen und mittels des Kryomikrotoms 100 µm dicke Schnitte angefertigt. Das mit einem Lichtmikroskop aufgenommene Bild lässt sowohl die an der Oberfläche entstandenen Poren als auch die verschiedenen Materialkomponenten des Compounds erkennen. Die Tiefe der Poren betrug bis zu einigen 100 µm, sodass tatsächlich davon ausgegangen werden kann, dass hier die Ausbildung aerober und anoxischer Zonen für die Etablierung der unterschiedlichen mikrobiellen Umsatzprozesse stattfindet. Dieser Eindruck wird durch die Aufnahmen mittels der Konfokalen Laser Scanning Mikroskopie bestätigt. Abbildung 17 a) und Abbildung 17 b) zeigen den Randbereich eines geschnittenen Biocompounds (Kultivierungszeit 137 d) als Overlay. Die Bakterien sind rot; die Glykokonjugate der EPS-Matrix grün dargestellt. Zusätzlich wurde in Abbildung 17 a) das Aufwuchskörpermaterial (Reflektion) detektiert. Es zeigte sich, dass innerhalb der Poren in erster Linie EPS nachgewiesen werden kann, die für die Produktion dieser Matrix verantwortlichen Bakterien sind von EPS überdeckt. Diese großen Mengen an extrazellulärem polymerem Material (bzw. Glykokonjugaten) ist auch aus den tieferen Schichten heterotropher Biofilme bekannt [7] und wird oft auf eine Substratlimitierung der Bakterien zurückgeführt. Deutlich rot markierte, nicht von EPS überdeckte Bakterien sind vor allem an der Biofilmoberfläche zu erkennen. Insgesamt wurden auf der Oberfläche der Biocompounds Biofilmdicken von bis zu 100 µm detektiert. Dies stimmt gut mit der in Abbildung 16 d) gezeigten Aufnahme aus derselben Kultivierungsphase überein.

Abbildung 18 a) und b) geben noch einmal einen weiteren Einblick in die Porenstruktur. Beide Aufnahmen zeigen angeschnittene Poren auf den Trägern mit den eingelagerten EPS (grün) und Bakterien (rot).

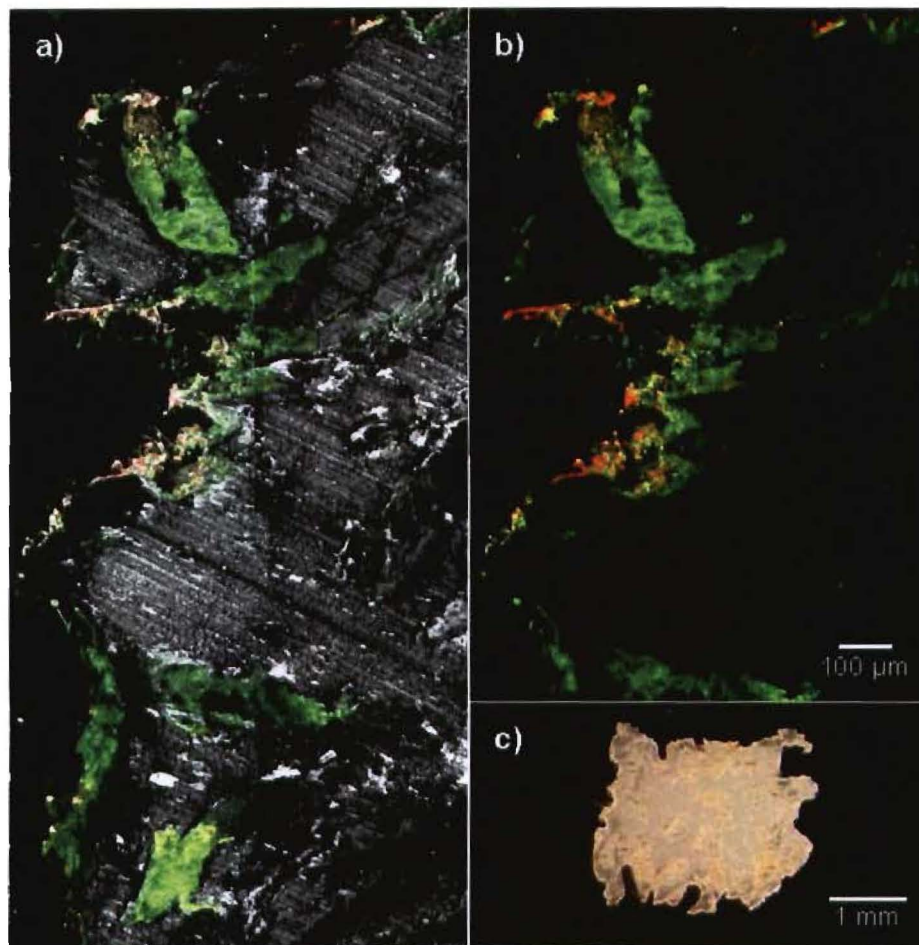


Abbildung 17: Entwicklung von Poren in der Aufwuchskörperoberfläche

a) und b) CLSM-Aufnahmen (Overlay) einer Kante eines Aufwuchskörpers (Kryomikrotomschnitt), (a) mit und (b) ohne Reflektionssignal der Trägeroberfläche. Rot: Bakterien; grün: EPS; Kultivierungszeit etwa 137 d. c) lichtmikroskopische Aufnahme eines Aufwuchskörperschnittes nach 130 d Kultivierungszeit

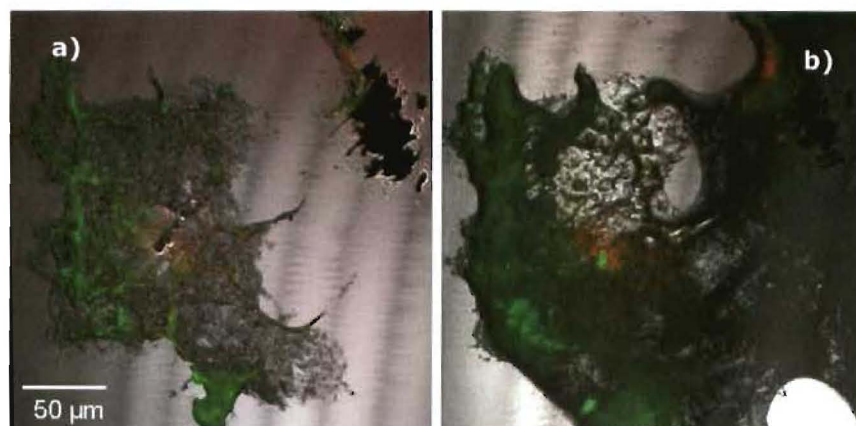


Abbildung 18: CLSM-Aufnahmen (Overlays) von a) angeschnittenen Poren im Biocompound und b) einer Großpore an der Partikeloberfläche Rot: Bakterien; grün: EPS; weiß: Aufwuchskörpermaterial

Die unterschiedlichen Strukturen des Biofilms mit substratlimitierten Zonen in den Poren und nicht substratlimitierten Zonen an der Oberfläche sind als Bestätigung für das Schichtenmodell (Zone C; Zone N; Zone DN vgl. Abbildung 3, Seite 4) des Biofilms auf den Biocompounds zu interpretieren.

3.3.2 Messung von Sauerstoffkonzentrationsprofilen in Biofilmen der Biocompounds

Aufgrund der Fragilität der Elektroden konnten nur in solchen Biofilmen Profile gemessen werden, die eine ausreichende Dicke von etwa 100 μm aufwiesen. Innerhalb der Poren der Aufwuchskörper konnte diese Methode daher nur bedingt angewandt werden. Die Messungen wurden in einer speziellen Mikroelektrodenmesszelle - einem modifizierten Strömungsrohr - durchgeführt. Das Medium wird hier durch pulsationsarme Magnetzahnradpumpen im Kreis geführt. Vorteil dieser Apparatur ist die Definierbarkeit der Strömungsbedingungen an der im Rohrquerschnitt platzierten Probe. Die Strömungsgeschwindigkeit ist dabei in sehr weiten Grenzen regelbar, sodass die Anströmung der Partikel entsprechend der Relativgeschwindigkeit im realen Reaktor nachgestellt werden kann. Abbildung 19 zeigt den schematischen Aufbau der Zelle.

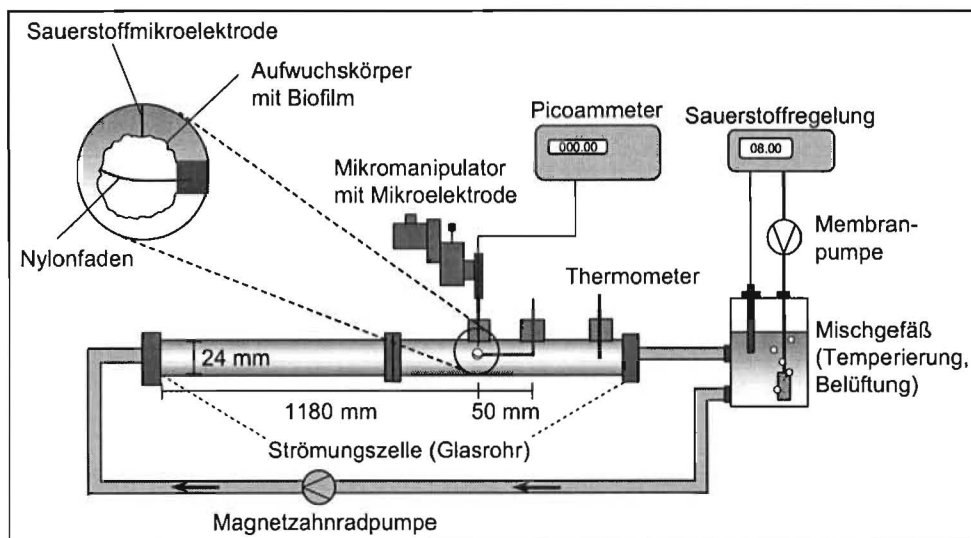


Abbildung 19: Strömungszelle zur Messung von Sauerstoffkonzentrationsprofilen in partikelfixierten Biofilmen

Es wurden zwei Strömungsgeschwindigkeiten für die Messungen an den Aufwuchskörpern gewählt, die anhand der Fluidodynamik und Partikelbewegung im Airlift-Schlaufenreaktor abgeschätzt wurden. Die Messungen wurden demzufolge bei laminaren Strömungsbedingungen im Rohr mit einer Relativgeschwindigkeit am Biocompound von 5 cm/s und zusätzlich im turbulenten Regime im Rohr mit einer Relativgeschwindigkeit von 15 cm/s durchgeführt. Die Sauerstoffkonzentrationsprofile wurden senkrecht zur Strömungsrichtung aufgenommen, wobei die Mikroelektrode mittels eines Mikromanipulators in Schritten von 10 μm in den auf dem Biocompound aufgewachsenen Biofilm gefahren wurde. Durch die Überwachung dieses Prozesses mit einer digitalen Kamera und einer etwa 60-fachen Bildvergrößerung konnte der Eintritt der Elektrode in den Film grob visuell bestimmt werden (vgl. Abbildung 20 und [8]).



Abbildung 20: Darstellung eines in die Strömungszelle eingespannten biofilmbewachsenen Aufwuchskörpers auf einem Fernsehbildschirm

Wie in Abbildung 20 zu erkennen ist, wurden die Biocompounds für die Mikroelektrodenmessung in der Schlaufe eines Nylonfadens, der in eine Pipettenspitze eingefädelt war, fixiert. Die Pipettenspitze war an einem L-förmig gebogenen Stab befestigt, der ebenso wie die Mikroelektrode durch einen Port in das Rohr eingeführt werden konnte (vgl. Abbildung 19).

Bei dem für die Messungen verwendeten Medium handelt es sich um synthetisches Modellabwasser (vgl. Kapitel 3.1.4) mit einer CSB-Konzentration von 500 mg/l. Damit wurde gewährleistet, dass sowohl die Kohlenstoff- als auch die Stickstoffquelle im Überschuss zur Verfügung standen und den Sauerstoffumsatz nicht limitierten. Das Medium wurde über eine Begasung im Mischgefäß mit Luftsauerstoff gesättigt (Sauerstoffkonzentration: 7,5-8,5 mg/l). Temperatur und pH-Wert wurden den jeweiligen Kultivierungsbedingungen der Biofilme angepasst.

In Abbildung 21 sind Sauerstoffkonzentrationsprofile zusammen mit lichtmikroskopischen Aufnahmen der entsprechenden untersuchten Aufwuchskörper dargestellt. Die Koordinate 0 repräsentiert die Phasengrenze zwischen Bulkphase und Biofilm, deren Position während der Messungen visuell bestimmt wurde.

Die in Abbildung 21 a) gezeigten Profile wurden in einem in Schüttelkultur kultivierten Biofilm bestimmt (Kultivierungszeit 24 d). Dieser Biofilm wies eine Dicke von fast 1.000 μm auf dem Aufwuchskörper auf. Seine Struktur war vergleichsweise dicht. Durch die damit verbundene hohe Stofftransportlimitierung und den gleichzeitig hohen Umsatz wurde eine Sauerstoffeindringtiefe von nur 100 μm bestimmt. Dabei war die Form der Sauerstoffkonzentrationsprofile unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit, da der Stofftransport hier rein diffusiv erfolgte. Derart dichte Biofilmaggregate sind sowohl aus bei hohem Scherstress kultivierten fluidisierten Biofilmreaktoren [3] als auch aus SBBR-Anlagen bekannt [6]. Dennoch konnten Biofilme dieser Art nicht bei kontinuierlicher Betriebsweise im Reaktor erhalten werden.

Wie bereits gezeigt wurde, entwickelte sich in Phase II eine sehr homogene Biofilmstruktur. In Abbildung 21 b) sind ein Biocompound dieser Phase mit einem 600 μm dicken, locker strukturierten Biofilm und die entsprechenden Sauerstoffkonzentrationsprofile dargestellt. Aufgrund der geringen Biomassedichte des Films sind die gemessenen Profile flacher, sodass Sauerstoff bis in eine Tiefe von etwa 250 μm in den Biofilm eindringen konnte. Bei beiden Strömungsgeschwindigkeiten zeigten die Sauerstoffkonzentrationsprofile einen homogenen Verlauf, wobei innerhalb der ersten 50 μm aufgrund der filamentösen Struktur ein konvektiver Anteil am Stofftransport zu erahnen ist. Ähnliche Effekte wurden von Hille et al. [8] in filamentösen Pilzpellets von *Aspergillus niger* gefunden.

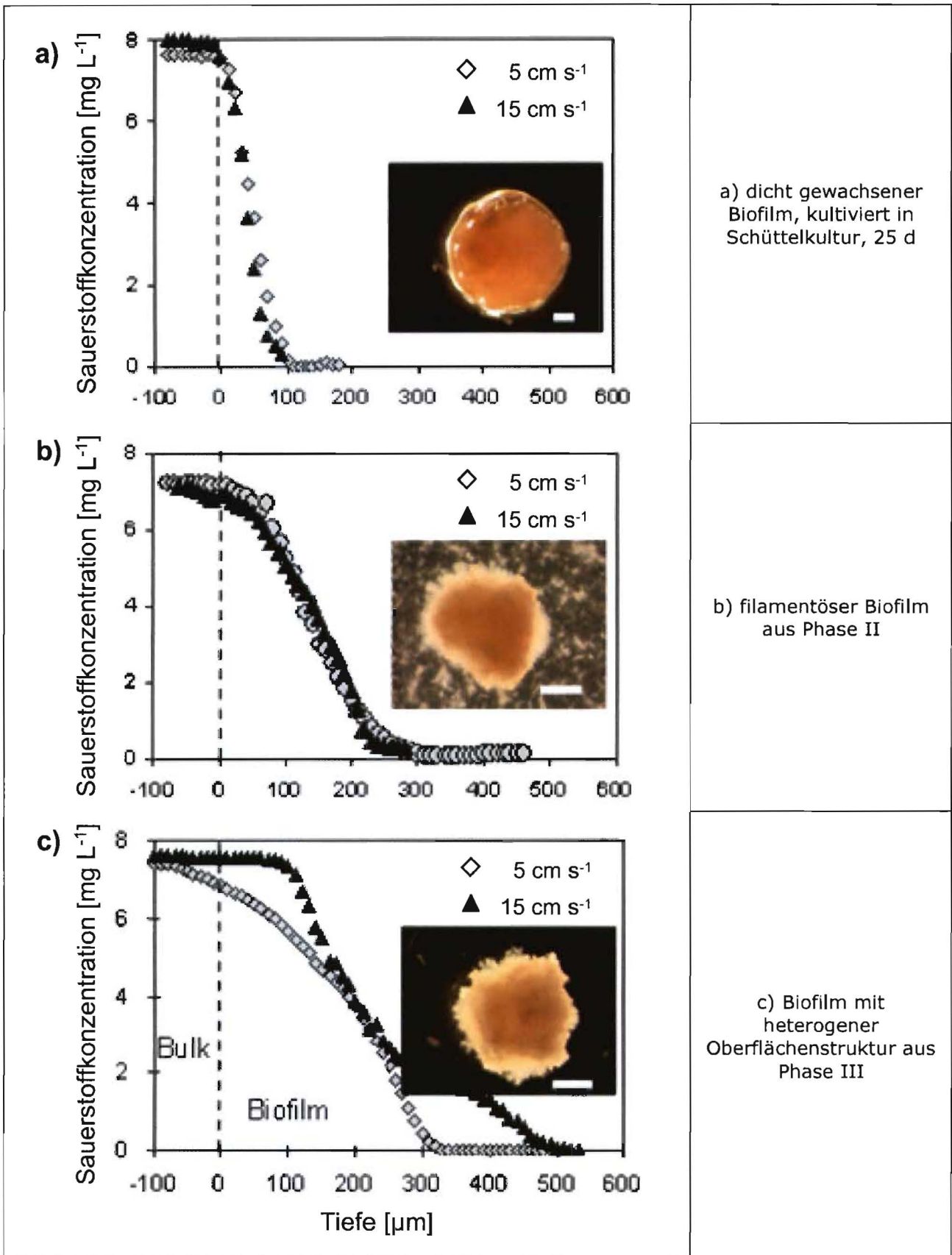


Abbildung 21: Sauerstoffkonzentrationsprofile in Biofilmen der Aufwuchskörper zu verschiedenen Kultivierungszeiten.

In Abbildung 21 c) sind Sauerstoffkonzentrationsprofile dargestellt, die in einem Biofilm der letzten Kultivierungsphase des Reaktors (Phase III) gemessen wurden (Kultivierungszeit 150 d). Sie zeigen deutliche Unterschiede in Form und Eindringtiefe. Der etwa 500 µm dick aufgewachsene Biofilm war vergleichsweise locker strukturiert, sodass hier in den äußeren Schichten des Films ebenfalls ein konvektiver Stofftransport angenommen werden kann. Dies wird insbesondere an dem bei 15 cm/s aufgenommenen Profil deutlich, in dem innerhalb der ersten 150 µm Biofilm aufgrund des schnellen Nachtransports praktisch keine Sauerstoffabnahme detektiert werden konnte. Ein derartiger Effekt wurde auch von de Beer et al. [9] beobachtet. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 5 cm/s ist außerhalb des Films die Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht messbar. Die sich im Film etablierende Sauerstoffverteilung zeigt einen typischen, durch Diffusion und Verbrauch geprägten Verlauf.

Somit können die theoretischen Überlegungen, dass sich eine Reduzierung der O₂ - Konzentration in der flüssigen Phase und eine Reduzierung der eingetragenen Luftmenge positiv auf die Denitrifikation auswirken (sichere Ausbildung der anoxischen Schichten) bestätigt werden.

Während die in Abbildung 21 a) und b) gezeigten Profile Mittelwerte von 3-4 gemessenen Profilen ähnlichen Verlaufs darstellen, sind die Profile in Abbildung 21 c) Einzelmessungen, die die heterogene Struktur des Biofilms aus Phase III demonstrieren.

Alle Profile zeigen deutlich, dass ausgeprägte Schichten (100 – 200 µm) existieren, in denen kein gelöster Sauerstoff vorliegt. Somit konnten die Modellvorstellungen aus Kapitel 1.1 (Abbildung 2 und Abbildung 3; Seite 4 ff.) bestätigt werden.

3.4 Molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen

Schwerpunkt der molekularbiologischen Charakterisierung der Mikroorganismen war, die Modellvorstellung der Biocompounds bezüglich der Ansiedelung der stickstoffumsetzenden Mikroorganismen im Biofilm der Biocompounds (Zonen N und DN; vgl. auch Abbildung 3, Seite 4) zu verifizieren. Dabei sollten vor allem die Nitrifikanten (Ammonium- und Nitrit - Oxidierer) über Gensonden erfasst werden. Da zur Denitrifikation sehr viele heterotrophe Mikroorganismen befähigt sind, wurde hierfür ein indirekter Nachweis (fehlende Nitratbildung) gewählt. Für die Untersuchungen wurden Proben aus den Laboranlagen verwendet, wobei sowohl die partikelfixierten Biofilme als auch die submersen Biomasseanteile analysiert wurden.

3.4.1 Indirektes Screening

Um zunächst allgemeine Aussagen zur Zusammensetzung des Biofilms auf den Biocompounds zu erhalten, wurden zum einen bewachsene Biocompounds und zum zweiten von Biocompounds abgelöste Biofilme in einer NH₄⁺ - haltigen Nährlösung (Kultivierung nach [10]) kultiviert.

Um eine Anreicherung der Nitrifikanten zu erzielen, wurden der Nährlösung keine organischen Kohlenstoffverbindungen (außer den Biocompounds) zugegeben.

Nach Ansetzen der Nährlösung wurde diese mit Hilfe einer 5 % -igen Natriumcarbonat - Lösung (Na₂CO₃) auf einen pH-Wert von 8 eingestellt, wobei ein Farbumschlag des Indikators Phenolrot zu rot stattfand.

Insgesamt wurden sechs Ansätze mit jeweils 30 ml Nährlösung hergestellt, davon beinhalteten 3 Ansätze Biocompounds (1 bis 3) und 3 Ansätze 5 ml Suspension der durch

Ultraschallbehandlung von den Biocompounds abgelösten Biomasse. Die verwendeten Ansätze mit ihren entsprechenden Bestandteilen sind in der Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Bestandteile der Ansätze zur Anreicherung von Nitrifikanten

Ansatz	Nitrifikationshemmer (Nitrapyrin)	Anzahl der bewachsenen Biocompounds	Suspension von Biomasse
1 ²⁾	0,2 g / l	20	-
2	-	20	-
3	-	40	-
4 ²⁾	0,2 g / l	-	5 ml
5	-	-	5 ml
6	-	-	5 ml

Die Ansätze wurden jeweils für 9 Tage inkubiert (30 °C) und täglich geschüttelt. Bei einem Farbumschlag der Nährlösung von rot nach gelb erfolgte eine Zugabe der Na₂CO₃ - Lösung, die eine Anhebung des pH-Wertes auf 8 gewährleistete (Farbumschlag zu rot).

Das Vorhandensein von chemo - litho - autotrophen Mikroorganismen (Nitrifikanten), wurde durch diesen Farbumschlag (von rot nach gelb) aufgrund von Säureproduktion bzw. Hydrogencarbonatelimination bereits indirekt nachgewiesen.

Zusätzlich wurden die Parameter Nitrit und Nitrat der verschiedenen Ansätze chemisch nach Griess - Ilosvay bestimmt. Der Nachweis von Nitrit bzw. Nitrat erfolgte über eine Rotfärbung (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Nachweis von Nitrit bzw. Nitrat anhand der Farbänderung der Ansatzproben

Ansatz	Nitritnachweis (Rotfärbung)	Nitratnachweis (Rotfärbung)
1 ²⁾	Nachweis negativ	Nachweis negativ
2	Nachweis negativ	Nachweis negativ
3	Nachweis negativ	Nachweis negativ
4 ²⁾	Nachweis negativ	Nachweis negativ
5	Nachweis schwach positiv	Nachweis positiv
6	Nachweis schwach positiv	Nachweis positiv

In den abgelösten Biofilmen (Ansatz 5 und 6) konnten sowohl geringe Mengen Nitrit als auch Nitrat nachgewiesen werden. Daraus wird geschlossen, dass diese Biofilme Nitrifikanten enthielten. Da es sich hierbei um von den Biocompounds abgelöste Biofilme handelte, ist auch für den Biofilm auf den Biocompounds das Vorhandensein von Nitrifikanten vorauszusetzen.

Das in den Ansätzen (2 und 3) mit Biocompounds kein Nitrit bzw. Nitrat nachgewiesen werden konnte kann nur mit einer simultanen Denitrifikation (vollständiger Umsatz zu N₂) erklärt werden. Dies lässt folgende Schlüsse zu:

1. in den Poren der Biocompounds liegen anoxische Zonen im Biofilm vor,
2. es liegen Denitrifikanten im Biofilm vor,
3. die Biocompounds können als (einzige) organische Kohlenstoffquelle zur Denitrifikation genutzt werden und
4. das durch die Nitrifikanten produzierte Nitrat kann vollständig umgesetzt werden.

²⁾ Blindprobe

Der Nitrifikationshemmer Nitrapyrin hatte in den Blindproben (Ansätze 1 und 4) den Abbau des Ammoniums zum Nitrit und in Folge zum Nitrat unterdrückt. Chemische Kreuzreaktionen zwischen der Nährlösung, den Biocompounds bzw. der Ultraschallsuspension können somit ausgeschlossen werden.

3.4.2 Summarische molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen

Zum direkten Nachweis der Nitrifikanten im Biofilm (Ammonium - Oxidierer und Nitrit - Oxidierer) wurde eine direkte Nachweismethode mit Gensonden (Nitri - Vit Test der Fa. vermicon) gewählt.

Als Proben wurden wieder abgelöste Biofilme verwendet. Die Abbildungen 22 bis 24 zeigen mikroskopische Phasenkontrastaufnahmen von einer unbehandelten Biofilmprobe und Aufnahmen von derselben Probe, die mit dem Nitri - Vit Test behandelt und mit einem Fluoreszenzmikroskop qualitativ ausgewertet wurde.

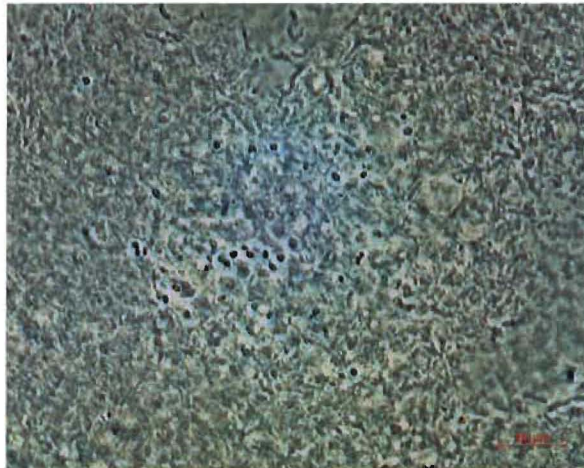


Abbildung 22: Phasenkontrastaufnahme der unbehandelten Biofilmprobe



Abbildung 23: Ammonium - Oxidierer der behandelten Biofilmprobe (Nitri-Vit Test)

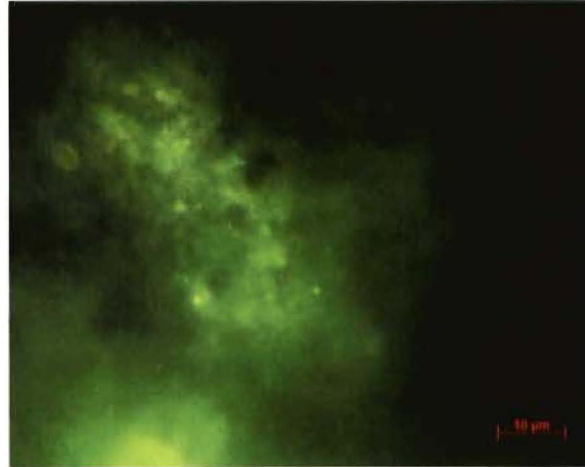


Abbildung 24: Nitrit - Oxidierer der behandelten Biofilmprobe (Nitri-Vit Test)

Die aus Abbildung 23 und Abbildung 24 ersichtlichen Fluoreszenzen beweisen, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem Screening, dass Nitrifikanten im Biofilm der Biocompounds immobilisiert waren.

3.4.3 Speziellere molekularbiologische Charakterisierung der Mikroorganismen

Zur weiteren Charakterisierung der Biomasse in den partikelfixierten Biofilmen und zur Analyse von submerser Biomasse aus den Laborreaktoren wurden weitere Gensonden nach der FISH – Methode eingesetzt.

Die verwendeten Sonden und gesuchten Mikroorganismen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Verwendete Sonden für die FISH - Untersuchungen

Sonde	gesuchte Mikroorganismen
Nsm 156	<i>Nitrosomonas spp.</i> , <i>Nitrosococcus mobilis</i>
NSV443	<i>Nitrospira spp.</i>
Ntspa1026	<i>Nitrospira moscoviensis</i>
NB1000	<i>Nitrobacter spp.</i>

Aufgrund von Problemen bei der Destruktion der bakteriellen Konsortien war eine direkte Zählung der Mikroorganismen nicht möglich. Deshalb wurde qualitativ eine Bewertung der gefundenen Signalstärke vorgenommen. Wenn kein Signal gefunden wurde, so konnte die gesuchte Spezies nicht nachgewiesen werden.

Der Nachweis von Ammonium – Oxidierern wie *Nitrosomonas spp.*, *Nitrosococcus mobilis* und *Nitrospira spp.* ist aus den mikroskopischen Bildern (Abbildung 25 bis Abbildung 27) ersichtlich.

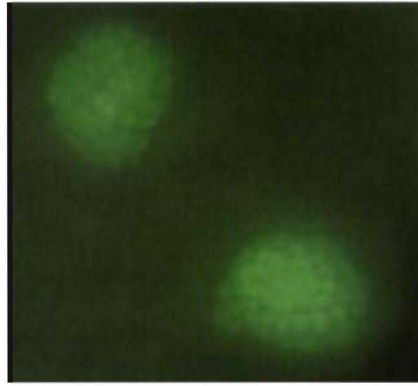


Abbildung 25: *Nitrosomonas spp.* und *Nitrosococcus mobilis* in Biofilmproben, Nsm 156, FITC, Zeiss 02.

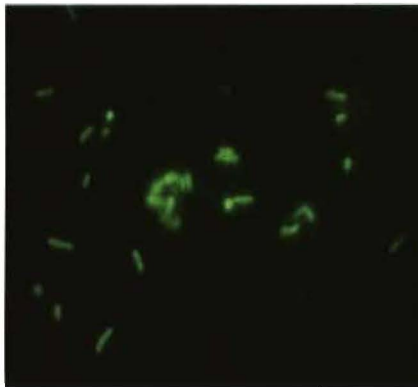


Abbildung 26: *Nitrospira spp.* in Biofilmproben, NSV 443, FITC, Zeiss 02

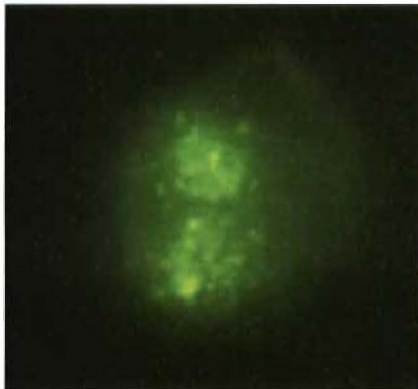


Abbildung 27: *Nitrospira spp.* in Biofilmproben, NSV 443, FITC, Zeiss 02

Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse der FISH – Analysen zu den Nitrit - Oxidierern.

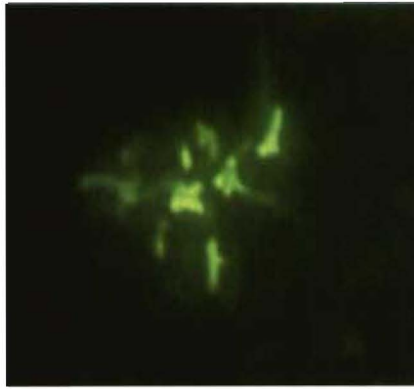


Abbildung 28: *Nitrospira moscoviensis* in Biofilmproben, Ntspa 1026, FITC, Zeiss 02

Aus Abbildung 28 ist ersichtlich, dass auch Nitrit - Oxidierer in den Biofilmen nachgewiesen werden konnten. Interessanterweise wurden keine *Nitrobacter spp.* im Biofilm identifiziert. Daraus resultiert, dass neben *Nitrobacter spp.* auch andere Nitrit - Oxidierer für die Nitrifikation verantwortlich waren. Um ein besseres Verständnis der Populationsdynamik in partikelfixierten Biofilmen zu erzielen, sind weitergehende Untersuchungen im Hinblick auf die Identifizierung von Nitrit - Oxidierer erforderlich. Nur so ist eine exaktere Charakterisierung der Biofilme zu erreichen.

In der suspendierten Biomasse wurden keine der gesuchten Bakterien gefunden. Dies zeigt, dass die Nitrifikanten vor allem im Biofilm immobilisiert waren und bestätigt somit die Modellvorstellungen.

3.5 Industrieabwasserreinigung mittels Biocompound - Reaktor

In Industriezweigen mit ausgeprägten Stickstofffrachten im Abwasser bildet der Einsatz der Biocompounds eine interessante und potenziell wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Reinigungsverfahren. Ziel der Untersuchungen war es, Aussagen über die Reinigung eines mit Stickstoffverbindungen hoch belasteten Industrieabwassers zu treffen.

3.5.1 Regenerate aus Kondensatreinigungsanlagen

Besonders interessant sind hierbei Abwässer aus der Kondensataufbereitung von Kraftwerken. Häufig wird in Kraftwerken der Wasser-Dampf-Kreislauf mit Ammoniak konditioniert. Durch die standardmäßigen Kondensatreinigungsanlagen wird dieser als Ammonium aus dem Wasser-Dampf-Kreislauf wieder abgetrennt und in den Regeneraten aufkonzentriert. In den Regeneraten liegen dann häufig Ammoniumstickstoff - Konzentrationen von ≥ 200 mg/l vor. Gleichzeitig gibt es in den Regeneraten kaum organischen Kohlenstoffverbindungen, sodass Biocompound - Reaktoren zur Aufbereitung der Regenerate auf Direkteinleiterqualität nach Anhang 31 zur Abwasserverordnung (AbwV) (Ziel: $N_{\text{ges,anorg.}} \leq 10$ mg/l) ideal eingesetzt werden können.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einer Laborkläranlage (Typ 2 vgl. Kapitel 3.1.2, Seite 21) durchgeführt.

Das Industrieabwasser wurde simuliert (Modellabwasser vgl. Kapitel 3.1.4, Seite 22). Um die Besiedelung der Biocompounds mit Mikroorganismen zu unterstützen, wurde das Modellabwasser zu Beginn der Versuchsreihe mit einer Kohlenstoffquelle angereichert. Im

Versuchsverlauf wurde der Kohlenstoffanteil des Modellabwasser dann stufenweise bis auf ≈ 0 mg/l abgesenkt.

Die NH_4^+ -N - Zulaufkonzentration wurde über den gesamten Versuchszeitraum auf ca. 230 mg/l eingestellt.

Die resultierenden Flächenbelastungen betragen:

- Stickstoffflächenbelastung $\approx 0,5 \text{ g N}_{\text{ges, anorg.}} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$
- Kohlenstoffflächenbelastung zu Versuchsbeginn $\approx 1,2 \text{ g DOC} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$
(entspricht einer BSB_5 - Flächenbelastung von $\approx 4 \text{ g O}_2 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$)
- Kohlenstoffflächenbelastung zu Versuchsende $\approx 0 \text{ g DOC} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$
(entspricht einer BSB_5 - Flächenbelastung von $\approx 0 \text{ g O}_2 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$).

Der Zulaufvolumenstrom wurde konstant gehalten und somit konnte eine Zulauffrachtvariation durch eine Änderung der Zulaufkonzentration erzielt werden.

Nach einer ca. 30 tägigen Anfahrtsphase, die zur Ausbildung einer ausreichenden Biomasse auf den Biocompounds erforderlich war, wurde die DOC - Zulaufkonzentration in „25 % - Schritten“ stufenweise abgesenkt. Nach 86 Versuchstagen wurde eine Kohlenstoffflächenbelastung von $\approx 0 \text{ g DOC} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ erreicht (siehe Abbildung 29).

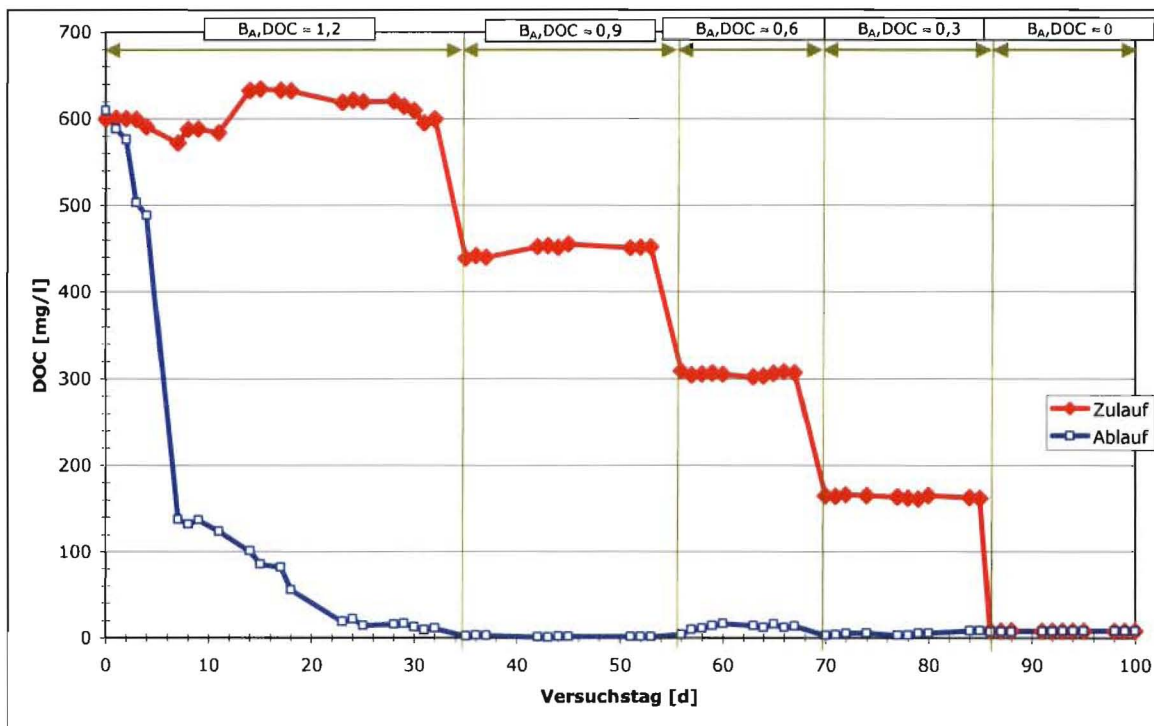


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der DOC -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen

Abbildung 29 zeigt, dass nach dem Aufbau einer hinreichenden Biomassekonzentration im System ein nahezu vollständiger Stoffumsatz (vollständige Elimination der organischen Kohlenstoffverbindungen) erfolgte.

Eine ähnliche Aussage lässt sich für die Elimination des Ammoniumstickstoffs treffen (Abbildung 30). Nach Abschluss der Startphase erfolgte – bis auf wenige Ausnahmen (Lastwechselreaktionen) – eine sehr weitgehende Nitrifikation.

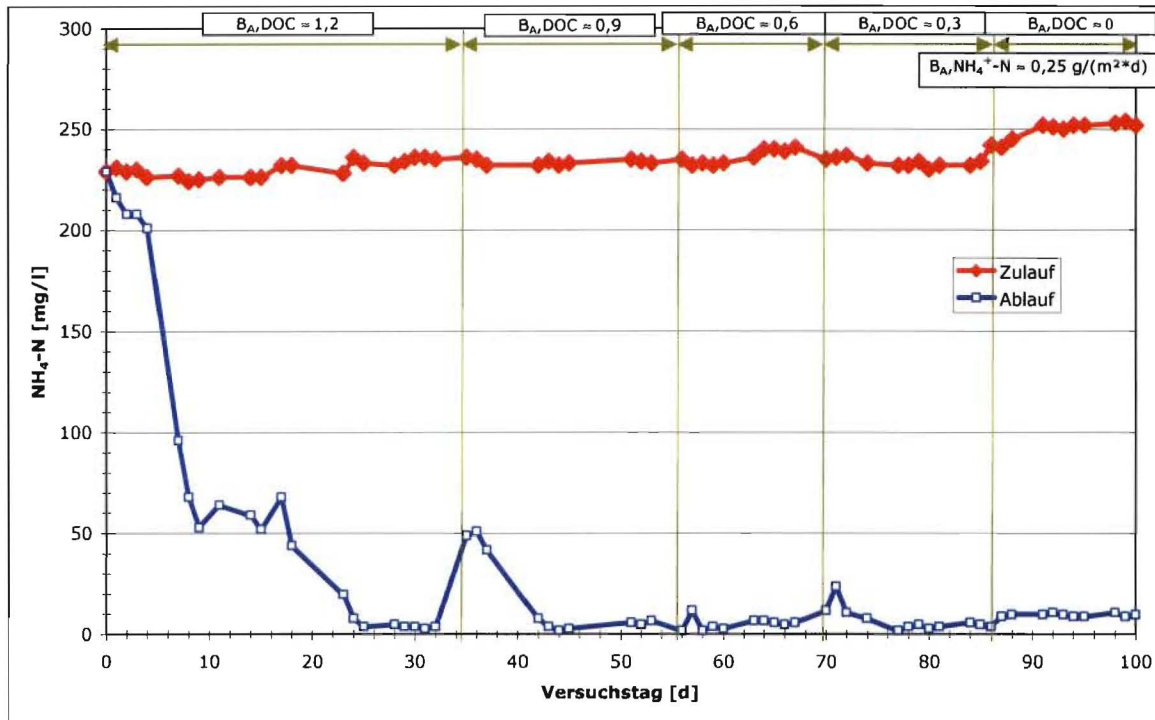


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der NH_4^+ -N -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen

Aus Abbildung 30 ist ersichtlich, dass in den jeweils stabilen Prozessabschnitten die Ammoniumstickstoff - Ablaufkonzentration weit unter 10 mg/l lag. Lediglich in der letzten Versuchsphase kam es zu einem leichten Anstieg. Deshalb wurde die Ammoniumstickstoff - Flächenbelastung für den letzten Versuchsabschnitt auf $\approx 0,25 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ halbiert.

Wichtig für die Erfüllung der Mindestanforderungen der AbwV war aber eine annähernd vollständige simultane Denitrifikation. Dazu wurden die Nitrit- und Nitratstickstoff - Konzentrationen jeweils im Zu- und Ablauf der Reaktoren bestimmt. Da an keinem Versuchstag Nitritstickstoff nachgewiesen werden konnte, wurde auf eine grafische Darstellung verzichtet. Die ermittelten Nitratstickstoff - Konzentrationen sind in Abbildung 31 dargestellt.

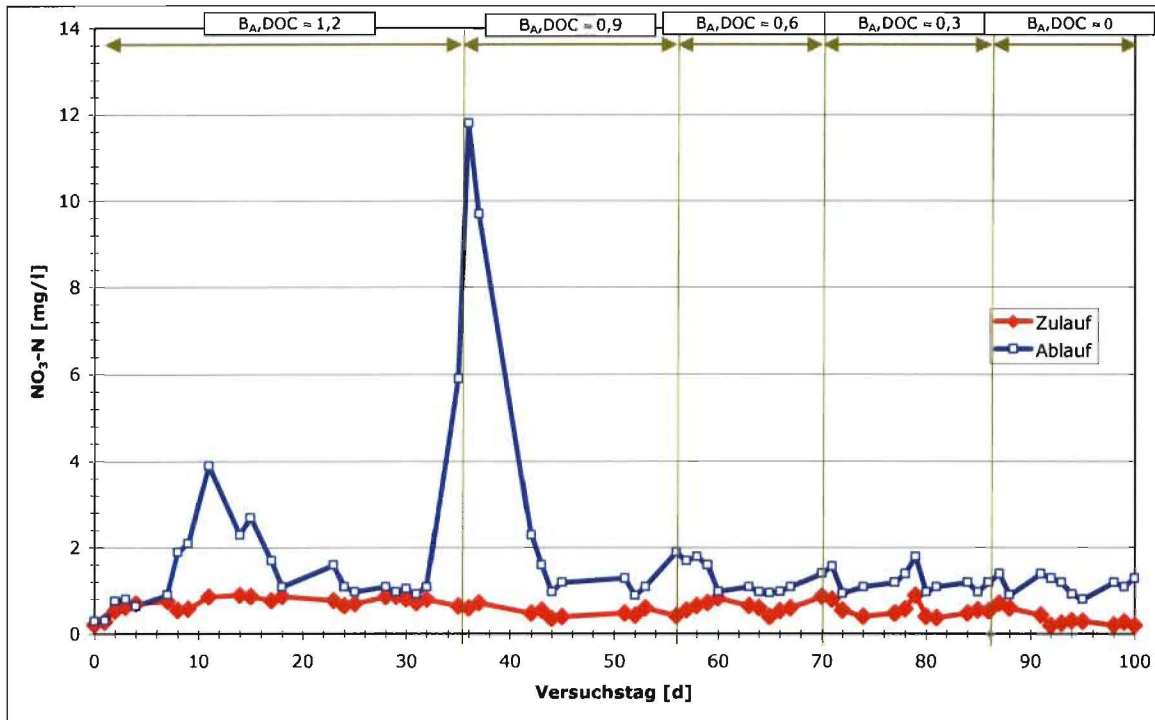


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf der NO_3^- -N -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen

In Abbildung 31 sind deutlich die Auswirkungen der ersten Reduzierung der Kohlenstoffbelastung am 35. Versuchstag ersichtlich. Die um 25 % verringerte DOC – Fracht verursachte eine Reduzierung der Denitrifikationsleistung des Reaktors, die sich im Anstieg der NO_3^- -N - Ablaufkonzentrationen widerspiegelte. Dies kann dadurch erklärt werden, dass bis zur Reduzierung der Fracht die im Abwasser enthaltenen Kohlenstoffverbindungen auch zur Denitrifikation genutzt werden konnten. Nach der Frachtreduzierung erfolgte die Veratmung der im Abwasser gelösten Kohlenstoffverbindungen bereits in den oberen Biofilmschichten, sodass die Mikroorganismen in den tieferen Biofilmschichten (anoxische Zone) sich vermehrt auf die Kohlenstoffquelle Biocompound umstellen mussten.

Das sich das Biocompoundsystem an die geänderten Bedingungen anpassen konnte ist daraus ersichtlich, dass ab dem 44. Versuchstag wieder NO_3^- -N Ablaufkonzentrationen von < 2 mg/l ermittelt wurden.

Es wird vermutet, dass die bei den folgenden Reduzierungsschritten ausbleibende Reaktion (kein Anstieg der NO_3^- -N - Ablaufkonzentrationen) darin begründet ist, dass bereits nach der ersten Frachtreduzierung ausschließlich die Biocompounds als C- Quelle in der anoxischen Zone zur Verfügung standen.

Maßgeblich im Sinne des Gesetzgebers ist die Summe der anorganischen Stickstoffverbindungen ($N_{\text{ges, anorg.}}$) im Ablauf der Abwasserreinigungsanlage. Die erzielten $N_{\text{ges, anorg.}}$ - Ablaufkonzentrationen zeigt Abbildung 32.

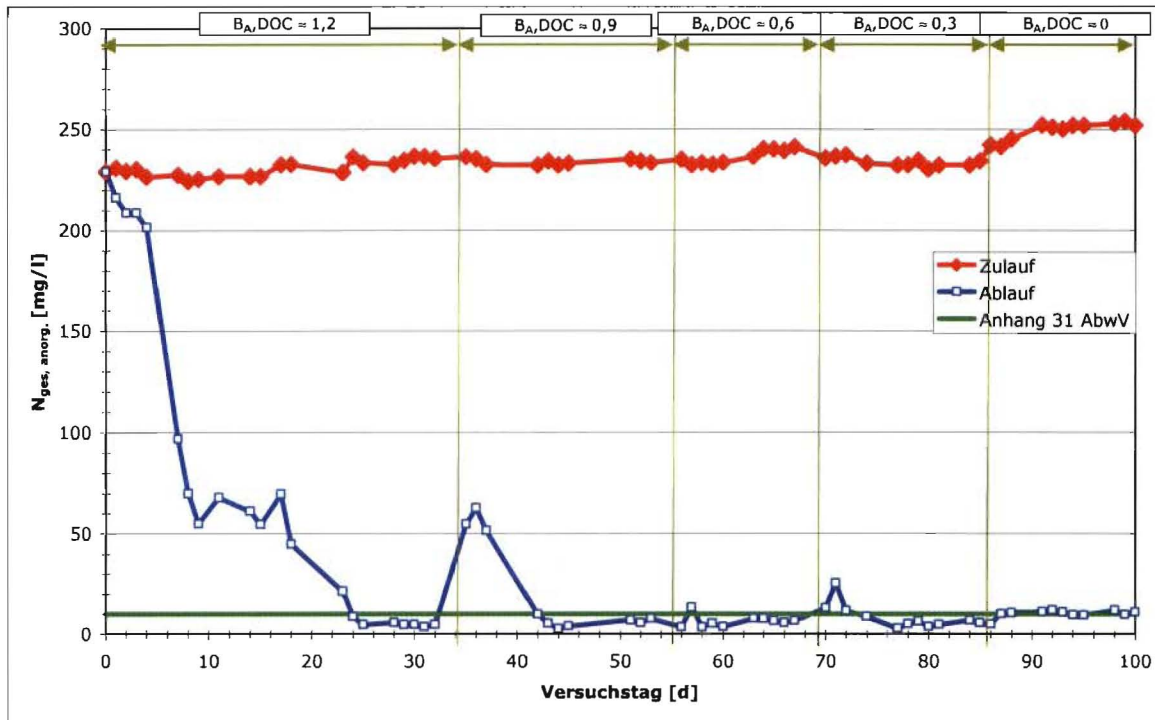


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf der $N_{\text{ges, anorg.}}$ -Zulauf- und Ablaufkonzentrationen

Aus Abbildung 32 kann abgeleitet werden, dass eine Einhaltung der Mindestanforderungen des Anhang 31 zur AbwV ($N_{\text{ges, anorg.}} \leq 10 \text{ mg/l}$) durch den Einsatz eines Biocompound - Reaktors möglich ist.

Somit konnte der Nachweis erbracht werden, dass die Regenerate aus Kondensatreinigungsanlagen bis auf Direkteinleiterqualität durch das Biocompound - Verfahren biologisch gereinigt werden können.

Dabei konnten unter den Modellbedingungen für die Kondensatreinigungsanlagen - Regenerate Flächenabbaugeschwindigkeiten von $\approx 0,24 \text{ g } N_{\text{ges, anorg.}} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ erzielt werden.

Zusammenfassend zeigen die ermittelten Ergebnisse, dass das Biocompound - Verfahren zur Reinigung von Industrieabwasser mit ausgeprägten Stickstofffrachten im labortechnischen Maßstab eine interessante Alternative darstellt. Die großtechnische Umsetzung als industrielles Reinigungsverfahren muss aber durch weitergehende Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab vorbereitet werden.

4. Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab

Zielstellung der halbtechnischen Untersuchungen war es, die strömungsmechanisch optimierten Biocompounds PHBCAPA 3070 G in Langzeituntersuchungen unter realen Abwasserbedingungen zu testen. Dabei stand die Übertragung des Verfahrenansatzes in den technischen Maßstab und die technische Lösung der Verwirbelung der Biocompounds im Reaktor im Mittelpunkt. Die halbtechnische Versuchsanlage wurde auf dem Gelände einer kommunalen Kläranlage (ca. 17 000 EW) aufgestellt. Das anfallende Abwasser war größtenteils kommunalen Ursprungs, wobei auch ein geringer Anteil an gewerblichen und industriellen Einleitern zu verzeichnen war. Die mittleren Parameter des Rohabwassers betragen:

DOC \approx 146 mg/l
 CSB \approx 500 mg/l
 BSB₅ \approx 255 mg/l
 N_{ges, anorg.} \approx 40 mg/l
 P_{ges.} \approx 10 mg/l

Der verwendete halbtechnische Reaktor (Abbildung 33) hatte folgende technische Daten:

- Abmessungen Belebungsbecken: $\varnothing \times H = 1,96 \text{ m} \times 0,92 \text{ m}$
- Höhe Wasserspiegel: $= 0,77 \text{ m}$
- Belebungsbeckenvolumen V_{BB} : $\approx 2 \text{ m}^3$

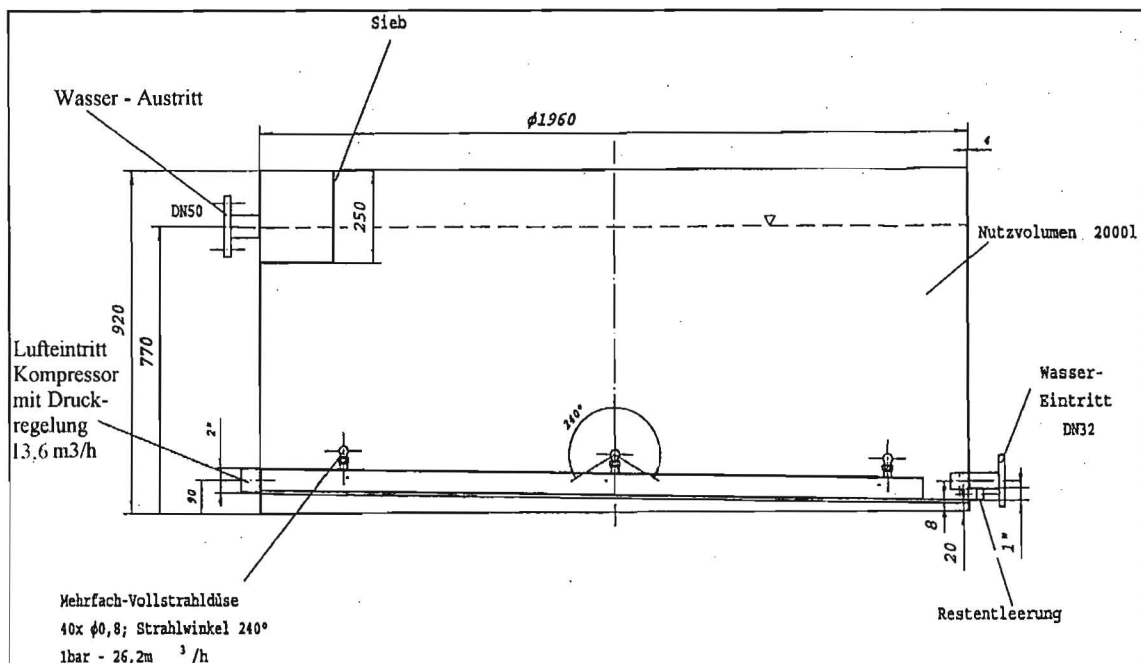


Abbildung 33: Seitenansicht Biocompound-Reaktor

Dem Biocompound-Reaktor nachgeschaltet war ein Nachklärbecken mit Rücklaufschlammförderung, sodass parallel zur fixierten Biomasse auf den Biocompounds submerse Biomasse im Reaktor angereichert werden konnte.

4.1 Optimierung der Reaktorgestaltung zur Verwirbelung der Biocompounds

Um die Verwirbelung der Biocompounds zu verbessern und gleichzeitig die Probleme mit Ablagerungen der Biocompounds unter den Membranbelüftern zu verhindern (Problem im ersten Projektabschnitt), wurde der Versuchsreaktor mit einer mittelblasigen Impulsbelüftung ausgerüstet. Die Impulsbelüftung wurde über flächenhaft angeordnete Mehrfach - Vollstrahldüsen aus Edelstahl realisiert (siehe Abbildung 34).

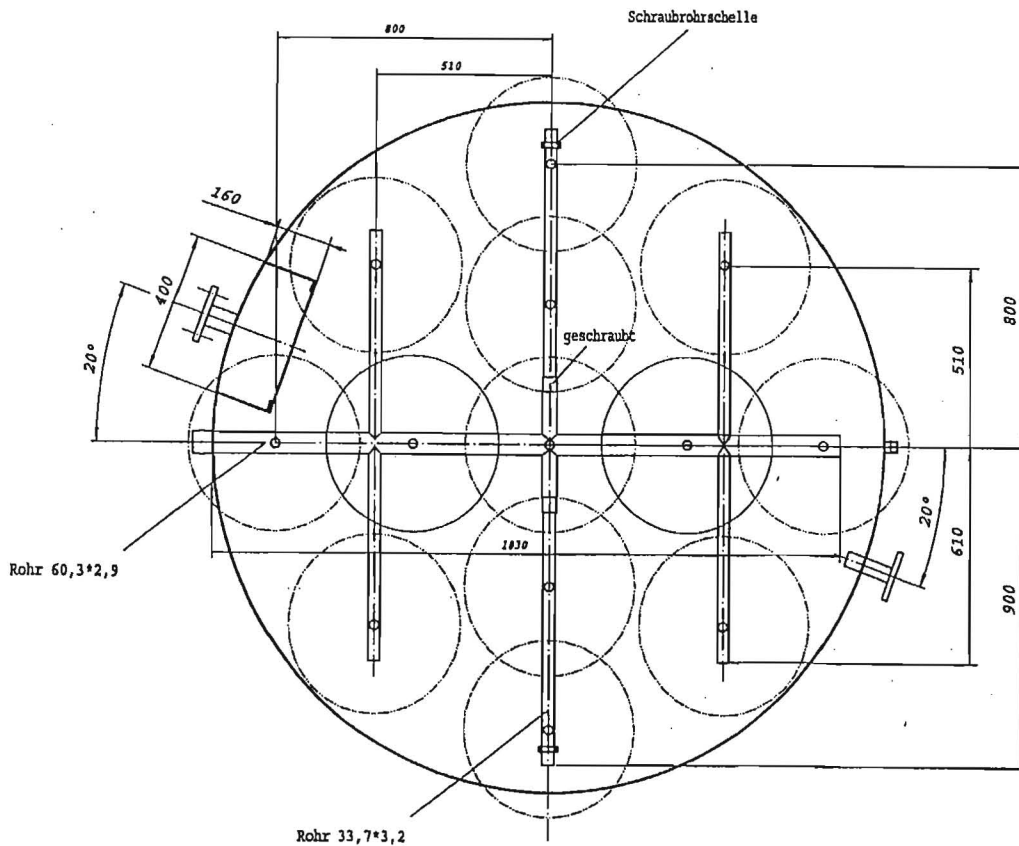


Abbildung 34: Draufsicht des Wirbelbettreaktors mit der enthaltenen Belüftung

Der Luftvolumenstrom (ca. 382 l/min) für die Belüftung konnte mit Hilfe eines getakteten Magnetventils in zeitlich verschiedene Belüftungsimpulse („Pausen-Arbeitszeit-Steuerung“) geteilt werden. Die aus den verschiedenen Impulszeiten resultierenden eingetragenen Luftmengen sind beispielhaft in der Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Impulszeiten der Reaktorbelüftung


Belüftungs-impuls [s]	Pausen-impuls [s]	Luftvolumenstrom [l/min]
1	1,2	207,04
1	1,3	200,77
0,9	1,3	188,22
0,8	1,3	169,40
0,7	1,3	106,66
0,9	1,7	87,84
0,9	2	81,56

Als mittlerer Luftvolumenstrom wurde 150 l/min eingestellt.

Parallel zur technischen Lösung der Verwirbelung der Biocompounds war die Entkopplung des benötigten Luftvolumenstromes von der Verwirbelung der Biocompounds Ziel der halbtechnischen Untersuchungen (vgl. auch Kapitel 2.1 „Optimierung der strömungsdynamischen Eigenschaften der Biocompounds“, Seite 6). Das heißt, die in den Reaktor eingetragene Luftmenge sollte nach dem Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen ausgerichtet werden. Durch eine Reduzierung der Gelöstsauerstoffkonzentration im Reaktor sollte zum einen die Denitrifikation verbessert werden (geringere Eindringtiefen des Gelöstsauerstoffes in den Biofilm) und zum zweiten sollte der notwendige Energieaufwand (Belüftungseinrichtung) reduziert werden (Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens).

Als Biocompounds wurden im Ergebnis der werkstofftechnischen Optimierung die neu entwickelten geschäumten Biocompounds PHBCAPA 3070 G (technische Daten siehe Tabelle 16) eingesetzt. Diese besaßen eine Dichte, die nur geringfügig ($\approx 5\%$) über der von Wasser lag. Somit war eine Entkopplung des erforderlichen Luftvolumenstromes von der Verwirbelung und damit eine Regelung Lufteintrages nach dem O_2 -Bedarf der Mikroorganismen möglich. Die technischen Parameter der eingesetzten Biocompounds PHBCAPA 3070 G sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Technische Parameter der in der halbtechnischen Versuchsanlage eingesetzten Biocompounds

Bezeichnung / Typ	PHBCAPA 3070 G
Leicht abbaubare Komponente	PHB (30%)
Schwer abbaubare Komponente	PCL (CAPA 70 %)
Abmessungen eines Teilchens	Durchmesser $\approx 3,6$ mm Länge $\approx 3,3$ Masse ≈ 37 mg
Spezifische Oberfläche	$\approx 1731 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Eingesetzte Masse	255 kg
Gesamtträgeroberfläche	$\approx 391 \text{ m}^2$
Trägeroberfläche pro m^3 Reaktor	$195,5 \text{ m}^2/\text{m}^3$
mittlere Dichte	$1.050 \text{ kg}/\text{m}^3$
typische Teilchenform	

Als spezifische Belastung der Anlage wurden folgende Werte angestrebt:

Kohlenstoffflächenbelastung:

- CSB (Regelgröße) $\approx 8 \text{ g O}_2 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ entsprechend
- BSB₅ $\approx 4 \text{ g O}_2 / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$ bzw.
- DOC $\approx 2,4 \text{ g C} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

Stickstoffflächenbelastung:

- N_{ges, anorg.} $\approx 0,7 \text{ g N} / (\text{m}^2 \cdot \text{d})$

4.2 Abwasserreinigung im halbtechnischen Maßstab

Zur Bewertung der Abwasserreinigungsleistungen des Verfahrens im halbtechnischen Maßstab – und damit der technischen Umsetzungsmöglichkeit des Verfahrens - wurde die Elimination der Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen untersucht. Begonnen wurde die Versuchsreihe mit einer Phase zur Biomasseanreicherung (keine separate Animpfung). Dazu wurde der Reaktor intensiv mit Nährstoffen (Rohabwasser) versorgt. Anschließend erfolgten die Versuche zur Prozessoptimierung (Regelung der Belüftung; Verwirbelung der Biocompounds etc.). Die dafür erforderlichen Versuchsreihen waren nach ca. 100 Tagen abgeschlossen, sodass anschließend mit einem stabilen Prozesszustand gefahren werden konnte. Aufgrund der Diskontinuität der Optimierungsreihen und diversen Prozessstörungen (wie Ausfall der Rücklaufschlammpumpe; Stromausfall etc.) schwankten die Messergebnisse zu Versuchsbeginn sehr stark. Zur Verdeutlichung der im Ergebnis der Optimierungsmaßnahmen erzielten Erfolge werden die Versuchsergebnisse nur für den letzten Versuchsabschnitt vorgestellt.

Zur Einordnung der erzielten Reinigungsleistung wurden die Versuchsergebnisse mit den Mindestanforderungen aus Anhang 1 zur Abwasserverordnung (AbwV) verglichen. Die Versuchsanlage ist in die Größenklasse 1 einzuordnen. Da für die Größenklasse 1 keine Stickstoffelimination gefordert wird, wurden hierfür die Mindestanforderungen für Kläranlagen der Größenklasse 4 als Referenz gewählt. Dabei wurde für N_{ges} die Definition der AbwV verwendet (Summe NH_4-N ; NO_2-N ; NO_3-N).

Die Referenzablaufkonzentrationen betragen somit:

- CSB: 150 mg O_2 / l
- N_{ges} : 18 mg N / l
- NH_4-N : 10 mg N / l.

In Abbildung 35 ist der zeitliche Verlauf der CSB Zu- und Ablaufkonzentrationen einschließlich der Flächenbelastung dargestellt.

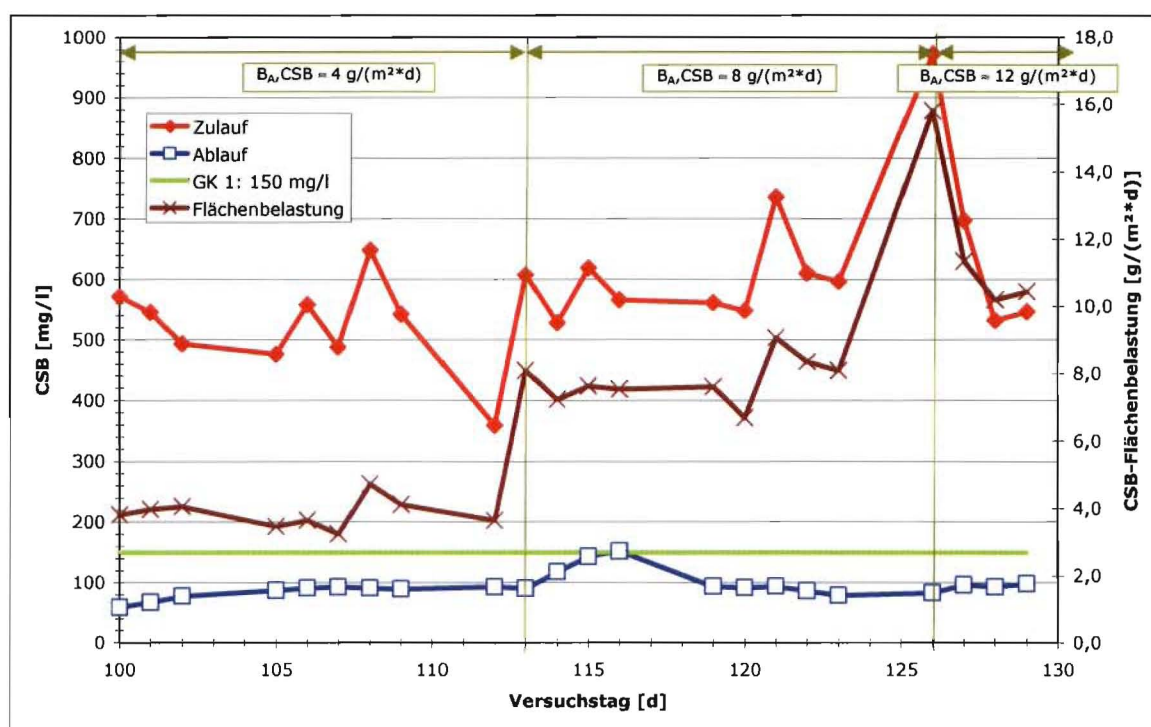


Abbildung 35: Zeitlicher Verlauf der CSB Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der CSB - Flächenbelastungen

Abbildung 35 zeigt deutlich, dass der verfahrenstechnisch optimierte Biocompound - Reaktor die Mindestanforderungen der AbwV über einen weiten Lastbereich einhalten konnte. Lediglich bei der ersten Erhöhung der CSB - Flächenbelastung von ≈ 4 auf ≈ 8 $g/(m^2 \cdot d)$ ist eine Reaktion des Systems in Form leicht erhöhter Ablaufwerte erkennbar.

Entscheidend für den wirtschaftlichen Einsatz des Verfahrens waren jedoch die Stickstoffeliminationsleistungen. Aus Abbildung 36 ist der zeitliche Verlauf der NH_4-N Zu- und Ablaufkonzentration zu ersehen, aus Abbildung 37 der zeitliche Verlauf der N_{ges} Zu- und Ablaufkonzentration, jeweils mit der N_{ges} - Flächenbelastung.

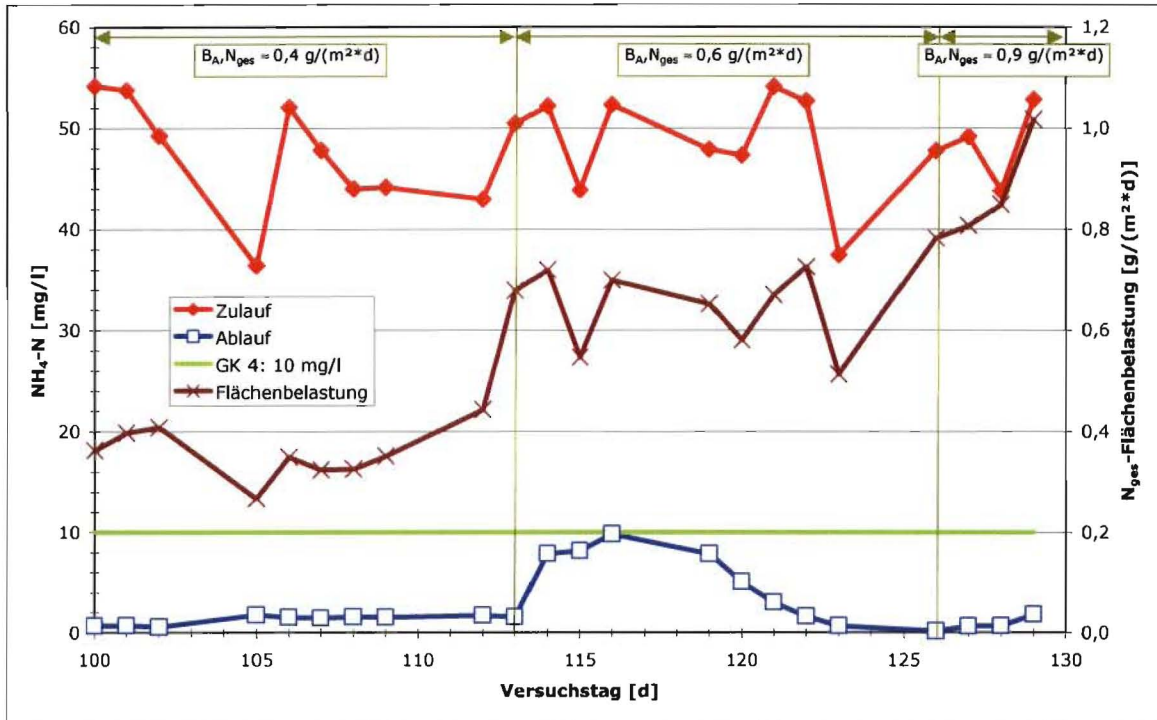


Abbildung 36: Zeitlicher Verlauf der $\text{NH}_4\text{-N}$ Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der N_{ges} -Flächenbelastungen

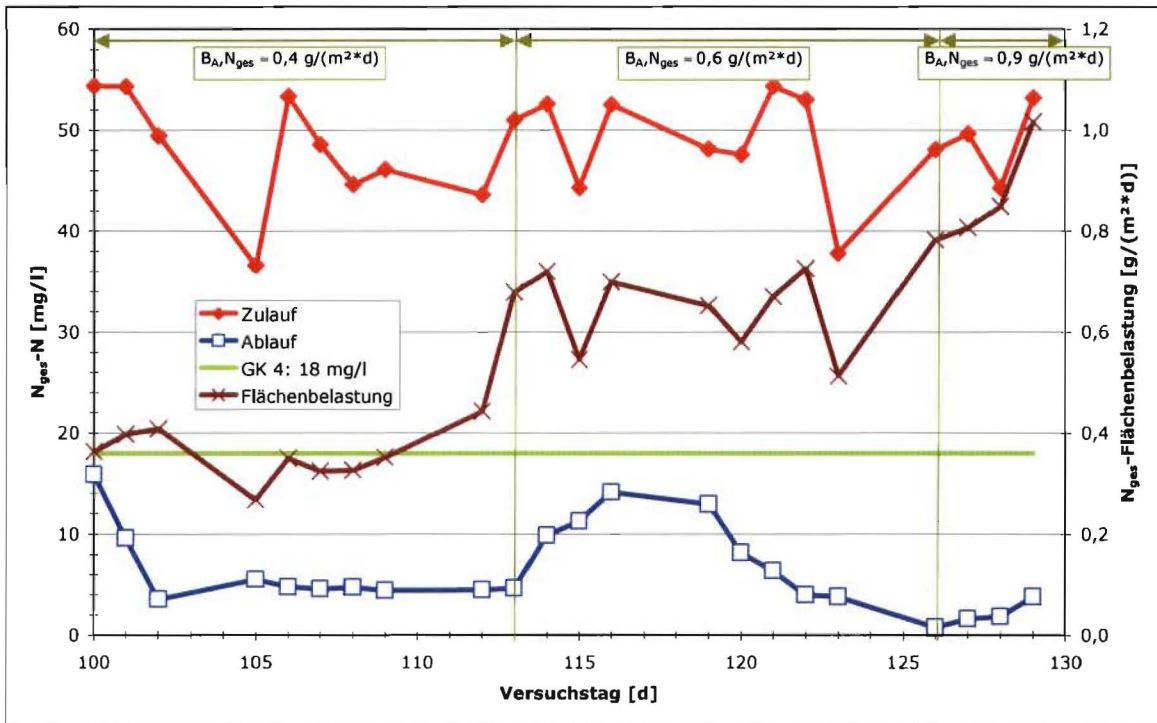


Abbildung 37: Zeitlicher Verlauf der N_{ges} Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der N_{ges} -Flächenbelastungen

Aus den Abbildungen 36 und 37 ist ersichtlich, dass die Ablaufkonzentrationen des Reaktors über den gesamten Zeitraum unter den Mindestanforderungen von Anhang 1 zur AbwV für Kläranlagen der Größenklasse 4 lagen. Es ist wiederum eine Reaktion des

Systems auf den Belastungsschub ab dem 113. Versuchstag zu erkennen und ebenso die Adaptation des Gesamtsystems an die neuen Lastzustände.

Somit konnte der Nachweis einer stabilen simultanen Elimination von Kohlenstoffverbindungen, Nitrifikation und Denitrifikation im Biocompound – Reaktor erbracht werden.

4.2.1 Prozessoptimierung

Eine weitere Zielsetzung der Projektphase war es, eine Prozessoptimierung des Verfahrens vorzunehmen. In den vorangegangenen Untersuchungen wurden die Gelöst-sauerstoffkonzentration im Reaktor und die zur Verwirbelung der Biocompounds erforderliche Luftmenge als prozessbestimmend identifiziert. Die Optimierung der Dichte der Biocompounds (vgl. Kapitel 2.1.2, Seite 9) bewirkte, dass der für die Verwirbelung der Biocompounds notwendige Energieaufwand soweit reduziert wurde, dass die Zuluftmenge nach dem Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen geregelt werden konnte. Somit konnten die beiden Prozesse – *Verwirbelung der Biocompounds* – und – *Regelung der O_2 – Konzentration im Reaktor* – entkoppelt werden.

Dadurch wurde es möglich, eine Optimierung des Sauerstoffeintrages in den Reaktor zur Minimierung des Energieverbrauches und zur Stabilisierung der Denitrifikationsleistungen vorzunehmen. Die Optimierung hatte dabei zwei Grenzanforderungen. So mussten die oberen Biofilmbereiche in den Poren (Zone N) noch hinreichend mit Sauerstoff für die Nitrifikation versorgt werden. Gleichzeitig war die Eindringtiefe des Sauerstoffes im Hinblick auf die Ausbildung der anoxischen Zonen (Zone DN) zu begrenzen. Die Ergebnisse der Optimierungsmaßnahmen verdeutlicht der Vergleich der erzielten Ablaufkonzentrationen vor und nach Abschluss der Prozessoptimierung (Abbildung 38 und Abbildung 39).

Die Luftzufuhr zum Reaktor wurde, wie bereits erwähnt, über eine Impulsbelüftung realisiert. Diese gewährleistete eine ausreichende Durchmischung des Reaktionsraumes und gleichzeitig die Verwirbelung der Biocompounds.

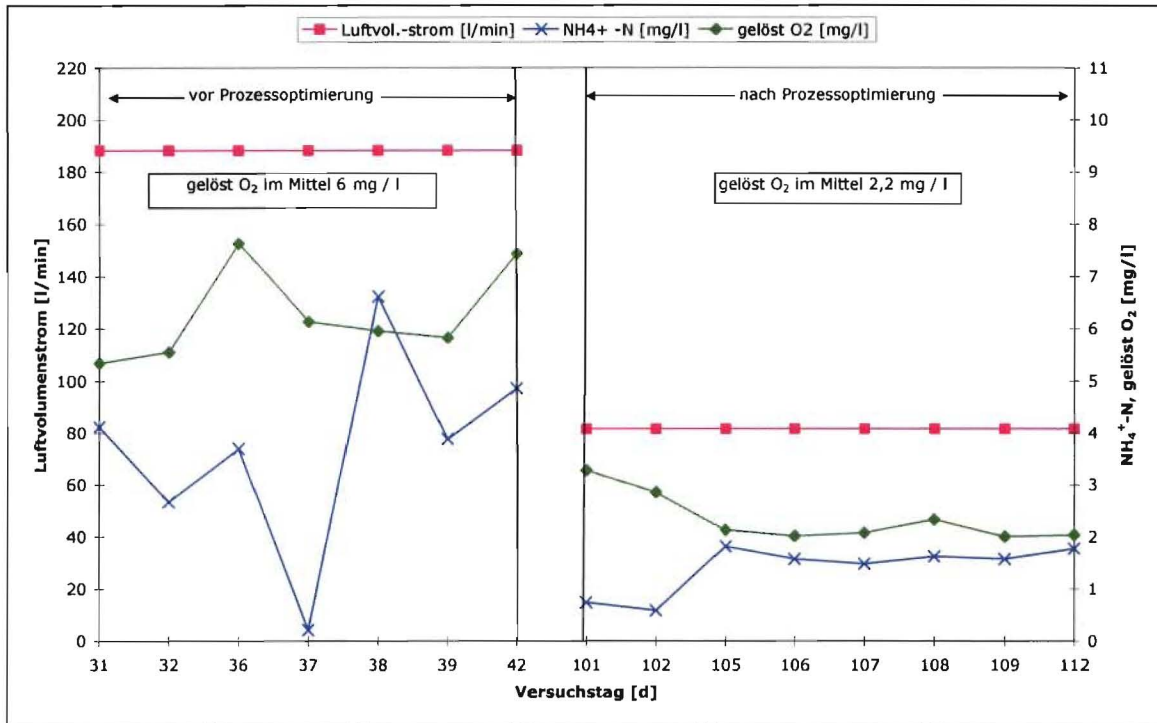


Abbildung 38: Vergleich der erreichten $\text{NH}_4^+\text{-N}$ - Ablaufkonzentrationen vor und nach der Optimierung der Prozessbedingungen

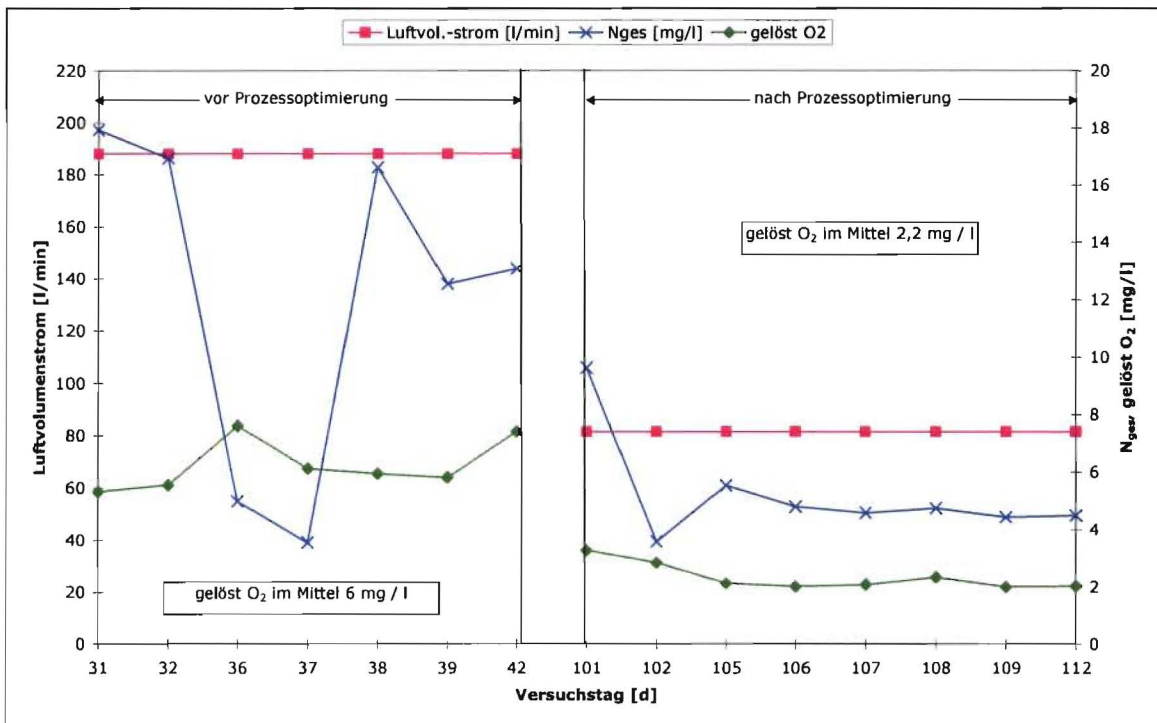


Abbildung 39: Vergleich der erreichten N_{ges} - Ablaufkonzentrationen vor und nach der Optimierung der Prozessbedingungen

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen, dass nach Abschluss der Optimierungsmaßnahmen wie gewünscht eine deutlich stabilerer Prozessverlauf und ein höherer Wirkungsgrad bei der Denitrifikation zu verzeichnen war. Gleichzeitig konnte die Nitrifikation ohne

Qualitätseinbußen weiter geführt werden. Entsprechend konnten deutliche Energieeinsparungen bei der erforderlichen Reaktorbelüftung realisiert werden. Nach Abschluss der Prozessoptimierung konnte der Biocompound - Reaktor mit der gleichen Luftmenge betrieben werden, wie ein klassisches Belebtschlammverfahren. Somit konnte der bisherige Nachteil des Verfahrens (höherer spezifischer Energieverbrauch durch die für die Verwirbelung der Biocompounds erforderliche Energie) vollständig kompensiert werden.

4.3 Ermittlung der Nutzungsdauer der Biocompounds

Im Rahmen des Projektes sollte eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsuntersuchung erstellt werden. Dazu war es erforderlich, insbesondere das Destruktionsverhalten (Lebensdauer der Biocompounds) zu ermitteln. Dazu wurde der Verlauf der mittleren Masse eines Biocompounds (PHBCAPA 3070 G) unter halbtechnischen Bedingungen bestimmt. Die Destruktion der Biocompounds unter realen Abwasserbedingungen gibt Abbildung 40 wieder.

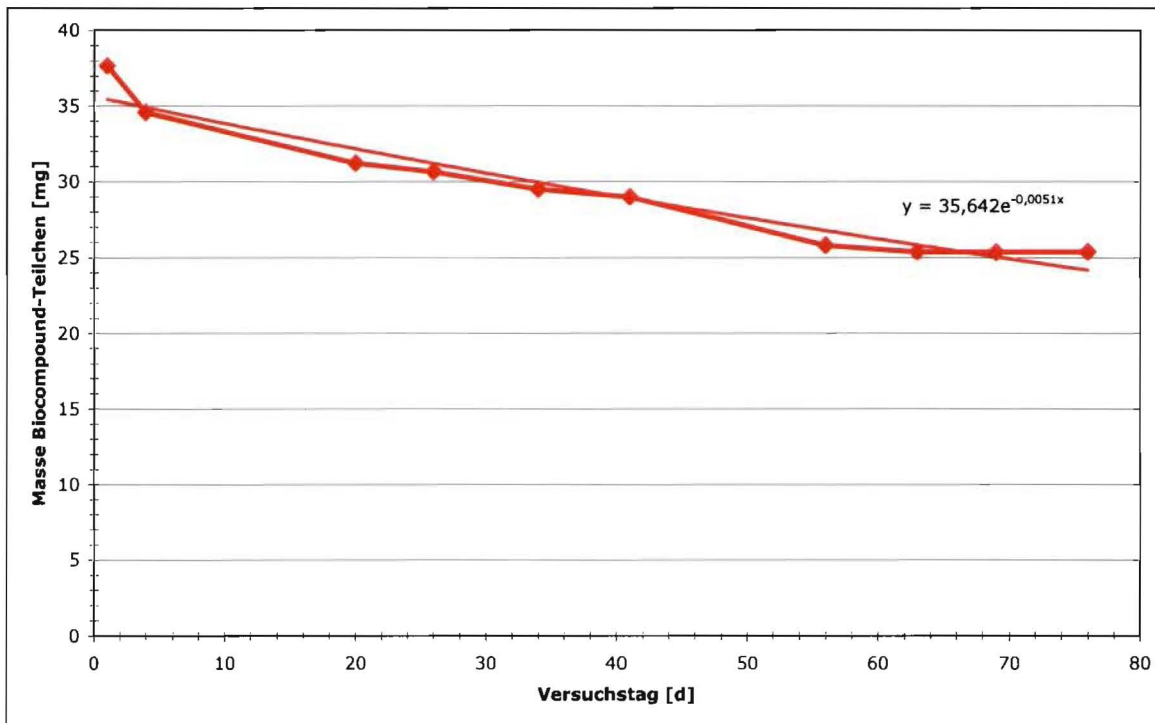


Abbildung 40: Zeitlicher Verlauf der mittleren Masse eines Biocompounds

Aus Abbildung 40 kann abgeleitet werden, dass die Biocompounds unter realen Abwasserbedingungen einen Masseverlust von $\approx 33\%$ innerhalb eines Versuchszeitraumes von 76 Tagen aufwiesen. Dabei ist deutlich erkennbar, dass die Destruktion zu Beginn des Versuchszeitraumes wesentlich steiler verläuft und im weiteren Verlauf absinkt.

Aus der Auswertung der gewonnenen Daten und unter Einbeziehung der in Abbildung 40 dargestellten Trendlinie zur der Destruktion der Biocompounds ergibt sich eine Lebensdauer von ca. 3,7 Jahren.

Die ermittelte Destruktion ist auch visuell anhand von mikroskopischen Aufnahmen nachvollziehbar. Diese sind für PHBCAPA 3070 G beispielhaft in den Abbildungen 41 und 42 aufgezeigt.

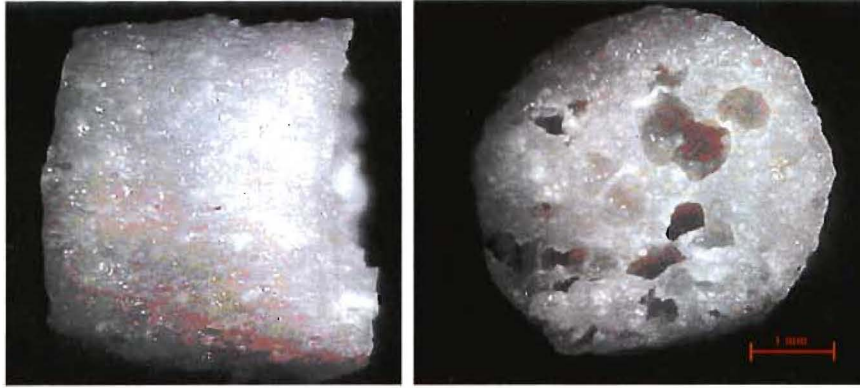


Abbildung 41: PHBCAPA 3070 G (Mantel- und Stirnseite) vor Einsatz im Reaktor

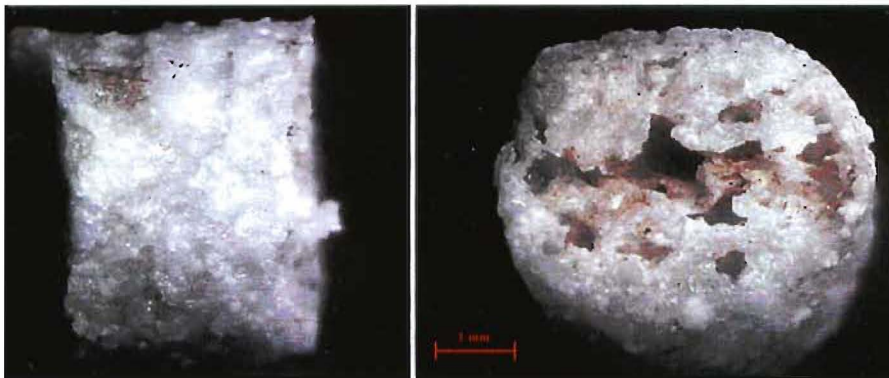


Abbildung 42: PHBCAPA 3070 G (Mantel- und Stirnseite) nach ca. 80 Versuchstagen

4.4 Modellbildung zur simultanen Nitrifikation/Denitrifikation in Biofilmen auf Biocompounds

Zielstellung der Modellierung war es, die wesentlichen Prozesse im Biofilm der Biocompounds abzubilden. Das hierfür verwendete Biofilmmodell von Wanner und Gujer [11] und die darauf basierende Software AQUASIM ist in den vergangenen 20 Jahren mehrfach beschrieben worden. Verwiesen sei hier auf Horn [12]. Das Modell wurde so einfach wie möglich gehalten, um auf die wesentliche Fragestellung der Nitrifikation / Denitrifikation zu fokussieren, so wie sie sich in den Ergebnissen aus der halbtechnischen Anlage widerspiegelt. Folgende Prozesse wurden berücksichtigt:

- CSB-Abbau in der suspendierten Biomasse und im Biofilm
- Nitrifikation nur im Biofilm
- Denitrifikation im Biofilm mit dem gelösten CSB als C-Quelle
- Denitrifikation im Biocompound ohne Definition einer C-Quelle

Verzichtet wurde auf die Abbildung von Prozessen wie Lysis, Inaktivierung und Erhaltungsstoffwechsel der beteiligten Bakterien. Die Prozessmatrix ist in Tabelle 17 dargestellt. Die wichtigsten kinetischen Parameter, die weitestgehend aus dem Activated Sludge Modell (ASM) stammen [13], sind in Tabelle 18 aufgezeigt. Dem Modell zugrunde liegen die Ergebnisse aus der halbtechnischen Anlage (konkret die Versuchstage 99 bis 129), die Messungen mit der CLSM und die Profilmessungen (vgl. Abschnitt 3.3, Seite 24 ff.).

Zunächst wurde versucht, den Kohlenstoffabbau und die Nitrifikation zu modellieren. Nimmt man eine mittlere Biofilmdicke von 150 μm auf den Compounds an, kann mit den

kinetischen Daten angelehnt an das ASM sicher der Kohlenstoffabbau und die Nitrifikation abgebildet werden.

In Abbildung 43 sind der Verlauf der suspendierten Biomasse und in Abbildung 44 der Ammoniumstickstoffkonzentrationsverlauf dargestellt. Man sieht sehr schön, wie sich durch die Schlammrückführung, aber auch durch die höhere CSB-Fracht ab Tag 112 (Q_{zu} wird von 1,5 auf 5,3 m^3/d hochgefahren) allmählich eine Belebtschlammkonzentration von 2,5 g/l aufbaut. Das Modell bildet darüber hinaus die Nitrifikation gut ab. Nach Erhöhung des Zulaufvolumenstroms zwischen dem 115. und 120. Tag überschätzt das Modell die Nitrifikationskapazität im Reaktor.

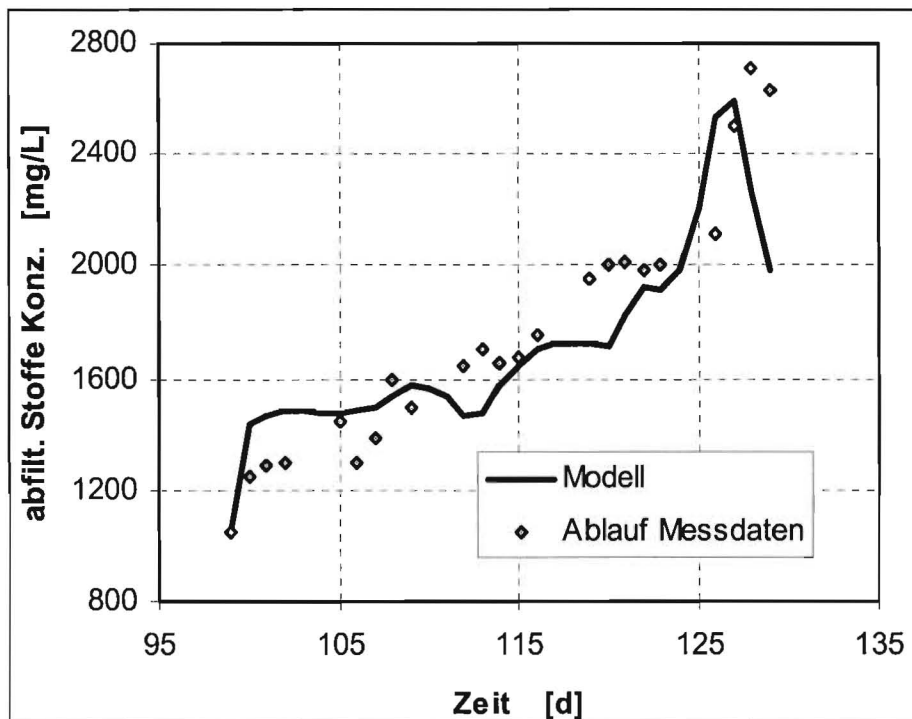


Abbildung 43: Konzentrationsverlauf der suspendierten Biomasse im Reaktor

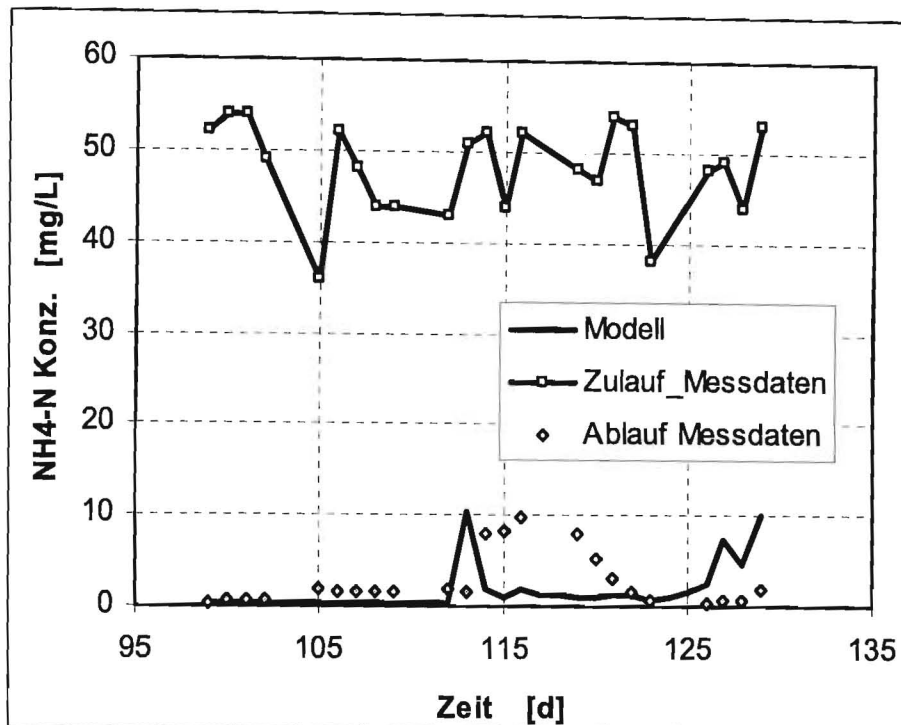


Abbildung 44: Verlauf der Ammoniumstickstoffkonzentration im Zu- und Ablauf

Im Hinblick auf die tatsächlich stattfindende Denitrifikation konnte mit dem Stoffumsatz (Wachstum heterotroph mit Nitrat) im Biofilm zunächst keine Nitratreduktion im Reaktor abgebildet werden. Das ist aber auch nicht anders zu erwarten, da der CSB im Modell weitestgehend von der suspendierten Biomasse abgebaut wird. In den tieferen anoxischen Schichten steht dann für das Modell kein Kohlenstoff als Elektronendonator mehr zur Verfügung.

Im Verlauf der Modellbildung wurde ebenfalls versucht, mit Produkten aus einem Lysisprozess eine Kohlenstoffquelle zu generieren, die dann in den Poren (siehe Abschnitt 3.3.1, S. 25) der Biocompounds zur Denitrifikation führt. Dies gelang nicht, oder nur unter der Annahme unglaublicher kinetischer Parameter.

Aus diesem Grund wurde die Modellierung der Denitrifikation stark vereinfacht und der Nitratabbau mit einer flächenbezogenen Denitrifikationsrate von $j_{Deni} = 0,79 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ simuliert. Diese Größe ist der einzige wirklich angepasste Parameter im Modell. Die für die Denitrifikation zur Verfügung stehende Fläche A_{Deni} wurde mit 50 % der theoretischen Fläche angesetzt. Dies ergibt sich aus den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen von Trägerschnitten. Die simulierten Sauerstoffprofile in Abbildung 45 zeigen, dass in der Regel an der Aufwuchsfläche tatsächlich kein Sauerstoff mehr zur Verfügung stand und in den Poren (die im Modell nicht orts aufgelöst dargestellt wurden) dann eine Denitrifikation stattfinden kann. In Abbildung 46 ist der Verlauf der Nitratstickstoffkonzentration im Reaktor abgebildet.

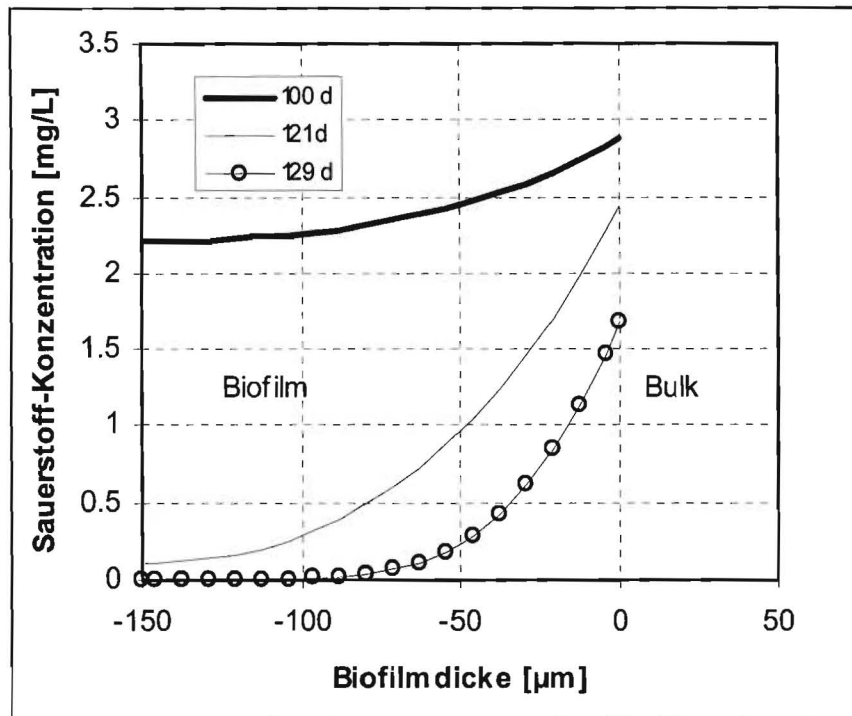


Abbildung 45: Simulierte Sauerstoffprofile im Biofilm (zu 3 verschiedenen Versuchstagen)

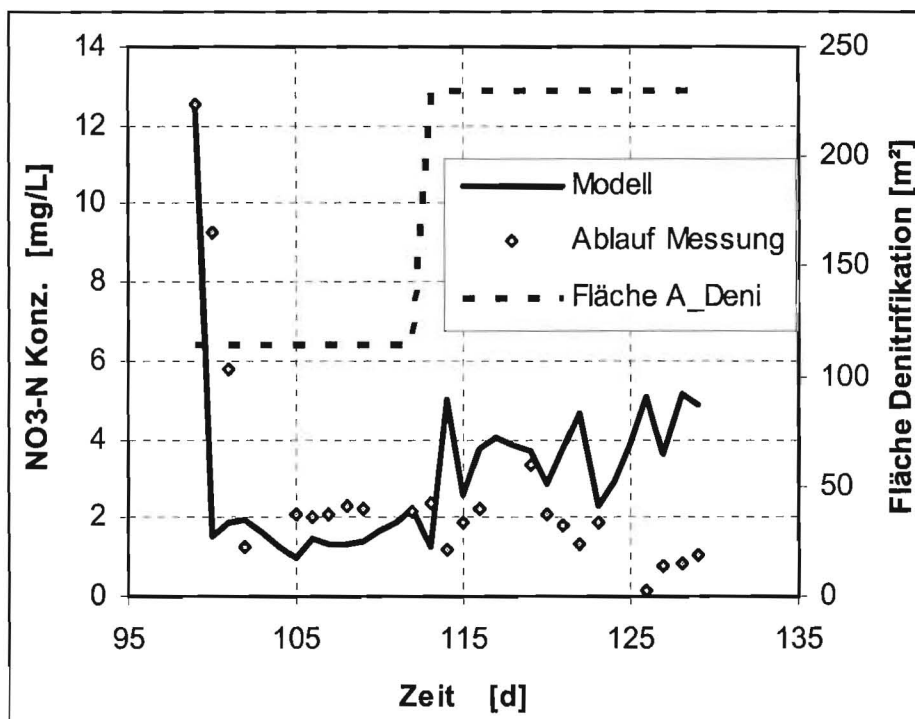


Abbildung 46: Verlauf der Nitratstickstoffkonzentration im Ablauf und die dazugehörige angenommene Fläche für die Denitrifikation

Auch in Abbildung 46 sieht man den Sprung am 112. Tag, bei dem der Volumenstrom erhöht wurde. Trotz dieser Erhöhung wurde vom Reaktor weiter nahezu vollständig denitrifiziert. Zeitgleich wurden neue Biocompounds zugegeben, dies wurde im Modell durch die Erhöhung der Denitrifikationsfläche berücksichtigt (siehe Abbildung 46). Nur durch die Erhöhung der Fläche kann die Nitratkonzentration in der Simulation richtig

abgebildet werden. Ohne die zusätzliche Fläche würden die Nitratstickstoffkonzentrationen auf Werte über 10 mg/l ansteigen.

Wie sich in so kurzer Zeit (innerhalb eines Tages) ein denitrifizierender Biofilm auf den Biocompounds einstellen kann, ist zurzeit weitestgehend unklar. Das Modell hilft aber an dieser Stelle, die Messergebnisse abzubilden. Aus den Modellergebnissen leitet sich folgende Fragestellung ab:

Wenn die Denitrifikation auf oder an den Biocompounds stattfindet, welche Transportprozesse sind dafür verantwortlich und woher kommt der Elektronendonator?

Dies könnte detailliert in Batchexperimenten in Kombination mit der Mikroelektroden-technik bei verschiedensten Sauerstoff- und Nitratkonzentration an Biocompounds aus einer halbtechnischen Anlage untersucht werden. Leider war für solche detaillierten Messungen in dem abgelaufenen Untersuchungszeitraum nicht ausreichend Zeit verfügbar.

Tabelle 17: Prozessmatrix des Modells Biocompounds

Prozess	Gelöste Komponenten				Partikuläre Komponenten		Prozessrate r_i
	c_{NH4}	c_S	c_{NO3}	c_{O2}	X_H	X_A	
Wachstum heterotroph mit Sauerstoff	-	$\frac{-1}{Y_H}$	-	$-\frac{1-Y_H}{Y_H}$	1	-	$\mu_H \frac{c_S}{K_S + c_S} \frac{c_{O2}}{K_{O2} + c_{O2}} X_H$
Wachstum heterotroph mit Nitrat	-	$\frac{-1}{Y_H}$	$-\frac{2,3-Y_H}{Y_H}$	-	1	-	$\mu_H \frac{c_S}{K_S + c_S} \frac{c_{NO3}}{K_{NO3} + c_{NO3}} \frac{K_{O2}}{K_{O2} + c_{O2}} X_H$
Wachstum autotroph	$\frac{-1}{Y_A}$	-1	-	$-\frac{4,5-Y_A}{Y_A}$	-	1	$\mu_A \frac{c_{NH4}}{K_{NH4} + c_{NH4}} \frac{c_{O2}}{K_{O2} + c_{O2}} X_A$
Denitrifikation Bio-compounds	-	-	-1	-	-	-	$j_{Deni} * A_{Deni} * \frac{c_{NO3}}{K_{NO3} + c_{NO3}}$
Belüftung	-	-	-	1	-	-	$k_{Bel} * (c_{O2_Mess} - c_{O2})$

Tabelle 18: Kinetische Parameter für das Modell Biocompounds

Parameter	Werte für die Simulation		
Wachstumsgeschwindigkeit			
heterotrophe Bakterien	μ_H	4,0	d ⁻¹
autotrophe Bakterien	μ_A	0,8	d ⁻¹
Ertragskoeffizienten			
heterotrophe Bakterien	Y_H	0,6	gX/gS
autotrophe Bakterien	Y_A	0,06	gX/gNH ₄ -N
Reaktionskonstanten			
Belüftung	k_{Bel}	4000	d ⁻¹
Denitrifikationsrate auf den Biocompounds			
j_{Denit}		0,79	g m ⁻² d ⁻¹
Monod – Konstanten:			
CSB K_S		15	g m ⁻³
Ammonium K_{NH4}		0,5	g m ⁻³
Nitrat K_{NO3}		2	g m ⁻³
Sauerstoff K_{O2}		0,1	g m ⁻³
Diffusionskoeffizienten:			
Sauerstoff D_{O2}		2,1	cm ² d ⁻¹
Nitrat/Ammonium D_N		1,5	cm ² d ⁻¹
CSB D_S		0,5	cm ² d ⁻¹
Konstante Biofilmdicke			
	L_{Finl}	150	µm
Dichte für die feste Phase im Biofilm:			
heterotroph	ρ_H	8	kg m ⁻³
autotroph	ρ_A	8	kg m ⁻³

4.5 Praktische Bemessungsansätze

Für die Herleitung von praktischen Bemessungsansätzen für einen Biocompoundreaktor wurde für die nicht Biocompound spezifischen Parameter (z. B. die Nachklärung) auf die bekannten Ansätze der DWA (Arbeitsblatt A 131 bzw. A 126) zurück gegriffen. Um gleichzeitig einen Vergleich zu einer konventionellen Belebtschlammanlage darstellen zu können, wurde eine Beispielkläranlage mit 500 EW ausgewählt und die Eckdaten der Bemessung für beide Verfahrensansätze dargestellt.

4.5.1 Allgemeine Annahmen für eine Beispielkläranlage

Als Auslegungsgrundlagen wurden gewählt:

Reinigungsziel: Nitrifikation, simultane Denitrifikation und aerobe Schlammstabilisierung

Anlagengestaltung: Rechen, Sandfang, Belebungsbecken, Nachklärbecken

Frachten:

BSB ₅	=	30	kg/d
CSB	=	60	kg/d
TKN	=	5,5	kg/d
TS ₀	=	35	kg/d
P	=	0,9	kg/d
NO ₃ -N	=	0	kg/d

Abwasseranfall:

Q _s	=	50	m ³ /d
Q _f	=	15	m ³ /d
Q _t	=	65	m ³ /d
	=	6,88	m ³ /h
Q _m	=	14	m ³ /h

Weiterhin wurde gewählt:

Schlammindex: $ISV = 100 \text{ ml/g}$

Trockensubstanzgehalt: $TS_{BB} = 5 \text{ g/l}$

Schlammalter: $t_{TS} = 25 \text{ d}$

Auslegungstemperatur: $T = 12 \text{ }^\circ\text{C}$

Bezüglich der Nachklärung wird davon ausgegangen, dass das Nachklärbecken für den Biocompoundreaktor aufgrund des angestrebten submersen Anteiles analog zu dem klassischen Belebungsverfahren zu bemessen ist. Ebenso wird davon ausgegangen, dass die mechanische Reinigung für beide Verfahrensansätze identisch ist, sodass auf eine Bemessung dieser Stufen verzichtet wird.

Die unterschiedlichen biologischen Stufen werden in Abschnitt 4.5.2 bzw. 4.5.3 bemessen.

4.5.2 Bemessung Belebtschlammverfahren

Die Bemessung erfolgte nach dem DWA Arbeitsblatt A 131 (2000).

Aufgrund der gewählten Auslegungsdaten ergibt sich:

Überschussschlammproduktion: $\dot{U}_{S_b} = 0,985 \text{ kg TS} / (\text{kg BSB}_5 \cdot \text{d})$

Schlammbelastung: $B_{TS} = 0,041 \text{ kg BSB}_5 \text{ TS} / (\text{kg TS} \cdot \text{d})$

Das erforderliche Belebungsbeckenvolumen bei 25 d Schlammalter beträgt dann:

erf. Belebungsbeckenvolumen: $V_{BB} = 148 \text{ m}^3$

Die erforderliche Sauerstoffzuführung und der daraus resultierende Luftvolumenstrom für das Belebungsbecken soll über eine feinblasige Druckbelüftung realisiert werden. Für diese wurden folgende Eckdaten ($\alpha = 0,7$) ermittelt:

erf. Sauerstoffzufuhrvermögen: $OC = 108,5 \text{ kg O}_2 / \text{d}$
(in Reinwasser)

Bei einer

spezif. Sauerstoffausnutzung: $f_{O_2} = 15 \text{ g} / (\text{Nm}^3 \cdot \text{mET})$

und einer analog zum Versuchsreaktor Biocompounds gewählten

Einblastiefe: $h_E = 0,75 \text{ m}$

ergibt sich ein erforderlicher Luftvolumenstrom:

Luftvolumenstrom: $Q_L = 400 \text{ Nm}^3/\text{h}$

Der erforderliche Energieeintrag (Rührwerk) für die Durchmischung der Denitrifikationszone beträgt $1 - 5 \text{ W} / \text{m}^3_{\text{Belebungsbeckenvolumen}}$ (gewählt: 2 W/m^3). Die erforderliche Antriebsleistung für das Rührwerk beträgt somit:

Antriebsleistung Rührwerk: $P_{RW} \approx 300 \text{ W}$

4.5.3 Bemessungsansatz Biocompound - Reaktor

Die Bemessung der biologischen Stufe des Biocompoundreaktors erfolgt auf der Basis der erzielten Flächenabbauleistungen (bei Einhaltung der Ablaufwerte) und unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit des submersen Biomasseanteils.

Der submerse Anteil wird analog zum Belebtschlammverfahren gewählt (TS-Gehalt = 5 g/l) und unter den gleichen Ansätzen (Schlammbelastung = 0,041 kg BSB₅ / (kg TS • d)) bemessen.

Die spezifischen Daten für die Bemessung der Biocompounds wurden aus den Ergebnissen der halbtechnischen Versuche abgeleitet und können wie folgt angesetzt werden:

spezifische Oberfläche Biocompounds:	$A_{\text{spez.}}$	=	1.730 m ² / m ³ (Festkörper)
Belegung des Reaktors: (mit Biocompounds)			10 Volumen %
spezif. Immobilisierungsfläche im Reaktor:	$A_{\text{spez.}}$	=	173 m ² / m ³ (Reaktorvolumen)
BSB ₅ - Flächenbelastung:		=	4 g BSB ₅ / (m ² • d)
$N_{\text{ges, anorg.}}$ - Flächenbelastung:		=	0,7 g $N_{\text{ges, anorg.}}$ / (m ² • d).

Der Bemessungsansatz ist aufgrund der Kopplung von submerser Biomasse mit Biocompounds über die Raumbelastung zu führen. Dabei sind beide Anteile Reaktorvolumenbezogen zu ermitteln und zu addieren. Als Bemessungsgröße wird analog dem Belebungsverfahren der Parameter BSB₅ gewählt.

erzielbare Raumbelastung Biocompounds:	$B_{R,BC}$	=	692 g BSB ₅ / (m ³ • d)
erzielbare Raumbelastung submers:	$B_{R,TS}$	=	0,205 g BSB ₅ / (m ³ • d)
erzielbare Raumbelastung gesamt:	$B_{R,TS}$	=	692,2 g BSB ₅ / (m ³ • d)

So ergibt sich folgendes Belebungsbeckenvolumen:

$$V_{BB} = \frac{B_{d,BSB_5}}{(B_{R,BC} + B_{R,TS})} \approx 43,3 \text{ m}^3$$

Somit kann der Biocompoundreaktor ≈ 70 % kleiner als ein klassisches Belebungsbecken gebaut werden.

Die erforderliche Belegung mit Biocompounds beträgt 10 Volumen %. Daraus ergibt sich ein Bedarf an Biocompounds in Höhe von:

erf. Volumen Biocompounds	V_{BC}	=	4,33 m ³
erf. Masse Biocompounds ($\rho \approx 1.000 \text{ kg/m}^3$)	m_{BC}	=	4.330 kg

Im Ergebnis der Prozessoptimierung (vgl. Kapitel 4.2.1) wurde für die halbtechnische Versuchsanlage ein minimaler Luftbedarf von $\approx 5 \text{ m}^3 / \text{h}$ (mittel- bis grobblasige Druckbelüftung; 0,75 m Einblastiefe) ermittelt. Bezogen auf die Belastung der Anlage mit $\approx 7,5$ EW kann ein spezifischer Luftbedarf pro EW von:

spezifischer Luftbedarf:	Q_L	=	0,67 m ³ / (h • EW)
--------------------------	-------	---	--------------------------------

abgeleitet werden.

Der Luftbedarf eines Biocompoundreaktors mit 500 EW kann demzufolge mit

Luftbedarf bei 500 EW:

$$Q_L = 335 \text{ m}^3 / \text{h}$$

angesetzt werden.

Da die Bemessungsansätze nach Kapitel 4.5.2 zusätzlich zum realen Bedarf noch Sicherheitsfaktoren enthalten, die für einen Biocompoundreaktor aufgrund der noch relativ geringen praktischen Messdatendichte noch nicht abgeleitet werden können, kann derzeit davon ausgegangen werden, dass beide Verfahrensansätze einen ähnlichen Luftbedarf aufweisen.

Zu beachten ist jedoch, dass für den Betrieb des Biocompoundreaktors keine zusätzliche Umwälzung für die Denitrifikationszone / -zeitabschnitt erforderlich ist. Daher kann auf den Einsatz eines Rührwerkes verzichtet werden, woraus reduzierte Betriebskosten (Stromverbrauch) resultieren.

4.6 Wirtschaftlichkeitsberechnung

Im Kapitel 4.5 konnte gezeigt werden, dass die wesentlichen Unterschiede eines Biocompoundreaktors im Vergleich zum Belebungsverfahren in der biologischen Stufe liegen.

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung wurde dementsprechend nur die biologische Stufe betrachtet, da hier die Vor- und Nachteile der Verfahrensansätze im Sinne der Wirtschaftlichkeit deutlich werden. Die angesetzte maschinentechnische Ausrüstung (nur für die Belebungsbecken) ist in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Maschinentechnische Ausrüstungen der biologischen Stufe

Belebungsbecken	Biocompoundreaktor
- feinblasige Belüftung über Membranrohrbelüfter mit Luftzuführ- und -verteilungen aus Edelstahl	- mittel- bis grobblasige Belüftung über Edelstahldüsen mit Luftzuführ- und -verteilungen aus Edelstahl
- Rührwerk zur Umwälzung (24 h Betrieb bei simultaner Denitrifikation)	

Die erforderlichen Investitionskosten (biologische Stufe) der beiden Verfahrensansätze sind in Tabelle 20 gegenübergestellt.

Tabelle 20: Investitionskostengegenüberstellung (Preisbasis 2006)

Position	Preis / Menge	Investkosten Belebungsbecken (148 m ³)	Investkosten Biocompoundreaktor (43,3 m ³ ; 4.330 kg Biocompounds)
Betonbecken inkl. Statik, Erdbau und Wasserhaltung	-	86.140,- €	30.240 €
Maschinentechnik	-	10.980,- €	3.750,- €
Biocompounds	10,- € / kg	0,- €	43.300,- €
Gesamt:		97.100,- €	77.300,- €

Tabelle 20 zeigt, dass die Investitionskosten eines Biocompoundreaktors aufgrund der in den letzten Jahren stetig gestiegenen Preise bereits bei den derzeitigen Herstellungskosten für die Biocompounds unter den Investitionskosten einer herkömmlichen Belebungsanlage liegen.

In der Tabelle 21 wird ein Vergleich der Gesamtkosten des Belebungsverfahrens und des Biocompoundreaktors (bezogen auf die biologische Stufe) vorgenommen. Dabei wurde ein Abschreibungszeitraum der Investitionskosten von 10 Jahren für Maschinentechnik (MT) und 25 Jahren für Bau angesetzt. Die Zinsbelastung wurde mit 5 % per anno (fest) angenommen und eine konstante Tilgung über eine Laufzeit von 10 Jahren gewählt. Weiterhin wurde von einer Compoundstandzeit von 3,7 Jahren (siehe Kapitel 4.3) und einem Preis von 10,- € / kg Biocompound ausgegangen. Die Stromkosten wurden mit 0,08 €/kWh angesetzt.

Zusätzlich zeigt Tabelle 21, ab welchem Preis der Biocompounds das Verfahren wirtschaftlicher ist, als das konventionelle Belebungsverfahren.

Tabelle 21: Grenzkostenbetrachtung

	Investkosten			Abschreibung		Tilgung zzgl. gemittelte Zins- belastung [€/a]	Betriebskosten		Kosten pro Jahr [€/a]
	Bau [€]	MT [€]	Biocompounds [€]	MT [€/a]	Bau [€/a]		Bio- com- pounds [€/a]	Δ Strom- verbrauch h (Rühr- werk) [€/a]	
Belebungs- verfahren	86.140	10.980	0	1.098	3.446	12.383	0	210	17.137
Biocom- pound- reaktor bei 10,- €/kg	30.240	3.750	43.300	375	1.210	9.854	11.703	0	23.142
Biocom- pound- reaktor bei 6,50 €/kg	30.240	3.750	25.980	375	1.210	7.646	7.022	0	17.114

Aus der Tabelle 21 wird deutlich, dass ein wirtschaftlicher Einsatz des Biocompoundverfahrens unter kommunalen Aspekten mit einem aktuellen Preis der Biocompounds von 10 € / kg_{Träger} nicht möglich ist. Um ein positives Ergebnis zugunsten des Biocompoundreaktors im Vergleich mit einer konventionellen Belebungsanlage zu erzielen muss der Listenpreis der Biocompounds auf ≈ 6,50 € / kg_{Träger} sinken.

Einen großen Schritt in diese Richtung bedeutet die erfolgreiche Entwicklung der Biocompounds auf Basis von Casein bzw. Gelatine. Mit diesen Kombinationen wäre es

entsprechend sinnvoll, die Laborversuche und halbtechnischen Versuche weiter zu führen.

Für die erfolgreich durchgeführte Industrieabwasserreinigung stehen aber als Alternative derzeit nur Strippverfahren zur Verfügung. Diese arbeiten allerdings in diesem Konzentrationsbereich nur sehr ineffizient, sodass hier ein erhebliches Einsatzpotential für die Biocompounds auch bei der derzeitigen Kostenstruktur besteht. Außerdem ist eine Strippung mit einem hohen thermischen Aufwand und Chemikalienverbrauch verknüpft. Dadurch sinkt der Gesamtwirkungsgrad eines Kraftwerkes und somit steigen die Emissionen (z.B. CO₂) pro erzeugter MWh - Strom. Das bedeutet, dass hier der Einsatz des Biocompoundverfahrens nicht nur wirtschaftlich sondern auch ökologisch sehr interessant ist.

5. Zusammenfassung

Der Einsatz des Biocompoundverfahrens ermöglicht eine zeitlich und räumlich simultane Nitrifikation und Denitrifikation sowie die Elimination von Kohlenstoffverbindungen, in einem vollständig belüfteten Wirbelbettreaktor. Die dafür eingesetzten Biofilmträger (Biocompounds) bestehen aus zwei unterschiedlich schnell biologisch abbaubaren Polymeren. Dabei bildet das langsamer abbaubare Biopolymer eine Matrix, in die das leichter abbaubare Biopolymer in Form kleiner Partikel eingebettet ist. Durch die primäre Verwertung der leichter abbaubaren Komponente entsteht ein Sekundärporensystem. In diesem wird eine Diffusionslimitierung der Stofftransportprozesse im Biofilm gezielt zur Ausbildung von unterschiedlichen Milieubedingungen genutzt. Somit ist unabhängig von den Prozessbedingungen im Reaktionsraum eine Ausbildung von aeroben, anoxischen und ggf. anaeroben Zonen im Biofilm möglich. Der Kohlenstoff der Biopolymere gewährleistet eine simultane Denitrifikation in den tieferen anoxischen Schichten bei gleichzeitiger Nitrifikation in den oberen aeroben Biofilmschichten.

Im Rahmen des Projektes wurde die Eignung von Biocompoundreaktoren für die industrielle Abwasserreinigung nachgewiesen. So konnte am Beispiel von Regeneraten aus der Kondensatreinigung von Kraftwerken (hohe NH₄-N Belastung; kaum (keine) Kohlenstoffverbindungen) gezeigt werden, dass durch den Einsatz von Biocompounds diese Wässer auf Direkteinleiterqualität biologisch gereinigt werden können. Nach dem Stand der Technik werden für eine separate Behandlung dieser Kondensate Strippanlagen eingesetzt. Diese sind mit einem hohen thermischen Aufwand und Chemikalienverbrauch verknüpft, wodurch gleichzeitig der Gesamtwirkungsgrad der Kraftwerke sinkt und somit die Gesamtemissionen (z.B. CO₂) erhöht werden.

Ein weiterer Meilenstein des Projektes war die erfolgreiche Überführung des Verfahrens in den halbtechnischen Maßstab. So konnten im Zuge der Optimierung des Belüftungssystems und der Prozessstrategie eine ausreichende Vermischung der Biocompounds im Reaktor sichergestellt werden. Die dafür benötigte Energie (Lufteintrag) konnte durch die Optimierung der Dichte der Biocompounds soweit reduziert werden, dass der Luftpfeintrag in den Reaktor ausschließlich nach dem O₂ - Bedarf der Mikroorganismen gesteuert werden konnte. D.h. der Luftpfeintrag konnte auf das Niveau einer herkömmlichen Belebtschlammanlage reduziert werden. Gleichzeitig wird im Biocompoundreaktor die Umwälzung des Reaktionsraumes durch den Luftpfeintrag sicher gestellt. Bei dem klassischen Belebtschlammverfahren ist für die Denitrifikation die Anordnung von nicht belüfteten Zonen (bzw. Zeiten) erforderlich. Um ein Absetzen des Belebtschlammes zu verhindern müssen in diesen Zonen (Zeitabschnitten) Rührwerke zur Durchmischung eingesetzt werden. Dies hat einen erhöhten Stromverbrauch zu Folge.

Die werkstofftechnischen Untersuchungen erzielten eine (in physikalischen Grenzen) „frei wählbare“ Dichte der Biocompounds mittels Schäumung. So konnten Biocompounds mit Dichten zwischen 0,9 und 1,1 g / cm³ produziert werden. Außerdem konnte nachgewiesen werden, dass auch durch eine „Flügelradform“ der Biocompounds die

erforderliche Verwirbelungsluftmenge reduziert werden kann. Für die energetische Optimierung des Verfahrens wurde die Dichte als wesentlicher Parameter identifiziert und somit geschäumte Biocompounds in der halbtechnischen Anlage eingesetzt.

Im Rahmen der werkstofftechnischen Untersuchungen wurden weiterhin Substituenten für die leicht abbaubare Komponente PHB auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen / Abfallprodukten entwickelt. So konnten ein Gelatineprodukt und zwei Caseinprodukte hergestellt und erfolgreich getestet werden.

Zur Aufklärung der in den Biofilmen der Biocompounds ablaufenden Prozesse wurden sowohl mikrobiologische Methoden als auch Mikroelektrodenteknik, Lichtmikroskopie und Konfokale Laser Scanning Mikroskopie (CLSM) angewendet.

Im Rahmen der mikrobiologischen Untersuchungen konnte sowohl indirekt als auch direkt nachgewiesen werden, dass die Nitrifikanten im Biofilm der Biocompounds angesiedelt waren und nicht in der frei suspendierten Biomasse. Interessanterweise konnten keine *Nitrobacter spp.* im Biofilm identifiziert werden. Daraus musste abgeleitet werden, dass neben *Nitrobacter spp.* auch andere Nitrit - Oxidierer für die Nitratation verantwortlich waren.

Die Untersuchungen mittels konfokaler Laserscanning Mikroskopie (CLSM) wiesen innerhalb der Poren in erster Linie EPS nach. Die für die Produktion dieser Matrix verantwortlichen Bakterien waren vom EPS überdeckt. Diese großen Mengen an extrazellulärem polymerem Material (bzw. Glykokonjugaten) ist auch aus den tieferen Schichten heterotropher Biofilme bekannt und wird oft auf eine Substratlimitierung der Bakterien zurückgeführt. Nicht von EPS überdeckte Bakterien waren vor allem an der Biofilmoberfläche zu finden. Diese unterschiedlichen Strukturen sind als Bestätigung für das Schichtenmodell des Biofilms auf den Biocompounds zu interpretieren.

Mittels Mikroelektrodenteknik konnten O_2 - Konzentrationsprofile in den Biofilmen aufgenommen werden. Somit konnte nachgewiesen werden, dass in den Biofilmen Zonen existieren, in denen kein gelöster Sauerstoff vorhanden ist. Somit konnten auch hier die Modellvorstellungen bestätigt werden.

Es konnte gleichzeitig gezeigt werden, dass die theoretischen Überlegungen zur Prozessoptimierung (verbesserte Ausbildung der anoxischen Zonen durch Reduzierung der O_2 - Konzentration in der flüssigen Phase und Reduzierung des erforderlichen Luft-eintrages) richtig waren. So konnte für den unter kontinuierlichen Versuchsbedingungen ausgebildeten Biofilm ein relevanter Einfluss der Strömungsverhältnisse auf die Eindringtiefe des Sauerstoffes in den Film ermittelt werden.

Die Modellierung des Biocompoundreaktors erfolgte auf der Basis des Activated Sludge Modells (ASM). Die Datenbasis für das Modell bildeten die halbtechnischen Untersuchungen. Im Ergebnis der Modellierung konnten die Kohlenstoffelimination, die Nitrifikation und die submerse Biomasse schon recht gut abgebildet werden. Allerdings mussten die fixierte Biomasse und Denitrifikation noch als Konstante angesetzt werden. Um die Modellierung zu erweitern, sind weitere Versuchsreihen (z.B. Batchexperimente in Kombination mit der Mikroelektrodenteknik bei verschiedensten Sauerstoff- und Nitratkonzentration) durchzuführen.

Im Rahmen einer Wirtschaftlichkeitsberechnung wurde dargestellt, dass das Biocompoundverfahren in Bezug auf die Investitionskosten einen wesentlichen Vorteil gegenüber dem konventionellen Belebungsverfahren besitzt. Ein Gesamtkostenvergleich zeigte, dass die Preise für die Biocompounds unter kommunalen Aspekten von derzeit 10,- €/kg auf unter 6,50 €/kg gesenkt werden müssen. Der Einsatz in der industriellen Abwasserreinigung erscheint jedoch insbesondere für die untersuchten Regenerate aus Kondensatreinigungsanlagen bereits bei der derzeitigen Kostenstruktur als aussichtsreich.

6. Ausblick

Für weiterführende Untersuchungen wäre vor allem eine Testung der neuartigen (modifizierten) Polymere in den Abwasserreinigungsanlagen interessant. Alle im Rahmen dieses Projektes ermittelten werkstofftechnischen Kennwerte lassen für die Kombinationen GEL_{AS}CAPA 4060, CAS₁CAPA 4060 und CAS₂CAPA 3070 eine sehr gute Eignung erwarten. Insbesondere für den Einsatz in der industriellen Abwasserreinigung erscheinen die neuen Materialkombinationen als sehr interessant. Für die Lösung von industriellen Aufgaben zur Abwasserreinigung tritt, wie bereits erwähnt, die technische Lösung vor den reinen Kostenaspekt. Besonders wenn die spezifischen Umsatzraten der Biocompounds noch gegenüber der Materialkombination PHBCAPA gesteigert werden können, bietet das Verfahren eine interessante biologische Alternative zu Strippanlagen.

Auch für die Reinigung von anderen Industrieabwässern mit ausgeprägten Stickstofffrachten stellt das Biocompoundverfahren eine interessante Alternative dar. Die technische Umsetzung als industrielles Reinigungsverfahren muss aber durch weitergehende Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab vorbereitet werden.

Um ein besseres Verständnis der Populationsdynamik in partikelfixierten Biofilmen zu erzielen, sind weitergehende Untersuchungen im Hinblick auf die Identifizierung von Nitrit - Oxidierern erforderlich. Nur so ist eine exaktere Charakterisierung der Biofilme zu erreichen. Ebenso wäre eine weitere Aufklärung der Denitrifikation interessant. Hier könnten vertiefte Untersuchungen sowohl das mikrobiologische Verständnis als auch die Prozessmodellierung weiter voranbringen.

Unter diesen Aspekten sind auch weitergehende Untersuchungen zu den Biofilmstrukturen interessant, die sich in Abhängigkeit von Substrat- und Scherbelastung unterschiedlich auf den Aufwuchskörpern ausbilden. So konnte im Rahmen der Mikroelektrodenmessungen gezeigt werden, dass neben den Prozessbedingungen auch die Biofilmstruktur eine wesentliche Prozessgröße für die Eindringtiefe von Sauerstoff in den Biofilm ist. Wie in den Laboruntersuchungen gezeigt werden konnte, ist durch die Variation der Reaktorbedingungen eine „Umstrukturierung“ des Biofilmes möglich. Hier wäre es interessant, die technischen Umsetzungsmöglichkeiten zu untersuchen.

Die analytischen Möglichkeiten sind in Form CLSM-Analyse gegeben, die neben grundsätzlichen, makroskopischen Parametern wie Biofilmdicke, -dichte und Heterogenität auch Einblicke in die Zusammensetzung der Mikroorganismengemeinschaft liefert. So zeigt Abbildung 47 beispielsweise das Auftreten von Rotatorien a) oder die Ausbildung filamentöser Strukturen b), eventuelle sogar Algen auf Biocompounds. Die Auswirkung der Zusammensetzung solcher Gemeinschaften auf die Performance des Reaktors sind noch unzureichend erforscht.

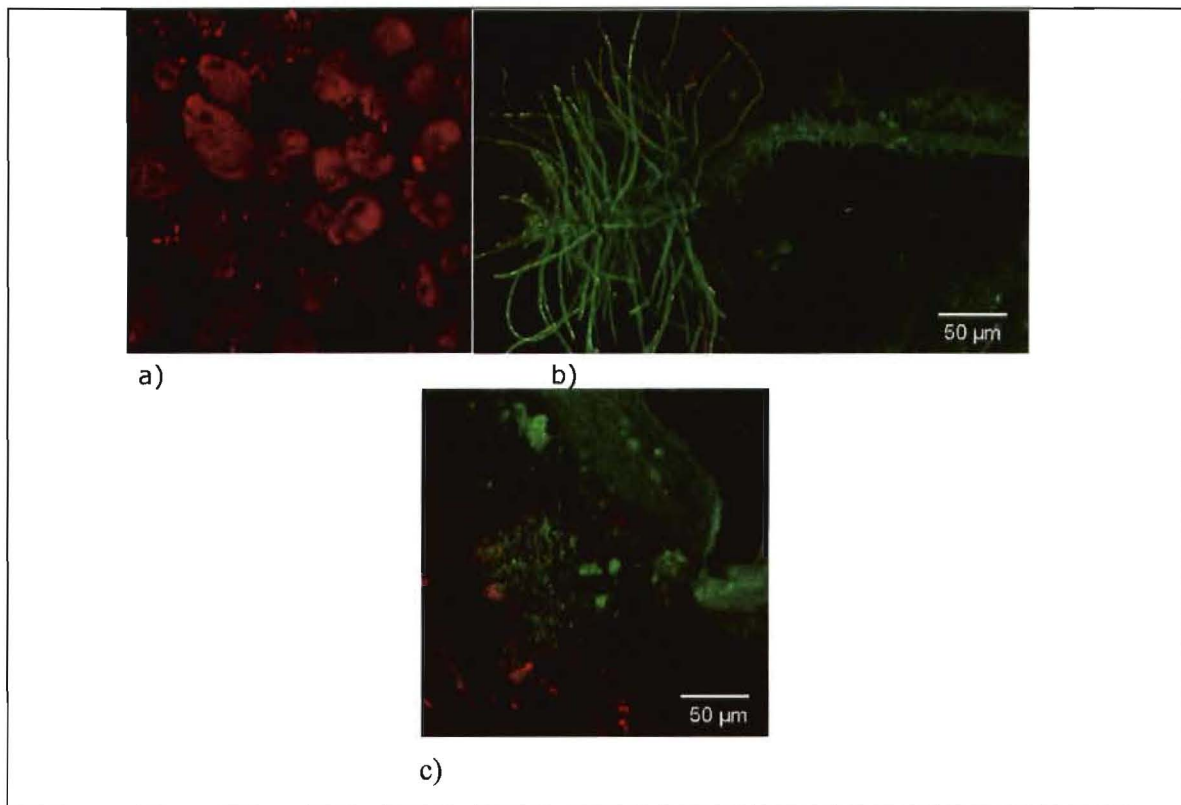


Abbildung 47: CLSM-Aufnahmen (Overlays) von der Aufwuchskörperoberfläche. a) Rotatorien und Bakterien; b) filamentöse Strukturen; c) angeschnittene Kante eines Compounds mit dünnem, gleichmäßigem EPS-Film und lockeren, assoziierten Biofilmclustern (Rot: Bakterien; grün: EPS)

Im Sinne der Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens konnte ein großer Fortschritt durch die Entwicklung der Casein bzw. Gelatinekomponenten erzielt werden. Für weiterführende Untersuchungen wäre es wichtig, Substituenten für die schwerer abbaubare Komponente (PCL) zu entwickeln. Möglicherweise könnten hierfür die Materialeigenschaften von PLA so modifiziert werden, dass es als Substituent für die langsamer abbaubare Komponente eingesetzt werden kann.

7. Quellenverzeichnis

- [1] Hamilton W. A.: „Biofilms: microbial interactions and metabolic activities“, in: Fletcher, M., Gray T. R. G., Jones, J. G. (Hrsg.): „Ecology of microbial environments“, Cambridge University Press, 1987, S. 361 ff.
- [2] Schlegel, H.-G.: „Allgemeine Mikrobiologie“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 7. überarbeitete Auflage, 1992, S. 191 ff.
- [3] Bößmann, M.; Neu, T.; Horn, H.; Hempel, D. C.: „Growth, structure and oxygen penetration in particle supported autotrophic biofilms“, *Wat. Sci. Techn.* 49 (11-12), 2004, S. 371–377.
- [4] van Loosdrecht, M.C.M.; Eikelboom, D.; Gjaltema, A.; Mulder, A.; Tjihuis, L.; Heijnen, J.J.: „Biofilm Structures.“, *Wat. Sci. Tech.* 32 (8), 1995, S. 35-44.
- [5] Beun, J.J.; Hendriks, A.; van Loosdrecht, M.C.M.; Morgenroth, E.; Wilderer, P.A.; and Heijnen, J.J.: „Aerobic granulation in a sequencing batch reactor.“, *Water Res.*, 33, 1999, S. 2283–2290.
- [6] Schwarzenbeck N., Erley R. and Wilderer PA. (2004). Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. *Water Science and Technology*, 49: 21–46.
- [7] Staudt, C.; Horn, H.; Hempel, D.C.; Neu, T. R.: „Volumetric measurements of bacteria and EPS-glycoconjugates in biofilms“, *Biotechnology and Bioengineering*, 88 (5), 2004, S. 585 – 592.
- [8] Hille, A.; Neu, T.R., Hempel, D.C.; Horn, H.: „Oxygen profiles and biomass distribution in biopellets of *Aspergillus niger*.“, *Biotechnology and Bioengineering*, 92(5), 2005, S. 614-623.
- [9] de Beer, D.; Stoodley, P.; Lewandowski, Z.: „Liquid Flow and Mass Transport in Heterogeneous Biofilms.“, *Water Res.* 30, 1996, S. 2761-2765.
- [10] Steinbüchel, A.; Oppermann-Sanio, F. B.: „Mikrobiologisches Praktikum“, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1. Auflage, 2003, S. 88 ff.
- [11] Wanner, O.; Gujer, W.: „A multispecies biofilm model.“, *Biotechnol. Bioeng.* 28, 1986, S. 314-328.
- [12] Horn, H.: „Modellierung von Stoffumsatz und Stofftransport in Biofilmsystemen“, *ibvt-Schriftenreihe*, Hempel D.C. (Hrg.), Bd. 17., FIT-Verlag, Paderborn, 3-932252-5, 2003
- [13] Henze, M.; Gujer, W.; Mino, T.; van Loosdrecht, M.: „Activated Sludge Models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3.“ in: *IWA Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment*, Scientific and Technical Report No 9., London, 2000.