Weitergehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von Diplom-Ingenieur

Friedrich Rolf

aus Oesede, Kreis Osnabrück

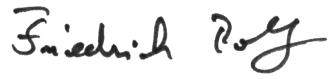
Gutachter Prof. Dr.-Ing. Michael Burde, BTU Cottbus
Gutachter Prof. Dr.-Ing. Werner Hegemann, TU Berlin
Gutachter Dozent Dr.-Ing. Arnd Heine BTU Cottbus

Tag der mündlichen Prüfung: 27.06.2002

Erklärung

Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und alle in Anspruch genommenen Hilfsmittel in der Dissertation angegeben habe.

Cottbus, den 30.1.2002



Lebens- und Bildungsgang

Persönliche Daten

Familienname	Rolf
Vorname	Friedrich
Anschrift	Kottbusser Damm 9
	10967 Berlin
Geboren	05.03.1959 in Oesede, Kreis Osnabrück
Familienstand	ledig

Schulausbildung

04'65 bis 07'74	Grund- und Hauptschule in Oesede
09'74 bis 07'76	Berufsfachschule Wirtschaft in Osnabrück
	Abschluss: Mittlere Reife
09'76 bis 06'79	Wirtschaftsgymnasium in Osnabrück
	Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Note: 1,9

Zivildienst

07'79 bis 10'80	Albertinenkrankenhaus in Dissen, Kreis Osnabrück

Studium

10'80 bis 09'93	Studium an der TU Berlin,
	Fachrichtung: Technischer Umweltschutz,
	Abschluss: Diplom-Ingenieur, Gesamtnote: sehr gut
04'00 bis 03'01	Promotionsstudium an der BTU Cottbus,
	Fachrichtung: Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik

Berufspraxis

08'90 bis 03'91	Studentische Hilfskraft an der TU Berlin
	Aufgabengebiet: Betreuung einer Versuchsanlage
04'94 bis 03'00	Wissenschaftlicher Assistent an der BTU Cottbus, Tätigkeitsfeld:
	Siedlungswasserwirtschaft, insbesondere Abwassertechnik
seit 04'01	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der BTU Cottbus, Lehrstuhl
	Abwassertechnik

Danksagung

Dem Betreuer meines Promotionsvorhabens, Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Burde, danke ich ganz herzlich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit, die Unterstützung bei der Einrichtung und Durchführung des Forschungsprojektes sowie für zahlreiche konstruktive Diskussionen. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Koch und Herrn Dozent Dr.-Ing. Arnd Heine danke ich für die Anregung des Themas sowie für die beständige Förderung und Hilfestellung. Für die Übernahme des Mitberichtes und für wertvolle Hinweise danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Hegemann.

Mein Dank gilt ferner allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Lehrstühle Wasser- und Abwassertechnik, weil meine Arbeit ohne unsere kollegiale Zusammenarbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Besonders danke ich den Mitarbeitern des Labors und Technikums, Roswitha Pech und Erwin Banscher, sowie den ehemaligen Studierenden Andrea Bischoff, Anke Grießbach, Michaela Reese, Daniela Ritscher, Michael Gesell und Dana Schneider, die mit Diplom- und Studienarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der Bundesstiftung Umwelt danke ich für die gewährte Förderung, die es mir ermöglicht hat, meine Forschungsarbeit in diesem Umfang durchzuführen. Ebenso danke ich den Kooperationspartnern, der Gesellschaft zur Beseitigung von Umweltschäden mbH (GBU), der Lausitzer Wasser Gesellschaft mbH & Co. KG (LWG), Wasser und dem Wasser- und Abwasserzweckverband Calau (WAC), die mir die Möglichkeiten zum Betrieb von Versuchsanlagen auf ihren Kläranlagen Kolkwitz und Zinnitz unentgeltlich zur Verfügung gestellt haben und wertvolle Hilfe beim Aufbau der Versuchsanlagen leisteten.

Meinem Freundeskreis danke ich für die notwendige Zerstreuung.

Weitergehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen

Zusammenfassung

Eine weitergehende Abwasserreinigung ist auch in kleinen Kläranlagen notwendig, wenn der Ablauf in ein empfindliches Gewässer eingeleitet oder bei Mangel an Vorflutern in das Grundwasser versickert werden muss. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass die hierbei erforderliche Elimination von Nährstoffen kostengünstig erreicht werden kann.

Die Verfahrenschritte sind, die vollständige Nitrifikation, eine vorgeschaltete Denitrifikation, eine nachgeschaltete Denitrifikation des verbleibenden Nitrats und die Elimination von Phosphaten durch Adsorption.

Eine möglichst weitgehende Nitrifikation erfolgt in der aeroben Grundreinigung. Soweit das angewandte Behandlungsverfahren es erlaubt wird ein Teil des Nitrats vorgeschaltet denitrifiziert. Das verbleibende Nitrat wird nachgeschaltet mit Stroh als Substart in einem Kiesfilter denitrifiziert. Hierbei kann eine Denitrifikationsrate von 10 g N/(m³·d) erreicht werden. Die Kosten betragen etwa 0,35 € je m³ Abwasser.

Durch einen Reaktor zur Phosphatadsorption mit rostenden Eisenspänen konnten bis zu 40 g P/(m³·d) entfernt werden. Es entstehen Kosten von etwa 0,20 € je m³ Abwasser.

Advanced wastewater purification in small treatment plants

Abstract

Advanced wastewater purification is necessary if the effluent is discharged into sensitive receiving waters or into the groundwater. In this investigation it was shown, that the required elimination of nutrients is viable in small treatment plants at low costs.

The main steps are a basic treatment with nitrification and pre-denitrification, followed by a post-denitrification step and phosphate elimination by adsorption.

The nitrification process was performed in the basic aerobic treatment. If possible a part of the nitrate should be eliminated by pre-denitrification. The remaining nitrate has to be eliminated in a post-denitrification filter using straw as substrates. A denitrification rate at 10 g N/(m³·d) was achieved. The costs are approximately 35 US cents per m³.

The phosphate elimination was carried out by adsorption using iron filings. The elimination rate was near 40 g P/(m³·d). The additional costs will be about 20 US cent per m³.

Weitergehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen

Inhaltsverzeichnis

1	**Einleitung**	**1**
2	**Zielstellung und Lösungsansatz**	**7**
2.1	**Rahmenbedingungen der Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen**	**7**
2.2	**Lösungsansatz**	**9**
3	**Stickstoffelimination**	**12**
3.1	**Grundlagen der Nitrifikation**	**13**
3.1.1	Stöchiometrische Beschreibung	13
3.1.2	Wachstumsbedingungen	14
3.2	**Weitgehende Nitrifikation in kleinen Kläranlagen**	**16**
3.2.1	Schwankungen der Zulauffracht	16
3.2.2	Nitrifikation bei geringer Abwassertemperatur	17
3.2.3	Nitrifikation bei niedriger Ammoniumablaufkonzentration	18
3.3	**Untersuchungen zur Nitrifikation**	**20**
3.3.1	Überlebensfähigkeit einer Nitrifikantenpopulation bei Substratmangel	20
3.3.2	Verfahrensvarianten zur zweistufigen Nitrifikation	25
3.3.3	Untersuchungen zur zweistufigen Nitrifikation auf der Kläranlage Zinnitz	25
3.4	**Hinweise zu Errichtung und Betrieb von Nachnitrifikationsstufen**	**30**
3.4.1	Einsatzmöglichkeiten und Varianten	30
3.4.2	Kosten	31
3.5	**Grundlagen der Denitrifikation**	**32**
3.5.1	Stöchiometrische Beschreibung	32
3.5.2	Wachstumsbedingungen der Denitrifikanten	33
3.5.3	Denitrifikationsverfahren	34
3.6	**Denitrifikation in kleinen Kläranlagen**	**37**
3.6.1	Varianten zur Integration der Stickstoffelimination in kleinen Kläranlagen	37
3.6.2	Maßnahmen zum Erreichen besonders niedriger N_{ges}-Ablaufkonzentrationen	40
3.6.3	Erfahrungen zur Denitrifikation mit festen organischen Substraten	42
3.7	**Untersuchungen zur nachgeschalteten Denitrifikation**	**44**
3.7.1	Erprobung potenziell einsetzbarer Substrate	44
3.7.2	Untersuchungen zum Abbauverhalten von Stroh als Substratquelle	50
3.7.2.1	Abbau von Stroh unter aeroben Verhältnissen	50
3.7.2.2	Abbau von Stroh unter anoxischen Bedingungen	53
3.7.3	Erprobung der nachgeschalteten Denitrifikation auf der Kläranlage Zinnitz	58
3.7.3.1	Denitrifikation mit teilweise eingestauten Strohballen	59
3.7.3.2	Denitrifikation mit vollständig getauchtem Stroh und Bypass	61

3.8 Vergleichende Beurteilung der nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh 68
3.8.1 Eliminationsleistung 68
3.8.2 Wartung, Betrieb und Empfindlichkeit gegen Störungen 69
3.8.3 Einsatzmöglichkeiten und Varianten 70
3.8.4 Kosten 71

3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stickstoffelimination 72

4 Phosphatelimination 74

4.1 Grundlagen der Phosphatadsorption 74

4.2 Erfahrungen mit der Adsorption von Phosphaten 77

4.3 Untersuchungen zur Phosphatelimination durch Adsorption 83
4.3.1 Laborversuche mit regionalen Wasserwerkskiesen und Eisendrehspänen 83
4.3.2 Erprobung der Phosphatadsorption im (halb)technischen Maßstab 91
4.3.2.1 Betrieb mit eingestautem Reaktor ohne Regeneration der Eisenspäne 96
4.3.2.2 Betrieb mit eingestautem Reaktor und Regeneration der Eisenspäne 97
4.3.2.3 Betrieb mit unterstützender Phosphatfällung 100
4.3.2.4 Betrieb mit Rezirkulation 101
4.3.2.5 Betrieb ohne Einstau als Rieselfilter 107
4.3.2.6 Zusammenfassung und Beurteilung der Ergebnisse 109
4.3.3 Struktur der gebildeten Adsorptionsprodukte 111

4.4 Vergleichende Beurteilung der Phosphatadsorption 114
4.4.1 Eliminationsleistung 114
4.4.2 Wartung, Betrieb und Empfindlichkeit gegenüber Störungen 115
4.4.3 Einsatzmöglichkeiten und Varianten 116
4.4.4 Kosten 116

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Phosphatelimination 118

5 Integration der untersuchten Verfahren in den Behandlungsprozess 119

6 Weitere Entwicklung des Verfahrens und Forschungsbedarf 125

7 Zusammenfassung 126

8 Thesen 129

Abkürzungsverzeichnis 130

Abbildungsverzeichnis 132

Tabellenverzeichnis 135

Literaturverzeichnis 136

Datenanhänge

Weitergehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen

1 Einleitung

Das Einleiten der Pflanzennährstoffe Stickstoff und Phosphor verursacht negative Veränderungen der Gewässer, die in ökologischer[1], ökonomischer[2], gesundheitlicher[3] und soziokultureller[4] Hinsicht bedeutsam sind. Zur nachhaltigen Bewirtschaftung von Gewässern, kann deshalb unter regionalen und überregionalen Gesichtspunkten die weitergehende Reinigung der Abwässer auch kleinerer Gemeinden sinnvoll sein (Burde/Rolf, 2001).

Regionale Aspekte

Soll ausgehend von regionalen Entwicklungszielen die Gewässergüte gesichert bzw. verbessert werden, können, wenn die Empfindlichkeit des Gewässers dies erfordert, nach § 7a WHG weitergehende Anforderungen an die Abwasserreinigung gestellt werden (WHG 1998).

In Regionen, wo geeignete Einleitmöglichkeiten gänzlich fehlen und das gereinigte Abwasser versickert, d.h. in das Grundwasser eingeleitet werden muss, ergeben sich höhere Anforderungen an die Abwasserbehandlung aus § 34 WHG.

Die Notwendigkeit, erhöhte Anforderungen zu stellen, tritt im Land Brandenburg besonders häufig auf. Der Grund liegt in den geologischen, hydrologischen und strukturellen Besonderheiten der Region, diese sind:

- Vorwiegend flache Geländeformen mit langsam fließenden Gewässern, die über eine geringe Selbstreinigungskraft verfügen.
- Zahlreiche seenartige Erweiterungen der Gewässer, für die ein Eintrag von Nährstoffen besonders problematisch ist.
- Sandige Böden mit hoher Versickerung, die bei verhältnismäßig geringen Niederschlagsmengen in den Sommermonaten zum Trockenfallen kleinerer Fließgewässer führen.

[1] Eutrophierung
[2] Nutzungseinschränkungen
[3] Bade- und Trinkwasserqualität
[4] Erholungswert

- Großflächige Grundwasserabsenkungstrichter der Braunkohletagebaue, welche die natürlichen Vorfluter versiegen lassen.
- Die Rückführung des Braunkohletagebaus und die damit verbundene Einstellung der Grundwasserhaltung, die zur Verringerung der Wasserführung zahlreicher Oberflächengewässer führt. Einigen Gemeinden geht hierdurch der Vorfluter verloren, der bisher zum Einleiten des Kläranlagenablaufs genutzt werden konnte.

In der Praxis werden von den Unteren Wasserbehörden, die üblicherweise für die Erteilung der wasserrechtlichen Genehmigung von kleinen Kläranlagen zuständig sind, erhöhte Anforderungen gestellt, indem statt der Grenzwerte der Größenklassen 1 oder 2 (Tabelle 1.1) die der Größenklasse 4 gefordert werden (AbwV, 1998). In manchen Fällen wird zusätzlich die jahreszeitliche Einschränkung der Stickstoffelimination aufgehoben (UWB, 2001; LUA, 1997; Pinnenkamp/Opitz, 1991).

Tabelle 1.1 Anforderungen an das Einleiten gereinigter Abwässer nach § 7a WHG

Mindestanforderungen			**Größenklassen (1 EW entspricht 60 g/d $BSB_{5\ (roh)}$)**				
			1	**2**	**3**	**4**	**5**
Parameter	Gültigkeit	EW	50 bis 999	1.000 bis 4.999	5.000 bis 9.999	10.000 bis 99.9999	über 100.000
CSB	ganzjährig	mg/l	150	110	90	90	75
BSB_5	ganzjährig	mg/l	40	25	20	20	15
NH_4-N	Mai – Okt.[1]	mg/l	-	-	10	10	10
	Nov. - April	mg/l	-	-	-	-	-
N_{ges}	Mai – Okt.	mg/l	-	-	-	18	18
	Nov. - April	mg/l	-	-	-	-	-
P_{ges}	ganzjährig	mg/l	-	-	-	2	1

Wenn gereinigtes Abwasser bei Mangel an geeigneten Vorflutern in das Grundwasser eingeleitet werden muss, legt § 34 Abs. 1 WHG darüber hinaus gehend fest, dass eine Erlaubnis nur erteilt werden darf, wenn eine schädliche Verunreinigung oder sonstige nachteilige Veränderung der Eigenschaften des Grundwassers nicht zu besorgen ist (WHG, 1998). Das

[1] Die Grenzwerte für Stickstoffverbindungen gelten bei einer Abwassertemperatur von über 12 °C im Ablauf des biologischen Reaktors oder in der Zeit vom 1.5. bis zum 31.10.

Land Brandenburg hat als einziges Bundesland diese Anforderungen in einer Verwaltungsvorschrift konkretisiert (MLUR, 2001; MUNR, 1993). In dieser wird gefordert, dass die in Tabelle 1.2 zusammengestellten Mittelwerte ganzjährig einzuhalten sind. Die Fixierung dieser Grenzwerte erfolgte nach einem rechtlich/technischen Gutachten von M. Dohmann und J. Salzwedel (Dohmann, 1992). Die Autoren empfahlen darin eine Anlehnung an die Qualitätsanforderungen, die an Rohwasser aus Oberflächengewässern gestellt werden, welches zur Trinkwasseraufbereitung herangezogen wird. In die Verwaltungsvorschrift wurden folglich die abwassertypischen Parameter der Leitwerte (A_3 Guide) der EG-Trinkwasser-Richtlinie 75/440/EWG (EWG, 1975) übernommen (Tabelle 1.2). In der vor kurzem erlassenen Novellierung der brandenburgischen Versickerungsrichtlinie sind zusätzlich Grenzwerte für die Konzentration prioritärer Schwermetalle und AOX aufgenommen worden (MLUR, 2001).

Tabelle 1.2 Brandenburger Anforderungen an weitergehend gereinigtes kommunales Abwasser bei der Einleitung in das Grundwasser (MLUR, 2001)

Brandenburger Versickerungsrichtlinie			**EG-Trinkwasserrichtlinie**	
Parameter	**Jahresmittelwert**	**Überwachungswert[1]**	**Parameter**	**A_3 Guide-Wert**
	mg/l	**mg/l**		**mg/l**
BSB_5	7	7	BSB_5	< 7
CSB	30	30	CSB	30
$N_{anorg, gesamt}$	13	24	Nitrat Ammonium	50 2
P_{ges}	0,3	0,3	Phosphate (P_2O_5)	0,7
Hg		0,001		
Cd		0,005		
Cr		0,050		
Cu		0,050		
Pb		0,025		
Ni		0,050		
AOX		0,025		

Es ist offensichtlich, dass diese Anforderungen insbesondere von dörflichen Kläranlagen nicht mit ökonomisch vertretbarem Aufwand erreicht werden können. Eine strikte

[1] abgeleiteter Überwachungswert nach der 4 aus 5 Regel, ganzjährig einzuhalten

Anwendung dieser Richtlinie würde die Versickerung von gereinigtem Abwasser unmöglich machen und der Situation der betroffenen Gemeinden nicht gerecht werden. Das Landesumweltamt Brandenburg (LUA) trägt dieser Situation Rechnung und empfiehlt deshalb den Unteren Wasserbehörden eine nach der Anlagengröße gestaffelte Festsetzung der Überwachungswerte (UWB, 2001). Die Forderung nach einer ganzjährigen Stickstoff-elimination wird allerdings für Anlagen größer 250 EW beibehalten.

Überregionale Aspekte

Die fast regelmäßig in den Sommermonaten in einer Vielzahl von Binnenseen und inzwischen auch in der Nord- und Ostsee als Folge des Eintrags von Pflanzennährstoffen auftretende Algenblüte erfordert die Elimination von Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Hierzu hat sich die Bundesrepublik in zahlreichen internationalen Abkommen verpflichtet (INK, HELCOM, IKSR, IKSE).

Die Pfade des Eintrags von Nährstoffen lassen sich in punktuelle und diffuse Quellen gruppieren (Tabelle 1.3).

Tabelle 1.3 Diffuse und punktförmige Nährstoffeinträge in Fließgewässer (UBA, 1999)

Nährstoffeinträge	**Stickstoff (N)**		**Phosphor (P)**	
Art Pfad	**1.000 t/a**	**%**	**1.000 t/a**	**%**
punktförmige Quellen	**232,4**	**28,4**	**12,60**	**33,8**
Kommunale Kläranlagen	204,9	25,0	11,35	30,5
Industrielle Direkteinleiter	27,5	3,4	1,25	3,3
diffuse Quellen	**586,3**	**71,6**	**24,64**	**66,2**
Grundwasser	394,4	48,2	5,74	15,4
Niederschlag auf Gewässer	10,5	1,3	0,23	0,6
Oberflächenabfluss	13,6	1,7	3,29	8,8
Erosion	12,9	1,6	8,10	21,8
Urbane Abflüsse	34,1	4,2	4,02	10,8
Dränwasser	121,4	14,8	3,26	8,8
Gesamteinträge	**818,63**	**100**	**37,24**	**100**

Etwa 90 % der Nährstoffbelastung aus punktförmigen Quellen werden durch die Einleitung gereinigter kommunaler Abwässer verursacht. Die Nährstofffracht, die aus Kläranlagen ohne gezielte Nährstoffelimination, abgegeben wird, kann mit etwa 25 % der Stickstoffemissionen und 56 % der Phosphoremissionen abgeschätzt werden. Der Anteil, der aus Kläranlagen kleiner 5000 EW stammt, liegt bei 5,7 % (N) bzw. 9 % (P) (Tabelle 1.4).

Tabelle 1.4 Mittlere Nährstofffrachten nach biologischer Reinigung mit und ohne gezielter Nährstoffentnahme (ATV-DVWK, 2000; StaBuA, 1998)

	Einheit	**N_{ges}**	**P_{ges}**
Rohabwasser	g/(EW·d)	11,0	1,8
Entnahme in der mechanischen Reinigung	g/(EW·d)	1,0	0,2
Entnahme in der einfachen biologischen Reinigung	g/(EW·d)	3,0 [1]	0,6 [2]
Ablauffracht ohne gezielte Nährstoffentnahme	g/(EW·d)	7,0	1,0
Ablauffrachten nach weitergehender Abwassereinigung[3]			
abhängig von der Abwassertemperatur (N)	g/(EW·d)	2,7	0,3
bzw. der Anlagengröße(P)	g/(EW·d)	7,0	0,15
Jährliche Nährstofffrachten			
Kläranlagen ohne Nährstoffelimination (19,0 Mio. EW)	1.000 t/a	48,5	6,9
davon aus Kläranlagen < 5.000 EW (4,4 Mio. EW)	1.000 t/a	11,2	1,6
hiervon durch weitergehende Behandlung entfernbar[4]	1.000 t/a	4,7	1,1
Kläranlagen mit Nährstoffelimination (98,0 Mio. EW)	1.000 t/a	145,8	5,4
Gesamte Fracht aus Kläranlagen	1.000t/a	195,3	12,3

Der Beitrag, den kleine Kläranlagen zur Reduktion der Stickstoff- und Phosphorfrachten erbringen können, liegt etwa bei 2,4 % (N) und 9 % (P) der gesamten aus kommunalen Kläranlagen emittierten Nährstofffracht.

Einen Anstoß, diese Nährstofffracht zu eliminieren, wird neben den oben genannten

[1] N-Aufnahme in den Überschussschlamm 0,05 g N/gBSB_5, eine Rückbelastung wurde nicht berücksichtigt.
[2] P-Aufnahme in den Überschussschlamm 0,01 g P/gBSB_5, eine Rückbelastung wurde nicht berücksichtigt.
[3] Als mittlere Fracht wurde die Fracht angenommen, die sich bei Einhaltung der Mindestanforderungen ergäbe. Viele Kläranlagen erreichen zwar eine erheblich weitergehende Nährstoffentnahme, auf der anderen Seite werden aber zum Beispiel in der Größenklasse 5 die Mindestanforderungen nur von 55 % der Anlagen eingehalten (StaBuA 1998).
[4] Die Periode ohne Stickstickstoffelimination, bei Abwassertemperaturen unter 12°C, wurde mit nur 4 Monaten angenommen, um die verminderten Frachten in den Übergangszeiten zu berücksichtigen.

internationalen Verpflichtungen die Umsetzung der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRR, 2000) geben. Diese wird für kleine, mit Stickstoff und Phosphor belastete Fließgewässer zu einer Verschlechterung der Güteklassen führen. Aus diesem Grund wird die Ausrüstung kleiner Kläranlagen mit einer nährstoffreduzierenden Stufe erforderlich werden (Torge, 1999).

Bisher war eine Nährstoffelimination in kleinen Kläranlagen vor allem aus Kostengründen nicht obligatorisch. Stünden jedoch einfache, den Anforderungen kleiner Kläranlagen entsprechende Verfahren zur Verfügung, könnte auch in diesen Anlagen das Abwasser weitergehend gereinigt werden. Diese Arbeit will hierzu einen Beitrag leisten.

2 Zielstellung und Lösungsansatz

Ziel dieser Untersuchung ist es, einfache Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung zu entwickeln, die ökonomisch und technisch den Anforderungen kleiner Kläranlagen entsprechen.

Die Aufgabe erfordert die sorgfältige Beachtung der rechtlichen, technischen und ökonomischen Bedingungen, unter denen der Betrieb kleiner Kläranlagen steht. Kleine Kläranlagen, die ohne Wartung langfristig sicher betrieben werden können und überdies nur geringe Kosten verursachen, gibt es nicht (ATV, 1997).

2.1 Rahmenbedingungen der Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen

Die besonderen Anforderungen an die Abwasserbehandlung in ländlich strukturierten Regionen mit geringer Siedlungsdichte (bis etwa 25 E/ha) und kleinen Kläranlagen, sind im Arbeitsblatt 200 der ATV umfassend dargestellt (ATV, 1997). Die Obergrenze des Begriffs "Kleine Kläranlage" wird dort gezogen, wo keine Mindestanforderungen an die Elimination von Nährstoffen gestellt werden. Die Eingruppierung der Anlagen zwischen 5.000 und 10.000 EW (Größenklasse 3) bereitet nach dieser Definition Schwierigkeiten, da für diese Anlagen nur die Nitrifikation, die primär der Verminderung der sauerstoffzehrendenden Abwasserbestandteile dient, vorgeschrieben ist. In der Regel wird jedoch, wenn nitrifiziert werden muss, aus betrieblichen Gründen auch denitrifiziert, so dass neben der Oxidation auch die Elimination der Stickstoffverbindungen erfolgt. Die ATV ist in den letzten Jahren dazu übergegangen nur noch Anlagen bis 5.000 EW als kleine Kläranlagen zu erfassen (Riedl, 1999; ATV, 1997).

Technische Rahmenbedingungen

Abwasseranlagen in ländlich strukturierten Gebieten können nicht nach den gleichen Grundsätzen und Anforderungen wie in städtischen Gebieten geplant, gebaut und betrieben werden, da sonst die spezifischen Kosten (€/Einwohner) unverhältnismäßig ansteigen würden. Als besondere Betriebsbedingungen kleiner Kläranlagen können vier Aspekte festgehalten werden:

- Der Abwasserzufluss weist größere spezifische Schmutzfrachtstöße und höhere hydraulische Spitzen auf.

- Kleine maschinen- und verfahrenstechnische Einrichtungen sind störanfälliger als große Einheiten.
- Die Betreuung durch qualifiziertes Betriebspersonal ist nur eingeschränkt möglich.
- Der Einsatz der Automatisierungstechnik ist vergleichsweise teuer und ohne ausreichend qualifiziertes Personal nicht zuverlässig nutzbar.

Aus diesen Besonderheiten leiten sich für die Entwicklung neuer Verfahren folgende Grundsätze ab:

- Der Ausgleich von Stoßbelastungen sollte eher durch Pufferung des Abwasserzuflusses als durch Technisierung der Behandlungsstufen erfolgen.
- Betriebssicherheit und Wartungsfreundlichkeit haben Vorrang vor Volumen- und Energieeinsparungen.
- Eine einfache Verfahrensführung ist vorteilhafter als eine verschachtelte, vielstufige Technologie.
- Eine übersichtliche, wartungsfreundliche, robuste maschinelle Ausstattung ist vorzuziehen.
- Automatisierungstechnik ist nur einzusetzen, wenn sichergestellt ist, dass diese von dem zur Verfügung stehenden Personal effektiv gehandhabt werden kann.
- Automatisierungstechnik ist so zu gestalten, dass bei Störungen ein "manueller" Betrieb möglich ist.

Für Planung und Bau kleiner Kläranlagen sind somit engere technische Grenzen gezogen, als dies bei großen Behandlungsanlagen der Fall ist.

Ökonomische Rahmenbedingungen

Auch die ökonomischen Möglichkeiten kleiner Gemeinden setzen der Verfahrensentwicklung besondere Schranken. Die spezifischen Investitionskosten steigen für kleinere Abwasserbehandlungsanlagen, wie in Abbildung 2.1 dargestellt, überproportional an.

Die Ursachen hierfür liegen darin, dass sich die Baukosten für kleine Einheiten nicht proportional zur Größe verringern. Das Gleiche gilt für die maschinentechnische Ausrüstung. Die Kosten für Überwachungs- und Steuerungseinrichtungen fallen - in gewissen Grenzen - sogar unabhängig von der Größe der Behandlungseinrichtung an.

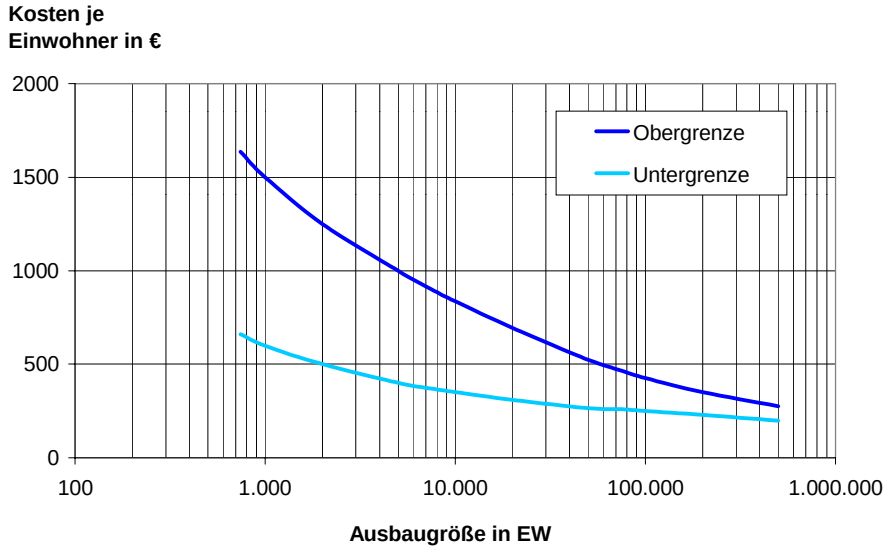


Abbildung 2.1 Spezifische Kosten von Abwasserbehandlungsanlagen nach einer Umfrage der ATV (Dudey/Pecher, 1994)

2.2 Lösungsansatz

Unter Beachtung der zuvor umrissenen besonderen Anforderungen und Rahmenbedingungen wurde ein Verfahrenskonzept erarbeitet, das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

- Einsatz bewährter Behandlungsmethoden zur Grundreinigung:

  Geeignet sind Belebungsanlagen mit simultaner aerober Schlammstabilisierung, Tauch- und Tropfkörperanlagen sowie Bodenfilteranlagen. Abwasserteiche sind u.U. geeignet, wenn eine technische Stufe integriert ist.

- Optimierung der Grundreinigung:

  Stabilisierung der Reinigungsleistung, durch den Ausgleich von Stoßbelastungen in Speicherbecken oder durch Aufstau in den Behandlungsbecken.

- Nitrifikation und vorgeschaltete Denitrifikation möglichst in der Grundstufe:

  Auslegung der Grundreinigung auf Nitrifikation auch bei niedriger Abwassertemperatur durch Erhöhung des Biomassegehaltes und Vermeidung von Temperaturverlusten.

  Einrichtung einer vorgeschalteten Denitrifikation.

- Nachnitrifikationsstufe, wenn zur vollständigen Nitrifikation erforderlich:

  Einrichtung einer Nachnitrifikationsstufe mit gesonderter Biomasse, wenn die bestehende aerobe Stufe nicht sicher nitrifiziert.

- Nachgeschaltete weitergehende Denitrifikation zur Elimination des restlichen Nitrats:

  Elimination des nach der vorgeschalteten Denitrifikation verbleibenden und gegebenenfalls in der Nachnitrifikationsstufe gebildeten Nitrats durch Anreicherung mit Substraten aus Pflanzenresten und nachfolgender Denitrifikation.

- Phosphatelimination durch Adsorption an Feststoffen:

  Feststoffe mit dreiwertigen Eisen- bzw. Aluminiumbestandteilen ermöglichen die Elimination von Phosphaten ohne Aufsalzung des Abwassers.

- Langsamsandfiltration als letzte Behandlungsstufe:

  Entnahme von Suspensa sowie Adsorption und Elimination von nicht oder schwerabbaubaren Verbindungen in der biologisch aktiven Schicht auf der Oberfläche eines Sand- bzw. Kiesfilters. Diese in Intervallen zu erneuernde Schicht könnte, falls erforderlich, mit Aktivkohle angereichert werden.

- Versickerung des Abwassers:

  Die Versickerung des Abwassers könnte auch dann erfolgen, wenn ein Oberflächengewässer zur Aufnahme des gereinigten Abwassers zur Verfügung steht. Durch die Infiltration im Gewässerrandbereich könnten die Reinigungseffekte einer Bodenpassage genutzt werden. Weiterhin wäre ein zusätzlicher Schutz des Gewässers bei Störungen des Behandlungsprozesses gegeben.

Die oben genannten Ziele können oft kombiniert werden und lassen sich in wenigen Reaktoren zusammenfassen. In einem Kiesfilter könnten z.B. die nachgeschaltete Denitrifikation, die Entnahme von Partikeln nach der Substratanreicherung und die Adsorption von schwerabbaubaren Substanzen erfolgen. Dieser Filter könnte als Deckschicht auf dem Versickerungsareal erstellt werden.

Die zu errichtenden Reaktoren werden als extensive Einheiten konzipiert, wobei der Erdbeckenbauweise eine besondere Bedeutung zukommt. Diese Variante hat sich beim Bau von bewachsenen Bodenfiltern bewährt und erfordert bei großvolumigen Einrichtungen einen geringeren Aufwand.

Die Überlegungen zur Verfahrensentwicklung und die Schritte zur Erprobung und Optimierung sind im Folgenden an Hand der grundlegenden Verfahrensstufen "Stickstoff-elimination" und "Phosphatelimination" getrennt dargestellt.

3 Stickstoffelimination

Die Abwasserreinigung in kleinen kommunalen Kläranlagen besteht im wesentlichen in der Umwandlung der organischen Fracht in Biomasse und anorganische Endprodukte. Da gewöhnlich im kommunalen Abwasser mehr Stickstoffverbindungen enthalten sind, als bei der mikrobiellen Umwandlung in die Biomasse eingebaut wird, verbleibt ein Teil dieser Verbindungen im gereinigten Abwasser.

Die Entfernung der verbleibenden Stickstoffverbindungen ist mit einer weitergehenden mikrobiologischen Behandlung möglich. Physikalische oder chemische Verfahren sind in der kommunalen Abwasserbehandlung hingegen bisher nicht wirtschaftlich einsetzbar.

Die mikrobiologische Elimination erfolgt in zwei Schritten. Nach der Hydrolyse der organischen Stickstoffverbindungen, die schon im Kanalnetz weitgehend abgeschlossen ist, erfolgt als erster Schritt die Nitrifikation. Ammonium (NH_4^+) wird über Nitrit (NO_2^-) zu Nitrat (NO_3^-) oxidiert. Als zweiter Schritt erfolgt dann die Entfernung des Stickstoffs aus dem Abwasser durch Denitrifikation. Nitrat wird zu molekularem Stickstoff reduziert und entweicht in die Atmosphäre.

Die hier beschriebene Form der Nitrifikation/Denitrifikation wird gelegentlich auch als die "klassische Form" bezeichnet, weil zur Zeit die Bedeutung der Stickstoffelimination durch eine verkürzte Reaktion direkt nach der Nitritation diskutiert wird (Broda, 1977; Rheinheimer et al., 1988; Mulder et al., 1997; Hippen et al., 2000; Helmer et al., 2000). Für diese Reaktion ist eine Anreicherung von Nitrit erforderlich. Nitrit und Ammonium können dann direkt zu molekularem Stickstoff und Wasser umgesetzt werden, wobei nur eine kleine Menge Nitrat gebildet wird. Der lithotrophe Organismus, der diese Reaktion enzymatisch katalysiert, konnte bisher allerdings nicht isoliert werden. Da die zum Erzielen einer beachtenswerten Umsatzleistung erforderliche Anreicherung von Nitrit und der erforderliche hohe pH-Wert unter den Bedingungen dieser Untersuchung nicht vorlagen, wird dieser "neue" Weg der Stickstoffelimination nicht eingehender diskutiert.

3.1 Grundlagen der Nitrifikation

Die Nitrifikation d.h. die Oxidation von Ammonium zu Nitrat wird ausführlich in den Standardwerken der Mikrobiologie und biologischen Abwasserreinigung beschrieben. (Schlegel, 1985; Rheinheimer et al., 1988; Bever et al., 1993) An dieser Stelle soll nur auf die im weiteren angewandten Aspekte eingegangen werden.

3.1.1 Stöchiometrische Beschreibung

Aus organischen Stickstoffverbindungen, wird im Abwasserkanal und in der Kläranlage als Produkt von Desaminierungsreaktionen Ammonium freigesetzt:

Zum Beispiel beim Abbau von Harnstoff durch Urease

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,NH_4^+ + CO_2 + 2\,OH^- \quad (3.1)$$

oder bei der hydrolytischen Desaminierung von Aminosäuren

$$\text{-}R\text{-}NH_2 + 2\,H_2O \rightarrow NH_4^+ + R\text{-}OH + OH^- \quad (3.2)$$

Dieser Prozess ist mit dem Durchfließen der mechanischen Anlagenteile der Kläranlage weitgehend abgeschlossen und erfordert bei der Wahl und Bemessung des biologischen Verfahrens im allgemeinen keine spezielle Berücksichtigung.

Die **Nitrifikation** kann ausreichend genau mit der stöchiometrischen Gleichung für den Energiestoffwechsel der beteiligten Mikroorganismen beschrieben werden, da der Stickstoffumsatz beim Zellaufbau sehr gering ist. Die Nitrifikation erfolgt in zwei Schritten:

Nitritation (Organismus: Nitrosomonas)

$$NH_4^+ + 1{,}5\,O_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O + 2\,H^+ \quad + 274\ kJ/Mol^1 \quad (3.3)$$

Nitratation (Organismus: Nitrobacter)

$$NO_2^- + 0{,}5\,O2 \rightarrow NO_3^- \quad + 77\ kJ/Mol \quad (3.4)$$

Der Stoffwechsel der beteiligten Organismen ist chemo-litho-autotroph. Alle Baustoffe und die zum Stoffwechsel notwendige Energie werden aus anorganischen Stoffen gewonnen.

[1] Angaben des Energiegewinns nach Glasenapp (1992)

Der Energiegewinn aus Nitritation und Nitratation ist gering. Im Vergleich zum aeroben Kohlenstoffabbau ist deshalb ein weitaus geringerer Biomassezuwachs möglich. Während der Biomasseertrag heterotropher Organismen etwa 0,6 g oTS/g C betragen kann (Hartmann, 1992), bildet Nitrosomonas nur 0,145 g oTS/g NH_4-N und Nitrobacter nur 0,02 g oTS/g NO_2-N (Glasenapp, 1992). Die Nitratation durch Nitrobacter erfordert demzufolge einen größeren Stickstoffumsatz zum Erzeugen der gleichen Energiemenge. In der Regel kommt es deshalb zu keiner Anreicherung von Nitrit als Zwischenprodukt.

Der Sauerstoffbedarf zur vollständigen Oxidation von Ammonium beträgt unter Berücksichtigung des Zellaufbaus 4,25 g O_2/g NH_4^+-N. Eine überschlägige Abschätzung ergibt, dass für die Oxidation der Stickstoffverbindungen, die üblicherweise in kommunalem Abwasser enthaltenen sind, etwa gleich viel Sauerstoff benötigt wird, wie zur Oxidation der Kohlenstoffverbindungen.

3.1.2 Wachstumsbedingungen

Das Wachstum der Nitrifikanten ist ein empfindlicher Prozess und wird stark von den Milieubedingungen beeinflusst.

Temperatur

Für die Zellvermehrung wird das Temperaturoptimum mit 30 bis 35 °C angegeben. Der größte Stickstoffumsatz wird dagegen schon bei 15 bis 22 °C erzielt. Bei einer Temperatur von unter 5 °C findet nur noch eine geringe Nitrifikation statt. Ausführliche Zusammenstellungen der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit finden sich bei Rheinheimer et al. (1988) und Glasenapp (1992).

Alkalität und pH-Wert

Die Nitrifikanten können nur die elektrisch neutralen Formen von NH_4^+ und NO_2^- aufnehmen und verwerten. Die Gleichgewichte von NH_4^+ und NH_3 (Ammoniak) bzw. NO_2^- und HNO_2 (salpetrige Säure) sind vom pH-Wert abhängig. Somit ist auch das Wachstum der Nitrifikanten vom pH-Wert beeinflusst. Als untere Grenze wird allgemein pH 6,5 –7,5 angegeben (Bever et al., 1993).

Da bei der Nitritation pro Mol Stickstoff 2 Mol H^+-Ionen gebildet werden, kann es zur selbstinduzierten Hemmung kommen. Insbesondere, wenn die Pufferkapazität des Wassers nicht

ausreicht, um die freigesetzten H^+-Ionen zu binden, müssen Maßnahmen zur Stabilisierung des pH-Wertes ergriffen werden.

Ammoniumkonzentration

Der Umsatz der Nitrifikanten ist von der Substratkonzentration abhängig. Bei niedrigen Konzentrationen wird Ammonium zum wachstumslimitierenden Faktor. Der Zusammenhang zwischen maximaler und tatsächlicher Wachstums- bzw. Umsatzleistung, wird durch die Theorie zur Kinetik enzymkatalysierter Reaktionen von Monod bzw. Michaelis/Menten beschrieben (Hartmann, 1992; Rheinheimer et al., 1988). Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung der Reaktionskinetik ist die Halbwertskonstante k_M, die angibt, bei welcher Substratkonzentration die Hälfte der maximalen Wachstums- bzw. Umsatzleistung erreicht wird. Für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Nitrifikation, der Nitritation (Nitrosomonas), wird diese mit ca. 1,0 mg/l NH_4-N angegeben (Bever et al., 1993). Sollen niedrige Ammoniumkonzentrationen erzielt werden, muss somit von einer geringen Wachstumsrate in den Reaktorbereichen ausgegangen werden, in denen die Ablaufkonzentration bereits erreicht ist. In voll durchmischten Reaktoren ist dieses im gesamten Reaktor der Fall.

Sauerstoffkonzentration

Da Sauerstoff ebenfalls als Substrat in die Ammoniumoxidation eingeht, kann auch dieser als limitierender Faktor wirken. Als Halbwertskonstante werden in der Literatur Werte von 0,15 bis 2,0 mg/l O_2 angegeben (Glasenapp, 1992).

Wachstum in Mischkultur

Um die Nitrifikation im Abwasserreinigungsprozess zu nutzen, muss den Nitrifikanten eine Möglichkeit zur Anreicherung in der Mischbiozönose des biologischen Reaktors geschaffen werden. Das Wachstum der heterotrophen Mikroorganismen ist hierzu, zumindest in Teilen des Reaktors, soweit zu vermindern, dass diese sich nur mit der gleichen Rate wie die Nitrifikanten vermehren können. Die Aufenthaltsdauer des Schlammes, das Schlammalter (t_S), muss vergrößert werden, so dass es mindestens der Generationszeit der Nitrifikanten entspricht. Andernfalls würden diese bei der Überschussschlammentnahme aus dem Reaktor entfernt, bevor eine ausreichende Vermehrung, die die Organismenentnahme hätte kompensieren können, stattgefunden hat. Bei Biofilmverfahren würden die Nitrifikanten von

anderen Organismen überwachsen und unzureichend mit Sauerstoff versorgt. Beim Austrag des Biofilms würden sie ebenfalls entfernt, ohne sich ausreichend reproduziert zu haben.

Dem aeroben Schlammalter kommt somit bei der Anreicherung von Nitrifikanten eine entscheidende Bedeutung zu. Das Schlammalter in einer im stationären Betrieb befindlichen Behandlungseinrichtung ergibt sich aus dem Verhältnis der gesamten Schlammmenge, die sich im aeroben Milieu befindet, zu der Menge, die täglich hinzuwächst und als Überschussschlamm entnommen wird. Das Schlammalter kann über das Herabsetzen des Substratangebotes für die heterotrophe Biomasse beeinflusst werden. Eine Verlängerung des Schlammalters erfordert die Verringerung der BSB_5-Schlammbelastung (B_{TS}). Da die BSB_5-Fracht mit dem Abwasserzufluss gegeben ist, kann dies nur durch den Einsatz von mehr Biomasse erfolgen. Bei gegebener Belebtschlammkonzentration ist somit das Reaktorvolumen zu vergrößern, bzw. zusätzlich fixierte Biomasse auf Trägermaterialien einzusetzen.

3.2 Weitgehende Nitrifikation in kleinen Kläranlagen

Eine weitgehende Nitrifikation kann in kleinen Kläranlagen ganzjährig nur erreicht werden, wenn deren besondere Betriebsbedingungen berücksichtigt werden. Insbesondere sind die stärkeren Schwankungen der Zulauffrachten zu bewältigen. Es sind einfache und robuste Bau- und Betriebsweisen einzusetzen, die einen geringen Steuerungs- und Wartungsaufwand erfordern. Weiterhin ist das Betriebspersonal mit den Besonderheiten der Nitrifikation vertraut zu machen. Ein unregelmäßiger Schlammabzug kann zum Beispiel, auf Grund des langsamen Wachstums der Nitrifikanten, zu einer gravierenden Störung der Nitrifikation führen. Im Winter kann eine solche Störung über Monate anhalten (Hegemann, 1989).

3.2.1 Schwankungen der Zulauffracht

In ländlich strukturierten Einzugsgebieten führen die Arbeits- und Lebensgewohnheiten zu erheblich größeren Schwankungen der Zulauffrachten als in städtischen Gebieten. Während die stündliche Spitzenfracht in städtischen Gebieten etwa das Doppelte der mittleren Fracht erreicht, übersteigt in ländlichen Gebieten die Fracht der Tagesspitze oft das Dreifache. Nachts kommt der Abwasserzufluss dagegen fast zum erliegen.

Da Ammonium von der Biomasse nicht gespeichert werden kann, müssen Stoßbelastungen direkt von den Nitrifikanten umgesetzt werden. Um die wechselnde Zulauffracht zu bewältigen, sind Speicherkapazitäten zum Ausgleich der hydraulischen Stöße erforderlich. Der

hydraulische Ausgleich kann durch separate Becken oder durch das Anheben des Wasserstandes in den vorhandenen Becken erreicht werden.

3.2.2 Nitrifikation bei geringer Abwassertemperatur

Die Mindestanforderungen für kommunale Abwasserreinigungsanlagen sehen einen NH_4-N-Überwachungswert von 10 mg/l vor (AbwV, 1998). Die Einhaltung ist nur für Kläranlagen mit einer Anschlussgröße von mehr als 5.000 EW und nur bei einer Abwassertemperatur über 12 °C gefordert. Diese Einschränkung kann auch als zeitliche Begrenzung auf die Monate Mai bis Oktober ausgesprochen werden. Die jahreszeitliche Beschränkung kann von der Überwachungsbehörde aufgehoben werden, wenn eine Immissionsbetrachtung für den jeweiligen Vorfluter dies erfordert (Pinnenkamp/Opitz, 1991).

Wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben, ist das Wachstum der Nitrifikanten stark von der Temperatur des Abwassers abhängig (Brond/Scherfig, 1994). In Abbildung 3.1 sind die Temperaturabhängigkeiten für Nitrosomonas und Nitrobacter dargestellt.

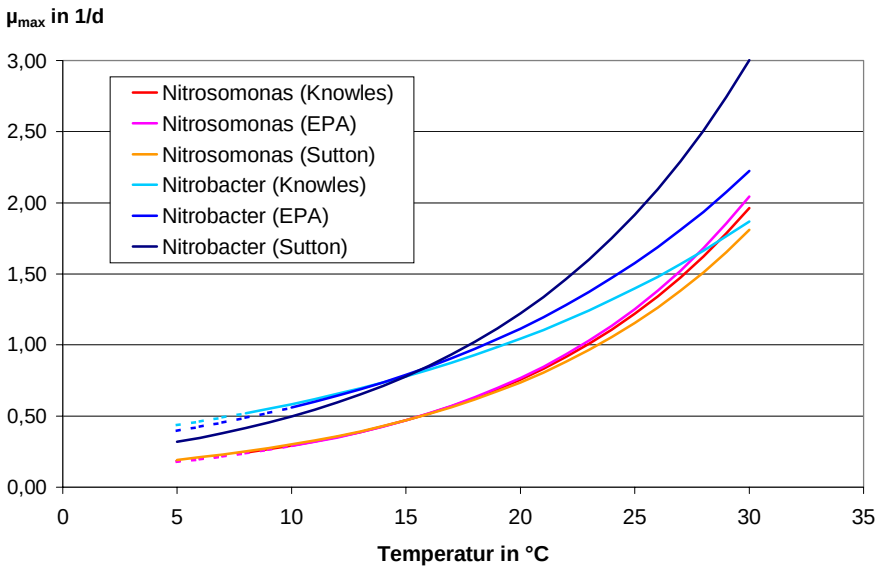


Abbildung 3.1 Maximale Wachstumsraten von Nitrosomonas und Nitrobacter in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Darstellung wurde aus den Angaben von Knowles et al. (1965), Temperaturbereich 8 °C bis 30 °C, US EPA (1975), Temperaturbereich 10 °C bis 30 °C und Sutton et al. (1978), Temperaturbereich 5 °C bis 25 °C, entwickelt. Um einen Vergleich der Ansätze im unteren

Temperaturbereich zu erhalten, wurden diese, sofern notwendig, bis zu einer Temperatur von 5 °C extrapoliert. Von Focht/Verstraete (1977) wird die untere Wachstumsgrenze der Nitrifikanten mit 4 bis 5 °C angegeben. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Nitrosomonas ist in diesem Temperaturbereich niedriger und damit für die erreichbare Nitrifikationsrate ausschlaggebend. Sinkt die Abwassertemperatur z.B. auf 5 °C, so beträgt die Wachstumsrate nur noch etwa 60 % der Wachstumsrate bei 10 °C.

Eine ganzjährige weitgehende Nitrifikation lässt sich nur erreichen, wenn die Abwassertemperatur auf über 5 °C gehalten werden kann. Ob dies in Anlagen, welche die winterlich abgekühlte Umgebungsluft direkt zur Belüftung nutzen, erreichbar ist, erscheint fraglich und ist von den regionalen klimatischen Verhältnissen abhängig. Tropfkörper und Scheibentauchkörper sind nur einsetzbar, wenn die natürliche Luftzirkulation auf das zur Belüftung notwendige Mindestmaß herabgesetzt werden kann. Teichanlagen eignen sich aufgrund der großen Oberfläche nicht. Bodenfilteranlagen können diese Temperatur halten, wenn eine ausreichende Isolierschicht, z. B. durch abgestorbenes Pflanzenmaterial, vorhanden ist. Die Bemessung hat in jedem Fall die Verlangsamung des Wachstums zu berücksichtigen. Hierbei spielt das Wachstum der heterotrophen Biomasse unter diesen Temperaturverhältnissen eine entscheidende Rolle, da auch deren Wachstumsgeschwindigkeit geringer ist.

3.2.3 Nitrifikation bei niedriger Ammoniumablaufkonzentration

Für kommunale Abwasserreinigungsanlagen > 5.000 EW sehen die Mindestanforderungen einen NH_4-N-Überwachungswert von 10 mg/l vor (AbwV, 1998). Es ist jedoch aus verfahrenstechnischen Gründen nicht ausreichend, die Nitrifikation auf die Einhaltung dieser Konzentration abzustellen. Einerseits erfordern die starken Schwankungen der Zulauffracht, dass möglichst das gesamte Ammonium oxidiert wird, um die maximal mögliche Vermehrung der Nitrifikantenpopulation zu erreichen. Belastungsspitzen können am ehesten auf der Basis einer möglichst großen Organismenzahl bewältigt werden. Weiterhin ist die nahezu vollständige Nitrifikation unabdingbar, wenn zusätzlich denitrifiziert werden muss, z.B. um den Überwachungswert von 18 mg/l N_{ges} einzuhalten. Die Nitrat-Restkonzentration, die aufgrund des begrenzten Wirkungsgrades der am häufigsten eingesetzten Denitrifikationsverfahren verbleibt, würde sonst das Einhalten des Grenzwertes nicht erlauben (siehe hierzu auch Kapitel 3.5.3.).

Ist eine weitestgehende Nitrifikation mit hoher Prozessstabilität und möglichst niedriger Ablaufkonzentration auch bei geringer Abwassertemperatur angestrebt, so lässt sich dies in einstufigen Anlagen nur mit einer erheblichen Volumenvergrößerung und ggf. einem höheren Energieaufwand erreichen. Demgegenüber kann mit einer zweiten, gesonderten Nitrifikationsstufe das notwendige höhere Schlammalter bei insgesamt deutlich geringerem Beckenvolumen kostengünstiger sichergestellt werden (Bever et al., 1993).

Bei niedriger Ammoniumkonzentration im Belebungsbecken tritt eine Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit als Folge der Substratlimitierung ein. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist die bestimmende Größe zur Ermittlung des minimalen Schlammalters und damit zur Bemessung der Größe der aeroben Behandlungsstufe. Bei einer Verlangsamung des Wachstums kann der geforderte Umsatz, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, nur durch den Einsatz von mehr Biomasse erreicht werden. Eine zweistufige Nitrifikation bietet den Vorteil, dass die Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit nur in der zweiten Stufe berücksichtigt werden muss. Der größere Anteil von Nitrifikanten an der Biomasse des zweiten Reaktors ermöglicht es, das verlangsamte Wachstum zu kompensieren.

Zweistufige Anlagen werden allerdings zur Nitrifikation und Denitrifikation im allgemeinen nicht empfohlen (ATV, 1994 und 1991 a). Der Grund liegt darin, dass die nitrifizierte N-Fracht der zweiten Stufe nicht durch eine vorgeschaltete Denitrifikation entfernt werden kann, da die organische Fracht, der zweiten Stufe zu gering ist. Die Rückführung des Ablaufes in das Denitrifikationsbecken der ersten Stufe ist verfahrenstechnisch und wirtschaftlich nicht sinnvoll, da eine große Wassermenge zurückgepumpt werden müsste, die Behandlungszeiten der ersten Stufe sich entsprechend verkürzen würden und die Zwischenklärung erheblich vergrößert werden müsste. Die nitrifizierte N-Fracht der zweiten Stufe ist deshalb nachgeschaltet zu denitrifizieren (Bever et al., 1993; Pinnenkamp/Opitz, 1991). Da das Verfahrenskonzept, das dieser Arbeit zugrunde liegt, eine nachgeschaltete Denitrifikation zum Erreichen einer besonders niedrigen Ablaufkonzentration einschließt, wirkt sich dieser Aspekt nicht nachteilig aus.

In einer zweistufigen Nitrifikation sind die Auswirkungen der fehlenden Pufferkapazität des Behandlungssystems gegenüber Ammoniumstoßbelastungen gemindert. Liegt, wie z.B. in der ersten Behandlungsstufe, keine Substratlimitierung vor, so ist eine Steigerung der Umsatzleistung infolge einer Belastungssteigerung nur eingeschränkt möglich. In der zweiten Stufe,

kann die Umsatzleistung demgegenüber schneller und stärker steigen, da durch den Belastungsstoß die Substratlimitierung erst einmal aufgehoben wird (Pinnenkamp/Opitz, 1991).

Andererseits muss die Gefahr des Aushungerns der Nitrifikantenpopulation der zweiten Stufe in Betracht gezogen werden (Tschuim et al., 1994). Diese Gefahr besteht insbesondere in den Sommermonaten, wenn die für niedrige Temperatur ausgelegte erste Anlagenstufe unterbelastet ist und schon dort eine weitgehende Nitrifikation stattfindet (Rehbein, 1998). Über die Auswirkungen von "Substratmangelphasen" auf eine Nitrifikantenpopulation finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. Während Pinnenkamp/Opitz (1991) davon ausgehen, dass sich die Population lediglich in der Wachstumsrate anpasst, ohne abzusterben, findet sich bei Boller/Gujer (1985) die Aussage, dass die Nitrifikation nach 10 Tagen zusammenbricht. Rehbein (1998) beobachtete hingegen, dass nach mehrwöchiger Unterbelastung die volle Nitrifikationsleistung nach wenigen Stunden wieder erreicht wurde. Zur Klärung dieser Unsicherheit wurden Batchversuche mit einer Nitrifikantenpopulation durchgeführt, die unterschiedlich langen Hungerphasen ausgesetzt wurde.

3.3 Untersuchungen zur Nitrifikation

3.3.1 Überlebensfähigkeit einer Nitrifikantenpopulation bei Substratmangel

Versuchsbeschreibung

Eine Stammsuspension aus nitrifizierender Biomasse und gereinigtem Abwasser wurde bei 20 °C unter ständigem Rühren im Thermostatenschrank kultiviert. Der TS-Gehalt der Suspension betrug etwa 2 g/l. Die genaue Zusammensetzung der Anteile der verschiedenen Organismengruppen am TS-Gehalt konnte nicht bestimmt werden. Es kann von einem hohen Anteil an nitrifizierender Biomasse ausgegangen werden, da die Biomasse einer Nachnitrifikationsstufe entnommen wurde.

Die Versuchsreihe wurde gestartet, als der Ammoniumgehalt der Stammsuspension gerade aufgezehrt war. Die Biomasse der Stammsuspension befand sich von diesem Zeitpunkt an unter Ammoniummangel. Aus der Stammsuspension wurden zu Beginn der Versuchsreihe und über einen Zeitraum von 7 Wochen im wöchentlichen Abstand jeweils 200 ml entnommen. Diese Ansätze wurden mit Ammoniumacetat bzw. Ammoniumchlorid auf eine

NH_4-N-Konzentration von etwa 20 mg/l eingestellt. Die Kultur der entnommenen Ansätze erfolgte wiederum unter ständigem Rühren im Thermostatschrank bei 20 °C. Die Abnahme der Ammoniumkonzentration wurde im Abstand von etwa 10 Stunden gemessen. Sauerstoffgehalt und pH-Wert wurden überprüft. Der Sauerstoffgehalt lag in allen Ansätzen ständig über 80 % Sättigung. Der pH-Wert wurde, falls notwendig, mit NaOH zwischen pH 7 und pH 8 eingestellt.

Die Ammoniumkonzentration wurde nach einer Membranfiltration mit einem Reagenzientest der Firma Merck im Photometer bestimmt. Der TS-Gehalt wurde im Moisture-Analyser der Firma Satorius ermittelt. Sauerstoffgehalt und pH-Wert wurden mir Elektroden der Firma WTW gemessen.

Versuchsergebnisse

Die Abnahme der Ammoniumkonzentration in den Kulturansätzen, die nach Hungerperioden von bis zu 7 Wochen angesetzt wurden, ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Gezeigt ist die Abnahme der Ammoniumkonzentration jeweils ab dem Zeitpunkt der Ammoniumzugabe.

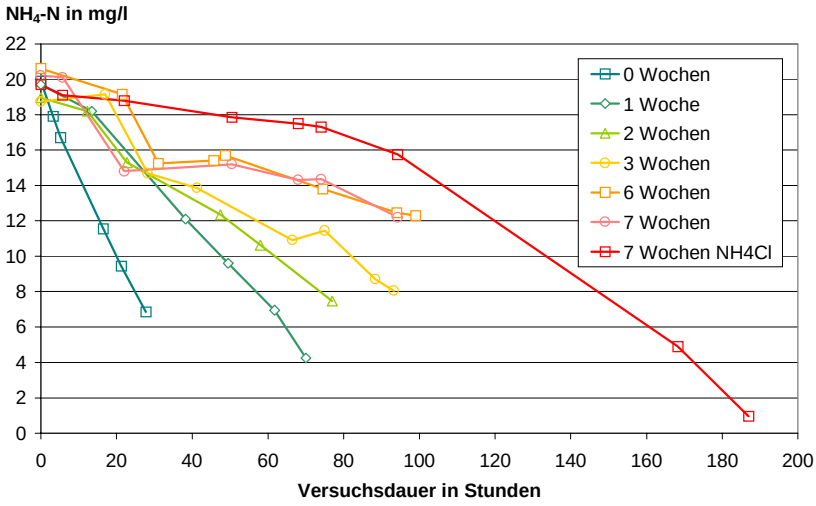


Abbildung 3.2 Abnahme der Ammoniumkonzentration nach Mangelphasen von bis zu 7 Wochen

Bei den mit Ammoniumacetat eingestellten Ansätzen trat nach etwa 20 Stunden während einer Phase von einigen Stunden eine deutliche Abnahme der Ammoniumkonzentration auf. Es ist anzunehmen, dass eine Ammoniumaufnahme durch heterotrophe Organismen, die das Acetat als Substrat nutzten, erfolgte. Diese Senke trat bei der Verwendung von

Ammoniumchlorid nicht auf und wurde in bezug auf die Beurteilung der Nitrifikation nicht berücksichtigt.

Um die Auswirkungen der Hungerphasen zu vergleichen, wurden die Nitrifikationsraten in mg/h NH_4-N ermittelt. Zum Vergleich wurden die Umsatzraten herangezogen, die nach 24 bzw. 48 Stunden erreicht wurden. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, zeigte sich, dass nach einer Hungerperiode von zwei Wochen die Nitrifikationsleistung auf 30 % gefallen war. Nach 6 Wochen Ammoniummangel betrug sie weniger als 10 % der ursprünglichen Rate.

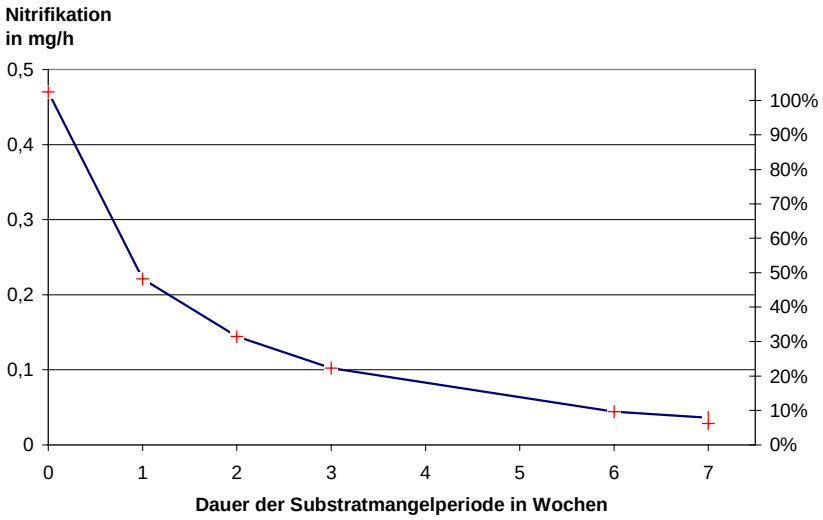


Abbildung 3.3 Nitrifikationsleistung in mg/h NH_4-N nach Ammoniummangelphasen von bis zu 7 Wochen

Interpretation des Versuchsresultats

Der Versuch zeigte, dass die Nitrifikantenpopulation nicht in der Lage war, ihre ursprüngliche Leistungsfähigkeit über die Ammoniummangelphasen hinweg zu erhalten bzw. kurzfristig wieder zu erreichen. Die Kurvenverläufe legen nahe, dass eine irreversible Schädigung der Organismen bzw. eine Verminderung der Organismenzahl eingetreten war. Entsprechend der von Michaelis und Menten entwickelten Beschreibung enzymatischer Reaktionen, lässt sich eine Abschätzung der Organismenkonzentration angeben. Hierzu wird der für die Kinetik einzelner Enzyme entwickelte Ansatz auf eine Organismenpopulation übertragen. Die Kenngrößen des Ansatzes werden durch die entsprechenden praktisch messbaren Größen der Versuchskultur ersetzt und es ergibt sich eine phänotypische Reaktionsgleichung (Glasenapp, 1992; Mudrack/Kunst, 1991; Hartmann, 1992; Rheinheimer et al., 1988).

$$-\frac{dC}{dt} = v = v_{max}^{*} \cdot X \cdot \frac{C}{K_m + C} \qquad (3.5)$$

mit	C	Substratkonzentration	in mg/l
	v	Reaktionsgeschwindigkeit	in mg/(l·h)
	v_{max}*	spez. maximale Reaktionsgeschwindigkeit	in mg/(mg TS·h)
	X	Nitrifikantenkonzentration	in mg TS/l
	K_m	Michaelis Konstante	in mg/l

Für den Vergleich der Organismenkonzentration ist die genaue Kenntnis von v_{max}* nicht erforderlich. Unter der Bedingung, dass die Population nach 48 Stunden die anfängliche lag-Phase überwunden hat und keine Substrathemmung vorliegt, kann von einem v_{max}* von 320 mg N/(g TS_N·h) ausgegangen werden (Grundlage: T = 20 °C; $y_{max,15}$ = 0,47 1/d; Y_A = 0,1 g TS_N/gN; K_m = 1,0 mg/l).

Tabelle 3.1 Verminderung des Organismengehaltes nach Substratmangelphasen

Dauer der Substrat-mangelphasen	**Auswertung nach**	**Substrat-konzentration**	**Substrat-abnahme**	**Organismen-konzentration**	
	h	**mg/l NH_4-N**	**mg/h**	**g TS_N/l**	**%**
ohne	24	8,1	0,470	1,65	100%
1 Woche[1]	48	9,6	0,221	0,76	46%
2 Wochen[1]	48	12,4	0,144	0,49	30%
3 Wochen[1]	48	13,1	0,102	0,34	21%
6 Wochen[1]	48	15,7	0,044	0,15	9%
7 Wochen[1]	48	15,2	0,036	0,12	7%
7 Wochen[2]	48	17,9	0,028	0,09	6%

[1] eingestellt mit NH_4-N-Acetat [2] eingestellt mit NH_4-N-Chlorid

Das baldige Absterben der nitrifizierenden Bakterien unter Substratmangel kann ausgeschlossen werden. (Pinnenkamp/Opitz, 1991; Rheinheimer et al., 1988; Schlegel, 1985). Vielmehr ist vor allem der Verlust an Bakterien durch den Fraß von höheren Organismen zu erwarten. Höhere, bakterienfressende Organismen vermehren sich vor allem im niedrig belasteten, gut sauerstoffversorgten Milieu (Mudrack/Kunst, 1991; Hartmann, 1992). Diese Bedingungen

finden sich gerade in Reaktoren zur Nachnitrifikation. Die Aktivität dieser Organismen variiert stark und lässt sich nur schwer abschätzen. Die üblichen Maßnahmen zur Eindämmung des Verlustes an aktiver Biomasse durch höhere Organismen sind disparat zu den Zielen der Restnitrifikation. Empfohlen wird z.B. ein intensives Ausspülen der Biomasse oder die gezielte Erhöhung der BSB-Belastung (ATV, 1989 d). Allenfalls ließe sich eine hohe hydraulische Belastung zur Kontrolle der Ausbreitung von Larven, Würmern u.ä. einsetzen, wenn gleichzeitig der Austrag von Nitrifikanten begrenzt werden kann.

Eine signifikante Leistungssteigerung aufgrund der wiedereinsetzenden Vermehrung der Organismen konnte innerhalb der Beobachtungsphase nicht festgestellt werden. Ein Anstieg der Umsatzleistung wäre nach der lag-Phase und dem Ablauf einiger Teilungszyklen zu erwarten gewesen. Die Länge eines Teilungszyklusses kann unter den Versuchsbedingungen für den maßgeblichen, langsamer wachsenden Organismus Nitrosomonas, mit einer Dauer von 16,5 Stunden angenommen werden (Grundlage: $\mu_{max\ 20°C}$ = 0,76 1/d; $k_{N\ 20°C}$ = 1,0 mg/l; C = 10 mg/l). Entsprechend den Versuchsergebnissen kann somit nicht davon ausgegangen werden, dass die wiedereinsetzende Vermehrung der Organismen nach längeren Ammoniummangelphasen zum Abbau von Ammoniumspitzenbelastungen beitragen kann.

Bei der Übertragung der Versuchsergebnisse auf den technischen Einsatz ist ferner zu beachten, dass im kontinuierlichen Betrieb durch den Reaktorabfluss ein beständiger Verlust an Organismen eintritt. Durch Immobilisierung der Biomasse an Aufwuchsflächen oder durch den Einsatz effektiver Rückhalte- oder Rückführsysteme kann dieser Verlust begrenzt werden.

Schlussfolgerungen für den Einsatz einer zweistufigen Nitrifikation

Beim Einsatz einer Verfahrensstufe zur Nachnitrifikation sind folgende Aspekte zu beachten:

- Längere Ammoniummangelphasen sollten vermieden werden.
- Über einen Bypass könnte ammoniumhaltiges Rohabwasser in den Reaktor geleitet werden, so dass ein Wachstum ermöglicht wird, das den Organismenverlust durch Fraß und Austrag kompensieren kann.
- Die Ammoniumkonzentration im Ablauf der ersten Nitrifikationsstufe sollte im wöchentlichen Rhythmus überwacht werden, um den Bypass entsprechend regeln zu können.

- Dem Organismenverlust durch Ausspülen aus der Nachnitrifikationsstufe ist durch geeignete Rückhaltesysteme entgegenzuwirken.
- Das gebildete Nitrat ist bei der Berechnung der Fracht, die nachgeschaltet denitrifiziert werden muss, zu berücksichtigen.

3.3.2 Verfahrensvarianten zur zweistufigen Nitrifikation

Die Restnitrifikation kann prinzipiell mit suspendierter oder sessiler Biomasse durchgeführt werden. Suspendierte Biomasse erfordert eine weitgehende Abtrennung der Biomasse durch eine effektive Rückhalteeinrichtung. Die Vermehrung der Nitrifikanten erfolgt so langsam, dass der Organismenverlust durch den normalen Schlammabtrieb aus dem Nachklärbecken zu Problemen führen kann (Pinnenkamp/Opitz, 1991). Aus diesem Grund sind geeignete Filtrationsvorrichtungen erforderlich. Die Kosten dieser Anlagen lassen den Einsatz suspendierter Biomasse in kleinen Anlagen nicht sinnvoll erscheinen.

Die nitrifizierende Biomasse kann erfolgversprechender als Biofilm auf fixierten oder nicht fixierten Trägermaterialien eingesetzt werden. Der Einsatz von nicht fixiertem Trägermaterial erfordert eine Rückhalte- oder Rückführungseinrichtung. Für die Umwälzung ist u.U. zusätzliche Energie erforderlich. Mit diesen Verfahren werden die höchsten raumspezifischen Umsatzleistungen erzielt (Bever et al., 1993).

Für die besonderen Anforderungen kleiner Kläranlagen bietet sich der Einsatz sessiler Biomasse auf fixiertem Trägermaterial an. Dieses kann wie im Tropfkörper durchrieselt oder eingestaut betrieben werden. Die Sauerstoffzufuhr erfolgt im Filterbett. Eine Vorbelüftung des Abwassers kann den Sauerstoffbedarf nicht decken.

3.3.3 Untersuchungen zur zweistufigen Nitrifikation auf der Kläranlage Zinnitz

Die Kläranlage Zinnitz ist mit 300 EW belastet und nicht für Stickstoffentfernung ausgelegt. Die Becken sind aus Betonfertigteilen errichtet und liegen unter der Oberfläche. Sie sind nur über Schachtdeckel zugänglich.

Zum Ausgleich von Stoßbelastungen sind nach der Vorklärung Speicherbecken angeordnet, deren Volumen 50 % des Inhaltes der Belebungsbecken beträgt. Die biologische Stufe ist zweistraßig ausgeführt und mit einer einfachen Druckbelüftung ausgestattet. Das gereinigte Abwasser wird in einen empfindlichen Bach, der zur Zeit ausschließlich Grubenwasser aus der Grundwasserabsenkung eines Braunkohletagesbaus führt, eingeleitet. Von der Unteren

Wasserbehörde wurden aus diesem Grund erhöhte Anforderungen gestellt, die zusätzlich zu den Mindestanforderungen der Größenklasse 1 (Tabelle 1.1) eine Ammoniumablaufkonzentration kleiner 10 mg/l NH_4-N bei einer Abwassertemperatur von mehr als 12 °C vorschreiben.

Die Kläranlage Zinnitz wurde für die Versuche ausgewählt, weil infolge der Stillegung des Tagebaus der einzige erreichbare Vorfluter verloren gehen wird und das Abwasser zukünftig versickert werden muss. Bei der zu erwartenden Verschärfung der Anforderungen an das gereinigte Abwasser wird entsprechend der Stellungnahme des Landesumweltamtes eine ganzjährige Nitrifikation und Denitrifikation gefordert (UWB, 2001).

Aufbau des Reaktors zur Restnitrifikation

Zur Restnitrifikation wurde auf der Versuchsanlage Zinnitz ein Tropfkörper aus kleinkörnigem Lavakies errichtet (Abbildung 3.4). Die technischen Daten sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst, Abbildung 3.5 zeigt einen Schnitt durch den Rieselfilter.

Abbildung 3.4 Lavaschüttung als Rieselfilter zur Restnitrifikation

Der Versuchstropfkörper wurde in Form einer aufgeschütteten Miete in Erdbeckenbauweise erstellt. Die Berieselung erfolgte mit gelochten Rohren, die oberhalb der Lavaschüttung und in verschiedenen Tiefen innerhalb der Lavaschüttung angeordnet wurden. Die in der Lavaschüttung verlegten Rohre ermöglichen den Betrieb bei niedriger Außentemperatur.

Tabelle 3.2 Technische Daten des Rieselfilters zur Restnitrifikation

Reaktortyp und Geometrie	Rieselfilter als Miete aufgeschüttet
Basisbreite, Länge, Höhe	2,0 m, 8 m, 1,3 m
Füllmaterial	Lavasteine, Körnung 8 bis 16 mm Zeolithsteine, Körnung 10 mm bis 20 mm (1 % der Schüttung)
Zulaufverteilung	3 Ebenen mit perforierten Rohren über dem Füllmaterial sowie 0,3 m bzw. 0,6 m unterhalb der Oberkante des Füllmaterials
NH_4-N-Raumbelastung	ohne Nitrifikation in der Grundstufe ca. 0,1 kg/(m³·d) mit Nitrifikation in der Grundstufe ca. 0,02 kg/(m³·d) bei einem aktiven Reaktorvolumen von 4 m³
Beschickungsmengen	ohne Nitrifikation in der Grundstufe 200 l/h (zusätzliche Zirkulation mit RF = 1) bei Nitrifikation in der Grundstufe 350 bis 400 l/h
Oberflächenbeschickung	ca. 0,1 m³/(m²·h) bei einem mittleren durchströmten Querschnitt von 4 m²

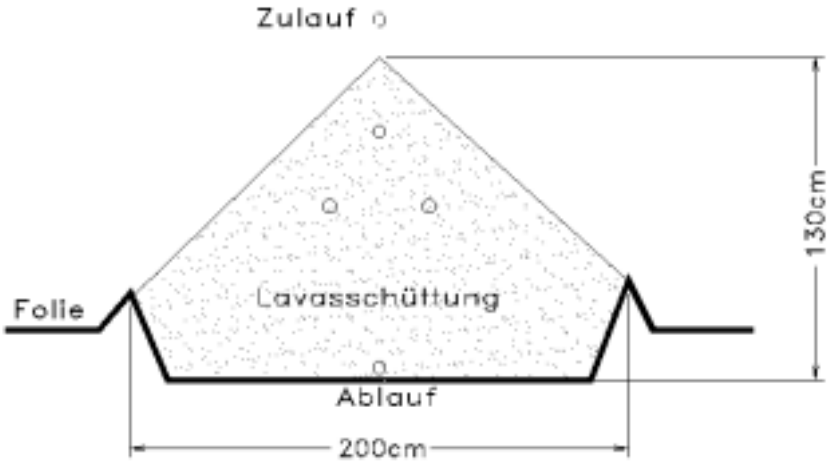


Abbildung 3.5 Schnitt durch den Reaktor zur Restnitrifikation

Betriebsergebnisse der Restnitrifikationsstufe

Die durchgeführten Versuche zur Restnitrifikation waren in starkem Maße vom Behandlungserfolg der Grundreinigungsstufe abhängig. Auf den Betrieb der vorgeschalteten

Kläranlage konnte während der Versuche jedoch kein Einfluss genommen werden. Die NH_4-N-Zu- und Ablaufkonzentrationen während der letzten 18 Monate des Versuchsbetriebs sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

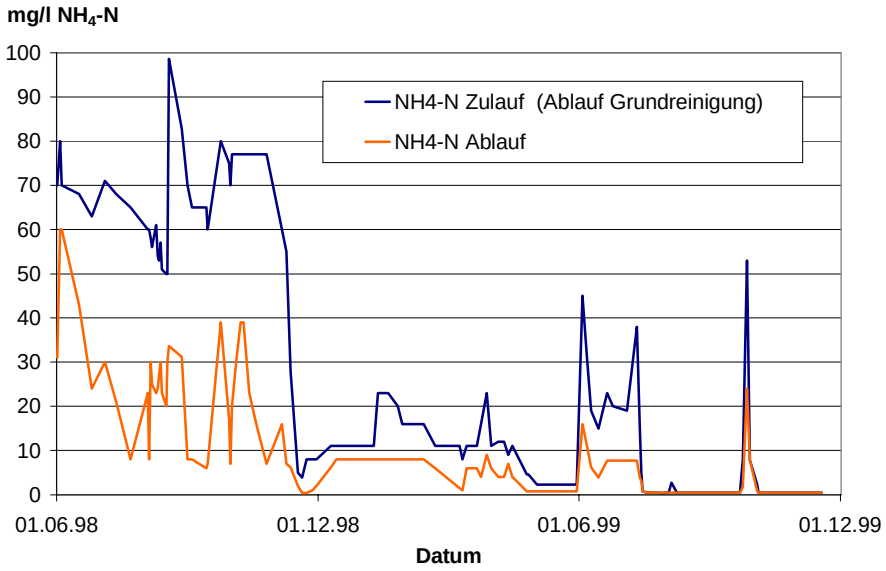


Abbildung 3.6 NH_4-N-Zu- und Ablaufkonzentrationen der Restnitrifikationsstufe

Das Leistungsvermögen der Restnitrifikationsstufe soll anhand von zwei Zeiträumen diskutiert werden. Bis Mitte November 1998 konnte vom Betreiber der Kläranlage ein stabiler Betrieb nicht sichergestellt werden. Erst nach mehreren Umbaumaßnahmen verbesserte sich die Reinigungsleistung spürbar. Die Mindestanforderungen konnten weitgehend eingehalten werden und trotz niedriger Abwassertemperatur wurde nitrifiziert.

Leistung der Nachnitrifikationsstufe ohne Nitrifikation in der Grundstufe

In der Phase bis Nov. 1998, ohne Nitrifikation in der Grundreinigung, musste der Zufluss zur Nachnitrifikationsstufe gedrosselt werden, so dass der Reaktor nur mit 200 l/h beaufschlagt werden konnte. Die Drosselung war notwendig, weil der Ablauf der Kläranlage neben einer NH_4-N-Konzentration von ca. 70 mg/l eine BSB-Konzentration von über 100 mg/l aufwies.

Der Nitrifikationsreaktor war nicht für eine höhere Überschussschlammproduktion ausgelegt und drohte zu verschlammen. Zusätzlich wurde, um die hohe NH_4-N-Fracht zu behandeln,

eine interne Rezirkulation mit einem Rückführverhältnis von RF = 1 eingerichtet. Unter diesen Bedingungen konnte im Reaktor zur Restnitrifikation eine durchschnittliche Nitrifikationsrate von 67 % erreicht werden.

Leistung der Nachnitrifikation mit Nitrifikation in der Grundstufe

In der Zeit von Dez.1998 bis April 1999 zeigte sich, dass bei einer NH_4-N-Konzentration von etwa 10 mg/l im Zulauf der Restnitrifikationsstufe die Nitrifikationsleistung mit 25 % nur gering war. Ursachen hierfür waren, dass die Abwassertemperatur in der freistehenden Perkolationsmiete aufgrund der niedrigen Außentemperatur stark abgesunken war und dass in dieser Phase keine Rezirkulation erfolgte, so dass die Aufenthaltszeit im Reaktor sehr kurz war.

Ab Mai 1999 erfolgte die Nitrifikation in der Grundstufe nahezu vollständig. Die Mikroorganismen der Nachnitrifikationsstufe befanden sich daher unter Ammoniummangel, d.h. in mehrwöchigen "Hungerphasen". Das Potenzial der Mikroorganismen, ihre Leistung kurzfristig zu reaktivieren, konnte anhand der beiden größeren Betriebsstörungen, die in dieser Zeitspanne eintraten, abgelesen werden. Bei den Betriebsstörungen handelte es sich um Stromausfälle, die jeweils einen mehrtägigen Stillstand der Kläranlage verursachten. Diese ereigneten sich vom 01.06. bis 08.06.99 und 24.09. bis 27.09.99 und sind in Abbildung 3.6 deutlich zu erkennen. Die Ablaufkonzentration der Restnitrifikationsstufe lag bei beiden Ereignissen deutlich unter der Zulaufkonzentration. Es war jeweils eine Verminderung der Konzentration der Ammoniumpeaks um mehr als 50 % zu beobachten. Die Ammoniumrestkonzentrationen lagen allerdings noch deutlich über dem Reinigungsziel.

3.4 Hinweise zu Errichtung und Betrieb von Nachnitrifikationsstufen

Die Nachnitrifikationsstufe auf der Kläranlage Zinnitz hat sich nur begrenzt bewährt. Die Untersuchungen zeigten, dass es zweckmäßiger ist, eine stabile weitestgehende Nitrifikation in der Grundstufe zu erreichen, um auf den Bau und aufwendigen Betrieb einer Nachnitrifikationsstufe verzichten zu können.

Bei der Erweiterung bestehender Anlagen ist eine zweistufige Nitrifikation allerdings als eine Ausbauvariante zu erwägen.

3.4.1 Einsatzmöglichkeiten und Varianten

Wird zur Stabilisierung der Nitrifikation in einer bestehenden Anlage eine Nachnitrifikationsstufe errichtet, sind die folgenden Aspekte zu beachten:

- Verfahren mit Biofilmen auf fixierten bzw. frei im Wasser schwebenden Aufwuchskörpern sind zur Nachnitrifikation besonders geeignet. Ein zusätzliches Sedimentationsbecken ist hierbei u.U. nicht erforderlich.
- Betriebsstörungen in den vorgelagerten Anlagenteilen sollten nicht zu gravierenden Schädigungen der Nachnitrifikationsstufe führen können. Insbesondere sind die Folgen eines erhöhten Schlammabtriebs aus der Nachklärung zu prüfen.
- Eine Möglichkeit zur internen Rezirkulation sollte vorgesehen werden, um zeitweilig auch größere Frachten sicher nitrifizieren zu können.
- Ein Organismenverlust durch Ausspülen aus der Nachnitrifikationsstufe ist zu vermeiden.
- Längere Ammoniummangelphasen sollten durch einen Bypass, der ammoniumhaltiges Rohabwasser in den Reaktor führt, ausgeglichen werden. Die Ammoniumgabe über den Bypass ist so zu wählen, dass das Wachstum den Organismenverlust durch Fraß und Austrag kompensieren kann.
- Die Ammoniumkonzentration im Ablauf der ersten Nitrifikationsstufe sollte im wöchentlichen Rhythmus überwacht werden, um die Wasserführung über den Bypass entsprechend regeln zu können.
- Das gebildete Nitrat ist bei der Berechnung der Fracht, die nachgeschaltet denitrifiziert wird, zu berücksichtigen.

Zur Bemessung eines Biofilmreaktors kann, unter Berücksichtigung niedriger Temperaturen bzw. geringer Anlagengröße, von einer Nitrifikationsleistung von ca. 0,5 g N/(m²·d)

ausgegangen werden (ATV, 1999; Pinnenkamp/Opitz, 1991; Rheinheimer et al., 1988; Boller/Gujer, 1985). Die anzusetzende Ammoniumfracht richtet sich nach der in der Grundstufe erreichten Nitrifikationsleistung und deren Stabilität. Oft wird es erforderlich sein, die gesamte zu nitrifizierende Fracht bei der Bemessung zu Grunde zu legen.

3.4.2 Kosten

In Tabelle 3.3 ist eine überschlägige Kostenkalkulation für einen Nachnitrifikationsreaktor einer Kläranlage mit 500 EW (60 m³/d) zusammengestellt. Als Verfahren wird ein Rieselfilter mit feinkörnigem Lavakies gewählt. Die Belüftung des isolierten Rieselfilters ist durch Klappen regulierbar.

Tabelle 3.3 Kostenkalkulation einer Nachnitrifikation für 500 EW (60m³/d)

Kostenart	**Kalkulationsgrundlage**	**Nutzung**	**Kosten je Einheit**	**Kosten pro Jahr**	**Kosten je m³**
Investition		**Jahre**	**€**	**€**	**€**
Reaktor zur Restnitrifikation	$B_{d,N}$ 5 g N/(EW·d) $B_{A,N}$ 0,5 g N/(m²·d) spez. Oberfläche 200 m²/m³	20	25.000	1.250	0,057
Installationen	Zirkulationspumpe Installationen	10	5.000	500	0,023
Kapitalkosten Zuschüsse	nicht berücksichtigt				
Betrieb			**€/h €/kWh**		
Wartung Kontrolle	1 Std. pro Woche		18	940	0,043
Pumpkosten	$Q_{(1+RV)}$ 100 m³/d h 3 m		0,12	70	0,003
Gesamtkosten				**2.760**	**0,13**

Durch die Wahl eines anderen Verfahrens, wie z.B. Tauchkörper oder künstlich belüftete Festbetten, können erheblich höhere Kosten für die Nachnitrifikation entstehen.

Das Zusammenwirken der Verfahrensschritte zur Stickstoffelimination wird nach der Darstellung der Untersuchungen zur Denitrifikation in Kapitel 3.9 betrachtet.

3.5 Grundlagen der Denitrifikation

Die Denitrifikation ist die Reduktion von oxidierten Stickstoffverbindungen bis hin zum gasförmigen molekularen Stickstoff, der in die Atmosphäre abgegeben wird. Ausführliche Darstellungen der mikrobiologischen Grundlagen und abwassertechnischen Anwendung finden sich in der Standardliteratur (Bever et al., 1993; Mudrack/Kunst, 1991; Rheinheimer et al., 1988).

Im Folgenden werden nur die für diese Untersuchung wesentlichen Aspekte erörtert.

3.5.1 Stöchiometrische Beschreibung

Zur Denitrifikation sind neben anderen Mikroorganismen eine Vielzahl fakultativ anaerober Bakterien befähigt. Der Stoffwechsel dieser chemo-organo-heterotrophen Organismen nutzt bei der Abwesenheit von molekular gelöstem Sauerstoff den Sauerstoff der Nitrat- bzw. Nitritverbindung. Der Nitratsauerstoff dient als H-Akzeptor, der Stickstoff als Elektronen-Akzeptor. Der Energiestoffwechsel kann vereinfacht am Beispiel der Glukose mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$5\ C_6H_{12}O_6 + 24\ NO_3^- \rightarrow 30\ CO_2 + 18\ H_2O + 24\ OH^- + 12\ N_2 \quad (3.6)$$

$$+ \text{ 2712 KJ/Mol Glukose}^1$$

Der Energiegewinn bei der "Nitrat-Atmung" liegt etwa 10 % unter dem der "Sauerstoff-Atmung". Der Vergleich der stöchiometrischen Reaktionsgleichungen beider "Atmungen" ergibt, dass der Sauerstoff, der mit 1 g Nitrat-Stickstoff liefert wird, den gleichen Abbau an organischem Substrat leistet wie 2,86 g molekular gelöster Sauerstoff. Von den 4,57 g O_2, die bei der Bildung des Nitrats während der Nitrifikation verbraucht wurden, können somit 2,86 g O_2 oder 62,5 % für den Substratabbau zurückgewonnen werden. Bei entsprechender Verfahrensweise wird dieser Belüftungsaufwand eingespart.

Aus Gleichung 3.6 ergibt sich weiterhin, dass je Mol NO_3-N ein Mol OH^- freigesetzt wird bzw. ein Mol H^+ gebunden werden kann. Die bei der Nitrifikation verbrauchte Säurekapazität wird also bei der Denitrifikation zur Hälfte wieder hergestellt. Diese beiden Eigenschaften der Denitrifikation legen nahe, gezielt zu denitrifizieren, wenn die Nitrifikation im Klär-

[1] Angabe des Energiegewinns nach Rheinheimer et al., (1988)

prozess gefordert ist oder, wie bei der aeroben Schlammstabilisierung, als Nebeneffekt eintritt.

3.5.2 Wachstumsbedingungen der Denitrifikanten

Die Anforderungen der Denitrifikanten an ihre Umweltbedingungen (Temperatur, pH-Wert) sind denen aerober heterotropher Organismen sehr ähnlich.

Temperatur

Das Temperaturoptimum liegt, wie bei anderen heterotrophen Abwassermikroorganismen, bei 40 °C (Christensen/ Harremoes, 1977). Sinkt die Temperatur im Reaktor auf 5 °C ab, geht die Denitrifikationsrate auf etwa 1/5 der bei 20 °C ermittelten zurück (Sutton et al., 1978).

Alkalität und pH-Wert

Der optimale pH-Wert liegt bei 6,5 bis 7,5 (US EPA, 1975). Die bei der Denitrifikation gebildete Alkalität wirkt dem Absinken des pH-Wertes durch die Nitrifikation entgegen.

Nitratkonzentration

Die Denitrifikationsrate, die entsprechend der Michaelis/Menten Kinetik von der Nitratkonzentration abhängt, vermindert sich erst bei sehr niedriger NO_3^--Konzentration. Die Halbwertskonstante k_m beträgt 0,15 mg/l NO_3-N, so dass eine Verringerung des Wachstums infolge einer Substratlimitierung nicht berücksichtigt werden muss (Glasenapp, 1992).

O_2-Konzentration

Sauerstoff hemmt reversibel die Bildung der zur "anoxischen Atmung" erforderlichen Enzyme, Nitrat- und Nitritreduktase, so dass Denitrifikation nur im sauerstofffreien Milieu möglich ist. Zur Denitrifikation kommt es jedoch auch, wenn eine geringe Sauerstoffkonzentration im Abwasser vorhanden ist, da durch die Atmungsaktivität der Bakterien der Sauerstoff im Innern von Belebtschlammflocken und in tieferen Schichten von Biofilmen verbraucht sein kann. Nitrat wird aufgrund seiner höheren Diffusionsgeschwindigkeit schneller in diese Bereiche nachgeliefert (Rheinheimer et al., 1988).

Substratzufuhr

Die vollständige Denitrifikation erfordert eine ausreichende Substratzufuhr. Je Gramm Nitrat-Stickstoff werden z. B. 2,32 g Glukose oder 2,48 g Methanol benötigt. Im Abwasser liegen

jedoch nach der aeroben Behandlung, bei der das Nitrat erst gebildet wird, nur noch geringe Mengen verwertbarer Substrate vor. Ohne die Zufuhr von zusätzlichen Substraten wären extrem große Denitrifikationsbecken erforderlich. Zur Denitrifikation wurden deshalb spezielle Verfahrensweisen entwickelt.

3.5.3 Denitrifikationsverfahren

Vorgeschaltete Denitrifikation

Bei der vorgeschalteten Denitrifikation werden der nitrathaltige Ablauf des Belebungsbeckens (Q_{RZ}), das zufließende Abwasser (Q_t) und der Rücklaufschlamm (Q_{RS}) in einem vor der aeroben Stufe angeordneten Reaktor gemischt (Abbildung 3.7). Dieses unbelüftete Denitrifikationsbecken nimmt zwischen 20 und 50 % des gesamten zur biologischen Behandlung erforderlichen Beckenvolumens ein.

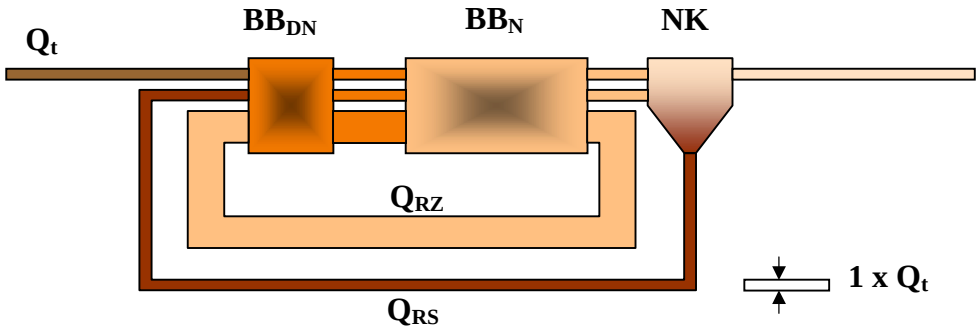


Abbildung 3.7 Zirkulation des Abwassers bei vorgeschalteter Denitrifikation

Bei diesem Verfahren kann Nitrat nur entsprechend des Rückführverhältnisses (RF) entfernt werden. Das erforderliche Rückführverhältnis gibt an, in welchem Verhältnis die nitrifizierte Stickstofffracht ($B_{d,NH4\text{-}N,N}$) zwischen Ablauf ($B_{d,NO3\text{-}N,ab}$) und Rezirkulation ($B_{d,DN}$) aufzuteilen ist, um das geforderte Reinigungsziel zu erreichen. Das Rückführverhältnis kann anhand der folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$RF = \frac{B_{d,DN}}{B_{d,NO3-N,ab}} = \frac{B_{d,NH4-N,N}}{B_{d.NO3-N,ab}} - 1 \qquad (3.7)$$

Für das Rückführverhältnis gilt weiterhin:

$$RF = \frac{Q_{RZ} + Q_{RS}}{Q_t} \tag{3.8}$$

Der erreichbare Wirkungsgrad der Denitrifikation (η_{DN}) beträgt somit maximal

$$\eta_{DN} \leq \frac{Q_{RZ} + Q_{RS}}{Q_t + Q_{RZ} + Q_{RS}} \cdot 100\ \% \quad \text{bzw.} \quad \eta_{DN} \leq \frac{RF}{RF + 1} \cdot 100\ \% \tag{3.9}$$

Die in Abhängigkeit vom Rückführungsverhältnis erreichbaren Eliminationsraten sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass durch Steigerung des zurückgeförderten Volumenstroms prinzipiell keine vollständige Denitrifikation erreicht werden kann.

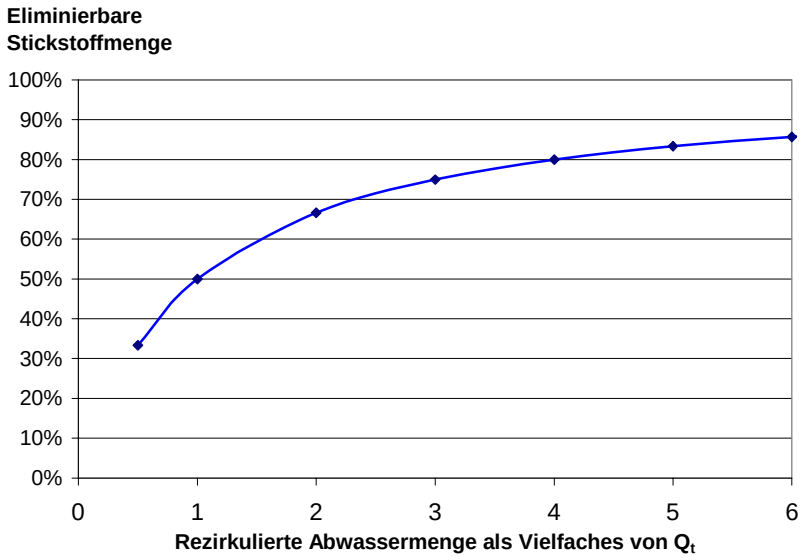


Abbildung 3.8 Eliminierbare Stickstofffracht in Abhängigkeit von der rezirkulierten Abwassermenge

Bei hoher Rezirkulation wird mit der vergrößerten Abwassermenge vermehrt Sauerstoff aus dem Nitrifikationsbecken in das anoxische Becken eingetragen, dieser beeinträchtigt die Denitrifikation.

Durch den Aufbau einer Beckenkaskade kann das erforderliche Beckenvolumen und die zu rezirkulierende Abwassermenge erheblich verringert werden, da das gebildete Nitrat in der jeweils nachfolgenden Kaskadenstufe denitrifiziert werden kann, ohne rezirkuliert werden zu müssen (Werner, 1998; Bever et al., 1993).

Simultane, intermittierende und alternierende Denitrifikation

Bei der simultanen Denitrifikation wechseln sich, wie z. B. in Umlaufgräben, aerobe und anoxische Milieubedingungen ohne feste räumliche und zeitliche Trennung bei jedem Umlauf des Abwassers ab. Von intermittierender Denitrifikation wird gesprochen, wenn in einem Belebungsbecken zeitlich aufeinanderfolgend nitrifiziert und denitrifiziert wird. Bei der alternierenden Denitrifikation finden Denitrifikation und Nitrifikation in zwei Becken statt, deren Betrieb wechselweise erfolgt. In SBR-Anlagen laufen alle Prozesse einschließlich der Nachklärung nacheinander in einem Reaktor ab. Um den kontinuierlichen Abwasserzufluss aufnehmen zu können, müssen Speicherkapazitäten vorhanden sein oder es müssen mindestens zwei Reaktoren gleichzeitig betrieben werden.

Allen bisher genannten Verfahren ist gemein, dass eine gewisse Stickstoffrestfracht nicht vermieden werden kann. Diese besteht entweder aus Ammonium, wenn vor dem Ablauf des behandelten Abwassers als letzter Schritt nach der Zugabe von Rohabwasser denitrifiziert wurde, bzw. aus Nitrat, wenn als letzter Schritt nitrifiziert wurde. In der Regel erlaubt es diese verfahrensbedingte Restfracht dennoch, die gesetzliche Mindestanforderung von 18 mg/l N_{ges} im Ablauf einzuhalten. Werden höhere Anforderungen an die Reinigungsleistung der Kläranlage gestellt, so ist die verbleibende Stickstofffracht nachgeschaltet zu entfernen.

Nachgeschaltete Denitrifikation

Da die Stickstoffverbindungen erst am Ende des Reinigungsprozesses als Nitrat vorliegen, bietet sich eine nachgeschaltete Denitrifikation an. Stehen hierzu nur die im Abwasser und im Belebtschlamm noch vorhandenen Substrate zur Verfügung, ist lediglich eine geringe Umsatzrate möglich. Diese würde extrem große Denitrifikationsbecken erfordern. Gibt man Rohabwasser über eine Bypassleitung hinzu, so kann der Prozess ökonomischer gestaltet und eine vollständige Denitrifikation erreicht werden. Allerdings gelangen die im Rohabwasser enthaltenen reduzierten Stickstoffverbindungen unbehandelt in den Ablauf. Um dies zu vermeiden werden stickstofffreie oder stickstoffarme Substrate wie zum Beispiel Methanol oder Essigsäure eingesetzt. Diese Substanzen werden als Wasserstoffquellen (H-Donatoren) bezeichnet, weil sie im Energiestoffwechsel (Katabolismus) Wasserstoff liefern, der mit Sauerstoff unter Energieabgabe zu Wasser reagiert. Die Substrate werden auch als Kohlenstoff-

quellen bezeichnet, weil ein Teil der im Katabolismus abgebauten Kohlenstoffverbindungen als Carbonsäuren in den Zellaufbau (Anabolismus) eingeht.

Als Substrat kann auch festes abbaubares Material wie z.B. Stroh dienen, wenn dessen Kohlenstoff/Stickstoff-Verhältnis (C/N) ausreichend hoch ist.

Bei der nachgeschalteten Denitrifikation ist der Rückgewinn eines Teils des Belüftungsaufwands nicht möglich und die zurückgewonnene Säurekapazität kann im aeroben Behandlungsprozess nicht zur Stabilisierung des pH-Wertes genutzt werden.

3.6 Denitrifikation in kleinen Kläranlagen

Vom Gesetzgeber wird in Kläranlagen bis 10.000 EW im Regelfall keine Stickstoffelimination verlangt (AbwV, 1998). Die geforderte Nitrifikation in Anlagen von 5.000 bis 10.000 EW dient primär der Verminderung der Sauerstoffzehrung durch Ammonium im Vorfluter und nicht der Elimination des Stickstoffs. Wird die Denitrifikation als zusätzliches Reinigungsziel gefordert, ist in der Regel eine Erweiterung der Behandlungsanlage unumgänglich. Bei den Überlegungen stehen die vorgeschaltete, intermittierende und simultane Denitrifikation im Vordergrund, da diese oft mit geringerem Aufwand eingerichtet werden können.

3.6.1 Varianten zur Integration der Stickstoffelimination in kleinen Kläranlagen

Belebungsanlagen

In Behandlungsanlagen mit aerober simultaner Schlammstabilisierung erlaubt das Schlammalter im Prinzip die Anreicherung von Nitrifikanten. Die Denitrifikation kann auf verschiedene Weisen erreicht werden. Zur intermittierenden Denitrifikation könnten die Belüfter, z.B. einem Zeitprogramm folgend, außer Betrieb genommen werden. Das Absetzen des Belebtschlammes während der Denitrifikationsphasen muss durch ein Umwälzaggregat verhindert werden. Begrenzend wirkt sich die verkürzte aerobe Behandlungsphase aus. Es ist sicher zu stellen, dass trotzdem weitgehend nitrifiziert werden kann. Ob eine Denitrifikationsphase auf diese Weise eingeführt werden kann und eine ausreichende Denitrifikationskapazität erreicht wird, lässt sich an Hand einer Überprüfung der Anlage mit

den Kennwerten des ATV A 131 (ATV-DVWK, 2000) oder des HSG-Ansatzes (Böhnke, 1994) sowie mit Hilfe einschlägiger Simulationsprogramme ermitteln.

Für die Einrichtung einer simultanen Denitrifikation in bestehenden Belebungsbecken gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen. Sie ist jedoch nur in Anlagen mit Umlaufgräben anwendbar. Die Belüfter müssten so betrieben werden, dass es beim Umlauf des Abwassers jeweils vor einer Wiederbelüftung zu einer Phase mit anoxischen Milieubedingungen kommt.

Die Einrichtung einer vorgeschalteten Denitrifikation erfordert ein getrenntes anoxisches Becken. Dieses kann unter günstigen Umständen durch den Einbau einer Trennwand im bestehenden Belebungsbecken installiert werden. Im verbleibenden aeroben Beckenteil müssten die Belüftungseinrichtungen so umgestaltet werden, dass dort die gesamte Sauerstoffzufuhr erfolgen kann. Die vorhandene Leistung der Belüftungsaggregate sollte den Sauerstoffbedarf auch nach dem Umbau decken können.

In Belebungsanlagen, die nicht zur Schlammstabilisierung ausgelegt sind, sind umfangreiche Erweiterungsmaßnahmen erforderlich, die eine Neubemessung erfordern.

Tropf- und Tauchkörperanlagen

Um in Tropf- und Tauchkörperanlagen eine weitgehende Nitrifikation zu erreichen, ist die Halbierung der Flächenbelastung gegenüber dem reinen Kohlenstoffabbau erforderlich. Zur Denitrifikation kann eine anoxische Belebung vorgeschaltet werden. Diese erfordert bei Tropfkörpern zusätzlich ein Zwischenklärbecken, um die Biomasse zu rezirkulieren und Verstopfungen zu vermeiden. Nach Rolf (1991) hat sich zur vorgeschalteten Denitrifikation ein getauchtes Festbett als günstig erwiesen. Da der Überschussschlamm aufgrund der Stickstoffgasbildung flotiert, kann dieser direkt vom Wasserspiegel des Denitrifikationsbeckens abgezogen werden und eine Zwischenklärung kann somit entfallen.

Die vorgeschaltete Denitrifikation mit konventionellen Tropfkörpern wurde von Krauth/Dorias (1995), Schwentner et al. (1991) und Rüdiger/Sekoulov (1991) untersucht. An bestehenden Tropfkörpern wurden hierzu entweder Abdeckungen angebracht oder die unteren Belüftungsöffnungen verschlossen. Hohe Denitrifikationsraten konnten so allerdings nicht erreicht werden, da im allgemeinen in Tropfkörpern geringere volumenspezifische Umsatzraten erzielt werden, als beim Belebungsverfahren (Krauth/Dorias, 1995). Als kosten-

günstige Variante zum Umbau bestehender zweistufiger Tropfkörperanlagen bietet sich diese Vorgehensweise gleichwohl an.

Teichkläranlagen

Abwasserteiche sind Ausschwemmreaktoren, deren frei im Wasserkörper schwebende Biomasse kontinuierlich verdrängt wird. Anreicherung und Aktivierung der Biomasse erfolgen nur unzureichend. Unbelüftete Teichanlagen eignen sich daher nicht zur weitergehenden Abwasserreinigung. Eine teilweise Nitrifikation wird nur in Anlagen mit mehr als 10 m² Teichfläche je EW, bei ausreichender Abwassertemperatur erreicht. (Bischof, 1993).

Zur gezielten Stickstoffelimination in belüfteten Teichen wurden Versuche mit getauchten Festbetten und der Installation einer Abwasserrückführung durchgeführt. Diese Maßnahmen haben sich allerdings in den meisten Fällen als wenig effektiv erwiesen (Lorch et al., 1990; Freund, 1986). Auch in Teichanlagen mit zwischengeschalteter technischer Stufe (Tropfkörper bzw. Scheibentauchkörper) konnte eine N_{ges}-Ablaufkonzentration von kleiner 18 mg/l nur bei insgesamt unterbelasteten Anlagen erreicht werden (Lorch et al., 1992; Schleypen, 1986; Wolf, 1984).

Der Einsatz von Teichanlagen zur weitergehenden Abwasserbehandlung ist demnach nur bei großzügiger Anwendung der üblichen Bemessungsregeln durchführbar. Zu beachten ist weiterhin, dass die Abwassertemperatur in Teichanlagen bei kalter Witterung aufgrund der großen Oberfläche besonders stark absinkt.

Bodenfilteranlagen (Pflanzenkläranlagen)

Während bei entsprechender Auslegung in durchlüfteten Bodenbereichen nitrifiziert wird, erfolgt die Denitrifikation in vom Luftsauerstoff abgeschlossenen Bereichen des Bodenfilters. Neben kleinräumigen Denitrifikationsbereichen, die sich in der Beetschüttung bei Sauerstoffmangel unkontrolliert bilden, können anoxische Bereiche gezielt durch den Einstau des Bodenfilters erzeugt werden. Während einige Entwickler von Pflanzenkläranlagen den unteren Bereich der Beete einstauen (Löffler/Pietsch, 1991) ordnen andere (Rustige, 1999; Platzer, 1998) die Denitrifikationsbecken nachgeschaltet als getrennte Beete an. Die letztgenannte Variante bietet die Möglichkeit, das Abwasser vor der Denitrifikation zusätzlich mit Substrat anzureichern.

Neben der Denitrifikation im Bodenfilter selbst, lässt sich eine teilweise Denitrifikation auch durch die Rezirkulation in vorgeschaltete Becken oder Teiche, die der Primärschlammabscheidung dienen, erreichen. Die Leistung dieser Maßnahmen ist jedoch sehr begrenzt, da eine ausreichend hohe Rezirkulationsrate zur hydraulischen Überlastung des Bodenfilters führen würde und die Denitrifikationsleistung nicht durch Umwälzen gesteigert werden kann.

3.6.2 Maßnahmen zum Erreichen besonders niedriger N_{ges}-Ablaufkonzentrationen

Wie in den vorherigen Abschnitten dargestellt, ist die vorgeschaltete Denitrifikation die effizientere Variante, um oxidierte Stickstoffverbindungen aus dem Abwasser zu entfernen. Insbesondere werden Belüftungsaufwand und Säurekapazität für den Reinigungsprozess zurückgewonnen. Allerdings verbleibt ein nicht eliminierbarer Rest an Stickstoffverbindungen im Abwasser, der zum Erreichen besonders niedriger N-Ablaufwerte nachgeschaltet denitrifiziert werden müsste.

Beide Verfahrensschritte, die vorgeschaltete Denitrifikation in der Grundstufe und die Denitrifikation der N-Restfracht in der Nachbehandlung, sind aufeinander abzustimmen. Die verfahrenstechnisch und ökonomisch sinnvollste Kombination besteht in den meisten Fällen darin, einen möglichst großen Stickstoffanteil vorgeschaltet zu entfernen und die Denitrifikationskapazität des Rohabwassers weitgehend zu nutzen. Bei durchschnittlicher Abwasserzusammensetzung verblieben dann etwa 10 – 20 mg/l NO_3-N im Abwasser, diese müssen nachgeschaltet entfernt werden.

Nachgeschaltete Denitrifikation der N-Restfracht

Die nachgeschaltete Denitrifikation erfordert, um eine akzeptable Umsatzleistung und damit vertretbare Reaktorvolumina zu erreichen, die Zugabe eines externen Substrats. Das Kohlenstoff/Stickstoff (C/N) Verhältnis dieses Substrats sollte möglichst groß sein, damit keine unnötige Zugabe weiterer Stickstoffverbindungen erfolgt. Üblicherweise werden Rohabwasser (Bever et al., 1993), Frischschlamm (Siegerist et al., 1995), Belebtschlamm (Stübner, 1993), Methanol (Wilderer et al., 1995; Mitsdörffer/Gerhart, 1992) oder Reststoffe z.B. aus der Lebensmittelindustrie (Baumann/Krauth, 1993) eingesetzt.

In Versuchsanlagen wurden auch die organische Fraktion der Hausmüllentsorgung (Baier, 2000) und weitere feste abbaubare Natur- und Kunststoffe eingesetzt (Müller et al., 1985; Schmider/Ottow, 1985).

Mit diversen Substraten angereicherte Bodenfilter wurden von Schuchardt (2000) und Ankara (1996 a und b) erprobt.

Anforderungen an die Substrate zur nachgeschalteten Denitrifikation

Neben der grundsätzlichen Forderung nach einem hohen C/N-Verhältnis sind für den ökonomisch sinnvollen Einsatz eines Substrats weitere Anforderungen zu stellen. Insbesondere sind die Beschaffungskosten, die Lagerungskosten, die Kosten für die gezielte Zugabe und für eine evtl. notwendige aerobe Nachbehandlung sowie die Kosten für die Entsorgung verbleibender Reste abzuschätzen. In Tabelle 3.4 sind die gebräuchlichsten Substrate entsprechend ihrer Anwendbarkeit und des zu erwartenden Aufwands bewertet.

Mit Blick auf die Anwendung des Verfahrens in kleinen, ländlichen Kläranlagen und dem Ziel, besonders niedrige Ablaufwerte zu erreichen, wurde in dieser Arbeit der Einsatz von festen landwirtschaftlichen Restprodukten untersucht. Das Material steht kostengünstig zur Verfügung und ist einfach zu handhaben.

Tabelle 3.4 Anwendbarkeit und Kosten von externen Substraten zur nachgeschalteten Denitrifikation

Substrat	**Einsetzbarkeit**		**Kosten**			
	C/N	**bei hohen Anforderungen**	**Anlage**	**Betrieb**	**Nach-behandlung**	**Entsorgung**
Rohabwasser	8/1	-	-	-	-	-
Frischschlamm	10/1	-	++	±	-	-
Belebtschlamm	10/1	-	++	±	-	-
Methanol	∞	++	+	++	(+)	-
Ethylalkohol	∞	++	+	++	(+)	-
Essigsäure	∞	++	+	++	(+)	-
flüssige Reststoffe z.B. Melasse	20/1	+	+	±	(+)	(-)
Kunststoff	bis ∞	+	++	++	-	+
feste Reststoffe						
z.B. Stroh,	20/1	+	+	±	(+)	±
Holzschnitzel	25/1	+	+	±	(+)	±
Biomüll	10/1	-	++	+	(+)	+

++ sehr hoch + hoch, ± mittel, - niedrig, ( ) u.U. erforderlich [1]

[1] die angegebenen Abschätzungen wurden aus der oben genannten Literatur abgeleitet

3.6.3 Erfahrungen zur Denitrifikation mit festen organischen Substraten

Feste organische Substrate werden zur Denitrifikation von Abwasser wie auch von Trinkwasser eingesetzt. Für beide Anwendungsfälle existieren bisher nur Pilot- bzw. Versuchsanlagen.

Denitrifikation von Abwasser mit festen organischen Substraten

Zur Denitrifikation von Abwasser mit festen Substraten liegen bisher nur sehr wenige Untersuchungen vor.

An der Universität Hannover wurde versucht, die organische Fraktion des Hausmülls als Substratquelle zu nutzen. Nach erfolgreichen Laborversuchen scheiterte die technische Umsetzung jedoch an nicht beherrschbaren Problemen mit der Durchströmung des Materials. Diese resultierten insbesondere aus der Inhomogenität der eingesetzten Müllfraktion. Weiterhin wird vermutet, dass gebildete Stickstoffgasbläschen und Gasräume einen negativen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse im Reaktor hatten (Baier, 2000).

Müller et al. (1985) setzten an der Universität Stuttgart neben Stroh, als unbearbeiteten natürlichen Stoff, hydrolysiertes Birkenholz und PVC-Granulate ein. Das PVC enthielt Dioctylphthalat sowie epoxiertes Sojabohnenöl als Weichmacher und abbaubare Komponenten. Die Autoren favorisierten den Einsatz des Kunststoffgranulats, da sie hiermit höhere volumenspezifische Umsatzraten erzielten. Sie stellten weiterhin fest, dass es bei der Verwendung von Stroh und Holz durch natürliche, nicht als Substrat nutzbare Bestandteile, zu einer CSB-Belastung des Reaktorablaufs kommen kann. Da PVC als gesundheitlich bedenklich anzusehen ist, schlagen die Autoren vor, nach anderen geeigneten Kunststoffen zu suchen. Eine Abschätzung der Kosten wurde von den Autoren nicht vorgenommen.

Mit Substraten angereicherte Bodenfilter wurden von Schuchardt (2000) und Ankara (1996 a und b) erprobt. Ankara erreichte in Versuchsfiltern mit Rindenmulch und einer Wurzelholz/Sandmischung mittlere N_{anorg}-Ablaufwerte von 8,2 bzw. 8,1 mg/l. In einer Freilandversuchsanlage konnte die Denitrifikation durch den Einbau von Rindenmulch und Kokosfasern gegenüber einem unveränderten Boden verdoppelt werden. Auch in drei Demonstrationsanlagen der Größe 5-10 EW, die 1994 errichtet wurden, konnte in den mit Substraten angereicherten Bodenfiltern eine deutlich höhere Denitrifikation gemessen werden. Leider ist nicht erkennbar, ob der sinkende Trend der Stickstoffeliminationsleistung zum Ende der

Untersuchungszeiträume auf die jahreszeitlich sinkende Abwassertemperatur oder auf das Erschöpfen des Substrats zurückzuführen war.

In den bisherigen Untersuchungen, wurden die Substrate dem Bodenmaterial beigegeben. Ein gravierender Nachteil dieser Art, Substrate einzubringen, liegt darin, dass anfänglich eine zu hohe und später eine zu niedrige Substratfreisetzung erfolgen. Außerdem muss nach dem Verbrauch des Materials das gesamte Beet erneuert werden.

Erfahrungen zur Denitrifikation von Trinkwasser mit festen organischen Substraten

Weitere Erfahrungen mit dem Einsatz von Pflanzen und anderen festen Substanzen zur Denitrifikation liegen aus der Trinkwasseraufbereitung vor (Roennefahrt et al., 1992). Die biologische Denitrifikation von nitratbelastetem Trinkwasser wird besonders unter hygienischen Gesichtspunkten untersucht.

Schulz-Hock/Hajirezaei (1990) beschreiben den Einsatz von isolierten Polysacchariden aus Stroh. Von Wurmthaler (1995) und Rieker (1990) wurden in Versuchsreaktoren Granulate aus Poly-β-Hydroxybutyrat (PHB) eingesetzt. Die Firma Aquinos Wassertechnik, Nürnberg, benutzte für die Stadtwerke Aschaffenburg gezüchtete Bakterien, die auf Rindenmulch kultiviert wurden (Roennefahrt et al., 1992). In Israel wurde der Einsatz von Baumwollfasern erprobt (Volokita et al., 1996). Weitere Untersuchungen befassen sich mit der spontan erfolgenden Denitrifikation in der Bodenmatrix von Grundwasseranreicherungsanlagen und Pflanzenbeeten (Soeder et al., 1986; Stengel, 1986).

Eine großtechnische Pilotanlage zur Denitrifikation von nitratbelastetem Trinkwasser mit Stroh als Substrat wird in Viersen betrieben (Schulz-Hock, 1991). Die Denitrifikation erfolgt in einem Strohreaktor und weiterführend in einem bewachsenen Bodenfilter. Das behandelte Wasser wird anschließend während einer Untergrundpassage entkeimt. Eine weitere Desinfektion ist nicht erforderlich. Nach Intensivbelüftung und Sandfiltration wird das denitrifizierte Trinkwasser in das Netz abgegeben.

3.7 Untersuchungen zur nachgeschalteten Denitrifikation

In dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren wurde das Substrat ohne weitere Beigaben in einem Denitrifikationsreaktor eingesetzt. Die Auswahl möglicher Substrate richtete sich deshalb auf Stoffe, die gleichzeitig als Matrix für die bakterielle Besiedlung dienen können. Untersucht wurden Holzschnitzel, Rindenmulch, Torf sowie Hanf- und Getreidestroh. Von der Untersuchung exotischer Produkte wie Kokos- oder Baumwollfasern, wie in der Literatur (Volokita et al., 1996; Ankara, 1996 a und b) mitunter beschrieben, wurde wegen der mangelnden Verfügbarkeit Abstand genommen. Mit dem am besten geeigneten Substrat wurde in der zweiten Untersuchungsphase die halbtechnische Erprobung durchgeführt.

3.7.1 Erprobung potenziell einsetzbarer Substrate

Zur Erprobung der ausgewählten Substrate wurde eine Versuchsanlage im Technikum des Lehrstuhls errichtet (Bischoff, 1996). Die Maße der Säulen und betrieblichen Randbedingungen der Versuche wurden entsprechend einer Empfehlung zum Aufbau von Säulenversuchen nach Klotz (1991) gewählt. In Abbildung 3.9 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

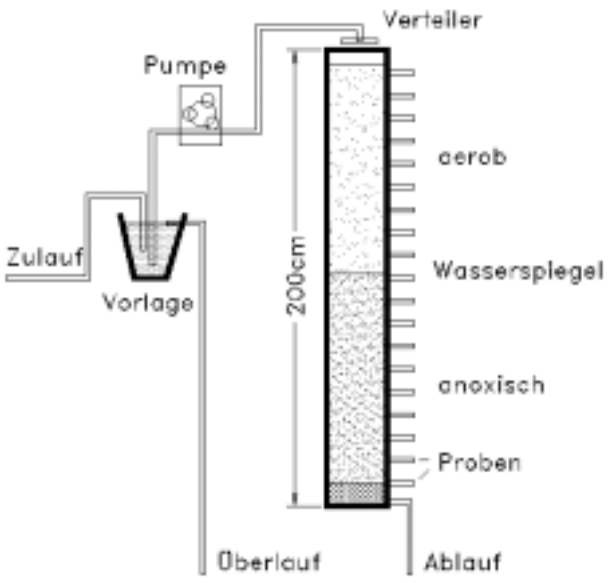


Abbildung 3.9 Versuchsaufbau zur Erprobung von Substraten zur Denitrifikation

Es wurden sechs aufrecht stehende Versuchsfilter parallel betrieben (Abbildung 3.10). Diese bestanden aus 2 m langen PVC-Rohren (DN 250). Der untere Bereich der Säulen wurde eingestaut, um Luftsauerstoff auszuschließen und anoxische Verhältnisse zu erreichen.

Probenahmemöglichkeiten waren im Abstand von 10 cm angebracht. Die Säulen wurden mit Abwasser, das zuvor ohne gezielte Nährstoffelimination gereinigt wurde, beschickt.

Abbildung 3.10 Säulenversuchsanlage zur Erprobung von Substraten

Die bei der Erprobung gewählte Befüllung der Säulen ist in Abbildung 3.11 dargestellt. In Tabelle 3.5 sind die Materialien beschrieben sowie die hydraulischen Parameter der Tests zusammengestellt.

Am Boden der Säulen wurde Lavakies eingesetzt, um Verstopfungen zu vermeiden und Substrate nicht direkt vor dem Ablauf freizusetzen.

Die Beschickung entsprach einer hydraulischen Oberflächenbelastung von 2-3 EW/m². Die mittlere Raumbelastung des Denitrifikationsbereichs betrug 20 g N/(m³·d).

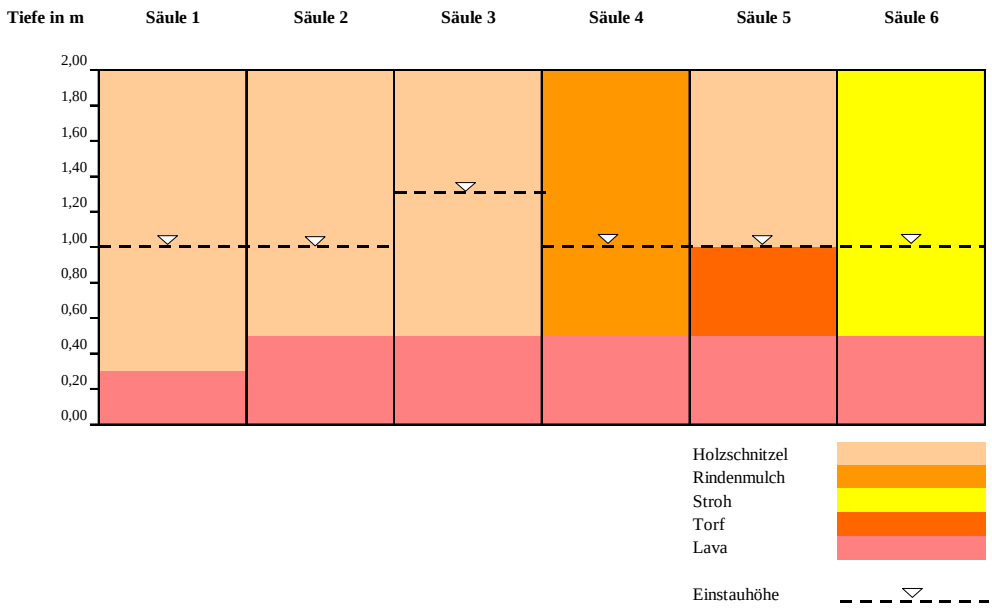


Abbildung 3.11 Eingesetzte Stoffe und Einstauhöhen bei der Erprobung von Substraten

Tabelle 3.5 Versuchsbedingungen der Substrattests

Parameter	Einheit	Holz	Stroh	Rinde	Torf	Lava
Form		Häcksel / Splitter	Halm-abschnitte	Schuppen / Bastfasern	klumpig faserig	rund
mittlere Größe	cm	4x2x0,5	15x0,3	3·x2x0,7 20% Fasern	nicht homogen	1 bis 2
spez. Oberfläche	m²/m³	350 - 450	> 500	350 - 450	> 1000	300 – 400
Wassergehalt	Gew. %	47,6	72,7	44,2	53,2	5,1
Glühverlust	% TS	99,5	94,3	94,3	88,0	0,02
Porenvolumen	Vol. %	61,3	81,8	53,8	55,7	51,2
Haftwasser	Vol. %	4,2	3,1	6,3	11,8	8,1
Filmwasser [1]	Vol. %	0,8	1,2	2,2	1,7	0,6
hydr. Beschickung	l/(m²·d)	300	300	300	300	300
mittlere aerobe Aufenthaltszeit [2]	h/m	5,9	8,7	5,5	nicht ermittelt	nicht ermittelt
mittlere anoxische Aufenthaltszeit	h/m	10,1	8,5	10,5	18	9,8

[1] bei einer Oberflächenbeschickung von 0,05 m³/(m²·h) bzw. ca. 10 EW/m²
[2] bei einer Oberflächenbeschickung von 0,025 m³/(m²·h) mit NaCl als Tracer

Durch Messungen mit NaCl als Tracer wurde die mittlere Aufenthaltszeit des Abwassers im aeroben und anoxischen Reaktorbereich bestimmt. Die Tracer-Lösung wurde als Impuls zugegeben und im Ablauf mit einer Leitfähigkeitselektrode detektiert. Eine typische Tracer-Ablaufkurve zeigt Abbildung 3.12. Die ausführliche Versuchsbeschreibung ist Bischoff (1996) zu entnehmen.

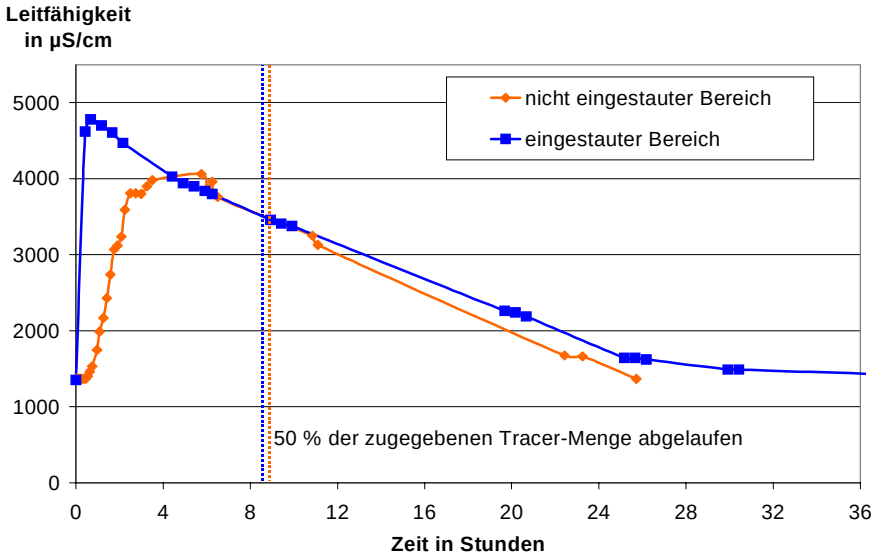


Abbildung 3.12 Ablaufkurve des NaCl-Tracer für das Säulenmaterial Stroh

Die Milieubedingungen wurden mit einer Sauerstoffelektrode überprüft. Die Messungen erfolgten mit einer geschlossenen Durchflusseinrichtung, um einen Sauerstoffeintrag während der Probenahme zu verhindern (Abbildung 3.13).

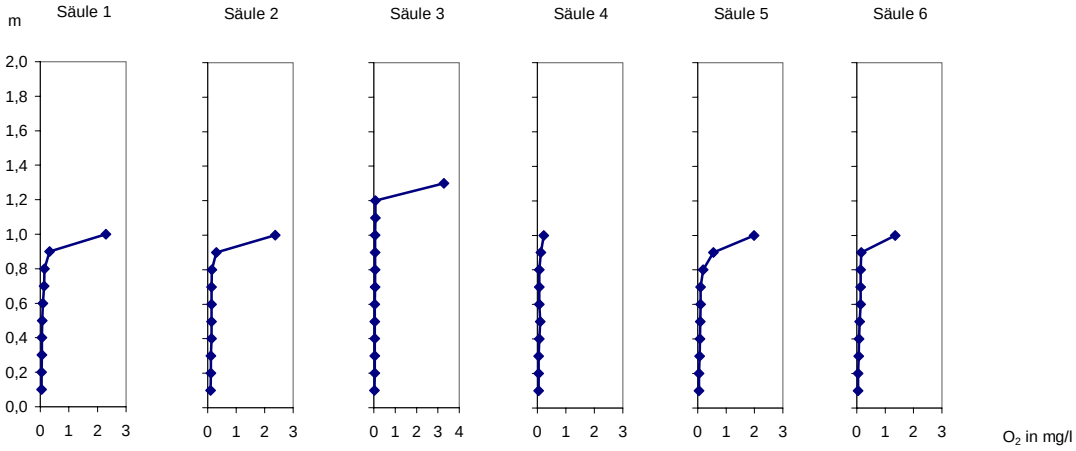


Abbildung 3.13 Verlauf der Sauerstoffkonzentration im eingestauten Bereich

In Abbildung 3.13 ist zu erkennen, wie die Sauerstoffkonzentration des Abwassers nach dem Erreichen der eingestauten Zone sprunghaft abnahm.

Ergebnisse der Substraterprobung

Die erreichten Nitrifikations- und Denitrifikationsleistungen sind ausführlich in der Diplomarbeit von Reese/Griesbach (1996) dargestellt. Holzschnitzel und Torf zersetzten sich nur sehr langsam. Die geringen Stickstoff-Eliminationsraten von ca. 30 % zeigten, dass diese Substrate nicht effektiv zur Stickstoffelimination verwertet werden konnten. Stroh zersetzte sich unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen hingegen zu schnell. Es wurde nur teilweise für die Denitrifikation genutzt und verursachte eine Belastung des Ablaufs mit organischem Material.

Nur mit Rindenmulch konnte nach der Einlaufphase über längere Zeit eine zufriedenstellende Nitrifikation und Denitrifikation mit einer Eliminationsrate von 80 % erreicht werden (Abbildungen 3.14 und 3.15).

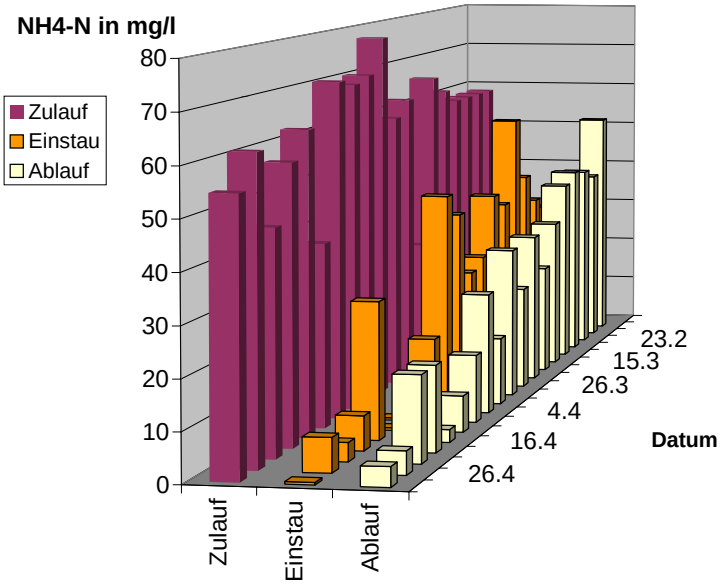


Abbildung 3.14 Nitrifikation in einer mit Lavasteinen (0,5 m) und Rindenmulch (1,5 m) gefüllten Säule bei einer Einstauhöhe von 1,0 m

In Abbildung 3.14 ist die einsetzende Nitrifikation deutlich am Abfall der Ammoniumkonzentration in der aeroben Zone (zwischen Zulauf und Einstaugrenze) zu erkennen. Im eingestauten Bereich (zwischen Einstau und Ablauf) treten keine signifikanten Änderungen mehr auf.

Die Denitrifikation lässt sich entsprechend Abbildung 3.15 anhand der Änderung der Nitratkonzentration beurteilen. Die geringen Nitrat-Ablaufkonzentrationen im Februar und März sind demzufolge auf eine unzureichende Nitrifikation zurückzuführen. Das Einsetzen der Nitrifikation Anfang April ist deutlich an der gestiegenen Nitratkonzentration an der Einstaugrenze d.h. am Übergang vom aeroben in den anoxischen Bereich zu erkennen. Nachfolgend wird fast das gesamte Nitrat im eingestauten Bereich denitrifiziert. Die Denitrifikation verschiebt sich in den folgenden Wochen in den aeroben Bereich, wo das gebildete Nitrat gleichzeitig auch denitrifiziert wird. Die Bilanz der Stickstoffverbindungen ergibt, dass in dieser Phase der Stickstoff bereits bis zum Messpunkt an der Einstaugrenze eliminiert wurde.

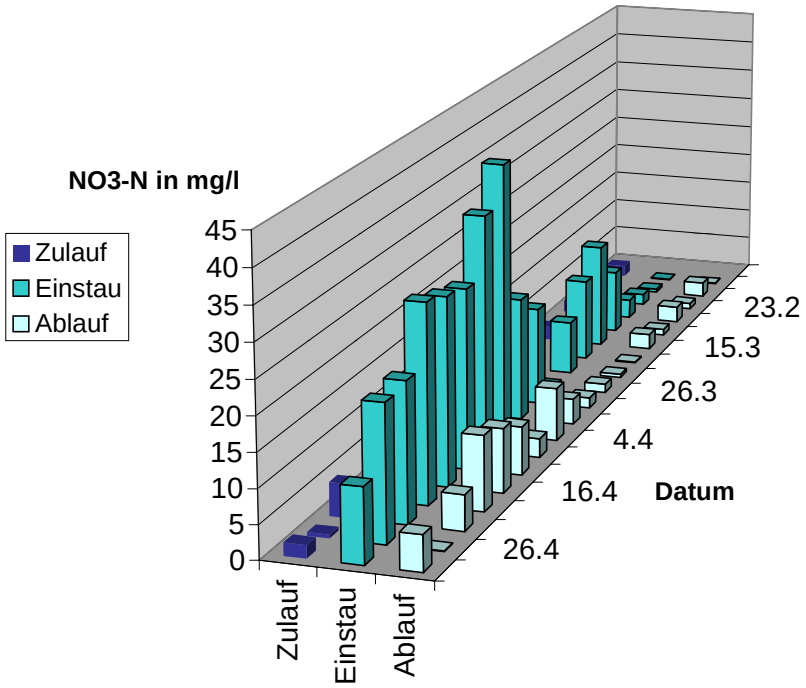


Abbildung 3.15 Denitrifikation in einer mit Lavasteinen (0,5 m) und Rindenmulch (1,5 m) gefüllten Säule bei einer Einstauhöhe von 1,0 m

Weitere Ergebnisse der Vorversuche zur Denitrifikation

Aus dem Verlauf der Versuchen konnten weitere Hinweise für die Entwicklung des Verfahrens zur Denitrifikation mit festen Substraten abgeleitet werden. Es zeigte sich, dass die Anordnung der aeroben Zone unmittelbar über der anoxischen Zone für eine effektive

Substratausnutzung ungünstig ist. Zum einen können die Reaktionszeiten in den beiden Milieuzonen nicht unabhängig von einander verändert werden. Dies ist jedoch erforderlich, um die abnehmende Substratfreisetzung des organischen Materials durch Verlängerung der Reaktionszeit auszugleichen. Weiterhin können verbrauchte Substrate nicht direkt durch Zugabe in den Denitrifikationsbereich ersetzt werden. Statt dessen müssten diese zuerst den aeroben Bereich passieren. Der schon hier einsetzende Abbau würde einen erheblichen Teil der Substanz verbrauchen, der für die Denitrifikation im unteren Bereich verloren ginge.

Bei einer getrennten Anordnung des aeroben und anoxischen Reaktorbereichs können auch leichter zersetzbare Stoffe, wie zum Beispiel Stroh, wirkungsvoll eingesetzt werden. Durch den Einsatz von Stroh kann die einzusetzende Substratmenge erheblich verringert werden.

Mit Hanfstroh als Substrat wurde in einem verkürzten Versuch die Tauglichkeit einer separaten Anordnung von aerober und anoxischer Zone überprüft. Aufgrund des erfolgreichen Tests wurden die Reaktionszonen bei den Versuchen zur technischen Optimierung getrennt angeordnet. Als Substrat wurde Getreidestroh eingesetzt, da Hanfstroh nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stand.

3.7.2 Untersuchungen zum Abbauverhalten von Stroh als Substratquelle

Vor dem Aufbau der technischen Versuche wurde das Abbauverhalten von Getreidestroh (Weizen/Roggen) unter aeroben und anoxischen Verhältnissen eingehend untersucht. Ermittelt wurde der zeitliche Verlauf des Zersetzungsprozesses anhand des Sauerstoff- und Nitratverbrauchs sowie der gesamte Verbrauch bis zum Totalabbau.

3.7.2.1 Abbau von Stroh unter aeroben Verhältnissen

Die Untersuchungen zur Abbaubarkeit von Stroh unter aeroben Bedingungen wurden in einer Apparatur zur Zehrungsmessung durchgeführt, die zur Bestimmung des BSB_5 eingesetzt wird und der DIN 38409 T 52 (DIN, 1991) entspricht. Das Gerät BSBdigi der Firma Johanna Otto arbeitet bei konstantem Druck und konstanter Sauerstoffkonzentration. Hierzu wird ein manometrisch gesteuerter elektrochemischer Sauerstoffgenerator mit Kupfersulfatlösung eingesetzt. Der zur Nachlieferung des verbrauchten Sauerstoffs notwendige Stromfluss wird auf-

gezeichnet und in den Sauerstoffverbrauch umgerechnet. Das eingewogene lufttrockene Stroh wurde mit 250 ml Verdünnungswasser, entsprechend DIN 38 409 T 51 (DIN, 1991), angesetzt und bei 20 °C kultiviert.

In der ersten Versuchsreihe wurde die maximale Sauerstoffzehrung bei hohem Substratgehalt bestimmt (Abbildung 3.16).

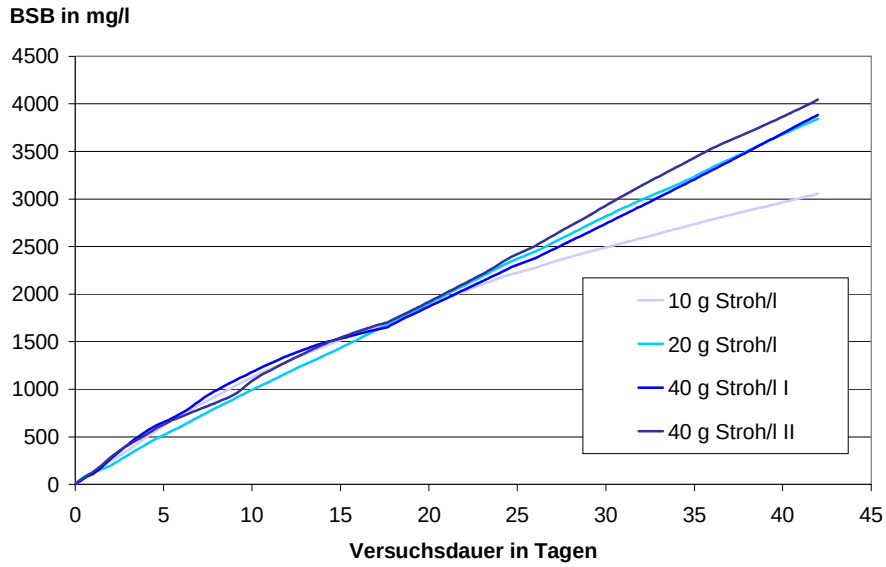


Abbildung 3.16 Sauerstoffbedarf der Zersetzung von Stroh bei hoher Stroheinwaage

Die Kurven des Sauerstoffverbrauchs kommen trotz unterschiedlicher Substratgehalte in den ersten 20 Tagen fast zur Deckung. Die Substratkonzentration hat somit in diesem Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die Umsatzgeschwindigkeit. Der Sauerstoffverbrauch entspricht bei einer Substratkonzentration größer 10 g Stroh/l einer Reaktion nullter Ordnung. Die maximale Umsatzgeschwindigkeit ist konstant und beträgt unabhängig von der Substratkonzentration ca. 100 mg O_2/(l·d).

Die zweite Versuchsreihe wurde mit niedrigerer Substratkonzentration durchgeführt. Die Zehrungskurven sind in Abbildung 3.17 dargestellt. Im Unterschied zum vorherigen Versuch ist die Abhängigkeit der Zehrung von der Substratkonzentration deutlich zu erkennen.

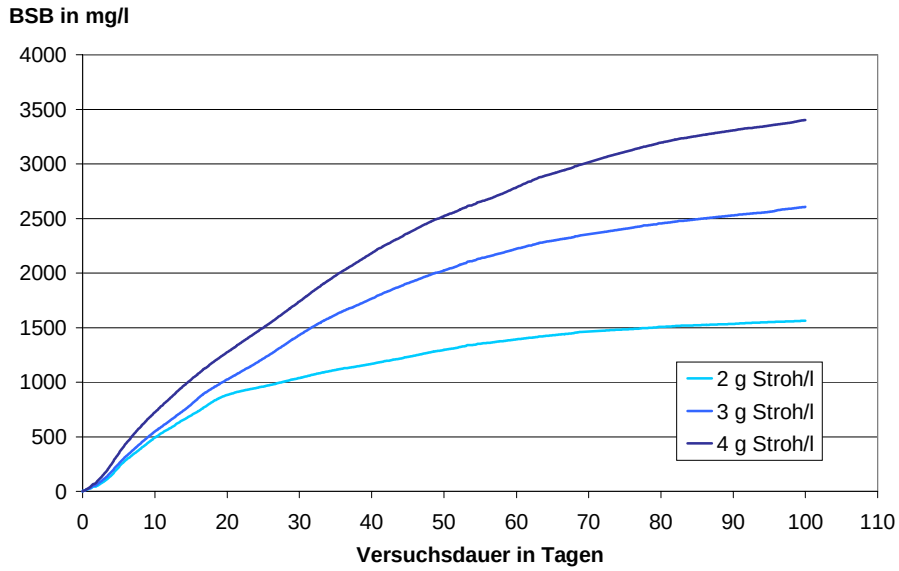


Abbildung 3.17 Sauerstoffzehrung von Stroh bei geringer Stroheinwaage

Der Einfluss der Substratkonzentration auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffzehrung in mg O_2 je g Stroh und Tag ist in Abbildung 3.18 dargestellt.

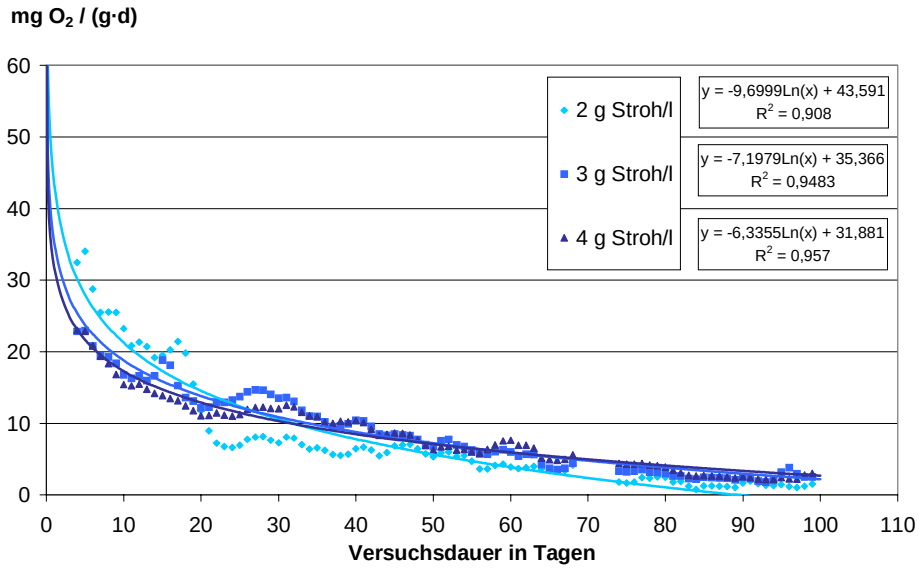


Abbildung 3.18 Zeitliche Entwicklung des Sauerstoffumsatzes in mg O_2/(g Stroh · d) bei geringer Substrateinwaage

Der leicht wellenförmige Kurvenverlauf zeigt, dass die Substrate in Schüben abgebaut werden. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Abbaubarkeit der verschiedenen im Stroh enthaltenen organischen Verbindungen. Diese werden nicht gleichmäßig parallel,

sondern nacheinander abgebaut und erfordern jeweils eine Adaption der Mikroorganismenpopulation. Trotz dieser Schwankungen wird, nach der ersten Adaptionsphase von etwa drei Tagen, der typische, logarithmische Kurvenverlauf eines Zerfallsprozesses als überlagernde Struktur erkennbar. In halblogarithmischer Darstellung (ohne Abbildung), ergeben sich für die Trendlinie aller drei Ansätze geradlinige Verläufe, die wiederum fast zur Deckung kommen.

Beim vollständigen Abbau von 1 g lufttrockenem Stroh werden je nach Anfangskonzentration zwischen 0,79 und 0,88 g Sauerstoff verbraucht. Der Sauerstoffumsatz nimmt logarithmisch ab. In den ersten 30 Tagen werden ca. 50 % abgebaut, nach 3 Monaten ist der Abbau nahezu abgeschlossen.

3.7.2.2 Abbau von Stroh unter anoxischen Bedingungen

Zur Bestimmung des Abbauverhaltens von Stroh unter anoxischen Bedingungen wurde ein spezielles Kulturgefäß entwickelt (Abbildung 3.19).

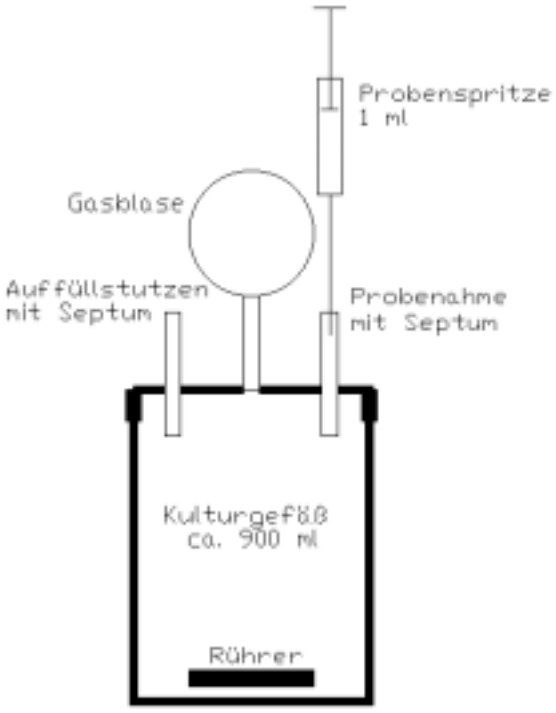


Abbildung 3.19 Gefäß zur anoxischen Kultur

Die Anforderungen an das zu entwickelnde Messverfahren und die gewählten labortechnischen Umsetzungen werden im Folgenden beschrieben:

- Luftdichter Abschluss zur Vermeidung des Eindringens von Sauerstoff.

  Die Anschlüsse der Kulturgefäße wurden mit Septen bzw. Ballonen verschlossen. Die Gefäße wurden mit Stickstoffgas gefüllt, so dass die Ballone unter leichtem Überdruck standen. Die Spannung der Ballone diente zur Kontrolle der Dichtheit der Kulturgefäße.

- Um eine Wachstumslimitierung bei zu niedrigen Nitrat-Konzentrationen auszuschließen und um unrealistisch hohe Konzentrationen zu vermeiden, wurde die Einhaltung einer Nitrat-Konzentrationsspanne von 20 bis 80 mg/l NO_3-N angestrebt.

  Beim Unterschreiten von 30 mg/l NO_3-N wurde mit einer Spritze eine konzentrierte $NaNO_3$-Lösung in die Kultur injiziert, so dass der obere Grenzwert von 80 mg/l wieder erreicht wurde.

- Die Abnahme der Nitrat-Konzentration sollte in einem engen zeitlichen Raster aufgezeichnet werden.

  Elektrochemische Elektroden (wie z.B. Redoxelektrode oder die Polysens-Nitrat-Sonde) hätten eine kontinuierliche Messung der Nitratkonzentration ohne Probenahme ermöglicht, allerdings wiesen die zur Verfügung stehenden Geräte eine zu starke Drift der Messwerte auf. Die Nitratanalyse wurde deshalb im Ionenchromatographen durchgeführt. Hierzu musste der Kultur eine Probe entnommen werden. Die Probenahme erfolgte ebenfalls durch ein Septum, das mit einer Spritzenkanüle durchstochen wurde. Die ionenchromatographische Analyse hatte den Vorteil, dass neben der Nitratkonzentration auch die Nitrit-, Chlorid- und Sulfatkonzentrationen bestimmt werden konnten. Die Nitritkonzentration ermöglichte eine genauere Analyse der Reaktionen der Stickstoffverbindungen. Anhand der unbeeinflussten Chlorid- und Sulfatkonzentrationen konnten Probenahme- und Analysefehler gefunden und korrigiert werden.

Die Kulturgefäße hatten ein Volumen von ca. 880 ml und wurden von Magnetrührern umgewälzt. Die Kultur erfolgte im Dunkeln bei 20 °C.

Das lufttrockene Stroh wurde mit Verdünnungswasser nach DIN 38409 T51 (DIN, 1991) angesetzt, welches ohne zusätzliche Stickstoffquelle hergestellt wurde. Vor der Verwendung wurde der enthaltene Sauerstoff mit Stickstoffgas ausgetrieben.

Den Ansätzen wurden während der gesamten Kulturdauer ca. 60 bzw. 80 ml als Probenvolumen entnommen. Die wiederholte Probenahme z.B. bei Ausführungsfehlern wurde berücksichtigt. Die entnommenen Volumina wurden bei der Nitrat-Aufstockung mit einer entsprechenden Menge des sauerstofffreien Verdünnungswassers ersetzt.

Ergebnisse der Abbauversuche im anoxischen Milieu

Die Kurve des Nitratverbrauchs zeigte den gleichen negativ logarithmischen Verlauf wie die des Sauerstoffverbrauchs unter aeroben Bedingungen. Mit dem Sauerstoff, der durch 1 g Nitrat-Stickstoff geliefert wird, kann ebensoviel Substrat abgebaut werden wie mit 2,86 g molekular gelöstem Sauerstoff (Rheinheimer et al., 1988). Der Nitratverbrauch kann somit in einen äquivalenten Sauerstoffverbrauch umgerechnet werden. In Abbildung 3.20 ist der Verlauf der Zehrung als Nitrat- und als berechneter Sauerstoffverbrauch dargestellt.

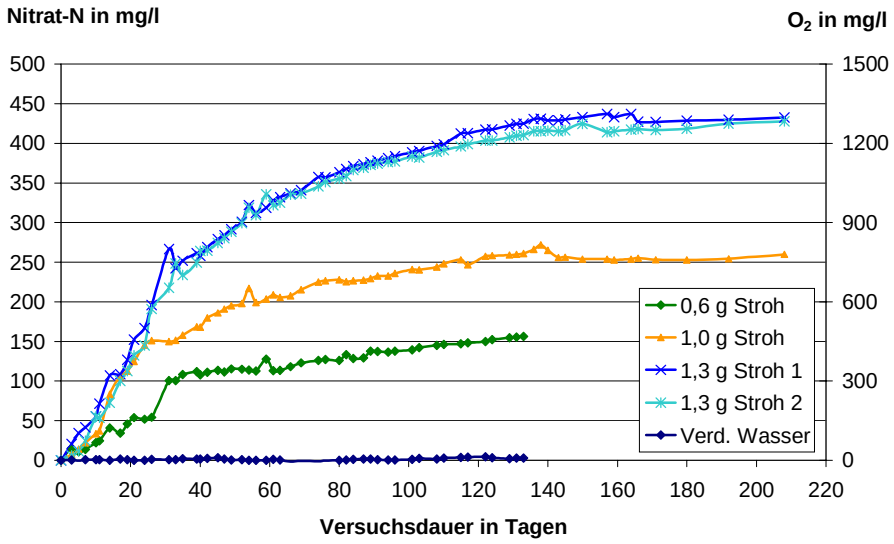


Abbildung 3.20 Zehrung beim Abbau von Stroh unter anoxischen Bedingungen dargestellt als Nitrat- und Sauerstoffverbrauch

Wie beim aeroben Zehrungsversuch, fanden etwa 50 % des Abbaus in den ersten 30 Tagen statt. Der vollständige Abbau des Strohs brauchte ca. 120 Tage. Es wurden je nach eingewogener Strohmenge für 1 g Stroh zwischen 0,23 bis 0,3 g Nitrat-N bzw. umgerechnet 0,65 bis 0,86 g Sauerstoff zur totalen Zersetzung verbraucht. Dieser umgerechnete Sauerstoffverbrauch liegt geringfügig unter dem, der unter aeroben Bedingungen ermittelt wurde.

Am Kurvenbild ist erkennbar, dass erheblich größere Messwertschwankungen auftraten, als bei der Ermittlung der aeroben Zehrung. Die Ursache lag darin, dass die Nitratmessung nicht direkt in der Kultur möglich war, sondern extern im Ionenchromatographen nach Verdünnung, Konditionierung und Filtration erfolgte.

Eine weitere Ursache für die gemessenen Abweichungen ist der mit der Entnahme von Proben für die Analyse verbundene Verlust an Substrat aus dem Kulturgefäß. Um den Fehler zu quantifizieren, wurde die entnommene Substratmenge anhand der Gleichung (3.10) abgeschätzt. Bei der Fehlerabschätzung wurde mit $(S_0 - S_n)$ berücksichtigt, dass die Substratkonzentration in den Ansätzen nicht linear abnahm. Der Faktor f_s wurde eingefügt, weil die Substratentnahme nur aus der flüssigen Phase erfolgte.

$$\Delta S = \sum_{i=1}^{n} (S_0 - S_n) \cdot f_s \cdot \frac{V_{Probe}}{V_{Ansatz}} \qquad \text{in mg/l} \qquad (3.10)$$

mit ΔS Substratverlust durch die Probenahme

n Anzahl der Probenahmen

i Index der Probenahme

$S_0 - S_n$ aktueller Substratgehalt (aus der Abbaukurve abgeschätzt)

f_s suspendierter Anteil des abbaubaren Substrats

von 70 % zu Versuchsbeginn auf 90 % zunehmend, $\frac{0,2}{n_{ges}} \cdot n + 0,7$ (3.11)

V Volumen der Probenahme bzw. des Kulturansatzes

In Tabelle 3.6 sind die durch die Probenahme bei den einzelnen Ansätzen verursachten Fehler abgeschätzt. Durch die Probennahme gingen etwa 2 % des Substrats verloren. Dieser Fehler wurde bei der weiteren Auswertung berücksichtigt.

Tabelle 3.6 Fehlerabschätzung für den Laborversuch zum heterotrophen Abbau von Stroh mit Nitrat

	Einheit	**Ansatz 1**	**Ansatz 2**	**Ansatz 3**	**Ansatz 4**	**Ansatz 5**
Stroheinwaage	g	0	0,6	0,9	1,2	1,2
Volumen des Ansatzes	ml	880	870	875	870	872
Substratkonzentration	g/l	0	0,69	1,04	1,39	1,40
Probenahmen		59	61	83	81	79
Substratverlust	g/l	-	0,014	0,018	0,031	0,031
	%	-	2,0	1,8	2,2	2,2

Die Probenahme erfolgte, in dem das Septum mit einer 1000 µl Tuberkulinspritze der Firma Braun durchstochen und diese aufgezogen wurde. Vor der Probennahme war im Restvolumen der leeren Glasspritze ein kleiner Luftrest vorhanden. Der enthaltene Sauerstoff verursachte bei der Zehrungsmessung einen geringen systematischen Fehler. Eine Abschätzung zeigt jedoch, dass bei einem Restvolumen von 100 µl in Spritze und Kanüle während 80 Probenahmen nur ca. 2,3 mg O_2 in die Kulturen gelangt sein können. Der mögliche Fehler liegt demnach in allen Ansätzen deutlich unter 1 %.

Undichtheiten der Kulturansätze können ausgeschlossen werden, da die Kulturflaschen unter Überdruck standen.

Für den anoxischen Abbau von 1 g Stroh wurde ein Bedarf von etwa 250 mg Nitrat-Stickstoff ermittelt. Die maximal mögliche Denitrifikationskapazität beträgt somit 0,25 g N/g Stroh. Bei frisch eingesetztem Stroh ist in den ersten 30 Tagen bei 20 °C Abwassertemperatur eine Umsatzleistung von mehr als 5 mg N/(g Stroh·d) zu erwarten.

3.7.3 Erprobung der nachgeschalteten Denitrifikation auf der Kläranlage Zinnitz

Die nachgeschaltete Denitrifikation mit Strohballen wurde im halbtechnischen Maßstab auf der Kläranlage Zinnitz erprobt.

Mögliche Verfahrensvarianten zur nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh

Die Abbauversuche im Labor zeigten, dass sich Stroh in Schüben zersetzt, deren Aufeinanderfolge sich angenähert als logarithmischer Zerfallsprozess beschreiben lässt. Bei der Auslegung des Denitrifikationsreaktors erforderte die zu erwartende große Variation der Substratfreisetzung daher besondere Überlegungen. Die Anpassung der Substratfreisetzung an die Nitratfracht kann mit folgen Maßnahmen erreicht werden:

- Durch einen sukzessiven Einsatz der erforderlichen Strohballen sowie der Wahl kleiner Strohballen, um kurze Zeitintervalle zu erreichen, in denen die Ballen in den Reaktor eingebracht werden.
- Durch eine Aufteilung des Reaktionsraumes in zwei Bereiche. Der erste Bereich würde mit Stroh gefüllt und vorrangig der Substratfreisetzung dienen, im zweiten Bereich, ohne Stroh, würde nachfolgend mit den aufgenommenen Substraten denitrifiziert. Zum Ausgleich der Schwankungen könnte über einen Bypass Abwasser dem zweiten Bereich direkt zugeführt werden.
- Durch die Anpassung des Wasserstandes in einem gänzlich mit Stroh gefüllten Reaktor. Dem Abwasser würde so unterschiedlich viel Stroh zur Denitrifikation zur Verfügung gestellt.
- Bei allen Reaktorvarianten sollte ein Kiesfilter nachgeschaltet werden, um eine evtl. unvollständige Denitrifikation abzuschließen, überschüssige Substrate zu speichern und faserige Strohreste zurückzuhalten.

In der ersten Versuchsphase sollte der Substratbedarf über die Einstauhöhe des Strohreaktors geregelt werden.

3.7.3.1 Denitrifikation mit teilweise eingestauten Strohballen

Beschreibung der Versuchanlage

Die Kläranlage Zinnitz wurde in Kapitel 3.3.3 bereits kurz beschrieben. Die Versuchseinrichtungen zur Denitrifikation waren in zwei parallel zu betreibende Reaktoren aufgeteilt. Diese wurden als Erdmulden ausgeführt, die mit PVC-Folie abgedichtet waren (Abbildung 3.21).

Abbildung 3.21 Denitrifikationsreaktor bestehend aus Strohballen und nachgeschaltetem Kiesfilter

Die Reaktoren beider Stufen hatten die gleichen Abmessungen, waren jedoch in unterschiedlich große Bereiche zur Substrataufnahme und Denitrifikation aufgeteilt. Als Substrat wurden runde Strohballen mit einem Durchmesser von ca. 1,3 m eingesetzt. Als zusätzlicher Denitrifikationsraum dient ein Sandfilter mit der Korngröße 0,8-1,6 mm. Die weiteren Abmessungen können der Abbildung 3.22 entnommen werden.

Zur Anpassung der Substratfreisetzung an den Bedarf der Denitrifikation konnten zum einen die Abwassermengen und zum anderen die Einstauhöhen variiert werden.

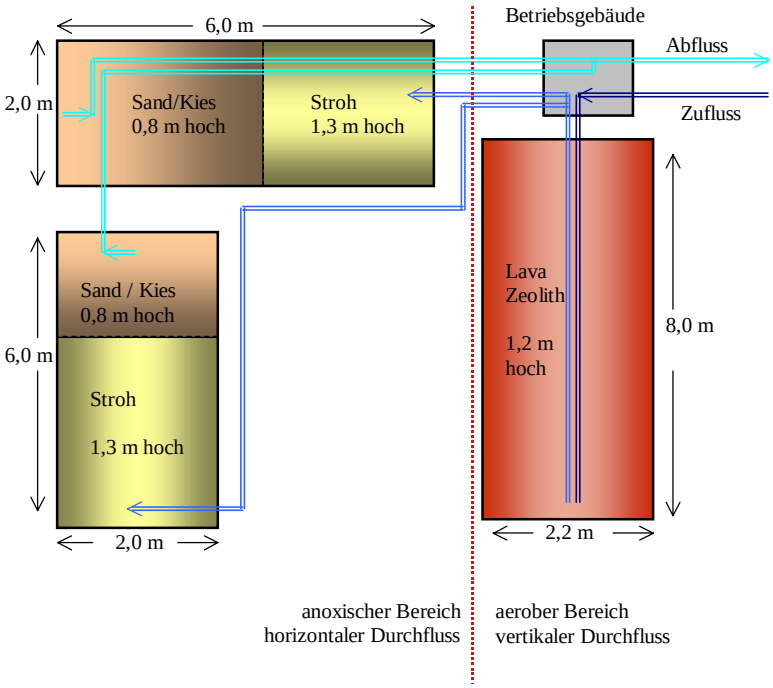


Abbildung 3.22 Grundriss der Versuchsanlage Zinnitz während der ersten Versuchsphase

Ergebnisse der ersten Versuchsphase

Die Nitratfrachten im Zu- und Ablauf des Denitrifikationsreaktors während einer Periode von ca. 100 Tagen zeigt Abbildung 3.23. Der Durchfluss betrug ca. 1 m³/d.

Die Abnahme der Eliminationsleistung ist deutlich zu erkennen. Auch die Anhebungen des Wasserspiegels und die damit verbundenen Erhöhungen des Gehaltes an verfügbarem Stroh, die jeweils am 18.9., 21.10. und 5.11. erfolgten, erbrachten nur kurzzeitige Verbesserungen.

Bei der Beurteilung des Ergebnisses ist zu beachten, dass die erste Versuchsphase durch zahlreiche Betriebsstörungen auf der vorgeschalteten Kläranlage, stark beeinträchtigt war. Durch den verzögerten Beginn der Versuchsreihen und die lange feuchte Lagerung der ersten Bestückung der Denitrifikationsreaktoren mit Stroh, war ein Teil der abbaubaren Bestandteile zu Beginn des eigentlichen Versuchsbetriebes bereits abgebaut. Die Menge des noch zur Verfügung stehenden Substrats konnte nur grob abgeschätzt werden, so dass eine quantitative Auswertung nicht hinreichend genau möglich war. Dennoch erbrachte der Versuchsbetrieb eine Reihe wertvoller Hinweise für die weitere Optimierung des Verfahrens.

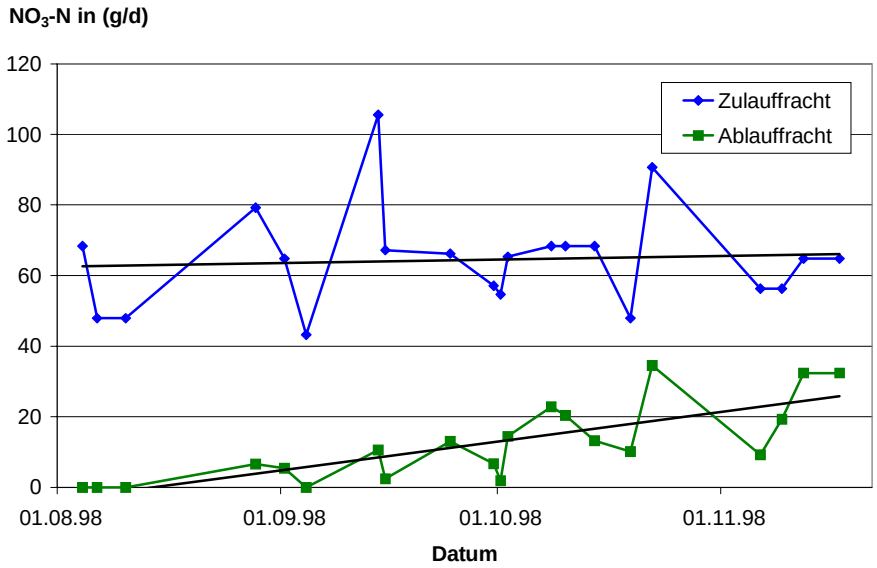


Abbildung 3.23 Zu- und Ablauffrachten der nachgeschalteten Denitrifikation in der ersten Versuchsphase

In der Versuchsreihe erwies sich das Konzept, durch die Regulation von Einstauhöhe und Durchflussmenge die verfügbare Menge Stroh dem Bedarf der Denitrifikation anzupassen, als unzulänglich. Zum einen war eine häufige Betriebskontrolle erforderlich, um die beiden Steuergrößen zu erfassen und den Abwasserstrom bzw. die Einstauhöhe zu regulieren. Zum anderen entstanden beträchtliche Substratverluste durch den aeroben Abbau in einer ca. 20 cm hohen Schicht über der Wasserspiegellinie. Dort waren Feuchtigkeit und Sauerstoff vorhanden, so dass das Stroh aerob umgesetzt werden konnte und für die Denitrifikation verloren ging. Weiterhin kam es beim Abbau des Strohs zur Bildung von Kanälen in den Strohballen, so dass eine gleichmäßige Ausnutzung des Materials nicht sichergestellt war.

3.7.3.2 Denitrifikation mit vollständig getauchtem Stroh und Bypass

Beschreibung der umgebauten Versuchsanlage

Der Versuchsaufbau wurde aufgrund der zuvor beschriebenen Beobachtungen überarbeitet. Das Abwasser wurde in separaten Behältern über das vollständig eingestaute Stroh geleitet. Die Strohballen wurden aufgelockert, um die Durchströmung sicherzustellen. Das Stroh wurde aus den Erdmulden entfernt und diese zu Kiesfiltern umgestaltet. Die Abbildungen 3.24 und 3.25 zeigen die Versuchsanlagen nach dem Umbau.

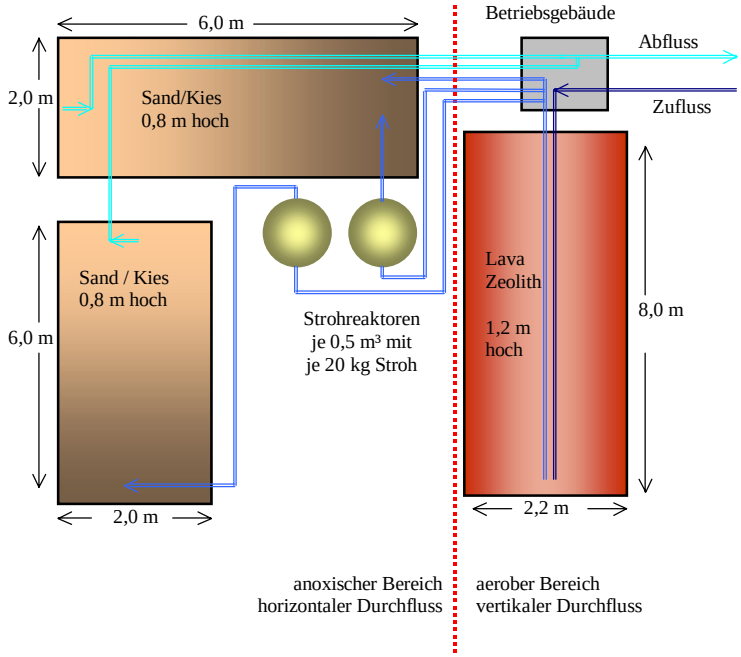


Abbildung 3.24 Grundriss der Versuchsanlage Zinnitz während der zweiten Versuchsphase

Abbildung 3.25 Denitrifikationsreaktoren in der zweiten Versuchsphase

Das Steuerungskonzept sah nun vor, in Denitrifikationseinheit den Abwasserzufluss aufzuteilen und einen Teilstrom über den Strohreaktor, den anderen Teilstrom über einen Bypass

direkt auf den zugehörigen Kiesfilter zu leiten. Die zweite Denitrifikationseinheit wurde so betrieben, dass deren gesamter Abwasserstrom über den Strohreaktor geleitet wurde.

Ergebnisse der zweiten Versuchsphase

In Abbildung 3.26 ist der Nitratkonzentrationsverlauf der ohne Bypass betriebenen Denitrifikationseinheit während einer zweimonatigen Untersuchungsphase dargestellt.

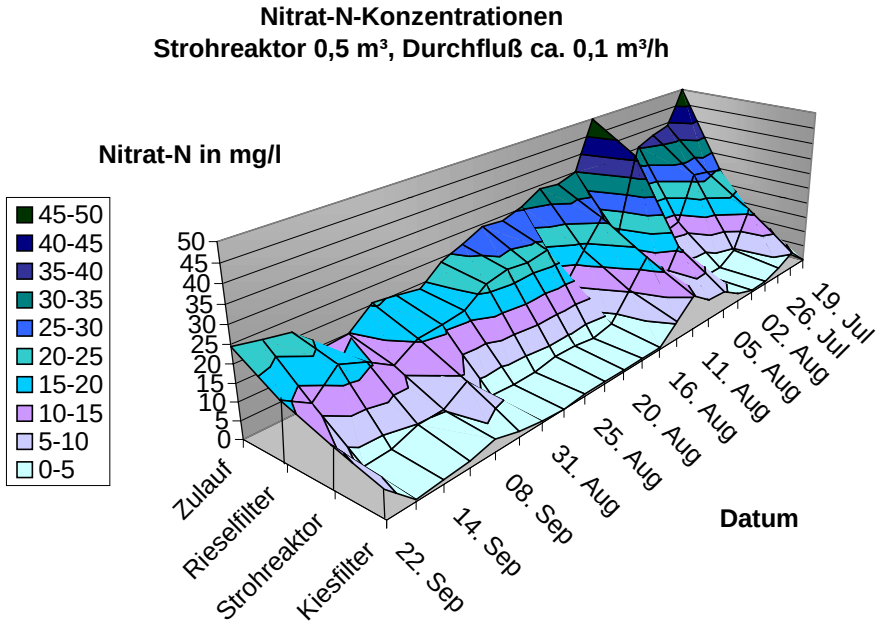


Abbildung 3.26 Nitrat-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen

Die gesamte Nitrifikation und ein Teil der Denitrifikation erfolgten in dieser Phase schon während der Grundreinigung. Der Nitrifikationsreaktor hatte, da kein Ammonium mehr enthalten war, keine Funktion. Es konnte jedoch eine beachtliche ungezielt stattfindende Denitrifikation beobachtet werden.

Die weitere Denitrifikation erfolgte zum größten Teil im Strohreaktor. Der Rest wurde dann nahezu vollständig im Kiesfilter eliminiert. Die mittlere gesamte Denitrifikationsleistung in der Versuchsanlage betrug 91 %. Sie verteilte sich auf 32 % im Nitrifikationsreaktor, 49 % im Strohreaktor und 10 % im Kiesfilter. Der Vergleich von Zu- und Ablaufkonzentration jeder einzelnen Stufe ergab eine Eliminationsleistung von 32 % im Nitrifikationsreaktor, 71 % im Strohreaktor und 51 % im Kiesfilter. Die mittlere Nitrat-N-Ablaufkonzentration betrug 3 mg/l.

Der Verlauf der BSB_5- und CSB-Konzentrationen ist in den Abbildungen 3.27 und 3.28 dargestellt.

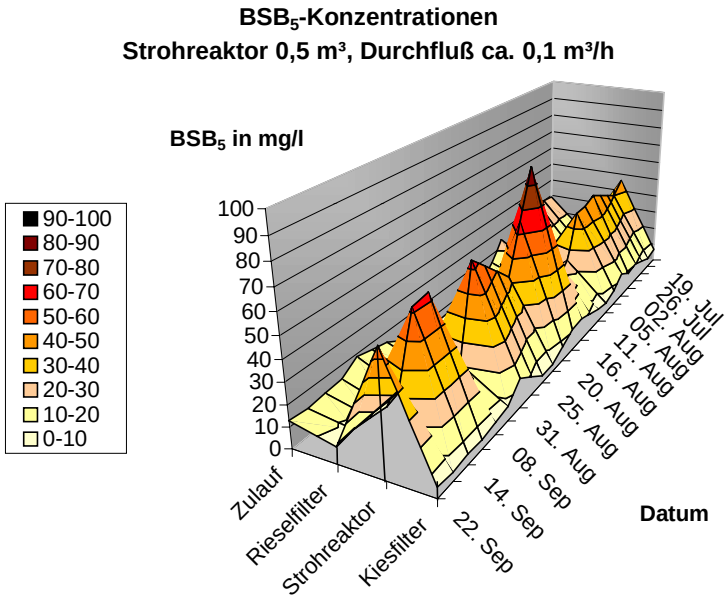


Abbildung 3.27 BSB_5-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen

Die Substratanreicherung im Strohreaktor ist für beide Parameter deutlich zu erkennen. Die im BSB_5 erfassten abbaubaren organischen Anteile lagen im Ablauf des Kiesfilters im Mittel bei 8,1 mg/l und damit unter den Werten im Zulauf zur Versuchsanlage, welche im Mittel bei 14,4 mg/l lagen.

Das Reinigungsziel von 7 mg/l wurde nicht ganz erreicht. Eine verbesserte Abstimmung der Substratfreisetzung, eine Vergrößerung des Kiesfilters oder eine aerobe Nachbehandlung könnten den BSB weiter senken.

Die CSB-Konzentration des Zulaufs von im Mittel 90 mg/l wurde mit 72 mg/l im Ablauf ebenfalls unterschritten. Eine deutlichere Absenkung der gesamten oxidierbaren Fracht wurde jedoch nicht erreicht. Der Grund liegt in den bei der Zersetzung des Strohs freigesetzten holzähnlichen Stoffe (Cellulose, Lignin), die nur langsam abgebaut werden können. Diese Komponenten können nicht effektiv als Substrat genutzt werden, verbleiben im Abwasser und verhindern so eine weitergehende Absenkung des CSB.

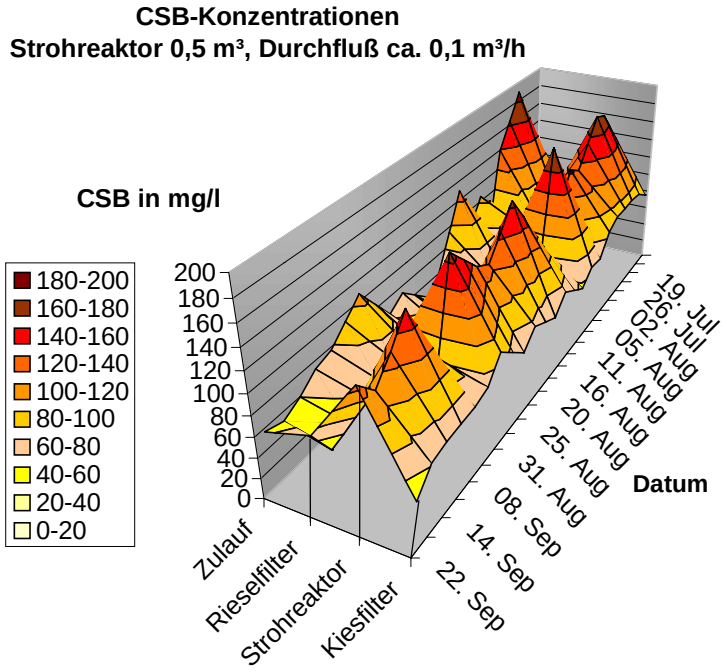


Abbildung 3.28 CSB-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen

Bezieht man die eliminierte Nitratfracht auf die eingesetzte Strohmenge, so ergibt sich eine Denitrifikationskapazität von ca. 0,1 g N je g Stroh. Die im Standversuch ermittelte maximale Denitrifikationskapazität von 0,25 g N/g Stroh wird somit unter realen Bedingungen nicht erreicht. Die Ursachen hierfür liegen darin, dass im Durchflussbetrieb einerseits Substrat über den Reaktorabfluss ungenutzt abfließt und andererseits mit dem Reaktorzufluss Sauerstoff eingetragen wird, der unter Substratverlust aufgezehrt wird. Weiterhin ist es nicht wirtschaftlich, das Stroh bis zum restlosen Abbau einzusetzen, da die Denitrifikationskapazität zum Ende des Zersetzungsprozesses nur noch gering ist.

Bei einer mittleren Abwassertemperatur von 20 °C wurde im Strohreaktor eine raumspezifische Umsatzleistung von ca. 50 g N/(m³·d) erreicht. Im Kiesfilter wurden etwa 2,5 g N/(m³·d) umgesetzt. Strohreaktor und Kiesfilter zusammen, als Denitrifikationseinheit betrachtet, erreichten etwa 11 g N/(m³·d).

Betrieb mit zusätzlicher direkter Abwassergabe auf den Kiesfilter

Beim Betrieb mit zusätzlicher direkter Abwassergabe auf den Kiesfilter wurden in der gesamten Denitrifikationseinheit 15 g N/(m³·d) eliminiert. Im Strohreaktor betrug die Eli-

minationsleistung aufgrund der geänderten Abwasserzuführung nur noch etwa 40 g N/(m³·d). Im Kiesreaktor stieg die Denitrifikation auf 9 g N/(m³·d). Die Nitrat-Tagesfracht wurde zu ca. 40 % in den Strohrektor und zu 60 % direkt auf den Kiesfilter geleitet. Die mittlere Nitrat-N-Ablaufkonzentration lag bei 0,5 mg/l (Abbildung 3.29).

Die BSB-Konzentration, die nach der aeroben Behandlung im Rieselfilter im Mittel bei 6 mg/l lag, betrug in diesem Versuch im Ablauf des Kiesfilters noch etwa 35 mg/l. Es hätte somit eine noch größere Nitratfracht eliminiert werden können. Da die Versuchsanlage nicht frostsicher aufgebaut war, konnte eine weitere Optimierung im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

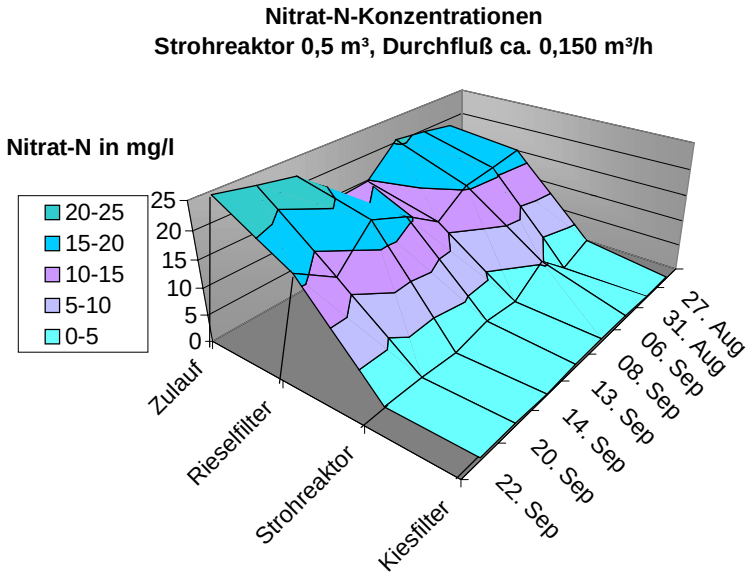


Abbildung 3.29 Nitrat-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen, aufgeteilter Zufluss (40% über Strohreaktor / 60 % direkt auf den Kiesfilter)

Temperaturabhängigkeit der Denitrifikation

Aussagen über die Denitrifikationsleistung bei niedrigen Temperaturen können nur aus der ersten Versuchsphase abgeleitet werden, da die Abwassertemperatur in der zweiten Versuchsphase über 17 °C lag. Wie schon erwähnt, konnte der Winterbetrieb in der zweiten Versuchsphase nicht mehr durchgeführt werden.

Im Zeitraum von November 1998 bis März 1999 lag die Abwassertemperatur im Bereich von 5,7 bis 8,3 °C mit einem Mittelwert von 7,2 °C. Da während dieser Zeit erhebliche Betriebsprobleme auf der vorgeschalteten Kläranlage auftraten, die auch den Betrieb der Versuchanlage beeinflussten, kann nur ein Mittelwert über kurze Phasen mit stabiler Denitrifikation angegeben werden. Die raumspezifische Umsatzleistung betrug unter diesen Bedingungen im Mittel etwa 10 g N/(m³·d).

Der Stickstoffumsatz wird somit im Winter um etwa ein Drittel niedriger sein als im Sommer. Der Vergleich der Denitrifikationskapazität des Strohs war nicht möglich, da die im Winterzeitraum verbrauchte Strohmenge nicht hinreichend genau abgeschätzt werden konnte. Der bis zum Winterbeginn bereits erfolgte Abbau der Strohballen war nicht exakt quantifizierbar ebenso wie der im Frühjahr noch verbliebene Rest an Substraten im teilverrotteten Stroh.

Zur weiteren Erprobung kann eine Denitrifikationskapazität von 10 g N/(m³·d) zugrunde gelegt werden. Wird die gesamte zu entfernenden Stickstofffracht von 6-7 g N /(EW·d) nachgeschaltet denitrifiziert, so sind demnach etwa 0,7 Kubikmeter Reaktionsraum, bestehend aus Strohreaktor und Kiesfilter, erforderlich. Wird zusätzlich vorgeschaltet denitrifiziert, beträgt die nachgeschaltet zu entfernende Nitratfracht nur noch ca. 2,5 g N /(EW·d), d.h. die Fracht von 4 EW kann je Kubikmeter eliminiert werden.

3.8 Vergleichende Beurteilung der nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh

Für die Nutzung von Stroh als Substratquelle zur nachgeschalteten Denitrifikation spricht vor allem, dass es vor Ort als landwirtschaftliches Nebenprodukt preiswert zur Verfügung steht. Allerdings ist die raumspezifische Umsatzleistung relativ gering. Verglichen mit der Denitrifikation mit Methanol in Fest- oder Wirbelbettfiltern liegt sie um bis zu zwei Zehnerpotenzen niedriger. Für den Einsatz in kleinen Kläranlagen ist dieser Aspekt allerdings, wie in Kapitel 2.1.2 dargestellt, von untergeordneter Bedeutung. Die vorgestellte Variante zur nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh wird deshalb im Folgenden insbesondere mit Verfahren verglichen, die den Anforderungen kleiner Kläranlagen genügen.

3.8.1 Eliminationsleistung

Bei der halbtechnischen Erprobung der nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh wurde über mehrere Monate eine mittlere N_{ges}-Ablaufkonzentration von 3,8 mg/l und eine mittlere BSB_5-Konzentratrion von 8,1 mg/l erreicht. Dieser Wert zeigt, dass es möglich ist, die strengen Brandenburger Anforderungen an gereinigtes Abwasser, das versickert werden soll, zu erreichen. Um die geforderten 7 mg/l BSB_5 einzuhalten, ist eine verbesserte Abstimmung der Substratfreisetzung oder die weitere Optimierung des Kiesfilters erforderlich. Das Unterschreiten der geforderten CSB-Ablauf-Konzentration von 30 mg/l ist jedoch kaum zu erreichen, da aus dem Stroh Stoffe freigesetzt werden, die nur langsam abgebaut werden. Hierbei handelt es sich um holzähnliche, ligninhaltige Substanzen, die völlig unbedenklich sind. Die mittlere CSB-Restkonzentration betrug 72 mg/l. Da die Freisetzung dieser Stoffe beim Einsatz pflanzlicher Substrate nicht vermieden werden kann, die Emission aber unbedenklich ist und die Elimination ökonomisch nicht vertretbar wäre, sollte versucht werden, für diesen Aspekt eine tolerante Genehmigungspraxis zu erreichen. Diese könnte darin bestehen, dass die CSB-Konzentration bei der Überwachung zugrunde gelegt wird, die nach der Nitrifikationsstufe erreicht wird.

Ein Vergleich der Raumumsatzleistung zeigt, dass die Denitrifikation mit Stroh als extensives Verfahren einzustufen ist. Intensive Verfahren, wie die Denitrifikation mit Methanol im Wirbelbettreaktor erreichen Umsatzraten von über 1 kg N/(m^3·d), wobei allerdings die im allgemeinen erforderlichen Abscheideeinrichtungen nicht berücksichtigt sind (Wilderer et al., 1995).

Vergleicht man den Raumbedarf hingegen mit anderen extensiven bzw. naturnahen Verfahren, so ist der Flächenbedarf als gering anzusehen. Setzt man als Höhe des Reaktionsraumes jeweils einen Meter voraus, so wären 0,25 m² je EW erforderlich, wenn durch eine vorgeschaltete Denitrifikation schon ein Teil des Nitrats eliminiert wurde. Ohne diese wären etwa 1 m²/EW notwendig. Für die Denitrifikationsbeete von Pflanzenkläranlagen wird z.B. von Platzer (1998) ein Flächenbedarf von 3,3 m²/EW angegeben.

3.8.2 Wartung, Betrieb und Empfindlichkeit gegen Störungen

Die Versuchsanlage wurde in der Regel zweimal wöchentlich für jeweils etwa 2 Stunden aufgesucht, um Probenahmen, Bedienung und Wartungsarbeiten durchzuführen. Im Normalbetrieb sollte wöchentlich ein 2-stündiger Bedienungs- und Wartungsgang ausreichen. Neben einer allgemeinen Funktionskontrolle, ist jeweils ein Nitrat-Schnelltest (Stäbchentest) erforderlich, um die Substratversorgung anpassen zu können. Die Überprüfung von BSB oder CSB sollte alle zwei Wochen erfolgen. Der Betriebsaufwand fügt sich somit in den Wartungsrhythmus ein, der üblicherweise im Normalbetrieb auf kleinen Kläranlagen aufgewendet wird.

Die Substratfreisetzung aus dem Stroh kann für 3-4 Monate genutzt werden. Danach ist die Umsatzleistung nur noch gering und das Stroh muss ausgewechselt werden. Bei einem sukzessiven Einsatz des Strohs sollte spätestens etwa alle 6-8 Wochen ein Teil des Strohs ersetzt werden. Hierzu kann auf Geräte und Personal des landwirtschaftlichen Betriebes zurückgegriffen werden, der das Stroh liefert und die Reste entsorgt. Zwischenzeitlich sind gegebenenfalls Eingriffe erforderlich, welche die Durchströmung des Strohs sicherstellen. Diese können vom eigenen Personal im Rahmen der Anlagenwartung ausgeführt werden.

Sind Strohreaktor und Kiesfilter in das hydraulische Konzept der gesamten Kläranlage eingebunden, ist ein zusätzliches Pumpen des Abwassers nicht erforderlich.

Als Hauptursache für mögliche Störungen ist das Verstopfen beziehungsweise die mangelhafte Durchströmung von Bereichen des Reaktors oder des Kiesfilters zu erwägen. Um ein gleichmäßiges Durchströmen des Strohs sicherzustellen, sind abhängig von den verwendeten Strohballen geeignete Maßnahmen zu ergreifen. Insbesondere sind Ballen aus Hochdruckpressen aufzulockern. Weiterhin sind Vorrichtungen erforderlich, die ein Auftreiben des Strohs, das durch die Bildung von Stickstoffgasblasen verursacht wird,

verhindern. Der Einströmbereich des Kiesfilters ist so zu gestalten, dass eingetragene Strohfasern mit einer Harke von der Oberfläche abgetragen werden können.

Eine Störung der Funktion des Strohreaktors durch den Ausfall vorgelagerter Anlagenteile ist nicht zu erwarten. Es sollte darauf geachtet werden, dass nicht unnötig Sauerstoff in den Strohreaktor eingetragen wird. Das Ausschwemmen von Schlamm aus dem Nachklärbecken ist nur in bezug auf die enthaltene Ammoniumfracht problematisch. Die zusätzliche Biomasse und die darin enthaltenen Substrate können sich positiv auf den Denitrifikationsprozess auswirken. Der Kiesfilter kann bei direkter Abwasserzugabe durch einen starken Schlammabtrieb beeinträchtigt werden.

3.8.3 Einsatzmöglichkeiten und Varianten

Als nachgeschaltete Behandlungsstufe kann die Denitrifikation mit Stroh mit jedem Behandlungsverfahren kombiniert werden. Sinnvoll ist der Einsatz besonders dann, wenn trotz vorgeschalteter Denitrifikation die gestellten Anforderungen nicht erreicht werden können. Dies kann bei erhöhten Anforderungen und bei ungünstiger Abwasserzusammensetzung der Fall sein, wenn die Kohlenstofffracht nicht ausreicht, um die Stickstofffracht zu denitrifizieren.

Anlagen mit bis zu 5000 EW könnten auf diese Weise mit einer einfach zu handhabenden nachgeschalteten Denitrifikation ausgestattet werden. Bei größeren Anlagen ist, wegen des relativ hohen Raumbedarfs, der Einsatz von intensiven Verfahren mit Methanol o.ä. als Substrat zu erwägen.

Da die Entwicklung des Verfahrens für den Einsatz im ländlichen Raum erfolgt, steht die Raumökonomie nicht im Vordergrund der Zielsetzungen. Die Vorteile des Verfahrens liegen vielmehr in der einfachen Bauweise, der einfachen Bedienung und dem geringen Wartungsaufwand. Ein weiterer Aspekt ist, dass als Verbrauchsmaterial Stroh eingesetzt wird, ein nachwachsender Rohstoff, der als Reststoff anfällt.

3.8.4 Kosten

Die Kosten der nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh werden im Folgenden am Beispiel einer Behandlungsanlage für 500 EW bzw. 60 m³/d Abwasseranfall betrachtet. Es wird eine vorgeschaltete Denitrifikation vorausgesetzt, so dass noch etwa 2,5 g N/(EW·d) bzw. 20 mg/l Nitrat-N nachgeschaltet aus dem Abwasser zu entfernen sind. Die Aufwendungen für die Kostenarten sind Tabelle 3.7 zu entnehmen.

Tabelle 3.7 Kostenkalkulation zur nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh für 500 EW

Kostenart	**Kalkulationsgrundlage**	**Nutzung**	**Kosten**		
Investitionen		**Jahre**	**€/Einheit**	**€/Jahr**	**€/m³**
Strohreaktor	25 m³ für 10 Ballen gleichzeitig, Betonbecken	25	20.000	800	0,037
Kiesfilter	100 m³ Erdbeckenbauweise, Filtersand	15	7.500	500	0,023
Installationen	Rohrleitungen, Ventile, Installationen	10	4.000	400	0,018
Kapitalkosten Fördermittel	nicht berücksichtigt				
Betrieb			**€/h €/Stück**		
Wartung Kontrolle	2 Std./Woche		18	1.872	0,085
Wechsel des Strohs	8 mal jährlich je 4 Std. mit landwirtschaftlichem Gerät		30	960	0,044
Stroh	5 t Stroh/a, 40 Ballen/a		5	200	0,009
Gesamtkosten				**4.732**	**0,22**

Es zeigt sich, dass mit über 60 % der größte Kostenanteil auf Arbeitskosten für Betriebsführung und den Wechsel der Strohballen anfällt. Durch rationelles Vorgehen und die weitere Optimierung des Verfahrens, sind zusätzliche Einsparungen möglich.

3.9 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Stickstoffelimination

Die Versuche haben gezeigt, dass die Nitrifikation möglichst in der Grundreinigung erfolgen sollte. Die adäquate Bemessung und der erfolgreiche Betrieb von Nachnitrifikationsstufen erwiesen sich als schwierig, da die Betriebsbedingungen stark variieren. Perioden der anhaltenden Unterbelastung in der warmen Jahreszeit bei Nitrifikation in der Grundstufe und plötzlich einsetzende hohe Belastungen bei extremen Ammoniumspitzenfrachten, Betriebsstörungen und Temperaturwechseln sind aufgrund der geringen Vermehrungsrate der Nitrifikanten nur schwer zu bewältigen.

Ist zum Beispiel bei einer Anlagenerweiterung der Einsatz einer Verfahrensstufe zur Nachnitrifikation dennoch vorgesehen, so sind folgende Aspekte zu beachten:

- Der Organismenverlust durch Ausspülen aus der Nachnitrifikationsstufe ist durch geeignete Rückhaltesysteme zu vermeiden.
- Längere Ammoniummangelphasen sollten durch einen Bypass, der ammoniumhaltiges Rohabwasser direkt in den zweiten Reaktor führt, ausgeglichen werden.
- Die Ammoniumgabe über den Bypass ist so zu wählen, dass das Wachstum der Nitrifikanten den Organismenverlust durch Fraß und Ausspülen kompensieren kann.
- Die Ammoniumkonzentration im Ablauf der ersten Nitrifikationsstufe ist im wöchentlichen Rhythmus zu überwachen, um die Wasserführung über den Bypass entsprechend regeln zu können.
- Das gebildete Nitrat ist bei der Berechnung der Fracht, die nachgeschaltet denitrifiziert werden muss, zu berücksichtigen.

Als Bemessungswert kann eine Flächenbelastung von 0,5 g N/m²·d angesetzt werden. Die Ammoniumfracht, die der Bemessung zugrunde zu legen ist, hängt von der Stabilität der Nitrifikation in der Grundstufe ab. Es wird im Regelfall notwendig sein, die Nachnitrifikationsstufe auf die gesamte zu nitrifizierende Stickstickstofffracht auszulegen.

Durch eine Nachnitrifikationsstufe entstehen Kosten von etwa 0,13 €/m³.

Die Denitrifikation sollte ebenfalls, soweit verfahrenstechnisch möglich, in der Grundstufe, z.B. als vorgeschaltete Variante, erfolgen. Der prinzipiell verbleibende Rest sowie die Nitratfracht der zweiten Nitrifikationsstufe sind zum Erreichen weitergehender Anforderungen

nachgeschaltet zu entfernen. Hierzu hat sich in den Versuchen der Einsatz von Stroh als Substrat bewährt. Das Abwasser wird in einem Strohreaktor mit Substrat angereichert und denitrifiziert. Die Denitrifikation wird nachfolgend in einem Kiesfilter abgeschlossen. Eine Denitrifikationsrate von etwa 10 g N/(m³·d) wird von der Gesamteinheit erreicht. Die durch den Abbau des Strohs reduzierte Substratfreisetzung kann durch den sukzessiven Einsatz von kleinen Strohballen oder durch die Aufteilung des Abwasserstroms auf Strohreaktor und Kiesfilter ausgeglichen werden.

Diese weitestgehende Entfernung der Stickstoffverbindungen würde bei einer Anlagengröße von 500 EW, je nach gewählter Variante, Kosten von bis zu 0,35 € je m³ Abwasser verursachen, die zum größten Teil durch die Betreuung der Anlage verursacht werden.

Varianten der Gesamtkonzeption von kleinen Kläranlagen mit weitestgehender Nährstoffelimination sind in Kapitel 5 dargestellt.

4 Phosphatelimination

Gegenwärtig stehen im wesentlichen zwei Verfahren zur Phosphatelimination aus kommunalem Abwasser zur Verfügung. Das sind zum einem die seit langem erfolgreich eingesetzte chemische Fällung und zum anderen die erhöhte biologische Phosphorentfernung, die in den letzten 15 Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen hat.

Mit der biologischen P-Elimination allein lässt sich die gesetzlich geforderte Mindestreinigungsleistung nicht zuverlässig erreichen. Es ist deshalb notwendig, die verbleibende Restkonzentration zu fällen oder zu adsorbieren.

Im Rahmen der Zielstellung dieser Forschungsarbeit wurden Möglichkeiten untersucht, Phosphate in einem extensiven Behandlungsschritt durch Adsorption an geeignete Oberflächen zu eliminieren.

4.1 Grundlagen der Phosphatadsorption

Zur Adsorption von Phosphaten an geladene Oberflächen liegen aus der Bodenkunde zahlreiche Untersuchungen vor (Scheffer/Schachtschnabel, 1992; Ziechmann/Müller-Wegener, 1990; Ryden et al., 1977). In der Abwasserbehandlung wurden zur Adsorption von Phosphaten bisher neben speziellen Lehmböden (Donnert et al., 1981), Schiefer (Drizo et al., 1996) und Aktivtonerde (Eberle et al., 1980) auch eisenhaltige Reststoffe eingesetzt. Diese stammten vor allem aus der Trinkwasseraufbereitung. Untersucht wurden Wasserwerksschlämme (Thole, 1993) und Wasserwerkskies (Hegemann, 1994; Wegner et al., 1989). Ein mit Eisenspänen angereicherter Sandfilter wurde von Renner (1992) erprobt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verfahren eingehender untersucht, die eisenhaltige Reststoffe zur Phosphatadsorption nutzen.

Theorie der Phosphatadsorption an dreiwertigen Eisenverbindungen

Die Adsorption von Phosphaten erfolgt als ein- oder zweizähniger Ligandenaustausch mit randständigen OH-Gruppen (Sigg/Stumm, 1991). Aus diesem Grund ist eine große Anzahl zugänglicher OH-Gruppen für eine hohe Adsorptionskapazität erforderlich. Die Zahl der für die Adsorption zur Verfügung stehenden OH-Gruppen variiert mit der spezifischen Oberfläche und der Modifikation der Eisenhydroxid- bzw. Eisenoxidverbindung. Die

Angaben zur spezifischen Oberfläche von Eisenverbindungen, wie sie z.B. im Wasserwerkskies vorkommen, wurden von Thole (1993) zusammengestellt (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Spezifische Oberflächen einiger Eisen(oxid)hydratverbindungen

Modifikation	**Formel**	**spez. Oberfläche**
amorphes Eisenoxidhydrat	am-FeOOH bzw. $Fe(OH)_3$	159-320 m²/g bis zu 720 m²/g
Goethit	α-FeOOH	11-89 m²/g
Lepidokrokit	γ-FeOOH	97-171 m²/g
Hämatit	α-Fe_2O_3	20-90 m²/g

Es zeigt sich, dass die nicht kristallinen Eisenverbindungen eine größere spezifische Oberfläche aufweisen. Demnach sollte frischer Eisenrost die beste Phosphatelimination ermöglichen.

Bei abwassertypischem pH-Wert liegt ionisches Phosphat etwa je zur Hälfte als Hydrogenphosphat (HPO_4^{2-}) und Dihydrogenphosphat ($H_2PO_4^-$) vor. Es lassen sich somit folgende Reaktionsgleichungen formulieren (Sigg/Stumm, 1991):

Phosphatpuffer bei pH-Werten um 7:

$$H_2PO_4^- + OH^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H_2O \quad (4.1)$$

Adsorption als einzähniger Ligand

$$=Fe^{(III)}\text{-}OH + H_2PO_4^- \rightarrow =Fe^{(III)}\text{-}HPO_4^- + H_2O \text{ oder} \quad (4.2)$$

$$=Fe^{(III)}\text{-}OH + HPO_4^{2-} \rightarrow =Fe^{(III)}\text{-}HPO_4^- + OH^- \quad (4.3)$$

Adsorption als zweizähniger Ligand

$$2 =Fe^{(III)}\text{-}OH + H_2PO_4^- \rightarrow (=Fe^{(III)})_2\text{-}HPO_4 + H_2O + OH^- \text{ oder} \quad (4.4)$$

$$2 =Fe^{(III)}\text{-}OH + HPO_4^{2-} \rightarrow (=Fe^{(III)})_2\text{-}HPO_4 + 2\ OH^- \quad (4.5)$$

Bei porösen Eisenoxidhydratpartikeln erfolgt eine Diffusion der Phosphate in tiefere Schichten der Hydrathülle. Durch diesen Effekt kann die teilweise beobachtete Irreversibilität der Phosphatadsorption erklärt werden (Thole, 1993).

Phosphatadsorption an rostenden Eisenspänen

Eisen korrodiert, wenn es gereinigtem Abwasser bei neutralem pH-Wert ausgesetzt wird, in der Form der Sauerstoffkorrosion (Kaesche, 1990). Die Korrosion greift punktförmig an und kann an Hand eines Korrosionselementes beschrieben werden (Abb. 4.1).

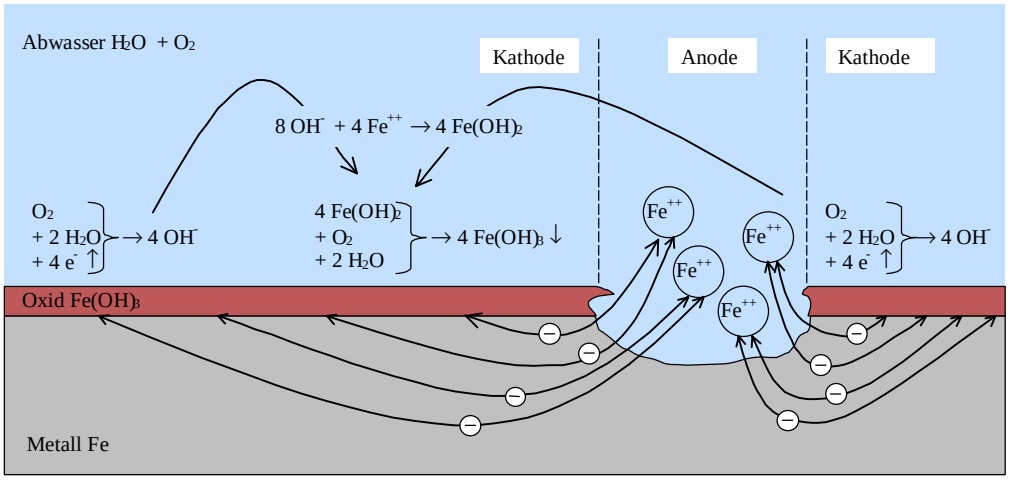


Abbildung 4.1 Korrosionselement (nach Kirsch (1968))

In den anodischen Bereichen des Korrosionselements geht Eisen unter Elektronenabgabe als Fe^{2+}-Ion in Lösung (Gl. 4.6). In kathodischen Regionen nimmt Sauerstoff die Elektronen auf und bildet mit Wasser Hydroxid-Ionen (Gl. 4.7). Die gelösten Eisen$^{(II)}$-Ionen bilden mit Hydroxid-Ionen Eisen$^{(II)}$-Hydroxid (Gl. 4.8). Dieses wiederum setzt sich mit gelöstem Sauerstoff zu Eisen$^{(III)}$-Hydroxid um (Gl. 4.9). Das gebildete Eisen$^{(III)}$-Hydroxid fällt in kürzester Zeit aus und bildet den typischen Rostbelag. Diese Rostschicht behindert das weitere Rosten nicht. Aus Eisen(III)-Hydroxid entsteht mit der Zeit unter Wasserabspaltung Eisenoxidhydrat (Gl. 4.10).

$$Fe \quad (\text{metallisch}) \Rightarrow Fe^{2+} + 2\ e^- \tag{4.6}$$

$$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \Rightarrow 4\ OH^- \tag{4.7}$$

$$2\ Fe^{2+} + 4\ OH^- \Rightarrow 2\ Fe^{(II)}(OH)_2 \tag{4.8}$$

$$4\ Fe^{(II)}(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O \Rightarrow 4\ Fe^{(III)}(OH)_3 \downarrow \tag{4.9}$$

$$Fe^{(III)}(OH)_3 \Rightarrow Fe^{(III)}OOH + H_2O \tag{4.10}$$

Entsprechend der oben genannten Gleichungen treten beim Rosten keine freien Fe^{3+}-Ionen auf. Eine direkte Bildung von $Fe^{(III)}PO_4$, wie bei der Fällung angestrebt, ist somit bei der Adsorption nicht anzunehmen. Vielmehr ist die Festlegung von Phosphaten als spezifische

Adsorption am frisch gefällten, amorphen Eisenhydroxid zu verstehen. Diese kann, wie oben beschrieben, als ein- bzw. zweizähniger Ligandentausch oder vollständige (dreizähnige) chemische Reaktion erfolgen. Im Anschluss treten langsamer ablaufende Reaktionen wie Diffusion in ältere, tiefere Rostschichten und Umkristallisation auf (Ziechmann/Müller-Wegener, 1990; Thole, 1993; Gesell, 1999).

4.2 Erfahrungen mit der Adsorption von Phosphaten

Aktivtonerde oder körniges Aluminiumoxid Al_2O_3 wird u. a. durch Aufschluss von Bauxit, einem durch Verwitterung aluminiumoxidreicher Gesteine entstandenen Tongestein, mit Natronlauge gewonnen. Es handelt sich somit um ein industriell hergestelltes Produkt.

Ein Zwischenprodukt, die Natriumaluminatlösung, wird unter der Bezeichnung „alkalische Tonerdelösung“ als Fällmittel zur Phosphat-Entfernung aus Abwasser angewandt.

Aktivtonerde besitzt eine gute Adsorptionswirkung gegenüber Phosphaten, Fluoriden und Schwermetallen. Die Abtrennung von Phosphaten wurde z.B. in einer halbtechnischen Versuchsanlage im Klärwerk Berlin-Ruhleben erprobt (Hegemann, 1991). Die Adsorption des Phosphats erfolgte an körniger Aktivtonerde in einem Filter. Zur Regeneration der beladenen Aktivtonerde wurde Natronlauge (NaOH) eingesetzt. Durch eine Fällung mit Kalk wurde das Phosphat aus der Desorptionslösung wiedergewonnen.

Eine Adaption dieses Verfahrens an die Erfordernisse kleiner Kläranlagen erscheint, aufgrund des erforderlichen technischen Aufwands, nicht sinnvoll.

Latosole sind durch intensive Verwitterung und Auswaschung von Silikaten, Alkali- und Erdalkali-Ionen sowie von Kieselsäure gebildete eisen- und aluminiumoxidhaltige Tone.

Die Eignung von Latosol wurde im Rahmen eines BMBF Forschungsprojektes von Weiß et al. (1992 a) untersucht. Ziel der Versuche war die Entwicklung eines technisch einfachen und kostengünstigen Verfahrens zur Phosphatelimination in kleinen Zuläufen von Talsperren zum Zweck der Eutrophierungsminderung.

Latosol zeigte zwar anfänglich gute Adsorptionseigenschaften, diese waren aber nach wenigen Monaten aufgezehrt. Weiterhin erwies sich die unzureichende Permeabilität, trotz der eingesetzten Zuschlagstoffe, als Hindernis für den Aufbau künstlicher Filter.

In bezug auf die Anwendung in der Abwassertechnik kann diese Einschätzung übernommen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass der Filter bei einem Partikelabtrieb aus dem Nachklärbecken stark beeinträchtigt würde. Weiterhin beschränkt die geringe Verfügbarkeit des Materials den Einsatz.

Ferrihydrit ist ein sehr schlecht kristallisiertes, wasserhaltiges Eisen(III)-Oxid, das früher als amorphes Fe(III)-Hydroxid angesehen wurde, mit der Zusammensetzung $5\,Fe_2O_3 \cdot 9\,H_2O$ (Scheffer/Schachtschnabel, 1992).

Im Rahmen der von Weiß et al. (1992 a) beschriebenen Versuche wurde neben Latosol auch Ferrihydrit als Filtermaterial zur Phosphat-Elimination eingesetzt. Das Material stammte aus einer kohlensäurehaltigen Quelle im Brohltal (Eifel) und fällt dort bei der Enteisenung des Quellwassers an.

Die Sorptionskapazität des Ferrihydrits war unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen etwa 15mal größer als die des Latosols. Auch dieser Reaktor reagierte empfindlich auf erhöhte Trübstoffkonzentrationen im Zulauf (Weiß et al., 1992 b).

Der Einsatz in der Abwassertechnik erscheint prinzipiell möglich, allerdings beschränkt das seltene natürliche Vorkommen den Einsatz. Es besteht jedoch die Möglichkeit, Ferrihydrit vor Ort künstlich zu erzeugen. Dies kann durch Ausfällen von Eisenhydroxiden aus Wässern mit hohem Eisengehalt geschehen. Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren greift diese Möglichkeit in gewisser Weise auf, indem Abwasser über rostendes Eisen geleitet und so künstlich mit Eisen angereichert wird. Die ausfallenden Rostpartikel sind dem Ferrihydrit chemisch sehr ähnlich.

Wasserwerkskies fällt bei der Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser an. Das Rohwasser enthält kaum gelösten Sauerstoff, so dass Eisen überwiegend in zweiwertiger Form auftritt. Bei der Trinkwasseraufbereitung wird das Rohwasser belüftet und filtriert. Während der Belüftung bildet sich Eisen(III)hydroxid und –oxidhydrat. Dieses scheidet sich zusammen mit Manganoxiden auf der Oberfläche der als Filtermaterial verwendeten Quarzkiese und halbgebrannten Dolomite ab. Die Partikel bekommen dadurch einen festen Oxidhydratbelag.

Der Kies aus der Enteisenung ist für den Einsatz zur Phosphat-Elimination in der Abwasserreinigung von besonderem Interesse, da der Belag aus $Fe^{(III)}$-Oxidhydrat ein hohes Absorptionsvermögen für Phosphate besitzt. Bei halbgebrannten Dolomiten überwiegt die Fällung des Eisens als $Fe^{(II)}(OH)_2$. Der dabei entstehende Niederschlag führt eher zu einer Verschlammung der Filter und die Umhüllung der Filterkörner ist nicht so stark ausgeprägt wie bei Quarzkiesen.

Wird das Filtermaterial ausgetauscht, ist es ordnungsgemäß zu entsorgen. Wasserwerkskies steht somit als kostengünstiger Rohstoff zur Phosphatelimination zur Verfügung.

Über den Einsatz von eingearbeitetem Wasserwerkskies zur Phosphat-Elimination liegen bisher nur wenige Veröffentlichungen vor. In Säulenversuchen nahmen Wegner et al. (1989) Durchbruchskurven auf. Der Autor überträgt die im Säulenversuch gefundene Adsorptionsleistung auf ein Abwasser mit 5 mg/l P und erhält bei einer angestrebten Ablaufkonzentration von 1 mg/l P einen erreichbaren Durchsatz von 530 Porenvolumen. Er kalkuliert bei einem Filtervolumen von 1 m³/EW und einer hydraulischen Belastung von 0,1 m³/(m²·d) eine Standzeit von ca. 6 Jahren, bis der Ablaufwert von 1 mg/l überschritten wird.

Über Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von eisenhaltigem Quarzsand aus Filtern der Trinkwasserenteisenung zur weitergehenden Phosphat-Elimination wird auch von Güldner (1994) und Hegemann (1994) berichtet. Die Kapazitätsgrenze wurde nach dem Durchfluss von 780 Porenvolumen erreicht. Es wird kalkuliert, dass eine Standzeit von 4 Jahren erwartet werden kann.

Der Anfall von Wasserwerkskies als Nebenprodukt des Betriebs von Enteisenungsfiltern resultiert aus zwei Ursachen. Erstens erfolgt eine Zunahme des Filtermaterials durch das Anwachsen der Hydrathülle der Kieskörner. Das zusätzliche Volumen wird bei der Regeneration der Filter ausgespült oder turnusmäßig manuell entnommen. Die anfallende Menge ist abhängig von der Zusammensetzung des Rohwassers. Es kann mit einem Anfall von 10 bis 12 l Kies je m³ Filtervolumen und Jahr gerechnet werden (BWB, 2000; LWG, 2000). Diese Menge ist somit sehr gering.

Der zweite Zeitpunkt des Anfalls von Wasserwerkskies ist gegeben, wenn das gesamte Filtermaterial aufgrund der Zuwächse der Korndurchmesser erneuert werden muss. Da die Standzeit der Filter aber mehrere Jahrzehnte beträgt, ist auch diese Menge relativ unbedeutend. In

Einzelfällen, wie bei Umbau oder Stilllegung von Wasserwerken, kann es jedoch zum Anfall größerer Mengen Kies kommen (Rustige, 1999).

Von den Berliner Wasserwerken wird zur Kosteneinsparung erwogen, durch chemische Regeneration die Hydrathüllen der Kieskörner teilweise abzulösen. Die Kosten für den Abtransport, die Entsorgung und den Ankauf von neuem Material könnten so eingespart werden (BWB, 2000). Diese Maßnahme würde den Anfall weiter verringern.

Trotz der nur bedingten Verfügbarkeit von Wasserwerkskies wurden im Rahmen dieser Arbeit einige Wasserwerkskiese der Region Cottbus auf ihre Eignung zur Phosphatentnahme untersucht. Bei gut adsorbierenden Kiesen könnte die verfügbare Menge den Bedarf einzelner kleiner Kläranlagen decken.

Künstlich mit Eisen ummantelter Sand wurde von Lo et al. (1997) entwickelt und zur Adsorption von Schwermetallen eingesetzt. Dieses Material sollte sich auch zur Phosphatadsorption eignen. Bisher wurde diese Anwendung jedoch noch nicht untersucht.

Wasserwerksschlämme entstehen während der Trinkwasseraufbereitung beim Rückspülen der Enteisenungsfilter. Diese Schlämme werden zum Teil verwertet und ordnungsgemäß entsorgt, aber auch ungezielt in die Kanalisation abgeleitet (Wichmann, 1988; Such, 1986).

Den gezielten Einsatz zur Phosphatadsorption untersuchten Thole et al. (1994). Analog zur Phosphatfällung kann die Zugabe des Schlammes vor der Vorklärung, in die Belebung oder als Nachbehandlung erfolgen. Die Anwendung zur Substitution von Fällmitteln der Vor- oder Simultanfällung wird vom Autor empfohlen. Je nach angewandtem Verfahren kann ein β-Wert (einzusetzende Mol Eisen je Mol Phosphor) von 10-20 erforderlich sein. Würde das gesamte Eisen, das bei der Enteisenung von relativ eisenhaltigem Trinkwasser anfällt, eingesetzt, um dieses, wenn es als Abwasser anfällt, zu entphosphatisieren, so würde es nur für etwa 2 % der zu entfernenden Phosphatmenge reichen. Es steht somit nicht genügend Wasserwerksschlamm zur Verfügung, um einen spürbaren Ersatz von Fällmitteln zu erreichen.

Der Einsatz des Verfahrens könnte sich jedoch in Einzelfällen für kleine Kläranlagen, in deren Einzugsgebiet sich ein größeres Wasserwerk befindet, anbieten. Der Schlamm müsste im Wasserwerk gespeichert und entsprechend den Anforderungen der Abwasserbehandlung

dosiert über das Kanalnetz zugeführt werden. Der Anfall von Klärschlamm würde sich um 10 bis 20 % erhöhen.

Eisenspäne wurden bisher nicht zur Phosphat-Elimination eingesetzt. Die bisherigen Veröffentlichungen beziehen sich auf Vorschläge, Eisen in den Bodenkörper von Pflanzenbeeten oder Sandfiltern einzusetzen um die Kapazität zur P-Fixierung zu erhöhen. (Löffler, 1994; Renner, 1992).

In einem Labortest setzte Renner (1992) eine Mischung aus 10 g Eisenfeilspänen pro Liter Sandvolumen ein. Er erreichte in 0,3 m hohen Säulen bei einer hydraulischen Belastung von 0,1 $m^3/(m^2 \cdot d)$ eine Eliminationsleistung von 96 %. Die Versuchsdauer betrug ein Jahr. Der Autor hebt besonders hervor, dass im Filter aerobe Verhältnisse erforderlich sind, um Eisenverluste und Phosphatrücklösung zu vermeiden. Er geht von einer stöchiometrischen Umsetzung aus und ermittelt für die P-Elimination der Fracht eines EW über einen Zeitraum von 20 Jahren einen Bedarf von 26 kg Eisen.

Der im Hinblick auf den Einsatz in Kleinkläranlagen entwickelte Filter eignet sich, bei entsprechender Bemessung, auch für den Einsatz in kleinen Kläranlagen. Ausgehend von der Überlegung, dass dem Sand in einem solchen Filter keine eigenständige Funktion zukommt, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Phosphatelimination mit Eisenspänen als alleiniges Filtermaterial untersucht.

Phosphatrückbelastung aus der Schlammlagerung und -behandlung

In kleinen Kläranlagen wird der anfallende Schlamm häufig aerob stabilisiert und bis zur Abgabe, z.B. in die landwirtschaftliche Verwertung, in Schlammspeichern oder auf Trockenbeeten gelagert. Hierbei tritt Überstands- oder Sickerwasser auf, welches in die Anlage zurück gegeben wird. Ein Teil der eliminierten Phosphate gelangt so in die Behandlungsanlage zurück und muss erneut entfernt werden.

Über die Phosphatfrachten, die sich durch P-Rücklösung und P-Rückbelastung in Kläranlagen mit gezielter chemischer oder biologischer P-Elimination ergeben, liegen zahlreiche Untersuchungen vor. (Jardin/Pöpel, 1996; Witt/Hahn, 1995; Wedi, 1995; Müller, 1995; Mosebach, 1975; Heine, 1970). Da in den Kläranlagen der oberen Größenklassen, in denen Phosphate gezielt entfernt werden müssen, überwiegend die Faulung zur Schlammbehandlung eingesetzt wird, beziehen sich die veröffentlichten Ergebnisse auf

anaerob behandelten Schlamm. Die Ergebnisse sollten jedoch ebenso auf das Verhalten von aerob stabilisiertem Schlamm übertragen werden können, da dieser bei der Lagerung im Schlammspeicher ebenfalls anaeroben Bedingungen unterliegt.

In allen Veröffentlichungen wird von einer weitgehenden Freisetzung der biologisch fixierten Phosphate während des Faulungsprozesses ausgegangen. Dennoch werden im Prozesswasser nicht die zu erwartenden hohen P-Konzentrationen wiedergefunden. Über die offensichtlich vorliegenden Bindungsprozesse werden von den Autoren unterschiedliche Hypothesen vertreten, die sich vor allem auf eine fraktionierte Untersuchung der Phosphatverbindungen stützen. Im wesentlichen scheinen Eisen-, Ammonium-, Magnesium- und Kalzium-Ionen (Müller, 1995) am Bindungsprozess beteiligt zu sein. Eine beschleunigende Wirkung von Zeolithen auf den Ionenaustausch und die Bildung von kristallinen Ausfällungen wird von Wild et al. (1995) angenommen. Witt/Hahn (1995), Mosebach (1975) und Heine (1970) stellen eine Phosphatfixierung durch überstöchiometrisch eingesetzte Fällmittel in den Vordergrund.

Es kann demzufolge angenommen werden, dass auch bei Anlagen ohne gezielte Schlammfaulung nach einer Freisetzung des gebundenen Phosphats eine erneute weitgehende Fixierung der Phosphate im gelagerten Überschussschlamm erfolgt.

4.3 Untersuchungen zur Phosphatelimination durch Adsorption

Als erster Schritt wurde die Eignung von diversen Wasserwerkskiesen und Eisenspänen zur Phosphat-Elimination in einer Labor-Versuchsanlage untersucht (Ritscher, 1998). Nach Auswertung der Ergebnisse erfolgte die weitere Erprobung und Optimierung in einer halbtechnischen Versuchsanlage auf der Kläranlage Kolkwitz, an die etwa 600 EW angeschlossen sind (Schneider, 1999).

4.3.1 Laborversuche mit regionalen Wasserwerkskiesen und Eisendrehspänen

Die Eignungsprüfung diverser Wasserwerkskiese und Eisenspäne zur P-Elimination wurde in Durchflussreaktoren durchgeführt. Einfache Untersuchungen, wie z. B. die Bestimmung von Adsorptionsgleichgewichten in Batch-Tests, haben nur eine geringe Aussagekraft hinsichtlich des Einsatzes im kontinuierlichen Betrieb.

Versuchsaufbau

Die Versuchseinrichtung, bestehend aus bis zu 8 Kunststoffrohren (DN 70) mit jeweils 1000 cm³ Adsorptionsvolumen, wurde im Technikum des Lehrstuhls Abwassertechnik aufgebaut (Abbildungen 4.2 und 4.3).

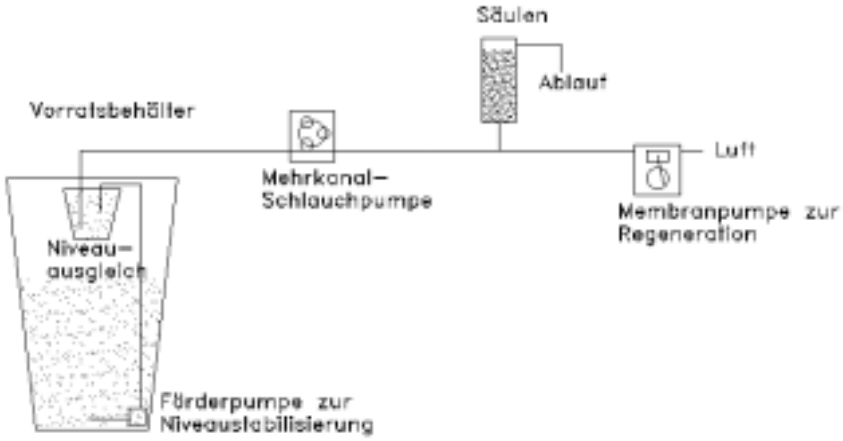


Abbildung 4.2 Versuchsanlage zum Test von Adsorptionsmaterialien

Die Säulen wurden parallel betrieben, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse sicher zu stellen. Die Beschickung der Säulen erfolgte mit gereinigtem Abwasser aus einer Kläranlage mit simultaner Schlammstabilisierung ohne gezielte Nährstoffelimination.

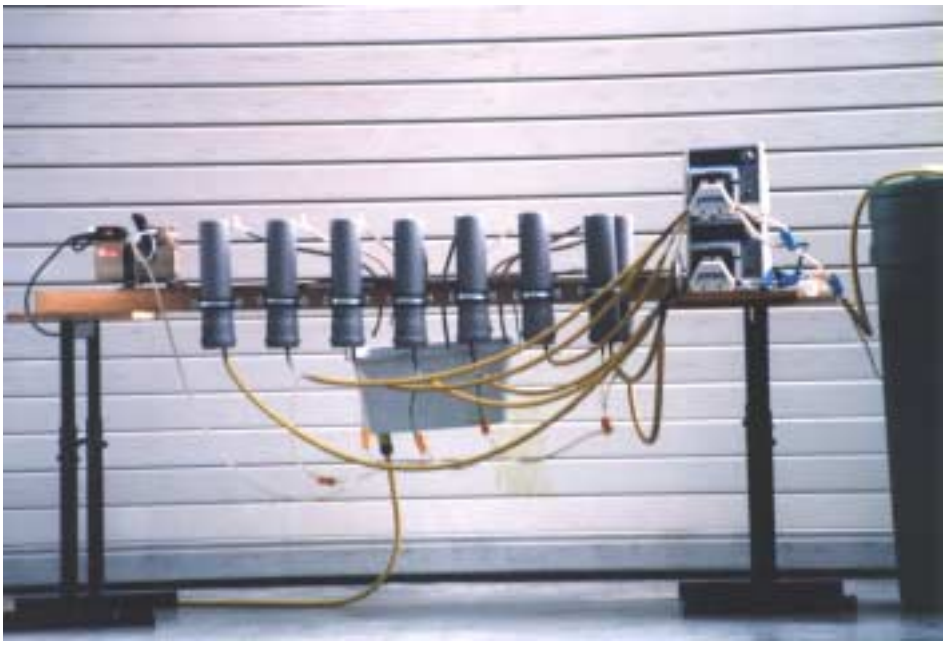


Abbildung 4.3 Säulenversuchsanlage zur Adsorption von Phosphaten

Zur Regulierung der Belastung wurden die Durchflüsse variiert und damit die Aufenthaltszeit im Filter bzw. die spezifische Phosphatbelastung. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass die Konzentration des Abwassers nach dem Durchlaufen des Reinigungsprozesses keinen größeren Schwankungen unterliegt und die Belastung somit im wesentlichen von der Beschickungsmenge bestimmt wird.

Die Säulen wurden aus einem Vorratsbehälter beschickt, der mit einer Ausgleichseinrichtung versehen war. Diese gewährleistete eine konstante Förderhöhe der Dosierpumpen. Während der Aufenthaltszeit des Wassers im Behälter erfolgte durch diese Einrichtung ein geringer Sauerstoffeintrag.

Die Beschickung erfolgte von unten mit einer regelbaren Schlauchpumpe. Der Wasserstand reichte etwa 5 cm über die Säulenfüllung, so dass sich Flocken absetzen konnten und deren ungewollter Abtrieb verhindert wurde.

Ein Teil der Filter wurde im Verlauf der Versuche mit einer Einrichtung zur Regeneration ausgestattet. Hierzu wurde Druckluft von unten in die Filter gepresst um das Filterbett aufzuwirbeln, die Materialoberflächen von Ablagerungen zu befreien und die gebildeten Partikel aus den Säulen auszutragen.

Probenahme

Zur Ermittlung der Phosphatelimination in den einzelnen Filtern wurden die Zu- und Ablaufkonzentrationen über einen Zeitraum von mehreren Wochen bestimmt. Angestrebt wurde eine zeitgleiche Entnahme aus Zu- und Ablauf zwei bis dreimal wöchentlich. Für Sammlung, Transport und Kühlung der Proben wurden PE-Flaschen mit einem Nennvolumen von 250 ml verwendet.

Anhand des Probenvolumens und der Entnahmezeit wurde zu jeder Probennahme der Durchfluss ermittelt. Die wiederholte Durchflussmessung war erforderlich, weil die Förderleistung der Schlauchpumpen schwankte.

Die Proben wurden für die chemische Analytik bis zu 4 Tage im Kühlschrank aufbewahrt.

Chemische Analytik

Die Bestimmung der Gesamtphosphat-Konzentration wurde nach DIN 38405-D11-1 bzw. 4 (DIN, 1991) durchgeführt. Der Aufschluss erfolgte mit Kaliumperoxodisulfat. Das Verfahren ist für Wässer mit Phosphorgehalten von etwa 0,005 bis 0,8 mg/l anwendbar. Proben höherer Konzentrationen wurden vor der Analyse entsprechend verdünnt.

Zur Abtrennung des partikulär gebundenen Phosphors wurden die Proben über Membranfilter der Porenweite 0,45 µm filtriert. Die Differenz zwischen Gesamt- und ortho-Phosphat-P wurde als partikulär gebundenes Phosphat ausgewiesen. Zur Messung der Extinktion diente ein Spektralphotometer der Firma Bekman vom Typ DU 640.

Gesamteisen wurde entsprechend DIN 38406-E1-1 mit Säure aufgeschlossen, oxalatlösliches Eisen nach DIN 19684-6 herausgelöst. Die Analyse der gewonnenen Lösungen führte das Zentrale Analytische Labor (ZAL) der Fakultät 4 (Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik) mittels Atomabsorptionsspektroskopie durch.

Beschreibung der untersuchten Adsorptionsmaterialien

Die eingesetzten Filterkiese stammten aus Wasserwerken der Region Cottbus. Der im Originalzustand eingesetzte Filterkies besaß im Unterschied zu den bereits verwendeten Kiesen keine Umhüllung aus Eisenverbindungen. Er zeigte jedoch weitgehend die gleichen hydraulischen Eigenschaften und wurde deshalb als Referenzmaterial eingesetzt.

Insgesamt wurden fünf Materialien unter verschiedenen Betriebsbedingungen untersucht (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 Beschreibung der verwendeten Filtermaterialien

Bezeichnung/ Herkunft	**Farbe und Beschaffenheit der Oberfläche**	**Besonderheiten**
unbenutzter Kies Cottbus I	weiß bis beige / glatt	ohne Eisenhydrathülle
WWK Cottbus I	rotbraun bis braun / rau	
WWK Cottbus II	ocker bis braun / rau	Blähton-Beimischung
WWK Lauchhammer	schwarzbraun/glatt	
WWK Finsterwalde	rotbraun bis schwarzbraun/rau	
Eisenspäne Schrottplatz Drebkau	metallisch schwarz/spiralförmig mit dünnem Ölfilm behaftet	unterschiedliche Größen und Formen, wenige Fremdanteile

Die Verteilung der Korngrößen wurde durch Siebung bestimmt. (Tabelle 4.3). Den größten Anteil nahm bei allen Materialien die Fraktion 1 bis 2 mm ein. Damit handelt es sich nach Scheffer/Schachtschnabel (1992) eigentlich um einen Sand. Da der Begriff Wasserwerkskies aber bereits in den Sprachgebrauch eingegangen ist, wird die Verwendung der Begriffe Kies und Wasserwerkskies beibehalten. Auf eine Auswahl bestimmter Korngrößenfraktionen wurde im Hinblick auf den zu untersuchenden Einsatz in der Praxis verzichtet, um zusätzlich anfallende Kosten der Vorbehandlung zu vermeiden.

Tabelle 4.3 Korngrößenverteilung und Dichte der Filtermaterialien

Bezeichnung	**Dichte**	**Porenvolumen**	**Schüttdichte**	**Korngrößen-verteilung**	**Gewichtsanteil**
	g/ml	**%**	**g/ml**	**mm**	**%**
Originalkies	2,51	40	1,51	< 1 1 – 2 2 – 4 > 4	11 80 9 0
Cottbus I	2,28	40	1,37	< 1 1 – 2 2 – 4 > 4	13 87 0 0
Cottbus II	1,81	42	1,05	< 1 1 – 2 2 – 4 > 4	17 49 34 0
Finsterwalde	2,62	42,8	1,5	< 1 1 – 2 2 – 4 > 4	10 83 7 0
Lauchhammer	2,53	40,8	1,5	< 1 1 – 2 2 – 4 > 4	9 88 3 0
Eisenspäne	7,86	86	0,75		

Der **Eisengehalt** der Hydrathülle wurde als Gesamteisen und als oxalatlösliches Eisen bestimmt. Der Gehalt an oxalatlöslichem Eisen ist von besonderem Interesse, weil die Phosphat-Elimination überwiegend auf Adsorption an amorphen Eisenverbindungen beruht. Durch die Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung werden neben dem Eisen, das an Carbonaten, Sulfaten und organischen Resten gebunden ist, vor allem amorphe Eisenoxide, Hydroxide und Oxidhydrate erfasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Die höchsten Gehalte sowohl an oxalatlöslichem Eisen, als auch an Gesamteisen wurden für die Kiese Cottbus I und Cottbus II ermittelt. Die Eisengehalte der Wasserwerkskiese aus Lauchhammer und Finsterwalde sind im Vergleich dazu gering. Der Anteil an adsorptionsfähigem Eisen beträgt beim Kies aus Lauchhammer weniger als ein Drittel des gesamten Eisengehaltes.

Tabelle 4.4 Eisengehalt der angelagerten Hydrathüllen

Filtermaterial	**Eisen gesamt Fe_{ges}**	**Eisen oxalatlöslich Fe_{oxalat}**
	mg/g	**mg/g**
Originalkies	0,7	n.b.
Wasserwerkskies Cottbus I	73,2	69,2
Wasserwerkskies Cottbus II	161,3	94,4
Wasserwerkskies Lauchhammer	16,6	5,2
Wasserwerkskies Finsterwalde	11,04	11,02

n.b. - nicht bestimmt

Durch die Bestimmung des oxalatlöslichen Eisens ist eine erste Einschätzung der Verwendbarkeit des Kieses zur Phosphat-Elimination möglich (Thole/Jekel, 1994; Wegner et al., 1989).

Die eingesetzten **Eisenspäne** wiesen sehr unterschiedliche Formen und Größen auf. Sie waren mit einem feinen Ölfilm behaftet, so dass eine vorherige Reinigung erforderlich wurde, um die Materialoberfläche freizulegen. Das Öl konnte mit Wasser und Spülmittel nach einer kurzen Einwirkzeit weitestgehend abgelöst werden.

Um eine Einschätzung der Eliminationsfähigkeit der Eisenspäne zu erhalten, wurde die Gleichgewichtsbeladung in einem Schüttelversuch ermittelt.

Die Adsorptionslösungen wurden mit identischer Phosphat-Konzentration (6,6 mg/l) und einer über zwei Zehnerpotenzen abgestuften Eiseneinwaage (0,95 g bis 96,8 g) angesetzt. Die Ansätze wurden bei langsamer Umdrehungszahl (20 Umdrehungen/Minute) im Kreisschüttler bewegt. In Abbildung 4.4 ist die nach 40 bzw. 48 Stunden erreichte Beladung in mg Phosphor pro g Eisen über der jeweils erzielten Phosphat-Endkonzentration aufgetragen. Die Beschriftung der Datenpunkte gibt den Eisengehalt der Ansätze an.

Eine Schüttelzeit von 40 Stunden wurde gewählt, weil diese auch bei inhomogenen Bodenmaterialien (Ryden et al., 1977) und eisenhaltigen Schlämmen (Thole, 1993) für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes sicher ausreichte.

Eine Überprüfung der Ansätze nach 48 Stunden ergab jedoch, dass das Gleichgewicht offensichtlich nicht erreicht wurde. Als Ursache kann angenommen werden, dass durch das

fortwährende Rosten des Eisens immer neue adsorptiv wirksame Oberflächen geschaffen wurden. Ein Gleichgewichtszustand würde sich demzufolge erst nach einigen Wochen einstellen, wenn die Eisenspäne vollständig aufgelöst sind. Die zunehmende rostbraune Einfärbung der Ansätze, verursacht durch fein verteilte kolloidale Rostpartikel, wies auf diesen Vorgang hin.

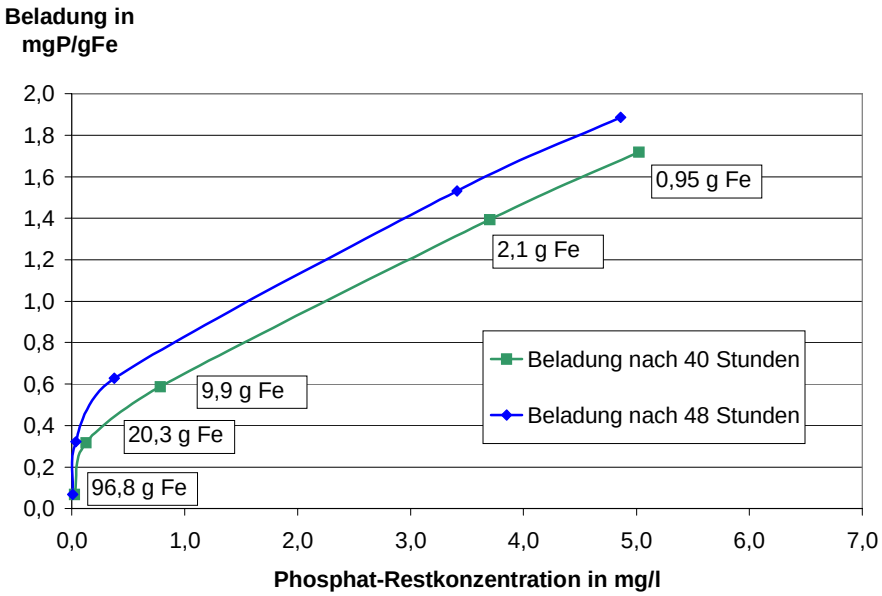


Abbildung 4.4 Phosphor-Beladung von Eisenspänen nach 40 und 48 Stunden

Beim Einsatz von Eisenspänen zur Phosphatadsorption kann demzufolge von einer längeren Nutzungsdauer als bei Wasserwerkskies ausgegangen werden. Im Prinzip steht das gesamte Material und nicht nur die Oberfläche für die Adsorption zur Verfügung.

Beurteilung der getesteten Adsorptionsmaterialien

Die Versuche gliederten sich in zwei Abschnitte. In der ersten Phase wurden die Filter ohne Regeneration betrieben. In der zweiten Phase wurden die Filter etwa doppelt so hoch belastet und wöchentlich regeneriert. Zum Vergleich der Eliminationsleistung wurde der Mittelwert der spezifischen Phosphatadsorption der jeweils letzten zwei Wochen (4 Messungen) beider Versuchsphasen herangezogen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.5 zusammenstellt.

Tabelle 4.5 Vergleich der spezifischen P_{ges}-Adsorption der Filtermaterialien

Material	**ohne Regeneration**	**mit Regeneration, bei hoher Belastung**
	mg/(l·d) P_{ges}	**mg/(l·d) P_{ges}**
Originalkies	1,0	2,5
Wasserwerkskies Cottbus I	14,5	29,4
Wasserwerkskies Cottbus II	12,9	33,5
Wasserwerkskies Lauchhammer	5,5	10,4
Wasserwerkskies Finsterwalde	5,4	13,2
Eisenspäne	23,7	37,0

Eine effektive Adsorption wurde mit den Wasserwerkskiesen Cottbus I, Cottbus II und den Eisenspänen erreicht. Die Steigerung der Eliminationsleistung nach Einführung der Regeneration durch das Einblasen von Druckluft ist deutlich zu erkennen. Auch unter der hohen Belastung wurde bei diesen Materialien eine Ablaufkonzentration von unter 2 mg/l P_{ges} erreicht. Die Wasserwerkskiese aus Lauchhammer und Finsterwalde haben dieses Ziel unter den eingestellten Belastungsverhältnissen nicht erreicht.

Die bei der Analyse der Hydrathülle gefundene Rangfolge der Kiese bezüglich der Gehalte an oxalatlöslichem Eisen (Tabelle 4.4) findet sich hier in gleicher Abfolge wieder. Der Gehalt des Wasserwerkskieses an oxalatlöslichem Eisen kann somit als Hinweis auf die Eignung als Adsorptionsmittel herangezogen werden.

Folgende Betriebsparameter wurden für die drei geeigneten Materialien als Grundlage für weitere Versuche und den späteren technischen Einsatz abgeleitet. Hierzu wurden die Versuchseinstellungen und Ergebnisse zum Ende der ersten Versuchsphase (ohne Regeneration) herangezogen (Tabelle 4.6). Durch das Hinzufügen einer Regeneration sollten diese Eliminationsziele sicher und dauerhaft erreichbar sein.

Tabelle 4.6 Betriebsparameter der geeigneten Adsorptionsmaterialien

Kriterium	Einheit	Wasserwerkskies		Eisenspäne
		Cottbus I	Cottbus II	
mittlere spez. P_{ges}-Adsorption	g/(m³·d)	14	12	23
mittlere P_{ges}-Konzentration im Filterzulauf	mg/l	< 7	< 7	< 7
erreichbare P_{ges}-Ablaufkonzentration	mg/l	< 1	< 1	< 1
P_{ges}-Raumbelastung	g/(m³·d)	16	14	26
P_{ges}-Oberflächenbelastung (Querschnitt)	g/(m²·d)	4,0	3,7	6,7
hydraulische Belastung	m³/(m³·d)	2,5	2,1	4,2
mittlere Verweilzeit im Porenraum	h	3,8	4,8	4,9

Um die Ergebnisse, die in Säulenversuchen gewonnen wurden, auf den Betrieb technischer Reaktoren zu übertragen, ist vor allem zu beachten, dass eine vergleichbare Durchströmung des Materials sichergestellt sein muss. In Reaktoren technischer Größe treten oft, insbesondere wenn diese nicht durchmischt werden, mangelhaft durchströmte Bereiche auf. Diese führen dazu, dass die erwartete Leistung unter Umständen nicht erreicht wird.

4.3.2 Erprobung der Phosphatadsorption im (halb)technischen Maßstab

Zur Erprobung der Phosphat-Elimination durch Adsorption, wurde ein variabel einsetzbarer Filterreaktor entwickelt (Schneider, 1999). Der Adsorptionsreaktor wurde auf der Kläranlage Kolkwitz, die der Lehrstuhl Abwassertechnik als Versuchskläranlage nutzt, aufgestellt. Diese Anlage ist mit ca. 600 EW belastet und reinigt das im Trennsystem gesammelte Abwasser in einem Oxidationsgraben mit simultaner Schlammstabilisierung. Als Nachklärung dienen zwei Dortmundbrunnen (Trichterbecken ohne Räumer), der Überschussschlamm wird auf Trockenbeeten entwässert, deren Drainagewässer in die Anlage zurückgeleitet werden.

Auswahl des Adsorptionsmaterials für die technische Erprobung

In den Vorversuchen hatten sich die Cottbusser Wasserwerkskiese und Eisenspäne als besonders geeignete Adsorptionsmaterialien erwiesen.

Die Versuche im technischen Maßstab wurden mit Eisenspänen als Adsorptionsmaterial durchgeführt. Für den Einsatz von Eisenspänen sprachen folgende Gründe:

- Eisen wies in Vorversuchen die höchste raumspezifische Eliminationsleistung auf.
- Beim Einsatz von Eisen steht das ganze Material zur Adsorption zur Verfügung.
- Es entfällt die Entsorgung der Kieskerne, die nach dem Verbrauch der Eisenhydrathülle beim Wasserwerkskies notwendig würde.
- Die verbrauchte Eisenmenge kann ohne Betriebsunterberechung wieder aufgefüllt werden.
- Wasserwerkskiese konnten nicht in der zur Erprobung erforderlichen Menge beschafft werden.

Beschreibung der Versuchsanlage

Als Reaktor diente ein 10-t-Absetzcontainer, der ursprünglich zur Schuttabfuhr eingesetzt wurde (Abbildung 4.5).

Abbildung 4.5 Absetzmulde, umgebaut zum Adsorptionsreaktor

Die Absetzmulde wurde mit einem Siebboden ausgestattet, auf dem das Adsorptionsmaterial deponiert wurde. Für Zu-, Ab-, und Notüberlauf wurden Anschlussstutzen angeschweißt. In Abbildung 4.6 ist ein Schnitt durch den Filterreaktor dargestellt. Die wesentlichen Abmessungen sind angegeben. Die Breite der Absetzmulde betrug 1,70 m.

Der Adsorptionsraum umfasste ein Volumen von 3,6 m³ und enthielt 2,4 t Eisenspäne. Mit Wasserüberstand und Verteilerraum unter dem Siebboden betrug das gesamte Reaktorvolumen ca. 7 m³. Die Abwasserzufuhr erfolgte mit zwei Pumpen, die in den beiden Nach-

klärbecken installiert waren. Die Förderleistung der Pumpen konnte getrennt reguliert werden. Beide Pumpen erreichten zusammen eine maximale Förderleistung von 6 m³/h.

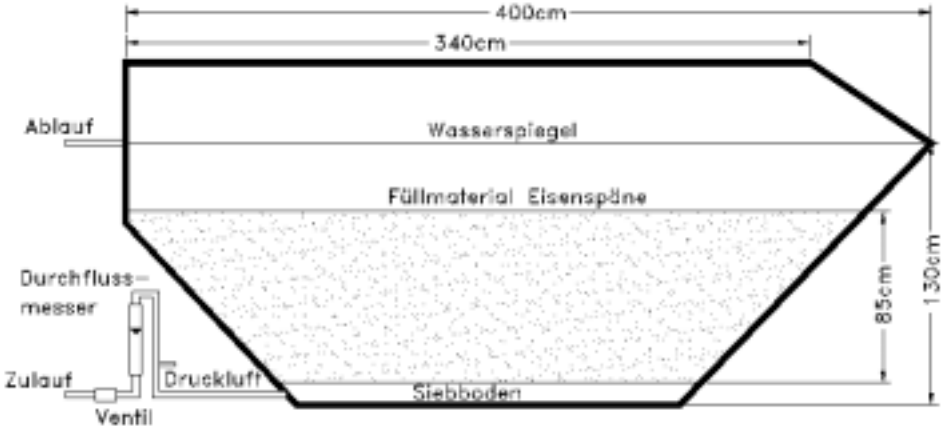


Abbildung 4.6 Schnitt durch den zum Adsorptionsreaktor umgebauten Absetzcontainer

Betriebsvarianten

Der Adsorptionsreaktors kann als nachgeschaltete Stufe oder über einem Rezirkulationskreislauf in den Reinigungsprozess integriert werden. (Abbildung 4.7).

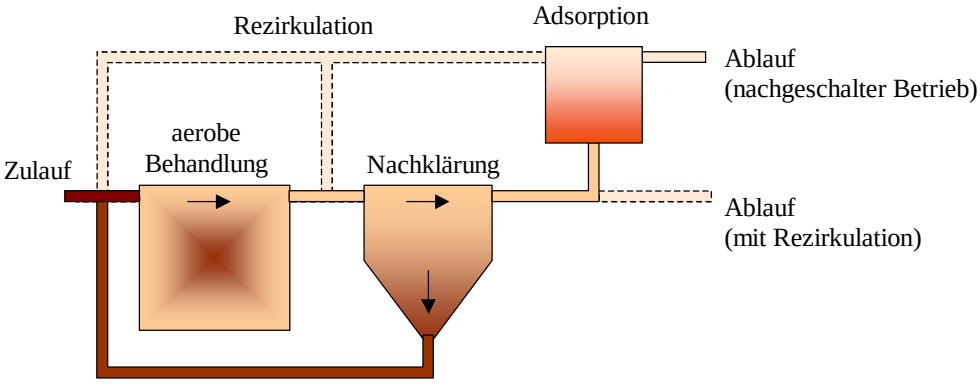


Abbildung 4.7 Varianten der Integration des Phosphatfilters in die Abwasserbehandlung

Um Ablagerungen zu vermeiden, erfolgt die Beschickung mit gereinigtem Abwasser. Beim Betrieb mit Rezirkulation besteht die Möglichkeit, den Ablauf des Adsorptionsreaktors in das Belebungsbecken oder in den Zulauf des Nachklärbeckens zu geben.

Der Reaktor selbst kann als eingestautes Festbett oder als Rieselfilter eingesetzt werden.

Im Verlauf der Versuche zeigte sich, dass eine Regeneration des Adsorptionsmaterials notwendig ist. Einen Überblick über die untersuchten Betriebsweisen gibt Abbildung 4.8.

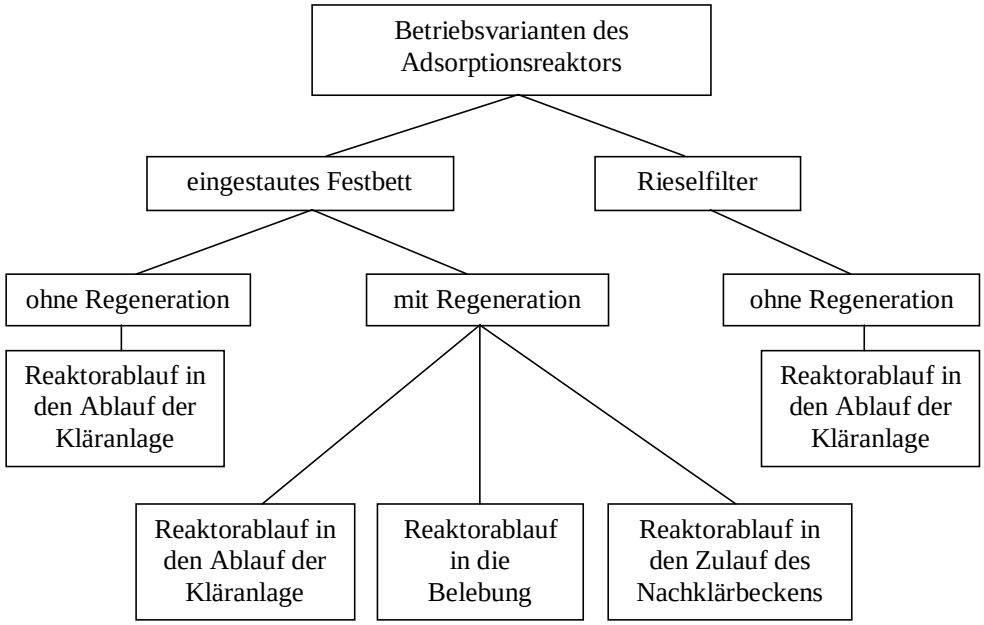


Abbildung 4.8 Untersuchte Betriebsweisen des Phosphatreaktors

Zu- und Ablauffrachten der Kläranlage

Da die Versuchsanlage mit dem Ablauf der Kläranlage betrieben wurde, waren der Umfang der ungezielt stattfindenden Phosphatelimination und die typischen Schwankungen der P-Ablaufkonzentration zu ermitteln.

In Abbildung 4.9 sind die Schwankungen der Zu- und Ablaufkonzentration sowie der Abwassermenge eines Tages dargestellt.

Die Stabilität der Ablaufkonzentration und ungezielten Phosphatelimination kann anhand der statistischen Aufbereitung, die in Abbildung 4.10 veranschaulicht ist, beurteilt werden.

Es zeigt sich, dass die erheblichen Schwankungen der Zulauffracht sich nicht auf den Ablauf auswirken. Die weitgehend konstante Ablaufkonzentration der Kläranlage, die der Zulaufkonzentration der Versuchsanlage entspricht, ermöglichte eine Beurteilung der Versuche anhand einer stichprobenhaften Beprobung im Rhythmus von zwei bis drei Tagen.

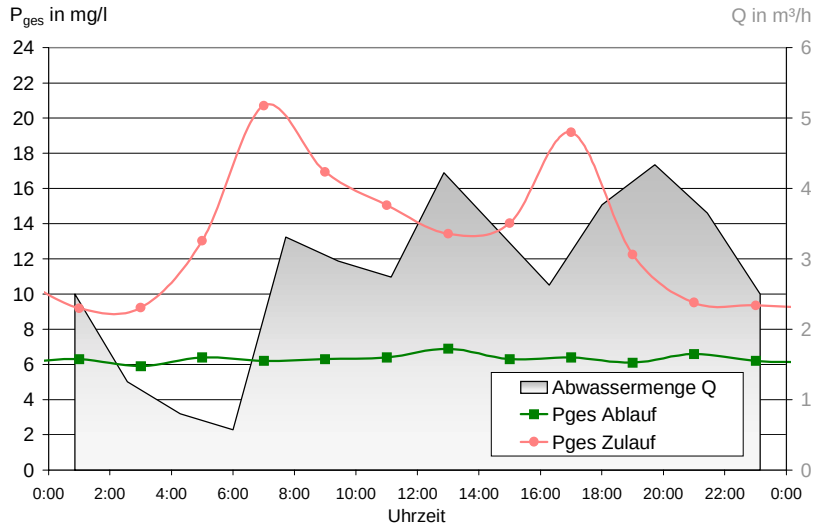


Abbildung 4.9 Tagesgang der Abwassermenge und der P_{ges}-Konzentration im Zu- und Ablauf der Kläranlage

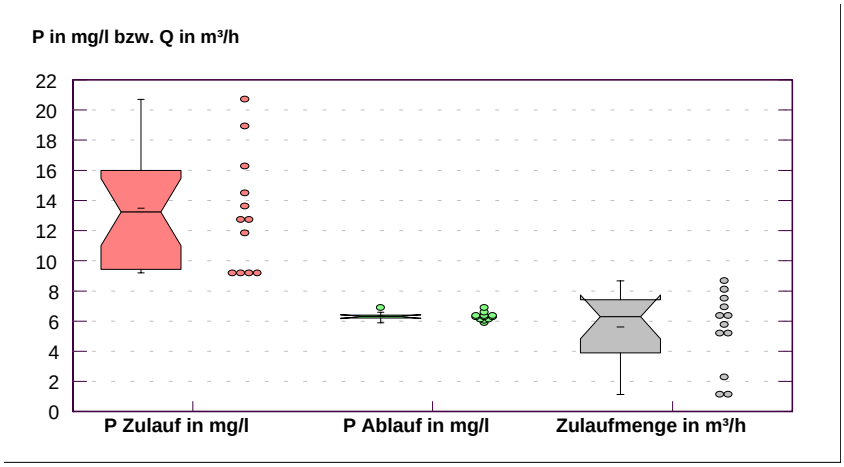


Abbildung 4.10 Kastendiagramm[1] der 2-Stundenmittelwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der Abwassermengen eines Tages

Ungezielte Phosphatelimination in der biologischen Stufe

Die mittlere, ungezielte Elimination durch die Phosphoraufnahme in die Biomasse konnte aus den aufgezeichneten Tagesgängen abgeschätzt werden. Hierbei handelt es sich um eine mit Unsicherheiten behaftete Angabe, weil die Zulauffrachten zur Kläranlage starken täglichen und saisonalen Schwankungen unterlagen und eine hinreichend genaue kontinuierliche

[1] o = Datenpunkt, - = Mittelwert, Mittellinie der Box = Median, Höhe der Box = obere und untere Quartile, Einschnürung = stärke der Streuung, Datenpunkte außerhalb der angefügten Linien = Ausreißer

Abwassermengen- und Konzentrationsmessung über die Dauer eines Schlammalters nicht realisiert werden konnte.

Die Berechnung der ungezielten Phosphatelimination erfolgte auf der Grundlage der Konzentrationen und Wassermengen von zwei exemplarisch ermittelten Tagesgängen, die an willkürlich ausgewählten Werktagen im Herbst und im Winter aufgezeichnet wurden. Die ungezielte P-Elimination betrug 52 bzw. 54 %. Eine Auswertung der Zu- und Ablaufkonzentrationen einer 3-monatigen Periode im Sommer, für die nur Stichproben, die während der Tagesstunden gezogen wurden, vorlagen, ergab eine ungezielte Elimination von etwa 40 %. Die Differenz ist durch die höheren Zulaufkonzentrationen der Tagesstunden verursacht. Es wird somit in dieser Anlage eine erhebliche P-Fracht, etwa 50 %, durch die Entnahme des Überschussschlammes biologisch eliminiert.

Die Rückbelastung aus der Drainage der Schlammtrockenbeete ist in diesen Messwerten bereits enthalten.

4.3.2.1 Betrieb mit eingestautem Reaktor ohne Regeneration der Eisenspäne

Vor dem Beginn der Versuche mussten die im Sekundärrohstoffhandel bezogenen Eisenspäne gespült werden, da die Eisenoberfläche mit Resten von Bohrölen behaftet war (vgl. Kapitel 4.3.1). Der Spülprozess wurde mehrmals wiederholt, um die Eisenoberfläche für das Wasser zugänglich zu machen. Das Spülwasser wurde mit biologisch abbaubaren Detergenzien versetzt und nach dem Spülen in das Belebungsbecken gegeben. Beim Einkauf von Eisenschrott sollte darauf geachtet werden, dass, wenn keine ölfreien Späne zur Verfügung stehen, biologisch abbaubare Schneidöle verwendet wurden.

Der Reaktor wurde während der Einlaufphase eingestaut betrieben und vertikal von unten durchströmt. Der Durchfluss variierte zwischen 500 l/h und 2400 l/h. Der Reaktorablauf wurde in den Ablauf der Kläranlage geleitet.

Während der Einarbeitungsphase, in der keine Regeneration erfolgte, sank die Eliminationsleistung kontinuierlich ab (Abbildung 4.11). Wie in den Laborversuchen zeigte sich die Notwendigkeit der Regeneration der Metalloberfläche. Auch in der technischen Versuchsanlage wurde deshalb eine Regeneration durch Turbulenz, die mit eingeblasener Druckluft erzeugt wurde, vorgenommen. Die Einrichtung dieser Maßnahme sollte in Kläranlagen mit Druck-

belüftung keinen größeren Aufwand erfordern. In der Versuchsanlage wurde ein herkömmlicher Kompressor genutzt, der über eine Schaltuhr periodisch in Betrieb gesetzt wurde.

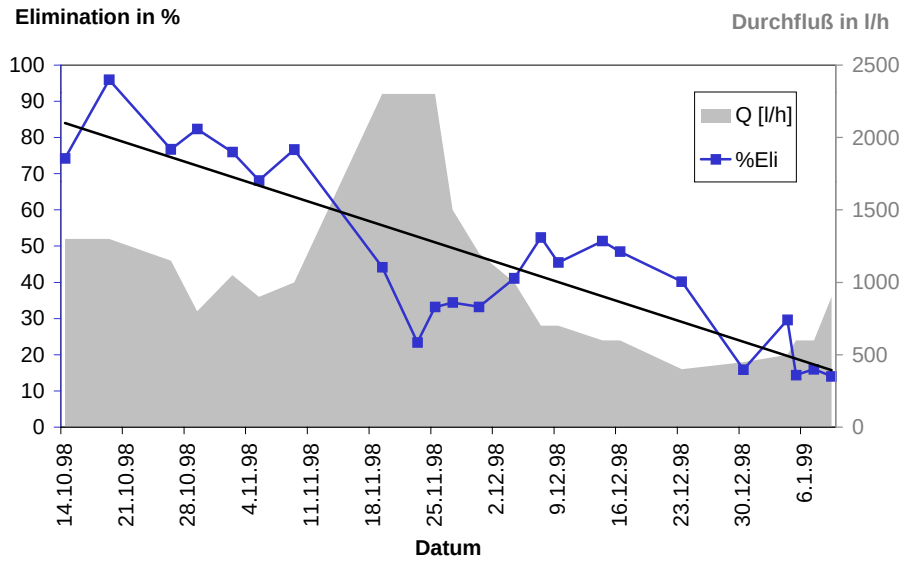


Abbildung 4.11 Durchfluss und Entnahmeleistung des Adsorptionsreaktors während der Einarbeitungsphase (ohne Regeneration)

4.3.2.2 Betrieb mit eingestautem Reaktor und Regeneration der Eisenspäne

Die Regeneration durch das Einblasen von Druckluft erfolgte in dieser Phase einmal wöchentlich für 15 Minuten. Der Durchfluss wurde zur Variation der Belastung bis auf den minimal einstellbaren Durchfluss von 300 l/h gedrosselt. Die hydraulische Belastung B_{hydr} des Adsorptionsraumes betrug ca. 80 l/(m³·h) bzw. 2 m³/(m³·d). Die Phosphatbelastung B_P betrug bei einer mittleren P_{ges}-Zulaufkonzentration von 7,2 mg/l etwa 12,6 g/(m³·d). In Abbildung 4.12 sind die Zu- und Ablaufkonzentration sowie die Eliminationsleistung in Abhängigkeit von der Beschickungsmenge dargestellt. Es zeigte sich, dass mit den aus den Vorversuchen abgeleiteten Betriebsparametern die Ablaufkonzentration nicht auf die Zielkonzentration von 2 mg/l abgesenkt werden konnte.

Die in den Vorversuchen unter vergleichbarer spezifischer Belastung erreichte Ablaufkonzentration von 1 mg/l wurde nicht erreicht. Als wesentliche Ursachen sind die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse aufgrund der anderen Reaktorgeometrie, die geänderten Sauerstoffverhältnisse und die vergleichsweise geringere Stärke der erzeugten Turbulenz und damit Wirksamkeit der Regeneration anzusehen.

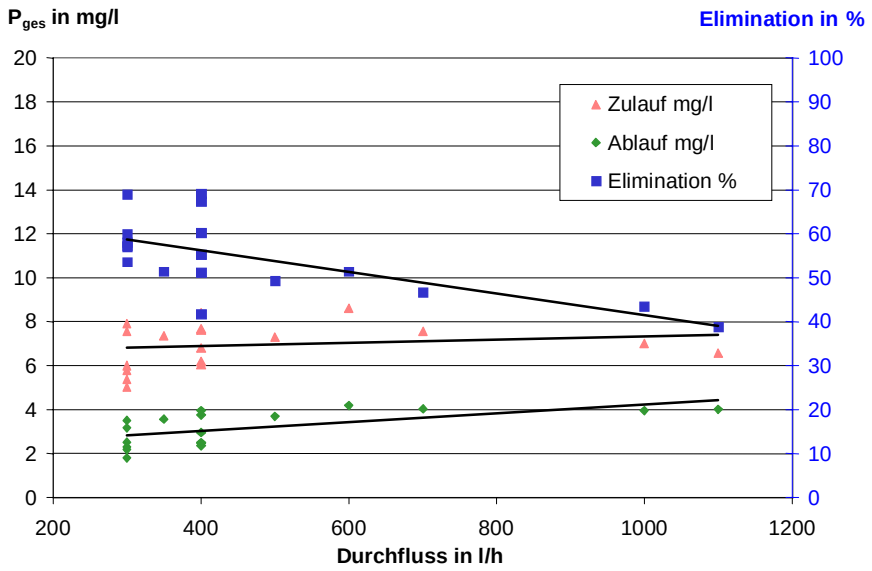


Abbildung 4.12 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei einmal wöchentlicher Regeneration

In den Versuchssäulen betrug das Verhältnis zwischen Reaktorhöhe und Reaktordurchmesser 4 zu 1. Diese Reaktorgeometrie konnte in der technischen Versuchsanlage nicht realisiert werden. Die Absetzmulde wies ein Verhältnis der Höhe zum mittleren Durchmesser von ca. 1 zu 4 auf. Eine ähnlich effektive Durchströmung des Adsorptionsraumes, wie im Laborversuch, konnte, trotz Verteilung des Abwassers unterhalb des Siebbodens, nicht erreicht werden.

Die einmal wöchentlich durchgeführte Regeneration genügte zwar zur Erneuerung der Metalloberflächen, ein vollständiger Austrag des Schlammes war jedoch in dieser kurzen Periode nicht möglich. Die Regeneration wurde deshalb im nachfolgenden Versuch intensiviert.

Eine Überprüfung des Sauerstoffgehaltes im Nachklärbecken und im Adsorptionsreaktor ergab, dass im Nachklärbecken häufig sauerstofffreie Phasen auftraten. Sauerstoff ist jedoch im Prozess des Rostens erforderlich (siehe Kapitel 4.1.3). Das Einblasen von Luft zur Regeneration war aus diesem Grund auch unter dem Aspekt der Sauerstoffanreicherung zu sehen. In der zweiten Versuchsphase wurde deshalb alle vier Stunden für fünf Minuten Luft eingeblasen, so dass dauerhaft eine geringe O_2-Konzentration im Reaktor sichergestellt war (Abbildung 4.13).

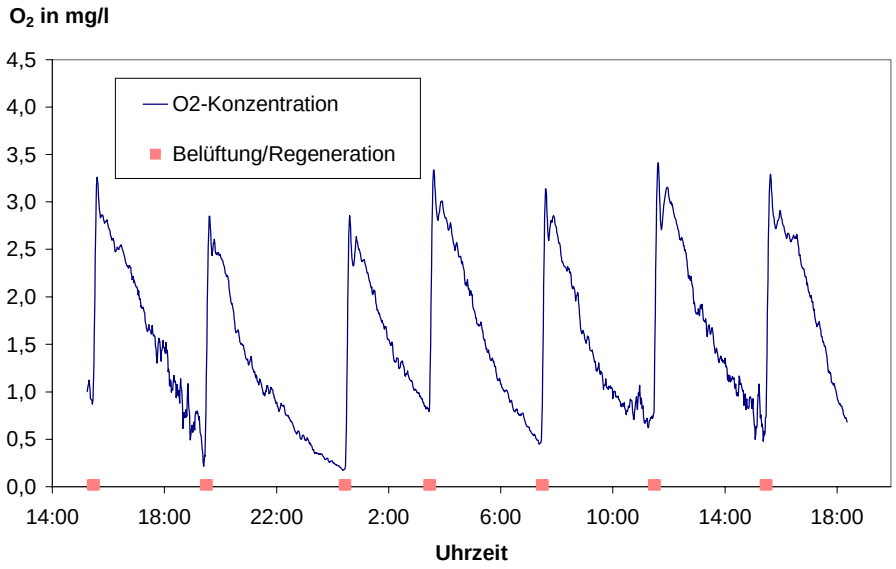


Abbildung 4.13 Sauerstoffkonzentration im Ablauf des Adsorptionsreaktors bei einer Regenerationsdauer von fünf Minuten im Abstand von vier Stunden

Der Reaktorablauf wurde während der Regenerationsperioden automatisch über ein Drei-Wege-Ventil in das Belebungsbecken zurückgeleitet. Dem Belebungsbecken wurden durch diese Verfahrensweise Eisenflocken zugeführt, so dass eine zusätzliche Adsorptionswirkung zu erwarten war.

Die Ablaufkonzentration der Kläranlage bzw. die Zulaufkonzentration zum Adsorptionsreaktor betrug während dieser Versuchsreihe im Mittel 6,1 mg/l P_{ges}. Es war somit eine Verringerung um 1,1 mg/l gegenüber der ersten Versuchsreihe mit mittlerer Ablaufkonzentration von 7,2 mg/l festzustellen. Diese Verringerung der Ablaufkonzentration der Kläranlage kann mit großer Sicherheit auf das Einleiten des Regenerationsschlammes zurückgeführt werden, da bei der Abwassermenge und der mittleren P_{ges}-Zulaufkonzentration keine Änderungen beobachtet wurden. Die mittlere Zulaufkonzentration lag mit 13,8 mg/l geringfügig über der Zulaufkonzentration in der vorherigen Versuchsphase, die bei 13,7 mg/l lag.

Die Elimination im Adsorptionsreaktor stieg bei allen eingestellten Durchflussmengen um ca. 10 %. Das Ziel von 2 mg/l konnte bei einem Durchfluss von 300 l/h erreicht werden (Abbildung 4.14). Die mittlere spezifische P_{ges}-Belastung des Reaktors betrug bei diesem Durchfluss 12,2 g/(m³·d), die P-Eliminationsleistung betrug 8,4 g/(m³/d).

Mit dem Adsorptionsvolumen von 3,6 m³ konnte unter den gegebenen Verhältnissen die P-Fracht von ca. 60 EW eliminiert werden. Es wurden somit 60 l Adsorptionsraum je EW eingesetzt.

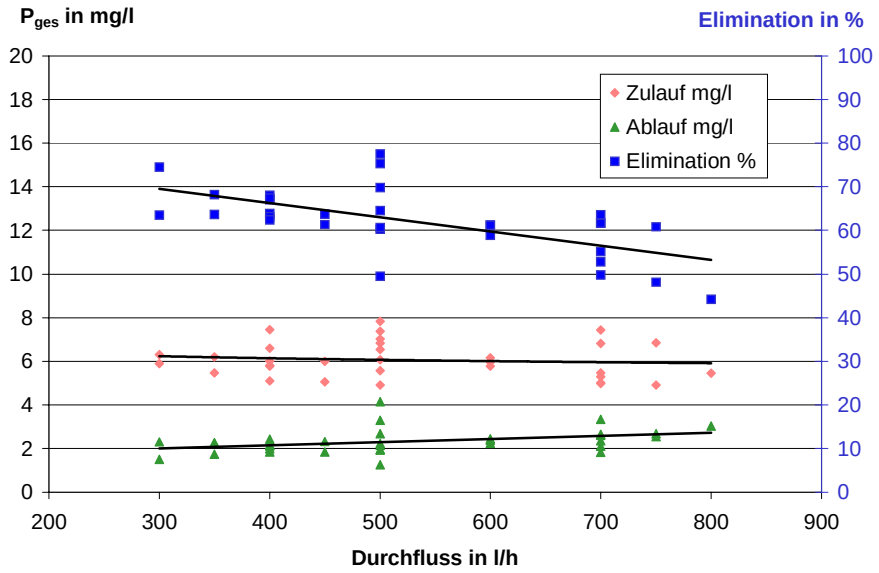


Abbildung 4.14 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei täglich mehrmaliger Regeneration

Das Versuchsresultat zeigt weiterhin, dass trotz einer starken Reduzierung des Durchflusses von 800 auf 300 l/h nur eine relativ geringe Absenkung der Ablaufkonzentration erreicht wurde. Bei der weiteren Optimierung sollte deshalb ein mehrstufiger Aufbau erwogen werden, da hierdurch die raumspezifische Entnahmeleistung verbessert wird und das Reaktorvolumen verkleinert bzw. bessere Ablaufwerte erzielt werden können. Im Rahmen dieser Arbeit war die Erprobung eines mehrstufigen Reaktoraufbaus nicht möglich.

4.3.2.3 Betrieb mit unterstützender Phosphatfällung

Um die Ablaufkonzentration weiter zu senken und noch höheren Anforderungen gerecht werden zu können, wurde der Einsatz einer unterstützenden Phosphatfällung erprobt. Als Fällmittel wurde eine 40%ige Eisen(III)Chlorid-Lösung verwendet, die in den Zulauf der Kläranlage dosiert wurde. Von dort gelangt das Abwasser über den Sandfang ohne Vorklärung in das Belebungsbecken. Die Fällmitteldosierung wurde nachts (1:00 - 5:00 Uhr) unterbrochen. Der Durchfluss des Reaktors lag während des Versuches konstant bei 350 l/h.

Es zeigte sich, dass die prozentuale Eliminationsleistung des Adsorptionsreaktors bei niedriger P_{ges}-Konzentration im Zulauf stark abnahm. Die Zielkonzentration von 0,7 bzw. 1 mg/l wurde erst bei einer Zulaufkonzentration unter 2 mg/l erreicht (Abbildung 4.15).

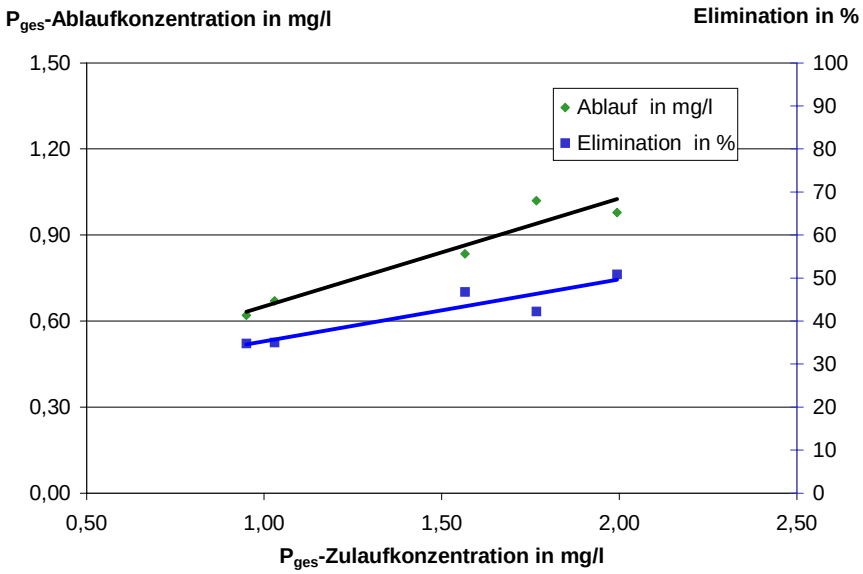


Abbildung 4.15 P_{ges}-Konzentration im Ablauf des Adsorptionsreaktors und Eliminationsleistung in Abhängigkeit von der durch Fällung verminderten Zulaufkonzentration

Die unbefriedigenden Ergebnisse dieses Versuchs waren u.A. darauf zurückzuführen, dass für den Versuch keine frischen Eisenspäne eingesetzt werden konnten. Trotz intensiver Spülung vor dem Versuch wurden anscheinend die Rückstände aus dem vorherigen Versuchsbetrieb nicht restlos entfernt. Ein leichter positiver Trend der Eliminationsleistung über die Dauer des Versuches wies auf diese Möglichkeit hin.

Aufgrund des relativ geringen Phosphatanteils, der beim Einsatz der unterstützenden Fällung durch die Adsorption eliminiert wird, kommen die Vorteile der Adsorption kaum zur Geltung. Die Kosteneinsparungen, die durch die Verwendung von Eisen gegenüber der Eisenchloridlösung erzielt werden können, gehen zum Teil verloren.

4.3.2.4 Betrieb mit Rezirkulation

Die Eisengehalte im Ablauf des Adsorptionsreaktors wurden bestimmt, um festzustellen ob evtl. Eisen ungenutzt in den Ablauf abgegeben wurde. Aus Abbildung 4.16 ist zu entnehmen,

dass ein deutlicher Anstieg der Eisenkonzentration beim Durchfließen der Versuchsanlage zu verzeichnen war.

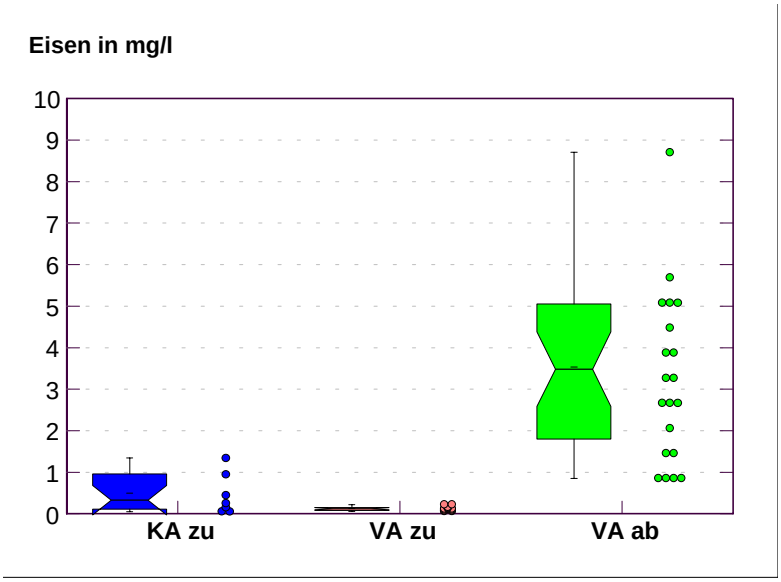


Abbildung 4.16 Eisenkonzentration in Zu- und Ablauf von Kläranlage (KA) und Versuchsanlage (VA)

Die differenzierte Analyse dieser Eisenverbindungen ergab, dass nur ein geringer Anteil von ca. 2 bis 4 % in gelöster Form vorlag. Aber auch der partikuläre Anteil konnte durch Sedimentation nicht abgetrennt werden. Erst durch Zentrifugieren mit 3600 U/min konnten nach 30 Minuten etwa 80 % der eisenhaltigen Partikel abgeschieden werden. Der Vergleich der Abnahme der Eisen- und Phosphatkonzentrationen nach unterschiedlich langem Zentrifugieren zeigte, dass beide Bestandteile gleichförmig abnahmen (Abbildung 4.17). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass Eisen und Phosphat an den gleichen Partikeln gebunden sind bzw. die abgeschiedenen Partikel bilden.

Da das Absetzen der im Ablauf enthaltenen Partikel nicht praktikabel erschien, sollte versucht werden, die Elimination durch eine Adsorption am Belebtschlamm zu erreichen. Hierzu wurde eine Rezirkulation des Ablaufs in das Nachklärbecken bzw. in das Belebungsbecken eingerichtet.

Bei dieser Betriebsvariante gehen die ausgespülten Eisenverbindungen nicht verloren, sondern können, indem sie mit dem Rücklaufschlamm zirkulieren, für die Adsorption genutzt werden. Der Regenerationsprozess kann einfacher gestaltet werden, da kein Umlenken des Abwasserstromes während der Regenerationsphase mehr erforderlich ist.

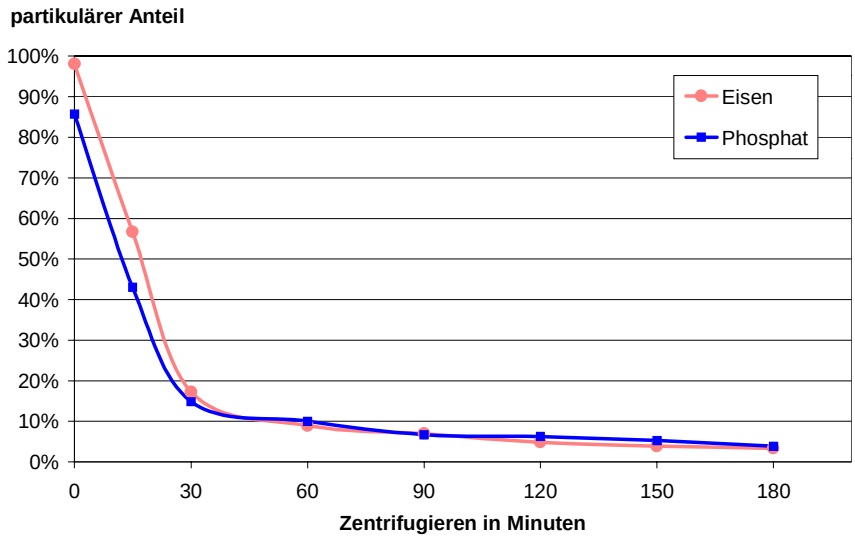


Abbildung 4.17 Verminderung des partikulär gebundenen Anteils von Eisen und Phosphat im Ablauf der Versuchsanlage durch Zentrifugieren

Der Ablauf des Adsorptionsreaktors wurde zuerst in das Nachklärbecken und im zweiten Versuch in die Belebungsstufe geleitet (Abbildung 4.18). Der grundsätzliche Unterschied zu den bisher beschriebenen Betriebsweisen besteht darin, dass beim Betrieb mit Rezirkulation der Zulauf des Adsorptionsreaktors nur noch die geforderte Phosphatablaufkonzentration enthält. Der Reaktor wird somit unter ungünstigeren Bedingungen betrieben. Um die geforderte Phosphatfracht dennoch eliminieren zu können, ist eine mehrfache Rezirkulation des Abwassers erforderlich.

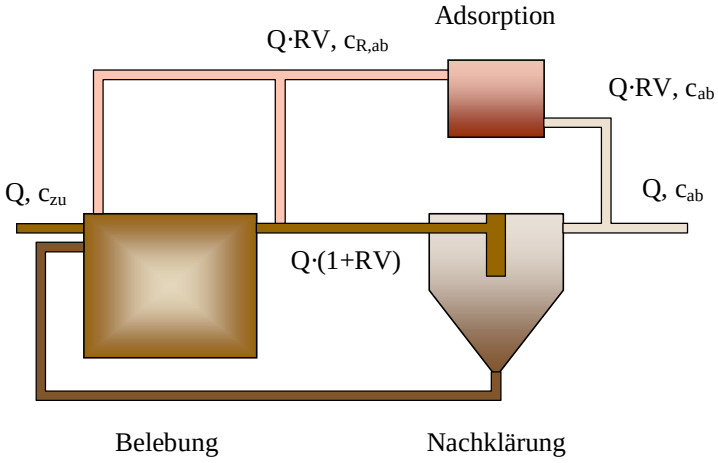


Abbildung 4.18 Fließbild zur Bilanzierung der P-Entnahme im Betrieb mit Rezirkulation

Das erforderliche Rezirkulationsverhältnis kann, in Abhängigkeit von der im Adsorptionsreaktor erzielten Elimination, in einer P-Bilanz über die Behandlungsanlage ermittelt werden.

Die Bilanzierung erfolgte unter der Annahme, dass die gesamte durch Adsorption zu erbringende P-Elimination im Adsorptionsreaktor erfolgt.

Es gilt folgende Bilanzgleichung:

$$Q \cdot c_{zu} - Q \cdot c_{ab} = RV \cdot Q \cdot c_{ab} - RV \cdot Q \cdot c_{R,ab} \quad (4.13)$$

$$RV = \frac{c_{zu} - c_{ab}}{c_{ab} - c_{R,ab}} \quad (4.14)$$

mit Q Zulaufwassermenge in l/h

RV Rezirkulationsverhältnis

c_{zu} Teilkonzentration im Zulauf, die nicht durch die biologische P-Fixierung entfernt wird

c_{ab} zu erzielende Ablaufkonzentration der Kläranlage

$c_{R, ab}$ Ablaufkonzentration des Adsorptionsreaktors in mg/l

Bei einer geforderten Ablaufkonzentration von 2 mg/l wäre z. B. ein Rezirkulationsverhältnis von RV = 4 erforderlich, wenn im Adsorptionsreaktor eine Ablaufkonzentration von 1 mg/l erreicht werden könnte. Solch hohe Rezirkulationsraten sind ökonomisch nicht sinnvoll, da das Nachklärbecken auf eine vielfach höhere Durchflussmenge auszulegen wäre. Dennoch wurden zwei Versuchsreihen mit Rezirkulation durchgeführt, da zu erwarten war, dass die rezirkulierten Eisenverbindungen eine nicht unerhebliche zusätzliche Adsorption in der Behandlungsanlage erbringen würden. Diese ist im Bilanzansatz nicht enthalten und sollte quantifiziert werden.

Die Versuche wurden auf die Dauer von mindestens zwei Schlammaltern angelegt, um die Adaption des Belebtschlammes zu erreichen.

In der ersten Versuchsreihe wurde der Reaktorablauf zurück in den Zulauf des Nachklärbeckens geleitet, in der zweiten Versuchsreihe zurück in das Belebungsbecken.

In Abbildung 4.19 sind die Ergebnisse bei Zirkulationsführung über das Nachklärbecken dargestellt. Wie erwartet, sank die P-Ablaufkonzentration der Kläranlage. Im Reaktor wurde, bei einem hohen Durchfluss von 2200 l/h, eine Eliminationsrate von 70 % erreicht.

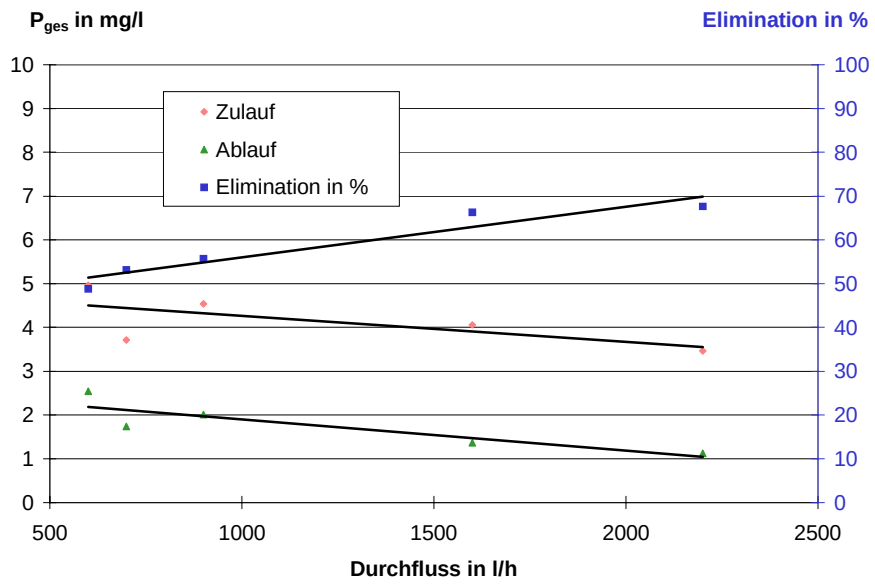


Abbildung 4.19 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Nachklärbecken

Der Versuch musste jedoch bei einem Reaktorzufluss von 2200 l/h bzw. einem Rezirkulationsverhältnis von ca. 0,8 abgebrochen werden, da im Nachklärbecken eine starke Trübung auftrat. Die zusätzliche Durchflussmenge hatte zu einer Überlastung des Nachklärbeckens geführt. Die Ausgespülten Partikel konnten während der kurzen Kontaktzeit im Einlaufbereich des Nachklärbeckens nicht mehr an die Belebtschlammflocken angelagert und mit diesen aus dem Abwasser abgeschieden werden.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Ablauf des Reaktors in das Belebungsbecken geleitet. Hierdurch wurde die Gefahr des Auftretens einer Trübung vermieden. Es wurde mehr Zeit für die Aufnahme der Eisenpartikel in die Schlammflocken gewonnen und die Möglichkeit der Adsorption von Phosphaten während der biologischen Behandlung verbessert. Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

Die mittlere P-Zulaufkonzentration betrug 10,4 mg/l. Als P-Restkonzentration nach der biologischen Behandlung, wurden 6,2 mg/l angenommen. Wie erwartet, stieg mit zunehmendem Reaktordurchfluss die Gesamtelimination. Die Bilanzierung zeigte, dass bei höherer Durchflussmenge ein größerer Teil der Phosphatelimination nicht im Adsorptionsreaktor, sondern im Belebungsbecken erfolgte.

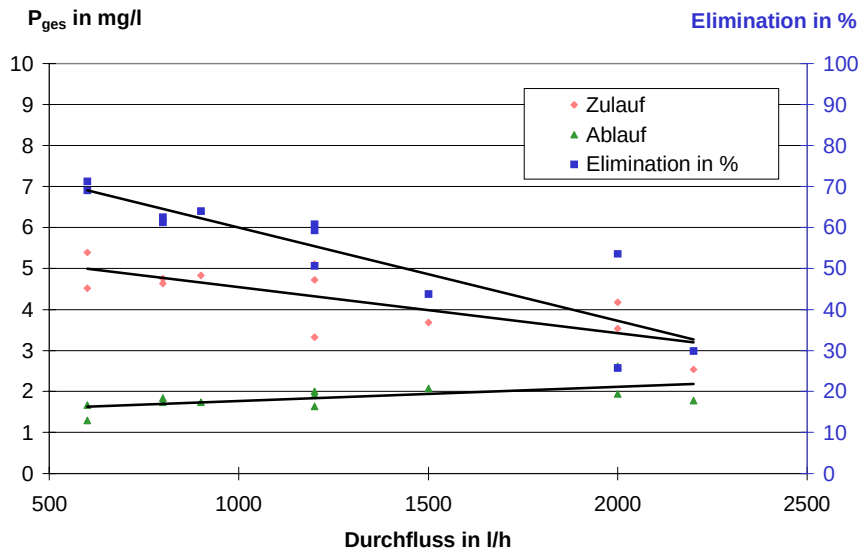


Abbildung 4.20 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Belebungsbecken

Im Reaktor ergab sich sowohl bei geringem wie bei hohem Durchfluss eine Phospatentnahme von etwa 60 g/d. Die Entnahmeleistung steigt, wenn die Belastungsgrenze erreicht ist, nicht weiter an, weil sich mit der Erhöhung des Zuflusses die Verweildauer verkürzt. Mit steigendem Durchfluss werden allerdings mehr Eisen-Ionen und -partikel ausgespült. Die Entnahme durch Adsorption in der gesamten Kläranlage steigt demzufolge an. Sie betrug bei einem geringem Reaktordurchfluss ca. 80 g/d und bei hohem Durchfluss ca. 140 g/d. Auf das Volumen des Adsorptionsreaktors bezogen, ergab sich eine maximale Eliminationsleistung von ca. 40 g/(m³·d). Es wurde somit eine 5fach höhere Entnahme erreicht.

Der höchste eingestellte Durchfluss betrug 2200 l/h und entsprach einem Rezirkulationsverhältnis von 0,8.

Bei der Bewertung des Versuchsresultats muss beachtet werden, dass der Versuchsreaktor nur zur Behandlung eines Teils des Kläranlagenablaufs ausgelegt war und, wie die Versuche zum nachgeschalteten Betrieb ergeben hatten, zur Behandlung von etwa 60 EW ausreichte. Beim Betrieb mit Rezirkulation wurde für die gesamte Abwassermenge und P-Fracht der ca. 600 angeschlossenen EW eine Absenkung der Ablaufkonzentration von 6 mg/l auf im Mittel 3,5 mg/l erreicht. Eine Übertragung des Resultats auf einen größeren Reaktor, der zur Behandlung der gesamten Abwassermenge ausgereicht hätte, ist nur mit hoher Unsicherheit möglich. Je niedriger die erreichte Ablaufkonzentration der Kläranlage, die gleichzeitig die

Zulaufkonzentration des Adsorptionsreaktors darstellt, um so geringer wird die im Reaktor eliminierbare P-Fracht. Andererseits nimmt die Adsorption durch ausgespülte Eisenverbindungen wegen der steigenden Abgabe aus dem größeren Reaktor zu.

4.3.2.5 Betrieb ohne Einstau als Rieselfilter

Da die Sauerstoffversorgung sich als ein wesentlicher Faktor bei der Phosphatadsorption mit Eisenspänen erwiesen hat, wurde auch der nicht eingestaute Betrieb des Filters erprobt. Um das Abwasser über die Eisenspäne zu verrieseln, wurde die Versuchsanlage umgebaut.

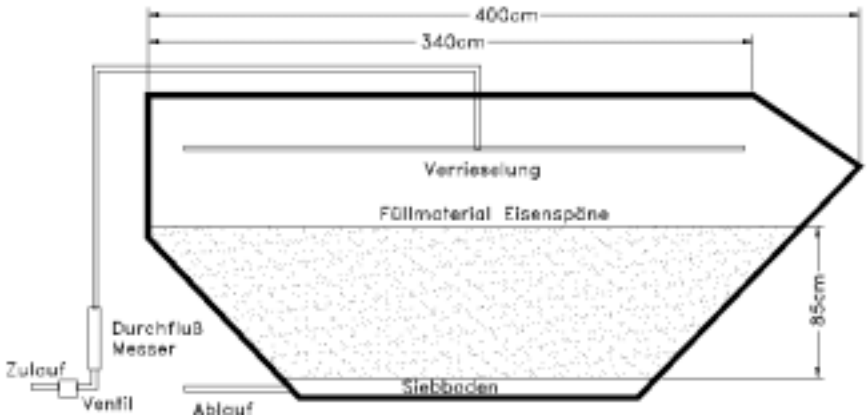


Abbildung 4.21 Schnitt durch den Adsorptionsreaktor beim Betrieb als Rieselfilter

Eine Beregnungseinrichtung wurde installiert und der untere Anschlussstutzen diente als Ablauf. Die wesentlichen Umbauten und Abmessungen sind aus Abbildung 4.21 zu entnehmen. Die Beregnungseinrichtung zeigt Abbildung 4.22.

Abbildung 4.22 Beregnungseinrichtung des als Rieselfilter betriebenen Adsorptionsreaktors

Der Reaktor wurde als nachgeschaltete Stufe betrieben. Der Zulauf erfolgte aus dem Ablauf des Nachklärbeckens, welchem das Abwasser nach der Behandlung wieder zugeführt wurde. Die Beschickungsmengen lagen zwischen 100 bis 2000 l/h. Um auch bei geringem Durchfluss eine gleichmäßige Verteilung des Abwassers über die Oberfläche zu gewährleisten, wurde unterhalb einer Zulaufmenge von 300 l/h intervallweise beschickt.

Die Beschickung erfolgte im Takt von 15 Minuten jeweils für Beschickung und Beschickungspausen. Bei einer Beschickungsmenge von unter 300 l/h konnte eine Ablaufkonzentration von 2 mg/l erreicht werden (Abbildung 4.23).

Der Reaktor wurde über drei Monate betrieben, ohne dass eine Minderung des Eliminationsvermögens erkennbar wurde. Es ist aber davon auszugehen, dass sich Schlamm am Boden des Filters gesammelt hat, so das dieser gelegentlich durch Spülen zu entfernen wäre. Die P-Eliminationsleistung lag mit 28,8 g/d bzw. 8,2 g/(m³·d) etwa ebenso hoch wie beim eingestauten Betrieb. Die Zielkonzentration von 2 mg/l wurde bei der gleichen Durchflussmenge erreicht.

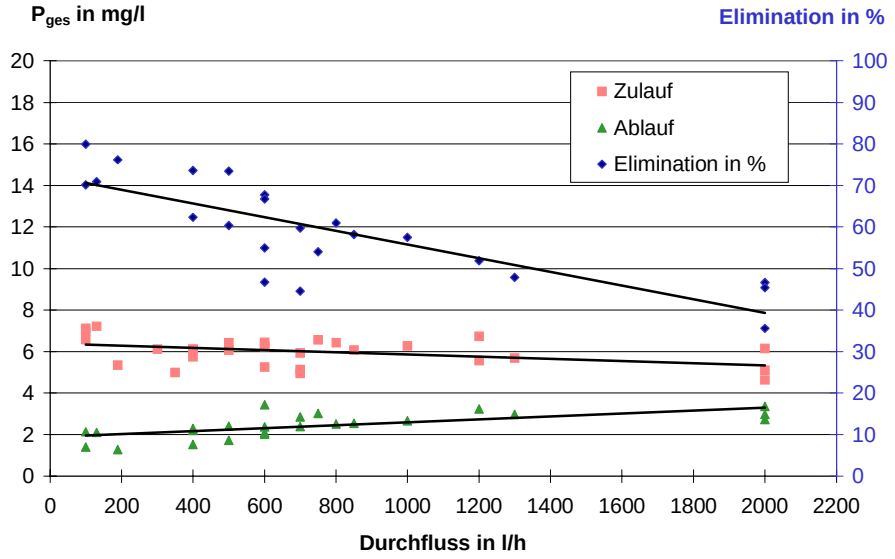


Abbildung 4.23 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Betrieb als nachgeschalteter Rieselfilter

4.3.2.6 Zusammenfassung und Beurteilung der Ergebnisse

In den Versuchen zur P-Elimination konnte gezeigt werden, dass eine Adsorption an Eisenspänen sowohl mit als auch ohne Einstau des Adsorptionsraumes erfolgreich betrieben werden kann. Zur Reduktion der nach der biologischen Behandlung verbleibenden Phosphatfracht bis auf eine Ablaufkonzentration von 2 mg/l waren im nachgeschaltetem Betrieb je EW ca. 60 l Adsorptionsvolumen erforderlich. Bei einer mittleren P-Konzentration vor der Adsorption von ca. 6,5 mg/l durfte eine hydraulische Belastung des Adsorptionsraumes von 2 $m^3/(m^3 \cdot d)$ nicht überschritten werden. So konnte eine Entnahmeleistung von über 8 g P je m^3 Adsorptionsraum und Tag dauerhaft erreicht werden.

Da die Adsorptionsleistung bei eingestautem und nicht eingestautem Betrieb vergleichbar ist, geben bei der Wahl der Betriebsweise der Aufwand für die Regeneration (Belüftungsvariante, Rückspüleinrichtungen) der Varianten den Ausschlag. Die beim nicht eingestauten Betrieb evtl. anfallenden zusätzlichen Pumpkosten sind ebenfalls zu erwägen.

Die Versuche zum Betrieb mit Rezirkulation zeigten, dass hierdurch eine intensivere Nutzung des Adsorptionsmaterials erreicht werden kann. Ein Bemessungsansatz zum Betrieb mit Rezirkulation ließ sich aus den Versuchen jedoch noch nicht ableiten. Es kann aber mit etwa der dreifachen raumspezifischen Adsorptionsleistung gerechnet werden.

Der Betrieb des Adsorptionsreaktors mit unterstützender Fällung ergab, dass bei dieser Verfahrensweise der mengenmäßig größere Anteil des Phosphats über die Fällung entfernt werden würde, da die Effektivität der Adsorption bei erniedrigter Zulaufkonzentration abnimmt. Der Kostenvorteil bei der Verwendung von Eisenschrott käme somit nicht zum Tragen. Sinnvoll wäre der Einsatz einer Verfahrenskombination aus Fällung und Adsorption, wenn besonders große P-Konzentrationsschwankungen auftreten. Mit der Fällung könnte die Grundentnahme erfolgen und die Adsorption würde zur Elimination der Spitzenfrachten eingesetzt. Auf eine geregelte Fällmittelzugabe könnte verzichtet werden.

Die Versuche wurden über eine Periode von 2 Jahren durchgeführt. Das Volumen der Eisenspäneschüttung hatte während dieser Zeit nicht sichtbar abgenommen. Der Subtanzverlust durch das Rosten war allerdings an der Brüchigkeit der spiraligen Späne erkennbar. Der exakte Eisenverlust konnte nur geschätzt werden und beträgt maximal ein Viertel der Füllung. Es kann somit eine Nutzungsdauer der Eisenfüllung von mindestens 5 Jahren

angenommen werden. Da keine Reststoffe im Reaktor verbleiben, kann verbrauchtes Eisen ohne Betriebsunterbrechung ersetzt werden.

Da bei der Adsorption kein $FePO_4$ gebildet wird und außerdem beim nachgeschalteten Betrieb ein Teil der Eisenverbindungen verloren geht, ergibt sich für Adsorptionsverfahren grundsätzlich ein ungünstigerer β-Wert als bei der Fällung. Für diese Untersuchung kann ein β-Wert von etwa 10-15 angenommen werden. Da Eisenschrott kostengünstig zur Verfügung steht und Eisen die Umwelt nicht belastet, stellt die geringe Ausnutzung kein Hindernis für den Einsatz dieses Adsorptionsverfahrens dar. Durch die Rezirkulation des Ablaufs in das Belebungsbecken, wurde eine erhebliche Reduzierung des Verlustes an Eisen und eine effektivere Adsorption erreicht. Die hydraulische Leistungsfähigkeit des Nachklärbeckens darf hierbei allerdings nicht überschritten werden.

4.3.3 Struktur der gebildeten Adsorptionsprodukte

Als Adsorptionsprodukte entstehen Beläge auf den Eisenspänen und lose Rostpartikel. Diese wurden elektronenmikroskopisch und röntgendiffraktrometrisch untersucht. (Abbildung 4.24)

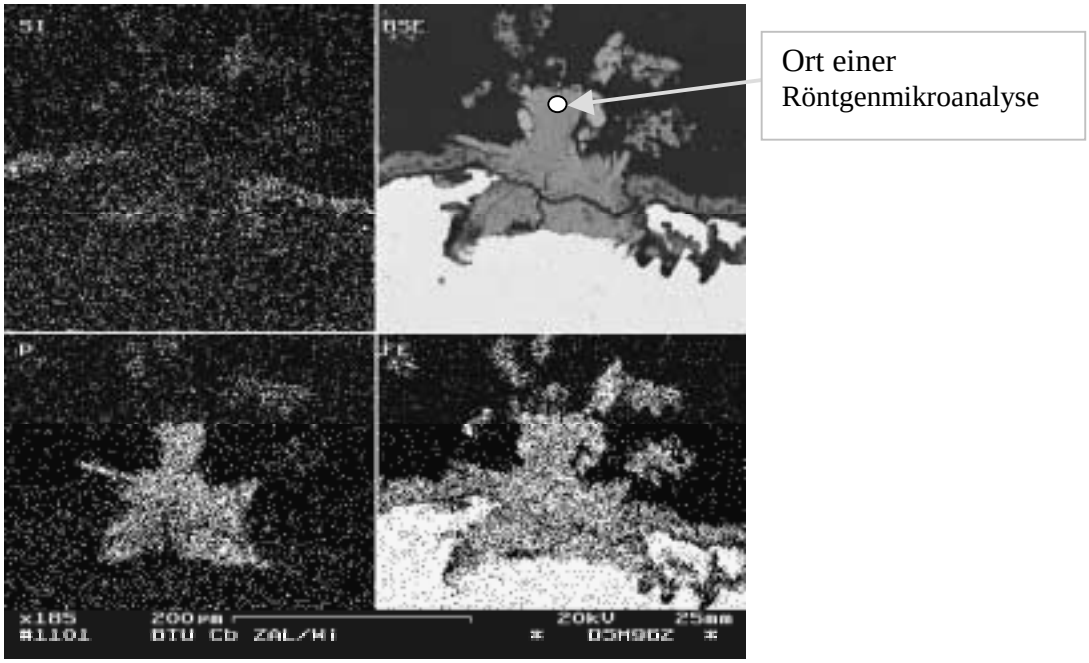


Abbildung 4.24 Rückstreuelektronenbild (BSE) und Elementkontrast für Eisen (FE), Phosphor (P) und Silizium (SI) an einem Schnitt durch die Rostschicht

Aus der Art der gebildeten Verbindungen sollten Hinweise auf Maßnahmen zur weiteren Optimierung des Verfahrens abgeleitet werden. Die Untersuchungen wurden im Zentralen Analytischen Labor (ZAL) durchgeführt und sind in Schneider (1999) ausführlich dargestellt.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen bieten die Möglichkeit, das Vorkommen bestimmter Elemente durch die Analyse der Energiespektren der rückgestreuten Elektronen zu ermitteln (Goldstein et al., 1992; Reimer, 1985).

In Abbildung 4.24 ist das Rückstreuelektronenbild und der Elementkontrast für Eisen sowie für Phosphor und Silizium an einem Schnitt durch die Rostschicht beispielhaft dargestellt. Helle Strukturen zeigen das vermehrte Auftreten eines Elementes an.

An homogen erscheinenden phosphorreichen Strukturen von ausreichender Größe wurde eine Röntgenmikroanalyse durchgeführt. Die Röntgenmikroanalyse erlaubt die Quantifizierung des Gehaltes an Elementen, die schwerer als Aluminium sind. Die Genauigkeit der Analyse

ist vom jeweiligen Element abhängig. Der Fehler liegt allgemein unter einem Gewichtsprozent. Für 20 homogene Strukturen wurde eine Analyse angefertigt. Die Mengenanteile der Elemente wurden in g Element je 100 g Probe (Element %) ermittelt. Es wurden sieben Elemente erkannt, wobei nur die Gehalte für Eisen, Phosphor, Kalzium, Silizium und Mangan größer als die zweifache Nachweisgrenze waren. Magnesium und Aluminium wurden zwar erkannt, aber der ermittelte Gehalt trat nicht signifikant aus der Nachweisgrenze hervor. Die Daten sind im Anhang 18 zusammengestellt.

Zu jeder analysierten Struktur wurde das Fe/P-Verhältnis und das Ca/P-Verhältnis berechnet. Die Verhältnisse wurden abhängig vom Phosphorgehalt der jeweiligen Struktur in ein Diagramm (Abbildung 4.25) eingetragen.

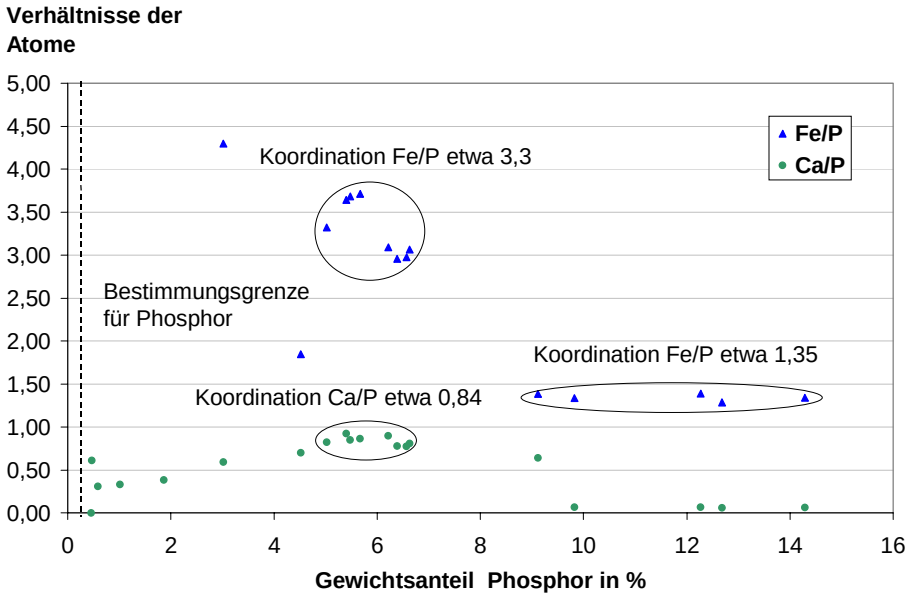


Abbildung 4.25 Elementverhältnisse Eisen/Phosphor (Fe/P) und Kalzium/Phosphor (Ca/P) der Adsorptionsprodukte in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt

Es zeigte sich, dass die Elementverhältnisse in Gruppen zusammengefasst werden können und nicht, wie bei ungeordneter Adsorption zu erwarten gewesen wäre, unregelmäßig über die Diagrammfläche verteilt sind.

Die Zusammensetzung einer Gruppe von 5 der insgesamt 20 analysierten Strukturen ist dadurch gekennzeichnet, dass bei sehr unterschiedlichen Phosphorgehalten jeweils das gleiche Fe/P-Verhältnis von etwa 1,35 auftritt. Kalzium findet sich hier nur in Spuren. Eine

zweite Gruppe, der 8 Strukturen zugeordnet werden können, ist durch ein Fe/P-Verhältnis von etwa 3,3 und ein Ca/P-Verhältnis von 0,84 gekennzeichnet.

Da sich in einer computerunterstützten Recherche keine einzelnen Substanzen finden ließen, die diesen Zusammensetzungen annähernd entsprachen, musste vom Vorliegen einer Stoffkombination ausgegangen werden.

Im Falle der ersten Gruppe, einer Eisen-Phosphor-Verbindung, könnte es sich um die Eisenphosphate $FePO_4$ (Strengit) oder um die Eisenhydrogenphosphate $Fe(HPO_4)(OH)$ oder $Fe(H_2PO_4)(OH)_2$ handeln, die alle ein Fe/P-Verhältnis von 1 aufweisen. Die Abweichungen könnten von Eisen$^{(III)}$hydroxid $Fe(OH)_3$ hervorgerufen werden, bei dem noch keine OH^--Gruppe durch Phosphat verdrängt wurde. Die Tatsache, dass diese fünf zufällig ausgewählten Strukturen den gleichen Grad an Phosphatadsorption erreicht haben und ein anderer Adsorptionsgrad in diesem Konzentrationsbereich nicht auftrat, lässt vermuten, dass unter den vorliegenden Randbedingungen mit einem Verhältnis von vier Eisen zu drei Phosphatmolekülen ein bevorzugter, stabiler Zustand erreicht wurde.

Für die zweite Gruppe mit dem 3,3-fachen Gehalt an Eisen gegenüber Phosphor und einem Kalzium/Phosphorverhältnis von 0,84 wurden keine einfachen plausiblen Modelle gefunden.

4.4 Vergleichende Beurteilung der Phosphatadsorption

In Vorversuchen hatten sich bestimmte regionale Wasserwerkskiese und rostende Eisenspäne als gute Phosphatadsorbentien erwiesen. Die Wasserwerkskiese konnten in den halbtechnischen Versuchen nicht eingesetzt werden, da sie nur in sehr begrenzter Menge zur Verfügung standen. Als Adsorptionsmaterial wurden deshalb nur Eisendrehspäne eingehend erprobt. Diese adsorbieren Phosphate nach dem gleichen Mechanismus und mit vergleichbarer oder höherer Effektivität.

4.4.1 Eliminationsleistung

In den Versuchen hatte sich gezeigt, dass für eine dauerhaft hohe Eliminationsleistung des Adsorptionsreaktors eine regelmäßige Regeneration der Eisenoberflächen erforderlich ist. Mit einem häufigen, kurzzeitigen Erzeugen von Turbulenzen wurde das beste Resultat erzielt. Vorteilhaft hat sich auch erwiesen, den Ablauf während der Regeneration in die biologische Stufe zu leiten, da so ausgetragene Partikel zur weiteren Adsorption genutzt werden und nach Anlagerung an den Belebtschlamm gut sedimentieren.

Mit dieser Betriebsweise reichten 60 l Adsorptionsvolumen je EW, um die Phosphatkonzentration auf unter 2 mg/l zu senken. Die mittlere Eliminationsleistung lag bei 8,4 g P/(m³·d).

Eine unterstützende Phosphatfällung, die mit dem Ziel erprobt wurde, eine noch niedrigere Ablaufkonzentration zu erreichen, bewährte sich nicht. Es zeigte sich, dass von der zu eliminierenden Fracht ein relativ großer Anteil gefällt werden müsste. Bei geringerer Zulaufkonzentration sinkt die Eliminationsleistung absolut und die durch Adsorption eliminierte Fracht nimmt ab. Die Vorteile des Einsatzes von metallischem Eisen kommen somit nicht mehr zur Geltung, da der überwiegende Anteil des Phosphats chemisch gefällt würde.

Der Betrieb des Adsorptionsreaktors mit Rezirkulation des Ablaufs in das Belebungsbecken erwies sich als besonders effektiv. Durch diese Betriebsweise werden ausgespülte Eisenpartikel, die sonst über den Ablauf verloren gehen, zur weiteren Phosphatelimination genutzt. Bei einer Rezirkulation der 0,8fachen Tagesabwassermenge konnte, bezogen auf das Volumen des Eisenreaktors, eine Elimination von 40 g P/(m³·d) erreicht werden. Sie war damit fast 5mal so hoch wie im nachgeschalteten Betrieb. Die Zulässigkeit der Übertragung

des Resultats auf andere als die Versuchsbedingungen muss allerdings noch überprüft werden.

Da der Sauerstoffgehalt des Abwassers eine entscheidende Rolle beim Rosten und somit bei der Phosphatadsorption spielt, wurde auch der nicht eingestaute Betrieb des Eisenreaktors als Rieselfilter erprobt. Im nachgeschalteten Betrieb wurde mit 8,2 g P/(m³·d) etwa die gleiche Eliminationsleistung wie beim eingestauten Betrieb erzielt. Wie eine einfache Regeneration der Eisenoberflächen beim nicht eingestauten Betrieb erfolgen könnte, ist noch zu prüfen. Bei den Versuchen wurden kurze Phasen mit erhöhter Beschickung angewandt. Ob so das Zusetzen mit abgelösten Partikeln dauerhaft verhindert werden kann, ist noch nicht abschließend geklärt.

4.4.2 Wartung, Betrieb und Empfindlichkeit gegenüber Störungen

Wie oben beschrieben, ist die regelmäßige Regeneration der Eisenoberflächen erforderlich. Wird dieser Regenerationsprozess automatisch durchgeführt, ist zusätzlich nur eine allgemeine Funktionskontrolle im wöchentlichen Turnus erforderlich.

Da das Eisen durch Rosten an Substanz verliert, ist ein gelegentliches Aufstocken der Eisenspäneschüttung notwendig. Während des zweijährigen Versuchsbetriebs konnte allerdings keine sichtbare Verminderung des Spänevolumens festgestellt werden. Der Eisenverlust war aber an einer Veränderung der Struktur der Späne erkennbar. Diese waren durch die Rostschicht voluminöser, aber auch brüchig geworden. Der Material- bzw. Gewichtsverlust konnte wegen der Inhomogenität der Späne nicht exakt ermittelt werden. Nach der bisherigen Erfahrung kann aber sicher davon ausgegangen werden, dass eine Standzeit von über 5 Jahren erreicht wird.

Da der Eisenreaktor aus dem Ablauf des Nachklärbeckens beschickt wird, sind Verstopfungsprobleme nicht zu befürchten. Auch ein vermehrter Feststoffabtrieb aus dem Nachklärbecken sollte aufgrund des relativ großen Porenanteils, insbesondere bei der Verwendung von spiraligen Spänen aus Drehmaschinen, keine Probleme verursachen.

Eine Betriebsstörung auf der vorgeschalteten Kläranlage, in deren Folge unzureichend geklärtes Abwasser auf den Eisenreaktor gelangt, könnte beim Auftreten anaerober Verhältnisse zu einer Freisetzung bereits gebundener Phosphate führen. Dieser Prozess wäre reversibel und würde keine bleibende Funktionsbeeinträchtigung des Eisenreaktors hervorrufen.

4.4.3 Einsatzmöglichkeiten und Varianten

Die Phospatadsorption mit Eisenspänen kann immer dann eingesetzt werden, wenn die Aufsalzung des Abwassers durch Fällmittel vermieden werden soll und die Vorteile eines einfachen, stabilen Prozesses genutzt werden sollen, der keiner Mess- und Dosiertechnik bedarf. In der nachgeschalteten Variante kann er mit jedem Behandlungsprozess kombiniert werden. Der Betrieb mit Rezirkulation ist nur sinnvoll, wenn ein erhöhter hydraulischer Durchfluss durch die Behandlungsstufen möglich ist. Da das rezirkulierte Abwasser Eisenausfällungen enthält, ist zu beachten, dass von diesen keine Störungen ausgehen. Bei bewachsenen Bodenfiltern wäre ein Rezirkulationsbetrieb deshalb nur anwendbar, wenn die Eisenflocken zuvor in einem gesonderten Bereich des Bodenfilters, der gelegentlich erneuert werden müsste, abgeschieden würden und die erhöhte hydraulische Belastung die Sauerstoffversorgung nicht beeinträchtigt.

4.4.4 Kosten

In Tabelle 4.7 sind beispielhaft die Kosten einer nachgeschalteten Phosphatadsorption für eine Kläranlage mit 500 EW zusammengestellt.

Tabelle 4.7 Kosten der Phospatadsorption in einer Kläranlage mit 500 EW

Kostenart	**Kalkulationsgrundlage**	**Nutzung**	**Kosten je Einheit**	**Kosten pro Jahr**	**Kosten je m³**
Investition		**Jahre**	**€**	**€**	**€**
Eisenfilter	30 m³ (0,06m³/EW)	15	12.500	833	0,038
Installationen	Ventile, Rückspülen	10	7.500	750	0,034
Betrieb			**€ je kWh, h oder t**		
Wartung	1 Std./Woche		18	936	0,043
Eisen	20 t Eisen incl. Transport	5	60	240	0,011
Energie	Turbulenz, Rückspülen		0,12	100	0,005
zusätzlicher Klärschlamm	5 % Mehranfall 1 kg TS je EW und Jahr		100	500	0,023
Gesamtkosten				**3.359**	**0,154**

Würde der Reaktor mit Rezirkulation betrieben, so könnten sich die Gesamtkosten, aufgrund des geringeren Reaktorvolumens um bis zu 20 % verringern. Die geringen zusätzlich anfallenden Energiekosten für das Zurückpumpen sind ebenso berücksichtigt, wie die zusätzlichen Installationen.

Die Kosten betragen etwa 0,16 € je m³ Abwasser, wobei ein bedeutender Teil der Kosten auf Wartung und Kontrolle entfällt.

Die durch die Phosphatadsorption verursachten Kosten liegen bei kleinen Anlagengrößen etwa auf dem gleichen Niveau wie die Kosten einer Fällung. Bei den Anlagenkosten für eine Fällmitteldosierung ist zu beachten, dass es sich bei den Fällmitteln wie zum Beispiel Eisen(III)chlorid um äußerst aggressive Flüssigkeiten handelt, so dass die eingesetzten Materialien stark beansprucht werden und eine verkürzte Lebensdauer aufweisen.

4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Phosphatelimination

Durch den Einsatz eines Eisenreaktors zur Adsorption von Phosphaten konnten je m³ Adsorptionsraum nachgeschaltet ca. 8 g P/(m³·d) und im Betrieb mit Rezirkulation etwa 40 g P/(m³·d) entfernt werden. Bei einer Phosphatfracht von 0,5 g P/(EW·d), die durch Adsorption zu entfernen ist, sind je EW nachgeschaltet 60 l Reaktionsraum erforderlich. Ist der Betrieb mit Rezirkulation möglich, werden weniger als 20 l/EW benötigt. Zum Betrieb mit Rezirkulation ist erforderlich, dass die übrigen Anlagenteile eine Rezirkulationsrate von mindesten 0,5 Q_d erlauben. Der Eisenreaktor kann eingestaut oder als Rieselfilter betrieben werden. Die gebildeten Beläge müssen regelmäßig, z.B. durch Erhöhung der Turbulenz, abgetragen und der Reaktor damit regeneriert werden. Bei einer Anlagengröße von 500 EW entstehen Kosten von etwa 0,16 €/m³, um eine Ablaufkonzentration von 2 mg/l P_{ges} zu erreichen.

Beispiele für ein Gesamtkonzept zur Phosphor- und Stickstoffelimination in kleinen Kläranlagen werden in Kapitel 5 vorgestellt.

5 Integration der untersuchten Verfahren in den Behandlungsprozess

In den vorgestellten Verfahren zur Nährstoffelimination werden anaerobe, anoxische und aerobe Prozesse u.U. in wiederholter Abfolge eingesetzt. Aus diesem Grund ist die zweckmäßigste Kombination der Reaktoren zu erörtern. In Tabelle 5.1 ist ein Überblick über die Anforderungen der anzuwenden Verfahren gegeben.

Tabelle 5.1 Anforderungen der Verfahrensschritte zur weitergehenden Abwasserbehandlung

Verfahrensschritt	**Zeichen**	**Milieu**	**Einflüsse**	
			organisches Substrat	**organische Suspensa**
Vorklärung	**VK**	anaerob, anoxisch	wird hydrolysiert	werden abgetrennt
Kohlenstoffabbau	**C**	aerob, anoxisch, anaerob	wird abgebaut	schlecht nutzbar
Nitrifikation	**N**	aerob	nachteilig	nachteilig
Restnitrifikation	**nN**	aerob	nachteilig	nachteilig
vorgeschaltete Denitrifikation	**vDN**	anoxisch	erforderlich	schlecht nutzbar
nachgeschaltete Denitrifikation	**nDN**	anoxisch	Stroh	nutzbar
aerobe Nachbehandlung	**nC**	aerob	nachteilig	nachteilig
biologische Phosphatelimination	**bP**	wechselnd anaerob und aerob	erforderlich	schlecht nutzbar
Phosphatadsorption	**aP**	aerob	nachteilig	nachteilig
Phosphatfällung	**fP**	aerob	irrelevant	irrelevant
Zwischenklärung Nachklärung	**ZK NK**	aerob	irrelevant	werden abgetrennt
Filtration	**F**	aerob	nachteilig	nachteilig
Versickerung	**V**	aerob	nachteilig	nachteilig

Die jeweils zweckmäßigste Zusammenstellung der Behandlungsschritte wurde in Abhängigkeit des zur Grundreinigung dienenden Verfahrens ermittelt. Als Grundreinigungsschritte wurden das Belebungsverfahren (Abb. 5.1), das Tropfkörperverfahren (Abb. 5.2), das

Bodenfilterverfahren (Abb. 5.3) sowie die Nitrifikation in zwei Stufen (Abb. 5.4) zugrunde gelegt.

Wenn die Volumen der Vorklärung und der ersten aeroben Stufe die Frachtstöße nicht genügend abzupuffern vermögen, ist zum Ausgleich vor den Behandlungsstufen ein Speicherbecken anzuordnen. Dieses kann evtl. mit einer vorgeschalteten Denitrifikation kombiniert werden.

Belebungsverfahren

In kleinen Kläranlagen bietet sich an, durch geschickte Gestaltung der Vorklärung eine Anreicherung von phosphatspeichernden Bakterien und eine vorgeschaltete Denitrifikation gleichzeitig zu erreichen, wie es z.B. im EASC-Verfahren angestrebt wird (Bever, et al. 1993; Schönberger, 1989). Begrenzend auf die Effektivität dieser Verfahrensweise wirkt sich aus, dass die zur vorgeschalteten Denitrifikation zurückzuführende Abwassermenge beschränkt ist. Diese kann das Ziel der biologischen Phosphatelimination beeinträchtigen, da anaerobe Verhältnisse u.U. infolge einer zu großen Nitratfracht nicht erreicht werden. Die rückzuführende Wassermenge kann jedoch den Erfordernissen entsprechend vermindert werden, wobei das zusätzlich verbleibende Nitrat nachgeschaltet entfernt werden müsste.

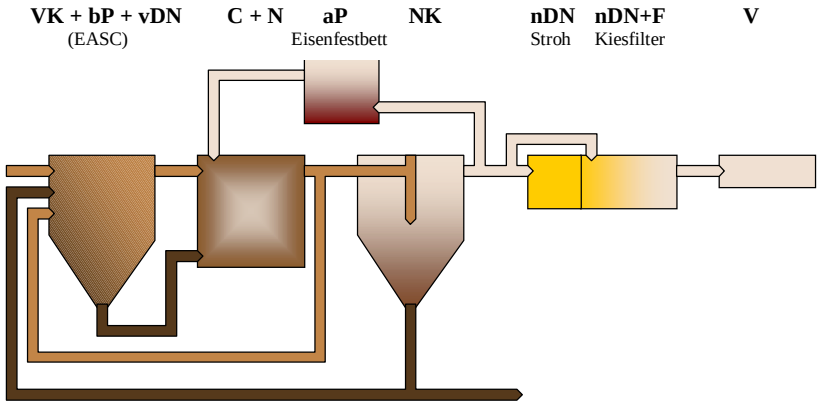


Abbildung 5.1 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit einem Belebtschlammreaktor als Hauptreinigungsstufe

Für den Belebungsprozess (Kohlenstoffabbau und Nitrifikation) eignen sich alle gängigen Reaktor- und Belüftungsvarianten. Bei den Oberflächenbelüftern, insbesondere wenn deren Effekt hauptsächlich im Versprühen des Abwassers besteht und weniger im Blaseneinschlag

bzw. in der Strahlbelüftung, ist allerdings mit einer vermehrten Auskühlung des Abwassers zu rechnen, so dass die Nitrifikationsleistung in der kalten Jahreszeit stärker absinken wird.

Die nach der vermehrten biologischen Phosphatentnahme verbleibenden Phosphate werden durch Adsorption in einem Eisenfilter eliminiert. Der Eisenfilter kann z.B. eingestaut betrieben werden und mit Druckluft oder durch starke Erhöhung des Durchflusses regeneriert werden. Die ausgetragenen Partikel gelangen in das Belebungsbecken und zirkulieren mit dem Rücklaufschlamm, wobei weitere Phosphate adsorbiert werden können. Mit dem Überschussschlamm werden sowohl die biologisch als auch die adsorptiv gebundenen Phosphate entnommen.

Die Elimination des nach der vorgeschalteten Denitrifikation verbleibenden Nitrats erfolgt im Strohreaktor und im Kiesfilter. Um die veränderliche Substratfreisetzung des Strohs auszugleichen, wird Abwasser auch direkt auf den Kiesfilter gegeben.

Anschließend erfolgt die Versickerung bzw. die Einleitung in das empfindliche Gewässer.

Tropfkörperverfahren

Beim Tropfkörperverfahren kann ein Teil der Stickstoffverbindungen vorgeschaltet denitrifiziert werden, in dem die erforderliche Abwasserzirkulation über ein umgestaltetes Vorklärbecken geführt wird.

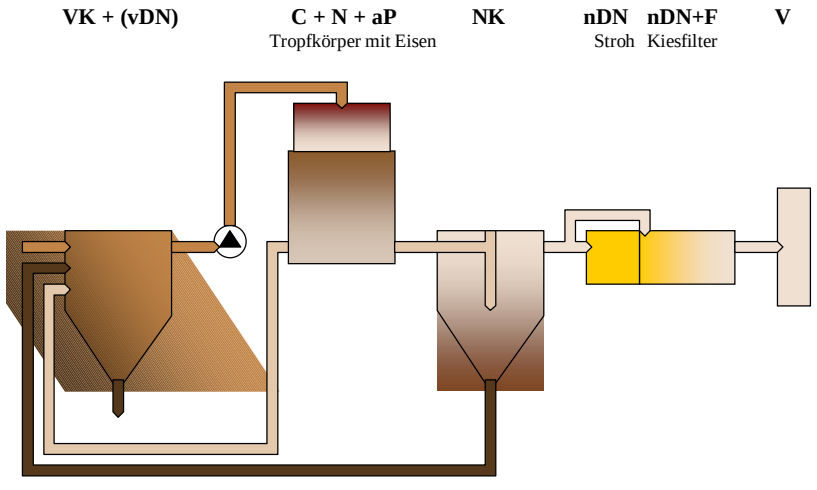


Abbildung 5.2 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit einem Tropfkörper als Hauptreinigungsstufe

Die hydraulische Belastbarkeit des Tropfkörpers wirkt sich allerdings begrenzend auf die Rückführung in die Denitrifikation aus und beschränkt die nutzbare Denitrifikationskapazität des Rohabwassers.

Eine vermehrte biologische Phosphatfixierung ist nicht möglich, da die Biomasse bei Festbettverfahren nicht rezirkuliert wird. Phosphate werden in einer z.B. auf dem Tropfkörpermaterial aufgebrachten Schicht aus Eisenspänen adsorbiert. Mit der Biofilmerneuerung, die durch Intervalle mit erhöhter Beschickung gefördert werden kann, werden die Adsorptionsprodukte ausgetragen.

Die restliche Denitrifikation erfolgt wie beim Belebungsverfahren mit Bypassregelung im Stroh- und Kiesfilter. Anschließend wird das gereinigte Abwasser eingeleitet oder versickert.

Bewachsene Bodenfilter

Auch beim Einsatz eines bewachsenen Bodenfilters in der Hauptstufe sollte versucht werden, einen Teil des gebildeten Nitrats in der Vorklärung zu denitrifizieren. Die Effektivität ist allerdings sehr beschränkt, da eine ausreichende Rezirkulation wegen der begrenzten hydraulischen Belastbarkeit des Bodenfilters nicht erreichbar ist. Der Bodenfilter zum Kohlenstoffabbau und zur Nitrifikation wird vertikal durchströmt und intervallweise beschickt.

Die restliche Denitrifikation erfolgt in einem eingestauten Bodenfilter, der horizontal oder auch vertikal durchströmt wird. Ein Teil des Abwassers wird vor der Aufgabe auf den Denitrifikationsbodenfilter im Strohreaktor mit Substraten angereichert.

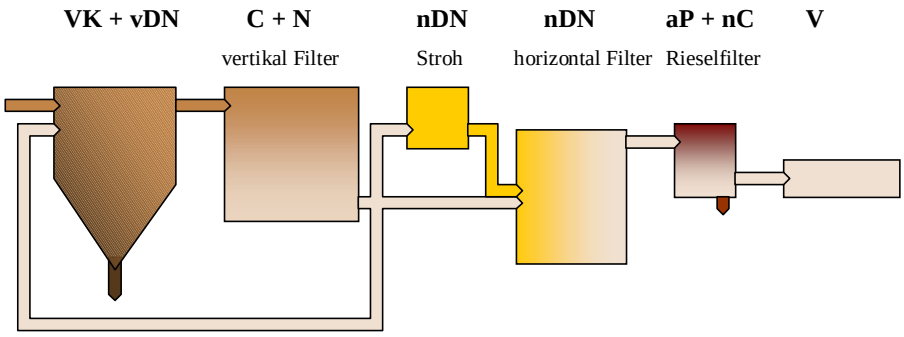


Abbildung 5.3 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit bewachsenem Bodenfilter als Hauptreinigungsstufe

Anschließend erfolgt die Phospatelimination durch Adsorption in einem Rieselfilter aus Eisenspänen, der, falls notwendig, auch die Funktion einer aeroben Nachreinigung übernehmen kann. Beim gelegentlichen Spülen des Eisenfilters ist der Ablauf in die Vorklärung zu leiten.

Zweistufige Nitrifikation

Bei einer zweistufigen Nitrifikation stellt sich die Frage, ob die Denitrifikation effektiver in der ersten oder in der zweiten Stufe erfolgen kann. Eine vorgeschaltete Denitrifikation ist nur in der ersten Stufe sinnvoll, da nur dort ausreichend Substrate aus dem Rohabwasser zur Verfügung stehen. Findet die Nitrifikation z.B. in der kalten Jahreszeit jedoch zu großen Teilen erst in der zweiten Stufe statt, so kann diese Stickstofffracht nicht vorgeschaltet denitrifiziert werden. Es ist somit nur in Abhängigkeit von der zu erwartenden Nitrifikationsleistung der ersten Stufe sinnvoll, eine vorgeschaltete Denitrifikation durch Rezirkulation in eine entsprechend angepasste Vorklärung einzurichten.

In der zweiten Stufe kann nur nachgeschaltet denitrifiziert werden, da die geringe Substratfracht der zweiten Stufe eine vorgeschaltete Denitrifikation nicht erlaubt.

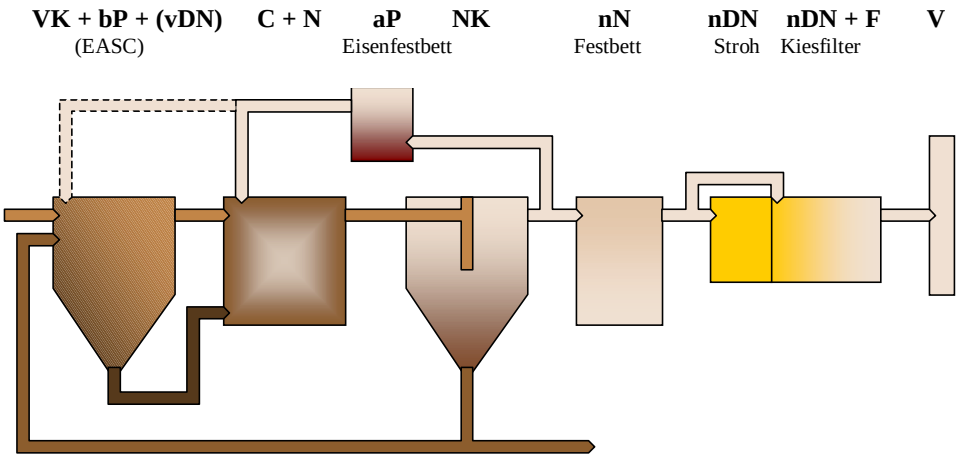


Abbildung 5.4 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit zweistufiger Nitrifikation als Hauptreinigungsstufe

Die Stimulierung der biologischen Phosphatelimination ist mit einem im Einströmbereich durchmischten Absetzbecken (EASC-Verfahren) möglich. Die weitere Phosphatentnahme erfolgt adsorptiv in einem Festbettreaktor aus Eisenspänen, der mit Rezirkulation in die erste

Belebungsstufe betrieben wird. Die ausgetragenen Rostpartikel zirkulieren so im Belebtschlammkreislauf und werden mit dem Überschussschlamm abgezogen.

Die zweite aerobe Stufe sollte als Festbett ausgeführt werden. Da bei entsprechend niedriger organischer Belastung das Schlammwachstum gering ist, kann auf ein weiteres Absetzbecken verzichtet werden. Das Festbett könnte, falls notwendig, mit einem Lamellenabscheider ausgestattet werden, um einen Schlammabtrieb zu verhindern. Der Schlammraum wäre in diesem Fall gelegentlich abzupumpen. Sind Betriebszustände zu erwarten, in denen schon in der ersten aeroben Stufe vollständig nitrifiziert wird, sollte ammoniumhaltiges Rohabwasser in die zweite Nitrifikationsstufe geleitet werden, um den Verlust an Nitrifikanten durch Abtrieb und Fraß auszugleichen.

Die nachfolgende Denitrifikation erfolgt, wie bei den anderen Varianten, im Stroh- und Kiesfilter.

Die vorgestellten Verfahrensschemata zeigen, dass eine zweckmäßige Kombination der Verfahren die Vereinigung mehrerer Behandlungsschritte in wenigen Reaktoren ermöglicht. Die Anlagen werden durch die zusätzlichen Einrichtungen zur Nährstoffelimination komplexer, so dass eine gezielte Schulung der Mitarbeiter unerlässlich ist.

6 Weitere Entwicklung des Verfahrens und Forschungsbedarf

Der Erfolg einer weitestgehenden Nitrifikation in kleinen Anlagen ist wesentlich von den jeweiligen Zulaufverhältnissen abhängig. Es ist deshalb in jedem Einzelfall eine optimale Abstimmung von Speichervolumen, Nitrifikationsverfahren und steuernden Eingriffen des Anlagenpersonals zu finden. Es wäre sinnvoll die Erfahrungen, die mit bestehenden kleinen Anlagen mit der Nitrifikation gemacht wurden, gezielt zu recherchieren, auszuwerten und für alle Anlagenbetreiber verfügbar zu machen.

Bei der nachgeschalteten Denitrifikation ist die Abstimmung der Substratfreisetzung auf die zu eliminierende Nitratfracht noch nicht abschließend gelöst. Es sind weitere einfache Steuerungsstrategien zu entwickeln und unter realistischen Randbedingungen zu erproben.

Die Möglichkeit, die Phosphatadsorption in einem Rieselfilter gleichzeitig als aerobe Nachreinigung zu nutzen, sollte ebenfalls untersucht werden. Hierbei käme der Frage nach einer einfachen und effektiven Regeneration des Rieselfilters eine besondere Bedeutung zu.

Die vielversprechenden Resultate, die bei der Phosphatadsorption mit Rezirkulation erzielt wurden, sollten mit einem auf die Größe der Kläranlage abgestimmten Adsorptionsreaktor verifiziert werden.

Mit der Verschärfung der Anforderungen an zu versickerndes gereinigtes Abwasser hinsichtlich der Parameter AOX und Schwermetalle, tritt ein weiterer Problemkreis in das Betrachtungsfeld. Diese Parameter sollten gerade in ländlichen Gemeinden durch die Beseitigung der Emissionsquellen eingehalten werden können. Gelingt dies nicht, ist das Ziel der Versickerung grundsätzlich in Frage gestellt. Der Einsatz von speziellen Eliminationsverfahren scheint nach dem heutigen Kenntnisstand unrealistisch, es sei denn, die Elimination tritt als Nebeneffekt eines angewandten Reinigungsschrittes auf, so dass versucht werden könnte, diesen mit geringem Aufwand zu effektiveren.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine weitgehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen durch den Einsatz einfacher Verfahren kostengünstig erreicht werden kann.

Die wesentlichen Verfahrenschritte sind:

- Die vollständige Nitrifikation, die unter Umständen auch zweistufig vorgenommen werden kann.
- Die vorgeschalte Denitrifikation eines Teils des gebildeten Nitrats.
- Die nachgeschaltete Denitrifikation des verbliebenen Nitrats mit Stroh als Substrat.
- Die Elimination von Phosphaten durch Adsorption an Eisenspänen, wobei die vermehrte biologische Elimination oder die Fällung gegebenenfalls als unterstützende Maßnahmen eingesetzt werden können.

Nitrifikation

Im einzelnen haben die Versuche gezeigt, dass die Nitrifikation möglichst in der Grundreinigung erfolgen sollte, da die Belastungsschwankungen in der zweiten Stufe schlechte Bedingungen für die Anreicherung einer leistungsfähigen Nitrifikantenpopulation darstellen. Perioden der anhaltenden Unterbelastung bei weitgehender Nitrifikation schon in der Grundstufe wechseln mit plötzlich einsetzenden hohen Belastungen infolge von extremen Ammoniumspitzenfrachten, Betriebsstörungen oder Temperaturwechseln. Diese sind aufgrund der geringen Vermehrungsrate der Nitrifikanten nicht mit zufriedenstellender Effektivität zu bewältigen. Mit einer Bypassregelung könnte das erforderliche stetige Wachstum der Nitrifikanten in der zweiten Stufe sichergestellt werden.

Wird zur Sicherstellung einer vollständigen Nitrifikation eine zweite Stufe betrieben, eignen sich insbesondere Biofilmverfahren, deren Flächenbelastung 0,5 g N/(m²·d) nicht überschreiten sollte. Die Ammoniumfracht, die bei der Bemessung anzusetzen ist, ist von der Stabilität der Nitrifikation in der Grundstufe abhängig. Im allgemeinen wird es sinnvoll sein, die Nachnitrifikationsstufe auf die gesamte, zu nitrifizierende Stickstickstofffracht auszulegen.

Denitrifikation

Die Denitrifikation sollte ebenfalls teilweise bereits in der Grundstufe erfolgen. Der prinzipiell verbleibende Rest und gegebenenfalls die Nitratfracht der Nachnitrifikationsstufe werden, wenn besonders hohe Anforderungen zu erfüllen sind, nachgeschaltet entfernt. Hierzu hat sich in den Versuchen die Verwendung von Stroh als Substrat bewährt. Das Abwasser wird in einem Strohreaktor mit Substrat angereicht und denitrifiziert. Die Denitrifikation wird nachfolgend in einem Kiesfilter abgeschlossen. Es können Denitrifikationsraten von etwa 10 g N/(m³·d) für die Gesamteinheit aus Strohreaktor und Kiesfilter angenommen werden. Die durch den Abbau mit der Zeit abnehmende Substratfreisetzung aus dem Stroh kann z.B. durch den sukzessiven Einsatz der Strohballen oder durch die Aufteilung des Abwasserstroms auf Strohreaktor und Kiesfilter ausgeglichen werden.

Diese weitestgehende Entfernung der Stickstoffverbindungen würde bei einer Anlagengröße von 500 EW, je nach gewählter Variante, Kosten von 0,22 bis 0,35 € je m³ Abwasser verursachen.

Phosphatelimination

In den Untersuchungen zur Phosphatelimination erwiesen sich eisenhaltiger Restprodukte wie Wasserwerkskies und Eisenschrott als geeignete Adsorbentien. Bei der Verfahrensentwicklung im halbtechnischen Maßstab wurden Eisendrehspäne eingesetzt, da diese gegenüber Wasserwerkkies eine geringfügig bessere Adsorptionsleistung aufwiesen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Späne vollständig aufgebraucht werden und keine Reste entnommen und entsorgt werden müssen. Wasserwerkskies steht außerdem nicht in ausreichender Menge zur Verfügung.

Durch den Eisenreaktor konnten, bezogen auf den Adsorptionsraum, im nachgeschalteten Betrieb ca. 8 g P/(m³·d) und im Betrieb mit Rezirkulation etwa 40 g P/(m³·d) entfernt werden. Bei einer nachgeschaltet durch Adsorption zu entfernenden Phosphatfracht von 0,5 g P/(EW·d) ist je EW ein Reaktionsraum von 60 l erforderlich. Ist ein Betrieb mit Rezirkulation möglich, so werden weniger als 20 l/EW benötigt. Hierfür wäre erforderlich, dass mindesten $0{,}5 \cdot Q_d$ zirkuliert werden können, ohne andere Anlagenteile zu überlasten.

Der Eisenreaktor kann eingestaut oder als Rieselfilter betrieben werden. Die gebildeten Beläge müssten regelmäßig durch Erhöhung der Turbulenz abgetragen werden.

Bei einer Anlagengröße von 500 EW würden, um eine Ablaufkonzentration von 2 mg/l P_{ges} zu erreichen, Kosten von etwa 0,16 € je m³ Abwasser entstehen.

Fazit

In der Untersuchung konnte gezeigt werden, dass eine weitestgehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen durch den Einsatz einfacher Verfahren erreicht werden kann. Die entstehenden Kosten sind nicht vernachlässigbar, liegen aber erheblich unter denen, die beim Einsatz miniaturisierter großtechnischer Verfahren anfallen würden.

8 Thesen

- Eine weitergehende Abwasserreinigung, d.h. die Elimination von Nährstoffen, ist auch in kleinen Kläranlagen sinnvoll, wenn das gereinigte Abwasser in empfindliche Gewässer oder in das Grundwasser eingeleitet wird. Weiterhin trägt die Nährstoffelimination kleiner Kläranlagen zum Schutz von Nord und Ostsee bei.
- Stünden kostengünstige, den Anforderungen kleiner Kläranlagen entsprechende Verfahren zur Verfügung, könnte auch in diesen Größenklassen das Abwasser weitergehend gereinigt werden.
- Die Nitrifikation sollte in der Grundbehandlung erfolgen, da eine zweite Nitrifikationsstufe nur unter ungünstige Bedingungen betrieben werden kann.
- Um Stickstoffverbindungen weitestgehend zu entfernen, bietet sich zusätzlich zur vorgeschalteten die nachgeschaltete Denitrifikation mit Stroh als Substart an.
- Denitrifikationsraten von etwa 10 g N/(m³·d) für die Behandlungseinheit aus Strohreaktor und Kiesfilter sind realisierbar.
- Die abnehmende Substratfreisetzung aus dem Stroh ist durch den sukzessiven Einsatz der Strohballen oder durch die Aufteilung des Abwasserstroms auf Strohreaktor und Kiesfilter auszugleichen.
- Diese weitestgehende Stickstoffelimination verursacht Kosten von 0,22 bis 0,35 € je m³.
- Phosphate lassen sich kostengünstig an rostenden Eisenspänen adsorbieren.
- Bei einer durch Adsorption zu entfernenden Phosphatfracht von 0,5 g P/(EW·d) ist im Betrieb mit Rezirkulation ein Adsorptionsvolumen von 20 l je EW erforderlich.
- Um eine Ablaufkonzentration von 2 mg/l P_{ges} zu erreichen, entstehen Kosten von etwa 0,16 € je m³ Abwasser. Niedrigere Konzentrationen können mit einer mehrstufigen Adsorption erreicht werden.
- Die vorgestellten Verfahren lassen sich mit allen herkömmlichen Verfahren zur biologischen Abwasserreinigung kombinieren.
- Es konnte gezeigt werden, dass eine weitestgehende Abwasserreinigung in kleinen Kläranlagen mit einfachen Verfahren erreicht werden kann. Die entstehenden Kosten sind nicht vernachlässigbar, liegen aber erheblich unter denen, die beim Einsatz miniaturisierter großtechnischer Verfahren anfallen würden..

Abkürzungsverzeichnis

a	adsorptiv
$_{ab, Ab}$	Index: Ablauf
AbwV	Abwasserverwaltungsvorschrift
Abw	Abwasser
AOX	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
ATV-DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
b	biologisch
bP	vermehrte biologische Phosphatelimination
B_A	Flächenbelastung
$B_{d,xxx}$	Tägliche Fracht des Parameters xxx
B_R	Raumbelastung
B_{TS}	Schlammbelastung
BB	Belebungsbecken
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BSB_n	Biochemischer Sauerstoffbedarf in n Tagen
BWB	Berliner Wasser Betriebe
β-Wert	molares Verhältnis von Fe/P bei Adsorption und Fällung
c_{xxx}	Konzentration des Parameters xxx
C	Kohlenstoff
Ca	Kalzium
C/N-Verhältnis	Kohlenstoff/Stickstoffverhältnis in der Biomasse bzw. im Abwasser
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
$_{d}$	Index: täglich
DIN	Deutsche Industrie Norm, Deutsches Institut für Normung
DN	Denitrifikation
DN xxx	Normdurchmesser
E	Einwohner
EASC	Extended Anaerobic Sludge Contact
EGW	Einwohnergleichwert (Fracht z.B. aus der Industrie, die der Fracht eines Einwohners entspricht)
EW	Einwohnerwert (E + EGW) z.B. 60 g BSB_5/d
f	fällen, gefällt
F	Filtration
Fe	Eisen
$_{ges}$	Index: gesamt
η	Wirkungsgrad (eta)
GBU	Gesellschaft zur Beseitigung von Umweltschäden mbH
HELCOM	Helsinki-Kommission
HSG-Ansatz	Bemessungsansatz zur Nitrifikation/Denitrifikation nach einem Erfahrungsaustausch einer Gruppe von Hochschulen (Böhnke, 1994)
$_{hydr}$	Index: hydraulisch
IKSE	Internationale Kommission zum Schutz der Elbe
IKSR	Internationale Kommission zum Schutz des Rheins
INK	Internationale Nordseeschutzkonferenz
KA	Kläranlage
LUA	Landesumweltamt Brandenburg

LWG	Lausitzer Wasser Gesellschaft
MLUR	Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung, Brandenburg (ehem. MUNR)
MUNR	Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung, Brandenburg
n	nachgeschaltet
nC	aerobe Nachreinigung
nDN	nachgeschaltete Denitrifikation
n.b.	nicht berücksichtigt, nicht bestimmt
N	Stickstoff
N	Nitrifikation
NK	Nachklärbecken
O	Sauerstoff
$_{oxalat}$	Index: oxalatlösliche Fraktion
P	Phosphor
PHB	Poly-β-hydroxybuttersäure
$Q_{(t)}$	Abwassermenge (Trockenwetterzufluss)
RF	Rückführung
RS	Rücklaufschlamm
RV	Rückführverhältnis
RZ	Rezirkulation
Si	Silizium
t_S	Schlammalter
TKN	Summe der reduzierten Stickstoffverbindungen (Aufschluss nach Kjeldahl)
TOC	Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UWB	Untere Wasserbehörde
v	vorgeschaltet
V	Versickerung
VA	Versuchsanlage
VCI	Verband der Chemischen Industrie
VK	Vorklärung
WAC	Wasser- und Abwasser Zweckverband Calau
WHG	Wasserhaushaltsgesetz
WWK	Wasserwerkskies
ZAL	Zentrales Analytisches Labor der BTU Cottbus, Fakultät 4
$_{zu, Zu}$	Index: Zulauf

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Spezifische Kosten von Abwasserbehandlungsanlagen nach einer Umfrage der ATV (Dudey/Pecher, 1994)	9
Abbildung 3.1	Maximale Wachstumsraten von Nitrosomonas und Nitrobacter in Abhängigkeit von der Temperatur	17
Abbildung 3.2	Abnahme der Ammoniumkonzentration nach Mangelphasen von bis zu 7 Wochen	21
Abbildung 3.3	Nitrifikationsleistung in mg/h NH_4-N nach Ammoniummangelphasen von bis zu 7 Wochen	22
Abbildung 3.4	Lavaschüttung als Rieselfilter zur Restnitrifikation	26
Abbildung 3.5	Schnitt durch den Reaktor zur Restnitrifikation	27
Abbildung 3.6	NH_4-N-Zu- und Ablaufkonzentrationen der Restnitrifikationsstufe	28
Abbildung 3.7	Zirkulation des Abwassers bei vorgeschalteter Denitrifikation	34
Abbildung 3.8	Eliminierbare Stickstofffracht in Abhängigkeit von der rezirkulierten Abwassermenge	35
Abbildung 3.9	Versuchsaufbau zur Erprobung von Substraten zur Denitrifikation	44
Abbildung 3.10	Säulenversuchsanlage zur Erprobung von Substraten	45
Abbildung 3.11	Eingesetzte Stoffe und Einstauhöhen bei der Erprobung von Substraten	46
Abbildung 3.12	Ablaufkurve des NaCl-Tracer für das Säulenmaterial Stroh	47
Abbildung 3.13	Verlauf der Sauerstoffkonzentration im eingestauten Bereich	47
Abbildung 3.14	Nitrifikation in einer mit Lavasteinen (0,5 m) und Rindenmulch (1,5 m) gefüllten Säule bei einer Einstauhöhe von 1,0 m	48
Abbildung 3.15	Denitrifikation in einer mit Lavasteinen (0,5 m) und Rindenmulch (1,5 m) gefüllten Säule bei einer Einstauhöhe von 1,0 m	49
Abbildung 3.16	Sauerstoffbedarf der Zersetzung von Stroh bei hoher Stroheinwaage	51
Abbildung 3.17	Sauerstoffzehrung von Stroh bei geringer Stroheinwaage	52
Abbildung 3.18	Zeitliche Entwicklung des Sauerstoffumsatzes in mg O_2/(g Stroh · d) bei geringer Substrateinwaage	52
Abbildung 3.19	Gefäß zur anoxischen Kultur	53
Abbildung 3.20	Zehrung beim Abbau von Stroh unter anoxischen Bedingungen dargestellt als Nitrat- und Sauerstoffverbrauch	55
Abbildung 3.21	Denitrifikationsreaktor bestehend aus Strohballen und nachgeschaltetem Kiesfilter	59
Abbildung 3.22	Grundriss der Versuchsanlage Zinnitz während der ersten Versuchsphase	60
Abbildung 3.23	Zu- und Ablauffrachten der nachgeschalteten Denitrifikation in der ersten Versuchsphase	61
Abbildung 3.24	Grundriss der Versuchsanlage Zinnitz während der zweiten Versuchsphase	62
Abbildung 3.25	Denitrifikationsreaktoren in der zweiten Versuchsphase	62
Abbildung 3.26	Nitrat-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen	63

Abbildung 3.27	BSB_5-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen	64
Abbildung 3.28	CSB-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen	65
Abbildung 3.29	Nitrat-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen, aufgeteilter Zufluss (40% über Strohreaktor / 60 % direkt auf den Kiesfilter)	66
Abbildung 4.1	Korrosionselement (nach Kirsch (1968))	76
Abbildung 4.2	Versuchsanlage zum Test von Adsorptionsmaterialien	83
Abbildung 4.3	Säulenversuchsanlage zur Adsorption von Phosphaten	84
Abbildung 4.4	Phosphor-Beladung von Eisenspänen nach 40 und 48 Stunden	89
Abbildung 4.5	Absetzmulde, umgebaut zum Adsorptionsreaktor	92
Abbildung 4.6	Schnitt durch den zum Adsorptionsreaktor umgebauten Absetzcontainer	93
Abbildung 4.7	Varianten der Integration des Phosphatfilters in die Abwasserbehandlung	93
Abbildung 4.8	Untersuchte Betriebsweisen des Phosphatreaktors	94
Abbildung 4.9	Tagesgang der Abwassermenge und der P_{ges}-Konzentration im Zu- und Ablauf der Kläranlage	95
Abbildung 4.10	Kastendiagramm der 2-Stundenmittelwerte der Zu- und Ablaufkonzentrationen sowie der Abwassermengen eines Tages	95
Abbildung 4.11	Durchfluss und Entnahmeleistung des Adsorptionsreaktors während der Einarbeitungsphase (ohne Regeneration)	97
Abbildung 4.12	Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei einmal wöchentlicher Regeneration	98
Abbildung 4.13	Sauerstoffkonzentration im Ablauf des Adsorptionsreaktors bei einer Regenerationsdauer von fünf Minuten im Abstand von vier Stunden	99
Abbildung 4.14	Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei täglich mehrmaliger Regeneration	100
Abbildung 4.15	P_{ges}-Konzentration im Ablauf des Adsorptionsreaktors und Eliminationsleistung in Abhängigkeit von der durch Fällung verminderten Zulaufkonzentration	101
Abbildung 4.16	Eisenkonzentration in Zu- und Ablauf von Kläranlage (KA) und Versuchsanlage (VA)	102
Abbildung 4.17	Verminderung des partikulär gebundenen Anteils von Eisen und Phosphat im Ablauf der Versuchsanlage durch Zentrifugieren	103
Abbildung 4.18	Fließbild zur Bilanzierung der P-Entnahme im Betrieb mit Rezirkulation	103
Abbildung 4.19	Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Nachklärbecken	105
Abbildung 4.20	Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Belebungsbecken	106
Abbildung 4.21	Schnitt durch den Adsorptionsreaktor beim Betrieb als Rieselfilter	107
Abbildung 4.22	Beregnungseinrichtung des als Rieselfilter betriebenen Adsorptionsreaktors	107
Abbildung 4.23	Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Betrieb als nachgeschalteter Rieselfilter	108

Abbildung 4.24 Rückstreuelektronenbild (BSE) und Elementkontrast für Eisen (FE), Phosphor (P) und Silizium (SI) an einem Schnitt durch die Rostschicht 111
Abbildung 4.25 Elementverhältnisse Eisen/Phosphor (Fe/P) und Kalzium/Phosphor (Ca/P) der Adsorptionsprodukte in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt 112
Abbildung 5.1 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit einem Belebtschlammreaktor als Hauptreinigungsstufe 120
Abbildung 5.2 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit einem Tropfkörper als Hauptreinigungsstufe 121
Abbildung 5.3 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit bewachsenem Bodenfilter als Hauptreinigungsstufe 122
Abbildung 5.4 Verfahrensschema zur weitergehenden Abwasserreinigung mit zweistufiger Nitrifikation als Hauptreinigungsstufe 123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1	Anforderungen an das Einleiten gereinigter Abwässer nach § 7a WHG	2
Tabelle 1.2	Brandenburger Anforderungen an weitergehend gereinigtes kommunales Abwasser bei der Einleitung in das Grundwasser (MLUR, 2001)	3
Tabelle 1.3	Diffuse und punktförmige Nährstoffeinträge in Fließgewässer (UBA, 1999)	4
Tabelle 1.4	Mittlere Nährstofffrachten nach biologischer Reinigung mit und ohne gezielter Nährstoffentnahme (ATV-DVWK, 2000; StaBuA, 1998)	5
Tabelle 3.1	Verminderung des Organismengehaltes nach Substratmangelphasen	23
Tabelle 3.2	Technische Daten des Rieselfilters zur Restnitrifikation	27
Tabelle 3.3	Kostenkalkulation einer Nachnitrifikation für 500 EW (60m³/d)	31
Tabelle 3.4	Anwendbarkeit und Kosten von externen Substraten zur nachgeschalteten Denitrifikation	41
Tabelle 3.5	Versuchsbedingungen der Substrattests	46
Tabelle 3.6	Fehlerabschätzung für den Laborversuch zum heterotrophen Abbau von Stroh mit Nitrat	57
Tabelle 3.7	Kostenkalkulation zur nachgeschalteten Denitrifikation mit Stroh für 500 EW	71
Tabelle 4.1	Spezifische Oberflächen einiger Eisen(oxid)hydratverbindungen	75
Tabelle 4.2	Beschreibung der verwendeten Filtermaterialien	86
Tabelle 4.3	Korngrößenverteilung und Dichte der Filtermaterialien	87
Tabelle 4.4	Eisengehalt der angelagerten Hydrathüllen	88
Tabelle 4.5	Vergleich der spezifischen P_{ges}-Adsorption der Filtermaterialien	90
Tabelle 4.6	Betriebsparameter der geeigneten Adsorptionsmaterialien	91
Tabelle 4.7	Kosten der Phospatadsorption in einer Kläranlage mit 500 EW	116
Tabelle 5.1	Anforderungen der Verfahrensschritte zur weitergehenden Abwasserbehandlung	119

Literaturverzeichnis

AbwV (1998): *Abwasserverordnung – Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (AbwV),* vom 21.03.1997 mit Änderungen vom 03.07.1998. Bundesgesetzblatt I, Nr. 19 vom 25.03.1997, S. 566

Ankara, Ü. (1996 a): *Wirtschaftliche und effiziente Abwasserklärung kleiner Kommunen*. Korrespondenz Abwasser, Jg.43, 4/96, S. 566-577

Ankara, Ü. (1996 b): *Kläranlage mit Bodenfilter nach dem Subterra-Prinzip*. Korrespondenz Abwasser, Jg.43, 1/96, S. 100-104

Ankara, Ü.; Lammers, U. (1994): *Subterra – Pflanzenkläranlage mit unterirdischem Abwassereintrag*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 41, 10/94, S. 1850-1852

ATV-DVWK (2000): *Arbeitsblatt 131, Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 40 S.

ATV (1999): *Arbeitsblatt 135 (Entwurf), Grundsätze für die Bemessung von Tropfkörpern und Rotationstauchkörpern.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 15 S.

ATV (1998): *Arbeitsblatt 262, Grundsätze zur Bemessung, Bau und Betrieb von Pflanzenbeeten für kommunales Abwasser bei Ausbaugrößen bis 1.000 Einwohnerwerten.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 10 S.

ATV (1997): *Arbeitsblatt 200, Grundsätze für die Abwasserentsorgung in ländlich strukturierten Gebieten.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 26 S.

ATV (1996): *Zahlen zur Abwasser- und Abfallwirtschaft*. ATV-Information, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 34 S.

ATV (1994): *Umgestaltung zweistufiger biologischer Kläranlagen zur Stickstoffelimination.* Arbeitsbericht, Korrespondenz Abwasser, Jg. 41, 1/94, S. 95-100

ATV (1993): *Arbeitsblatt 126, Grundsätze für die Abwasserbehandlung in Kläranlagen nach dem Belebungsverfahren mit gemeinsamer Schlammstabilisierung bei Anschlusswerten zwischen 500 und 5000 Einwohnerwerten.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 11 S.

ATV (1992): *Arbeitsblatt 202, Verfahren zur Elimination von Phosphor aus Abwasser.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 13 S.

ATV (1991 a): *Arbeitsblatt 131 (alt), Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5.000 Einwohnerwerten.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V., Hennef, 40 S.

ATV (1991 b): *Arbeitsblatt 122, Grundsätze für die Bemessung, Bau und Betrieb von kleinen Kläranlagen mit aerober biologischer Reinigungsstufe für Anschlusswerte zwischen 50 und 500 Einwohnerwerten*. Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 8 S.

ATV (1989 a): *Arbeitsblatt 201, Grundsätze für Bemessung, Bau und Betrieb von Abwasserteichen für kommunales Abwasser.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 9 S.

ATV (1989 b): *Arbeitsblatt 257, Grundsätze für die Bemessung von Abwasserteichen und zwischengeschalteten Tropf- und Tauchkörpern.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 6 S.

ATV (1989 c): *Arbeitsblatt 135, Grundsätze für die Bemessung von Tropfkörpern und Tauchkörpern mit Anschlusswerten über 500 Einwohnergleichwerten.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, 9 S.

ATV (1989 d): *Arbeitsblatt 124, Dienst- und Betriebsanweisung für das Personal von Kläranlagen.* Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef

Baier, M. (2000): *Biomüll als Substrat der Denitrifikation*. ISAH Hannover, persönliche Mitteilung

Baumann, P.; Krauth, Kh. (1993): *Einsatz von Reststoffen aus der Industrie zur Verbesserung der Stickstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen*. Wasser-Abwasserpraxis WAP, 1/93, S. 44-47

Bever, J.; Stein, A.; Teichmann, H. (1993): *Weitergehende Abwasserreinigung*. Oldenbourg Verlag, München Wien, 429 S.

Bischof, W. (1993): *Abwassertechnik*. Teubner, Stuttgart, 623 S. (früher Hosang/Bischof)

Bischoff, A. (1996): *Entwicklung eines nachgeschalteten adsorptiv biologischen Behandlungsverfahrens für Klarwasser mit dem Ziel der Perkolation – Hydraulische und verfahrenstechnische Aspekte*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, Lehrstuhl Abwassertechnik, unveröffentlicht, 91 S.

Böhnke, B. (1994): *Bemessung der Stickstoffelimination in der Abwasserreinigung - Ergebnisse eines Erfahrungsaustausches der Hochschulen*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 36, 9/89, S. 1046-1061

Boll, R. (1989): *Ein Beitrag zur erhöhten biologischen Phosphatelimination mit dem Belebungsverfahren.* Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Nr. 91, S.117-138

Boller, M.; Gujer, W. (1985): *Nitrifikation im nachgeschalteten Tropfkörper kombiniert mit Raumfiltration.* Schriftenreihe der EAWAG, Eidg. Technische Hochschule Zürich, 47 S.

Broda, E. (1977): *Two kinds of lithotrophs missing in nature*. Z. Allg. Mikrobiol. 17, S. 491-493

Brond, S.; Scherfig, J. (1994): *Dynamic Temperature-Changes in Nutrient Removal Plants.* Water Science and Technology, Band 30, 2/94, S. 205-208

Burde, M.; Rolf, F. (2001): *Zur Problematik weitergehender Anforderungen an die zentrale Abwasserreinigung in kleinen Gemeinden.* 14. Fachtagung – Norddeutsche Tagung für Abwasserwirtschaft und Gewässerschutz, TUHH, 19. –20. Nov. 2001, Lübeck-Travemünde

Burde, M.; Rolf, F.; Grabowski, F. (2001): *Innovative Low Cost Procedure for Nutrient Removal as an Integrated Element of a Decentralised Water Management Concept for Rural Areas*. Water Science and Technology, Vol. 44, S. 105-112

Buysch, H.P. (1991): *Besonderheiten und Möglichkeiten der weitergehenden Abwasserreinigung im ländlichen Raum.* Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 119, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, S. 485-497

BWB (2000): *Anfall an Wasserwerkskies im Wasserwerk Tegel.* Berliner Wasser Betriebe, persönliche Mitteilung

Christensen, M.H.; Harremoes, P. (1977): *Biological Denitrification in Water Treatment*. Progress in Water Technology, Vol. 8, S. 505-555.

Cooper, P.F.; Findlater, B.C. (1990): *Constructed Wetlands in Water Pollution Control.* Proceedings of the International Conference on the Use of Constructed Wetlands, Cambridge, Pergamon Press, Oxford, 606 S.

Dafner, G. (1988): *Leistungsfähigkeit eines mit Röhricht bestandenen Bodenfilters bei der weitergehenden Abwasserreinigung*. gwf - Wasser/Abwasser, Jg. 129, 8/88, S. 523-530

DIN (1991): *Abwasser Analysenverfahren*, Beuth Verlag, 536 S.

Dohmann, M.; Salzwedel, J. (1992): *Fachliche und rechtliche Begutachtung und daraus abgeleitete Neufassung des Standpunktes des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg zur Auslegung und Anwendung des § 34 WHG*. Gutachten, Institut für Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen, 165 S.

Donnert, D.; Eberle, H.; *Gruber*, P.; Metzger, H.; Sapadowski, H.-P. (1981): *Erfahrungen mit einer halbtechnischen Versuchsanlage zur Abtrennung von Phosphat aus Abwasser mit Aktivtonerde.* Z. Wasser- Abwasser- Forschung, Jg. 14, Nr. 5/6, S. 188-193

Donnert, D.; Eberle, H.; *Metzger*, H.; Endres, G.; Sapadowski, H.-P. (1979): *Untersuchung über die Rückgewinnung von Phosphaten aus Abwässern mittels Aluminiumoxid.* Vom Wasser, Jg. 52, S. 125-136

Drizo, A.; Frost, C.A.; Smith, K.A.; Grace, J. (1996): *Phosphorus Removal by Horizontal Reed Beds Using Shale as a Substrate.* Environmental Research Forum, Band 5-6, S. 351-354

Dudey, J.; Pecher, R. (1994): *ATV-Umfrage Abwassergebühren*. ATV-Dokumentation und Schriftenreihe aus Wissenschaft und Praxis, Band 34, GFA, Hennef, 136 S.

Eberle, S.H.; Donnert, D.; Sepandowski, H.P. (1980): *Abtrennung und Rückgewinnung von Phosphaten aus biologisch gereinigtem Abwasser mit Aktivtonerde*. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 42, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, S. 835-860

EWG (1975): *Richtlinie des Rates vom 16.06.1975 über die Qualitätsanforderungen an Oberflächenwasser für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedsstaaten.* (75/440/EWG), Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Nr. L 194/34 vom 25.7.75, S. 33-38

Felde, K.v.; Hansen, K.; Kunst, S. (1996): *Pflanzenkläranlagen in Niedersachsen – Bestandsaufnahme und Leistungsfähigkeit.* Korrespondenz Abwasser, Jg. 43, 8/96, S.1382-1392

Focht, D.D.; Verstraete, W. (1977): *Biochemical ecology of nitrification*. Adv. Microb. Ecol. 1, S. 135-214

Freund, E. (1986): *Stickstoffumsatz in belüfteten Abwasserteichen – Erfahrungen in Hessen.* Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft der Universität-GHS Kassel, 1. Kasseler Siedlungswasserwirtschaftliches Symposium, S. 327-338

Geller, G.; Netter, R.; Kleyn, K.; Lenz, A. (1992 a): *Bewachsene Bodenfilter zur Reinigung von Wässern – Ergebnisse und Empfehlungen aus einem 5jährigen BMFT-Forschungsvorhaben*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 39, 6/92, S. 886-899

Geller, G.; Kleyn, K.; Lenz, A.; Netter, R.; Rettinger, S.; Hegemann, W. (1992 b): *Bewachsene Bodenfilter zur Abwassereinigung*. Freunde der Landschaftsökologie Weihenstephan e.V., Freising, Heft 7

Geller, G.; Englmann, E.; Haber, W.; Kleyn, K.; Lens, A.; Netter, R. (1991): *Bewachsene Bodenfilter zur Reinigung von Wässern – ein von Abwasser beeinflusstes System aus Boden und Pflanzen*. Wasser und Boden, 8/91, S. 477-495

Gesell, M. (1999): *Phosphatelimination mittels Eisenspänen*. Studienarbeit, BTU Cottbus, unveröffentlicht 22 S.

Glasenapp, J. (1992): *Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit von Verfahrensvarianten zur Stickstoffelimination beim Belebtschlammverfahren*. Schriftenreihe WAR, Bd. 57, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, 307 S.

Goldstein, J.; Newbury, D.; Echlin, P.; Joy, D.; Romig, A.D.; Lyman, Ch.; Fiori, Ch.; Lifshin, E. (1992): *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York, 820 S.

Güldener, C. (1994): *Möglichkeiten der Phosphorelimination bei kleinen naturnahen Anlagen.* Abwasserbeseitigung im ländlichen Raum, Teil 2, 22. Übungskurs Siedlungswasserwirtschaft, TU Berlin, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, 8 S.

Haase, W. (1996): *Abwasserentsorgung in Brandenburg – Bilanz nach fünf Jahren.* Wasserwirtschaft Wassertechnik wwt, 1/96, S. 3-5

Hagendorf, U.; Hahn, J. (1994): *Untersuchungen zur umwelt- und seuchenhygienischen Bewertung naturnaher Abwasserbehandlungssysteme*. UBA Texte 60/94, Umweltbundesamt, Berlin, 91 S.

Hahn, H.H. (1987): *Wassertechnologie: Fällung, Flockung, Separation.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 304 S.

Hartmann, L. (1992): *Biologische Abwasserreinigung*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 258 S.

Hegemann, W. (1994): *Möglichkeiten der Phosphatelimination bei unbelüfteten Abwasserteichen*. Fachtagung: Forschung und Entwicklung auf dem Abwassersektor, Fachhochschule Neubrandenburg, 10 S.

Hegemann, W. (1992): *Abwasserfiltration, Bemerkungen zum neuen ATV-Arbeitsblatt*. Dokumentation und Schriftenreihe der ATV: "Abwasserfiltration", Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V., Hennef, S. 3-9

Hegemann, W. (1991): *Phosphor-Elimination - Alternative Verfahrenstechniken zur chemischen Fällung*. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 119, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, S. 459-483

Hegemann, W. (1989): *Leistungen der Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung*. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, TU München, Nr. 91, S. 25-39

Hegemann, W.; Wildmoser, A. (1986): *Sanierung einer Belebungsanlage durch den Einsatz von schwimmenden Aufwuchskörpern zur Biomasseanreicherung*. gwf - Wasser/Abwasser, Jg. 127, 9/86, S. 415-421

Hegemann, W. (1985): *Technische Möglichkeiten zur Erreichung der erforderlichen Grenz-phosphatgehalte im Ablauf von Kläranlagen.* Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 69, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, S. 725-749

Heine, A. (2000): *Kosten der zentralen und dezentralen Abwasserbehandlung im ländlichen Raum.* Finanzwirtschaft, Heft 10/2000, S. 227-233

Heine, A. (1970): *Technisch-ökonomische Untersuchungen zur 3. Reinigungsstufe.* Dissertation, TU-Dresden, Fakultät für Bau-, Wasser- und Forstwesen, 195 S.

Helmer, C.; Tromm, C.; Hippen, A.; Rosenwinkel, K.H.; Seyfried, C.F.; Kunst, S. (2000): *Single Stage Biological Removal by Nitritation and Anaerobic Ammonium Oxidation in Biofilm Systems*. First World Water Congress of the International Water Association (IWA), July 2000, Paris, Conference preprints, Book 6

Henze, M.; Harremoes, P.; Arvin, E.; Jansen, J. (1996): *Wastewater Treatment*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 383 S.

Hippen, A.; Helmer, C.; Kunst, S.; Rosenwinkel, K.H. und Seyfried, C.F. (2000): *Six Years of Practical Experiences with Aerobic/Anoxic Deammonification in Biofilm Systems*. First World Water Congress of the International Water Association (IWA), July 2000, Paris, Conference preprints, Book 3

HLfU (1985): *Nitrifikation in Abwasserteichen*. Abwasser-Report der Hessischen Landes-anstalt für Umwelt (HLfU), Wiesbaden, Nr. 3, 8 S.

Jardin, N.; Pöpel, H.J. (1996): *Influence of the Biological Phosphorus Removal on Waste Activated Sludge Production.* Water Quality International 1996, 18th. IAWQ Biennal International Conference, 23.-28. June 1996, Singapore, Conference Preprint, Book 1, S. 16-23

Kaesche, H. (1990): *Die Korrosion der Metalle*. Springer-Verlag, Berlin 197 S.

Kermer, K. (1990): *Physikalisch-chemische Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung und Wertstoffrückgewinnung*. Teil 2. Verlag für Bauwesen, Berlin, 2. Auflage 172 S.

Kirsch, W. (1968): *Korrosion im Boden*. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, S. 17 -51

Kittner, H.; Starke, W.; Wissel, D. (1988): *Wasserversorgung*. Verlag für Bauwesen Berlin, 6. Auflage 1988, 659 S.

Klotz, D. (1991): *Säulenanordnung zur Simulation von Sicker- und Grundwasserströmungen im Hinblick auf Schadstoffausbreitung*. Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung, Jg. 32, 01-11/91, 11 S.

Knowles, G.; Downing, A.L.; Barret, M.J. (1965): *Determination of Kinetic Constants of Nitrifying Bacteria in Mixed Culture with the Aid of an Electronic Computer*. Journal gen. Microbiol. 38, S. 263-278

Krauth, Kh.; Dorias, B. (1995): *Verfahrenstechnische Möglichkeiten der Denitrifikation in Tropfkörpern.* Schriftenreihe WAR Bd. 85, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 39-53

Kretschmar, R. (1990): *Abwasserbehandlung in der Wurzelraumentsorgungsanlage Zarpen*. Wasser und Boden, 5/90, S. 294-300

Lampert, W.; Sommer, U. (1993): *Limnoökologie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 439 S.

LAWA (1998): *Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnung.* Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Kulturbuchverlag, Berlin, 181 S.

Lessel, T.; Kopmann, T. (1991): *Erfahrungen mit getauchten Festbettreaktoren für die Nitrifikation.* Korrespondenz Abwasser, Jg. 38, 12/91, S. 1652-1665

Lo, S.-L.; Jeng, H.-T.; Lai, C.-H. (1997): *Characteristics and Adsorption Properties of Iron-coated Sand.* Water Sciences and Technology, Vol. 35, Nr. 7, S. 63-70

Löffler, H. (1994): *Praktische Erfahrungen mit Pflanzenkläranlagen*. Fachtagung: Forschung und Entwicklung auf dem Abwassersektor, 09. Sept. 1994, Fachhochschule Neubrandenburg, Vortrag

Löffler, H.; Pietsch, W. (1991): *Phythofilt – Vorstellung einer leistungsfähigen Pflanzen-kläranlage für kleine Gemeinden*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 38, 3/91, S. 376-383

Loll, U. (1990): *Leistungsvergleich zwischen Teich- und Wurzelraumentsorgungsanlagen am Beispiel der Pilotanlage Modautal-Brandau*. Schriftenreihe WAR, Bd. 48, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 91-102

Lorch, H.-J.; Ottow, J.C.G.; Gerhards, K.-H. (1992): *Nitrifikation und Denitrifikation in belüfteten Abwasserteichen mit zwischengeschalteter technischer Stufe*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 39, 1/92, S. 64-70

Lorch, H.-J.; Lorenz, S.; Ottow, J.C.G. (1990): *Populationsdichten verschiedener Bakterien-gruppen in einer belüfteten Abwasserteichanlage*. Forum Städte-Hygiene, 3/90, S. 133-137

LUA (1997): Informationsgespräch mit den zuständigen Sachbearbeitern des LUA Cottbus zur Genehmigungspraxis für kleine Kläranlagen, beim Fehlen von geeigneten Vorflutern. LUA Cottbus, eigene Notizen

Luckner, L.; Lützner, K.; Müller, V. (1998): *Theoretische Grundlagen zur Bemessung von Pflanzenkläranlagen*. Naturnahe und technische Klein- und Kleine Kläranlagen im Vergleich, Dresdner Berichte, Band 12, Schriftenreihe des ISI, TU Dresden, S. 19-46

LWG (2000): *Anfall an Wasserwerkskies im Wasserwerk 1*. Lausitzer Wasser Gesellschaft, persönliche Mitteilung

Meier, W. (1990): *Vermehrte biologische Phosphatelimination beim einstufigen Belebungsverfahren*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 108, Oldenbourg Verlag, München, 180 S.

Mitsdörffer, R.; Gerhart, U. (1992): *Nachgeschaltete Methanol-Denitrifikation im Sandfilter*. gwf - Wasser/Abwasser, Jg. 133, 9/92, S. 429-434

MLUR (2001): *Verwaltungsvorschrift des Ministeriums für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung zur Einleitung gereinigter Abwässer in das Grundwasser vom 29. Januar 2001*. Amtsblatt für Brandenburg, Nr. 9, vom 28. Februar 2001, S. 193-194

Mosebach, K.-H. (1975): *Phosphatrücklösung bei der Ausfaulung von Simultanschlämmen*. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Band 11, E. Schmitt Verlag, Bielefeld, 259 S.

Mudrack, K.; Kunst, S. (1991): *Biologie der Abwasserreinigung*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 194 S.

Mulder, J.W.; van Kempen, R. (1997): *N-removal by SHARON*. Water Quality International IAWQ, March/April 1997, S. 30-31

Müller, N. (1995): *Einfluss der chemisch-physikalischen P-Elimination auf die Schlammbehandlung – P-Rücklösung und Entwässerungseigenschaften*. Schriftenreihe WAR Bd. 84, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 31-44

Müller, V. (1998): *Einflussfaktoren für Bemessung und Betrieb von Pflanzenkläranlagen.* Naturnahe und technische Klein- und Kleine Kläranlagen im Vergleich, Dresdner Berichte, Band 12, Schriftenreihe des ISI, TU Dresden, S. 73-100

Müller, W.-R.; Sperandio, A.; Erne, M. (1985): *Denitrifikation mit biologisch abbaubaren Trägermaterialien in der weitergehenden Abwasserreinigung*. Landwirtschaftliche Forschung, Jg. 38, 1-2/85, S. 132-138

MUNR (1993): *Verwaltungsvorschrift des Ministeriums für Umwelt, Naturschutz und Raumordnung (MUNR) zur Anwendung des § 34 Wasserhaushaltsgesetz (WHG) bei Einleitung weitergehend gereinigter Abwässer in das Grundwasser.* MUNR 02.03.1993, Amtsblatt für Brandenburg, Nr. 32 vom 16. April 1993, S. 602-603

Nowak, J.; Platzer, Chr.; Naciri-Göttlich, A. (1993): *Aspekte der Abwasserentsorgung im ländlichen Raum von Brandenburg und Mecklenburg-Vorpommern.* Korrespondenz Abwasser, Jg. 40, 11/93, S. 1750-1760

Nusch, E.A. (1999): *Bewertung diffuser und punktueller Einträge von Stoffen in Gewässer im ländlichen Raum*. ATV-Fortbildungskurs I/6, Abwassertechnische Vereinigung e.V. Hennef, S. 17-1 bis 17-21

Pinnenkamp, J.; Opitz, M. (1992): *Restnitrifikation nach weitergehender Abwasserreinigung*. Dokumentation und Schriftenreihe der ATV: "Abwasserfiltration", Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V., Hennef, S. 323-344

Pinnenkamp, J.; Opitz, M. (1991): *Restnitrifikation nach weitergehender Abwasserreinigung*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 38, 2/91, S. 247-254

Platzer, Chr. (1998): *Entwicklung eines Bemessungsansatzes zur Stickstoffelimination in Pflanzenkläranlagen*. Dissertation, TU Berlin, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft, Band 6, 131 S.

Platzer, Chr. (1994): *Pflanzenkläranlagen*. Abwasserbeseitigung im ländlichen Raum, Teil 2, 22. Übungskurs Siedlungswasserwirtschaft, TU Berlin, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, 19 S.

Pöpel, H.J.; Börner, T. (1991): *Wurzelraum-Modellanlage Hofgeismar-Beberbeck*. Schriftenreihe WAR, Bd. 52, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, 197 S.

Reese, M.; Griessbach, A. (1996): *Entwicklung eines nachgeschalteten adsorptiv biologischen Behandlungsverfahrens für Klarwasser (Kläranlagenablauf) mit dem Ziel der Perkolation. -Untersuchung und Optimierung der Kohlenstoff-, Phosphor- und Stickstoffelimination.* Diplomarbeit BTU Cottbus, Lehrstuhl Abwassertechnik, unveröffentlicht, 132 S.

Rehbein, V. (1998): *Nitrifikationsleistung belüfteter Biofilter zur kommunalen Abwasserreinigung.* Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Nr. 147, Technische Universität München, 171 S.

Reimer, L. (1985): *Scanning Electron Microscopy*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 446 S.

Renner, H. (1992): *Weitergehende Reinigung bei Kleinkläranlagen*. Österreichische Wasserwirtschaft, Jg. 44, Heft 7/8 1992, S. 183-190

Rheinheimer, G.; Hegemann, W.; Raff, J.; Sekoulov, I. (1988): *Stickstoffkreislauf im Wasser*. Oldenbourg, München, 390 S.

Riedl, J. (1999): *Abwasserentsorgungskonzepte im ländlichen Raum.* ATV-Fortbildungskurs I/6, Abwassertechnische Vereinigung e.V. Hennef, S. 2-1 bis 2-21

Rieker, Chr. (1990): *Über die mikrobiologische Trinkwasserdenitrifikation in Festbettreaktoren mit natürlicher Besiedlung auf Poly-β-hydroxybutyrat, Weich-Polyvinylchlorid und Polyethylen mit Stärke.* Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 111, Oldenbourg Verlag, München, 218 S.

Ritscher, D. (1998): *Möglichkeiten der Phosphatelimination mit eisenhaltigen Feststoffen in kleinen Kläranlagen*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, Lehrstuhl Abwassertechnik unveröffentlicht, 158 S.

Roennefahrt, Kd. und 10 weitere Autoren (1992): *Nitratentfernung aus dem Trinkwasser*. Kontakt & Studium, Band 399, Expert Verlag, Ehingen bei Böblingen, 128 S.

Rolf, F.; Schneider, D. (2000): *Phosphate Elimination with Iron Filings and Gravel from Groundwater Iron Extraction*. First World Water Congress of the International Water Association, 7/2000, Paris, L 068

Rolf, F.; Grabowski, F.; Burde, M. (1998): *Low Cost Procedures for Nutrient Removal in Small Rural Wastewater Treatment plants*. Water Science and Technology, Band 38, 3/98, S. 179-185

Rolf, F.; Burde, M.; Koch, R. (1997): *Entwicklung eines nachgeschalteten Reinigungsverfahrens für ländliche Kläranlagen mit dem Ziel der Versickerung des Ablaufs.* Kurzfassungen von ausgewählten Beiträgen der 18. IAWQ-Konferenz 1996 in Singapur, Mitteilungen der Oswald-Schulze-Stiftung, Heft 21, S.339

Rolf, F.; Burde, M.; Koch, R. (1996): *Development of a final purification procedure for rural sewage treatment plants with the aim of percolating the effluent*. Water Quality International, 18. IAWQ-Conference, 6/1996, Singapore, Conference Preprints, Book 7, S. 122

Rolf, F. (1991): *Vorgeschaltete Denitrifikation als Möglichkeit zur Stickstoffelimination bei nitrifizierenden Tropfkörperanlagen*. Diplomarbeit, TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft, unveröffentlicht, 75 S.

Rüdiger, A.; Sekoulov, I. (1991): *Untersuchungen zur Denitrifikationsleistung konventioneller lavagefüllter Tropfkörper*. Abwassertechnik, 5/1991, S. 24-30

Rustige, H. (1999): *Praxisbeispiele mit naturnahen und technischen Anlagenkombinationen, Verfahren zur Phosphorelimination in "Pflanzenkläranlagen" erstmals unter Praxisbedingungen in der Pilotanlage Wiedersberg*. Verbundprojekt: Bewachsene Bodenfilter, Informationsveranstaltung zur Einweihung der Anlage Wiedersberg, AKUT Ingenieurkollektiv, Berlin

Ryden, J.C.; McLaughlin, J.R.; Syers, J.K. (1977): *Mechanisms of Phosphate Sorption by Soils and Hydrous Ferric Oxide Gel.* The Journal of Soil Science, Vol 28, Clarendon Press, Oxford, S. 72-92

Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke Verlag, Stuttgart, 13. Auflage, 475 S.

Sigg, L.; Stumm, W. (1991): *Aquatische Chemie*. Teubner-Verlag, Stuttgart, 388 S.

Schlegel (1985): *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage, 517 S.

Schleypen, P. (1987): *Stickstoffumsatz in Abwasserteichen*. Schriftenreihe WAR, Bd. 31, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 181-201

Schleypen, P. (1986): *Untersuchungen an Abwasserteichen mit Tropfkörpern und Tauchkörpern.* Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen Nr. 69, Technische Universität München, S. 271

Schmider, F.; Ottow, J.C.G. (1985): *Bewuchs von Mikroorganismen und Denitrifikanten auf Kunststoff-Granulaten in Versuchsreaktoren zur Optimierung der Denitrifikation*. Landwirtschaftliche Forschung, Jg. 38, 1-2/85, S. 155-165

Schneider, D. (1999): *Optimierung des Betriebs eines Filterreaktors zur Phosphatelimination mit eisenhaltigen Feststoffen*. Diplomarbeit, BTU Cottbus, Lehrstuhl Abwassertechnik, unveröffentlicht, 154 S.

Schönberger, R. (1989): *Optimierungsmöglichkeiten bei der biologischen Phosphatelimination*. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, TU München, Nr. 91, S. 141-172

Schuchardt, L. (2000): *Optierung der Subterra-Kläranlage bezüglich der Stickstoffablaufwerte bei Abwässern mit erhöhten Ammoniumkonzentrationen.* Diplomarbeit, BTU Cottbus, Lehrstuhl Abwassertechnik, unveröffentlicht, 83 S.

Schulz-Hock, R. (1991): *Denitrifikation unter Einsatz von pflanzlichen Abfallstoffen – DENIPLANT*. BMFT Förderkennzeichen 02 WT 8714/3, Berichte aus der ökologischen Forschung, Band 5/91, Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, S. 17-38

Schulz-Hock, R.; Hajirezaei, M.R. (1990): *Straw Polysaccharides as Substrates for Mixed Populations of Denitrifying Microorganisms.* Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, Jg. 60, S. 345-350

Schütte, H.; Fehr, G. (1992): *Neue Erkenntnisse zum Bau und Betrieb von Pflanzenkläranlagen*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 39, 6/92, S. 872-879

Schwentner, G.; Dorias,B.; Schüle, G. (1991): *Denitrifikation in Tropfkörpern – Erste Ergebnisse großtechnischer Untersuchungen* -. Korrespondenz Abwasser, Jg. 38, 7/91, S. 940-943

Schwoerbel, J. (1993): *Einführung in die Limnologie*. UTB Band 31, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 387 S.

Shen, W. (1994): *Nitrifikation mit Festbettkörpern in einstufigen Belebungsbecken.* Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft, Nr. 29, Ruhr-Universität Bochum, 209 S.

Siegerist, H.; Vogt, D.; Wild, D. (1995): *Erzeugung von organischen Substraten durch Frischschlammversäuerung auf Abwasserbehandlungsanlagen.* Schriftenreihe WAR Bd. 85, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 107-124

Soeder, C.J.; Stengel, E.; Obermann, P.; Plum, G. (1986): *Aufbereitung von nitrathaltigem Grundwasser mit Hilfe denitrifizierender Wasserpflanzen-Boden-Filter und nachgeschalteter Grundwasserpassage*. DVGW-Schriftenreihe Wasser 106, S. 131-140

Sonnenburg, R. (1991): *Verfahrensentwicklung zur Nitrifikation und Denitrifikation an einer belüfteten Abwasserteichanlage*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 38, 10/91, S. 1380-1386

Spies, P.; Muskat, J. (1986): *Erfahrungen mit belüfteten Abwasserteichen*. Korrespondenz Abwasser, Jg. 33, 2/86, S. 142-146

StaBuA (1998): *Öffentliche Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung 1995*. Reihe 2.1, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, S. 27-39

Stengel, E. (1986): *Perspektiven der Nitratelimination in künstlichen Feuchtbiotopen*. Grundlagen und Praxis naturnaher Klärverfahren, Hrsg. Gemeinde Liebenburg und R. Kickuth, Verlagsgruppe Witzenhausen, S. 49-66

Stübner, E. (1993): *Untersuchungen zur Denitrifikation mit Belebtschlamm als H-Donator*. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 162 S.

Such, W. (1986): *Behandlung und Beseitigung von Wasserwerksschlämmen - Die derzeitige Situation in der Bundesrepublik Deutschland.* DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 50, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., Eschborn, S. 3-22

Sutton, P.M.; Murphy, K.L.; Jank, B.E. (1978): *Design Considerations for Integrated Nutrient Removal Systems*. Progress Water Technology 10, S. 469-478

Thole, S.; Martin, S.; Jekel, M. (1994): *Verwertung von eisenhaltigen Wasserwerksschlämmen zur Phosphatelimination.* Korrespondenz Abwasser, Jg. 41, 11/94, S. 2024-2028

Thole, S.; Jekel, M. (1994): *Charakterisierung eisenhaltiger Wasserwerksschlämme hinsichtlich ihres Phosphatbindevermögens*. gwf – Wasser/Abwasser, Band 135, S. 319-324

Thole, S. (1993): *Verwertung von eisenhaltigen Wasserwerksschlämmen zur Phosphatelimination aus kommunalem Abwasser*. Dissertation TU Berlin, VDI-Forschungsbericht, Reihe 15, VDI-Verlag, Düsseldorf, Nr. 117, 116 S.

Thole, S.; Borho, M.; Voswinckel, G.; Jekel, M. (1992): *Einfluss der Wassermatrix auf die Adsorption von Phosphat an Eisenoxidhydratschlämmen.* Vom Wasser, Jg. 79, S. 313-321

Torge, B. (1999): *Rechtlicher Rahmen für die Abwasserentsorgung im ländlichen Raum vor dem Hintergrund der EU-Rahmenrichtlinie.* ATV-Fortbildungskurs I/6, Abwassertechnische Vereinigung e.V. Hennef, S. 1-1 bis 1-17

Tschuim, M.; Boller, M.; Gujer, W.; Eugster, J.; Mader, S.; Stengel, C. (1994): *Tertiary Nitrification in Aerated Pilot Biofilters.* Water Science and Technology, Band 29, 10-11/94, S. 53-60

UBA (1999): *Nährstoffbilanzierung der Flussgebiete Deutschlands.* UBA-Texte 75/99

US EPA (1975): *Process Design Manuel for Nitrogen Control.* United States Environmental Protection Agency, 10/1975

UWB (2001): *Niederschrift zur Beratung vom 17.01.2001 in Calau bei der UWB zur Situation Kläranlage Zinnitz.* Schreiben des Umweltamtes des Landkreises Oberspreeewald-Lausitz (UWG), Calau, vom 22.01.2001, 2 S.

VCI (1988): *Adsorptive Abwasserreinigung*. Verfahrensberichte zur Abwasserreinigung, Arbeitskreis Abwasserreinigung beim Verband der Chemischen Industrie e.V., Eigenverlag, 19 S.

Volokita, M.; Abeliovich, A.; Soares, M. (1996): *Denitrification of Groundwater using Cotton as Energy Source.* Water Quality International 1996, 18th. IAWQ Biennial International Conference, 23.-28. June 1996, Singapore, Conference Preprint, Book 1, S. 306-312

Wedi, D. (1995): *P-Rücklösung und P-Rückbelastung auf großtechnischen Bio-P Anlagen in Deutschland.* Schriftenreihe WAR Bd. 84, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 155-170

Wegner, M.; Wichtmann, W.; Widmoser, P. (1989): *Über die Eignung verbrauchten Quarzsandes aus Filtern der Grundwasserenteisenung zur Phosphatelimination.* gwf - Wasser/Abwasser, Jg. 130, Nr. 11, S. 583-587

Weiß, P.; Bernhardt, H.; Werner, W. (1992 a): *Der Einsatz von Latosol und Ferrihydrit zur Phosphateliminierung in einfach aufgebauten Filtern.* Z. Wasser- Abwasser-Forschung, Jg. 25, S. 101-111

Weiß, P.; Bernhardt, H.; Werner, W. (1992 b): *Die Entwicklung eines Eisenhydroxyd-Reaktors zur Phosphatelimination*. gwf – Wasser/Abwasser, Jg. 133, 9/1992, S. 458-462

Werner, T. (1998): *Beitrag zur Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen mit Kaskadendenitrifikation*. Dissertation, TU Berlin, Schriftenreihe des Fachgebietes Siedlungswasserwirtschaft, Band 9, 135 S.

WHG (1998): *Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts, Wasserhaushaltsgesetz (WHG)* i.d.F.v. 12.11.1996. Bundesgesetzblatt I, Nr. 58 vom 18.11.1996, S. 1695, mit Änderungen vom 25.8.1998, Bundesgesetzblatt I, Nr. 57 vom 28.08.1998, S. 2455

Wichmann, K. (1988): *Entsorgung von Wasserwerksschlämmen*. Neue DELIWA-Z., Nr. 39, S. 122-127 (Zitiert nach Thole et al., 1994)

Wild, D.; Kisliakova, A.; Siegerist, H. (1995): *Die Ausfaulung von Schlämmen aus der erhöhten biologischen P-Elimination: Ziele und gegenwärtiger Stand der Forschung an der EAWAG*. Schriftenreihe WAR Bd. 84, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 45-59

Wilderer, P.A.; Böhm, B.; Eichinger, J. (1995): *Nachgeschaltete Denitrifikation in Filtern mit Zugabe von Methanol*. Schriftenreihe WAR Bd. 85, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 55-70

Witt, P.Ch.; Hahn, H.H. (1995): *P-Rücklösung und P-Rückbelastung bei der Schlammbehandlung – Ein Verfahrensvergleich zwischen Bio-P und Chem-P*. Schriftenreihe WAR Bd. 84, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt, S. 131-154

Wolf, P. (1984): *Nitrifikation und Denitrifikation in Abwasserteichen – Erfahrungen aus Bayern*. Wasser und Boden 11/84, S. 543-544

Wurmthaler, J. (1995): *Biologische Nitratelimination mit einem Festsubstrat bei der Trinkwasseraufbereitung*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Bd. 132 Oldenbourg Verlag, München, 237 S.

Wurstinger, F. (1990): *Erfahrungen an der Wurzelraumanlage Obersülzen*. Schriftenreihe WAR, Bd. 48, Hrsg. Verein zur Förderung des Instituts für Wasserversorgung, Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TH Darmstadt e.V., Eigenverlag, Darmstadt

Ziechmann, W.; Müller-Wegener, U. (1990): *Bodenchemie*. BI-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich, 326 S.

Anhang

Daten zu den Abbildungen

Abbildung	**3.2**	**3.6**	**3.14**	**3.15**	**3.20**	**3.23**	**3.26**	**3.27**	**3.28**	**3.29**
Anhang	**1**	**2**	**3**	**3**	**4**	**5**	**6**	**6**	**6**	**7**

Abbildung	**4.4**	**4.9**	**4.10**	**4.11**	**4.12**	**4.14**	**4.15**	**4.16**	**4.17**	**4.19**	**4.20**	**4.23**	**4.25**
Anhang	**8**	**9**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**

Abkürzungen

Ab = Ablauf, Zu = Zulauf, Zirk. = Zirkulation, Verd.= Verdünnungswasser

RF = Rieselfilter, SR = Strohreaktor, KF = Kiesfilter (jeweils Ablauf)

n.n. = Wert unter der Nachweisgrenze

Nachweisgrenzen der verwendeten Analyseverfahren

NO_3-N 0,5 mg/l (Ionenchromatographie)

NO_3-N 0,1 mg/l (DIN) (nur Anhang 3)

NO_2-N 0,4 mg/l (Ionenchromatographie)

NH_4-N 0,5 mg/l (Reagenzientest)

P_{ges} 0,08 mg/l (DIN)

ortho-P 0,08 mg/l (DIN)

Anhang 1 Abnahme der Ammoniumkonzentration nach NH_4-N-Mangelphasen

Daten zu Abbildung 3.2

Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
Keine Mangelphase	**h**	**mg/l**
	0,0	19,9
	3,25	17,9
	5,25	16,7
	16,5	11,55
	21,25	9,45
	27,75	6,85
Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
1 Woche	**h**	**mg/l**
	0,0	19,70
	13,5	18,20
	38,25	12,10
	49,5	9,60
	61,75	6,95
	70,0	4,24
Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
2 Wochen	**h**	**mg/l**
	0,0	18,95
	12,25	18,20
	22,75	15,30
	47,5	12,35
	58,0	10,62
	77,0	7,47
Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
3 Wochen	**h**	**mg/l**
	0,0	18,75
	17,0	19,15
	28,25	14,70
	41,25	13,85
	66,50	10,90
	75,0	11,45
	88,35	8,70
	93,25	8,05

Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
6 Wochen	**h**	**mg/l**
	0,0	20,6
	21,5	19,15
	31,0	15,25
	45,75	15,4
	48,75	15,7
	74,5	13,8
	94,0	12,45
	99,0	12,3
Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
7 Wochen mit NH_4Acetat	**h**	**mg/l**
	0,0	20,2
	5,75	20,1
	22,0	14,8
	50,5	15,2
	68,0	14,3
	74,0	14,35
Dauer der Mangelphase	**Versuchsdauer**	**NH_4-N Konzentration**
7 Wochen mit NH_4Cl	**h**	**mg/l**
	0,0	19,7
	5,75	19,1
	22,0	18,8
	50,5	17,85
	68,0	17,5
	74,0	17,3
	94,25	15,75
	168,25	4,9
	187,0	0,96

Anhang 2 NH_4-N-Zu- und Ablaufkonzentrationen der Restnitrifikationsstufe

Daten zu Abbildung 3.6

Datum	NH_4-N Zulauf	NH_4-N Ablauf	Bemerkung	Datum	NH_4-N Zulauf	NH_4-N Ablauf	Bemerkung
	mg/l	mg/l			mg/l	mg/l	
18.11.99	0,5	0,5		22.07.99	0,5	0,5	
12.11.99	0,5	0,5		19.07.99	0,5	0,5	
10.11.99	0,5	0,5		16.07.99	0,8	0,8	
08.11.99	0,5	0,5		15.07.99	4,7	3,1	
04.11.99	0,5	0,5		14.07.99	15,5	3,9	
02.11.99	0,5	0,5		12.07.99	38,0	7,7	
22.10.99	0,5	0,5		05.07.99	19,0	7,7	
19.10.99	0,5	0,5		25.06.99	20,0	7,7	
15.10.99	0,5	0,5		21.06.99	23,0	7,7	
11.10.99	0,5	0,5		15.06.99	15,0	3,9	
08.10.99	0,5	0,5		10.06.99	19,0	6,2	
05.10.99	0,5	0,5		07.06.99	31,0	11,0	Stromausfall
04.10.99	2,3	0,8		04.06.99	45,0	16,0	1 Woche
29.09.99	7,8	7,8		31.05.99	2,3	0,8	
27.09.99	53,0	24,0	Stromausfall	20.05.99	2,3	0,8	
24.09.99	8,0	1,7	2 Tage	19.05.99	2,3	0,8	
22.09.99	0,5	0,5		17.05.99	2,3	0,8	
20.09.99	0,5	0,5		12.05.99	2,3	0,8	
14.09.99	0,5	0,5		10.05.99	2,3	0,8	
13.09.99	0,5	0,5		07.05.99	2,3	0,8	
08.09.99	0,5	0,5		03.05.99	2,3	0,8	
06.09.99	0,5	0,5		27.04.99	4,6	0,8	
31.08.99	0,5	0,5		26.04.99	4,6	0,8	
27.08.99	0,5	0,5		16.04.99	11,0	4,0	
25.08.99	0,5	0,5		13.04.99	9,0	7,0	
23.08.99	0,5	0,5		10.04.99	12,0	4,0	
20.08.99	0,5	0,5		06.04.99	12,0	4,0	
18.08.99	0,5	0,5		01.04.99	11,0	6,0	
16.08.99	0,5	0,5		29.03.99	23,0	9,0	
13.08.99	0,5	0,5		25.03.99	16,0	4,0	
11.08.99	0,5	0,5		22.03.99	11,0	6,0	
09.08.99	0,5	0,5		15.03.99	11,0	6,0	
05.08.99	2,7	0,5		12.03.99	8,0	1,0	
03.08.99	0,4	0,5		10.03.99	11,0	1,5	
02.08.99	0,5	0,5		21.02.99	11,0	6,0	
29.07.99	0,4	0,5		13.02.99	16,0	8,0	
26.07.99	0,5	0,5		11.02.99	16,0	8,0	

Datum	NH_4-N Zulauf	NH_4-N Ablauf	Bemerkung	Datum	NH_4-N Zulauf	NH_4-N Ablauf	Bemerkung
	mg/l	mg/l			mg/l	mg/l	
29.01.99	16,0	8,0		24.09.98	80,0	39,0	-
26.01.99	20,0	8,0		15.09.98	60,0	7,0	-
19.01.99	23,0	8,0		14.09.98	65,0	6,0	-
12.01.99	23,0	8,0		04.09.98	65,0	8,0	-
09.01.99	11,0	8,0		01.09.98	70,0	8,0	-
05.01.99	11,0	8,0		28.08.98	82,8	31,2	-
04.01.99	11,0	8,0		19.08.98	98,6	33,6	-
23.12.98	11,0	8,0		18.08.98	50,0.	30,0	-
21.12.98	11,0	8,0		17.08.98	50,0	20,0	-
14.12.98	11,0	8,0		14.08.98	51,0	23,0	-
10.12.98	11,0	6,2		13.08.98	57,0	30,0	-
30.11.98	8,0	2,0		12.08.98	53,0	27,0	-
27.11.98	8,0	1,0		11.08.98	54,0	24,0	-
23.11.98	8,0	0,4		10.08.98	61,0	23,0	-
20.11.98	3,9	0,4	Behebung der	07.08.98	56,0	25,0	-
17.11.98	5,0	2,0	mangelhaften	06.08.98	58,0	30,0	-
12.11.98	28,0	6,2	Nitrifikation	05.08.98	60,0	8,0	-
09.11.98	55,0	7,0	in der	04.08.98	60,0	23,0	-
06.11.98	60,0	16,0	Kläranlage	23.07.98	65,0	8,0	-
26.10.98	77,0	7,0	-	13.07.98	68,0	21,0	-
22.10.98	77,0	12,0	-	05.07.98	71,0	30,0	-
19.10.98	77,0	16,0	-	26.06.98	63,0	24,0	-
14.10.98	77,0	23,0	-	17.06.98	68,0	43,0	-
10.10.98	77,0	39,0	-	05.06.98	70,0	60,0	-
08.10.98	77,0	39,0	-	04.06.98	80,0	60,0	Mangelhafte
05.10.98	77,0	30,0	-	02.06.98	70,0	31,0	Nitrifikation
02.10.98	77,0	20,0	-	28.05.98	70,0	46,0	in der
01.10.98	70,0	7,0	-	27.05.98	70,0	46,0	Kläranlage (-)
30.09.98	75,0	17,0	-				

Anhang 3 Nitrifikation und Denitrifikation in einer mit Lavasteinen (0,5 m) und Rindenmulch (1,5 m) gefüllten Säule bei einer Einstauhöhe von 1,0 m

Daten zu den Abbildungen 3.14 und 3.15

Säule 4	Ammonium-N			Nitrat-N		
Datum	Zulauf	Einstau	Ablauf	Zulauf	Einstau	Ablauf
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
30.04.96	54,64	0,50	3,94	1,92	10,92	5,23
26.04.96	61,37	6,93	4,74	0,55	19,94	0,10
23.04.96	45,55	3,82	17,52	4,91	20,53	5,24
19.04.96	57,17	7,04	17,52	1,08	29,24	11,06
16.04.96	62,69	28,22	2,61	2,12	27,82	9,47
12.04.96	38,23	0,50	7,50	0,93	26,75	7,17
09.04.96	70,81	0,50	14,07	4,42	35,35	2,85
04.04.96	69,37	7,56	25,17	1,31	41,00	7,95
02.04.96	70,58	13,66	14,12	3,91	18,52	3,82
29.03.96	78,00	43,42	31,73	2,79	14,76	1,60
26.03.96	59,47	38,06	21,66	0,67	0,32	1,28
22.03.96	62,69	23,56	31,91	0,11	8,11	0,52
19.03.96	28,22	25,69	23,39	0,4	12,60	0,5
15.03.96	66,03	38,64	32,31	2,12	16,12	2,36
08.03.96	62,18	35,42	40,08	0,53	9,79	0,94
27.02.96	59,13	54,41	42,15	1,82	2,95	2,47
23.02.96	59,13	39,67	41,17	1,82	1,74	0,91
20.02.96	59,13	32,88	38,93	1,82	0,48	2,29
16.02.96	59,13	29,89	52,05	1,82	0,11	0,10

Anhang 4 Nitrat-N-Zehrung beim Abbau von Stroh

Daten zu Abbildung 3.20

		Stroh-Einwaage der Ansätze			
Zeit	**Verd. Wasser**	**0,6 g**	**1,0 g**	**1,3 g Ansatz 1**	**1,3 g Ansatz 2**
d	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
0	n.n.	0,0	0,0	0,0	0,0
3	0,8	15,1	7,8	20,5	6,0
5	-1,4	10,9	14,2	34,1	11,4
7	2,8	13,5	22,0	41,4	24,3
10	2,8	22,0	33,5	55,6	55,5
11	2,0	24,6	36,8	71,6	53,6
14	0,4	40,5	83,2	106,7	72,7
17	4,8	34,1	105,8	108,3	100,0
19	2,2	45,6	112,5	126,9	112,6
21	0,5	53,7	125,1	152,2	132,4
24	0,5	51,9	145,2	166,7	144,8
26	3,6	54,3	151,2	196,0	190,7
31	2,2	100,5	149,9	266,7	217,8
33	2,2	100,6	151,3	242,1	248,0
35	6,6	107,9	157,9	251,7	233,6
39	5,3	111,5	168,2	261,4	249,2
40	5,3	107,6	167,9	257,7	264,1
42	7,5	110,9	179,6	269,0	264,7
45	9,7	113,3	186,1	279,2	274,3
47	5,0	111,1	190,9	283,9	280,3
49	0,8	115,2	195,2	291,5	288,3
52	2,3	114,7	198,0	301,0	299,1
54	0,1	113,6	216,8	322,1	318,4
56	0,1	112,5	199,1	312,2	309,2
59	0,6	127,9	203,8	318,7	335,6
61	3,3	112,9	208,8	328,0	321,5
63	1,5	113,4	205,7	332,1	324,9
66	-4,5	118,2	207,7	337,1	335,2
69	-2,5	123,0	215,5	341,1	336,6
74	-3,6	126,2	225,0	357,4	345,9
76	-1,8	127,2	226,6	356,8	351,0
80	n.n.	126,1	227,6	363,6	355,3
82	0,8	133,4	225,4	367,5	358,7
84	3,3	128,6	226,3	371,1	366,4
87	5,0	129,2	227,1	373,5	369,1
89	5,3	137,9	229,3	375,7	372,6
91	2,0	137,2	232,7	377,9	374,5
94	1,7	136,4	232,6	380,9	376,5

		Stroh-Einwaage der Ansätze			
Zeit	**Verd. Wasser**	**0,6 g**	**1,0 g**	**1,3 g Ansatz 1**	**1,3 g Ansatz 2**
d	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
96	1,7	137,8	235,9	383,5	377,3
101	3,3	139,3	240,7	388,8	383,3
103	7,7	142,2	240,2	390,4	382,0
108	5,3	145,1	243,9	396,6	389,1
110	8,1	146,1	247,9	398,9	391,2
115	10,9	147,0	252,9	412,6	395,9
117	11,8	148,3	246,7	413,0	398,9
122	12,7	149,6	257,4	417,3	403,7
124	9,4	152,1	258,2	417,6	403,5
129	6,1	154,7	259,2	422,4	407,6
131	7,9	155,4	259,9	424,3	409,5
133	7,9	156,1	260,9	424,8	410,5
136	-	-	266,3	430,6	415,2
138	-	-	271,8	431,0	415,4
140	-	-	265,1	429,0	415,9
143	-	-	255,9	429,1	415,2
145	-	-	256,1	430,2	416,3
150	-	-	253,8	433,0	424,4
157	-	-	254,0	436,8	414,2
159	-	-	252,5	432,8	415,4
164	-	-	253,8	436,8	417,3
166	-	-	255,0	427,1	418,1
171	-	-	252,8	426,9	417,0
180	-	-	252,7	428,7	418,4
192	-	-	254,3	429,9	425,0
208	-	-	259,7	432,5	427,9

Anhang 5 Zu- und Ablaufkonzentrationen der nachgeschalteten Denitrifikation, erste Versuchsphase

Daten zur Abbildung 3.23

Datum	**Temperatur**			**Durchfluss**			**Sauerstoffgehalt**			**NH_4-N**		**NO_3-N**		
Uhrzeit	**Zu**	**RF**	**Luft**	**Zu**	**Zirk.**	**KF**	**Zu**	**RF**	**KF**	**Zu**	**RF**	**Zu**	**RF**	**KF**
	°C	**°C**	**°C**	**l/h**	**l/h**	**l/h**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
6. Nov 98 15:00	-	9	7	300	400	35	n.n.	1,0	n.n.	60	16	n.n.	67	11
22. Okt 98 23:00	-	13	10	100	400	60	n.n.	1,0	n.n.	77	12	n.n.	63	24
19. Okt 98 09:30	-	11	0	150	600	35	n.n.	0,8	n.n.	77	16	n.n.	57	12
14. Okt 98 16:15	-	13	15	200	550	50	n.n.	0,7	n.n.	77	23	n.n.	57	11
10. Okt 98 09:00	-	14	11	400	550	50	n.n.	0,4	n.n.	77	39	n.n.	57	17
8. Okt 98 15:00	-	13	12	250	550	50	n.n.	0,6	n.n.	77	39	n.n.	57	19
2. Okt 98 15:00	-	9	9	250	300	40	n.n.	1,3	n.n.	77	20	n.n.	68	15
1. Okt 98 09:30	20	14	10	100	200	40	n.n.	1,5	n.n.	70	7	n.n.	57	2
30. Sep 98 17:00	-	15	17	100	150	35	n.n.	1	n.n.	75	17	n.n.	68	8
24. Sep 98 09:00	-	13	12	600	250	60	n.n.	0,8	n.n.	80	39	n.n.	46	9
15. Sep 98 16:00	-	16	16	240	180	50	n.n.	0,6	n.n.	60	7	n.n.	56	2
14. Sep 98 10:00	-	14	12	200	180	40	n.n.	1,35	n.n.	74	6	n.n.	110	11
4. Sep 98 16:00	-	19	22	100	180	30	n.n.	0,7	n.n.	65	8	n.n.	60	n.n.
1. Sep 98 10:00	-	16	9	55	0	45	n.n.	0,6	n.n.	70	8	n.n.	60	5
28. Aug 98 10:00	-	17	13	120	0	55	n.n.	0,2	n.n.	83	31	n.n.	60	5
10. Aug 98 10:00	-	19	20	70	0	35	n.n.	0,6	n.n.	61	23	n.n.	57	n.n.
6. Aug 98 13:00	-	20	25	80	0	35	n.n.	0,2	n.n.	58	30	n.n.	57	n.n.
4. Aug 98 13:00	25	20	25	120	0	50	n.n.	2,4	n.n.	60	23	n.n.	57	n.n.

Anhang 6 Nitrat-N, BSB_5- und CSB-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen, zweite Versuchsphase

Daten zu den Abbildungen 3.26, 3,27 und 3.28

Datum	Uhrzeit	Abwasser			Luft	Durchfluss			Sauerstoff		CSB			
		Zu	RF	KF		Zu	SR	KF	Zu	RF	Zu	RF	SR	KF
		°C	°C	°C	°C	l/h	l/h	l/h	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
22. Sep	12:00	22,3	20,9	20,7	18	400	40	40	1,19	0,10	57	70	130	44
20. Sep	10:00	-	-	-	14	400	15	15	-	-	52	40	111	62
14. Sep	19:00	-	-	-	23	400	70	70	-	-	60	50	130	65
13. Sep	13:00	22,5	21,5	21,0	23	400	50	50	0,97	1,85	73	61	154	66
08. Sep	14:00	22,8	21,3	21,1	25	300	50	50	0,70	1,35	77	63	97	66
06. Sep	10:00	22,3	20,9	20,5	18	300	60	60	1,74	2,70	92	69	83	70
31. Aug	10:00	22,2	21,2	21,0	19	440	60	60	1,59	0,96	107	70	168	90
27. Aug	19:00	22,1	21,3	20,9	25	350	90	90	2,70	1,80	85	57	151	76
25. Aug	17:00	21,8	20,5	20,4	25	200	40	40	2,70	1,70	63	44	134	62
23. Aug	09:30	22,1	20,2	19,8	16	200	60	60	3,00	2,00	73	47	125	76
20. Aug	16:00	22,4	20,7	20,3	18	225	170	170	2,80	1,90	59	46	145	68
18. Aug	09:30	22,3	21,4	20,7	14	225	90	90	3,60	2,00	45	46	165	60
16. Aug	10:00	23,0	21,4	20,8	17	225	90	90	2,50	2,50	60	56	142	74
13. Aug	14:00	22,8	22,0	20,7	20	40	40	40	-	-	94	57	113	65
11. Aug	14:00	23,4	22,5	21,1	25	280	200	200	1,50	1,80	129	57	84	55
09. Aug	08:00	21,7	21,5	21,0	16	150	150	150	-	-	82	57	182	67
05. Aug	14:00	23,0	21,5	21,3	28	250	150	150	0,75	0,50	105	83	117	66
03. Aug	09:00	21,7	19,8	19,5	18	125	125	125	0,50	0,30	67	78	143	85
02. Aug	10:00	21,8	20,2	19,8	22	120	100	100	1,30	0,70	139	72	134	92
29. Jul	17:00	22,0	20,8	20,1	27	100	60	60	1,35	1,60	164	76	155	92
26. Jul	10:00	21,9	21,2	20,2	20	125	60	60	1,30	0,10	189	80	176	92
22. Jul	19:00	22,7	21,6	20,4	23	150	80	80	1,07	0,26	140	75	170	90
19. Jul	09:00	22,0	21,5	20,4	25	170	170	50	1,90	0,10	120	73	150	80

Datum	Uhrzeit	BSB_5				NH_4-N			NO_3-N			
		Zu	RF	SR	KF	Zu	RF	KF	Zu	RF	SR	KF
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
22. Sep	12:00	13	8	57	5	n.n	n.n	n.n	24,40	14,57	4,79	4,57
20. Sep	10:00	12	9	33	4	n.n	n.n	0,6	23,0	12,0	2,0	0,6
14. Sep	19:00	13	8	62	5	n.n	n.n	0,7	21,7	18,5	2,3	1,2
13. Sep	13:00	14	7	63	5	n.n	n.n	n.n	14,2	15,8	4,9	1,8
08. Sep	14:00	19	9	30	6	n.n	n.n	n.n	14,8	11,4	5,1	3,5
06. Sep	10:00	17	7	21	7	n.n	n.n	n.n	20,5	15,5	9,2	1,6
31. Aug	10:00	15	6	64	14	n.n	n.n	n.n	19,6	16,2	1,6	0,6
27. Aug	19:00	10	5	57	9	n.n	n.n	n.n	18,6	17,0	1,0	n.n
25. Aug	17:00	6	3	50	4	n.n	n.n	n.n	23,8	21,8	1,2	0,6
23. Aug	09:30	5	3	43	4	n.n	n.n	n.n	26,4	23,2	2,5	0,7
20. Aug	16:00	6	4	65	7	n.n	n.n	n.n	29,2	22,5	2,3	0,6
18. Aug	09:30	6	5	88	11	n.n	n.n	n.n	28,5	23,7	1,4	0,6
16. Aug	10:00	9	4	54	12	n.n	n.n	n.n	30,6	10,5	2,8	0,6
13. Aug	14:00	9	4	36	9	n.n	n.n	n.n	33,9	18,4	10,3	5,5
11. Aug	14:00	9	5	19	7	n.n	n.n	n.n	33,1	26,3	17,9	10,3
09. Aug	08:00	15	8	25	6	n.n	n.n	n.n	34,9	17,8	6,3	6,1
05. Aug	14:00	25	13	48	8	2,7	n.n	n.n	52,7	41,2	16,0	5,8
03. Aug	09:00	15	8	48	13	0,5	n.n	n.n	18,7	8,4	0,9	2,4
02. Aug	10:00	24	10	50	9	n.n	n.n	n.n	17,3	11,4	1,0	0,6
29. Jul	17:00	24	8	47	10	0,5	n.n	n.n	35,4	12,8	1,0	0,7
26. Jul	10:00	33	9	43	8	n.n	n.n	n.n	37,5	27,0	4,5	2,5
22. Jul	19:00	30	8	40	5	n.n	n.n	n.n	39,0	25,9	16,4	5,3
19. Jul	09:00	29	10	46	7	n.n	n.n	n.n	50,1	24,4	2,7	n.n

Datum	**Uhrzeit**	**NO_2-N**			
		Zu	**RF**	**SR**	**KF**
		mg/l	**mg/l**	**mg/l**	**mg/l**
22. Sep	12:00	0,4	0,4	0,8	0,7
20. Sep	10:00	0,4	0,4	n.n	2,2
14. Sep	19:00	n.n	n.n	n.n	2,0
13. Sep	13:00	0,4	0,4	n.n	n.n
08. Sep	14:00	0,4	0,4	0,5	0,9
06. Sep	10:00	0,5	0,4	0,5	n.n
31. Aug	10:00	0,4	0,4	0,4	n.n
27. Aug	19:00	n.n	n.n	n.n	n.n
25. Aug	17:00	0,5	0,4	0,5	2,1
23. Aug	09:30	0,4	0,4	1,0	0,7
20. Aug	16:00	n.n	n.n	n.n	n.n
18. Aug	09:30	0,5	0,4	0,6	n.n
16. Aug	10:00	0,6	0,3	0,7	n.n
13. Aug	14:00	n.n	n.n	n.n	n.n
11. Aug	14:00	0,9	0,6	1,1	1,8
09. Aug	08:00	1,0	0,6	1,1	1,5
05. Aug	14:00	2,1	0,9	1,5	0,6
03. Aug	09:00	1,2	0,5	0,5	n.n
02. Aug	10:00	1,3	0,5	0,5	n.n
29. Jul	17:00	1,8	0,5	0,5	0,5
26. Jul	10:00	1,1	0,5	1,3	0,4
22. Jul	19:00	0,5	0,5	1,2	1,0
19. Jul	09:00	0,8	0,4	0,6	1,0

Anhang 7 Nitrat-N, BSB5- und CSB-Konzentration in den einzelnen Behandlungsstufen im Versuch mit Bypass

Daten zu den Abbildungen 3.29

Datum	Uhrzeit	Abwassertemperatur			Luft	Durchflussmengen		
		Zu	N/DN	KF		Zu	SR	KF direkt
		°C	°C	°C	°C	l/h	l/h	l/h
22. Sep	12:00	22,3	20,9	20,7	18	400	40	60
20. Sep	10:00	21,3	21,0	20,8	14	400	50	70
14. Sep	19:00	22,4	21,4	20,8	23	400	70	40
13. Sep	13:00	22,5	21,5	21,0	23	400	50	180
08. Sep	14:00	22,8	21,3	21,1	25	300	50	100
06. Sep	10:00	22,3	20,9	20,5	18	300	60	110
31. Aug	10:00	22,2	21,2	21,0	19	440	60	35
27. Aug	19:00	22,1	21,3	20,9	25	350	90	

Datum	CSB				BSB_5			
	Zu	N	SR	KF	Zu	N	SR	KF
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
22. Sep	57,0	43,0	147,0	113,0	11,8	4,7	67,1	34,3
20. Sep	51,5	40,0	155,0	91,0	10,6	4,3	70,8	27,6
14. Sep								
13. Sep	72,5	60,5	304,0	109,5	13,5	6,7	199,0	33,2
08. Sep	77,0	63,0	179,0	120,0	18,5	8,9	81,3	44,4
06. Sep	562,0	69,0	134,5	107,0	215,2	7,1	43,6	26,4
31. Aug	107,0	69,5	206,0	148,5	14,8	6,3	105,9	47,7
27. Aug								

Datum	NO_3-N				NO_2-N			
	Zu	N	SR	KF	Zu	N	SR	KF
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
22. Sep	24	16,6	0,6	0,5	0,38	0,39	n.n.	1,45
20. Sep	23	12,0	0,6	0,5	0,36	0,44	0,53	n.n.
14. Sep	22	18,5	0,2	0,2	0,23	0,15	0,30	0,12
13. Sep	14	15,8	1,7	0,5	0,42	0,40	n.n.	n.n.
08. Sep	15	11,4	1,3	0,5	0,35	0,41	0,52	n.n.
06. Sep	20	15,5	5,3	0,5	0,47	0,40	0,50	n.n.
31. Aug	20	16,2	0,2	0,2	0,44	0,41	n.n.	n.n.
27. Aug	19	17,0	2,4	0,2	n.n.	n.n.	0,81	n.n.

Anhang 8 Phosphor-Beladung von Eisenspänen nach 40 und 48 Stunden

Daten zu Abbildung 4.4

Eisen		ortho-Phosphat						
		Anfang	nach 40 Std.			nach 48 Std.		
Einwaage	Gehalt	Gehalt	Gehalt	Entnahme	Beladung	Gehalt	Entnahme	Beladung
g	g/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg P/g FE	mg/l	mg/l	mg P/g FE
0,5	1,0	6,7	5,0	1,6	1,7	4,9	1,8	1,9
1,1	2,1	6,6	3,7	2,9	1,4	3,4	3,2	1,5
0,9	1,9	6,7	3,8	2,8	1,5	3,5	3,1	1,6
5,0	9,9	6,6	0,8	5,8	0,6	0,4	6,2	0,6
10,2	20,3	6,6	0,2	6,4	0,3	n.n.	6,6	0,3
10,1	20,3	6,6	0,1	6,4	0,3	n.n.	6,5	0,3
48,4	96,8	6,6	n.n.	6,6	0,1	n.n.	6,6	0,1

Anhang 9 Tagesgang der Abwassermenge und der P_{ges}-Konzentration im Zu- und Ablauf der Kläranlage

Daten zu den Abbildungen 4.9 und 4.10

Uhrzeit		Q		P_{ges} Zulauf	P_{ges} Ablauf
von	bis	m³	m³/h	mg/l	mg/l
0:00	2:00	2,5	1,26	9,2	6,3
2:00	4:00	1,6	0,80	9,2	5,9
4:00	6:00	1,1	0,57	13,0	6,4
6:00	8:00	6,6	3,31	20,7	6,2
8:00	10:00	5,9	2,97	16,9	6,3
10:00	12:00	5,5	2,74	15,1	6,4
12:00	14:00	8,4	4,22	13,4	6,9
14:00	16:00	6,9	3,43	14,0	6,3
16:00	18:00	5,3	2,63	19,2	6,4
18:00	20:00	7,5	3,77	12,2	6,1
20:00	22:00	8,7	4,34	9,5	6,6
22:00	0:00	7,3	3,65	9,4	6,2
gesamt		67,4			

Anhang 10 Durchfluss und Entnahmeleistung des Adsorptionsreaktors während der Einarbeitungsphase ohne Regeneration

Daten zu Abbildung 4.11

Datum	**Kläranlage**	**Eisenreaktor**			
	P_{ges}	**Q**	**P_{ges}**		
	Zulauf		**Zulauf**	**Ablauf**	**Elimination**
	mg/l	**l/h**	**mg/l**	**mg/l**	**%**
19.10.98	16,0	1300	4,5	0,1	97,3
26.10.98	14,2	1150	3,4	0,8	76,7
29.10.98	12,0	800	4,5	0,5	88,2
02.11.98	12,0	1050	3,1	0,8	76,0
05.11.98	11,0	900	3,5	1,1	68,1
09.11.98	12,4	1000	4,4	1,0	76,6
19.11.98	13,8	2300	5,1	2,8	44,2
23.11.98	13,7	2300	4,2	3,2	23,4
25.11.98	14,0	2300	5,6	2,5	54,6
27.11.98	15,8	1500	5,5	3,6	34,4
30.11.98	8,8	1200	5,4	3,6	33,2
04.12.98	8,3	1000	2,9	1,7	41,1
07.12.98	6,7	700	2,7	1,3	52,4
09.12.98	7,7	700	2,6	1,4	45,5
14.12.98	11,1	600	5,0	2,5	51,4
16.12.98	10,1	600	5,9	3,1	48,5
23.12.98	9,3	400	8,3	5,0	40,2
30.12.98	11,1	450	5,5	4,7	15,9
04.01.99	13,1	500	5,4	3,8	29,6
05.01.99	15,3	600	5,8	4,9	14,4
07.01.99	14,7	600	5,6	4,7	16,0
09.01.99	11,6	900	3,2	2,8	14,0

Anhang 11 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei einmal wöchentlicher Regeneration

Daten zu Abbildung 4.12

Datum	**Kläranlage**	**Eisenreaktor**					
	P_{ges}	**Q**	**P_{ges}**				
	Zulauf		**Zulauf**		**Ablauf**		**Elimination**
	mg/l	**l/h**	**mg/l**	**g/d**	**mg/l**	**g/d**	**%**
18.01.99	14,5	500	7,3	87,7	3,7	44,4	49,4
21.01.99	13,6	1100	6,6	173,4	4,0	106,1	38,8
22.01.99	14,0	1000	7,0	168,0	4,0	95,0	43,4
25.01.99	8,8	600	8,6	124,1	4,2	60,3	51,4
27.01.99	13,4	700	7,6	127,0	4,0	67,7	46,7
29.01.99	12,9	350	7,4	61,7	3,6	30,0	51,4
01.02.99	12,3	400	6,8	65,3	4,0	38,0	41,8
03.02.99	12,6	400	6,1	58,1	3,0	28,3	51,2
05.02.99	9,4	300	5,0	36,3	2,2	15,6	56,9
08.02.99	17,6	300	5,4	38,7	2,3	16,6	57,2
15.02.99	16,6	300	7,6	54,5	3,5	25,3	53,6
19.02.99	22,1	400	8,4	80,7	3,8	36,1	55,3
25.02.99	15,4	300	7,9	56,9	3,2	22,8	59,9
02.03.99	14,3	300	5,8	41,6	1,8	12,9	69,0
04.03.99	13,0	300	6,0	43,2	2,5	18,1	58,0
09.03.99	14,2	400	6,2	59,5	2,5	23,7	60,2
11.03.99	14,8	400	7,7	73,6	2,5	24,0	67,4
12.03.99	9,1	400	7,6	73,2	2,4	22,6	69,2
11.3.99	14,8	400	7,7	73,6	2,5	24,0	67,4
12.3.99	9,1	400	7,6	73,2	2,4	22,6	69,2

Anhang 12 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei täglich mehrmaliger Regeneration

Daten zu Abbildung 4.14

Datum	**Kläranlage**	**Eisenreaktor**					
	P_{ges}	**Q**	**P_{ges}**				
	Zulauf		**Zulauf**		**Ablauf**		**Elimination**
	mg/l	**l/h**	**mg/l**	**g/d**	**mg/l**	**g/d**	**%**
13.09.99	10,7	700	6,8	114,5	2,6	43,8	61,7
14.09.99	17,0	600	6,2	88,7	2,4	34,4	61,2
26.09.99	10,5	450	5,1	54,6	1,8	19,8	63,7
28.09.99	13,7	350	5,5	45,9	1,7	14,6	68,2
29.09.99	13,0	300	6,3	45,4	2,3	16,5	63,5
01.10.99	16,0	750	6,8	123,1	2,7	48,2	60,8
04.10.99	14,6	500	4,9	58,9	2,0	23,4	60,2
05.10.99	14,9	700	5,0	83,9	1,8	30,5	63,6
08.10.99	13,3	600	5,8	83,1	2,2	32,2	61,2
11.10.99	13,8	500	7,8	94,0	1,9	23,2	75,4
13.10.99	11,4	600	6,0	85,9	2,5	35,3	58,9
22.10.99	8,3	500	7,4	88,6	2,2	26,8	69,8
27.10.99	12,4	700	5,0	84,3	2,4	39,8	52,8
29.10.99	13,0	750	4,9	88,6	2,6	45,9	48,2
08.11.99	14,9	300	5,9	42,5	1,5	10,8	74,6
10.11.99	14,1	400	6,0	57,7	2,0	19,0	67,1
12.11.99	12,0	500	5,6	66,8	1,3	15,0	77,5
17.11.99	15,2	500	6,1	72,8	2,2	25,8	64,6
30.11.99	27,1	700	5,5	91,9	2,1	35,2	61,6
01.12.99	17,4	800	5,5	104,6	3,0	58,4	44,2
02.12.99	11,9	700	5,3	89,0	2,7	44,7	49,8
06.12.99	10,6	400	5,1	49,0	1,8	17,7	63,9
08.12.99	15,8	450	6,0	64,8	2,3	25,1	61,3
13.12.99	12,5	400	6,6	63,4	2,1	20,3	68,0
15.12.99	16,9	700	7,4	125,0	3,3	56,1	55,1
22.12.99	-	350	-	-	2,3	19,2	-
03.01.00	12,3	350	6,2	52,1	2,3	18,9	63,7
05.01.00	11,7	500	7,0	84,1	-	-	-
06.01.00	12,4	500	6,5	78,5	3,3	39,6	49,5
10.01.00	12,1	500	6,8	81,8	2,7	32,2	60,7
12.01.00	19,0	400	5,8	55,5	2,1	20,4	63,1
17.01.00	10,3	400	5,8	55,7	2,2	20,9	62,4
19.01.00	12,0	400	7,5	71,5	2,4	23,3	67,4

Anhang 13 P_{ges}-Konzentration im Ablauf des Adsorptionsreaktors und Eliminationsleistung in Abhängigkeit von der durch Fällung verminderten Zulaufkonzentration

Daten zur Abbildung 4.15

Datum	Kläranlage	Versuchsanlage							
	Fällmittelgabe	Q	P_{ges}					Eisen	
	40 % $Fe(III)Cl_3$		Zulauf		Ablauf		Elimination	VA_{zu}	VA_{ab}
	l/d	l/h	mg/l	g/d	mg/l	g/d	%	mg/l	mg/l
10.03.00	7,1	351	1,0	8,7	0,7	5,6	35,0	0,1	2,3
13.03.00	7,0	350	1,0	8,0	0,6	5,2	34,7	0,1	2,4
15.03.00	5,8	450	1,6	16,9	0,8	9,0	46,7	0,2	2,8
16.03.00	6,0	400	1,8	17,0	1,0	9,8	42,2	0,2	2,1
21.03.00	6,0	350	2,0	16,7	1,0	0,0	50,9	0,3	2,1

Anhang 14 Eisenkonzentration in Zu- und Ablauf von Kläranlage (KA) und Versuchsanlage (VA)

Daten zur Abbildung 4.16

Kläranlage		Versuchsanlage		
Zulauf	Ablauf	Ablauf	filtriert	gelöster Anteil
Fe_{ges} mg/l	Fe_{ges} mg/l	Fe_{ges} mg/l	$Fe_{gelöst}$ mg/l	%
-	-	3,00	-	-
-	0,10	4,00	-	-
-	0,10	5,00	-	-
-	0,22	6,04	-	-
-	-	5,50	-	-
0,20	0,16	3,80	-	-
-	-	5,10	-	-
-	-	8,70	0,17	2%
1,34	0,22	4,15	-	-
0,96	0,14	0,85	-	-
0,11	0,13	2,00	-	-
-	0,06	1,60	-	-
-	0,07	2,67	-	-
-	-	1,06	-	-
-	0,08	1,28	-	-
-	0,08	0,86	-	-
0,05	0,12	5,60	-	-
-	-	2,50	-	-
0,33	0,15	3,70	0,15	4%

Anhang 15 Verminderung des partikulär gebundenen Anteils von Eisen und Phosphat im Ablauf der Versuchsanlage durch Zentrifugieren

Daten zur Abbildung 4.17

		Eisen			Phosphat		
	Dauer	**gesamt**	**partikulär**	**Anteil**	**gesamt**	**partikulär**	**Anteil**
	min	**mg/l**	**mg/l**	**%**	**mg/l**	**mg/l**	**%**
Filtration	-	0,17	-	2%	0,30	-	14%
Zentrifugieren	0	8,70	8,53	98%	2,09	1,79	86%
	15	5,10	4,93	57%	1,20	0,90	43%
	30	1,67	1,50	17%	0,61	0,31	15%
	60	0,95	0,78	9%	0,51	0,21	10%
	90	0,77	0,60	7%	0,44	0,14	7%
	120	0,59	0,42	5%	0,43	0,13	6%
	150	0,51	0,34	4%	0,41	0,11	5%
	180	0,46	0,29	3%	0,38	0,08	4%

Anhang 16 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Nachklärbecken

Daten zur Abbildung 4.19

Datum	**Kläranlage**	**Eisenreaktor**						
	P_{ges}	**Q**	**P_{ges}**					
	Zulauf		**Zulauf**		**Ablauf**		**Elimination**	**Elimination**
	mg/l	**l/h**	**mg/l**	**g/d**	**mg/l**	**g/d**	**g/d**	**%**
14.04.99	14,01	600	4,96	71,42	2,54	36,58	34,85	48,79
16.04.99	13,99	900	4,54	98,06	2,01	43,42	54,65	55,73
19.04.99	12,38	700	3,71	62,33	1,74	29,23	33,10	53,10
23.04.99	11,32	2200	3,46	182,69	1,12	59,14	123,55	67,63
26.04.99	13,47	1600	4,06	155,90	1,37	52,61	103,30	66,26

Anhang 17 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Rezirkulation in das Belebungsbecken

Daten zur Abbildung 4.20

Datum	**Kläranlage**	**Eisenreaktor**						
	P_{ges}	**Q**	**P_{ges}**					
	Zulauf		**Zulauf**		**Ablauf**		**Elimination**	**Elimination**
	mg/l	**l/h**	**mg/l**	**g/d**	**mg/l**	**g/d**	**g/d**	**%**
30.04.99	11,60	900	4,83	104,3	1,74	37,6	66,7	63,98
03.05.99	8,69	600	4,52	65,1	1,30	18,7	46,4	71,24
05.05.99	13,11	800	4,75	91,2	1,84	35,3	55,9	61,26
10.05.99	8,02	1200	3,32	95,6	1,64	47,2	48,4	50,60
12.05.99	16,11	2000	4,18	200,6	1,94	93,1	107,5	53,59
17.05.99	9,35	2200	2,54	134,1	1,78	94,0	40,1	29,92
19.05.99	9,80	2000	3,53	169,4	2,62	125,8	43,7	25,78
26.05.99	11,33	1500	3,68	132,5	2,07	74,5	58,0	43,75
31.05.99	11,90	600	5,39	77,6	1,67	24,0	53,6	69,02
02.06.99	9,60	1200	5,10	146,9	2,00	57,6	89,3	60,78
04.06.99	8,33	1200	4,72	135,9	1,92	55,3	80,6	59,32
07.06.99	8,68	800	4,63	89,0	1,74	33,3	55,6	62,53

Anhang 18 Zu- und Ablaufkonzentration sowie Eliminationsrate in Abhängigkeit von der Reaktorbelastung bei Betrieb als nachgeschalteter Rieselfilter

Abbildung 4.23

Datum	Kläranlage	Eisenreaktor						
	P_{ges}	Q	P_{ges}					
	Zulauf		Zulauf		Ablauf		Elimination	Elimination
	mg/l	l/h	mg/l	g/d	mg/l	g/d	g/d	%
14.06.99	8,09	2000	5,10	244,80	2,73	130,80	114,00	46,57
18.06.99	6,04	2000	6,15	295,20	3,36	161,28	133,92	45,37
21.06.99	9,49	2000	4,62	221,90	2,98	143,04	78,86	35,54
25.06.99	10,44	1300	5,69	177,53	2,97	92,66	84,86	47,80
05.07.99	7,82	1200	6,73	193,82	3,24	93,31	100,51	51,86
07.07.99	5,57	600	6,23	89,64	2,01	28,94	60,70	67,71
09.07.99	6,75	500	6,43	77,10	1,71	20,52	56,58	73,39
12.07.99	8,18	400	5,74	55,10	1,52	14,58	40,52	73,54
14.07.99	12,18	600	6,26	90,14	2,08	29,95	60,19	66,77
16.07.99	10,56	700	5,93	99,62	2,39	40,15	59,47	59,70
19.07.99	8,10	800	6,42	123,26	2,51	48,19	75,07	60,90
21.07.99	4,70	850	6,07	123,83	2,54	51,82	72,01	58,15
26.07.99	7,78	1000	6,26	150,34	2,66	63,91	86,42	57,49
02.08.99	10,94	100	6,57	15,77	-	-	-	-
03.08.99	12,04	130	7,22	22,53	2,10	6,55	15,97	70,91
04.08.99	13,76	100	7,12	17,09	2,13	5,11	11,98	70,08
05.08.99	7,00	100	6,97	16,73	1,40	3,36	13,37	79,91
09.08.99	12,30	600	6,43	92,59	3,43	49,39	43,20	46,66
13.08.99	6,15	700	5,14	86,35	2,85	47,88	38,47	44,55
16.08.99	9,11	400	-	-	2,19	-	-	-
18.08.99	10,20	600	5,26	75,74	2,37	34,13	41,62	54,94
20.08.99	11,55	400	6,10	58,56	2,30	22,08	36,48	62,30
23.08.99	10,95	300	6,12	44,06	-	-	-	-
25.08.99	9,32	350	5,00	42,00	-	-	-	-
27.08.99	10,71	400	6,12	58,75	-	-	-	-
30.08.99	12,08	190	5,35	24,37	1,27	5,81	18,56	76,16
01.09.99	13,63	750	6,56	118,04	3,02	54,29	63,76	54,01
03.09.99	10,94	-	5,96	-	-	-	-	-
06.09.99	12,80	700	4,95	83,14	-	-	-	-
08.09.99	9,69	500	6,06	72,77	2,41	28,90	43,87	60,28

Anhang 19 Elementverhältnisse Eisen/Phosphor und Kalzium/Phosphor der Adsorptionsprodukte in Abhängigkeit vom Phosphorgehalt

Daten zur Abbildung 4.25

Probe	Gruppe	Phosphor		Calcium		Eisen		Verhältnisse	
		Atome	Masse	Atome	Masse	Atome	Masse	Fe/P	Ca/P
		%	g/100g	%	g/100g	%	g/100g	-	-
1	2	39,92	14,29	2,47	1,14	53,59	34,60	1,34	0,06
2		1,46	0,46	0,00	0,01	97,49	55,39	66,77	0,00
3		1,98	0,59	0,61	0,23	60,89	32,63	30,75	0,31
4		5,65	1,87	2,17	0,93	71,09	42,46	12,58	0,38
5	1	18,07	5,02	14,89	5,36	60,02	30,09	3,32	0,82
6	2	40,25	12,68	2,38	0,97	51,80	29,43	1,29	0,06
7	2	39,91	9,82	2,61	0,83	53,35	23,66	1,34	0,07
8		1,54	0,47	0,94	0,38	85,69	47,66	55,64	0,61
9	2	31,79	9,12	20,38	7,57	43,96	22,73	1,38	0,64
10	2	39,64	12,27	2,57	1,03	54,96	30,67	1,39	0,06
11		3,80	1,02	1,25	0,44	91,09	44,29	23,97	0,33
12		15,73	3,02	9,30	2,31	67,60	23,44	4,30	0,59
13		26,75	4,52	18,68	4,08	49,46	15,06	1,85	0,70
14	1	16,85	5,48	14,28	6,01	62,06	36,41	3,68	0,85
15	1	19,99	6,39	15,56	6,43	59,07	34,04	2,95	0,78
16	1	19,84	6,57	15,29	6,55	59,05	35,28	2,98	0,77
17	1	16,47	5,40	15,20	6,45	60,01	35,49	3,64	0,92
18	1	16,88	5,67	14,57	6,33	62,71	37,98	3,72	0,86
19	1	19,36	6,63	15,65	6,93	59,31	36,63	3,06	0,81
20	1	18,71	6,22	16,82	7,24	57,81	34,67	3,09	0,90