

Bewilligungsempfänger

MaxFlow Membran Filtration GmbH (MMF)

Kooperationspartner

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

Fischtechnik International GmbH (FTIE)

Tierärztliche Hochschule Hannover, Zentrum für Infektionsmedizin, Fachgebiet
Fischkrankheiten (TiHo)

**Entwicklung einer umwelt- und fischgesundheitsfreundlichen
Technologie zur Verringerung der Stickstoff- und
Mikropartikelfracht in Aquakultur-Kreislaufanlagen**

– Phase 1 –

Abschlussbericht

Verfasser: Angela Boley, Dieter Steinhagen, Andreas Abt

Stuttgart, Mai 2012

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt
im Rahmen der Förderinitiative Aquakultur AZ: 28092

Projektlaufzeit

01.09.2010 – 31.07.2012



Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



AZ	28092	Referat	23	Fördersumme	195.481 €
Antragstitel	Förderinitiative Aquakultur: Entwicklung einer umwelt- und fischgesundheitsfreundlichen Technologie zur Verringerung der Stickstoff- und Mikropartikelfracht in Aquakultur-Kreislaufanlagen (Laborphase)				
Stichworte	Aquakultur, Kreislaufanlagen, Wasseraufbereitung, Stickstoffelimination, Membrantechnik				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
12 Monate	01.09.2010	31.07.2012	1		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger	MaxFlow Membran Filtration GmbH (MMF) Magdeburger Str. 16 a 45881 Gelsenkirchen			Tel	
				Fax	
				Projektleitung Steffen Richter	
		Bearbeiter Andreas Abt			
Kooperationspartner	Fischtechnik International Engineering GmbH (FTIE) Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft (ISWA) Zentrum für Infektionsmedizin, Abteilung Fischkrankheiten und Fischhaltung, Stiftung Tierärztliche Hochschule Hannover (TIHO)				

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel des Vorhabens ist die Entwicklung und Realisierung eines einfachen und wirksamen Verfahrens zur Wasseraufbereitung in der Aquakultur mit einem biologischen Hochleistungs-Verfahren zur Denitrifikation. Sie ist hier verknüpft mit einer Membraneinheit zur Entfernung von Feststoffen, in Form von z.B. Bakterien, Parasiten und andere Mikropartikel. Dies führt zur Erhöhung der Biomassenkonzentration im Denitrifikationsreaktor und damit zur Steigerung der Denitrifikationsrate. Die Einführung einer solchen Technologie würde zu einer massiven Einsparung von Wasser und Energie führen und gleichzeitig einer Verbesserung der Fischgesundheit durch das Herausfiltern von Pathogenen aus dem Prozesswasser dienen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Spezielle Trägermaterialien in Form von Polymergranulaten dienen als Aufwuchsmaterial für Bakterien und werden in einem Fließbettreaktor mit nitrathaltigem Wasser beaufschlagt. Durch die Bewegung dieser Träger wird überschüssige Biomasse entfernt und gleichzeitig eine Reinigung der Membranoberfläche erreicht.

Zunächst wird die mechanische Wechselwirkung verschiedener Trägermaterialien mit Membranoberflächen untersucht, um eine mechanische Beschädigung auszuschließen oder zu minimieren. Dann wird die Kombination von Denitrifikation und Membranreinigung im Labor getestet. Hierbei werden neben „klassischen“ Substraten weitere kosten-günstige Alternativen für die Aquakultur erkundet. Gleichzeitig werden die Auswirkungen der Substrate durch Tests mit Fischen (Aquarien) überprüft, um negative Einflüsse des Verfahrens auszuschließen. Die Versuche werden am ISWA durchgeführt. Der Partner MMF unterstützt die Versuche mit Hardware und Know-how. Die TiHo ist für die Untersuchung der Fische verantwortlich.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Untersuchung der Widerstandsfähigkeit der Membranen gegenüber dem einzusetzenden Trägermaterial war zu beobachten, dass einige getestete Polymergranulate Schäden an den Membranen verursachten, selbst solche, die nach Augenschein eine glatte Oberfläche aufwiesen. Als Ergebnis dieser Tests wurden zwei Materialien für die dann folgenden Versuche ausgewählt.

Beim „Proof-of-Principle“ Test wurden gezielt Biofilme auf den Membranen erzeugt. Nach anschließender Reinigung mit den Trägermaterialien stellten sich Permeatfluss und Permeabilität innerhalb weniger Stunden wieder auf dem Niveau vor Aufwachsen des Biofilms ein.

Die Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren waren konzipiert und gebaut als kleine Einheiten mit einem speziell dafür angefertigten kleinen Membranmodul für Aquarien. Nach dem Einsetzen der Fische stiegen die Nitrat-Konzentrationen an, infolge der Sequenz Fütterung, Ausscheidung von Ammonium über die Kiemen und Nitrifikation im Aquarienfilter. Die Dosierung von Ethanol in den Denitrifikationsreaktor wurde kontinuierlich gesteigert und dadurch eine deutliche Abnahme der Nitrat-Konzentrationen erreicht. Aufgrund der Membranfiltration wurde auch die Trübung im Reaktorablauf erheblich vermindert. Dennoch war der Volumenstrom durch die Membran zu gering, um eine signifikante Verminderung der Partikelkonzentration im Becken herbei zu führen. In der nächsten Projekt-Phase (2) ist eine halbtechnische Anlage mit Schlammelimination und größerem Membran-Reaktor geplant. Mit den Erfahrungen aus der Phase 1 wird hier das Verhältnis von Membranfläche zu Reaktorvolumen günstiger ausfallen und damit die Wirksamkeit des Reaktors verbessert.

Aufgrund der Online- und Labormessungen ließen sich interessante Beobachtungen zu Tagesganglinien im Aquarium machen. Es wird deutlich wie sich die (tägliche) Fütterung z.B. auf pH, Trübung, Sauerstoff-, pH und Ammonium-Konzentrationen auswirkt. Auch wurde eine Methode zur Messung des Stressparameters Cortisol und der Analyse der Mikroflora des Wassers und der Kiemen entwickelt und steht nun für die weiteren Phasen zur Verfügung.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Bisher wurden noch keine Ergebnisse dieses Projektes veröffentlicht. Es ist jedoch in nächster Zeit geplant.

Fazit

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Projektidee technisch umsetzbar ist und sehr vielversprechende Ansätze bietet. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, dass die Projektidee technisch umsetzbar ist und sehr vielversprechende Ansätze bietet. Bei den Fischen waren keine Verhaltensänderungen, die auf eine Beeinträchtigung hindeuten, festzustellen. Die umfangreichen Analysendaten, Beobachtungen und Messtechnik stehen für die Umsetzung in den beiden weiteren Projektphasen zur Verfügung.

Inhalt

1	Zusammenfassung	9
2	Einleitung und Stand der Technik.....	10
3	Projektverlauf.....	14
4	Material und Methoden	15
4.1	Labor-Membranreaktor für Abrasionstests (MMF).....	15
4.1.1	Bau und Konstruktion Membranmodul für Abrasionstests (MMF)	15
4.1.2	Versuchsdurchführung mit einem Membranreaktor für Abrasionstests (ISWA)	16
4.1.3	Versuche zum „Proof-of-Principle“ (Labor-Membranreaktor) (ISWA)	18
4.2	Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren (Membran-Deni-Reaktor) für den Funktionstest mit Fischen (Laborversuche mit Substraten in Aquarien).....	21
4.2.1	Bau und Konstruktion Membran-Deni-Reaktor (MMF)	21
4.2.2	Planung und Aufbau des Gesamtsystems (ISWA)	22
4.2.3	Messdatenerfassung (ISWA)	25
4.2.4	Steuerung der Versuchsanlagen (ISWA)	28
4.2.5	Intensive Membranreinigung	29
4.2.6	Fische und Futter	30
4.2.7	Berechnungen	32
4.3	Bestimmung chemischer und physikalisch-chemischer Parameter im Labor (ISWA).....	32
4.3.1	Küvettentests	32
4.3.2	DOC Bestimmung	32
4.3.3	Bestimmung abfiltrierbare Stoffe	33
4.3.4	Säurekapazität ($K_{S4,3}$), Säurekapazität ($K_{S8,2}$), Gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff (C_T)	33
4.3.5	Bestimmung von pH, O_2 , Temperatur und elektrische Leitfähigkeit	33
5	Ergebnisse und Diskussion	34
5.1	Abrasionstest Labor-Membranreaktor (ISWA).....	34
5.2	„Proof-of-Principle“ (Labor-Membranreaktor) (ISWA).....	36
5.2.1	Ziele	36
5.2.2	Versuch 1	37
5.2.3	Versuch 2	39
5.2.4	Versuch 3	40
5.2.5	Versuch 4	40
5.3	Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren (Membran-Deni-Reaktor) für den Funktionstest mit Fischen (Laborversuche mit Substraten in Aquarien).....	42
5.3.1	Vorversuche ohne Fische	42
5.3.2	Versuche mit Fischen	43
5.4	Entwicklung von Methoden zur Beurteilung Fische und Wasser (TiHo)	51
5.4.1	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cortisol	51
5.4.2	Analyse der Mikroflora im Prozesswasser und auf der Haut von Fischen	52
5.4.3	Analyse der Kiemenhistologie sowie klinisch-chemischer Blutparameter bei Fischen.	53
6	Fazit.....	55
6.1	Vergleich der Ergebnisse mit den ursprünglichen Zielen	55
6.2	Weiterführende Fragestellungen	55
6.3	Möglichkeiten der Umsetzung oder Anwendung	55
7	Literatur, Software	56

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Vereinfachtes Schema einer modernen Aquakultur-Kreislaufanlage	10
Abb. 2: Einzelplatte	16
Abb. 3: Ansicht der anschlussfertigen Filtrationseinheit.....	16
Abb. 4: Membranmodul von unten sowie Detailansicht Belüfterrohr.....	16
Abb. 5: Membranmodul Aufsicht. "Blaue Leitung" = Permeatleitung	17
Abb. 6: Li: Membranmodul im Reaktor mit Leitungswasser, re: während Abrasionstest mit Permeatpumpe (re unten) u. Material APG.....	17
Abb. 7: Trägermaterialien für Abrasionstest (Größen über Lineal / Meterstab erkennbar). „Fischtechnik Spezialgranulat“ = „FTIE“-Granulat	18
Abb. 8: Umbau des Membranreaktors für „Proof-of-Principle“ Versuche (Sensoren: p = Druckmessung, F = Durchflussmessung)	19
Abb. 9: Blasenfalle (s. Pfeil)	19
Abb. 10: Berechnung des TMP (pa = äußerer Luftdruck)	20
Abb. 11: Erster Entwurf Reaktors (li) u. endgültiger Entwurf (re)	21
Abb. 12: Probearbeit der Einzelplatten (li). Eingebautes Modul (mi), Fertiger Membran-Deni-Reaktor noch ohne Deckel (re)	22
Abb. 13: Fließschema der Referenzanlage, Anlage 2.....	23
Abb. 14: Fließschema der Membran-Deni-Aquarien Systeme, Anlagen 1 und 3.....	23
Abb. 15: Fließschema Dosiereinheit, Anl. 1 u. 3	24
Abb. 16: Messwerterfassung mit Software "MULTIMESS (reale Daten). Oben: Datentabelle, darunter Diag. 1...3 (v. oben n. unten): Diag.1: Sauerstoff-Konz. System 1, 2, 3, Diag.2: Nitrat-Konz. System 1, 3, Diag.3: Trübung System 1, 2, 3.....	28
Abb. 17: Becken 1 (AQ 1) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz), Li v. Becken: Membran-Deni-Reaktor, unten: Permeat u. Messpumpe.....	30
Abb. 18: Becken 2, Referenz (AQ 2) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz)	31
Abb. 19: Becken 3 (AQ 3) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz), Re v. Becken: Membran-Deni-Reaktor, li: Nitrifikationsreaktor.....	31
Abb. 20: Ausschnitt aus Futtermittelpackung Milkivit F-1P B40 (2,5 mm).....	32
Abb. 21: Schäden an Membranen, hier nach Abrasionstest durch Elastollan 1180A - (Stereolupe).....	34
Abb. 22: Probleme mit Polyurethan-Schaumstoffwürfeln an Membranen Li: POLINAZELL PPI 30, u. Mi: POLINAZELL PPI 30 zwischen zwei Membranplatten verkeilt, Re: POLINAZELL PPI 45. Rote Pfeile: Ansammlungen von Schaumstoffwürfeln.....	35
Abb. 23: Versuch Erzeugung von Biofilm. Li: Start, Re: n. 8 d ohne Granulatrezirkulation....	37
Abb. 24: Versuch mit Biofilm 5 min n. Start der Granulatrezirkulation: grau-braune Fläche: Biofilm; weiße Stellen: gereinigte Membran	38
Abb. 25: Vergleich 5 min (Li), 16 min (Mi) und 24 h (Re) n. Start der Granulat-Rezirkulation. grau-braune Fläche: Biofilm; weiße Stellen: gereinigte Membran.....	38
Abb. 26: Permeatfluss u. Permeabilität n. Zugabe v. Ethanol bis Start Granulatrezirkulation.	38
Abb. 27: Permeatfluss u. Permeabilität. Ausschnitt aus Abb. 26 n. Start der Granulat-Rezirkulation.....	39
Abb. 28: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Granulat-Rezirkulationspumpe durch Biofilmbildung. Bei Start und am Versuchs-Ende war die Rezirkulationspumpe dauernd in Betrieb	39
Abb. 29: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Granulat-Rezirkulationspumpe durch Biofilmbildung. Start u. Ende: Rezirkulationspumpe 5 min "ein" u. 25 min "aus". Mittl. Zeitraum: Rezirkulationspumpe aus	40
Abb. 30: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Luftzufuhr. Start u. Ende: Luft 5 min an u. 25 min aus. Weiteres s. Diag.	41
Abb. 31: Einfahren der Aquarien u. Nitrifikationsreaktoren durch Zugabe von NH ₄ Cl, Temperatur 19...21 °C. "Be1", "Be2", "Be3" steht für Becken 1, 2, 3	42
Abb. 32: Einfahren der Denitrifikationsreaktoren in den Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Dos Eth = Dosierung 5 % Ethanol, MW = Mittelwerte der Online-Messwerte, An = Analytik. Temperatur 19...21 °C.....	43

Abb. 33: Vergleich der Nitrat-Konz. und Eth-Dosierung in Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Dos Eth = Dosierung 5 % Eth (Massenant.), MW = Mittelwerte Online-Messwerte, An = Analytik. Pfeile deuten Teilwasserwechsel an (Be2 u. Be3).....	44
Abb. 34: Vergleich der Nitrit-Konz. in den Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Labor-Analytik.	44
Abb. 35: System 3 - nach 7,5....9,5 d Betriebsdauer. Vergleich v. O ₂ - u. NO ₃ ⁻ -N, Trübung u. pH der Original-Online-Werte (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Gestrich. Linien: Umschaltung DN-AQ, Pfeile: Zeitp. Fütterung	45
Abb. 36: System 3, n. 24....26 d Betriebsdauer. Dosierung v. Eth 1,9 g/d Vergleich v. Sauerstoff- u. Nitrat-Konz., Trübung u. pH-Wert der Original-Online-Werte (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Gestrich. Linien: Umschaltung DN-AQ, Pfeile: Zeitpunkte der Fütterung	47
Abb. 37: Trübungsmesswerte (2 h Mittelwerte) aller 3 Systeme (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Pfeile: Reinigung Trübungssensor	48
Abb. 38: Tagesganglinie, (Beispiel) Be 1, 2, 3. Fütterung: 45 min nach Start.....	50
Abb. 39: Ammoniumkonz. als Funktion des pH-Wertes (jeweils vor Fütterung)	50
Abb. 40: Nitritkonz. als Funktion des pH-Wertes (jeweils vor Fütterung)	51
Abb. 41: Differentielle Gradienten-Gelelektrophorese (DGGE) von Hautproben unterschiedlicher Karpfen-Individuen. Amplifikate des 16S rRNA codierenden Gens von mit Haut von Karpfen assoziierten Bakterien wurden in einem Polyacryl-Amid-Gel mit einem Harnstoff-Gradienten von 40 - 60 % aufgetrennt. Amplifikate aus unterschiedlichen Bakteriengruppen sind als Banden an unterschiedlicher Position sichtbar. Mit dieser Methode lässt sich die Bakteriengemeinschaft verschiedener Proben anhand des erzielten Bandenmusters vergleichen.....	53
Abb. 42: Kiemengewebe von Karpfen. Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Hämatoxylin und Eosin gefärbten Gewebeschnittes, der die intakte Gewebestruktur zeigt (links: Übersicht: 50X Vergr., rechts: 500 x Vergr.).....	54

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Technische Daten Membran-Deni-Reaktoren 1 und 3 (MDR 1, MDR 3).....	22
Tab. 2: Volumina Gesamtsystem 1 und 3.....	24
Tab. 3: Messgeräte für die Online-Messung.....	25
Tab. 4: Übersicht über die Sensoren, System 1 (BCN)	26
Tab. 5: Übersicht über die Sensoren, System 2 (Referenz)	26
Tab. 6: Übersicht über die Sensoren, System 3 (APG)	27
Tab. 7: Geschaltete Geräte System 1 + 3 (CSI7002 an COM1)	29
Tab. 8: Regelung System 1 und 3:	29
Tab. 9: Eingesetzte Zahl und Masse der Fische.....	30
Tab. 10 Analysenwerte mit Küvettentests / Schnelltests (Hersteller: Hach-Lange) ..	32
Tab. 11: Ergebnisse des Abrasionstests	36
Tab. 12: Betriebsdaten Membran-Deni-Reaktor 3 (7,5 bis 9,5 d)	46
Tab. 13: Betriebsdaten Membran-Deni-Reaktor 3 (24 bis 26 d)	47
Tab. 14: Auswertung der Analysendaten zur Leistungsfähigkeit der Membran-Deni-Reaktoren bezogen auf das Referenzbecken.....	49
Tab. 15: Substratverbrauch der Membran-Deni-Reaktoren (aus Analysendaten)	49

Abkürzungen und Definitionen

A	Membranfläche
AQ	Aquarienwasser
Abriebfestigk.	Kurzform für Abriebfestigkeit
AFS	Abfiltrierbare Stoffe in mg/L
APG	Aquaporous Gel
BCN	Bio Contact-N (P-44T)
BSB5	Biochemischer Sauerstoffbedarf n. 5 d
cT	gesamter, anorganisch gebundene Kohlenstoff in mmol/L
Denireaktor	Kurzform für Denitrifikationsreaktor
Diag	Kurzform für Diagramm
DN	Ablauf Membran-Deni-Reaktor
Eth	Kurzform für Ethanol
FNU	Formazine Nephelometric Units; Formazin-Nephelometrieinheiten; Formazin Lösung als Kalibrierlösung für Trübungsmessung
J	Permeatfluss, Flux“ in L/(m ² ·h)
Konz.	Kurzform für Konzentration
Li, li	Links
Lp	Membran-Permeabilität in L/(m ² ·h·bar)
Lsg	Lösung
Massenant.	Kurzform für Massenanteil
MDR	Membran-Deni-Reaktor
Mi, mi	Mitte
Mitt.	Mitteilung
MW	Mittelwert, Mittelwerte
pa, pb	Druckmesswerte Sensoren in mbar
PP	Polypropylen
ppi	Pores per inch
Re, re	Rechts
s.	siehe
TMP	Transmembrandruck: Druckdifferenz zwischen Innen- und Außenseite der Membran
Trägermat. Oberfl.	Kurzform für Trägermaterial Oberfläche
u.	und
v.	von, vom
V(AQ)	Max. Wasservolumen Aquarium (1, 2, 3) in L
V(DN)	Max. Wasservolumen MDR (1, 3) in L
V(NF)	Wasservolumen Nitrifikationsreaktor (1, 2, 3) in L
V(Ges)	Max. Wasservolumen Gesamt (1, 2, 3) in L
\dot{V}	Permeatvolumenstrom in L/h
...vol., Vol.	Volumen
Zeitp.	Zeitpunkt

1 ZUSAMMENFASSUNG

Zur Intensivierung der Wasser-Kreislaufführung in der Aquakultur ist eine Verbesserung der Wasseraufbereitung erforderlich, denn die Wasserqualität ist für Gesundheit und Wohlbefinden der Fische von entscheidender Bedeutung. Mit einem durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt geförderten und von den Partnern MMF, FTIE, TiHo und ISWA durchgeführten Projekt (AZ 28092) wird ein biologisches Hochleistungsverfahren zur Nitratelimination, kombiniert mit einer Membrantechnologie erkundet. Die Einführung einer solchen Technologie würde zu einer massiven Einsparung von Wasser und Energie führen.

Die Reinigung der Membranen zur Unterbindung des Biofouling erfolgt hier mit Kunststoffkörpern, die im Wasserstrom bewegt werden. Dazu wurde zunächst die Widerstandsfähigkeit der Membranen gegenüber dem einzusetzenden Trägermaterial untersucht. Die Bewegung der Trägermaterialien erfolgte hier mit einer grobblasigen Belüftung, die starke lokale Beschleunigungen der Trägermaterialien in Interaktion mit den Membranplatten bewirkten („Worst-Case“-Szenarium). Es zeigte sich, dass einige getestete Polymergranulate Schäden an den Membranen verursachten, selbst solche, die nach Augenschein eine glatte Oberfläche aufwiesen. Als Ergebnis dieser Tests wurden zwei Materialien für die folgenden Versuche ausgewählt.

Beim „Proof-of-Principle“ Test wurden gezielt Biofilme auf den Membranen erzeugt. Nach anschließender Reinigung mit den Trägermaterialien (ohne Belüftung, nur Wasserströmung) stellten sich Permeatfluss und Permeabilität innerhalb weniger Stunden wieder auf dem Niveau vor Aufwachsen des Biofilms ein.

Die Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren wurden als kleine Einheit mit einem speziell dafür angefertigten kleinen Membranmodul für Aquarien konzipiert und gebaut. Die Reinigung der Membran erfolgte mit Trägermaterialien (auch hier nur Wasserströmung). Nach dem Einsetzen der Fische stiegen die Nitrat-Konzentrationen an, infolge der Sequenz Fütterung, Ausscheidung von Ammonium über die Kiemen und Nitrifikation im Aquarienfilter. Die Dosierung von Ethanol in den Denitrifikationsreaktor wurde nach und nach gesteigert und dadurch eine deutliche Abnahme der Nitrat-Konzentrationen erreicht. Aufgrund der Membranfiltration wurde die Trübung im Reaktorablauf erheblich gesenkt. Dennoch war der Volumenstrom durch die Membran zu gering, um eine Verminderung der Partikel-Konzentrationen im Becken herbei zu führen. In der nächsten Projekt-Phase (2) (halbtechnische Anlage) wird das Verhältnis von Membranfläche zu Reaktorvolumen günstiger ausfallen und damit die Wirksamkeit des Reaktors optimiert werden.

Aufgrund der Online-Messungen ließen sich auch interessante Beobachtungen zu Tagesganglinien im Aquarium machen. Hierbei sieht man den Einfluss der (täglichen) Fütterung z.B. auf pH, Trübung, Sauerstoff-, und Ammonium-Konzentrationen.

Die Ergebnisse der bisherigen Versuche zeigen, dass die Projektidee technisch umsetzbar ist und sehr vielversprechende Ansätze bietet. Bei den Fischen waren keine Verhaltensänderungen, die auf eine Beeinträchtigung hinweisen, festzustellen. Die umfangreichen Analysendaten, Beobachtungen und Messtechnik stehen für die Umsetzung in den beiden weiteren Phasen zur Verfügung. Aufgrund der Verzögerungen in Phase 1 dauern die Versuche derzeit noch an und sollen bis zu Beginn der Phase 2 fortgesetzt werden. Eine Methode zur Messung des Stressparameters Cortisol im Wasser und der Analyse der Mikroflora des Wassers und der Kiemen wurde entwickelt und steht nun für die

weiteren Phasen zur Verfügung. In dieser Phase wurden dem Anlagenwasser Proben zur Cortisolbestimmung nach dem Einsetzen der Fische und bei unterschiedlichen Nitratspiegeln entnommen. Diese Proben werden gegenwärtig analysiert.

2 EINLEITUNG UND STAND DER TECHNIK

Aufgrund von Gewässerverschmutzung und Überfischung der Weltmeere gehen die natürlichen Fischbestände seit Jahrzehnten zurück. Auch sind Wildfische oft mit Schadstoffen kontaminiert. Deshalb steigt kontinuierlich die Produktion an Fischen, Weichtieren, und Krebsen aus Aquakultur. Bei Süßwasserfischen liegt ihr Anteil inzwischen weltweit bei ca. 75 % (FAO, 2010).

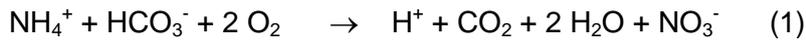
Der Einsatz von Kreislaufanlagen ist vorteilhaft, wenn geeignetes Frischwasser nicht in ausreichender Menge zur Verfügung steht, Wasser- und Abwasserbehandlungs- und Abgabekosten hoch sind, oder in der Nähe von Naturschutzgebieten. Die Anforderungen an die Qualität des Ablaufwassers aus einer Fischproduktionsanlage werden sich noch weiter verschärfen. Aquakultur-Kreislaufanlagen haben im Vergleich zu konventionellen Durchlaufanlagen (z.B. Forellenzucht) einen relativ niedrigen Wasserbedarf (Kreislaufanlage: 0,5 m³/kg Fisch, prod. im Gegensatz zu einer Durchlaufanlage, Intensitätsstufe 1 mit 200 bis 400 m³/kg prod. Fisch, LAWA 2003). Um eine möglichst intensive Nutzung des eingesetzten Frischwassers zu ermöglichen, ist allerdings eine umfangreiche Wasseraufbereitung erforderlich.

Zu den wichtigsten Bestandteilen einer modernen Kreislaufanlage gehören: Kohlenstoffabbau und Nitrifikation, Schlamm- und Partikelentnahme, Rieselfilter zur Nachreinigung und als Strippkolonnen für CO₂, Desinfektion, Anreicherung mit Sauerstoff und die Temperierung des Wassers (s. Abb. 1). Eine weitere Verminderung des Wasserbedarfs ist nur über eine Nitratelimination zu erreichen. Mit einer (biologischen) Denitrifikationsstufe kann der Wasserbedarf einer Kreislaufanlage von 150 L/kg auf ca. 40 L/kg produzierten Fisch gesenkt werden (FAO Fisheries Report, 2001).



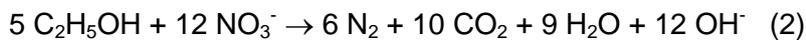
Abb. 1: Vereinfachtes Schema einer modernen Aquakultur-Kreislaufanlage

Ein Bedarf an Frischwasser entsteht u.a. dadurch, dass bei dem biologischen Prozess der Nitrifikation in der Wasseraufbereitung der Kreislaufanlage die Nitratkonzentration erhöht und gleichzeitig der pH-Wert gesenkt wird (s. Gl. 1).



Um die entstandenen Nitratkonzentrationen zu senken und den pH-Wert konstant zu halten kann entweder ein Teil des Wassers ausgetauscht, oder ein Denitrifikationsreaktor eingesetzt werden. Der pH-Wert lässt sich unter Chemikalien-Einsatz, z.B. CaCO_3 oder NaHCO_3 weitgehend konstant halten.

Die heterotrophe Denitrifikation ist ein biologischer Prozess der Reduktion von Nitrat in der Reaktionsfolge $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$, der bei Sauerstoffmangel durch Bakterienenzyme katalysiert wird. Als Elektronendonatoren können verschiedene organische Kohlenstoffverbindungen dienen, z.B. Ethanol (s. Gl. 2, vereinfacht ohne Berücksichtigung der Biomassenproduktion).



Ohne Denitrifikationseinheit müssen ca. 10 % bis 20 % des Kreislaufwasservolumens je Tag durch Frischwasser ersetzt werden. Dies führt neben dem Wasserbedarf zu hohem Energieaufwand, denn das Frischwasser muss vor der Einspeisung in die Anlage auf eine Betriebstemperatur von ca. 24 °C erwärmt werden.

Die Wasseraufbereitung für Aquakulturanlagen ist mit Blick auf die optimale Wasserqualität für Fischgesundheit und Wohlbefinden der Fische von entscheidender Bedeutung. Suboptimale Bedingungen können Gewebereaktionen der Kiemen mit der Folge von Hypoxie, Hyperkapnie und erhöhtem Ammoniakspiegel im Blut induzieren und Wachstum und die Qualität der Fische beeinträchtigen. Außerdem werden Stressreaktionen und Ausbrüche von Infektionserkrankungen begünstigt. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der Produktivität, Lebensmittelqualität und der ökologischen Akzeptanz von Fischzuchten und behindert die weitere Entwicklung der Aquakultur (Verschure et al. 2000, Rana, 1997).

Der Einsatz von Desinfektionsmitteln oder Arzneimitteln führte in einigen Ländern zu einer Besorgnis erregenden Steigerung der Resistenz von fischpathogenen Bakterien gegenüber Antibiotika (Alcaide et al. 2005, Hoa et al. 2008). Außerdem wächst in der Öffentlichkeit die Besorgnis über den Einsatz hoch wirksamer medikamentöser Substanzen, die damit nicht nur in die menschliche Nahrung, sondern auch aus solchen Anlagen in die Gewässer gelangen. Die WHO erklärte deshalb die Krankheitsvorbeugung an Stelle der Therapie zum Ziel für ein zeitgemäßes Gesundheitsmanagement in Aquakulturanlagen, nicht zuletzt, um dort den Verbrauch von Arzneimitteln einzuschränken (WHO, 2002).

Im Konzept eines vorbeugenden ökologischen Gesundheitsmanagements spielt die Wasserqualität und -aufbereitung eine herausragend wichtige Rolle. Stress-Faktoren für Fische wie schwankende pH-Werte und auch hohe Nitrit-Konzentrationen führen zu Reizungen des empfindlichen Kiemenepithels, zu vermehrter Schleimabsonderung mit Folge einer erschwerten Sauerstoffversorgung der Fische und einer Behinderung der Ausscheidung von Kohlendioxid und Ammoniak. Sehr hohe Nitratkonzentrationen erhöhen bei Fischen das Risiko von Infektionen mit fakultativ pathogenen Mikroorganismen. Eine Stabilisierung des pH-Wertes, sowie eine verlässliche Absenkung der Nitrit- und Nitratkonzentrationen lässt aus der Sicht des Gesundheitsmanagements eine wesentliche Verbesserung der Lebensbedingungen der Fische und somit eine verminderte Krankheitsanfälligkeit erwarten.

In der Aquakultur werden diese Möglichkeiten jedoch bisher nur sehr zurückhaltend eingesetzt. Zum einen wird Essigsäure, Methanol oder Ethanol als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation verwendet (z.B. Menasveta et al., 2001, Van Rijn et al., 2006), zum anderen wird eine anaerobe Vergärung des in der Fischproduktion anfallenden Schlammes vorgeschaltet, deren Abbauprodukte (meist ein Gemisch aus organischen Säuren und anderen Substanzen) dann als Substrat für die Denitrifikation verwendet werden (Aboutboul et al., 1995). Auch sogenannte „single-sludge“ Verfahren, die in etwa einer vorgeschalteten Denitrifikation bei der klassischen Abwasserbehandlung entsprechen, werden eingesetzt. Hierbei wird organischer Schlamm aus Futterresten und Faeces als C-Quelle verwendet (Klas, 2006).

Obwohl die beiden letztgenannten Verfahren den Vorteil bieten, ein kostenloses Substrat zu verwenden, sind sie in der praktischen Anwendung nur schwer zu handhaben und führen zu hohem technischen Aufwand, um möglichen negativen Auswirkungen auf die Fische (z.B. durch hohe Schwefelwasserstoff Konzentrationen) zu begegnen. Aufgrund der genannten Probleme und der nicht unerheblichen Investitionskosten wird die Stickstoffelimination in der Fischproduktion nur zögerlich umgesetzt.

In dem Projekt „Einsatz von neuen biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Verringerung der Nitratbelastung in der Fischproduktion“ (DBU-Projekt Az 13750) wurde eine Einfachtechnologie für die Denitrifikation in Kreislaufanlagen zur Fischproduktion entwickelt. Dabei wurde Polycaprolacton (PCL) als wasserunlösliches und nur biologisch abbaubares Polymer als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation und gleichzeitig als Aufwuchsfläche für die Mikroorganismen genutzt. Damit werden Dosierregelungen überflüssig und die biologische Nitratelimination wird für Betreiber in der Praxis interessant, die den hohen Aufwand (Technik und Personaleinsatz) beim Betrieb einer konventionellen Denitrifikationsanlage scheuen. (Boley et al., 2000, 2001, 2002, 2005). Bei diesen Versuchen wurde ein Fließbettverfahren eingesetzt. Wir konnten beobachten, dass die Wände dieser Reaktoren immer ohne sichtbaren Biofilmbewuchs blieben. Dies führte zur Überlegung, Granulate im Fließbett auch für eine Membranreinigung einzusetzen und damit zur Leitidee des beantragten Projekts.

Ein weiterer Stressfaktor für Fische bei Kreislaufanlagen ist die Anreicherung suspendierter Mikropartikel (Durchmesser < 20 µm), die sich nicht durch Sedimentation oder Mikrosieb-einsatz entfernen lassen. Aus diesem Grund ist hier der Einsatz einer Membrantechnologie von besonderem Interesse. Die Ergebnisse eines von der DBU geförderten Projekts der Firma Busse (Az 18579: „Entwicklung und Erprobung einer Versuchsanlage in zwei Phasen zur Biomembranfiltration in Kreislaufanlagen“) haben den Nutzen von Membranen in der Fischzucht aufgezeigt. Bei diesem Projekt wurde das ursprünglich für die Abwassertechnik eingeführte „Membranbelevungsverfahren“ angewendet, mit konventioneller Entfernung der Foulingsschicht auf den Membranen durch Begasung mit Luft. Viadero & Noblet (2002) konnten mit einer 50 nm Hohlfaser-Membran eine 94 %ige Feststoff-Minderung und eine Verringerung des BSB₅ um 76 % erreichen. Ein Verfahren der kontinuierlichen Reinigung von Polymermembranen mit verschiedenen Polymergranulaten unter Lufteintrag wurde von Krause et al. (2008 a, b) im Labormaßstab getestet. Die Widerstandsfähigkeit des Membranmaterials war zwar nicht optimal gewährleistet, da einige Kratzer in der Oberfläche zu beobachten waren, die aber nicht zu einem Integritätsverlust führten. Zu diesem Thema wurde in 2009 auch ein Projekt der DBU (Microdyn-Nadir GmbH, 2009) begonnen.

Ähnliche Versuche mit Laboranlagen wurden mit Polyurethan-Schaumstoffstückchen durchgeführt. Sie eignen sich gut für die kontinuierliche Reinigung von Membranen unter gleichzeitiger Nutzung als Aufwuchsfläche für Biofilme (Jun et al., 2003, Ngo, H. et al., 2008). Auch hier wurden die Turbulenz und damit die Reinigungswirkung mit einer Luft-Begasung erhöht.

Da bei einem Verfahren, das Denitrifikation mit einer Membranreinigung verbindet, ein Luft-eintrag unerwünscht ist, sind alternative Verfahren zur Reinigung der Membranen gefordert. Eine Anwendung von getauchten keramischen Membranen bei der anaeroben Abwasserreinigung wurde von Borchmann & Rosenwinkel (2008) beschrieben. Zur Turbulenzerzeugung und Reinigung der Membranen wurde hier Biogas eingesetzt. Auch Versuche zur Reinigung durch abrasiv wirkende Kunststoffkörper wurden durchgeführt.

Diese Beispiele zeigen: der Bedarf an Alternativen zur Luft-Begasung zur Reinigung von Membranen ist groß. Dies gilt insbesondere für anaerobe und anoxische, aber auch für aerobe Verfahren, da die Belüftung energieaufwändig ist. Die Membranfiltrationstechnik wird heute zunehmend eingesetzt und könnte zukünftig als Ergänzung zur herkömmlichen Mikrosiebung in Aquakultur-Betrieben verwendet werden. Daher ist es von Vorteil eine raum- und kostensparende Kombination von Denitrifikation und Membranreinigung zu entwickeln.

Ziel des Vorhabens ist, die Wasseraufbereitung in der Aquakultur durch Verringerung der Stickstoff- und Mikropartikelfracht zu verbessern. Dazu wird ein biologisches Hochleistungs-System zur Reduktion von Nitrat mit einer Membraneinheit zur Entfernung von Biomasse, aber auch von Pilzen, Bakterien und Parasiten (z.B. Kiemen- und Hautsaugwürmer) verknüpft. Mit dieser Prozessführung lassen sich Nitrat- und Mikropartikel-Konzentrationen im Fischproduktions-Kreislauf niedrig halten. Zur Minderung des Biofouling, und dem damit verbundenen Rückgang der Volumenströme, werden zur Membranreinigung durch einen Wasserstrom bewegte Kunststoffkörper eingesetzt.

In der ersten Phase des Projektes wurde die Konzeption der zentralen Projektidee mit verschiedenen Trägermaterialien geprüft. Ein wichtiger Punkt ist dabei die Widerstandsfähigkeit der Membran gegenüber verschiedenen Granulaten bzw. Schaumstoffen. Mit Untersuchungen mit einem speziell dafür konstruierten Reaktor soll die Leistungsfähigkeit bezüglich Denitrifikation (Denitrifikationsrate) und Filtration (Permeatfluss, Transmembrandruck) in einem Aquarium mit Fischen ermittelt werden. Mit umfangreichen Analysen wird die Wasserqualität (z.B. Ammonium, Nitrit, CSB, DOC) überwacht. Für die folgenden praxisorientierten Phasen sollen Methoden für die Untersuchung von Reaktionen von Fischen auf die Milieubedingungen, Fischen und Bakterien entwickelt werden. Hier sind besonders die von den Fischen in das Wasser abgegebenen Stresshormone (Cortisol) zu erwähnen.

Um die Rolle der in diesem Vorhaben neu entwickelten Filtersysteme auf die heterotrophe Mikroflora als mögliche Quelle für Infektionserreger mit zu erfassen, soll die Interaktion der Mikroflora im Prozesswasser mit der adhärennten Mikroflora auf der Haut von Fischen untersucht werden.

3 PROJEKTVERLAUF

Aufgrund erheblicher administrativer Verzögerungen beim Abschluss des Kooperationsvertrages konnten die Arbeiten an der Universität Stuttgart erst ab Januar 2011 begonnen werden.

Bei der ersten Projektbesprechung entschied das Konsortium, dass zunächst Versuche zur Ermittlung der Abriebfestigkeit von Membranen durchgeführt werden müssen, um deren Integrität sicher zu stellen (Abrasionstest). Diese Entscheidung ist im Nachhinein als sehr richtig zu bewerten, denn bei den Versuchen stellte sich heraus, dass tatsächlich große Unterschiede zwischen den getesteten Granulaten bestehen, und dass manche Materialien nicht für den vorgesehenen Zweck geeignet sind. Deshalb wurden die im Antrag vorgesehenen Versuche zunächst zurück gestellt.

Eine weitere Verzögerung ergab sich durch Ausfall des Partners Fischtechnik (FTIE), der wegen finanzieller Schwierigkeiten die Produktion des Funktionsmoduls nicht übernehmen konnte. Die Aufgaben dieses Partners (Bau der Versuchsanlagen für Aquarienversuche) konnte durch MMF übernommen werden. Allerdings musste die Konstruktion von Grund auf überarbeitet werden, damit die Reaktoren mitsamt Membranmodul von der Firma MMF in Eigenfertigung hergestellt werden konnten.

Aus diesem Grund wurde die zur Verfügung stehende Versuchsanlage für die Abrasionstests erweitert und diente damit zum erfolgreichen Nachweis des Wirkprinzips ("Proof-of-Principle"), nämlich der Reinigung der Membrane durch bewegte Kunststoffkörper.

Beide Funktionsmodule standen schließlich Anfang November 2011 zur Verfügung und wurden danach mit Anschlüssen für Dosierung, Sensoren, usw. ergänzt. Bei der Inbetriebnahme des einen Funktionsmoduls kam es zu weiteren Verzögerungen, durch Probleme mit der Abdichtung des Deckels. Diese konnten dann jedoch behoben werden. Schließlich wurden die wichtigen Versuche mit Fischen durchgeführt und so nachgewiesen, dass die grundsätzlichen Überlegungen zur Projektidee richtig sind.

4 MATERIAL UND METHODEN

4.1 Labor-Membranreaktor für Abrasionstests (MMF)

4.1.1 Bau und Konstruktion Membranmodul für Abrasionstests (MMF)

Um ein geeignetes Granulat/Schaumstoff auszuwählen, musste zunächst die Widerstandsfähigkeit der Membranen gegenüber den mechanischen Belastungen durch die verschiedenen Trägermaterialien untersucht werden.

Dazu wurde eine modulare Versuchsanlage für einen „Abrasionstest“ installiert, die einen schnellen und einfachen Wechsel der Membranplatten erlaubt. Sie ermöglicht zum einen die Beobachtung der Trägermaterialien während des Betriebs, zum anderen können die Platten nach dem Versuch visuell beurteilt werden. Die Fluidisation der Trägermaterialien erfolgt dabei – anders als zukünftig geplant – mit einer grobblasigen Belüftung, wie sie bei Membranbelebungsanlagen in der Abwassertechnik eingesetzt wird. Diese Luftblasen bewirken eine starke Verwirbelung und somit starke lokale Beschleunigungen der Trägermaterialien in Interaktion mit den Membranplatten. Wir gehen somit von einem „Worst-Case“-Szenarium aus.

Da die Standard-Module der Firma MMF für diesen Zweck nicht geeignet waren (zu groß, zu unflexibel), wurde für die Abrasionstests eine Neukonstruktion mit folgenden Anforderungen erforderlich:

- Maße: möglichst kompakt, in Reaktor integrierbar
- Einzelplatten demontierbar zur Prüfung der eventuellen Defekte
- Variabler Plattenabstand für unterschiedliche Granulatgrößen

Um diese Anforderungen zu erfüllen musste ein neuer Weg bei der firmeninternen Modulfertigung (MMF) beschritten werden.

Aufgrund des geringen Abstandes der üblicherweise zwischen den Membrantaschen besteht, war das (sonst gebräuchliche) Eingießen zum Erstellen von Einzelplatten nicht geeignet. Daher wurden PVC-Streifen (30 cm * 2 cm) mit jeweils einem Schlitz (Tiefe 1,0 cm, Breite 0,8 cm) für das Einkleben der Membranplatte (Höhe 25 cm) versehen. Die Breite des Streifens ist so berechnet, dass sich beim Stapeln ein Abstand von 7 mm zwischen den Membranen einstellt. Durch das Einlegen von Kunststoffstreifen, kann dieser Zwischenraum beliebig vergrößert werden.

Die so erstellten Einzelplatten (s. Abb. 2) wurden mit Gewindestangen und zwei transparenten Seitenplatten zu einem Modul zusammen gefügt. Unterhalb des Moduls wurde ein Belüfterkasten montiert, so kann durch Einblasen von Luft eine Strömung durch das Modul erzeugt werden. Der Belüfterkasten besteht aus zwei 20 cm hohen Seitenplatten und je einer 2 cm dicken Front- und Heckplatte. Modul und Belüfter sind mit Gewindestangen und PVC-Streifen (2 x 2 cm) miteinander verbunden, die gleichzeitig als Füße (Abstand zum Boden) und Griffe zum Bewegen des Moduls dienen (s. Abb. 3).



Abb. 2: Einzelplatte



Abb. 3: Ansicht der anschlussfertigen Filtrationseinheit

Das Belüfterrohr besteht aus PVC-U mit einem Durchmesser von 20 mm. Im Abstand von jeweils 15 mm sind im Winkel von etwa 45° (gemessen vom Rohr-Mittelpunkt) Bohrungen (2 mm) angebracht (s. Abb. 4). Der Lufteintrag zur Strömungserzeugung erfolgt durch die Bohrungen.

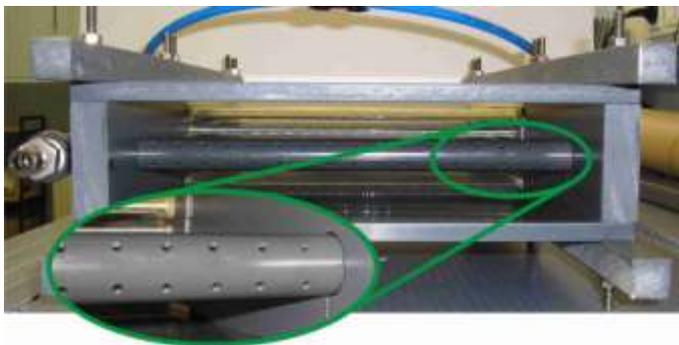


Abb. 4: Membranmodul von unten sowie Detailansicht Belüfterrohr

Das Membranmodul wurde am ISWA in einen Reaktor (s. Abb. 6) eingebracht, um die folgenden Versuche damit durchführen zu können.

4.1.2 Versuchsdurchführung mit einem Membranreaktor für Abrasionstests (ISWA)

Das Membranmodul war mit 4 Einzelplatten bestückt. Nur die vordere und die hintere Platte waren „echte“ Membranplatten (Porenweite 0,1...0,03 μm , Trenngrenze 150 kDa), die beiden anderen dienten als „Dummy“-Platten zur Simulation der Strömungseigenschaften in einem Platten-Modul (s. Abb. 5). Für jedes zu testende Material im Abrasionstest wurden die beiden Membranplatten durch neue, ungebrauchte Platten ersetzt.

Zur Unterscheidung der Membranoberflächen sind diese durchnummeriert, jeweils von vorne nach hinten (Material 1: 1 = 1. Membranplatte Vorderseite, 2 = 1. Membranplatte Rückseite,

3 = 2. Membranplatte Vorderseite, 4 = 2. Membranplatte Rückseite; Material 2: analog 5, 6, 7, 8 usw., s. Tab. 11). Um einer Wellenbildung der Membranoberfläche vorzubeugen, wird auf die Membranplatten ein leichter Unterdruck aufgebracht, der über eine Membrandosierpumpe an der Permeatleitung erzeugt wird (s. Abb. 6). Der Permeat-Volumenstrom wird nicht gemessen, da zunächst nur ein qualitativer Test angestrebt wird. Das Permeat wird wieder zurück in den Reaktor geführt.

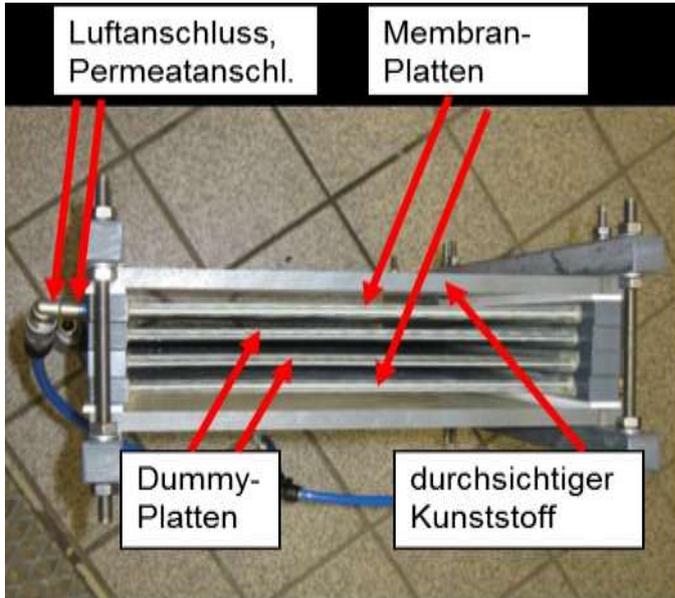


Abb. 5: Membranmodul Aufsicht. "Blaue Leitung" = Permeatleitung

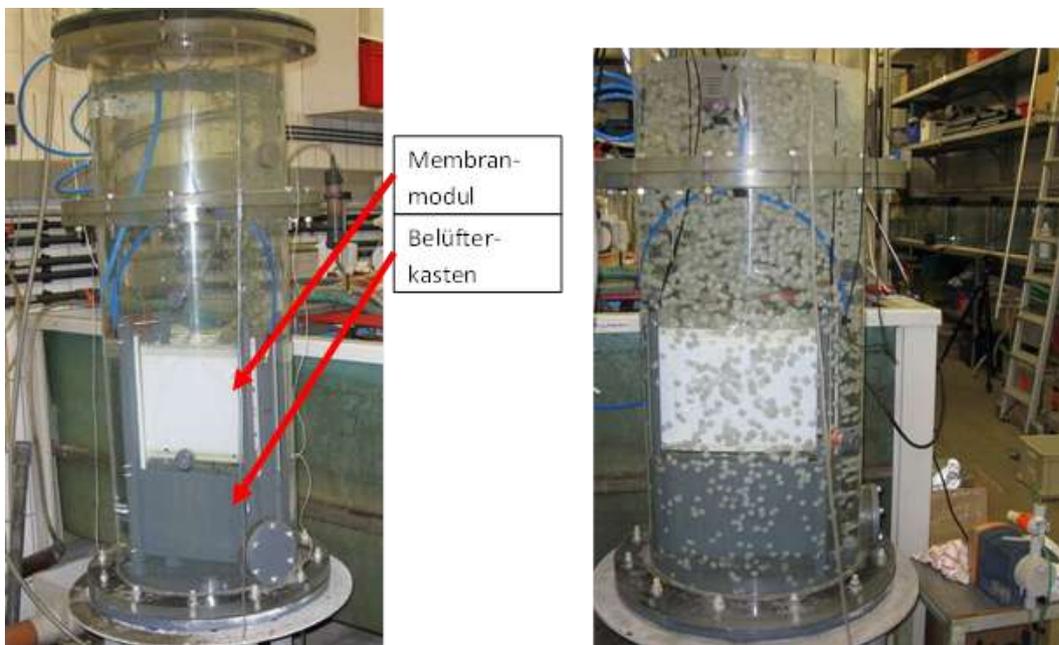


Abb. 6: Li: Membranmodul im Reaktor mit Leitungswasser, re: während Abrasionstest mit Permeatpumpe (re unten) u. Material APG.

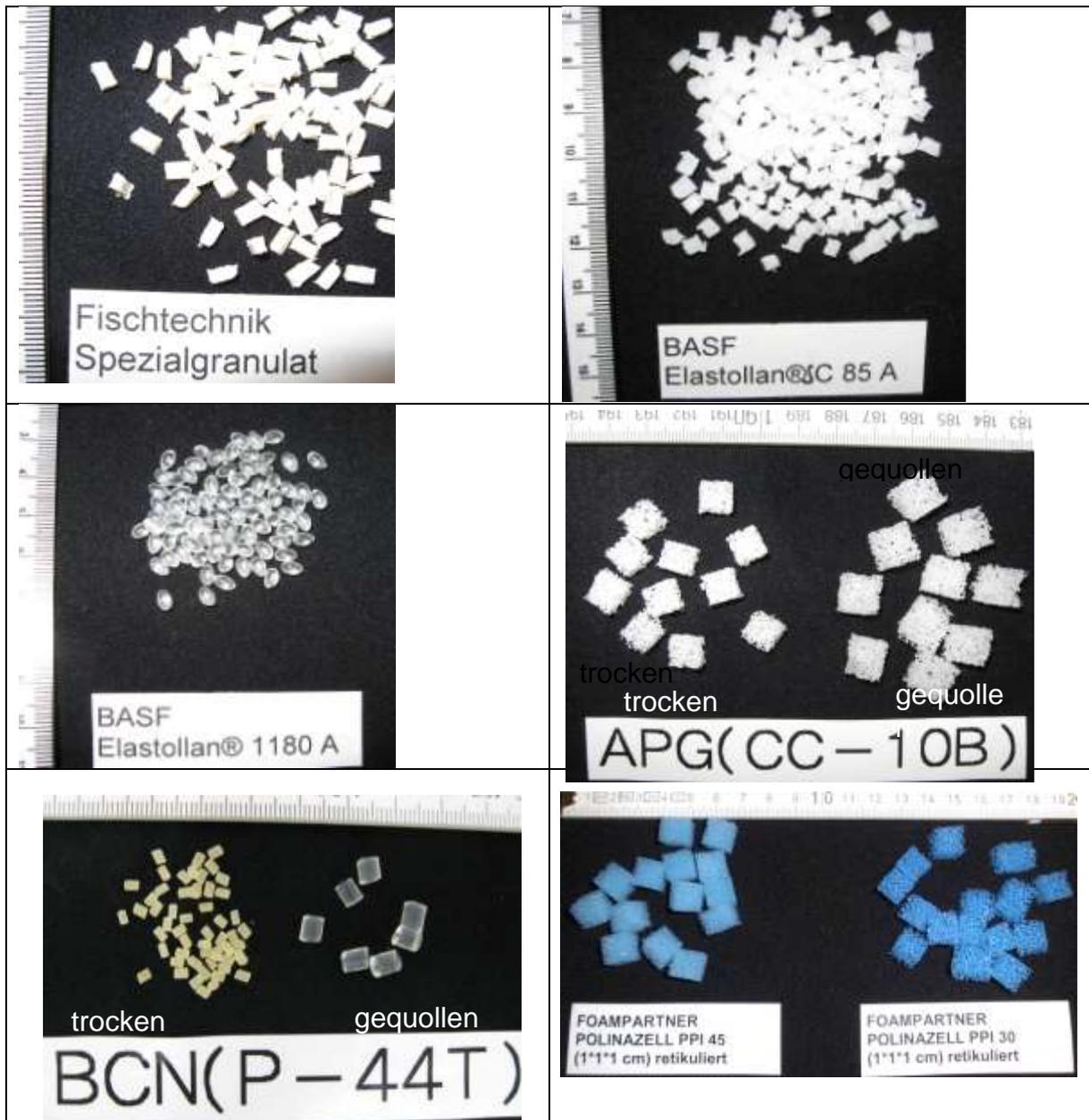


Abb. 7: Trägermaterialien für Abrasionstest (Größen über Lineal / Meterstab erkennbar). „Fischtechnik Spezialgranulat“ = „FTIE“-Granulat

Einige Materialien sind eher unregelmäßig geformt und rau, wie z.B. das FTIE- oder Elastollan SC 85A-Granulat, andere sind eher glatt, wie Elastollan 1180A (s. Abb. 7). Nähere Beschreibungen der Granulate sind in Kap. 5.1 zu finden.

4.1.3 Versuche zum „Proof-of-Principle“ (Labor-Membranreaktor) (ISWA)

Um die Leitidee dieses Projektes zu prüfen, ob durch einen Wasserstrom bewegte Kunststoffkörper das Biofouling sich vermindern lässt, wurde anstelle der Belüftung eine kleine getauchte Kreiselpumpe (Eheim, Typ 1101.220, 1500-3000 L/h, 66 W, „Rezirkulationspumpe“) in den Belüfterkasten eingeführt.

Weiterhin wurde der Versuchsaufbau für die Abrasionstests so abgeändert, dass eine kontinuierliche Messung von Druck (GMH 3156 mit MSD 2,5 BAE, Greisinger) und

Volumenstrom (kalorimetrisch, Flex-FIN 006, Honsberg) ermöglicht wurde (s. Abb. 8). Bei den ersten Tests wurde die Durchfluss-Messung von Gasblasen gestört. Diese Gasblasen entstehen bei Unterdruck in der Leitung und deshalb wurde eine „Blasenfalle“ in die Leitung integriert (s. Abb. 9). Da die Durchflusssensoren empfindlich auf Schmutzpartikel reagieren, wurde zeitweise eine Druckluftspülung eingebaut. Allerdings brachte das nicht den gewünschten Erfolg, so dass das Gerät anschließend nur noch manuell gereinigt werden konnte. Sowohl der Druck- als auch der Volumenstrom-Messwert wurden über RS 232 Verbindungen online an den PC übertragen.

Auch das Ein- und Ausschalten der Permeat- und Rezirkulationspumpe erfolgte zeitgesteuert über den PC.

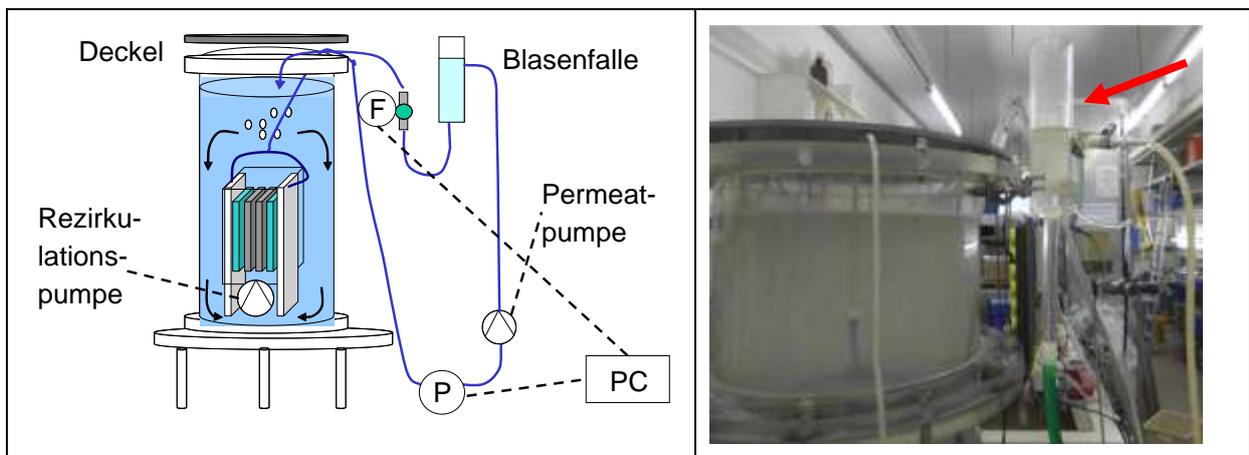


Abb. 8: Umbau des Membranreaktors für „Proof-of-Principle“ Versuche (Sensoren: p = Druckmessung, F = Durchflussmessung)

Abb. 9: Blasenfalle (s. Pfeil)

Bei der Berechnung des Transmembrandrucks TMP müssen die hydrostatischen Druckdifferenzen mit berücksichtigt werden. Dazu sollen die folgenden Überlegungen dienen (s. Abb. 10).

Der Druck, der von außen auf die Membran wirkt ($p(\text{außen})$):

$$p(\text{außen}) = p_a + \rho \cdot g \cdot h_2 \quad (3)$$

mit p_a = Messwert des Sensors a, ρ = Dichte des Wassers (20 °C), h_2 = Wasserhöhe über Membran

Der Druck, der von innen auf die Membran wirkt ($p(\text{innen})$):

$$p(\text{innen}) = p_b - \rho \cdot g \cdot h_1 \quad (4)$$

mit p_b = Messwert des Sensors b, ρ = Dichte des Wassers (20 °C), h_1 = Höhen-Differenz zwischen Membranschwerpunkt und Sensor b

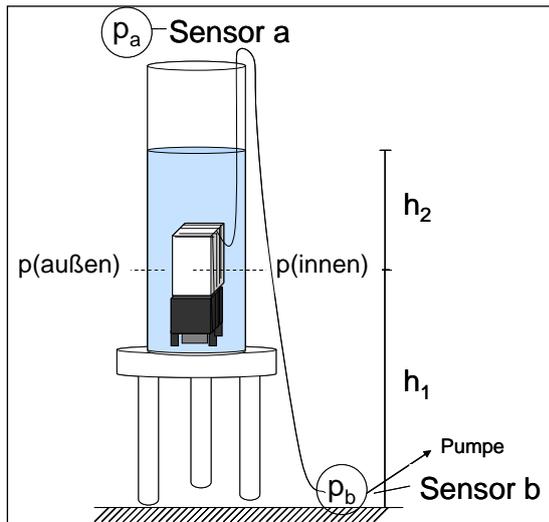


Abb. 10: Berechnung des TMP (p_a = äußerer Luftdruck)

Aus Gleichung (3) und (4) lässt sich der Transmembrandruck (TMP) berechnen:

$$\text{TMP} = p(\text{innen}) - p(\text{außen}) = p_b - p_a - \rho \cdot g \cdot (h_1 + h_2) \quad (5)$$

Der geschwindigkeitsabhängige Druckverlust p_c (nach Bernoulli) kann hier vernachlässigt werden, da bei Volumenströmen $< 10 \text{ L/h}$ und einem Schlauchdurchmesser von 5 mm der Druckverlust $\text{max. } p_c = \rho / 2 \cdot c^2 < 0,1 \text{ mbar}$.

Wenn auf beide Sensoren der atmosphärische Luftdruck wirkt, sollten beide Druck-Messwerte gleich sein. Hier ergab sich eine Abweichung Δp , die ebenfalls berücksichtigt wird (systematischer Fehler).

$$p_a - p_b = \Delta p = 8 \text{ mbar} \quad (6)$$

Damit lässt sich der Transmembrandruck korrigieren:

$$\text{TMP} = p_b - p_a - \rho \cdot g \cdot (h_1 + h_2) + \Delta p \quad (7)$$

Aus dem gemessenen Permeat-Volumenstrom \dot{V} und der Membranfläche A lässt sich der Permeatfluss J (oder „Flux“) bestimmen:

$$J = \dot{V} / A \quad \text{in } \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \quad (8)$$

Die Membran-Permeabilität L_p berechnet sich zu:

$$L_p = J / \text{TMP} \quad \text{in } \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}) \quad (9)$$

4.2 Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren (Membran-Deni-Reaktor) für den Funktionstest mit Fischen (Laborversuche mit Substraten in Aquarien)

4.2.1 Bau und Konstruktion Membran-Deni-Reaktor (MMF)

Nach ausführlichen Diskussionen im Projektkonsortium, wurden schließlich zwei Reaktoren für die Funktionstests mit Fischen konstruiert und gefertigt. Die Herausforderung war, ein kleines System zu schaffen, das mit dem im ISWA knappen zur Verfügung stehenden Platz neben den Aquarien auskommt und dennoch genügend Filtrationsfläche zur Verfügung stellt. Außerdem sollte das System später unter Druck beaufschlagt und daher luftdicht abgeschlossen sein. Das Membranmodul sollte für die Reinigung zu entnehmen sein.

Durch das Ausscheiden der Firma Fischtechnik wurde die Firma MMF mit dem Bau des Reaktors für den weiterführenden Testbetrieb beauftragt. Eine bereits vorliegende Konstruktion des Reaktors musste verworfen werden, da es MMF nicht möglich ist Metall-Bleche zu verarbeiten. Bei den Vorbereitungen wurde weiterhin festgestellt, dass die zunächst vorgesehene Pumpe nach Herstellerangaben doch nicht für diesen Fall anwendbar ist, da eine Verblockung der Pumpe bei der Verwendung dieser „Korngröße“ nicht zu verhindern sei. Um die Strömung im Reaktor zu erzeugen, wurde daher ein Rührer vorgesehen (Abb. 11, links). Da dieser jedoch zu hohe Scherkräfte auf die Bewuchskörper ausüben könnte und außerdem nur mit großem Aufwand eine gasdichte Konstruktion möglich ist, wurde auch diese Lösung verworfen. Versuche am ISWA hatten inzwischen gezeigt, dass eine ausreichende Strömung sich allein durch eine getauchte Kreiselpumpe erzeugen lässt. So wurde die Konstruktion erneut geändert (Abb. 11, re.).

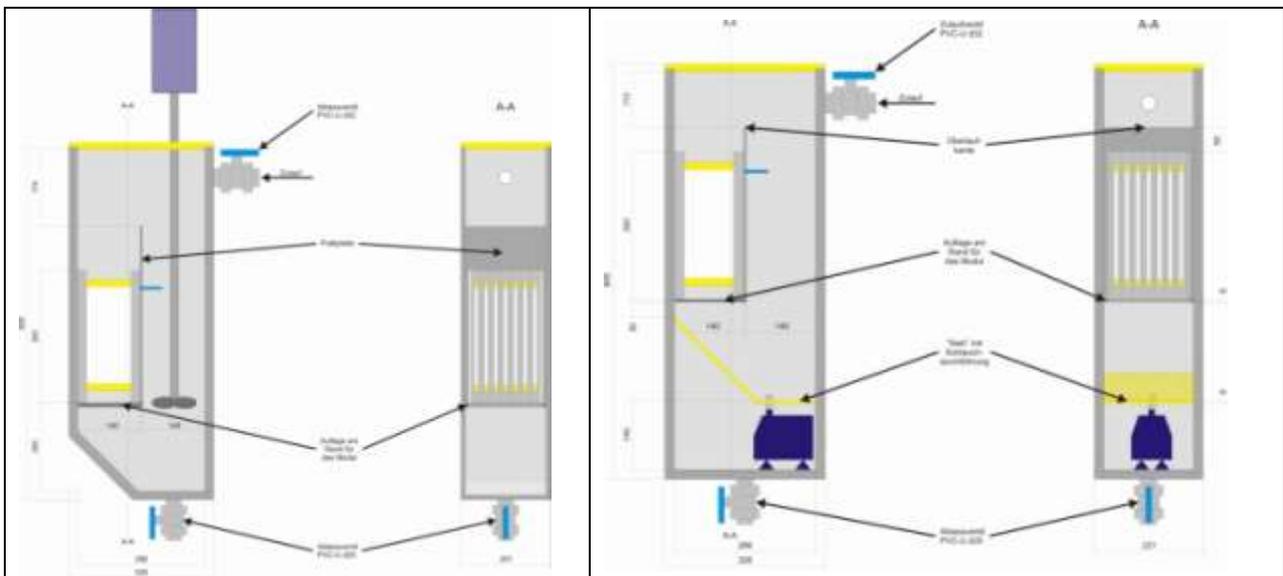


Abb. 11: Erster Entwurf Reaktors (li) u. endgültiger Entwurf (re)

Um Totzonen weitgehend zu vermeiden, in denen sich die Bewuchskörper absetzen können, wurde die Pumpe unterhalb eines eingelegten Bodens eingeplant. Um die Körper direkt wieder der Strömung zu zuführen, wurde der Boden unterhalb des Moduls als Schräge eingebaut. In diese Schräge wurden Schlitz gefräst, welche die Aufwuchskörper zurück

halten können. Das Wasser kann durch die Schlitze ungehindert zur getauchten Pumpe gelangen. Der Reaktor wurde in Kunststoff (PP) ausgeführt und mit einem transparenten Deckel versehen (s. Abb. 12).

Die einzelnen Membranplatten und die beiden Seitenplatten wurden mit Gewindestangen und Gewindehülsen zu einem Modul verbunden. Um einen Abstand von 15 mm zwischen den Membrantaschen zu ermöglichen, wurden Abstandsplatten zwischen die PVC-Steifen der Taschen gesteckt. (weiße Streifen zwischen den Taschen, s. Abb. 12 re). Die Saugleitungen wurden mit Schnellkupplungen zu einer Leitung verbunden, welche durch eine Seitenwand geführt wird.

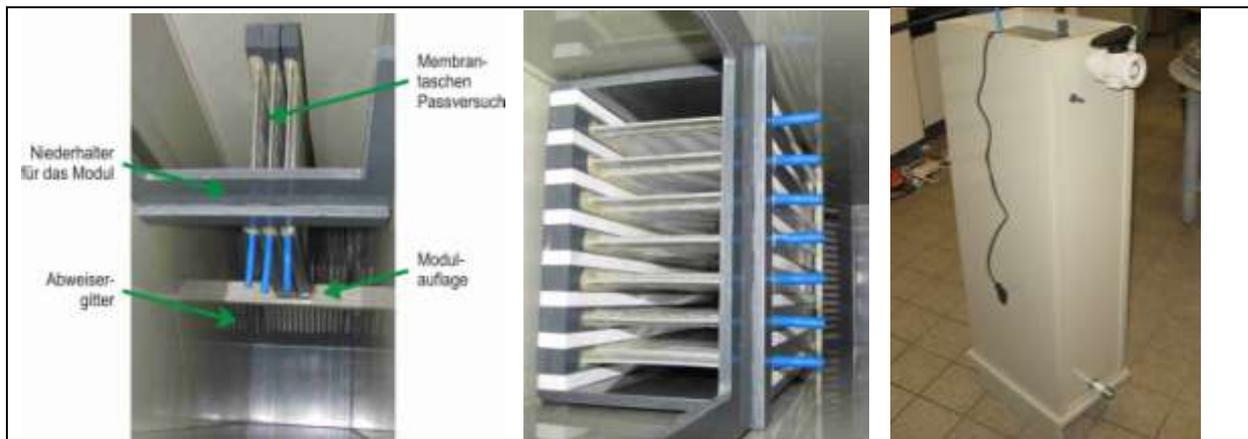


Abb. 12: Probeeinbau der Einzelplatten (li). Eingebautes Modul (mi), Fertiger Membran-Deni-Reaktor noch ohne Deckel (re)

Die technischen Daten der beiden Reaktoren mit Membranmodulen sind in Tab. 1 zusammen gefasst.

Tab. 1: Technische Daten Membran-Deni-Reaktoren 1 und 3 (MDR 1, MDR 3)

Parameter	Symbol	Wert	Dim
Max. Wasservolumen (MDR1 und 3)	V(DN)	38	L
Membranfläche (MDR1 und 3)	A(M)	0,31	m ²
Masse Trägermaterial, MDR 1, BCN, trocken ¹	m(DN1)	2	kg
Masse Trägermaterial, MDR 3, APG, trocken ¹	m(DN3)	0,1	kg
Gesamtoberfläche MDR 1, BCN ²	A(DN1)	2,3	m ²
Gesamtoberfläche MDR 3, APG ²	A(DN3)	1,9	m ²
Schüttvolumen MDR 1, BCN	VS(DN1)	2,4	L
Schüttvolumen MDR 3, APG	VS(DN3)	4	L

4.2.2 Planung und Aufbau des Gesamtsystems (ISWA)

Die Ergebnisse des „Proof-of-Principle-Tests“ sollten nun in kompakte Anlagen umgesetzt werden, um die Funktionstüchtigkeit unter Laborbedingungen zu testen und die Praxistauglichkeit und Verträglichkeit für Fische zu testen. Um den Aufbau möglichst

¹ Eigenschaften der Trägermaterialien s. Tab. 11.

² Äußere Oberfläche (ohne die inneren Hohlräume)

kostengünstig zu gestalten, wurden handelsübliche Aquarien, sowie Aquarienfilter für Kohlenstoffabbau und Nitrifikation eingesetzt.

Die Referenzanlage (Anlage 2) wurde ohne Membran-Deni-Reaktor nur mit einem Aquarienfilter (Nitrifikationsreaktor) betrieben (s. Abb. 13).

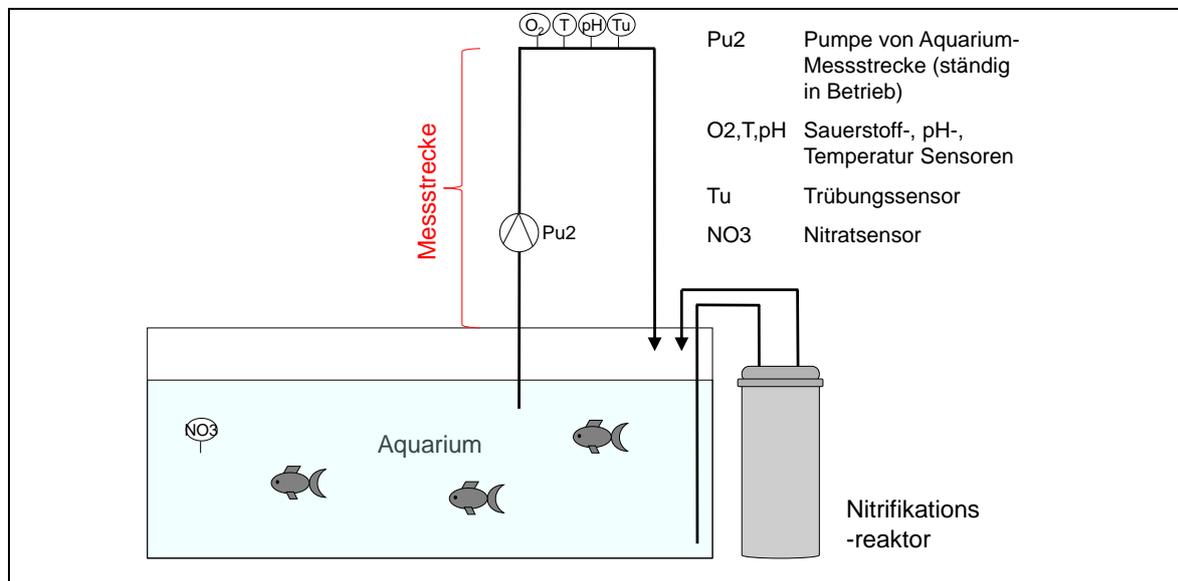


Abb. 13: Fließschema der Referenzanlage, Anlage 2

Zur Erfassung der wichtigsten Messwerte wurde ständig Wasser aus dem Aquarium in eine Messstrecke gefördert, um die Sauerstoffkonzentration, pH-Wert, Temperatur und Trübung des Wassers zu messen. Alle Sensoren wurden über entsprechenden Messgeräte und Interfaces mit einem PC verbunden, zur Datenübertragung, Erfassung und Anzeige (überwiegend im Abstand von 5 min).

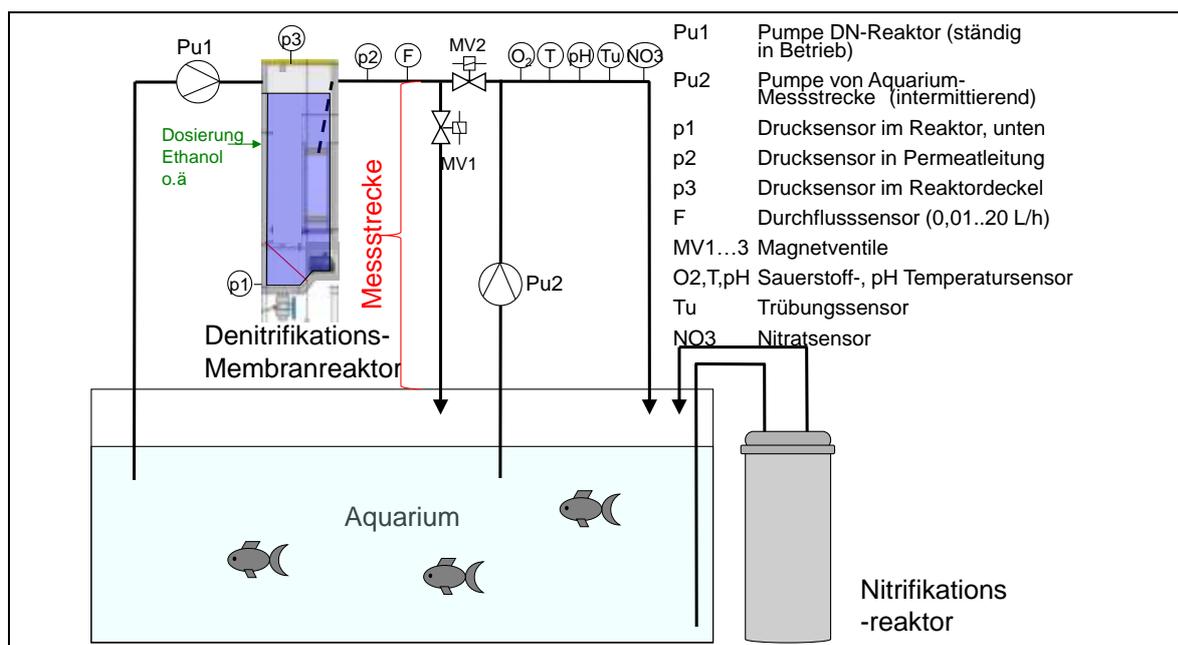


Abb. 14: Fließschema der Membran-Deni-Aquarien Systeme, Anlagen 1 und 3

Die Anlagen 1 und 3 wurden jeweils durch einen Membran-Deni-Reaktor ergänzt (s. Abb. 14). Dieser wurde mit einer Membrandosierpumpe beaufschlagt (Pu1), die das Wasser aus dem jeweiligen Aquarium (Becken 1 oder 3) ansaugte. Durch den dadurch entstehenden Überdruck im Reaktor wurde das Wasser durch die Membran, dann durch Druck- und Durchflusssensor und schließlich entweder über die Messtrecke (Zustand 1: MV1 geschlossen, MV2 offen, Pu2 aus) oder direkt zurück ins Aquarium gefördert (Zustand 2: MV1 offen, MV2 geschlossen, Pu2 an). Die Messtrecke diente zur Erfassung von pH, Temperatur, Trübung, Sauerstoff und Nitrat- Konzentrationen sowohl im Ablauf des Membran-Denitrifikationsreaktors (Zustand 1), als auch im Wasser des Aquariums (Zustand 2). Zwischen beiden Zuständen wurde in einem Rhythmus von 2 h umgeschaltet (s. Messdatenerfassung).

Die Volumina der Komponenten der Membran-Deni-Aquarien Systeme 1 bis 3 sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2: Volumina Gesamtsystem 1 und 3

Parameter	Symbol	Wert	Dim
Max. Wasservolumen Aquarium (1, 2, 3)	V(AQ)	80	L
Max. Wasservolumen MDR (1, 3)	V(DN)	38	L
Wasservolumen Nitrifikationsreaktor (1, 2, 3)	V(NF)	2	L
Max. Wasservolumen Gesamt (1, 3)	V(Ges)	118	L
Max. Wasservolumen Gesamt (2) ¹	V(Ges)	82	L

Für die Dosierung des Substrates für die Denitrifikation (hier: Ethanol) wurde eine Dosiereinheit installiert. Die Komponenten sind: Eine Flasche mit verdünnter Substratlösung (Ethanol, reinst 5 %, Massenanteil), einer Waage, einer Schlauchpumpe (Pu3) und einem Magnetventil (MV3). (s. Abb. 15). Das Magnetventil sollte verhindern, dass bei Pumpenstillstand das Substrat unkontrolliert nachfließt.

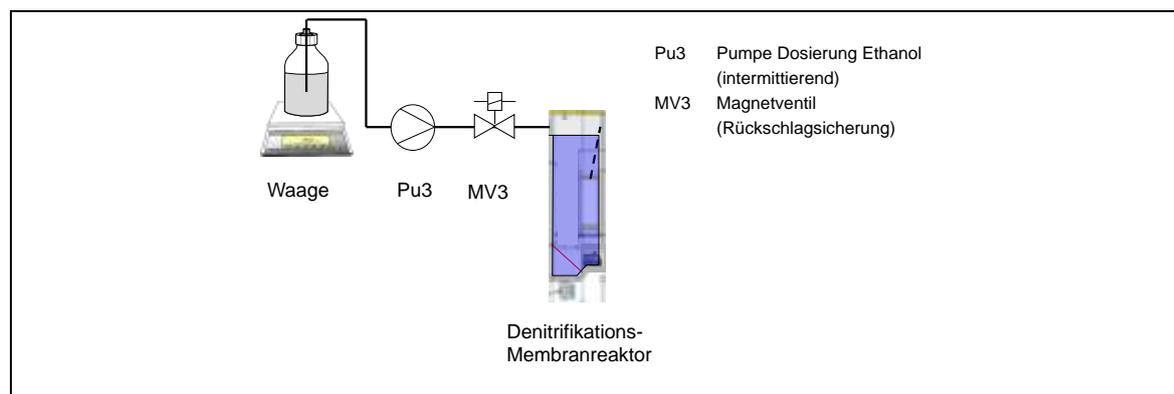


Abb. 15: Fließschema Dosiereinheit, Anl. 1 u. 3

Pu3 und MV3 wurden parallel, über die Software gesteuert, in einem bestimmten Rhythmus ein- / ausgeschaltet bzw. geöffnet / geschlossen. Mit diesem Dosierintervall konnte die Dosierleistung und damit die Denitrifikationsrate gesteuert und an die Nitratkonzentrationen

angepasst werden ohne die Pumpeneinstellung manuell verändern zu müssen. Nur so ließen sich die erforderlichen sehr kleinen Dosierleistungen realisieren. Bei einem Dosierintervall von maximal 1 h - bei einer Verweilzeit des Wassers im Reaktor von mindestens 8 h - ist mit einer ausreichend gleichmäßigen Verteilung des Ethanols im Reaktor zu rechnen. Die Messwerte der Waage wurden ebenfalls an den PC übermittelt.

4.2.3 Messdatenerfassung (ISWA)

Die Online-Messwerte wurden mit Sensoren gemessen und die Messwerte, größtenteils über RS232 Schnittstellen an den PC übertragen. Eine Übersicht über die Messgeräte und die gemessenen Parameter geben Tab. 3, Tab. 4, Tab. 5, Tab. 6.

Tab. 3: Messgeräte für die Online-Messung

Messgerät	Firma	Parameter	Messprinzip	Bemerkungen
Flex-FIN 006	Honsberg, GSG Geologie-Service GmbH, Würzburg	Volumenstrom (6 mm, 0,01 ... 2 L/min.)	kalorimetrisch	
Voltcraft VC820	Conrad Electronic SE, Hirschau	Strom (4...20 mA)	Digital-Multimeter (mit RS-232 Schnittstelle)	Messung des Signals von Flex-FIN 006, Anschluss an PC
GMH 3156 mit Sensoren: MSD 2,5 BAE	Greisinger, Regenstauf	Druck	Zweifach-Druck-Handmessgeräte mit Edelstahl-Drucksensoren	
GRS 3105	Greisinger, Regenstauf		5-fach Schnittstellenkonverter galvanisch getrennt	Kombination mit GMH 3156, Anschluss an PC
ULTRATURB plus sc	HACH LANGE GmbH, Düsseldorf	Trübung	90° IR-Puls Streulicht Verfahren (2-Strahl) n. DIN EN ISO 7027	
NO3D sc	HACH LANGE GmbH, Düsseldorf	Nitrat	Ionenselektiver Sensor mit Chloridkompensation	
SC200	HACH LANGE GmbH, Düsseldorf	Digitaler 2-Kanal Controller		Übertragung der Daten von Ultraturb plus sc und NO3D sc an PC
Multiline P4 mit Sensoren CellOx® 325, SenTix® 41 TetraCon® 325, jeweils mit Temp.Sensor	WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim	Sauerstoff, pH, Temperatur, Leitfähigkeit	O ₂ : Membranbedeckter galvan. Sens.	
Spectro::lyser	S::CAN, Wien	Nitrat	UV-VIS-Spektrometrie (220-400 nm)	
Kern 440	Kern & Sohn GmbH, Balingen-Frommern	Masse der Dosierlösung	Waage	

¹ Volumen der Messtrecke < 1 L, wird vernachlässigt.

Tab. 4: Übersicht über die Sensoren, System 1 (BCN)

Gemessener Parameter / Sensoren	Bezeichnung.*	Interface bzw. Messgerät	Schnittstelle	Bezeichnung in Software	Bemerkungen
Volumenstrom	F1	VC820-1	COM11	VC840 Q1 Wert	
Druck Denireaktor unten	p11	GMH 3156-1	COM4	p1-11 mbar	
Druck Permeatleitung	p12	GMH 3156-2		p1-12 mbar	
Druck Denireaktor Deckel	p13	GRS 3105-1		p2-12 mbar	3 * 2 Sensoren - 2 Geräte
Trübung	Tu1	SC200	COM6	Trübung 1 FNU	
Sauerstoff	O2-1	Multiline1	COM8	O2 Multi1 mg/L	galvan. getrennt
Temperatur (O2)	T-O2-1			Temp O2-LF Multi1 °C	COM7...10
pH-Wert	pH-1			pH Multi1	
Temperatur pH	T-pH-1			Temp-pH Multi1 °C	
Nitrat	NO3-1	SCAN1	COM2	NO2-N-1, NO3-N-1, DOC, TOC	USB →COM1...8
Masse Dosierlösung / Waage	Wa1		COM13	Masse Kern Eth.dos1	

Tab. 5: Übersicht über die Sensoren, System 2 (Referenz)

Gemessener Parameter / Sensoren	Bezeichnung.*	Interface	Schnittstelle	Bezeichnung in Software	Bemerkungen
Trübung	Tu2	SC100	COM7	Trübung 2 FNU	
O2-2	O2-2	Multiline2	COM10	O2 Multi2 mg/L	galvan. Getrennt
T-O2-2	T-O2-2			Temp O2-LF Multi2 °C	COM7...10
pH-2	pH-2			pH Multi2	
T-pH-2	T-pH-2			Temp-pH Multi2 °C	

Tab. 6: Übersicht über die Sensoren, System 3 (APG)

Gemessener Parameter / Sensoren	Bezeichnung. *	Interface bzw. Messgerät	Schnittstelle	Bezeichnung in Software	Bemerkungen
Gemessener Parameter / Sensoren	Bezeichnung. *	Interface	Schnittstelle	Bezeichnung in Software	Bemerkungen
Volumenstrom	F3	VC820-3	COM12	VC840 Q3 Wert	
Druck Denireaktor unten	p31	GMH 3156-3	COM4	p1-31 mbar	Adresse 21
Druck Leitung	p32	GMH 3156-4		p1-32 mbar	Adresse 31
Druck Deckel	p33	GRS 3105-1		p2-32 mbar	3 Sensoren - 2 Geräte
Trübung	Tu3	SC200	COM6	Trübung 3 FNU	
Sauerstoff	O2-3	Multiline3	COM9	O2 Multi3 mg/L	galvan. Getrennt
Temperatur (O ₂)	T-O2-3			Temp O2-LF Multi3 °C	COM7...10
pH-Wert	pH-3			pH Multi3	
Temperatur pH	T-pH-3			Temp-pH Multi3 °C	
Nitrat	NO3-3	SCAN3	COM3	NO2-N-3, NO3-N-3,...	COM1...8
Masse Dosierlösung / Waage	Wa3		COM14	Masse Kern Eth.dos3	in kg

* Bezeichnungen analog zu Abb. 14, Abb. 15, ergänzt um System-Nr.

Mit der Software „MULTIMESS“ (Boley, A u. G. Eigenentwicklung, 1999-2012) wurden die Messwerte von der jeweiligen Schnittstelle abgerufen, in Tabellenform aufbereitet, in eine Textdatei gespeichert und in Diagrammform visualisiert (s. Abb. 16).). Jeder neue Datensatz wird direkt nach Fertigstellung gespeichert, so dass nach einem PC-Absturz die Daten bis zu dem Zeitpunkt des Absturzes erhalten bleiben. Die Darstellung der Messwerte in Diagrammen ist flexibel einstellbar. In Abb. 16 ist der Rhythmus der Umschaltung zwischen Aquarium und Ablauf Membran-Deni-Reaktor (hier 2 h) bei allen Diagrammen gut zu erkennen. Die durchgehenden Linien sind dagegen die Messwerte des Beckens 2 (Referenz) ohne Messwert-Umschaltung. Die Farben der Linien entsprechen den Farbmarkierungen in den Tabellenköpfen (teilweise verdeckt). Auch besteht die Möglichkeit bei Über- oder Unterschreiten bestimmter Messwerte automatisch einen roten Alarm-Knopf zu setzen. Damit wird es möglich schnell auf kritische Änderungen der Messwerte zu reagieren.

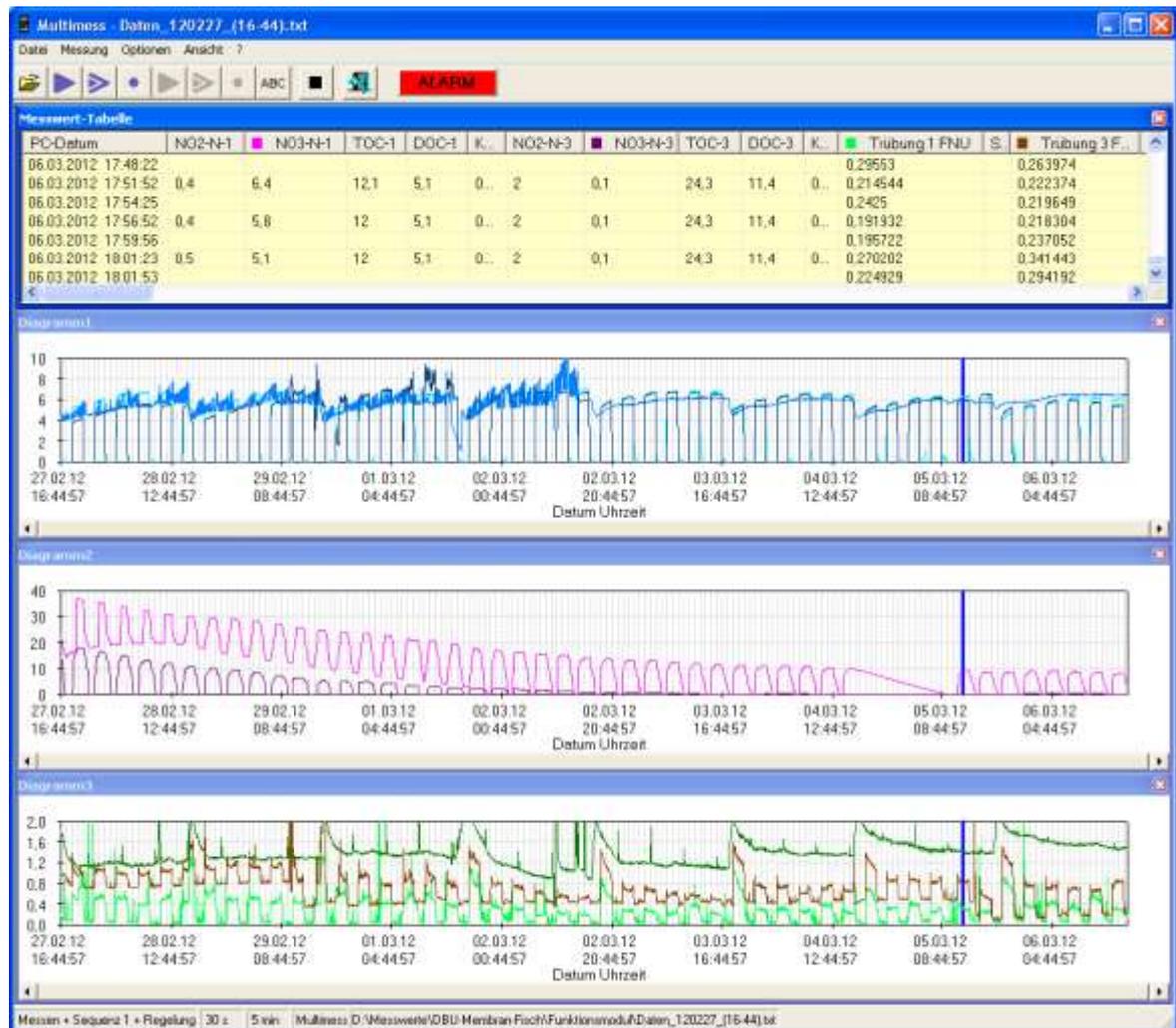


Abb. 16: Messwernerfassung mit Software "MULTIMESS (reale Daten). Oben: Datentabelle, darunter Diag. 1...3 (v. oben n. unten): Diag.1: Sauerstoff-Konz. System 1, 2, 3, Diag.2: Nitrat-Konz. System 1, 3, Diag.3: Trübung System 1, 2, 3.

4.2.4 Steuerung der Versuchsanlagen (ISWA)

Die Steuerung der Versuchsanlagen erfolgt ebenfalls mit der Software "MULTIMESS" über eine Relaischaltbox (CSI 7002, ELV). Damit wird das Ein- und Umschalten der Magnetventile und Pumpen nach bestimmten Zeitabständen realisiert (s. Tab. 7). Außerdem wird die Dosierung in bestimmten Zeitintervallen ein- und ausgeschaltet und eine Sicherheitsabschaltung der Permeatpumpen ab einem Transmembrandruck von 250 mbar realisiert.

Tab. 7: Geschaltete Geräte System 1 + 3 (CSI7002 an COM1)

Relais (CSI7002)	Gerät Kurz	Gerät Beschreibung	Schritt 1 Messstrecke = Permeat	Schritt 2 Messstrecke = Aquarium
1	Pu11	Permeatpumpe-1	1	1
2	Pu12	AQ-Messpumpe-1	0	1
	MV11	Magnetventil stroml. geschl-1	0	1
	MV12	Magnetventil stroml. offen-1	(+ 0)	(- 1)
3	Pu13	Dosierpumpe (Eth)-1	1	1
	MV13	Magnetventil Dosierung-1	1	1
4		Nicht belegt		
5	Pu31	Permeatpumpe-3	1	1
6	Pu32	AQ-Messpumpe-3	0	1
	MV31	Magnetventil stroml. geschl-3	0	1
	MV32	Magnetventil stroml. offen-3	(+ 0)	(- 1)
7	Pu33	Dosierpumpe (Eth)-3	1	1
	MV33	Magnetventil Dosierung-3	1	1
8		Nicht belegt		
Zeitdauer			2 h	2 h
Abbruch-Bedingungen			keine	keine
Häufigkeit			1	1

Zeichenerklärung: + = offen / an, 1 = Strom, Relais an, - = geschlossen / aus, 0 = stromlos, Relais aus

Tab. 8: Regelung System 1 und 3:

Relais (CSI7002)	Gerät Kurz	Gerät Beschreibung	Zeitschalt, z.B.
3	Pu13	Dosierpumpe (Eth)-1	5 s ein
	MV13	Magnetventil Dosierung-1	30 s aus
7	Pu33	Dosierpumpe (Eth)-3	5 s ein
	MV33	Magnetventil Dosierung-3	30 s aus

4.2.5 Intensive Membranreinigung

4.2.5.1 Herstellung NaOCl-Lösung, 500 mg/L

54 g NaOCl, 14 % (Massenanteil, aktives Chlor) mit 15 L Leitungswasser mischen (pH ca. 9,3).

4.2.5.2 Herstellung Citronensäure-Lösung, 2000 mg/L

30 g Citronensäure (kristallin) mit 15 L Leitungswasser mischen (pH ca. 2,8).

4.2.5.3 Reinigungsvorgang

Das Membranmodul wurde - wenn der TMP zu hoch war - nach Vorspülung mit Leitungswasser ca. 1 h in NaOCl - Lösung (500 mg/L) eingelegt, danach mit Leitungswasser

abgespült und in Citronensäure-Lösung (2000 mg/L) eingelegt. Bevor das Modul wieder eingebaut wurde, wurde es ca. 1 h in Leitungswasser gewässert.

4.2.6 Fische und Futter

Vor dem Einsetzen der Fische (Karpfen, K1, einjährig, Teichwirtschaft Ellwangen, Abtsgmünd-Hammerschmiede) wurde in allen 3 Aquarien ein „Wasserwechsel“ durchgeführt, also mit Leitungswasser verdünnt. Außerdem wurden die Temperaturen in den Aquarien auf ca. 1 °C genau an die Temperatur des Hälterungsbeckens angepasst, um die Stresssituation für die Fische nicht noch zusätzlich zu verstärken. Dann wurden die Fische aus einem großen Fischbecken, in dem sie zunächst gehalten wurden, in einen Eimer mit Wasser gesetzt, dann daraus einzeln gefangen und, durch Umsetzen in ein weiteres Gefäß mit Wasser, gewogen. Die Verteilung auf die 3 Aquarien erfolgte so, dass in jedem Becken die gleiche Zahl und Masse von Fischen vorhanden sein sollten (s. Tab. 9). 1 Fisch blieb übrig, er wurde in Becken 2 überführt, mit der geringsten Gesamt-Fischmasse (s. Abb. 18, Abb. 18, Abb. 19).

Tab. 9: Eingesetzte Zahl und Masse der Fische

	Becken 1	Becken 2	Becken 3
Zahl der Fische	17	18	17
Gesamtmasse (nass) in g	473	463	469



Abb. 17: Becken 1 (AQ 1) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz), li v. Becken: Membran-Deni-Reaktor, unten: Permeat u. Messpumpe



Abb. 18: Becken 2, Referenz (AQ 2) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz)



Abb. 19: Becken 3 (AQ 3) mit Karpfen (hinten u. seitlich schwarze Folien als Lichtschutz), Re v. Becken: Membran-Deni-Reaktor, li: Nitrifikationsreaktor

Als Futter diente Milkivit F-1P B40 (2,5 mm) der Firma Trouvit Nutrition Deutschland GmbH, ein Alleinfuttermittel für Forellen, das auch für Karpfen geeignet ist.

Die Zusammensetzung ist in Abb. 20 angegeben.

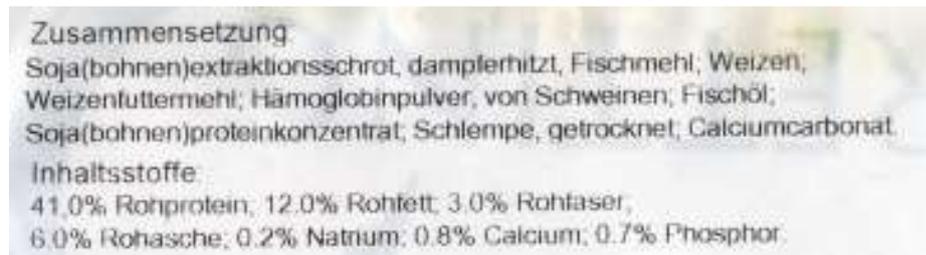


Abb. 20: Ausschnitt aus Futtermittelpackung Milkivit F-1P B40 (2,5 mm)

4.2.7 Berechnungen

Die Berechnung von Transmembrandruck, Permeatfluss und Permeabilität erfolgt wie in Kap. 4.1.3 beschrieben.

4.3 Bestimmung chemischer und physikalisch-chemischer Parameter im Labor (ISWA)

4.3.1 Küvettentests

Die Online-Werte wurden durch regelmäßige Analysen im Labor ergänzt und überprüft. Die in der Routineanalytik verwendeten Küvettentests (s. Tab. 10) wurden von Hach Lange bezogen. Die Bestimmung der Analysenwerte erfolgte wöchentlich und nach Bedarf.

Tab. 10 Analysenwerte mit Küvettentests / Schnelltests (Hersteller: Hach-Lange)

Parameter	Küvettentests / Schnelltests	Messbereich	Prinzip (ähnlich)
Nitrat	LCK339	0,23 - 13,5 mg/L NO ₃ ⁻ -N	DIN 38405-9 Entwurf; DIN 38405-9
	LCK340	5 - 35 mg/L NO ₃ ⁻ -N	
Nitrit	LCK341	0,015 - 0,6 mg/L NO ₂ ⁻ -N	DIN EN 26777
	LCK342	0,6 - 6,0 mg/L NO ₂ ⁻ -N	
Ammonium	LCK304	0,015 - 2 mg/L NH ₄ ⁺ -N	DIN 38406-5
Phosphat	LCK349	0,05 - 1,5 mg/L PO ₄ ³⁻ -P	DIN EN ISO 6878
	LCK348	0,5 - 5,0 mg/L PO ₄ ³⁻ -P	
Eisen	LCK521	0,01 - 1,0 mg /L Fe	DIN 38406-1
Chlorid	LCK311	1 - 70 mg/L Cl ⁻	DIN EN ISO 15682
CSB	LCK514	100 - 2000 mg/L O ₂	DIN 38409-41
Wasserhärte = Gesamthärte	LCK327	1 – 20 °dH	Hach Lange, 1997
Sulfat	Cat. 21067-69	0 – 70 mg/L SO ₄ ²⁻	Hach Lange, 2001

Die Küvettentests wurden entsprechend der Anleitung durchgeführt und fotometrisch bestimmt (Cadas 30, CADAS 50S und DR 5000, Hach Lange).

4.3.2 DOC Bestimmung

Die wässrigen Proben wurden membranfiltriert (0,45 µm Cellulose-Nitrat, Sartorius) und in 100 mL Kunststoffflaschen abgefüllt und bis zur Analyse eingefroren. Die Bestimmung erfolgte nach Auftauen und Ansäuern der Proben im TOC/DOC-Analysator (Multi N/C 3000, Analytik Jena) nach DIN EN 1484.

4.3.3 Bestimmung abfiltrierbare Stoffe

Die Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe (AFS) wurde in Anlehnung an DIN 38409-1 durchgeführt.

4.3.4 Säurekapazität ($K_{S4,3}$), Säurekapazität ($K_{S8,2}$), Gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff (C_T)

In Anlehnung an DIN 38409-7 wurde die Säurekapazität bis pH = 4,3 ($K_{S4,3}$) und 8,2 ($K_{S8,2}$) ermittelt. Die Wasserprobe wurde dazu zunächst mit 1 mL NaOH (Natronlauge 0,1 mol/L Titrisol, Merck) versetzt und anschließend mit einem Titrator (TitroLine alpha Plus, Schott) und 0,1 mol/L HCL (Salzsäure 0,1 mol/L Titrisol, Merck) titriert. Die Titrationsdaten und die verbrauchten Mengen Säure für $K_{S4,3}$ und $K_{S8,2}$ werden vom Gerät ermittelt und ausgegeben.

4.3.5 Bestimmung von pH, O₂, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der physikalisch-chemischen Parameter pH, O₂, Temperatur und elektrische Leitfähigkeit erfolgte mit dem tragbaren Mehrparameter-Gerät Multi 350i (WTW, Weilheim) und dazu passenden Sauerstoffelektroden (CellOx® 325), pH-Elektroden (SenTix® 41) und Leitfähigkeitssonden (TetraCon® 325), jeweils mit Temperatursensoren.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 Abrasionstest Labor-Membranreaktor (ISWA)

Einige Membranen waren nach dem Test stark beschädigt (s. Abb. 21). Bei einigen Membranen ist die Ursache offensichtlich auf das Granulat zurück zu führen, bei anderen konnte die Ursache nicht eindeutig festgestellt werden.



Abb. 21: Schäden an Membranen, hier nach Abrasionstest durch Elastollan 1180A - (Stereolupe)

Die Bewertung der Membranen nach Ende des Versuchs erfolgte zunächst nur nach Augenschein da eine Zerstörung der Membranoberfläche meist klar erkennbar war. Zur genaueren Untersuchung der Membranoberflächenstruktur können später neben Druckhaltetests und „Bubblepoint“-Tests auch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen herangezogen werden.

Die ersten Versuche wurden mit den Kunststoffgranulaten FTIE, Elastollan SC85 und Elastollan 1180A durchgeführt (s. Abb. 7). Der Abstand der Membranplatten von 7 mm wurde so eingestellt, dass die Granulate gerade noch passieren. Mit diesen Materialien wurden die meisten Schäden an den Membranoberflächen festgestellt. Verantwortlich waren vermutlich neben Härte und unebenen Oberflächen auch der hohe Luft-Volumenstrom von ca. 3 m³/h der wegen der relativ hohen Dichte der Kunststoffgranulate erforderlich war. (Auf die Modulgrundfläche bezogen: ca. 80 m³/(m²h) Luft-Volumenstrom).

Besonders überraschend waren die Schäden an den Membranen, die durch das Granulat Elastollan 1180A verursacht wurden, das - zumindest makroskopisch - eine sehr glatte Oberfläche aufweist (s. Abb. 7).

Dies war Anlass nach Alternativen zu solchen Kunststoffgranulaten zu suchen.

Eine Variante sind Schaumstoffwürfel, die sich bereits bei verschiedenen früheren Experimenten als Aufwuchsmaterial für Mikroorganismen bewährt hatten. Hierfür wurden die Abstände zwischen den Membranplatten durch Abstandshalter vergrößert. Bei den beiden POLINAZELL-Schaumstoff-Körpern kam es zu keinen Schäden an der Membran. Dennoch waren diese Materialien für den vorgesehenen Zweck nur bedingt geeignet, da sich die Würfel verhakten und zwischen den Membranplatten zusammen lagerten (s. Abb. 22). Mit Ursache war, dass die Formkörper keine "exakte" Würfelform hatten, sondern eher quaderförmig zugeschnitten waren und so leicht ein Verkeilen zwischen den Platten auftrat.

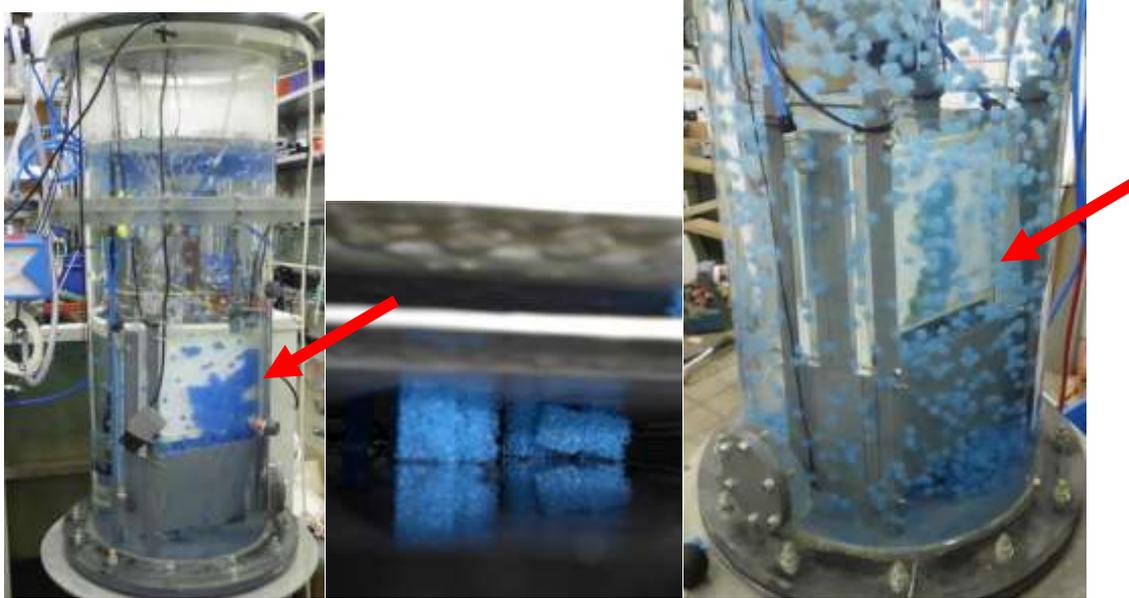


Abb. 22: Probleme mit Polyurethan-Schaumstoffwürfeln an Membranen
Li: POLINAZELL PPI 30, u. Mi: POLINAZELL PPI 30 zwischen zwei Membranplatten verkeilt, Re: POLINAZELL PPI 45. Rote Pfeile: Ansammlungen von Schaumstoffwürfeln.

Dies führte zum Test eines neuen Materials (AQUAPOROUSGEL CC-10B, Nisshinbo, Japan), das ebenfalls eine schaumstoffartige Struktur aufweist, jedoch hydrophile Eigenschaften hat. Es handelt sich hier um ein multiporöses Gel aus Polyurethan mit Zusatz eines Copolymers aus Polyethylenglycol (PEG) und Polypropylenglycol (PPG).

Vom gleichen Hersteller stammt auch das Material BCN (Bio Contact-N 44T), das ebenfalls auf Basis von Polyurethan hergestellt wurde („thermoplastisches Gel“). Beim Einbringen in das Wasser erhöht sich das Volumen der Granulatkörner durch Quellung um ca. 300 % – 400 %. Beide Materialien haben sich im Test als sehr vorteilhaft erwiesen. So waren hier keine Schäden an der Membran zu beobachten. Daher wurden diese beiden Materialien für die folgenden Versuche zum Nachweis der Wirksamkeit ausgewählt (s. Kap. 5.2).

Die Ergebnisse des Abrasionstests sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Tab. 11: Ergebnisse des Abrasionstests

Platten-nr.	Material-Bez.	Hersteller	Eigenschaften	Beschädigungen ¹⁾	Platten-abst. in mm	Einge-setzte Masse in kg	Schütt vol. in L	Bewer-tung ²⁾
1	FTIE = „Fischtec hnik spezial“	unbe-kannt	PVC mit Füllstoff Kreide d = 1,08 g/cm ³	viel	7	0,8...4	1,5...7	-
2				viel				
3				viel				
4				viel				
5	Elastollan SC85	BASF	Polyester-Po-lyurethan d = 1,19 g/cm ³	mittel	7	1...2	1,6...3,2	-
6				mittel				
7				mittel				
8				mittel				
9	Elastollan 1180A	BASF	Polyether-Po-lyurethan d = 1,11 g/cm ³	keine	7	2,2	2,8	-
10				keine				
11				wenig				
12				keine				
13	AQUAPO ROUSGE L CC-10B (APG)	Nisshi nbo	PU-Schaum mit BaSO ₄ , PEG+PPG-Co-polymer Of-fenporig, d < 0,052 g/cm ³ (trocken)	keine	11 bis 15	0,15	3,5	++
14				keine				
15				keine				
16				keine				
17	POLINAZ ELL PPI 30	Foam-partne r	PU-Schaum, blaue Würfel (1 cm * 1 cm * 1 cm) retikuliert, 30 PPI ³⁾ Luft ca. 1 m ³ /h	keine	11 bis 15	0,082	8	+
18				keine				
19				keine				
20				keine				
21	POLINAZ ELL PPI 45	Foam-partne r	PU-Schaum, blaue Würfel (1 cm * 1 cm * 1 cm) retikuliert, 45 PPI ³⁾ Luft ca. 1 m ³ /h	keine	11 bis 15	0,086	8	+
22				keine				
23				keine				
24				keine				
21	Bio Contact-N (P-44T) (BCN)	Nisshi nbo	Polyether-Po-lyurethan (99 %), 1% BaSO ₄ Granulat, quillt im Wasser Luft ca. 1 m ³ /h	keine	11 bis 15	0,5	0,5	++
22				keine				
23				keine				
24				keine				

¹⁾ „viel“, „mittel“ und „wenig“ = Häufigkeit von Schäden

²⁾ Bewertung: - : nicht geeignet, +: bedingt geeignet, ++ gut geeignet

³⁾ PPI = Pores Per Inch

5.2 „Proof-of-Principle“ (Labor-Membranreaktor) (ISWA)

5.2.1 Ziele

In mehreren Versuchen wurden gezielt Biofilme auf den Membranen erzeugt, um den Permeatfluss und die Permeabilität der Membranen in Abhängigkeit der Granulat-

Rezirkulation zu erkunden. Besonders interessant war dabei auch die Regeneration der Membran, nachdem ein Biofilm aufgewachsen war. Zur Versuchsanordnung s. Kap. 4.1.3.

5.2.2 Versuch 1

Das Wasser (Leitungswasser: Bodensee Wasser, Stuttgart) im Reaktor wurde mit Ethanol (100 mg/L) und einer Nährstofflösung (Nitrat, ca. 20 mg/L, Phosphat, ca. 2 mg/L) versetzt. Die Rezirkulationspumpe war ausgeschaltet, die Permeatpumpe blieb fast über die ganze Versuchsdauer hinweg eingeschaltet. Als Trägermaterial wurde BCN-Granulat eingesetzt.

Nach 8 d erreichte der Biofilm eine solche Schichtdicke auf den Membranen, dass der Permeat-Volumenstrom auf nahezu 0 L/h absank (s. Abb. 23).



Abb. 23: Versuch Erzeugung von Biofilm. Li: Start, Re: n. 8 d ohne Granulatrezirkulation

Der TMP der Membran erreichte, bedingt durch den hohen Membranwiderstand, bis 800 mbar. Dann wurde die Rezirkulationspumpe eingeschaltet (=Startpunkt) und so das Granulat an den Membranen vorbei geleitet. Zum Fotografieren wurde Rezirkulations- und Permeatpumpe jeweils abgeschaltet und das Modul herausgenommen. Danach wurden beide Pumpen wieder eingeschaltet. Nach 5 und 16 min waren nur kleinere weiße Areale zu sehen, auf denen der Biofilm entfernt war (s. Abb. 24, Abb. 25)



Abb. 24: Versuch mit Biofilm 5 min n. Start der Granulat-rezirkulation: grau-braune Fläche: Biofilm; weiße Stellen: gereinigte Membran



Abb. 25: Vergleich 5 min (Li), 16 min (Mi) und 24 h (Re) n. Start der Granulat-Rezirkulation. grau-braune Fläche: Biofilm; weiße Stellen: gereinigte Membran

Erstaunlicherweise stellten sich jedoch Permeatfluss und Permeabilität innerhalb weniger Stunden wieder auf dem vorherigen Niveau ein (s. Abb. 26). Die starken Schwankungen der Messwerte zu Beginn des Versuchs sind auf anfängliche Probleme bei der messtechnischen Erfassung des Volumenstroms zurückzuführen, die nach Umbau der Messstrecke (s. Kap. 4.1.3, Abb. 9) behoben wurden (manuelle Messung ergab ca. 40 L/ (m² h bar)).

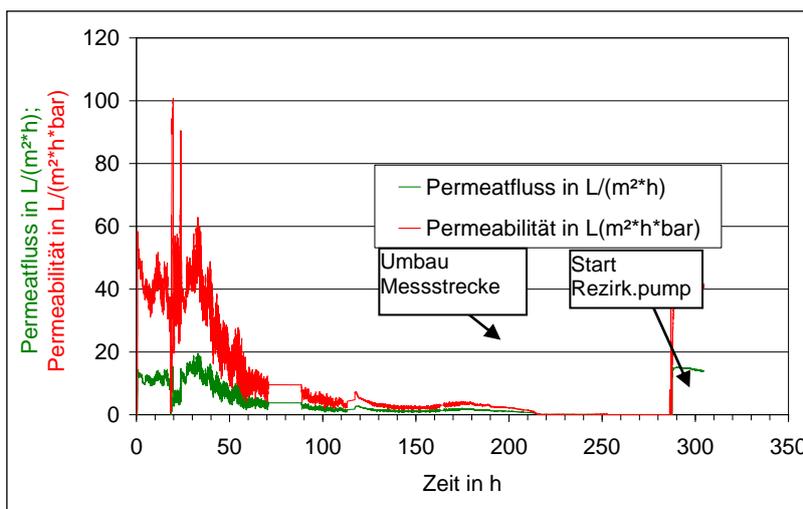


Abb. 26: Permeatfluss u. Permeabilität n. Zugabe v. Ethanol bis Start Granulatrezirkulation.

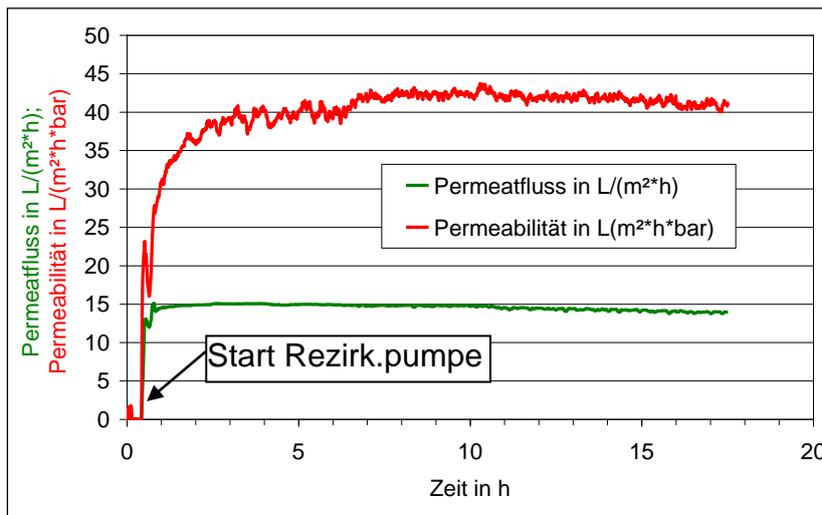


Abb. 27: Permeatfluss u. Permeabilität. Ausschnitt aus Abb. 26 n. Start der Granulat-Resirkulation.

5.2.3 Versuch 2

In diesem Versuch (mit gleichem Granulat) wurde die Permeatpumpe fortlaufend jeweils nach 2 h Betrieb je 3 min ausgeschaltet, damit sich die Membran, die durch den von der Pumpe erzeugten Unterdruck auf den Spacer (Unterkonstruktion) gedrückt wird, wieder etwas entspannt und damit eine kleine Bewegung erzeugt wird. Dieses Verfahren ist bei Membranbioreaktoren üblich (persönl. Mitt. Andreas Abt). Durch die Unterbrechung der Permeatförderung konnte der Permeatfluss kurzzeitig gesteigert werden, jedoch ist der Effekt in Bezug auf den Permeatfluss nicht sehr überzeugend (s. Abb. 28).

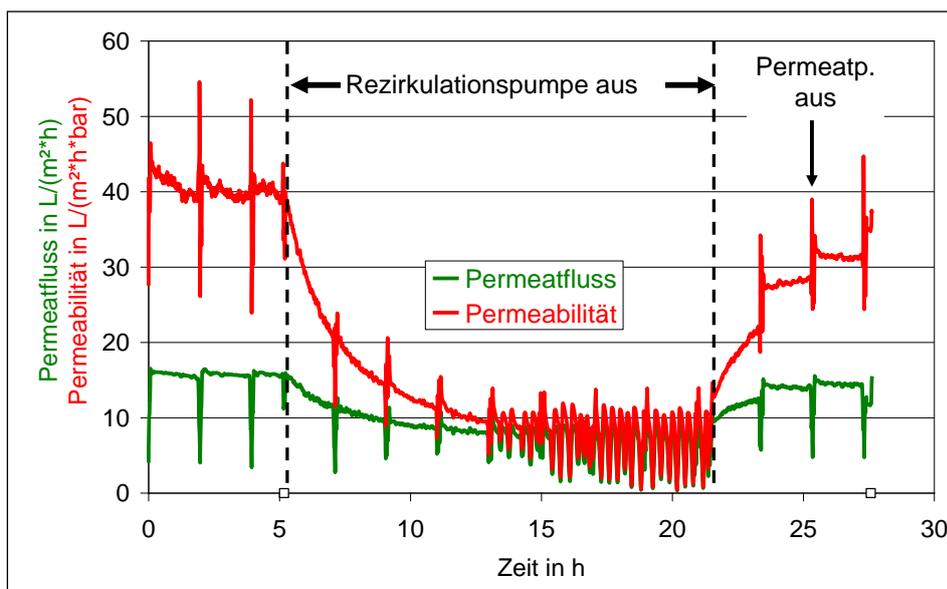


Abb. 28: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Granulat-Resirkulationspumpe durch Biofilmbildung. Bei Start und am Versuchsende war die Rezirkulationspumpe dauernd in Betrieb

5.2.4 Versuch 3

Die Pumpe für die Rezirkulation von Granulat verbraucht zusätzliche Energie. Daher sollte hier ermittelt werden, wie sich eine phasenweise Abschaltung der Rezirkulationspumpe auswirkt. Auch hier wurde wieder BCN als Granulat gewählt. Hier wurden die Zeitintervalle wie folgt gewählt:

Bei Start und am Versuchs-Ende war die Rezirkulationspumpe im Wechsel 5 min ein- und 25 min ausgeschaltet (Steuerung über PC). Dazwischen war sie ganz ausgeschaltet. Außerdem wurde der Rhythmus der Permeatpumpe von Versuch 2 beibehalten (2 h an, 3 min aus).

Die Ergebnisse (s. Abb. 29) zeigen ein ähnliches Bild wie Versuch 2 (s. Abb. 28). Innerhalb von ca. 5 h wurde wieder ein neues Gleichgewicht von Membranflux und Permeabilität erreicht, das hier allerdings leicht unter dem Anfangswert lag.

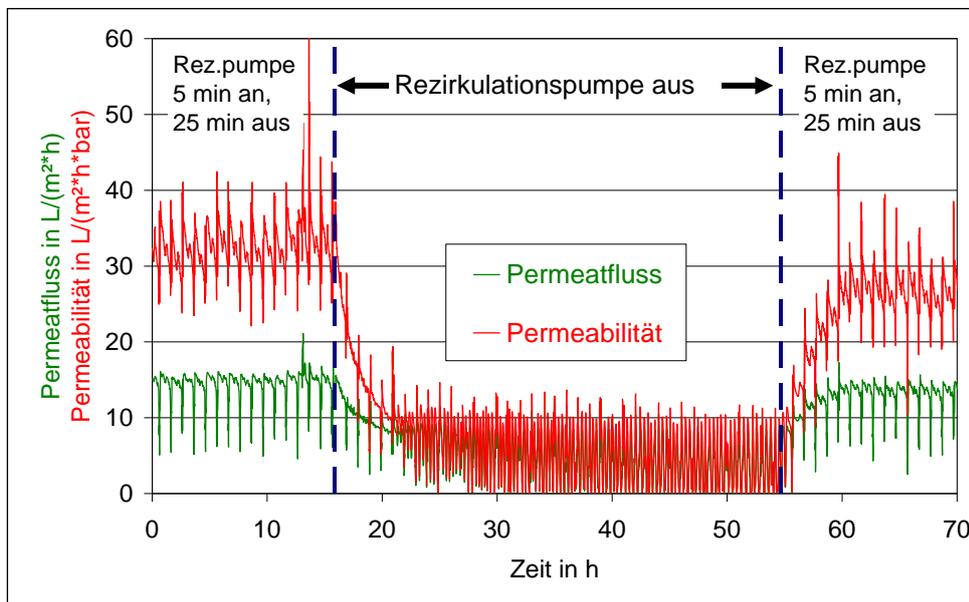


Abb. 29: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Granulat-Rezirkulationspumpe durch Biofilmbildung. Start u. Ende: Rezirkulationspumpe 5 min "ein" u. 25 min "aus". Mittl. Zeitraum: Rezirkulationspumpe aus

5.2.5 Versuch 4

Zum Vergleich mit der üblichen Konstellation in der Membranfiltration wurde hier noch ein Versuch mit Belüftung statt Rezirkulation durchgeführt (s. Abb. 30). Im Zeitraum zwischen 40 und 60 h ergibt sich ein relativ niedriger Permeatfluss und Permeabilität. Hier war die Belüftung nicht optimal ausgerichtet – das wurde anschließend behoben und die Membran erlangte am Ende des Versuchs in etwa wieder die Ausgangsleistung.

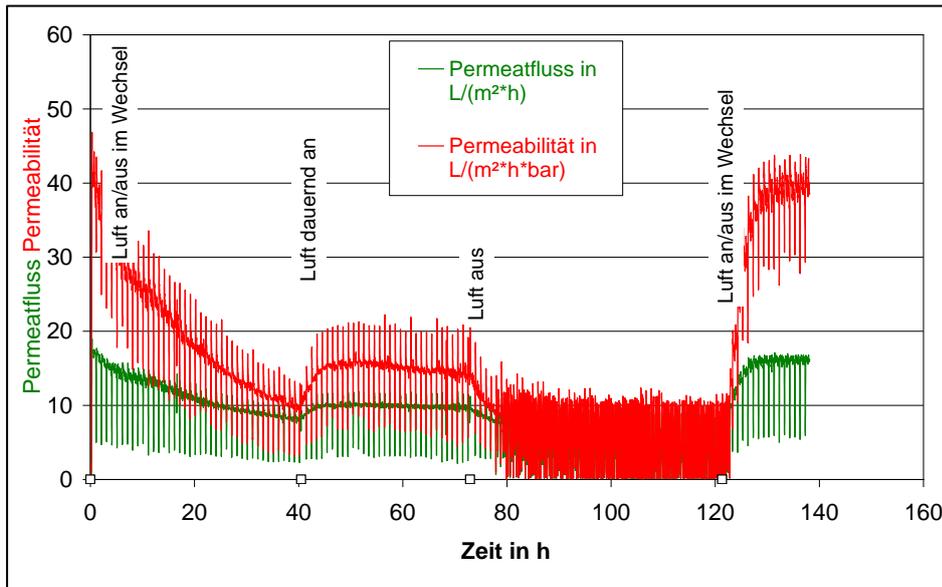


Abb. 30: Veränderungen v. Permeatfluss u. Permeabilität n. Ausschalten der Luftzufuhr. Start u. Ende: Luft 5 min an u. 25 min aus. Weiteres s. Diag.

5.3 Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren (Membran-Deni-Reaktor) für den Funktionstest mit Fischen (Laborversuche mit Substraten in Aquarien)

5.3.1 Vorversuche ohne Fische

Um die Leistungsfähigkeit der Nitrifikationsreaktoren (Aquarienfilter) sicherzustellen und die Akkumulation von toxischen Metaboliten der Ammoniumoxidation zu vermindern (Nitrit), wurden die Aquarien zunächst ohne Fische betrieben (wie Abb. 13).

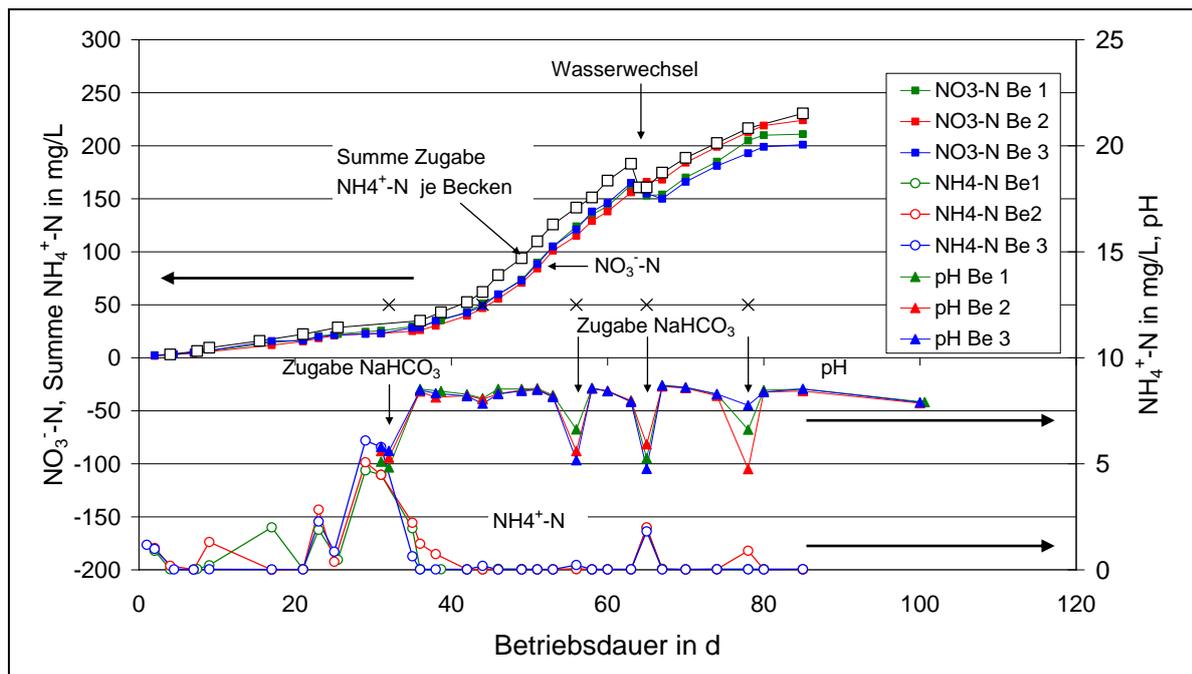


Abb. 31: Einfahren der Aquarien u. Nitrifikationsreaktoren durch Zugabe von NH_4Cl , Temperatur 19...21 °C. "Be1", "Be2", "Be3" steht für Becken 1, 2, 3

In regelmäßigen Abständen wurde NH_4Cl zugegeben. Die Zugabe, hier berechnet als summarische Konzentration von $\text{NH}_4^+\text{-N}$ im gesamten Wasservolumen, sowie die daraus resultierenden Konzentrationen an $\text{NH}_4^+\text{-N}$ und $\text{NO}_3^-\text{-N}$ werden in Abb. 31 gezeigt. In der ersten Phase bis zu 40 d wurden Ammonium-Peaks bis zu 6 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$ beobachtet, danach waren es nur noch kleinere Peaks, die immer dann auftraten, wenn der pH-Wert aufgrund der Nitrifikation auf unter 6,0 absank. Die Nitritkonzentrationen lagen in dieser Phase in allen Fällen bei unter 1 mg/L.

Danach wurden die Membran-Deni-Reaktoren angeschlossen und in Betrieb genommen. Bevor die Dosierung gestartet werden konnte, musste das gesamte System abgedichtet werden, ein schwieriges Unterfangen, da der Deckel des Reaktors 1 instabil und die Passfläche des Reaktors zu inhomogen war. Daher ergaben sich in dieser Phase häufige Wasserverluste, die durch Frischwasser ausgeglichen werden mussten (s. Abb. 32). Nach 18 d konnte dann die Dosierung von Ethanol gestartet werden. Diese wurde nach und nach gesteigert bis zu 23 g/d Ethanol (5 %, Massenant.).

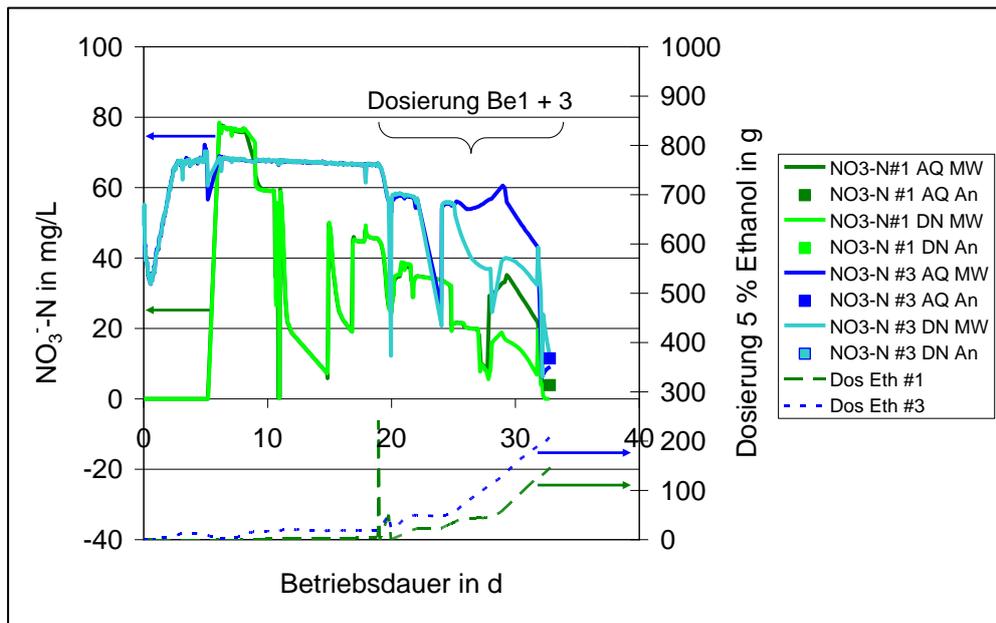


Abb. 32: Einfahren der Denitrifikationsreaktoren in den Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Dos Eth = Dosierung 5 % Ethanol, MW = Mittelwerte der Online-Messwerte, An = Analytik. Temperatur 19...21 °C.

Bis zu Start der Dosierung nach ca. 20 d Betriebsdauer unterschieden sich die Nitratkonzentrationen von Aquarium und Membran-Deni-Reaktor nicht, d.h. es war keine Denitrifikation nachweisbar. Erst mit einer Dosierung von ca. 20 g/d Ethanol (5 %, Massenant.), entsprechend 1 g/d reines Ethanol (28...32. d) war eine deutliche Abnahme der Nitratkonzentrationen erkennbar.

5.3.2 Versuche mit Fischen

5.3.2.1 Überblick

Nach dem Einsetzen der Fische wurde die Fütterung ab dem zweiten Tag begonnen, langsam gesteigert und ab dem 8. Tag bei 7 g/d belassen, entsprechend ca. 0,015 g Futter / (g Fischmasse * d). Die Nitrat Konzentrationen nahmen dadurch stetig zu (s. Abb. 33). Um die Wirkung der Denitrifikationsreaktoren testen zu können, wurde am 15. d die Nitratkonzentrationen um 22 (AQ1) bzw. 27 mg/L (AQ3) $\text{NO}_3^- \text{-N}$ erhöht. Die Dosierung von Ethanol 5 % (Massenant.) wurde am 17. Tag gestartet und langsam gesteigert, bis zu einer Menge von 34 g/d (MDR1) bzw. 37 g/d (MDR3) nach 24 d. Ab 22 g/d Ethanol (5 %) konnte eine deutliche Verminderung der Nitratkonzentrationen beobachtet werden. Bei Erreichen kleiner Konzentrationen wurde auch die Dosierung verringert. In Becken 1 stieg der Transmembrandruck schnell auf über 250 mbar an, so dass die Sicherheitsabschaltung der Permeatpumpe (s. Kap. 4.2.4) zu einem geringeren Volumenstrom führte. Daraufhin wurde die Einstellung der Pumpe geändert und schließlich eine Membranreinigung mit NaOCl und Citronensäure durchgeführt (s. Kap. 4.2.5).

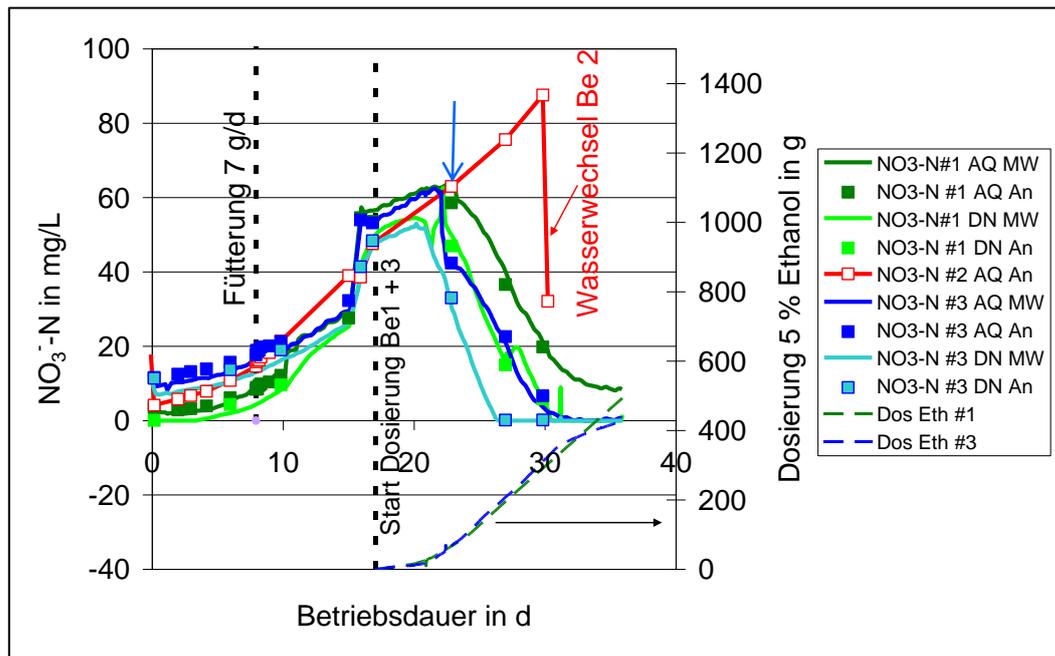


Abb. 33: Vergleich der Nitrat-Konz. und Eth-Dosierung in Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Dos Eth = Dosierung 5 % Eth (Massenant.), MW = Mittelwerte Online-Messwerte, An = Analytik. Pfeile deuten Teilwasserwechsel an (Be2 u. Be3).

Die Nitritkonzentrationen (s. Abb. 34) wurden, wie auch alle anderen Parameter, grundsätzlich vor der Fütterung gemessen. Diese Konzentrationen waren in den Becken normalerweise im Bereich zwischen 0 und 0,1 mg/L NO₂⁻-N. Am 8. d wurde eine Tagesganglinie (s. auch Kap. 5.3.2.6) gemessen und festgestellt, dass das Maximum der Nitrit-Produktion erst 6 h nach der Fütterung erreicht war (1. Peak in Abb. 34). Der 2. Peak ist vermutlich auf die hohen Nitratkonzentrationen im Becken 2 zurück zu führen.

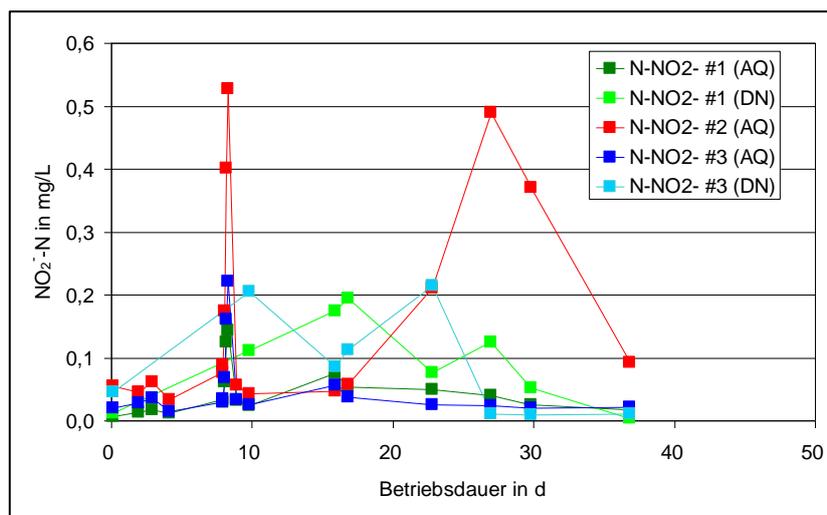


Abb. 34: Vergleich der Nitrit-Konz. in den Systemen #1, #2, #3. AQ = Aquarium, DN = Ablauf Membran-Denireaktor, Labor-Analytik.

5.3.2.2 Anfangsphase

Die Dosierung von Ethanol, als Substrat für die Denitrifikation, blieb in den ersten 17 d ausgeschaltet.

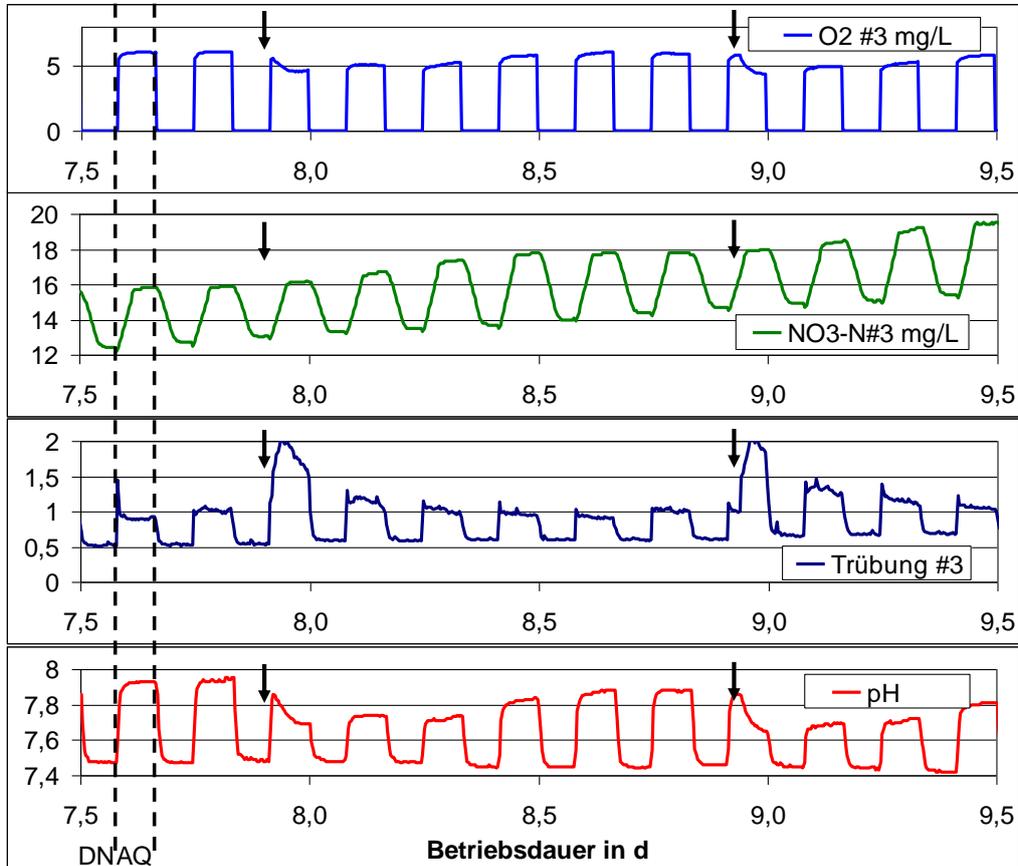


Abb. 35: System 3 - nach 7,5....9,5 d Betriebsdauer. Vergleich v. O₂- u. NO₃⁻-N, Trübung u. pH der Original-Online-Werte (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Gestrich. Linien: Umschaltung DN-AQ, Pfeile: Zeitp. Fütterung

Bei der Betrachtung der Original-Online-Messwerte (s. Abb. 35 und Abb. 36) ist folgendes zu beachten:

1. Der Zulauf der Messstrecke wird entweder mit Ablauf des Membran-Deni-Reaktors oder Aquarienwasser beschickt. Zwischen beiden Wasserströmen wird alle 2 h umgeschaltet (s. Abb. 14). Die gestrichelten Linien in Abb. 35 und Abb. 36 kennzeichnen den ersten bzw. zweiten Umschaltvorgang zwischen Membran-Deni-Reaktor (DN) und Aquarium (AQ), bzw. umgekehrt. Die weiteren Umschaltvorgänge lassen sich unschwer an den O₂-Konzentrationen erkennen.
2. Die Messstrecke wird in der Reihenfolge „O₂, pH, Trübung und Nitrat“ Messung durchflossen. Durch die Rückvermischung in den Durchflussarmaturen gleichen sich pH-Werte und Nitratkonzentrationen erst mit Verzögerung auf das reale Niveau an.

Die zugehörigen Betriebsdaten zu Abb. 35 sind in Tab. 12 zusammengefasst.

Tab. 12: Betriebsdaten Membran-Deni-Reaktor 3 (7,5 bis 9,5 d)

Parameter	Symbol	Wert	Dim
Dosierung Ethanol (5 %)		0	g/d
Volumenstrom	Q(DN)	1,4 - 1,5	L/h
Wasservolumen DN-Reaktor	V(DN)	35	L
Transmembrandruck	TMP	57...70	mbar
Permeatfluss	J	4,3...4,7	L/(m ² *h)
Permeabilität	Lp	60...75	L/(m ² *h*bar)
Temperatur	T	18,5...19	°C
Membranfläche	A	0,32	m ²

Die Sauerstoff- und Nitratkonzentrationen sind im Reaktorablauf (MDR) niedriger als im Aquarium. Daher muss man von aeroben und anoxischen Abbauvorgängen im Reaktor ausgehen. Da keine Dosierung von Ethanol erfolgte, dienen hier vermutlich Bestandteile des Futters als C-Quelle für aeroben Abbau und Denitrifikation. Anmerkung: Die Sauerstoffkonzentrationen sind in Wahrheit höher, da die für eine optimale Messung erforderlichen Anströmgeschwindigkeiten bei den hier auftretenden kleinen Volumenströmen nicht erreicht werden.

Aufgrund der Membranfiltration wird die Trübung im Reaktorablauf erheblich gesenkt. Auch der pH-Wert sinkt im Ablauf, obwohl aufgrund der Denitrifikation der pH-Wert eigentlich steigen müsste. Jedoch entsteht bei aerobem Abbau und Denitrifikation auch CO₂, das, im Wasser gelöst, den pH-Wert wiederum erniedrigt.

Die Pfeile in Abb. 35 kennzeichnen den Zeitpunkt der Fütterung. Interessant ist, dass sich dies schnell bei den Wassergütwerten bemerkbar macht. Die Trübung im Becken erhöht sich durch Futter- und Faeces-Partikel, denkbar wäre aber auch, dass weitere Partikel aufgewirbelt werden durch die stärkere Bewegung und das Futter-Suchverhalten der Karpfen (Steinchen des Bodengrunds werden ins Maul genommen und wieder „ausgespuckt“). Die Erniedrigung der Sauerstoff-Konzentrationen und der pH-Werte (durch CO₂) ist durch verstärkte Respiration der Fische nach Futteraufnahme und aeroben Abbau von Futterinhaltsstoffen im Aquarium zu erklären. Durch Belüftung und Funktion des Nitrifikationsreaktors erreichen die Werte nach ca. 12 h wieder das vorige Niveau. Auch die Nitratkonzentrationen im Becken steigen bis 12 h nach der Fütterung stärker an als danach.

5.3.2.3 Phase mit Ethanol Dosierung

In dem betrachteten Zeitraum in Abb. 36 wurde 34 g/d Ethanol (5 %, Massenant.) in MDR1 bzw. 37 g/d MDR3 zudosiert. Die zugehörigen Betriebsdaten finden sich in Tab. 13.

Auch hier wurde der Sauerstoff im Reaktor vollständig reduziert. Die Differenz der Nitratkonzentrationen von Reaktorablauf und Aquarium sind deutlich höher als ohne Ethanol-Dosierung, was auf die erhöhte Denitrifikationsleistung zurück zu führen ist.

Die Trübungswerte waren ähnlich wie davor ohne Ethanol-Dosierung (vgl. mit Abb. 35). Die pH-Werte im Ablauf MDR sind jedoch hier (im Gegensatz zur Abb. 35) gegenüber dem Aquarienwasser erhöht, was offensichtlich ebenfalls ein Hinweis auf eine funktionstüchtige

Denitrifikation ist. Hier ist der Einfluss von CO_2 gegenüber der OH^- Produktion der Denitrifikation offenbar geringer.

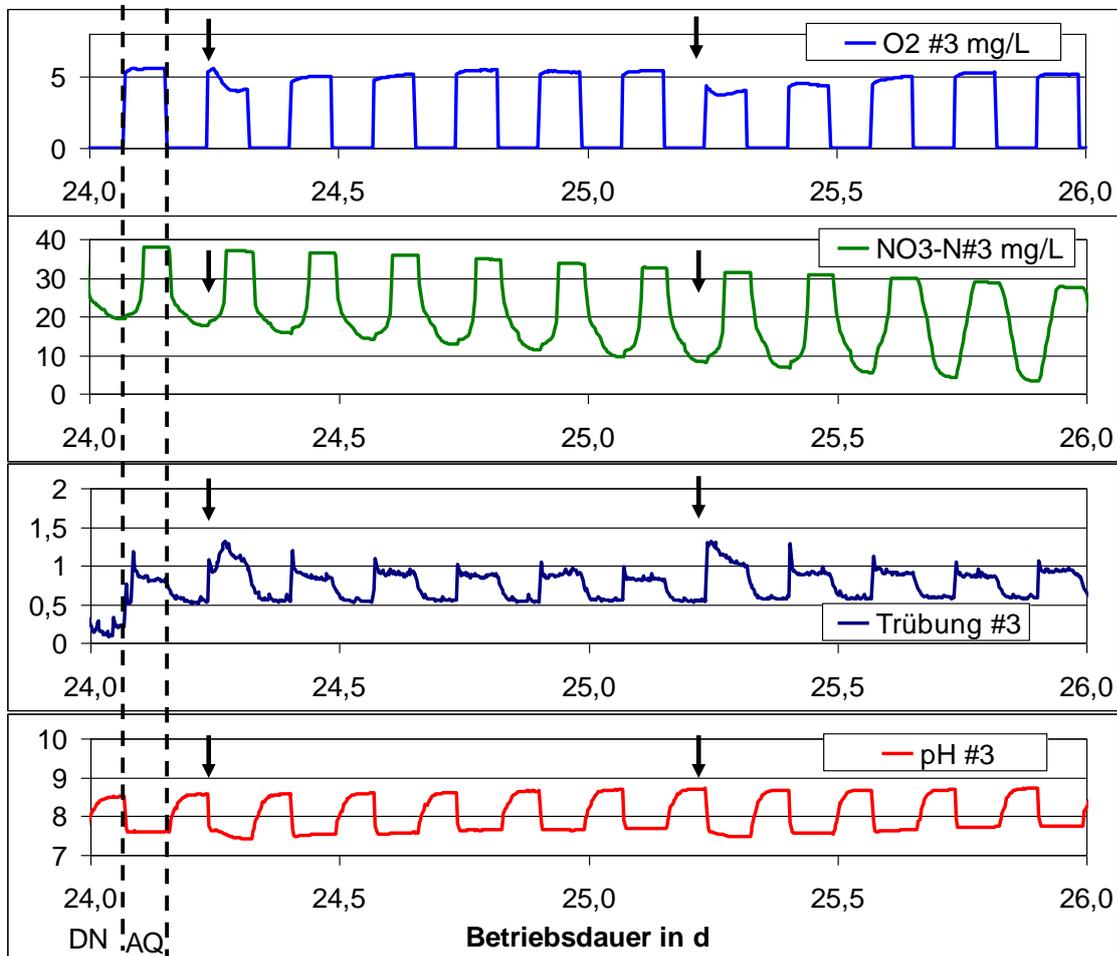


Abb. 36: System 3, n. 24....26 d Betriebsdauer. Dosierung v. Eth 1,9 g/d Vergleich v. Sauerstoff- u. Nitrat-Konz., Trübung u. pH-Wert der Original-Online-Werte (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Gestrich. Linien: Umschaltung DN-AQ, Pfeile: Zeitpunkte der Fütterung

Tab. 13: Betriebsdaten Membran-Deni-Reaktor 3 (24 bis 26 d)

Parameter	Symbol	Wert	Dim
Dosierung Ethanol, 5 %		37	g/d
Entsprechend Ethanol, 100 %		1,9	g/d
Volumenstrom	Q(DN)	1,4 - 1,5	L/h
Volumen DN- Reaktor	V(DN)	35	L
Transmembrandruck	TMP	40...60	mbar
Permeatfluss	J	4,3...4,8	L/(m ² *h)
Permeabilität	L _p	70...120	L/(m ² *h*bar)
Temperatur Aquarium	T (AQ)	23...24	°C
Temperatur Deni-Reaktor	T (DN)	24...26	°C
Membranfläche	A =	0,32	m ²

Die Pfeile in Abb. 36 kennzeichnen auch hier den Zeitpunkt der Fütterung. Die Trübung im Becken erhöhte sich gleich nach der Fütterung, während die Sauerstoffkonzentrationen und pH-Werte im Aquarium absanken. Außer den Nitratkonzentrationen waren alle Werte nach ca. 12 h wieder auf dem Niveau vor der Fütterung.

5.3.2.4 Membranfunktion

Die Trübungs-Messwerte (s. Abb. 37) zeigen, dass die Abläufe von den beiden MDR erwartungsgemäß niedrigere Werte aufweisen als das Aquarienwasser. Die absoluten Werte können nicht für einen Vergleich herangezogen werden, da auf den Messfenstern der Trübungssensoren im Laufe der Zeit ein Biofilm wuchs, der sich durch die automatische Reinigung (Wischer) offenbar nicht verhindern ließ. Nach manueller Reinigung (s. Pfeile) sanken die Werte daher wieder erheblich ab. Das Problem lässt sich durch eine Erhöhung der automatischen und manuellen Reinigungsfrequenz beheben.

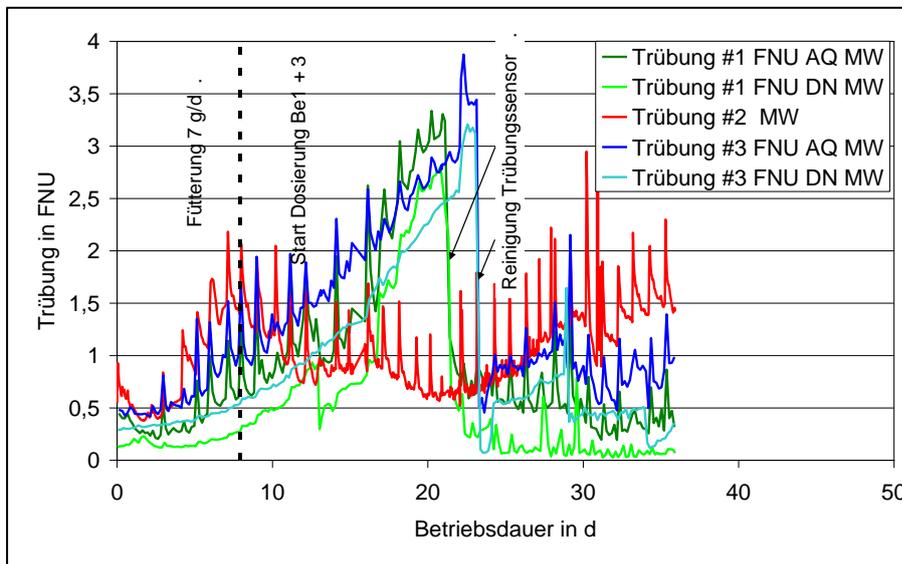


Abb. 37: Trübungsmesswerte (2 h Mittelwerte) aller 3 Systeme (DN = Ablauf Membran-Deni-Reaktor, AQ = Aquarienwasser). Pfeile: Reinigung Trübungssensor

Auch hier erkennt man, dass die Fütterung ein schnelles Ansteigen und Absinken der Trübung bewirkte (Peaks in Abb. 37).

5.3.2.5 Fazit

Aus den Analysen- und Online-Daten können erste Schätzungen zur Leistungsfähigkeit der Anlagen gemacht werden (s. Tab. 14). Dabei dient das Referenzbecken (System 2) zur Abschätzung der von den Fischen ausgeschiedenen N-Mengen.

Tab. 14: Auswertung der Analysendaten zur Leistungsfähigkeit der Membran-Deni-Reaktoren bezogen auf das Referenzbecken

System	Zeitraum in d	Ges. Wasservol. in L	Tats. N Eintrag in g/d	N Futter* in g / d	N-Anteil, im Wasser	Denitrifikationsrate bez. auf Reaktorvol. in mg/(L*h)	Denitrifikationsrate bez. auf Trägermat.-Oberfl. in mg/(m ² *h)
System 2 (Referenz)	8...30	82,5	0,27	0,46	58%		
System 1 BCN ohne Dosierung	8...15	119,5	0,32	0,46	69%		
System 1 mit Dosierung 33 g/d Ethanol	23...30	119,5	-0,70	0,46		1,1	16,5
System 3 APG ohne Dosierung	8...15	119,5	0,23	0,46	51%		
System 3 APG mit Dosierung 33 g/d Ethanol	23...30	119,5	-0,67	0,46		1,1	20,5

*Futter: 7 g/d

Wichtig für die Auslegung der Substratdosierung ist auch der Substrat-Verbrauch für die Denitrifikation (s. Tab. 15). Der theoretische Substratverbrauch berechnet sich dabei aus der Stöchiometrie der Denitrifikationsreaktion ohne Berücksichtigung der Biomasse-Bildung und des aeroben Abbau zur Reduktion des Sauerstoffs im Reaktor.

Tab. 15: Substratverbrauch der Membran-Deni-Reaktoren (aus Analysendaten)

System (Zeitraum 23...30 d)	Netto-Reduktion in g/d NO ₃ ⁻ -N	Ethanol, 5% in g/d	Ethanol, 100 % in g/d	Substratverbrauch (Ethanol) je N in g/g	Theor. Substratverbrauch (Ethanol) je N in g/g
Be 1 BCN Ethanol 33 g/d	0,97	32,4	1,6	1,7	1,4
Be 3 APG Ethanol 33 g/d	0,93	35	1,7	1,9	1,4

Die ermittelten Werte von 1,7 bzw. 1,9 g Ethanol / g NO₃⁻-N sind damit realistisch und zeigen eine gute Ausnutzung des Substrats an.

5.3.2.6 Tagesganglinien

Bei den bisher ermittelten Analysenwerten war die Zielsetzung das Langzeitverhalten der Systeme zu untersuchen. Daher erfolgten die Probenahmen normalerweise am Vormittag vor der Fütterung. Um jedoch die Dynamik des Futter-Metabolismus im Aquarienwasser zu beobachten, wurden mehrmals Tagesganglinien aufgenommen. Dazu wurde kurz vor der Fütterung und danach in 2 h Abständen Proben entnommen und analysiert. Dabei stiegen die Ammoniumkonzentrationen normalerweise langsam an, bis sie nach 6 bis 7 h ihr Maximum bei ca. 0,3 bis 0,5 mg/L NH₄⁺-N erreichten (pH zwischen 7 und 8).

In Abb. 38 zeigt sich ein Sonderfall: Nachdem im Referenzbecken (Be 2, ohne Denitrifikation) die pH-Werte infolge der Nitrifikationsreaktion auf ca. pH 6 abgefallen waren, stiegen die Ammoniumkonzentrationen nach der Fütterung deutlich schneller an, als in den

übrigen Becken bis nach ca. 10 h das Maximum mit 2,4 mg/L NH_4^+ -N erreicht war. Am nächsten Tag (nach 24 h) war die Konzentration noch fast genauso hoch. Offenbar wurde die Nitrifikation (Oxidation von Ammonium zum Nitrit) stark gehemmt. Daraufhin wurde nach 25 h der pH-Wert durch Zugabe von 125 mg/L NaHCO_3 auf pH 7,6 erhöht (s. Abb. 38). Bereits 1 h später begannen die Ammonium-Konzentrationen wieder zu fallen und erreichten nach weiteren 6 h fast wieder das normale Niveau.

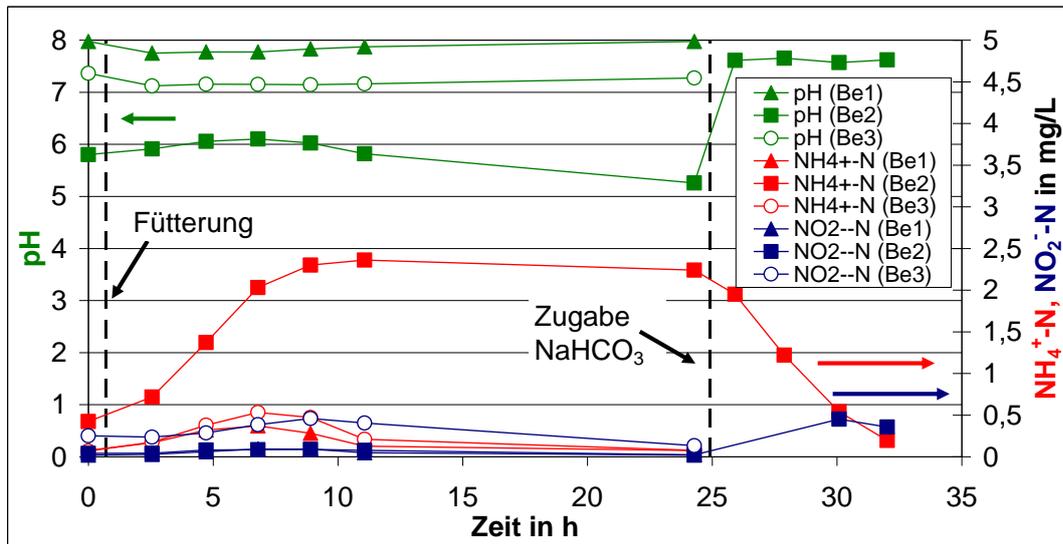


Abb. 38: Tagesganglinie, (Beispiel) Be 1, 2, 3. Fütterung: 45 min nach Start.

Obwohl die Adaptation von Nitrifikanten an niedrigere pH-Werte prinzipiell möglich ist, war dies hier offensichtlich nicht der Fall, vermutlich weil hierzu eine längerfristige kontinuierliche Beaufschlagung der Nitrifikationsreaktoren mit Wasser niedrigeren pH-Wertes erforderlich wäre. Die Nitrifikation reagiert also sehr sensibel auf niedrige pH-Werte.

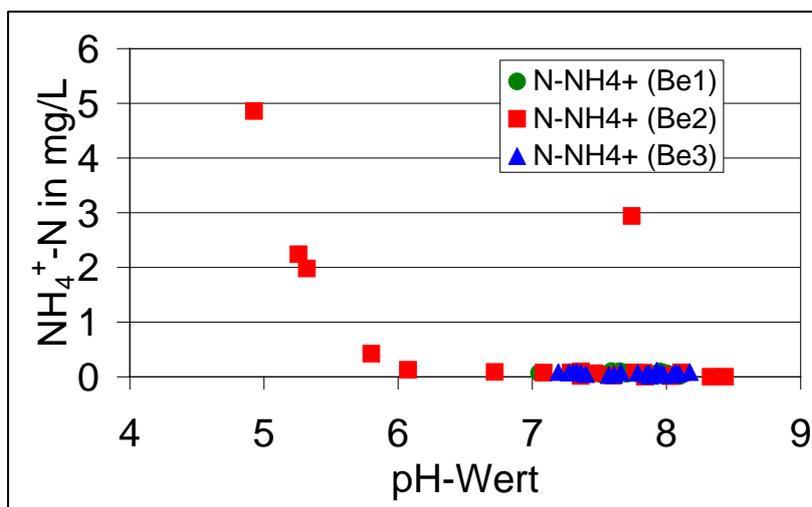


Abb. 39: Ammoniumkonz. als Funktion des pH-Wertes (jeweils vor Fütterung)

Betrachtet man die Ammoniumkonzentrationen (jeweils vor der Fütterung) als Funktion des pH-Wertes (s. Abb. 39), scheint sich diese Vermutung zu bestätigen. Bei Becken 1 und 3 (mit Denitrifikationsreaktoren) traten keine pH-Werte unter pH 7 auf.

Fazit: pH-Werte unter 6,5 sollten auch wegen der Gefahr erhöhter Ammoniumkonzentrationen vermieden werden.

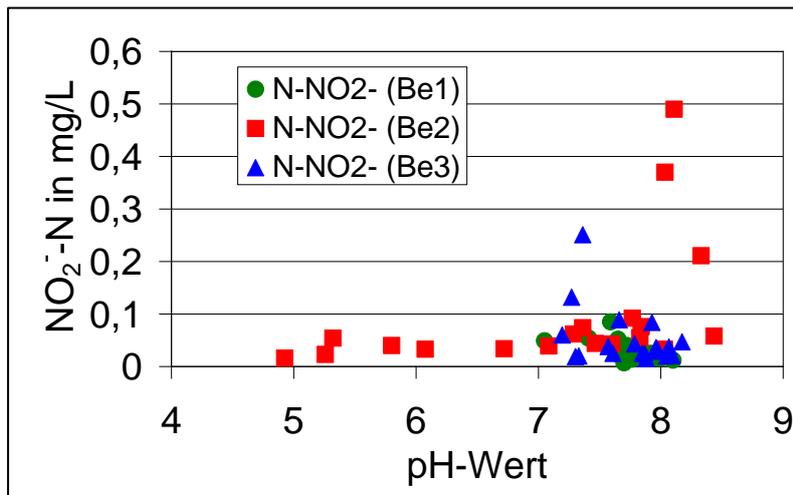


Abb. 40: Nitritkonz. als Funktion des pH-Wertes (jeweils vor Fütterung)

Demgegenüber scheinen moderate bis höhere Nitritkonzentrationen (bis zu 0,5 mg/L NO_2^- -N) eher bei höheren pH-Werten aufzutreten (s. Abb. 40), wobei aber noch weitere Einflüsse eine Rolle spielen. Vor allem bei hohen Nitratkonzentrationen wurden öfter auch höhere Nitritkonzentrationen gefunden.

5.4 Entwicklung von Methoden zur Beurteilung Fische und Wasser (TiHo)

5.4.1 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung von Cortisol

Cortisol ist einer der besten Indikatoren des primären physiologischen Stressresponses in Fischen. Traditionell wird Cortisol im Blut gemessen. Das Blut-Cortisol-Niveau reagiert auf ein breites Spektrum von akuten und chronischen Stressoren in der Aquakultur, unter anderem auch schlechte Wasserqualität. Diese invasive Probenentnahme ist jedoch nicht optimal, da der Vorgang der Blutentnahme das Cortisol-Niveau in beprobten sowie kohabitierten Fischen erhöhen kann. Alternativ kann der Cortisolstatus mittels einer nicht-invasiven Methode beurteilt werden. Hierbei wird die Menge Cortisol ermittelt, die durch die Fische über die Kiemen ins Wasser abgegeben wird. (Ellis et al., 2007)

Die nicht routinemäßige Messung von Cortisol im Wasser mittels ELISA wurde im Labor der Tierärztlichen Hochschule Hannover etabliert und wird derzeit validiert. Der ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay) bezeichnet ein antikörperbasiertes Nachweisverfahren, welches auf einer enzymatischen Farbreaktion basiert. Die Färbung der Proben wird mittels eines Spektrophotometers gemessen.

Für die Probenaufarbeitung wird Wasser filtriert (Papierfilter). Anschließend wird Cortisol aus einer definierten Menge Wasser (100 mL) mittels Festphasen-Absorption (Oasis HLB Extraction Cartridge) angereichert. Die Cartridges werden konditioniert mit 5 ml Methanol, gefolgt von 5 ml destilliertem Wasser. Nach dem Probendurchlauf, werden die Cartridges mit 5 ml destilliertem Wasser gewaschen und die Steroide mit 5 ml Methanol eluiert. Das Methanol wird unter N_2 Strom bei 40°C eingedampft, die Steroide im Puffer aufgenommen und anschließend in ein kommerzielles ELISA-Kit eingesetzt.

Mit dieser Methode ließen sich im Beckenwasser von Laborkarpfen Cortisol-Spiegel von ca. 2 ng/ 100 ml Wasser messen. Dieses entspricht in der Literatur beschriebenen Cortisolwerten im Becken von Karpfen (Ruane u. Komen, 2003). Entsprechend der eingesetzten Menge Wasser (100, 200, 400 mL) zur Anreicherung stiegen die Messwerte für Cortisol an, so dass mit der verwendeten Analysenmethode im Haltungswasser vorliegende Cortisolspiegel ermittelt werden können. Gegenwärtig wird die Analysemethode hinsichtlich Wiederfindungsrate, Verdünnungsreihe und Intra-Assay-Varianz validiert. Dazu wurde Aquarienwasser mit einem wasserlöslichen Corticosteron:HBC complex (Sigma C174) gespikt und das Cortisol nach der oben beschriebenen Methode angereichert und gemessen. .

Des Weiteren wurden während der unter 5.3.2. beschriebenen Aquarienversuchen mit Fischen den Becken mit Fischen Wasserproben entnommen. Proben wurden vor dem Einsetzen der Fische sowie 2 h und 18 h nach dem Einsetzen genommen. Außerdem wurden Proben nach Nitratzugabe in die Becken genommen. Anhand dieser Proben soll ermittelt werden, ob erhöhte Nitrat Spiegel eine Stressantwort bei Karpfen auslösen, die über Cortisolspiegel im Wasser verfolgt werden kann. Die vorliegenden Proben sind extrahiert und werden gegenwärtig analysiert.

5.4.2 Analyse der Mikroflora im Prozesswasser und auf der Haut von Fischen

Da Fische in einer wässrigen Umgebung leben, ist ihre externe Oberfläche möglichen Pathogenen direkt ausgesetzt. Bakterielle Krankheiten sind ein essentielles Problem in der Aquakultur. Die bakterielle Belastung der externen Fisch-Oberfläche ist abhängig von der Umgebung und der Wasserqualität. Nur ein geringer Prozentsatz der gesamten mikrobiellen Gemeinschaft kann mittels kulturbasierter Techniken dargestellt werden. Um sowohl adhärende als auch freilebende Mikrobiota darstellen zu können, werden Haut- und Wasserproben mittels Denaturierender Gradienten-Gelelektrophorese (DGGE) untersucht.

Hierzu wurden Hautproben von Fischen in Reaktionsgefäße überführt und die Bakterien-DNA mittels Standardmethode isoliert (QIAamp DNA Mini-Kit, Qiagen, Hilden). Zur Anreicherung von Bakterien aus den Wasserproben müssen diese über einen bakteriendichten Filter filtriert werden. Diese Filter werden von organischen Partikeln schnell verstopft. Deshalb wurden Wasserproben zunächst mittels Membranfilter (Teflon, 5 µm) von größeren Partikeln befreit und anschließend die suspendierten Bakterien über 0,2 µm filtriert. Die DNA des Rückstands (Bakterienprobe) wurde ebenfalls mit Standardmethoden isoliert. Die erzielte DNA-Menge war jedoch sehr gering und Qualität der DNA war mit dieser Methode jedoch sehr schlecht. Deshalb wurden die Wasserproben zunächst in einer Ultrazentrifuge zentrifugiert um die Bakterien aufzukonzentrieren. Nach Entfernung des Überstands wurde das Pellet mit einer kleinen Menge an Probenwasser aufgenommen und anschließend erfolgreich in der DNA-Isolierung eingesetzt werden.

Aus den DNA-Isolaten wurde mittels PCR, durch Zugabe von "universellen" Startsequenzen, ein Fragment des (bakteriellen) 16S rRNA Gens amplifiziert. Das 16S-Gen ist das meistbenutzte Gen für die bakterielle Klassifizierung und Detektion. Da die verwendeten Startsequenzen zu einer Vermehrung von 16S rRNA-Genen unterschiedlicher Sequenz führen, kann das PCR-Amplifikat mittels DGGE aufgetrennt werden. Das erzielte Bändermuster reflektiert die Diversität der bakteriellen Gemeinschaft in der untersuchten Probe (s. Abb. 41).

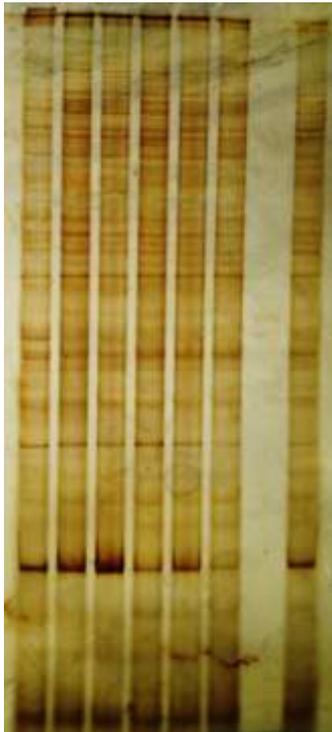


Abb. 41: Differentielle Gradienten-Gelelektrophorese (DGGE) von Hautproben unterschiedlicher Karpfen-Individuen. Amplifikate des 16S rRNA codierenden Gens von mit Haut von Karpfen assoziierten Bakterien wurden in einem Polyacryl-Amid-Gel mit einem Harnstoff-Gradienten von 40 - 60 % aufgetrennt. Amplifikate aus unterschiedlichen Bakteriengruppen sind als Banden an unterschiedlicher Position sichtbar. Mit dieser Methode lässt sich die Bakteriengemeinschaft verschiedener Proben anhand des erzielten Bandenmusters vergleichen.

Proben aus dem Wasser, der Haut und dem Darm wurden erfolgreich mit dieser Methode analysiert. Da das bakterielle 16S-Gen große Übereinstimmung mit dem 18S-Gen von Wirbeltieren aufweist, wird in der PCR bei suboptimalen PCR-Bedingungen auch das Karpfen 18S Fragment mit amplifiziert. Dies führt zu Bändern im DGGE-Gel nicht bakterieller Herkunft, die stören können. Unterschiedliche Startsequenzen wurden untersucht um die Amplifizierung des 18S-Gens zu minimieren. Um vorliegende Bakteriengruppen zu identifizieren, wurden einzelne Banden von den Gelen ausgeschnitten. Die Amplifikate werden gegenwärtig kloniert damit anschließend über die Bestimmung der Nucleotidsequenz die Bakteriengruppe identifiziert werden kann.

5.4.3 Analyse der Kiemenhistologie sowie klinisch-chemischer Blutparameter bei Fischen.

Zur Analyse von Reaktionen des Kiemengewebes wurden Kiemen in Formalin fixiert, in Paraffin eingebettet, geschnitten und mit Hämatoxylin-Eosin gefärbt. Die Schnitte wurden hinsichtlich der Integrität des Kiemenepithels, Spalt zwischen den Sekundärlamellen und Anzahl von Becherzellen analysiert (s. Abb. 42).

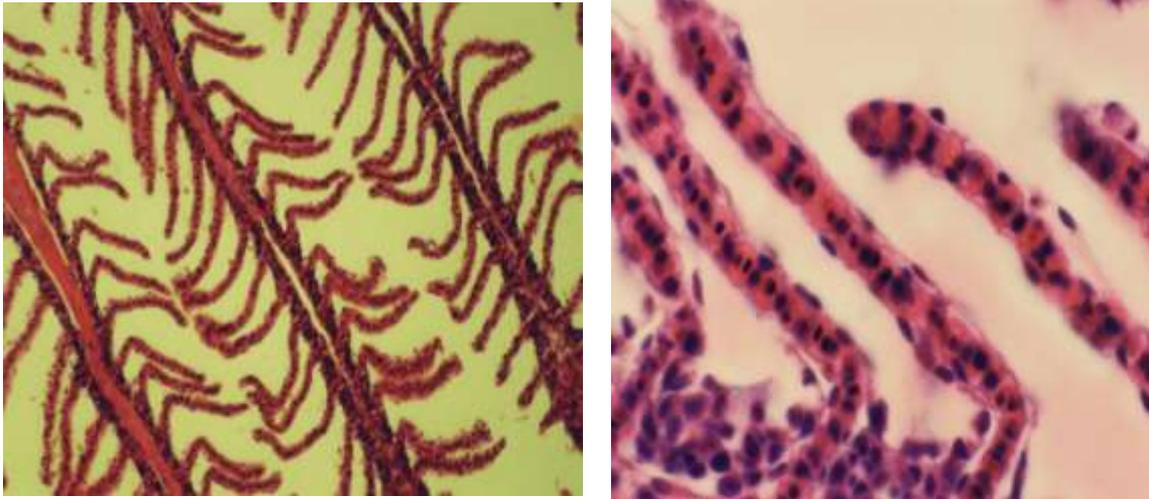


Abb. 42: Kiemengewebe von Karpfen. Lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Hämatoxylin und Eosin gefärbten Gewebeschnittes, der die intakte Gewebestruktur zeigt (links: Übersicht: 50X Vergr., rechts: 500 x Vergr.).

Zur Messung klinisch-chemischer Parameter wurden den Fischen Blutproben an der Schwanzvene entnommen, das Plasma abgetrennt und Cortisol, Natrium, Glucose sowie Osmolarität mit Standardmethoden bestimmt.

Bisher liegen für alle Untersuchungen Ergebnisse vor, die zeigen, dass die Methodik eingesetzt werden kann. Die Methode steht nun für den Einsatz im Folgeprojekt (Phase 2) zur Verfügung.

6 FAZIT

6.1 Vergleich der Ergebnisse mit den ursprünglichen Zielen

Der Versuchsaufwand war größer als geplant. Wie in Kap. 3 erwähnt, verzögerte sich Konstruktion und Bau der Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren für die Versuche mit Aquarien, weil MMF kurzfristig die Aufgaben von Fischtechnik übernehmen musste. Die Anlagen sind Anfang November 2011 fertig gestellt worden. Die obligatorische Abdichtung des Denitrifikationsreaktors, besonders des Reaktordeckels, erforderte unvorhersehbar mehrere Wochen, so dass die Fische erst Ende Januar 2012 eingesetzt werden konnten. Seitdem laufen die Versuche ohne größere Störungen.

Es wurden andere Trägermaterialien (Granulate) als vorgesehen eingesetzt, um Beschädigungen der Membranen zu verhindern. Die Ergebnisse mit den Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktoren sind sehr vielversprechend und zeigen, dass das zugrunde liegende Konzept erfolgreich ist. Die grundlegenden Projektziele wurden erreicht.

In den Aquarienversuchen traten keine Infektionen mit Fischparasiten oder bakteriell bedingte Erkrankungen der Fische auf. Aufgrund der Gutachterempfehlungen wurde von einer umfangreichen Analyse von Blutwerten sowie der Kiemenhistologie Abstand genommen. Stattdessen wurde nach einem nicht invasiven Verfahren zum Stressmonitoring gesucht und an der Cortisolbestimmung aus dem Wasser gearbeitet. Des Weiteren wurde an molekularbiologischen Methoden zur Analyse der bakteriellen Mikroflora gearbeitet, um diese Methode als Werkzeug in weiteren Phasen des Vorhabens einsetzen zu können.

6.2 Weiterführende Fragestellungen

Wichtige Fragen bei der Umsetzung des Verfahrens werden sein:

- Welche Herausforderungen wird das Up-Scaling auf halbtechnischen Maßstab mit sich bringen? Diese Frage soll u.a. in Phase 2 geklärt werden.
- Wie reagieren die Fische auf die verbesserte Wasserqualität? (Stressparameter)
- Sind Unterschiede zwischen den Granulaten bezüglich Membranpermeabilität und Denitrifikation zu erkennen?
- Wie leistungsfähig ist die Denitrifikation unter den gegebenen Bedingungen mit den vorgesehenen C-Quellen (Ethanol, Glycerin)?

6.3 Möglichkeiten der Umsetzung oder Anwendung

Da die Ergebnisse mit dem Labor-Membran-Denitrifikations-Reaktor-System die „Proof-of-Principle“ Ergebnisse bestätigen, wird nun Phase 2 des Projektes beantragt.

7 LITERATUR, SOFTWARE

- Aboutboul, Y., Arviv, R., and Van Rijn, J. (1995): Anaerobic treatment of intensive fish culture effluents: volatile fatty acids mediated denitrification. *Aquacult.* 133, 21-32.
- Alcaide, E., Blasco, M.-D. and Esteve, C. (2005): Occurrence of Drug-Resistant Bacteria in Two European Eel Farms, *Appl. & Environm. Microbiol.*, 71, p. 3348–3350
- Boley, A., G. Boley (1999 bis 2012): Entwicklung Software „MULTIMESS“
- Boley, A., Müller, W.-R. u. Haider, G. (2000): Biodegradable Polymers as Solid Substrate and Biofilm Carrier for Denitrification in Recirculated Aquaculture Systems, *Aquacult. Eng.* 22 (2000), 75-85.
- Boley, A., C. Muller, C., K. Wiss, K. u. Müller, W.-R. (2001): Denitrifikation mit PCL (Polycaprolacton) in der Aquakultur. In: *Der Stickstoff im Wasser, Abwasser*. 1. Hydrochem. u. Hydrobiol. Kolloq., 29.11.2001. *Stuttg. Ber. Siedl. Wass. Wrtscht.* Bd. 166, München: Oldenbourg Industrieverl.
- Boley, A., Wiss, K., Muller, C., Weideler, A., Müller, W.-R. (2002): Abschlussbericht zum Projekt „Einsatz von neuen biologisch abbaubaren Kunststoffen zur Verringerung der Nitratbelastung in der Fischproduktion“, gefördert v. Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Laufz. 01.10.1998 bis 30.09.2001, AZ 13750).
- Boley, A. and Müller, W.-R. (2005): Denitrification with polycaprolactone as solid substrate in a laboratory-scale recirculated aquaculture system. *Wat. Sci. & Technol.*, 52, 10–11, 495–502.
- Borchmann, A., Rosenwinkel, K.-H. (2008): Keramische Flachmembranen in anaeroben Abwasserreinigungsverfahren. *GWF Wasser · Abwasser* 149 (14), 32-41.
- Busse (2002-2004): Projekt der deutschen Bundesstiftung Umwelt - Firma Busse. Zweiphasige Entwicklung und Erprobung einer Versuchsanlage und eines Prototypen zur Biomembranfiltration in Kreislaufwasseranlagen für die Fischzucht (<http://www.dbu.de/PDF-Files/A-18579.pdf>)
- DIN 38405-9 (Mai 1979). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN 38406-1 (Mai 1983). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN 38406-5 (Okt. 1983). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN 38409-1 (Jan. 1987). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN 38409-41 (Dez. 1980). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN 38409-7 (Dez. 2005). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN EN 1484 (Aug. 1997). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN EN 26777 (Apr. 1993). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN EN ISO 15682 (Jan. 2002). Berlin: Beuth Verl. GmbH.
- DIN EN ISO 6878 (Sept. 2004). Berlin: Beuth Verl. GmbH.

- Ellis, T, James, JD, Sundh, H., Fridell, F., Sundell K., und Scott AP (2007) Non-invasive measurement of cortisol and melatonin in tanks stocked with seawater Atlantic salmon. *Aquaculture* 272, 698-0706.
- FAO (2010): The state of world fisheries and aquaculture 2010. FAO, Rome (Italy). Fisheries and Aquaculture Dept. , 2010 <http://www.fao.org/fishery/sofia/en>
- FAO Fisheries Report (2001): Report of the Conference on Aquaculture in the Third Millennium. Bangkok, Thailand, 20-25 Feb. 2000. Report No. 661, Bangkok, Thailand, 20-25
<http://www.fao.org/DOCREP/005/Y2815E/y2815e04.htm#TopOfPage>, letzter Zugriff 06.11.2011
- Hach Lange (Ed.) (1997). Wasserhärte Calcium/Magnesium: Küvetten-Test LCK 327. Retrieved August 11, 2011, from http://www.hach-lange.de/shop/action_q/quick_search%3Bdisplay/quick_search/wasserh%C3%A4rte/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/lui9uEhgekvH7N82atuanSc7w7w/M/pfcGYw letzter Zugriff 21.05.2012
- Hach Lange (Ed.) (2001). Sulfat Methode 8051 SulfaVer 4 Methode: Pulverkissen oder AccuVac-Ampullen (2 bis 70 mg/L). Retrieved August 11, 2011, from http://www.hach-lange.de/shop/action_q/quick_search%3Bdisplay/quick_search/sulfaver/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/EsWkzirvo8Lp0i6mQmJGS4U9JiQ/M/W8Yhxw letzter Zugriff 21.05.2012
- Hoa, P. T. P., Managaki, S., Nakada, N., Takada, H., Anh, D.H., Viet, P.H. and Suzuki, S. (2008) Occurrence Rates of Sulfamethoxazole and Erythromycin-Resistant Bacteria and Drug Concentrations in Wastewater of Integrated Aquaculture-Agriculture (VAC) Sites in Northern Vietnam. In: *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Biological Responses to Chemical Pollutants*, Eds., Y. Murakami, K. Nakayama, S.-I. Kitamura, H. Iwata and S. Tanabe, p. 355–359. TERRAPUB, 2008.
- Jun B-H., Miyanaaga, K., Tanji, Y. , Unnob, H. (2003): Removal of nitrogenous and carbonaceous substances by a porous carrier–membrane hybrid process for wastewater treatment. *Biochem. Eng. J.* 14, 37–44
- Klas, S., Mozes, N., Lahav, O. (2006): Development of a single-sludge denitrification method for nitrate removal from RAS effluents: Lab-scale results vs. model prediction. *Aquacult.* 259, 342–353.
- Krause, S. (2008 a): Neue Verfahren beim Einsatz aerober MBR in der Industrieabwasserreinigung. *GWF Wass. –Abwass.* 149, (14), 50-54.
- Krause, S., Tournier, R., Cornel, P. and Siembida, B. (2008 b): Granulate-driven Fouling Control in a Submerged Membrane Module for MBR Application. IWA Conf. Vienna 2008.
- LAWA 2003 - Hinweise zur Verringerung der Belastung der Gewässer durch die Fischhaltung. Beschlossen auf der 61. ACK (Amtschefkonf.), 19./20. Nov. 2003.

- Menasveta, P, Panritdam, T., Sihanonth, P., Powtongsook, S., Chuntapa, B, and Lee, P. (2001).: Design and function of a closed, recirculating seawater system with denitrification for the culture of black tiger shrimp broodstock. *Aquacult. Eng.*, 25 (1) (2001), 35 – 49.
- Microdyn-Nadir GmbH (2009): Projekt der deutschen Bundesstiftung Umwelt: „Chemikalienfreier Betrieb von getauchten Membranmodulen in der Abwasserbehandlung durch Fouling-Vermeidung mittels Wirbelschichttechnologie“ AZ 27171. 19.05.2009 - 19.05.2012.
- Ngo, H., Guo, Guo, W., Xing, W. (2008): Evaluation of a novel sponge-submerged membrane bioreactor (SSMBR) for sustainable water reclamation. *Biores. Technol.* 99 (2008) 2429-2435.
- Rana, K.J. (1997): Status of global production and production trends. In: Review of the State of World Aquaculture. FAO Fisheries Circ. no. 886. Food & Agricultural Organ. of the United Nations, Rome, Italy, 3-16.
- Ruane N.M.und Komen H. (2003) Measuring cortisol in the water as an indicator of stress caused by increased loading density in common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquaculture* 218, 685-693.
- Van Rijn, Tal, Y., and Schreier, H.J. (2006): Denitrification in recirculating systems: Theory and applications. *Aquacult. Eng.* 34, 364–376.
- Verschure L, Rombaut, G, Sorgeloos P, Verstraete W (2000): Probiotic bacteria as biological control agents in aquaculture. *Microbiol. Mol. Rev.* 64: 655-671
- Viadero Jr, R. C. & Noblet, J.A. (2002): Membrane filtration for removal of fine solids from aquaculture process water. *Aquacult. Eng.* 26, 151-169.
- WHO (2002): World Health Organization Antimicrobial Resistance Fact Sheet 194. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs194/en/index.html>