

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

Universitätsbibliothek der
Technischen Universität Wien

ENTLEHNBAR

A. BEGERT

**EIN BEITRAG ZUR REINIGUNG
DES ABWASSERS EINES
CHEMIEFASERWERKES,
EINES CHEMISCHEN BETRIEBES
UND EINER KOKEREI**

BAND 24 - WIEN 1978

51

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

BAND 24

[xel]

A. BEGERT

EIN BEITRAG ZUR REINIGUNG DES ABWASSERS EINES CHEMIEFASERWERKES, EINES CHEMISCHEN BETRIEBES UND EINER KOKEREI

HERAUSGEBER:

PROF. DR. - ING. W. v. d. EMDE

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

INSTITUT FÜR WASSERVERSORGUNG,

ABWASSERREINIGUNG UND GEWÄSSERSCHUTZ

116.813 II

24

V O R W O R T

Der Reinigung von Industrieabwasser kommt im Rahmen der Maßnahmen zum Schutz der österreichischen Gewässer eine immer größere Bedeutung zu. Bei der Reinigung von häuslichem Abwasser kann bei der Bemessung von Anlagen auf allgemeine Erfahrungswerte zurückgegriffen werden. Anders liegen die Verhältnisse bei der Reinigung von Industrieabwasser, wo für jeden Einzelfall nur auf Grund gezielter Voruntersuchungen die optimale Lösung gefunden werden kann. Hier ist es besonders Aufgabe der Wissenschaft, den Industriebetrieben beratend zur Seite zu stehen und gemeinsam nach einem Weg zu suchen, der den Erfordernissen des Gewässerschutzes entspricht und möglichst geringe Kosten erfordert.

Das Institut für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz der Technischen Universität Wien wurde von drei namhaften Betrieben der österreichischen Kunstfaserproduktion, der chemischen Industrie und der stahlerzeugenden Industrie beauftragt, sie bei der Lösung ihrer Abwasserfragen zu beraten. Vor allem war die Frage zu untersuchen, wie weit die anfallenden Abwässer mit Hilfe biologischer Verfahren gereinigt werden können. Beim Abwasser des Chemiefaserwerkes mußte bei den Versuchen mit einem künstlichen Abwasser begonnen werden, da das Werk die Produktion noch nicht aufgenommen hatte und die Abwasserreinigungsanlage mit dem Beginn der Produktion in Betrieb gehen sollte. Die Untersuchungen wurden dabei im Labormaßstab in Wien und im halbtechnischen Maßstab beim Industriebetrieb durchgeführt. Über einen längeren Zeitraum wurde später die Reinigungswirkung der Großanlage überprüft. Bei den Versuchen zur Abwasserreinigung des chemischen Betriebes und einer Kokerei handelt es sich jeweils um Laboratoriumsversuche, die in den betreffenden Werken durchgeführt wurden.

Werksleitung und Mitarbeitern der drei Betriebe sei auf diesem Wege noch einmal für die angenehme Zusammenarbeit und die Unterstützung bei den Versuchen gedankt.

o.Prof. Dr. Ing. W.v.d.Emde
Technische Universität Wien

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes</u>	
1. Einleitung	1 - 1
2. Die Chemiefaserproduktion und die dabei auftretenden Abwasserprobleme	1 - 3
2.1 Die Acrylfaserproduktion	1 - 6
3. Die Reinigung des Abwassers einer Acrylfaserfabrik	1 - 12
3.1 Abwasseranfall	1 - 12
3.2 Die Möglichkeiten zur Reinigung DMF enthaltender Abwässer	1 - 12
3.21 Biologische Verfahren	1 - 14
3.22 Physikalisch-chemische Verfahren	1 - 16
4. Untersuchungen zur biologischen Reinigung nach dem Belebungsverfahren	1 - 18
4.1 Ziel der Untersuchungen	1 - 18
4.2 Theoretische Grundlagen	1 - 18
4.3 Durchführung der Untersuchungen	1 - 27
4.31 Chemische Analyse	1 - 27
4.32 Untersuchung des Abbauverhaltens	1 - 29
4.33 Modellversuche im Labormaßstab	1 - 32
4.331 Prüfung auf biologische Abbaubarkeit	1 - 33
4.332 Optimierungsversuche	1 - 33
4.3321 Durchführung der Versuche	1 - 33
4.3322 Ergebnisse der Laborversuche	1 - 34
4.33221 Versuchsanlage 1	1 - 35
4.33222 Versuchsanlage 2	1 - 37
4.33223 Versuchsanlage 3	1 - 38
4.33224 Versuchsanlage 4	1 - 40
4.33225 Versuchsanlage 5	1 - 42
4.33226 Versuchsanlage 6	1 - 42
4.3323 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der 6 Laborversuchsanlagen ...	1 - 44
4.333 Laborversuche mit einer Kontaktstabilisierungsanlage	1 - 47
4.3331 Beschreibung der Anlage	1 - 48
4.3332 Berechnung der Anlage	1 - 50
4.3333 Versuchsergebnisse	1 - 50
4.3334 Diskussion der Ergebnisse	1 - 53
4.34 Abbauprobversuche im halbtechnischen Maßstab ..	1 - 54
4.341 Beschreibung der Anlage	1 - 54
4.342 Versuchsdurchführung und -ergebnisse	1 - 56
4.3421 Erster Versuchsabschnitt	1 - 56

4.3422 Zweiter Versuchsabschnitt	1 - 60
4.3423 Dritter Versuchsabschnitt	1 - 62
4.343 Diskussion der Ergebnisse	1 - 66
4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse	1 - 66
4.41 Beziehung Raumbelastung - Abbau	1 - 66
4.42 Beziehung Schlammbelastung - Abbau	1 - 68
4.43 Sauerstoffverbrauch	1 - 69
4.44 Überschußschlammanfall	1 - 78
4.45 Absetzeigenschaften des Schlammes	1 - 84
4.46 Phosphor- und Stickstoffbedarf	1 - 85
4.47 Belebter Schlamm	1 - 87
5. Physikalisch-chemische Verfahren zur Reinigung Dimethylformamid enthaltender Abwässer	1 - 89
5.1 Destillation bei Atmosphärendruck	1 - 89
5.2 Lösungsmittel - Extraktion	1 - 91
5.3 Adsorption an Aktivkohle	1 - 94
5.4 Chemische Fällung	1 - 101
5.5 Umgekehrte Osmose	1 - 102
6. Übergangslösung	1 - 103
6.1 Lage und Beschreibung der Anlage	1 - 103
6.2 Betriebsergebnisse	1 - 105
7. Die Kläranlage	1 - 108
7.1 Lage der Kläranlage	1 - 108
7.2 Klärtechnische Berechnung	1 - 108
7.3 Betriebsweise der Kläranlage	1 - 110
7.4 Betriebsergebnisse	1 - 112
8. Zusammenfassung	1 - 119
9. Literaturverzeichnis	1 - 121

Versuche zur Reinigung der Abwässer
einer chemischen Industrie

1. Problemstellung	2 - 1
2. Allgemeine Angaben zum Werk	2 - 2
3. Verfahren zur Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie	2 - 4
3.1 Physikalisch-chemische Verfahren	2 - 4
3.2 Biologische Verfahren	2 - 5
4. Untersuchungen zur biologischen Reinigung nach dem Belebungsverfahren	2 - 13
5. Untersuchung des biologischen Abbaues der Abwässer allein des chemischen Betriebes	2 - 17
5.1 Versuchsdurchführung	2 - 17

5.2 Versuchsergebnisse, Mischprobe ohne Abwasser der pharmazeutischen Produktion	2 - 18
5.21 Versuchsanlage 1	2 - 18
5.22 Versuchsanlage 2	2 - 39
5.3 Versuchsergebnisse, Mischprobe mit Abwässern der pharmazeutischen Produktion	2 - 49
5.31 Versuchsanlage 3	2 - 49
5.32 Versuchsanlage 4	2 - 55
5.4 Diskussion der Ergebnisse	2 - 61
5.41 Reinigungsergebnis in Abhängigkeit von der Belastung	2 - 61
5.42 Sauerstoffverbrauch	2 - 65
5.43 Überschußschlammproduktion	2 - 70
5.44 Absetzeigenschaften des belebten Schlammes.	2 - 73
5.45 Nährsalzbedarf	2 - 73
5.46 Belebter Schlamm	2 - 74
6. Untersuchung des biologischen Abbaus der Mischprobe der Abwässer des chemischen Betriebes zusammen mit den häuslichen Abwässern der Stadt.	2 - 80
6.1 Das eingereichte Projekt der Regionalkläranlage	2 - 80
6.2 Versuchseinstellung	2 - 81
6.3 Versuchsergebnisse	2 - 82
6.4 Diskussion der Ergebnisse	2 - 87
7. Zusammenfassung und Schlußfolgerung	2 - 89
8. Literaturverzeichnis	2 - 92

Untersuchungen zur gemeinsamen Reinigung von Kokereiabwasser und häuslichem Abwasser

1. Problemstellung	3 - 1
2. Allgemeine Grundlagen	3 - 3
2.1 Beschaffenheit der Abwässer und ihre Schädlichkeit	3 - 3
2.2 Die Verfahren zur Reinigung der Kokereiabwässer	3 - 4
2.21 Physikalisch-chemische Verfahren	3 - 4
2.22 Biologische Verfahren	3 - 5
2.3 Situation bei dem untersuchten Betrieb	3 - 8
3. Versuchsdurchführung	3 - 24
3.1 Abwasserprobenahme	3 - 24
3.2 Versuchsanlage	3 - 24
3.3 Ermittelte Kenngrößen	3 - 24
3.4 Versuchsprogramm	3 - 25

4. Versuchsergebnisse	3 - 28
4.1 Laborversuchsanlage 1	3 - 28
4.2 Laborversuchsanlage 2	3 - 34
4.3 Laborversuchsanlage 3	3 - 40
4.4 Laborversuchsanlage 4	3 - 40
5. Diskussion der Ergebnisse	3 - 48
5.1 Zusammenhang COD-Abnahme und Belastung	3 - 48
5.2 Phenolabbau	3 - 52
5.3 Abbau der Cyanide	3 - 53
5.4 Entfernung der Rhodanide	3 - 63
5.5 Entfernung des Ammonstickstoff-Gehalts	3 - 66
5.6 Entfernung des Schwefelwasserstoffes	3 - 69
6. Zusammenfassung	3 - 71
7. Literaturverzeichnis	3 - 74

Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes

1. Einleitung

Der ständig steigende Bedarf an Textilfaserstoffen macht es notwendig, daß die natürlichen Faserstoffe - seien sie tierischer, pflanzlicher oder mineralischer Herkunft - durch künstliche Fasern (sogenannte Chemiefasern) ergänzt werden müssen. So stieg die Weltproduktion an Chemiefasern von 84.000 t im Jahre 1925 (1) auf insgesamt 11,5 Mio. t im Jahre 1973 (2), womit ein Anteil von 43 % am gesamten Textilfaserverbrauch der Welt erreicht wurde. Dabei hatten die "klassischen" Chemiefasern, Zellwolle und Kunstseide, ein Produktionsvolumen von 3,9 Mio. t, während die Synthefasern eine Weltproduktion von 7,65 Mio. t erreichten. Abb. 1 zeigt die Entwicklung der Weltproduktion der verschiedenen Chemiefasertypen während der letzten dreißig Jahre.

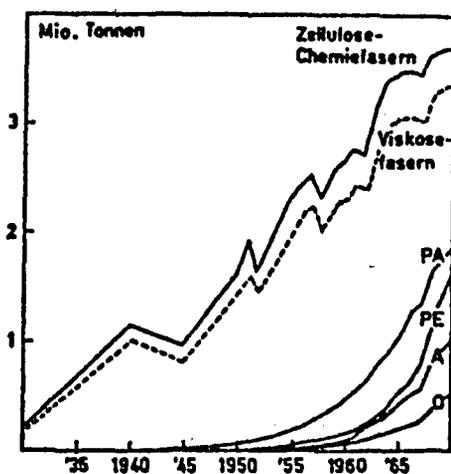


Abb. 1

Die Entwicklung der Weltproduktion der verschiedenen Chemiefasertypen während der letzten dreißig Jahre
(PA = Polyamidfasern, PE = Polyesterfasern, A = Polyacrylnitrilfasern, O = Polyolefinfasern)

In Österreich betrug die Produktion an Chemiefasern im Jahre 1973 etwa 125.000 t, dies entspricht einem Produktionswert von rund 1,9 Mrd. öS.

Eine ständig steigende Produktion ist mit einem vermehrten Wasserverbrauch und damit mit einem erhöhten Abwasseranfall verbunden. Die zunehmende Verunreinigung unserer Fließgewässer und Seen und das gerade in den letzten Jahren steigende Umweltbewußtsein in der Bevölkerung machen eine immer weitergehende Abwasserreinigung in diesem Industriezweig notwendig.

2. Die Chemiefaserproduktion und die dabei auftretenden Abwasserprobleme

Faserstoffe sind lineare hochpolymere Verbindungen (Fadenmoleküle), die durch Aufbau in der Natur oder Synthese durch Kondensation oder Polymerisation entstanden sind. Prinzipiell werden sie daher in Natur-Faserstoffe (pflanzliche, tierische oder mineralische Faserstoffe) und Chemiefaserstoffe eingeteilt.

Die folgende Tabelle 1 zeigt eine Einteilung der Chemiefaserstoffe:

CHEMIEFASERSTOFFE	
a)	aus pflanzlichen Rohstoffen
1.	auf Zellulose Grundlage (Nitrat-) Kupferseide, Viskoseseide, Acetatseide Triacetatseide
2.	aus Alginsäure Alginat
3.	aus Kautschuk- Latex, Gummifäden
4.	aus Pflanzen-Eiweiß Sojabohnen-Mais-Zein-Erdnuß
b)	aus tierischen Rohstoffen aus tierischem Eiweiß, Kasein
c)	anorganischer Herkunft Glas-Schlacken-Metall
d)	Synthetische Faserstoffe
1.	aus Polykondensationsprodukten Polyester-Polyamid-Polyurethan-Polyäthylen- Polyvinylchlorid
2.	aus Polymerisationsprodukten Polyvinylidenchlorid-Polyvinylalkohol-Polyacrylnitril

Tab. 1

Einteilung der Chemiefaserstoffe

In Tabelle 2 sind die Produktionszahlen für das Jahr 1973 denen für das Jahr 1974 gegenübergestellt:

	1973	1974
Celluloseregeneratfasern	104.000 t	106.000 t
Polyesterfasern	14.000 t	21.000 t
Polypropylenfasern	5.000 t	8.000 t
Polyacrylfasern	- t	8.000 t

Tab. 2

Produktionszahlen der österreichischen Chemiefaserwirtschaft

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß die Celluloseregeneratfasern in Österreich die am meisten erzeugte Chemiefaser darstellt. Celluloseregeneratfasern können eingeteilt werden in Viskosekunstseide (Viskosereyon) und Kupferkunstseide (Kupferreyon).

Das Ausgangsprodukt für die Herstellung von Viskosereyon sind Zellstoffe bestimmter Qualität (96 - 98 % α -Cellulose). Das Prinzip des Viskoseverfahrens besteht in der Behandlung der Cellulose mit Natronlauge. Die dabei erhaltene Natroncellulose wird mit Schwefelkohlenstoff sulfidiert. Das dabei entstehende Cellulosexanthogenat löst man in verdünnter Natronlauge und spinnst es durch Düsen in saure Fällbäder ein (3, 4, 5).

Die bei diesem Verfahren anfallenden Abwässer sind mengenmäßig bedeutend. So beträgt der Wasserbedarf je t Fasern etwa 300 - 600 m³. Die Abwässer bestehen aus Kühlwässern, den verbrauchten Laugen- und Säurebädern, den Wasch- und Spülwässern der Spinnbadfilter. Sie enthalten große Mengen

an organischen (Hemicellulose, Viskosebestandteile) und anorganischen (Ätznatron, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Zinksulfat) Verunreinigungen sowie Faserstoffe.

Liebmann (6) gibt einen Einwohnerequivalentwert zwischen 300 und 500 je t Fertigprodukt für Zellwollfabriken an.

Die Reinigung dieser Abwässer beruht im wesentlichen auf einem Zurückhalten der gröberen ungelösten Faserstoffe und nach Neutralisation bzw. nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs und des Zinks auf einer biologischen Reinigung (7, 8, 9, 10).

Bei der Erzeugung von Kupferkunstseide kann man zwischen dem Kupferoxidammoniak- und dem Acetylcellulose-Verfahren unterscheiden.

Die Kupferkunstseide wird durch Fällung einer Cellulosekuoxamlösung und anschließender Verstreckung nach dem Thielschen Trichterspinnverfahren erhalten (11).

Auch hier ist der Abwasseranfall bei einem Wasserverbrauch von $1300 \text{ m}^3/\text{t}$ Fertigprodukt bedeutend. Die Abwässer enthalten vor allem Kupfer, Sulfate, Ammoniak sowie Seifenreste. Die Reinigung der Abwässer beruht auf einer Rückgewinnung von Kupfer und Ammoniak (7).

Beim Acetylcellulose-Verfahren wird Cellulose durch Behandlung mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren in Cellulose-triacetat umgewandelt. Dieses wird in Aceton gelöst und trocken versponnen.

Die Abwässer (Abwasseranfall $15 \text{ m}^3/\text{t}$ Fertigprodukt) sind stark sauer und enthalten viele gelöste Bestandteile wie

Schwefelsäure, Sulfate, Essigsäure, Chloride, Perchlorate usw. Sie können nach Neutralisation und bei entsprechender Zugabe von Nährsalzen (N, P) biologisch gereinigt werden (12).

Polyesterfasern werden durch Verspinnen von Polyäthylenglykolterephthalat, das aus Terphthalsäuremethylester und Äthylenglykol hergestellt wird, erhalten. Die Faser kann sofort aus dem Kondensationsgefäß versponnen werden und wird zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften oberhalb der Einfriertemperatur verstreckt (13, 14). Als Abwasser fallen bei diesem Prozeß lediglich Kühl- und Spritzwässer an.

Polypropylen zählt zu den jüngsten Faserrohstoffen (15). Man spinnt isotaktisches Polypropylen hoher Polymerisationsgrade aus Schmelzen unter Anwendung von Extrudern. Die Fasern zeichnen sich durch hohes thermisches Isolationsvermögen, hohe Verschleißfestigkeit, gutes elastisches Verhalten, geringe elektrostatische Aufladung sowie geringe Anschmutzgefahr aus und werden daher für Heimtextilien und auf dem Teppichsektor verwendet (16, 17). Da Polypropylenfasern direkt aus der Schmelze versponnen werden, fällt bei diesem Prozeß kein Abwasser an.

2.1 Die Acrylfaserproduktion

Bei der Polymerisation des Monomeren Acrylnitril und des Comonomeren Methacrylat erhält man Polyacrylnitril. Dieses kann in einem weiteren Arbeitsgang zu Acrylfasern versponnen werden. Da die Lösung des Abwasserproblems einer Acrylfaserfabrik im folgenden dargelegt wird, soll näher auf das Verfahren eingegangen werden:

Die Polymerisation des monomeren Acrylnitrils zu Polyacrylnitril war schon Ende der zwanziger Jahre bekannt, doch dauerte es bis zum Jahre 1942, bis REIN in Dimethylformamid das erste für einen technischen Spinnprozeß brauchbare Lösungsmittel fand. Dieses Verfahren hat sich nach entsprechender Verbesserung bis zum heutigen Tage erhalten.

Die Acrylfaserproduktion besteht im wesentlichen aus Polymerisations- und Faseranlage (Abb. 2).

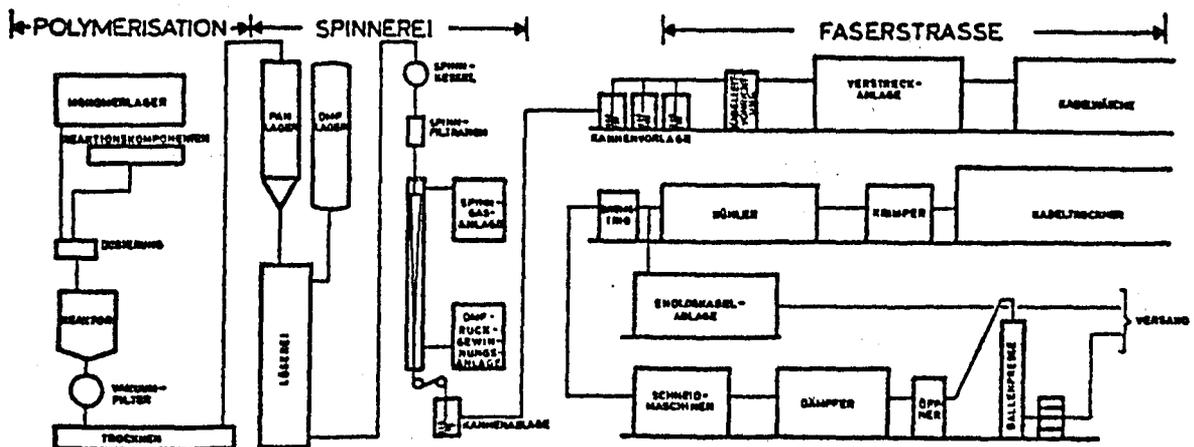


Abb. 2

Verfahrensschema für Acrylfasererzeugung

Die Polymerisation des Acrylnitrils kann in den unterschiedlichsten Medien erfolgen. Am üblichsten wird Wasser, in dem Acrylnitril und Methylacrylat gelöst werden, verwendet. Bei dieser radikalisch katalysierten Fällungspolymerisation werden Redoxkatalysatorsysteme wie Kaliumpersulfat / Natriumdithionit, Wasserstoffperoxid / Natriumsulfit oder Salpetersäure / Schwefeldioxid verwendet.

Bei der in dieser Arbeit untersuchten Fabrik werden Acrylnitril und Methacrylat im Herstellungskessel angesetzt, gerührt und fließen in den Vorlagekessel. Die Katalysatorsubstanzen des Redoxsystems werden in einem Herstellungsbehälter bei 25° C gelöst und fließen dann ebenfalls in den Vorlagebehälter.

Die Polymerisation wird in zwei parallelen Linien durchgeführt. Jede Linie besteht aus 3 Reaktoren, die mit Doppelmantel zur gleichmäßigen Temperierung, Strömungsbrechern und Rührwerken versehen sind. Durch ein Mischrohr gelangt das Reaktionsgemisch, das aus dem Monomergemisch, den Katalysatoren und den entsprechenden Wassermenge besteht, in die Reaktoren, wo die eigentliche Polymerisationsreaktion stattfindet. Nach Durchfluß der 3 Reaktoren gelangt die Mischung, als Suspension vorliegend, zur Beendigung der Polymerisationsreaktion in den SLURRY-Behälter.

Anschließend wird mit Hilfe zweier in Serie geschalteter rotierender Vakuumfilter das Gemisch filtriert und gewaschen. Der nasse Filterkuchen wird im Granulator (Vertikalextruder mit stufenlosem Antrieb) auf 5 mm große Pellets zerkleinert. Die noch nassen Körner fallen auf ein Zuführungsband und werden, gleichmäßig verteilt, dem Trockner zugeführt.

Das trockene Polymer wird in die Polymerbehälter gebracht. Von dort wird es einem Zyklon zugeführt, wobei das anfallende Polymerpulver in einem Filter gesammelt wird. Die Pellets werden anschließend zu Pulver gemahlen. Das Polymerpulver wird schließlich der Löserei auf pneumatischem Weg zugeführt.

Beschaffenheit des Polymerisatkornes, das bei weitgehend gleichmäßiger Größe kompakt und rieselfähig sein soll. Lösungspolymerisate werden bei diesem Verfahren nicht verwendet. Dagegen sind oft Zusätze zur Vermeidung von Verfärbungen gebräuchlich, wie aromatische Sulfonsäuren, Phosphorsäure, Borsäure u.a. Die Neigung zur Verfärbung ist darin begründet, daß Spuren von Wasser, die nur schwer zu vermeiden sind, DMF bei der hohen Spinn-temperatur hydrolytisch spalten und das entstehende Amin, besonders in Gegenwart von Luft und Eisenspuren, die Fäden vergilbt.

Bei der untersuchten Fabrik wird das Polymerpulver sowie Mattierungsmittel und sonstige Zusätze mit vorgekühltem DMF nach einem Zeitprogramm zu einer 30 %-igen Spinnmassesuspension verrührt. Diese wird erwärmt und entlüftet. Anschließend wird die Spinnmasse zweimal filtriert und danach von Spinnpumpen über Dünnschichtwärmeaustauschern den Spinn-düsen im Kopf des Spinn-schachtes zugeführt. Die aus-tretenden Spinn-lösungsstrahlen werden durch heißes Spinn-gas (350° C) zu Fäden verfestigt. Das Fadenbündel wird aus dem unteren Spinn-schachtende von einer Galette abge-zogen, mehrere Fadenbündel zu einem Maschinenkabel ver-einigt und in Kannen abgelegt.

Das im Spinn-schacht mit DMF-Dampf angereicherte und ab-gesaugte Spinn-gas wird in zwei DMF-Rieselkühlern und ei-nem Spinn-gaswäscher von DMF befreit und gleichzeitig ab-gekühlt. Ein Teil des Kreislauf-gases wird abgestoßen und durch Frisch-gas mit geringerem Sauerstoffgehalt ergänzt, worauf der Kreislauf von neuem beginnt. Die im Betrieb anfallenden DMF-Wassergemische werden durch Mehrstufen-verdampfer und Vakuumrektifizierung wieder zu reinem DMF aufgearbeitet.

Die in den Kannen befindlichen Maschinenkabel werden an einem Gatter zu Nachbehandlungskabeln gefacht. Diese werden einer Heißver Streckung im Wasserbad unterworfen, anschließend wird an einer Kabelwaschmaschine das Rest-DMF ausgewaschen. Nach Aufbringung einer Avivage werden die Kabel im Siebtrommeltrockner getrocknet. Die trockenen Kabel werden einer mechanischen Stauchkräuslung unterworfen und anschließend in Stapel geschnitten. Die Faser wird in einem Siebtrommeldämpfer ausgeschumpft, geöffnet und zu Ballen verpackt. Ein Teil der Produktion wird nach der Stauchkräuslung als Kabel abgelegt, welches zur Herstellung von Konvertband dient.

3. Die Reinigung des Abwassers einer Acrylfaserfabrik

3.1 Abwasseranfall

Die für die Produktion erforderlichen Rohwassermengen werden dem Vorfluter entnommen. Abb. 4 zeigt einen Überblick über den Abwasseranfall: In der Polymerisation fallen Kühl- und Spritzwässer, Fäkalien und Acrylnitril enthaltende Abwässer an. Die Kühl- und Spritzwässer werden unbehandelt in den Vorfluter eingeleitet. Die Acrylnitril enthaltenden Abwässer werden nach Austreiben des Acrylnitrils mit Luft dem Vorfluter zugeführt. Die Fäkalien werden einer biologischen Abwasserreinigungsanlage zugeführt.

Im Faserbetrieb fallen Spritz- und Kühlwässer, die wieder direkt dem Vorfluter zugeleitet werden, Fäkalien, die einer biologischen Abwasserreinigungsanlage zugeführt werden sowie schwefelsäurehaltige Abwässer, die in einen Sauerwasserkanal eingeleitet werden, an.

Hinzu kommen die DMF enthaltenden Abwässer, die die Hauptmenge an organisch verunreinigtem Abwasser darstellen. Diese Abwässer mußten vor der Einleitung in den Vorfluter einer Reinigung unterzogen werden.

3.2 Die Möglichkeiten zur Reinigung DMF enthaltender Abwässer

Als Verfahren für die Reinigung standen 2 Alternativen zur Diskussion, nämlich

1. biologische Verfahren
2. physikalisch-chemische Verfahren

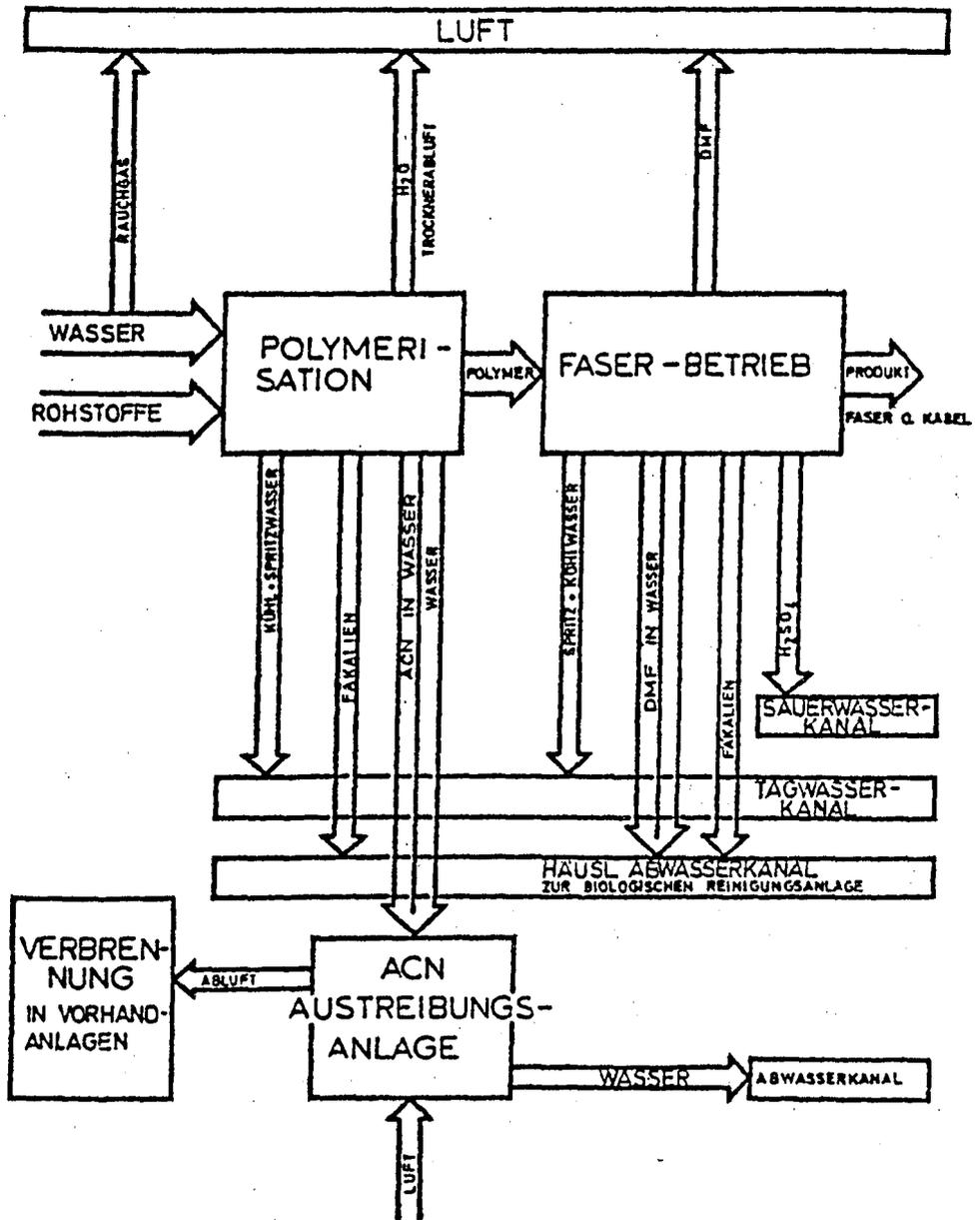


Abb. 4
Umweltbelastung durch die Acrylfaserfabrik

3.21 Biologische Verfahren

Mikroorganismen können organische Verbindungen als Nährstoffe aufnehmen und diese ab- bzw. umbauen. Dabei werden diese Substanzen im Baustoffwechsel zur Synthese von Zellsubstanz, im Betriebsstoffwechsel zur Energiedeckung benötigt.

Je nachdem, ob dieser Abbau in Gegenwart von Sauerstoff oder ohne Anwesenheit desselben vor sich geht, unterscheidet man zwischen aerobem (mit Sauerstoff) bzw. anaerobem (ohne Sauerstoff) biologischem Abbau.

Beim aeroben Abbau sind die Endprodukte CO_2 , H_2O und Zellsubstanz, beim anaeroben CH_4 , CO_2 , Zellsubstanz, sowie organische Säuren als Zwischenstufe.

Verfahren, die auf einem aeroben Abbau basieren, sind:

1. Landbehandlung von Abwasser
2. Tropfkörperverfahren
3. Tauchkörperverfahren
4. Belebungsverfahren
5. Belüftete Abwasserteiche

Der Landbehandlung von Abwässern kommt nur geringe Bedeutung zu. Sie ist fast nur in der Lebensmittelindustrie und da nur bei günstigen örtlichen Gegebenheiten anwendbar.

Beim Tropf- und Tauchkörperverfahren haften die Mikroorganismen an festen Kontaktflächen (Gesteinsbrocken, Kunststoffelemente). Da ihre Reinigungswirkung verhältnismäßig gering ist, ist ihre Bedeutung ebenfalls gering.

Die wichtigsten aeroben Verfahren sind der belüftete Abwasserteich und das Belebungsverfahren. Bei beiden Verfahren wird künstlich Sauerstoff zugeführt. Durch die Belüftung werden die Mikroorganismen in Schwebelage gehalten.

Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist der, daß beim Abwasserteich die gebildeten Mikroorganismen mit dem Ablauf wegschwimmen. Der Gehalt an Organismen im Teich ist daher beschränkt. Beim Belebungsverfahren werden die Mikroorganismen in einem dem Belebungsbecken nachgeschalteten Nachklärbecken abgeschieden und mit einer Pumpe in das Belebungsbecken zurückgepumpt (Rücklaufschlamm). Dadurch kann die Konzentration an Mikroorganismen im Belebungsbecken gesteuert werden. Ist die angestrebte Konzentration erreicht, dann wird die überschüssige Menge als Überschussschlamm entfernt. Durch den höheren Schlammgehalt im Belebungsbecken kann dieses kleiner (etwa 10 - 20mal) als ein Abwasserteich ausgelegt werden.

Anaerobe Reinigungsverfahren sind:

1. Unbelüfteter Abwasserteich
2. Faulung ohne Bakterienrückführung
3. Faulung mit Bakterienrückführung

Bei den anaeroben Verfahren fallen nur geringe Mengen an Überschussschlamm an. Der überwiegende Teil des in die Anlage kommenden organischen Kohlenstoffs wird in CO_2 und CH_4 übergeführt. Da die Anlagen nicht belüftet werden müssen, fällt diese Energieaufwendung aus, ja, es kann sogar die bei der Verbrennung von Methan freiwerdende Energie genutzt werden.

Diesen Vorteilen gegenüber den aeroben Reinigungsverfahren stehen jedoch große Nachteile gegenüber: Eine anaerobe Reinigungsanlage bedarf infolge geringen Überschußschlammanfalles einer langen Einarbeitungszeit; die geringe Wachstumsrate der Mikroorganismen erfordert eine lange Aufenthaltszeit; anaerobe Mikroorganismen arbeiten wesentlich störanfälliger als aerobe, wobei eine Störung oft eine erneute, lange Einarbeitungszeit bedeutet; die Baukosten liegen infolge der Notwendigkeit geschlossener Behälter höher als bei aeroben Anlagen; die Gefahr einer Geruchsbelästigung der Umwelt durch Zwischenprodukte des Abbaues kann nie ganz ausgeschlossen werden; eine aerobe Nachbehandlung ist in jedem Fall notwendig.

Daher spielen die aeroben biologischen Verfahren - und hier vor allem das Belebungsverfahren - bei der Reinigung organisch verschmutzter Industrieabwässer eine hervorragende Rolle (19 - 25).

In der Literatur berichten Hamm sowie Thonke und Dittmann (26, 27) über die Möglichkeit DMF biologisch, und zwar nach dem Belebungsverfahren, abzubauen. Diese Versuche wurden jedoch jeweils nur kurzfristig durchgeführt, und die Ergebnisse reichten für die Planung einer Abwasserreinigungsanlage nicht aus.

3.22 Physikalisch-chemische Verfahren

Zu diesen zählen:

1. Destillation
2. Lösungsmittel-Extraktion
3. Adsorption an Aktivkohle
4. Fällung
5. Umgekehrte Osmose

Die Destillation von DMF bei Atmosphärendruck und die Extraktion von DMF mittels Methylenchlorid stellen in der Praxis bereits erprobte Verfahren dar (28). Auch bei der untersuchten Fabrik wird die größte Menge an DMF (etwa 98 - 99 %) mittels Destillation zurückgewonnen. Die Menge an DMF, die mit den Brüden verloren geht, gelangt ins Abwasser und muß aus diesem entfernt werden.

Die Adsorption an Aktivkohle, die Fällung sowie die umgekehrte Osmose stellen Verfahren dar, die vielfach zur Reinigung von Industrieabwässern verwendet werden. Eine spezielle Anwendung für DMF enthaltene Abwässer ist bisher nicht bekannt.

4. Untersuchungen zur biologischen Reinigung nach dem Belebungsverfahren

4.1 Ziel der Untersuchungen

Für Belebungsanlagen zur Reinigung kommunaler Abwässer gibt es heute feste Planungsgrundwerte; dies trifft für Anlagen zur Reinigung von Industrieabwässern nicht zu. Eine Planung kann hier erst nach Durchführung von Versuchen im Labormaßstab, die durch solche im halb-technischen Maßstab unterstützt sein sollen, erfolgen. Durch diese Versuche sind vor allem folgende Parameter zu ermitteln:

1. der Nutzinhalt des Belebungsbeckens
2. die Rücklaufschlammmenge
3. der Überschußschlammanfall
4. die zum Abbau nötige Sauerstoffzufuhr

4.2 Theoretische Grundlagen

Bei allen biologischen Reinigungsverfahren ist die möglichst weitgehende Entfernung aller organischen Verunreinigungen oberstes Ziel.

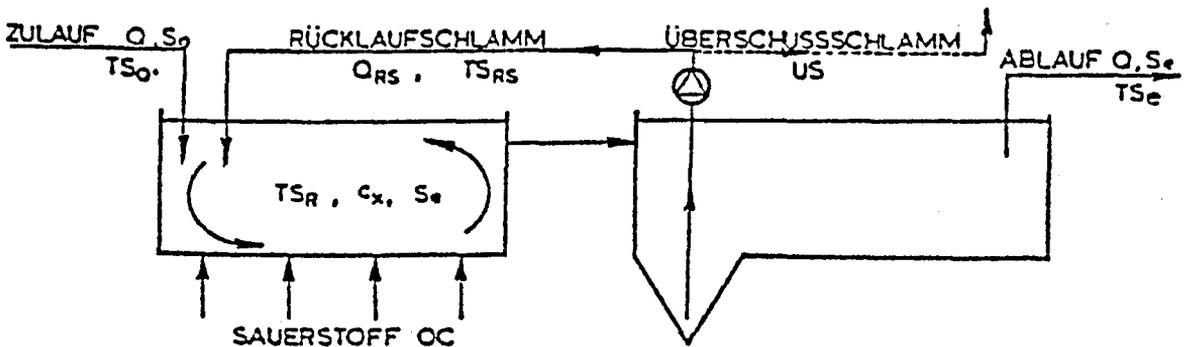
Ist das Belebungsbecken als ideales Mischbecken ausgebildet, so ist die Ablaufkonzentration gleich der Konzentration im Belebungsbecken. Nach Michaelis-Menten hängt die Substratkonzentration von der Aktivität der Mikroorganismen nach folgender Gleichung ab:

$$\mu = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_S + S}$$

Dabei bedeutet μ spez. Aktivität der Mikroorganismen
 S Substratkonzentration
 K_S Michaeliskonstante

Es ergibt sich daraus, daß die Geschwindigkeit der Substratentfernung von der Konzentration an gelöstem Substrat im Ablauf und damit im Belebungsbecken abhängt.

Abbildung 5 zeigt das Schema einer Belebungsanlage.



BELEBUNGSBECKEN

GEGEBEN:

ZULAUF : Q
 S_0, TS_0
 ABLAUF : Q
 S_e, TS_e

NACHKLÄRBECKEN

GESUCHT:

VOLUMEN BELEBUNGSBECKEN : V
 RÜCKLAUFSCHLAMM : Q_{RS}
 ÜBERSCHUSSSCHLAMMPROD. : $ÜS_R$
 SAUERSTOFFZUFUHR : OC_R

Abb. 5

Schema einer Belebungsanlage

Beim Entwurf einer Belebungsanlage sind, wie bereits erwähnt, der Nutzinhalt des Belebungsbeckens, die Rücklaufschlammmenge, der Überschussschlammfall und die zum Abbau nötige Sauerstoffzufuhr unbekannt. Abwassermenge

sowie -beschaffenheit und die Reinigungswirkung müssen in Vorerhebungen ermittelt oder auf Grund von Erfahrungswerten oder Auflagen von Behörden angenommen werden.

Bei der Planung einer Kläranlage zur Reinigung von Industrieabwässern geht man von der Tatsache aus, daß, um einen niedrigen BSB_5 des Ablaufes zu erhalten, nur mit einer geringen Schlammbelastung gearbeitet werden sollte: Bei geringer Schlammbelastung wird ein hohes Schlammalter erreicht und es können sich entsprechend langsam wachsende Bakterien entwickeln, die die schwer abbaubaren Stoffe, die meist in gelöster Form vorliegen, umbauen können.

Bei der Planung einer Kläranlage spielte bisher der BSB_5 eine entscheidende Rolle. Bei Industrieabwässern stößt eine Bestimmung des BSB_5 mitunter auf Schwierigkeiten: Sind keine oder nur wenige Bakterien vorhanden, die die im Abwasser enthaltenen organischen Stoffe abbauen können, dann können die organischen Stoffe mit Hilfe des BSB_5 nicht oder nur zu einem geringen Teil erfaßt werden. In einem solchen Falle muß man chemische Kenndaten heranziehen. Zur summarischen Bestimmung organischer Wasserinhaltsstoffe bieten sich der COD (chemischer Sauerstoffbedarf, engl. chemical oxygen demand) und der TOC (gesamter organischer Kohlenstoffgehalt, engl. total organic carbon) an.

Jede der drei Bestimmungsmethoden - BSB_5 , COD und TOC - hat ihre eigenen Gesetzmäßigkeiten und kann durch eine andere nicht ersetzt werden. Wenn bei Industrieabwässern die BSB_5 -Bestimmung auf Schwierigkeiten stößt, dann kann die Planung der Kläranlage genau so gut mit Hilfe des

COD oder des TOC geschehen, wenn konsequent alle Bestimmungen nach einer dieser beiden Methoden durchgeführt werden.

Bei den Untersuchungen über die biologische Abbaubarkeit von Dimethylformamid enthaltendem Industrieabwasser wurde die Planung und Berechnung der Kläranlage auf Grund von TOC- und COD-Bestimmungen durchgeführt. Kennt man die Zulauf- und Ablaufmenge, den TOC des Zulaufes und des Ablaufes, dann kann man, falls man zusätzlich den veratmeten Kohlenstoff oder den in Zellsubstanz übergeführten Kohlenstoff bestimmt, eine TOC-Bilanz aufstellen (Abb. 6). Mit Hilfe dieser Bilanz ist es möglich, verschiedene Bemessungskenngrößen zu errechnen.

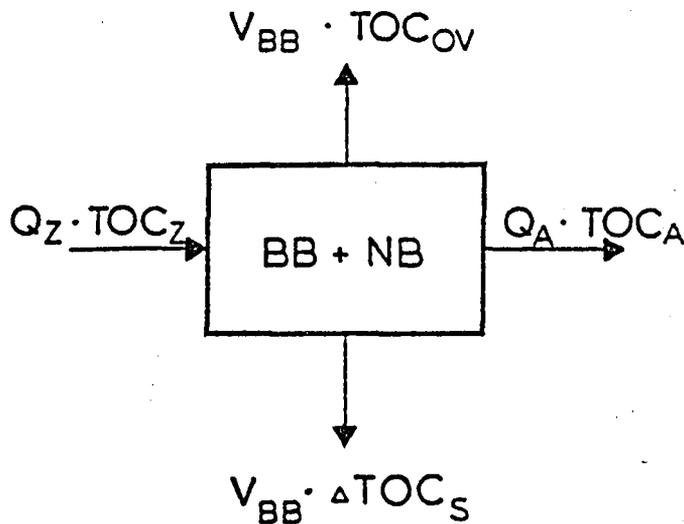


Abb. 6

TOC-Bilanz einer Belebungsanlage

Dabei bedeutet:	Q_Z	Zulaufmenge	(m^3/d)
	Q_A	Ablaufmenge	(m^3/d)
	TOC_Z	Zulauf-TOC	(kg/m^3)
	TOC_A	Ablauf-TOC	(kg/m^3)
	ΔTOC_S	in Zellsubstanz überge- führter Kohlenstoff	$(kg/m^3 \cdot d)$
	TOC_{OV}	veratmeter Kohlenstoff	$(kg/m^3 \cdot d)$
	V_{BB}	Volumen Belebungsbecken	(m^3)
	BB	Belebungsbecken	
	NB	Nachklärbecken	

Bemessung des Nutzinhaltes des Belebungsbeckens

Das Volumen des Belebungsbeckens ergibt sich aus dem Quotienten aus TOC Fracht ($Q_Z \cdot TOC_Z$ (kg/d)) und optimaler Raumbelastung $B_{R,TOC}$ (kg TOC/ $m^3 \cdot d$).

$$V = \frac{Q_Z \cdot TOC_Z \quad (kg/d)}{B_{R,TOC} \quad (kg/m^3 \cdot d)}$$

Die optimale Raumbelastung muß in Labor- und (oder) halbtechnischen Versuchen oder auf Grund von Erfahrungswerten festgestellt werden.

Bemessung der Rücklaufschlammmenge

Untersuchungen haben gezeigt, daß eine hohe Rücklaufschlammmenge, z.B. 200 - 300 %, keine nachteiligen Einflüsse auf die Reinigungswirkung hat. Es kann daher in allen Fällen eine Rücklaufschlammmenge von 100 % der für die Berechnung maßgebenden Abwassermenge Q_Z gewählt werden.

Bemessung der Überschussschlammmenge

Unter Überschussschlamm wird jene Menge an Biomasse verstanden, die durch die Tätigkeit der Mikroorganismen gebildet wird. Diese Produktion an Bakterienmasse ist abhängig vom Verhältnis Zellaufbau zu Zellabbau. Die Menge setzt sich daher aus der beim Zellaufbau gebildeten Biomasse, vermindert um die beim Zellabbau oxidierte Zellsubstanz zusammen. Nach Kayser (29) sind noch jene Schwebstoffe im Zulauf, die an den Schlammflocken adsorbiert werden, zu berücksichtigen.

Nach v.d.Emde (30, 31) schwankt die Überschussschlammproduktion/kg BSB₅ bei häuslichen Abwässern nur in geringem Maße. Die Werte liegen meist zwischen 0,75 und 0,9 kg ÜS/kg BSB₅.

Sind nur geringe Mengen an ungelösten Stoffen oder überhaupt keine vorhanden, wie bei Industrieabwässern, dann kann bei niedriger Schlammbelastung die Überschussschlammproduktion sehr gering sein (z.B. 0,1 - 0,2 kg/kg.d).

In Laboranlagen ist eine Bestimmung auf Grund von Trockengewichtsbestimmungen oft nur schwer möglich: Absetzen des Schlammes in toten Zonen, schlechte Sedimentierung sowie Verluste bei Atmungs- und sonstigen Messungen sind die häufigsten Ursachen hierfür. Fehler bei der Trockengewichtsbestimmung - vor allem bei niedrigen Schlammgehalten - spielen ebenfalls eine Rolle.

Eine Möglichkeit, den Überschussschlammfall auch in Laboranlagen zu bestimmen, bieten TOC- und COD-Messungen. Dabei kann man 2 Wege unterscheiden:

1. Direkte Bestimmung:

Bestimmt man zur Zeit $t = 0$ und zur Zeit $t = x$ (Tage) den TOC des Schlammes (TOC_S), dann kann man aus der Differenz den Zuwachs an Kohlenstoff im Schlamm ($\Delta\text{TOC}_{S,x}$) berechnen:

$$\Delta\text{TOC}_{S,x} = \text{TOC}_S \text{ (zur Zeit } t = x) - \text{TOC}_S \text{ (zur Zeit } t = 0)$$

Dividiert man $\Delta\text{TOC}_{S,x}$ durch x , so erhält man den täglichen Schlammzuwachs ausgedrückt in ΔTOC_S :

$$\frac{\Delta\text{TOC}_{S,x}}{x} = \Delta\text{TOC}_S \quad (\text{kg C/m}^3 \cdot \text{d})$$

McKinney (32) gibt als ungefähre Zusammensetzung des belebten Schlammes $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ an. Aus den Atomgewichten errechnen sich dabei die Anteile der einzelnen Elemente in Gewichts-% wie folgt:

C_5	12,011	. 5 =	60,05500 g
H_7	1,00797	. 7 =	7,05579 g
N	14,0067	. 1 =	14,00670 g
O_2	15,994	. 2 =	31,99880 g

$$\text{Molgewicht } \text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 = 113,11629 \text{ g} = 113 \text{ g}$$

Anteil	C	60	:	113	=	53 %
	H	7	:	113	=	6 %
	N	14	:	113	=	12 %
	O	32	:	113	=	29 %

Kennt man also ΔTOC_S , dann kann man mit der Formel nach McKinney den täglichen Schlammzuwachs in g OTS/l ausrechnen:

$$oTS = \frac{113}{60} \cdot \Delta TOC_S = 1,88 \cdot \Delta TOC_S$$

Daraus errechnet sich

$$\frac{\Delta TOC_S}{oTS} = 0,53.$$

Fehler bei der Bestimmung und Unsicherheit der vollen Gültigkeit obiger Schlammformel können zu Abweichungen führen. So ermittelte Uhlmann (34) die Formel

$C_{106}H_{180}O_{45}N_{16}P$, Sherrard und Schroeder (35) die Formel $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P$, während Helmers (36) $C_{118}H_{170}O_{51}N_{17}P$ angibt. Bei diesen Formeln beträgt das Verhältnis $\Delta TOC_S / oTS$ jeweils 0,52. Dennoch kann man den Überschussschlammfall mit genügender Genauigkeit bestimmen.

Dieses Verhältnis wurde von Bleier (33) bei Belebtschlamm für häusliches Abwasser mit $0,464 \pm 0,009$ bestimmt.

2. Indirekte Bestimmung:

Kennt man Q_Z , Q_A , TOC_Z , TOC_A , V_{BB} und TOC_{OV} , dann kann man ΔTOC_S aus der Beziehung

$$V_{BB} \cdot \Delta TOC_S = Q_Z \cdot TOC_Z - Q_A \cdot TOC_A - V_{BB} \cdot TOC_{OV}$$

errechnen. Während Q_Z , Q_A ($Q_Z = Q_A$), V_{BB} , TOC_Z und TOC_A einfach bestimmt werden können, ist die Bestimmung des zu Kohlendioxid umgewandelten Kohlenstoffs (TOC_{OV}) schwieriger. Eine direkte Messung der Kohlendioxidzunahme ist theoretisch möglich, wäre aber sehr aufwendig.

Aus dem Sauerstoffverbrauch läßt sich dagegen TOC_{OV} berechnen: Eine direkte Umrechnung von OV in TOC_{OV} mit der Beziehung

$$OV \cdot \frac{\text{Molgewicht C}}{\text{Molgewicht O}_2} = OV \cdot K = OV \cdot \frac{12}{32} \cdot 0,375 = \text{TOC}_{OV}$$

ist falsch, da die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs bei dieser Umrechnung unberücksichtigt bleibt. Nur wenn die mittlere Oxidationszahl (\overline{OZ}_C) zufällig Null ist, wäre eine Umrechnung mit obiger Formel richtig.

Bestimmt man den COD des Zulaufes (COD_Z) und des Ablaufes (COD_A), dann kann man sich K mit folgender Beziehung errechnen:

$$K = \frac{\text{TOC}_Z - \text{TOC}_A}{\text{COZ}_Z - \text{COD}_A}$$

Dadurch wird die mittlere Oxidationszahl des Kohlenstoffs in der biologisch abgebauten Substanz berücksichtigt.

Mit Hilfe dieser Beziehung kann man auch TOC_{OV} berechnen:

$$OV \cdot \frac{\text{TOC}_Z - \text{TOC}_A}{\text{COD}_Z - \text{COD}_A} = \text{TOC}_{OV}$$

Kennt man TOC_{OV} , kann man ΔTOC_S errechnen und mit Hilfe der Formel von McKinney den Überschusschlammfall in g oTS/l.

Bemessung der Sauerstoffzufuhr

Die Sauerstoffzufuhr muß auf jeden Fall größer sein als der Sauerstoffverbrauch (OV), der als erstes bestimmt werden soll. Die Bestimmung des Sauerstoffverbrauches kann entweder direkt durch Atmungsmessung erfolgen oder auf Grund von TOC-Messung, wenn ΔTOC_S gemessen wird.

Dann kann man TOC_{OV} aus

$$\text{TOC}_{\text{OV}} = \frac{Q_Z \cdot \text{TOC}_Z - Q_A \cdot \text{TOC}_A - \Delta \text{TOC}_S \cdot V_{\text{BB}}}{V_{\text{BB}}}$$

errechnen. Der Sauerstoffverbrauch ergibt sich dann aus der Beziehung

$$\text{OV} = \text{TOC}_{\text{OV}} \frac{\text{COD}_Z - \text{COD}_A}{\text{TOC}_Z - \text{TOC}_A}$$

4.3 Durchführung der Untersuchungen

4.31 Chemische Analyse

Die chemische Analyse soll einen ersten Überblick über die Höhe der organischen Verschmutzung liefern. Auch kann aus dem Verhältnis Kohlenstoff zu Stickstoff zu Phosphor abgeschätzt werden, ob genügend Stickstoff und Phosphor für den Aufbau neuer Zellsubstanz vorhanden ist.

Da zum Zeitpunkt der ersten Untersuchungen das Abwasser noch nicht vorhanden war, mußte ein solches künstlich hergestellt werden. Dazu wurden Werksangaben als Grundlage herangezogen.

Die erste Werksangabe belief sich auf 30 m^3 Abwasser je Stunde mit 48,3 kg DMF und 17,0 kg Methanol. Synthetisiert man ein Abwasser mit dieser Zusammensetzung, dann erhält man folgende Analyse:

COD: 15.300 mg O₂/l

TOC: 4.930 mg C /l

Ein solches Abwasser ist in Hinblick auf eine biologische Reinigung hoch konzentriert. Für Labor- und halbtechnische Versuche wurden daher Verdünnungen verwendet.

Stickstoff ist in genügenden Mengen vorhanden, Phosphor fehlt dagegen vollkommen.

Da während der ersten Versuche bekannt wurde, daß Methanol bei der Acrylfasererzeugung nicht benötigt wird, wurde nur die biologische Abbaubarkeit von DMF untersucht. Daher soll kurz auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften und auf die Möglichkeiten einer analytischen Erfassung dieser Verbindung eingegangen werden.

Chemische und physikalische Eigenschaften von DMF

N, N - Dimethylformamid (in der Literatur findet man auch die Bezeichnung Ameisensäure - Dimethylamid) hat die Summenformel C₃H₇NO. Abbildung 7 zeigt die Strukturformel.

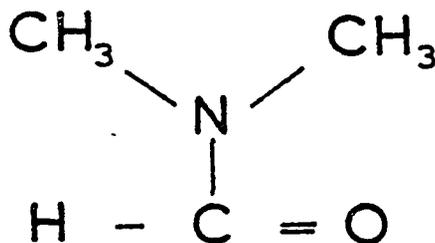


Abb. 7

Strukturformel von N, N-Dimethylformamid

DMF ist eine farblose, stabile, leicht bewegliche, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbare Flüssigkeit. Dichte $D. 0,9525$, Festpunkt $F. 61^{\circ} C$, Kochpunkt $Kp. 153^{\circ} C$, Flammpunkt $Fp. 67^{\circ} C$. Es ist ein selektives Lösungsmittel für viele Festkörper, Flüssigkeiten und Gase. Es ist bei Atmosphärendruck unzersetzlich destillierbar.

Dargestellt kann es z.B. durch Destillation von Kaliumformiat mit salzsaurem Dimethylanilin werden.

Analytische Erfassung von DMF

DMF kann durch Umsetzung des Amids mit Hydroxylamin zu Hydroxamsäure umgewandelt werden. Diese kann photometrisch als Eisen(III)-hydroxamat bestimmt werden (37).

Eine andere Möglichkeit DMF analytisch zu erfassen besteht in einer gaschromatographischen Analyse. Diese Bestimmung erfolgt bei $170^{\circ} C$ unter Verwendung einer 3 m-Levapol-Säule. Die Untersuchungen wurden im Analytlabor der Fabrik durchgeführt.

4.32 Untersuchung des Abbauverhaltens

Das Abbauverhalten läßt sich überschlägig durch die Messung des Sauerstoffverbrauchs ermitteln. Dafür wird ein geschlossenes Gefäß mit belüftetem, belebtem Schlamm gefüllt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird der belebte Schlamm durchmischt und die Abnahme des Sauerstoffgehaltes elektrochemisch gemessen (Abb. 8).

Solange kein Abwasser zugegeben wird, ist die Abnahme des Sauerstoffs, also der Sauerstoffverbrauch, gering. Wenn nach Zuspritzen von Abwasser der Sauerstoffgehalt

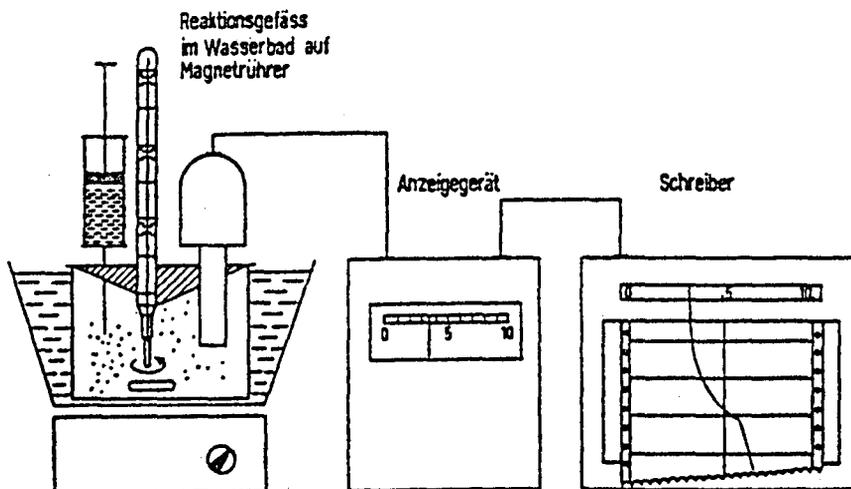


Abb. 8
Atmungsgerät

schneller abnimmt, also der Sauerstoffverbrauch ansteigt, ist das Abwasser biologisch abbaubar (oberes Bild, Abb. 9).

Ändert sich jedoch nach Abwasserzugabe die Abnahme des Sauerstoffgehaltes nicht, so sind die im Gefäß vorhandenen Mikroorganismen nicht in der Lage, die organischen Verunreinigungen des Abwassers abzubauen (mittleres Bild, Abb. 9).

Es muß nun versucht werden, eine allmähliche Anpassung der Mikroorganismen an das Abwasser zu erreichen.

Bleibt jedoch der Sauerstoffgehalt nach Abwasserzugabe gleich, so verbrauchen die Mikroorganismen keinen Sauerstoff

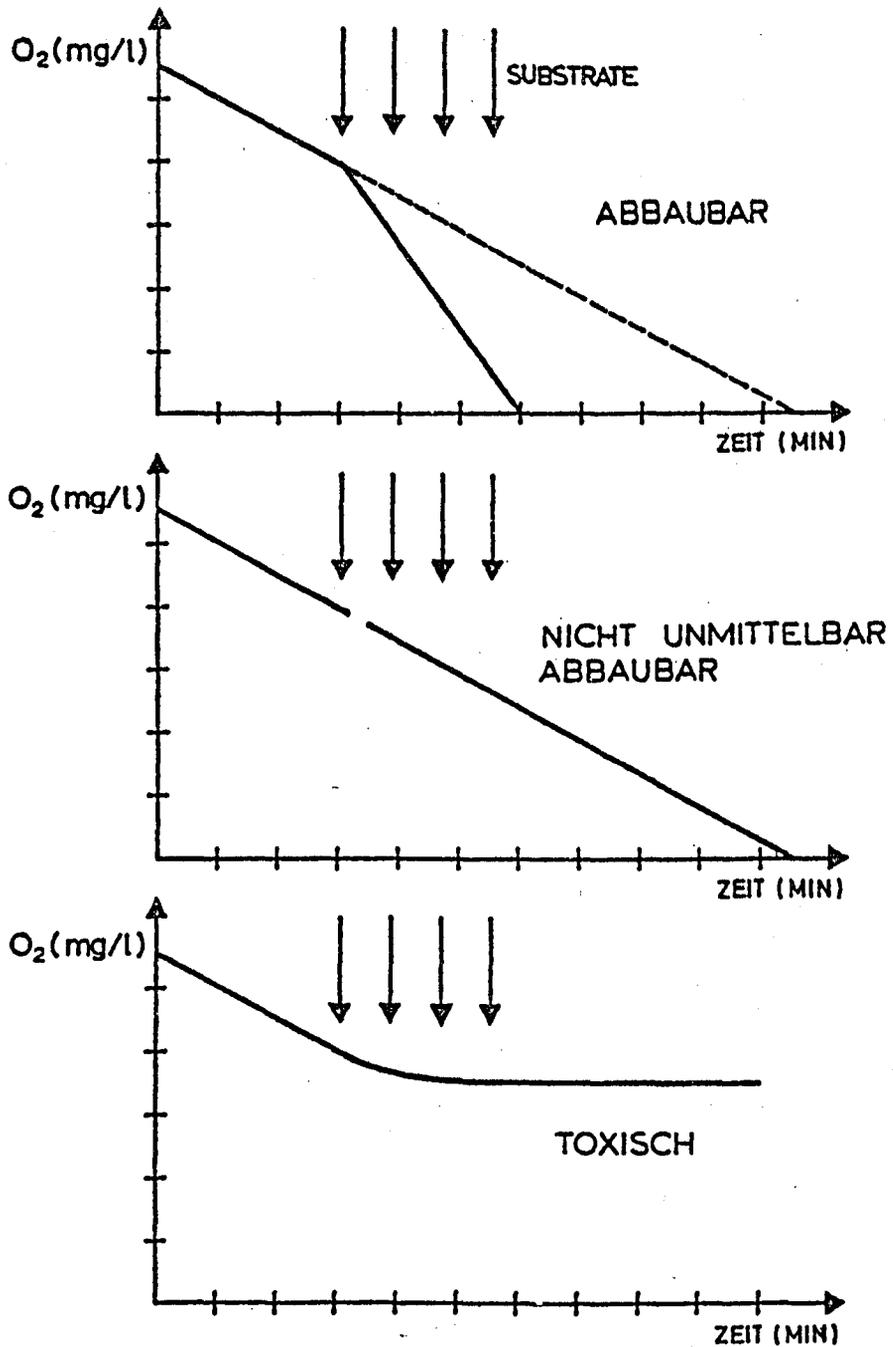


Abb. 9

Zusammenhang Sauerstoffverbrauch - Substratzugabe

mehr. Das Abwasser enthält daher toxische Substanzen (unteres Bild, Abb. 9).

Bei Zuspritzen eines künstlichen, dimethylformamidhaltigen Abwassers änderte sich die Abnahme des Sauerstoffgehaltes nicht. Da auch bei Zugabe großer Mengen an Abwasser der Sauerstoffverbrauch konstant blieb, konnte daraus geschlossen werden, daß DMF von den Mikroorganismen nicht abgebaut wurde, daß dieses aber nicht toxisch ist.

Dies deckt sich auch mit der Literatur: DMF soll in einer Konzentration von 0,05 % Störungen im Zentralnervensystem von Warmblütlern hervorrufen (38). Über nachteilige Effekte gegenüber Mikroorganismen ist nichts bekannt, jedoch gilt Formamid als eine gar nicht (39) oder schwer abbaufähige Substanz (40).

4.33 Modellversuche im Labormaßstab

Der Modellversuch soll zeigen, ob es möglich ist, Mikroorganismen an das vorhandene Industrieabwasser zu adaptieren, und welcher Reinigungseffekt erzielt werden kann. Auch soll festgestellt werden, ob sich diese Mikroorganismen zu absetzfähigen Flocken zusammenschließen, da nur dann eine einwandfreie Klärung im Nachklärbecken garantiert werden kann.

Weitere wichtige Planungsgrundlagen, wie der Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen, der Überschussschlammanfall, der Nährsalzbedarf und die optimale Schlammbelastung können mit Hilfe der Modellanlagen erarbeitet werden.

Die Modellversuche wurden in mehreren Schritten durchgeführt.

4.331 Prüfung auf biologische Abbaubarkeit

Im ersten Schritt wurde in zwei Versuchsanlagen untersucht, ob das DMF-hältige Abwasser biologisch abbaubar ist. Dabei wurde für möglichst optimale Verhältnisse - niedrige Belastung, hoher Sauerstoffgehalt, annähernd konstante Temperatur (20 - 25° C), ausreichende Zugabe von Nährsalzen - gesorgt. Zum Zeitpunkt der ersten Untersuchungen sollten noch je Stunde 48,3 kg DMF und 17,0 kg Methanol in 5 m³ Abwasser anfallen. Im Laufe der Untersuchung wurde bekannt, daß Methanol nicht anfallen werde. Da diese Versuche praktisch nur eine Überprüfung der Literatur darstellten, wird hier nicht näher auf diese eingegangen. Es stellte sich heraus, daß DMF nach 2 - 3-wöchiger Einarbeitung der Versuchsanlage bei optimalen Bedingungen zu über 80 % biologisch abgebaut wird.

4.332 Optimierungsversuche

4.3321 Durchführung der Versuche

Ab Oktober 1972 wurde in 6 Laborversuchsanlagen untersucht, wie weit man die Belastung bei gleichbleibendem Abbau steigern kann.

Für diese Versuche wurden Belebungsanlagen aus Plexiglas verwendet (Abbildung 10), wie sie z.B. Mudrack (41) beschreibt.

Das DMF-hältige Abwasser wurde dem Belebungssteil (etwa 7,5 l) der Anlage mit einer Schlauchquetschpumpe zugeführt. Eine Membranluftpumpe sorgte für intensive Belüftung und Turbulenz in den Anlagen. Im aufwärts durch-

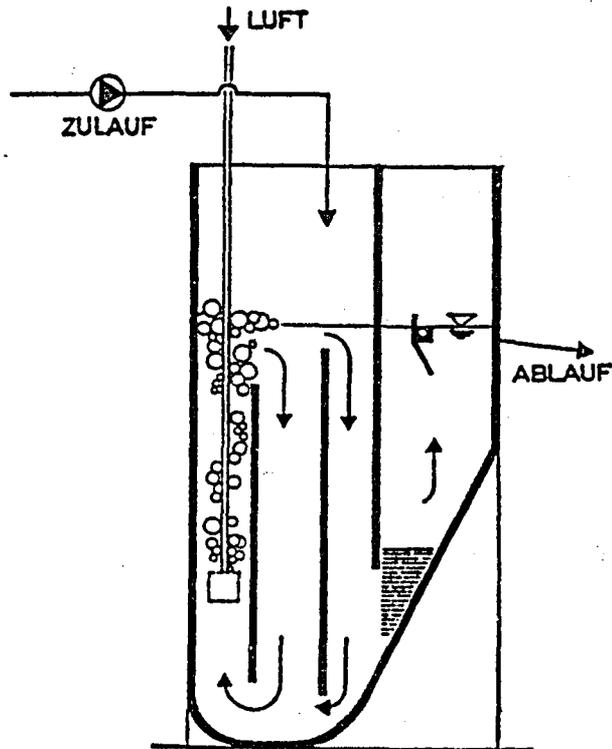


Abb. 10
Laborversuchsanlage

strömten Absetzteil (etwa 2,5 l) konnten sich die Mikroorganismen des belebten Schlammes absetzen, und der biologisch gereinigte Ablauf wurde in ein Sammelbecken geleitet.

4.3322 Ergebnisse der Laborversuche

Bei allen Versuchsanlagen bestand der Zulauf aus einer wäßrigen DMF-Lösung von entsprechender Konzentration und den notwendigen Nährsalzen.

Zur Überwachung der Anlage wurden folgende Kennwerte ermittelt:

- Zulauf:
1. Konzentration von TOC
 2. Konzentration von COD
- Belebungsbecken:
1. pH
 2. Temperatur
 3. Beschickungsrate
 4. Trockensubstanz, Glühverlust
 5. Absetzvolumen nach 30 Minuten
 6. TOC des Schlammes
 7. Sauerstoffgehalt
 8. Sauerstoffverbrauch
- Ablauf:
1. Konzentration von TOC
 2. Konzentration von COD

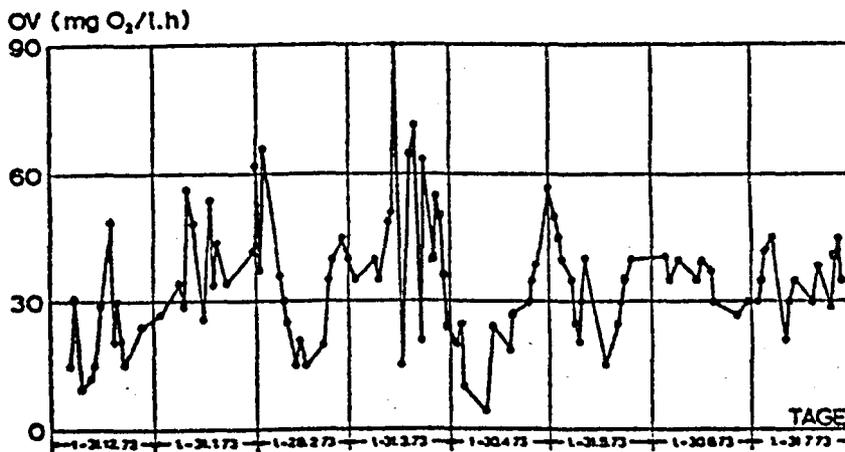
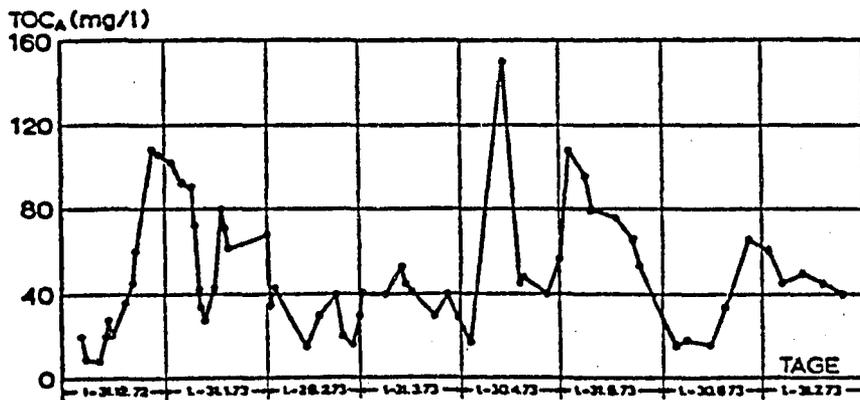
Die Zulaufproben wurden jeweils nach der Zubereitung des künstlichen Abwassers gezogen. Die Ablaufproben waren Mischproben über 24 Stunden.

4.33221 Versuchsanlage 1

Die Versuchsanlage wurde am 31.11.1972 mit einem bereits adaptierten Schlamm angefahren. Bei einer Zulaufkonzentration von $\text{TOC}_Z = 490 \text{ mg/l}$ und einer Aufenthaltszeit $t = 40$ Stunden ergab sich eine Raumbelastung von $B_{R, \text{TOC}} = 0,3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Die Anlage arbeitete bis September 1973 ohne Schwierigkeiten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3, Spalte 1, zusammengestellt.

Abbildung 11 zeigt den Verlauf des Ablauf-TOC und des Sauerstoffverbrauchs über den Versuchszeitraum.

Zu erwähnen ist noch, daß während der Adaptationszeit Nährsalze (Diammonhydrogenphosphat und Harnstoff) zuge-



$B_{R,TOC} = 0,3 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$
 $TOC_z = 490 \text{ mg C/l}$
 $t = 40 \text{ h}$

Abb. 11
 Abbauergebnisse der Versuchsanlage 1

		Dimen- sion	Mittelwerte der Versuchsanlagen				
			1	2	4	5	6
Zulauf-TOC		mg/l	490	670	500	490	670
Ablauf-TOC		mg/l	49,2	82,9	38,6	58,2	45,3
Abbaugrad-TOC		%	90	88	92	88	93
Zustand im Becken	Trockensubstanz TS_R	g/l	1,71	2,23	2,48	2,29	2,26
	Glühverlust GV	g/l	1,60	1,85	1,98	1,86	
	Schlammvolumen SV	ml	180	190	222	188	180
	Temperatur	°C	23	23	23	23	23
	Sauerstoffgehalt	mg/l	7	7	7	5,8	6,2
	pH		7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
	Sauerstoffverbrauch	mg/l.h	35,9	26,7	77	37,7	53,0
	TOC des Schlammes	mg/l	814	847	1276	1082	1110
Zulaufmenge		l/d	4,5	4,5	9	9	5,63
Hydr. Aufenthaltszeit t		h	40	40	20	20	32
$B_{R,TOC}$		kg C/m ³ .d	0,3	0,4	0,6	0,6	0,5

Tab. 3
Ergebnisse Versuchsanlagen

geben wurden. Dabei wurde ein Verhältnis von 100C:10N:2P eingehalten. Nach etwa 6 Wochen wurde auf eine Zugabe von Harnstoff verzichtet. Phosphor wurde auch weiterhin zudosiert.

4.33222 Versuchsanlage 2

Diese Versuchsanlage wurde anfangs mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,45 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ gefahren ($TOC_Z = 490 \text{ mg/l}$, $t = 30$ Stunden). Nach etwa 11 Tagen kippte jedoch die Anlage. Die Bakterien starben ab und der Abbau blieb aus.

Eine Regenerierung der Anlage konnte nicht mehr durchgeführt werden. Die Anlage mußte geräumt und neu beschickt werden.

Die Anlage wurde daraufhin mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ betrieben ($TOC_Z = 2000 \text{ mg/l}$, $t = 40 \text{ h}$). Nach anfangs guten Abbauergebnissen - 95 %-iger TOC-Abbau - stellte die Anlage nach 2 Wochen ihre Funktion ein und mußte wieder geräumt werden.

Daraufhin wurde die Anlage am 9.3.1973 mit einem bereits adaptierten Schlamm neu angefahren. Die Raumbelastung betrug $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($TOC = 670 \text{ mg/l}$, $t = 40 \text{ h}$). Bis zum Ende der Versuche arbeitete diese Anlage zufriedenstellend. In Tabelle 3, Spalte 2, sind die ermittelten Kenndaten zusammengestellt.

Abbildung 12 zeigt den Verlauf des TOC_A und des Sauerstoffverbrauchs während der Versuche.

Bei dieser Anlage wurde Phosphor im Verhältnis 100C:2P zudosiert. Da die Anlage mit einem bereits adaptierten Schlamm angefahren wurde, konnte auf eine Zugabe von Harnstoff verzichtet werden.

4.33223 Versuchsanlage 3

Diese Versuchsanlage sollte mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($TOC_Z = 490 \text{ mg/l}$, $t = 20 \text{ h}$) betrieben werden, doch kippte diese Anlage nach dreimaligem Start - wobei jeweils ein bereits adaptierter Schlamm verwendet wurde - nach einigen Tagen, genau nach 10, 13 bzw. 17 Tagen. Das Nährstoffverhältnis betrug 100C:2P.

kippte dann die Anlage, wobei die Atmung auf Null zurückging und die Schlammkonzentration ebenfalls stark abnahm (von etwa $TS_R = 2 \text{ g/l}$ auf $TS_R = 0,1 - 0,05 \text{ g/l}$). Es wurde versucht, durch Zugabe von Schlamm (bis zu 2 l) aus anderen Anlagen die gestörte Anlage wieder in Schwung zu bringen, was nicht gelang. Der zugegebene Schlamm starb ebenfalls ab und trieb mit dem Ablauf ab.

4.33224 Versuchsanlage 4

Diese Versuchsanlage wurde erstmals mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,75 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($TOC_Z = 615 \text{ mg/l}$, $t = 20 \text{ h}$, Nährsalzverhältnis 100C:10N:2P) angefahren. Nach etwa 18 Tagen kippte diese Anlage unter den selben Umständen wie bei Versuchsanlage 3 beschrieben.

Daraufhin wurde in dieser Anlage ein Versuch gefahren, die Raumbelastung auf $B_{R,TOC} = 1,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ zu erhöhen ($TOC_Z = 1250 \text{ mg/l}$, $t = 20 \text{ h}$), doch mußte dieser bereits nach 3 Tagen abgebrochen werden, da kein Abbau mehr festzustellen war.

Die Versuchsanlage 4 wurde daraufhin mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ neu angefahren ($TOC_Z = 490 \text{ mg/l}$, $t = 20 \text{ h}$). Dabei wurde neben Phosphor in Form von Diammonhydrogenphosphat auch Magnesiumsulfat zudosiert.

Es wurde angenommen, daß durch Zugabe von Ammondihydrogenphosphat Magnesium als Magnesiumammonphosphat ausfällt. Dadurch kann ein Mangel an Mg-Ionen auftreten.

Nachdem die Anlage 3 Monate ohne Schwierigkeiten gearbeitet hatte, wurde sowohl auf die Zugabe von Phosphor als

auch Magnesium verzichtet. Eine Verschlechterung des Abbaues konnte durch diese Maßnahme nicht festgestellt werden.

In Tabelle 3, Spalte 3, sind die gemessenen Kenndaten zusammengestellt. Die Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Atmung und des TOC_A während der Versuchszeit.

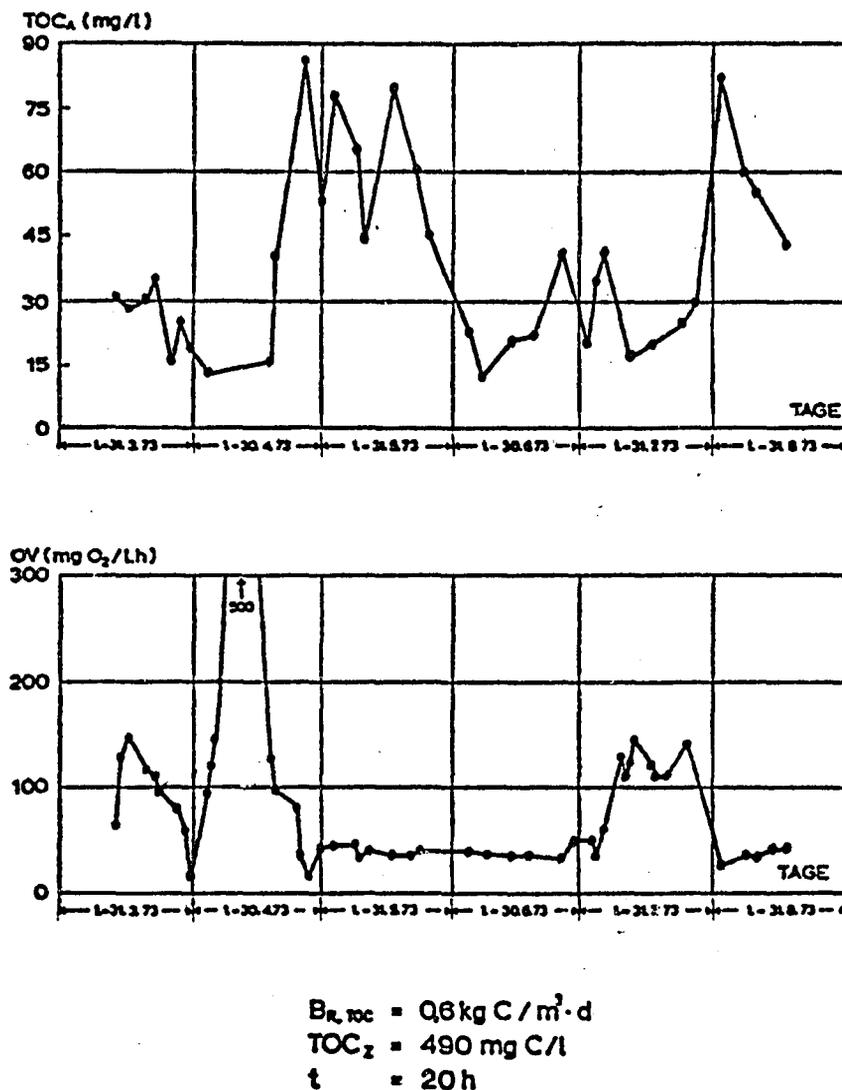


Abb. 13

Abbauergebnisse der Versuchsanlage 4

Im September 1973 wurde die Anlage auf eine Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ umgestellt. Dabei traten nach etwa 2 Wochen Schwierigkeiten auf und die Anlage kippte.

4.33225 Versuchsanlage 5

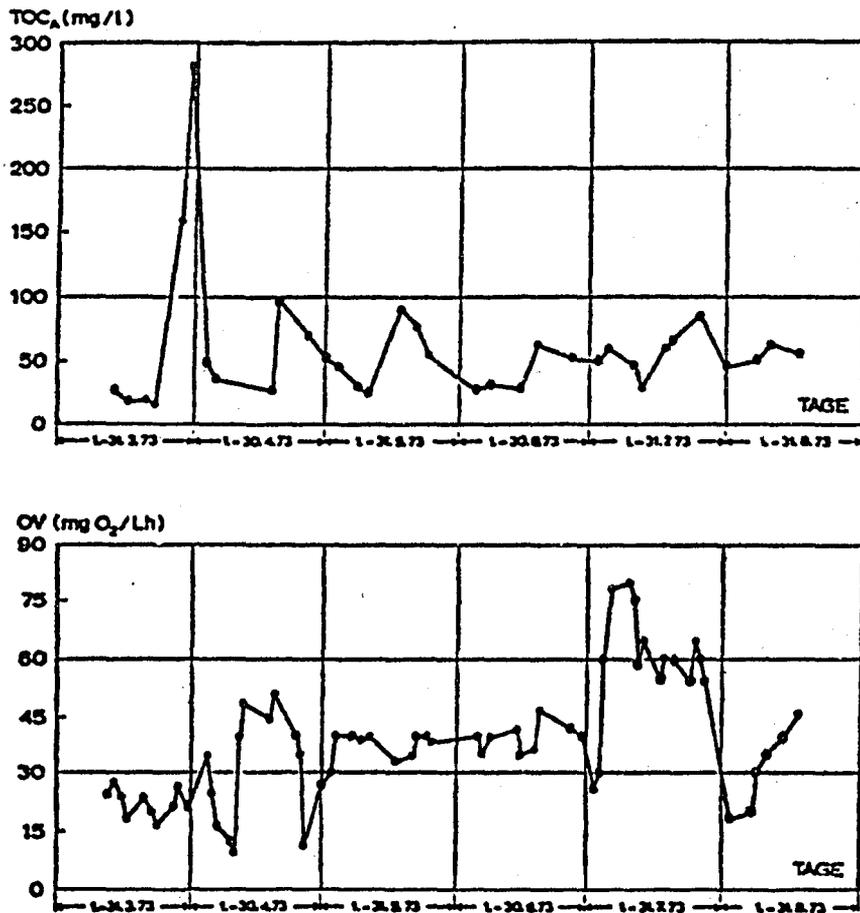
Die Anlage wurde anfangs mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($\text{TOC}_Z = 490 \text{ mg/l}$, $t = 13,3 \text{ h}$) betrieben. Nach 18 Tagen war kein Abbau mehr festzustellen. Nach Neubeschickung wurde ein erneuter Versuch mit obiger Raumbelastung gefahren. Diesmal arbeitete die Anlage 47 Tage.

Ab 9.3.1973 wurde in dieser Anlage ein Parallelversuch zu Versuchsanlage 4 mit Raumbelastung $B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ gefahren. Im Gegensatz zu Versuchsanlage 4 sollte bei Versuchsanlage 5 täglich 1 l Schlamm abgezogen werden. Da der Schlammgehalt nach wenigen Tagen von 3,2 g/l durch diese Maßnahme auf 0,8 g/l sank, wurde in der Folge auf diese verzichtet und die Versuchsanlage 5 analog der Versuchsanlage 4 betrieben. Tabelle 3, Spalte 4, zeigt die Zusammenstellung der gemessenen Kenndaten, Abbildung 14 den Verlauf von Atmung und TOC_A .

4.33226 Versuchsanlage 6

Anfangs wurde ein Versuch mit einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 1,05 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($\text{TOC}_Z = 570 \text{ mg/l}$, $t = 13,3 \text{ h}$, Nährstoffverhältnis 100C:10N:2P) gefahren. Nach 16 Tagen kippte die Anlage und mußte neu beschickt werden.

Hierauf wurden 2 Versuche bei $B_{R,TOC} = 1,8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($\text{TOC}_Z = 1000 \text{ mg/l}$, $t = 13,3 \text{ h}$) unternommen. Nach 4 bzw. 12 Tagen war kein Abbau mehr feststellbar.



$$\begin{aligned}
 B_{R,TOC} &= 0,6 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d} \\
 TOC_z &= 490 \text{ mg C/l} \\
 t &= 20 \text{ h}
 \end{aligned}$$

Abb. 14

Abbauergebnisse der Versuchsanlage 5

In der Zeit vom 9.3. bis 4.4.1973 wurde die Anlage bei einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ($TOC_z = 670 \text{ mg/l}$, $t = 32 \text{ h}$) betrieben.

In Tabelle 3, Spalte 5, sind die Kenndaten zusammengestellt. Die Anlage arbeitete bis 4.4.1973 ohne Schwierigkeiten. Da der Schlamm am 4.4. zur Neubeschickung anderer

Versuchsanlagen benötigt wurde, wurde diese Anlage ab 4.4. außer Betrieb genommen.

4.3323 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der 6 Laborversuchsanlagen

Aus den Vorversuchen - Kapitel 3.2231 - war bekannt, daß DMF bei einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ohne Schwierigkeiten biologisch abbaubar ist.

In 6 Laborversuchsanlagen sollte untersucht werden, wie weit die Raumbelastung bei gleichzeitig gutem Abbau (über 90 %, bezogen auf TOC) gesteigert werden kann.

In Abbildung 15 sind die Ergebnisse der Anlage zusammengestellt. Dabei ist die Funktion der Anlagen in Abhängigkeit von der Raumbelastung aufgetragen. Aus dieser Abbildung erkennt man, daß diese Abwässer bis zu einer untersuchten Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 1,8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ zu über 90 % - bezogen auf TOC - abgebaut werden. (Bei den Vorversuchen wurde auch kurzfristig eine Raumbelastung von $3 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ gefahren. Dabei ging der Abbau auf 60 % zurück.) Eine Aufrechterhaltung dieses Abbaues konnte allerdings nicht in allen Fällen aufrechterhalten werden. Ab einer Raumbelastung von $0,45 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ kippten die Anlagen meist nach wenigen Tagen.

Es können 2 Ursachen für dieses Kippen angenommen werden:

1. Es können sich bei höherer Belastung an der Flocke Stoffwechselprodukte anreichern, die auf die Dauer toxisch wirken. Der meist starke Anstieg der Atmung vor dem Kippen würde für diese Theorie sprechen.

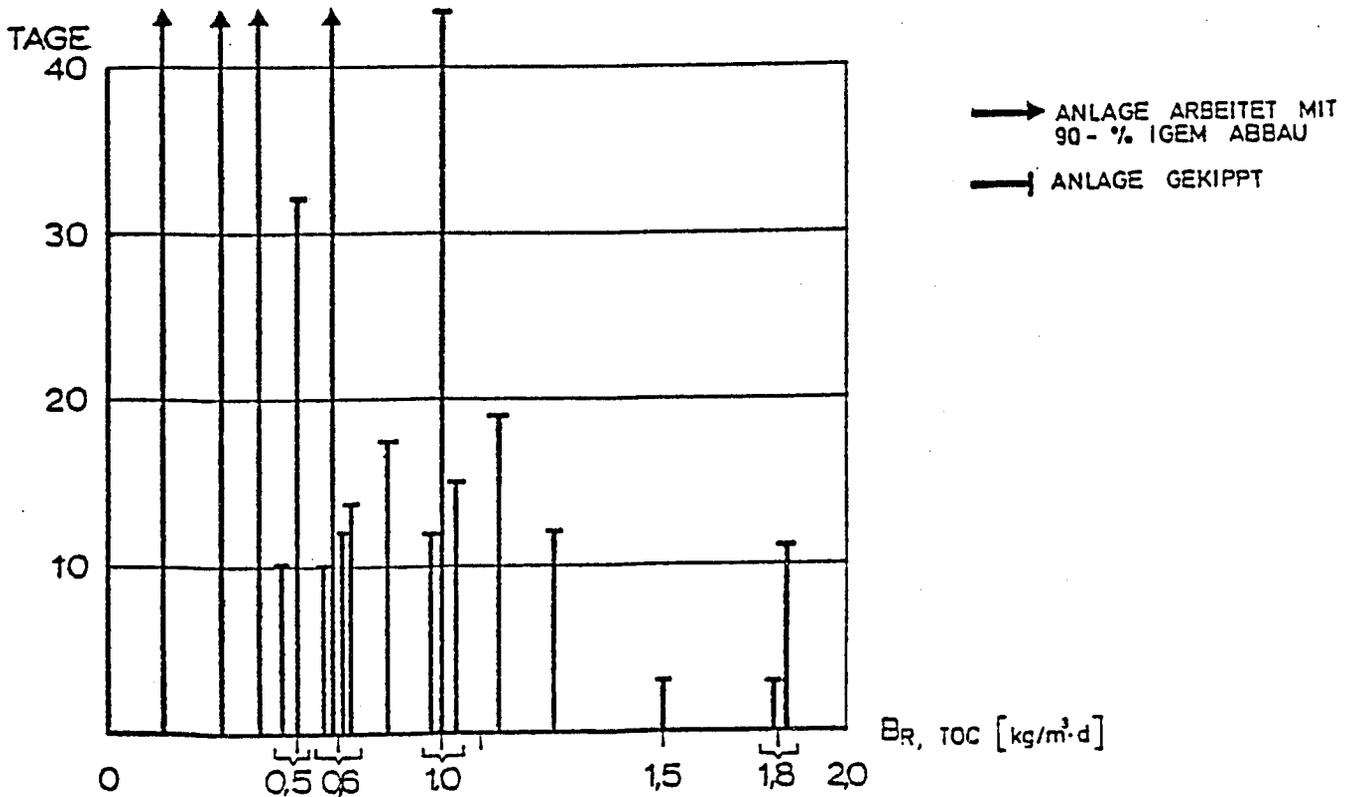


Abb. 15

Zusammenstellung der Ergebnisse der 6 Laborversuchsanlagen

Ein toxisches Abbauprodukt von DMF wäre DMA (Dimethylamin), das bei der Hydrolyse von DMF entsteht (Abbildung 16).

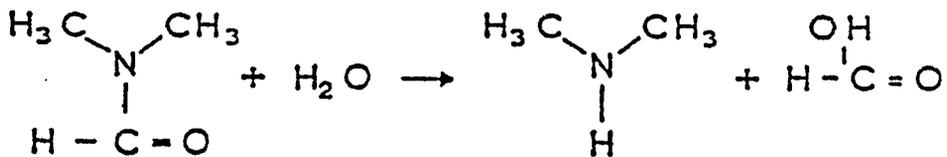


Abb. 16

Hydrolyse von DMF

Gaschromatographisch und auch durch IR-Untersuchungen konnte dieses jedoch nicht in meßbaren Mengen gefunden werden. Dies steht im Gegensatz zu Arbeiten von Thonke und Dittmann (27) sowie Hamm (26), die DMA nachweisen konnten. Auch andere organische Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Als Ursache der Anreicherung wurde die Schwierigkeit des Abbaues der Stoffwechselprodukte bei hoher Belastung angenommen. Belüftet man also Schlamm, ohne frisches Substrat zuzuführen, dann könnte es sein, daß dieser die Stoffwechselprodukte abbaut und sich diese nicht anreichern können. Eine solche Anlage würde einer Kontaktstabilisierungs- oder Wiederbelebungsanlage entsprechen.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden Versuche mit Kontaktstabilisierung durchgeführt (Kapitel 4.333).

2. Beim biologischen Abbau werden neben N und P auch Spurenelemente benötigt. Darunter auch Magnesium (Mg). Magnesium wird von Ammoniumhydrogenphosphat in wäßriger Lösung als Magnesiumammonphosphat gefällt. Dadurch kann ein Defizit an Mg-Ionen entstehen.

Bei einigen Versuchen wurde daher entweder den Anlagen zusätzlich Magnesium in Form von Magnesiumsulfat zugegeben oder es wurde, bei entsprechendem Vorhandensein von Phosphor, auf eine Zugabe von Diammonhydrogenphosphat verzichtet.

Wie man aus Abbildung 15 erkennt, konnte durch diese Maßnahme der Abbau in den Laboranlagen bis zu $B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ stabilisiert werden. Gleichzeitig

laufende halbtechnische Versuche - über diese wird ausführlich in einem späteren Kapitel berichtet - zeigten jedoch, daß ein auf lange Sicht stabiler Abbau nur bis zu einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erzielt werden kann. Diese Raumbelastung wurde daher der Planung der Kläranlage zugrunde gelegt.

4.333 Laborversuche mit einer Kontaktstabilisierungsanlage

Um ein Kippen der Anlage durch Anreicherung von Stoffwechselprodukten im Schlamm, die toxisch wirken, zu verhindern, wird der Schlamm in ein eigens dafür vorgesehenes Becken geleitet. In diesem wird der Schlamm ohne Substratzugabe belüftet, um so einen Abbau der Produkte zu ermöglichen. Anschließend gelangt der Schlamm wieder in das Belebungsbecken.

Die Abbildung 17 zeigt das Schema einer solchen Anlage, die man als Kontaktstabilisierungs- oder Wiederbelebungsanlage bezeichnen kann (42).

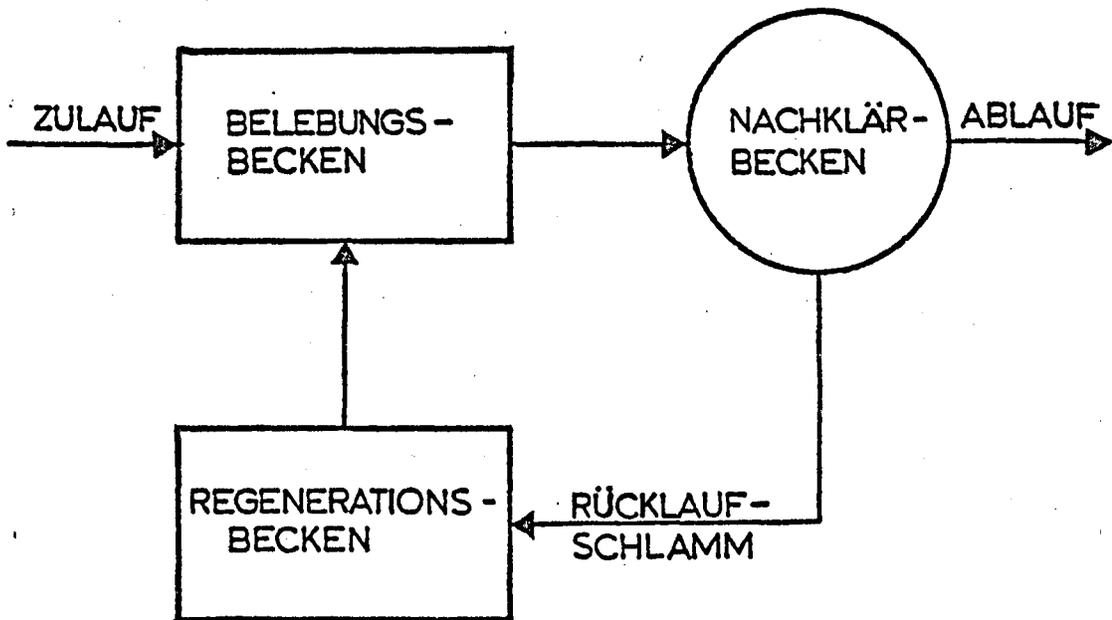


Abb. 17

Schema einer Kontaktstabilisierungsanlage

4.3331 Beschreibung der Anlage

Abbildung 18 zeigt die Anordnung der Versuchsanlage. Belebungs- und Wiederbelebungsbecken haben ein Volumen von je 2,5 l, das Nachklärbecken ein Volumen von 2 l.

Der Zulauf wird mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe dem Belebungsbecken zugeführt. Im Nachklärbecken setzt sich der Schlamm ab und wird mit Hilfe einer Mammutpumpe in das Wiederbelebungsbecken gepumpt. Die Mammutpumpe ist mit einer Zeitschaltuhr gekoppelt. Vom Wiederbelebungsbecken gelangt der Schlamm in das Belebungsbecken.

Zwei solcher Anlagen wurden aus Plexiglas angefertigt. Abbildung 19 zeigt die Anordnung der beiden Anlagen.

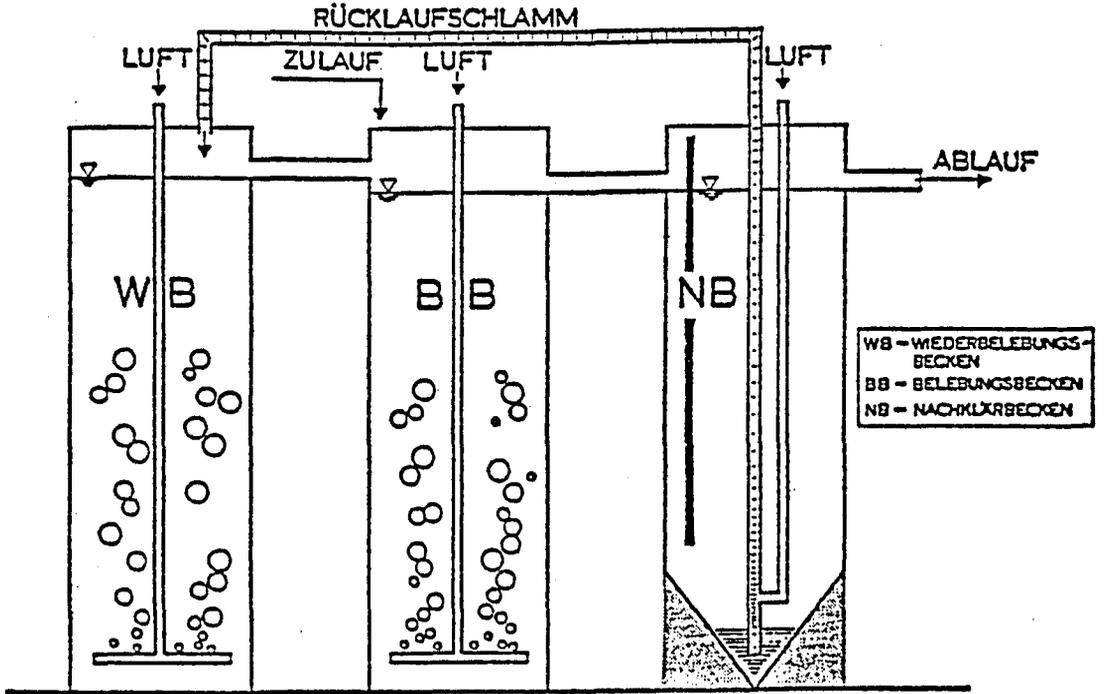


Abb. 18

Laboranlage mit Wiederbelebungsbecken

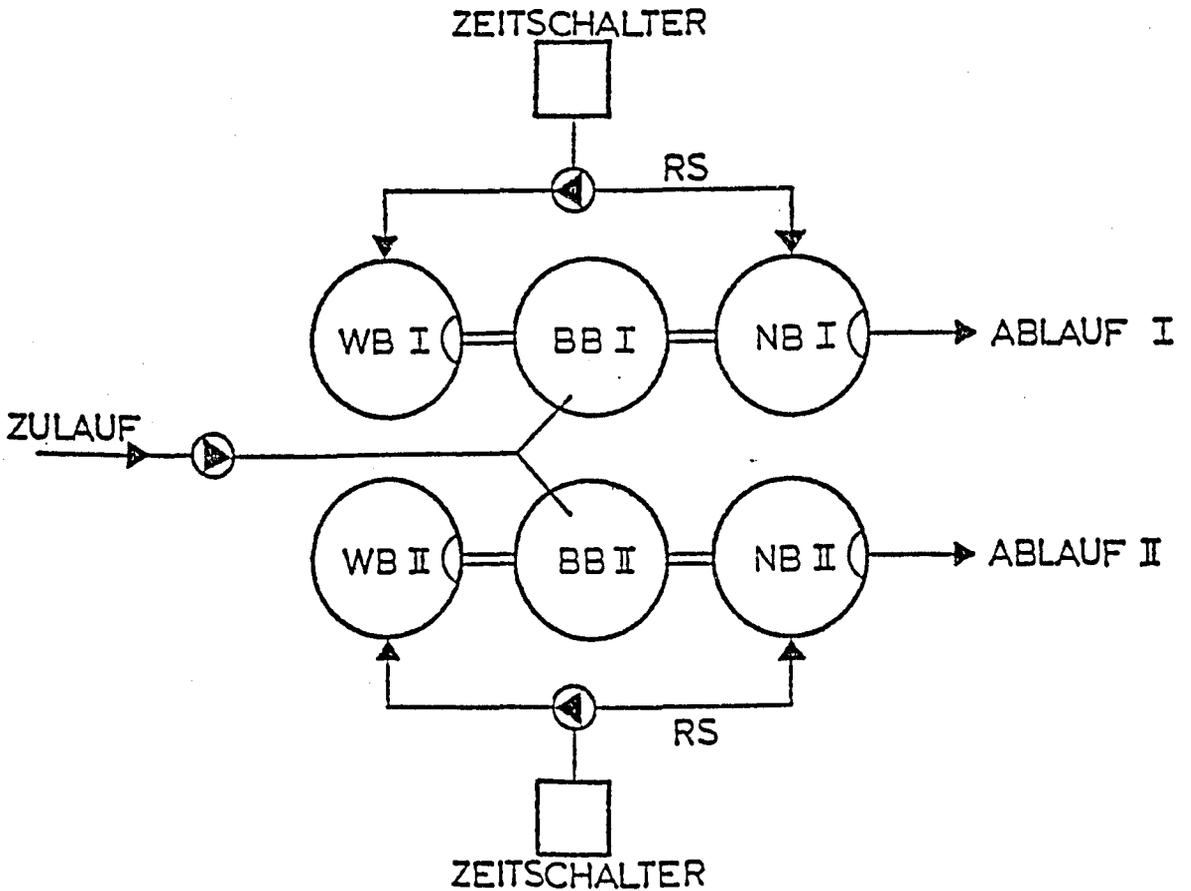


Abb. 19

Versuchsordnung der Wiederbelebungsanlagen

4.3332 Berechnung der Anlage

Die Anlagen wurden mit einer Gesamtbelastung von jeweils $B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ betrieben.

Da Belebungs- und Wiederbelebungsbecken das gleiche Volumen von 2,5 l haben, bedeutet dies eine Belastung von $1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ im Belebungsbecken ($TOC_Z = 490 \text{ mg/l}$, $t = 10 \text{ h}$, $Q_o = 6 \text{ l/d}$).

Das Verhältnis des Trockengewichtes im Belebungsbecken (TS_{BB}) zum Trockengewicht im Wiederbelebungsbecken (TS_{WB}) sollte sich wie $TS_{BB} : TS_{WB} = 1 : 2,5$ verhalten. Daher ergibt sich rechnerisch für die tägliche Rücklaufschlammmenge Q_{RS} :

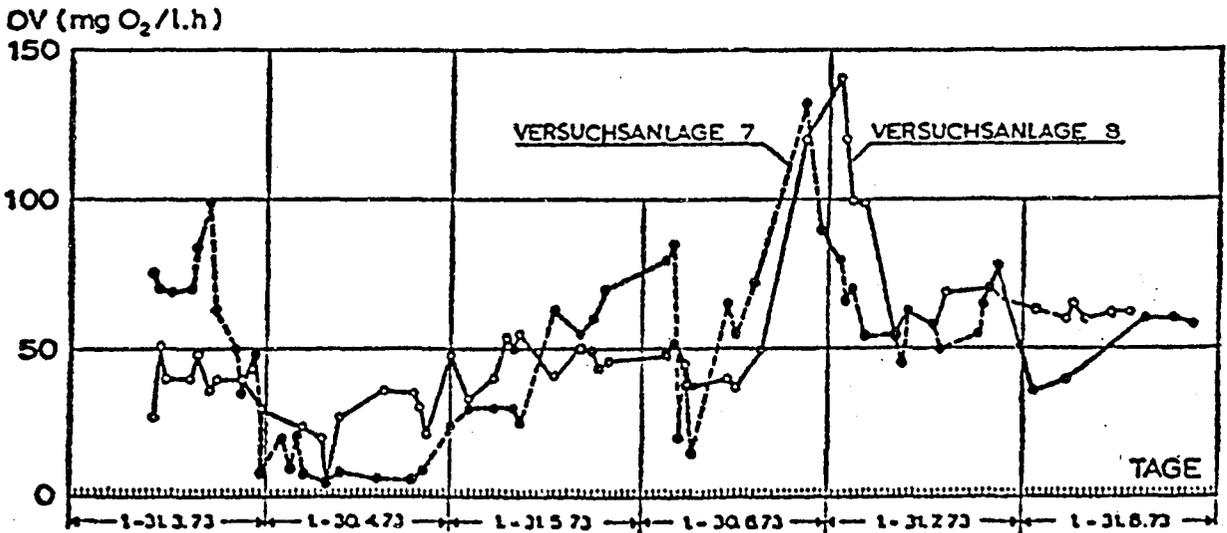
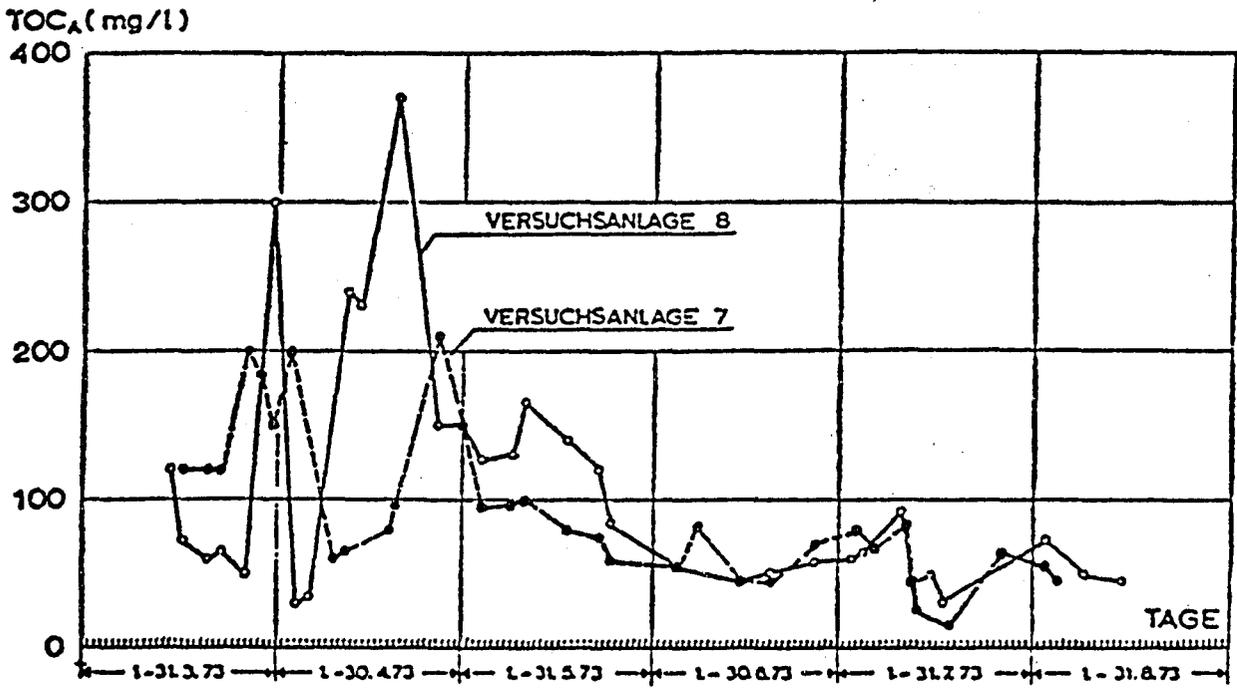
$$\begin{aligned} Q_o + Q_{RS} &= 2,5 \quad Q_{RS} \\ Q_o &= 1,5 \quad Q_{RS} \\ Q_{RS} &= 0,67 \quad Q_o \quad (Q_o = 6 \text{ l}) \\ Q_{RS} &= 4,02 \quad \text{l/d} \end{aligned}$$

Um diese Menge zu erreichen, wurden alle 2 Stunden 335 ml Schlamm vom Nachklär- in das Belebungsbecken gepumpt.

4.3333 Versuchsergebnisse

Beide Versuchsanlagen wurden am 9.3.1973 mit dem selben Schlamm in Betrieb genommen. Neben DMF wurde anfangs noch Phosphor im Verhältnis 100C:2P zudosiert.

Obwohl beide Anlagen mit dem selben Schlamm gestartet und exakt der selbe Zulauf dosiert wurde, differierten die Ergebnisse zwischen den Anlagen (Tabelle 4 und Abbildung 20).



$B_{R, TOC} = 12 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ bezogen auf BB

$B_{R, TOC} = 0,6 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ bezogen auf BB + WB

$TOC_z = 490 \text{ mg C/l}$

Abb. 20

Abbauergebnisse der Versuchsanlage 7, 8.

		Dimension	Versuchs- anlage 7 Mittelwert M	Versuchs- anlage 8 Mittelwert M
$B_{R,TOC}$		$kg/m^3 \cdot d$	1,2	1,2
Zulauf TOC		mg/l	490	490
Ablauf TOC		mg/l	107	90
Abbaugrad TOC η		%	78	82
Bele- bungs- becken T	Trockengewicht	g/l	1,35	2,00
	Glühverlust	g/l	1,12	1,54
	T	$^{\circ}C$	23	23
	Sauerstoffgehalt	mg/l	4,9	4,7
	pH	-	7	7
	Sauerstoffverbr.	mg/l.h	48,2	50,4
	Schlamm TOC	mg/l	1030	980
Wieder- bele- bungs becken	Trockengewicht	g/l	2,98	3,64
	Glühverlust	g/l	2,30	2,88
	T	$^{\circ}C$	23	23
	Sauerstoffgehalt	mg/l	7,8	7,0
	pH	-	7	7
	Sauerstoffverbr.	mg/l.h	15	21
	Schlamm TOC	mg/l	2612	2800

Tab. 4

Zusammenstellung der gemessenen Kenndaten der Versuchsanlage 7 und 8 für den Zeitraum 9.3. - 19.8.1973

Versuchsanlage 7 arbeitete bis etwa 10.4. zufriedenstellend, schien dann aber zu kippen. Da ein noch etwa 50 %-iger Abbau festzustellen war, wurde die Anlage nicht entleert. Bis 2.5. stieg der Abbau auf etwa 75 % an, ab 6.6. betrug der Abbau wieder 90 % und blieb bis zur Umstellung so. Am 20.8. wurde die Anlage umgestellt auf eine Gesamtraumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,9 kg/m^3 \cdot d$ und kippte daraufhin nach etwa 3 Wochen.

Versuchsanlage 8 kippte am 1.4. und mußte neu mit Schlamm gefüllt werden. Daraufhin arbeitete die Anlage zufriedenstellend. Am 26.4. ging der Abbau auf 60 % zurück, stieg aber am 3.5. auf 80 %. Bis zur Umstellung schwankte daraufhin der Abbau zwischen 80 und 96 %. Nach der Umstellung am 20.8. auf eine Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ kippte die Anlage nach wenigen Tagen. Dies konnte auch durch Zugabe von Magnesiumsulfat nicht verhindert werden.

Aus Tabelle 4 erkennt man, daß sich das gewünschte Trocken-gewichtsverhältnis von $TS_{BB} : TS_{WB} = 1 : 2,5$ in etwa einstellte. Abweichungen sind vor allem dadurch bedingt, daß der Schlamm im Nachklärbecken so fest zusammenpackte, so daß von der Mammutpumpe nur ein Teil in das Belebungsbecken gepumpt wurde. Der Rest blieb an den Wänden des Nachklärbeckens hängen. Auch geht hier der Fehler bei der Trocken-gewichtsbestimmung ein.

4.3334 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, daß die Theorie von der Anreicherung der Stoffwechselprodukte richtig zu sein scheint. Durch eine Kontaktstabilisierungsanlage war es möglich, die Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ auf $1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ im Belebungsbecken zu steigern.

Die aufgetretenen Schwierigkeiten und das Absinken des TOC-Abbaues auf unter 80 % raten von einem Betrieb einer Kläranlage nach diesem Verfahrensschema eher ab. Bei der Planung wurde dennoch die Möglichkeit einer Kontaktstabilisierung berücksichtigt. Es könnte möglich sein, daß durch Änderung der Stabilisierungszeit die Anlage besser arbeitet. Aus Zeitmangel wurde dies nicht näher untersucht. Auch wurden in dieser Richtung keine halbtechnischen Versuche unternommen.

4.34 Abbauversuche im halbtechnischen Maßstab

Bei der Übertragung der Ergebnisse einer Versuchsanlage (10 l Volumen) auf eine Großanlage (z.B. 1000 m³) geht man von der Annahme aus, daß der biologische Prozeß in beiden Anlagen der gleiche ist, und es keinen Unterschied zwischen 10 l Volumen - wo ungefähr 10⁸ Mikroorganismen anwesend sind - und 1000 m³ gibt.

Unterschiedliche Durchmischungsverhältnisse sowie die Schwierigkeit der Überschußschlammbestimmung in Laboranlagen machen jedoch halbtechnische Versuche notwendig. Daher wurde eine halbtechnische Versuchsanlage errichtet. Bei dieser wurden die selben Kenndaten ermittelt wie bei den Laborversuchen. Fallweise wurde DMF im Zu- und Ablauf gaschromatographisch bestimmt. Es sollte dabei vor allem festgestellt werden, ob die Restverschmutzung im Ablauf noch DMF oder ob diese durch Abbauprodukte von DMF bedingt ist. Eine zusätzliche Überwachung der Funktion der Anlagen war dadurch möglich.

4.341 Beschreibung der Anlage

Die in den beiden Abbildungen 21 und 22 dargestellte Versuchskläranlage besteht aus 2 Belebungsbecken à 2 m³ und einem Nachklärbecken mit einem Fassungsraum von 1 m³. Die beiden Belebungsbecken bilden eine Einheit. Der gesamte Belebungsraum beträgt daher 4 m³. Die für den biologischen Abbau notwendige Luft wird mittels Kompressor eingebracht (grobblasige Belüftung), in beiden Belebungsbecken etwa 20 m³/h. Das DMF wird mit einer Fingerpumpe, das Wasser mit Hilfe eines Überlaufgefäßes, in das es aus einer Wasserleitung rinnt, zudosiert.

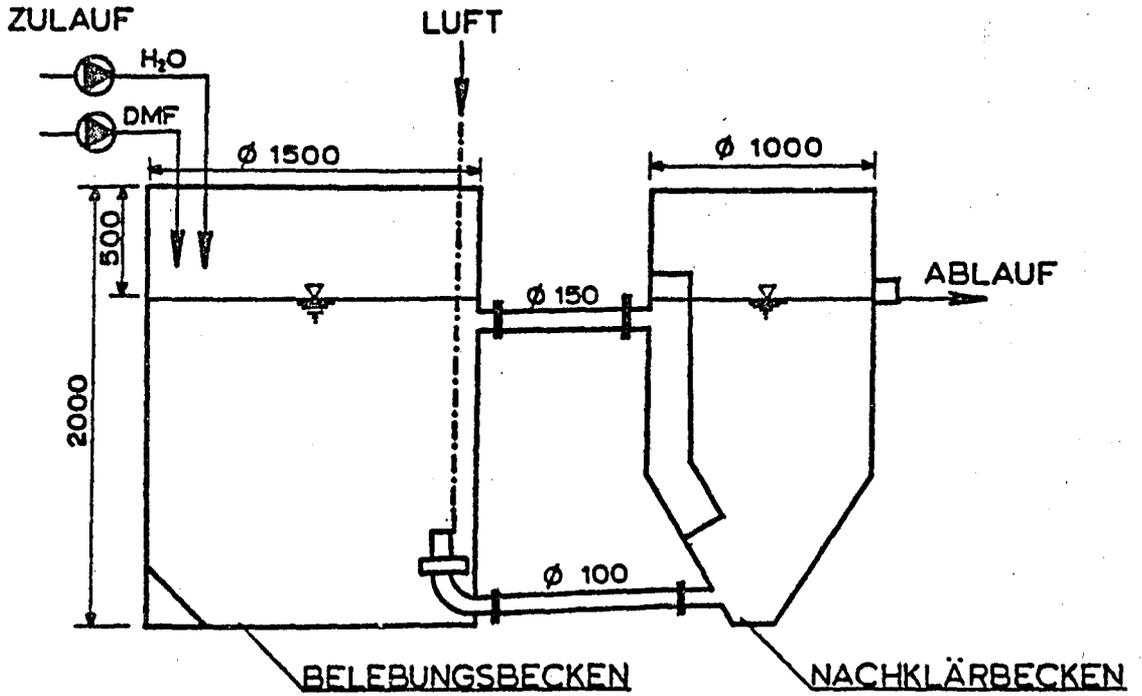


Abb. 21

Halbtechnische Versuchsanlage

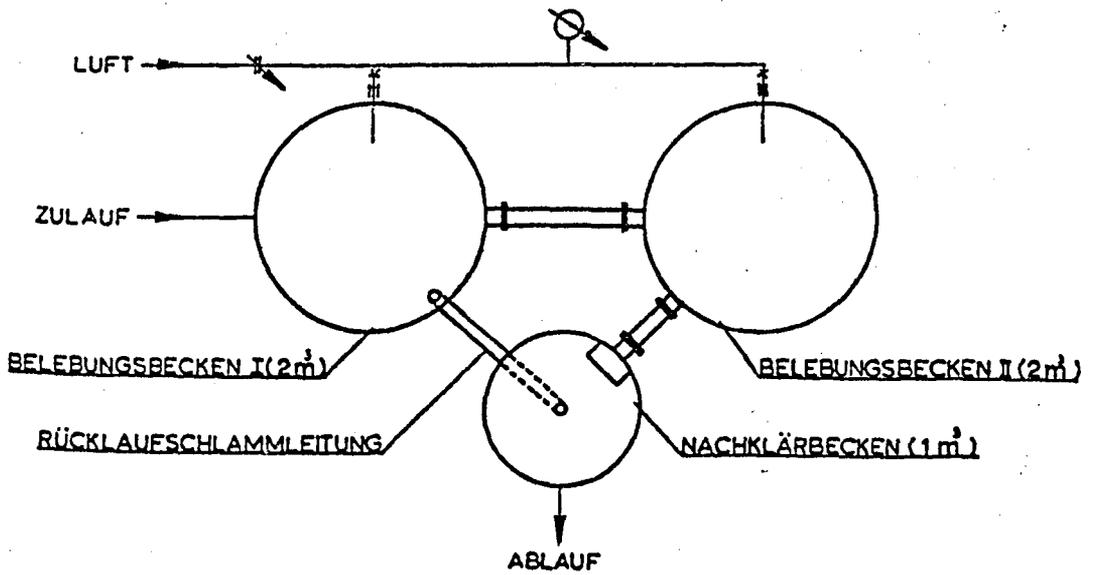


Abb. 22

Halbtechnische Versuchsanlage

4.342 Versuchsdurchführung und -ergebnisse4.3421 Erster Versuchsabschnitt

Parallel zu den Laborversuchen sollte in der halbtechnischen Versuchsanlage untersucht werden, wie weit die Belastung bei noch über 90 %-igem TOC-Abbau gesteigert werden kann.

Am 25.10. wurden alle 3 Becken mit einem Belebtschlamm aus einer Kläranlage gefüllt. Da in dieser Kläranlage ausschließlich häusliche Abwässer gereinigt werden, war eine Adaptationszeit für die in diesem Schlamm enthaltenen Mikroorganismen an DMF zu erwarten.

Angefahren wurde die Anlage mit folgender Einstellung:

Zulauf-TOC	490	mg C/l
Zulaufmenge	2	m ³ /d
Aufenthaltszeit	40	h
Raumbelastung $B_{R,TOC}$	0,25	kg/m ³ .d
Nährstoffverhältnis	100C:10N:2P	

Als Nährsalze wurden Harnstoff und Superphosphat verwendet.

Zur Beurteilung der Funktion der Anlage wurden folgende Parameter erfaßt:

1. TOC des Ablaufes
2. TOC des Schlammes
3. Schlammrockgewicht
4. Schlammvolumen
5. Atmung
6. Sauerstoffgehalt im Belebungsbecken
7. pH

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Der Sauerstoffgehalt schwankte in dieser Zeit zwischen 0,8 und 8 mg O₂/l. Der pH war immer annähernd gleich 7,0.

Datum	Ablauf-TOC (mg C/l)	TOC-Abbau (%)	TOC-Schlamm (mg C/l)	Schlamm- trocken- gewicht (g/l)	Schlamm- volumen (ml/l)	Atmung (mg O ₂ /l.h)		B _R .TOC (kg C/m ³ .d)
						BB _I	BB _{II}	
Start								0,25
25.10.				2,2	130			
26.10.	300	50	384					
2.11.				0,16	7,5			
7.11.				0,27	16			
8.11.				0,28	12			
9.11.				0,62	11			
10.11.	65				10			
11.11.	44			0,40	11			
13.11.	40			0,22	12			
14.11.	38			0,34	12	30	30	
15.11.	37				14	33	30	
16.11.			130			33	30	
17.11.			90	0,22	13	8	7	
20.11.					10			
21.11.			60	0,27	17	24	10	
22.11.	35		96	0,29	17	18	12	
23.11.	35			0,20	13	18	15	
24.11.	35		66	0,12	7	15	12	
28.11.	20		60	0,22	10	15	15	
29.11.	23							
1.12.						27	-	0,35
4.12.	13	98	67	0,12	12	28	15	
6.12.	13	98	140	0,25	10	30	36	
7.12.	13	98	160	0,29	8	30	24	
9.12.	13	98	187	-	-	-	-	
11.12.	15	97	190	0,28	8	34	40	
12.12.	30	95	258	0,32	10	23	24	
13.12.	40	93	260	0,40	15	51	24	
14.12.	25	96	282	0,46	16	56	16	
15.12.	20	97	390	0,50	19	24	22	
18.12.	18	97	532	0,60	32	70	64	
20.12.	18	99	380	0,65	35	50	9	0,50
21.12.				0,92	42	102	20	
22.12.				1,00	60	16	14	
24.12.	17	99	380		70			
26.12.	100	92	380					
27.12.				1,05	55	15	11	0,65
28.12.	27	99	380	1,10	65	15	15	
29.12.				1,05	60	19	12	
2. 1.	33	99	580	1,80	100	32	117	
3. 1.	17	99	715	1,70	100	32	77	0,80
5. 1.				1,90	100	108	22	
6. 1.				1,52	32	108	32	0,95
8. 1.	20	99	700		30	120	120	
9. 1.				0,79	22	144	36	
10. 1.	20	99	650	0,38	13	68	65	
11. 1.				0,33	10	54	65	
12. 1.	50	97	730	0,10	2	4	5	
15. 1.	500	30	740	0,40	4	4	5	
16. 1.				0,61	4	0	4	
17. 1.					4	0	0	
18. 1.					3	0	0	
19. 1.				0,65	3	0	0	
22. 1.	500	30	830		3	0	0	

Der TOC des Zulaufs betrug in der Zeit vom

25.10. - 30.11.	490 mg C/l
1.12. - 19.12.	572 mg C/l
20.12. - 26.12.	817 mg C/l
27.12. - 2. 1.	1060 mg C/l
3. 1. - 5. 1.	1305 mg C/l
6. 1. - 22. 1.	1550 mg C/l

Tab. 5

Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage, 1. Versuchs-
abschnitt

Zwei Wochen nach Inbetriebnahme der Anlage stieg der Abbau auf 92 %, gemessen an TOC (Ablauf-TOC: 45 mg/l). Zu dieser Zeit war im Ablauf gaschromatographisch kein DMF mehr nachweisbar. In der folgenden Woche stieg der Abbau auf 95 - 96 %. Abbildung 23. In der Zeit vom 25.10. - 30.11. arbeitete das Nachklärbecken nicht zufriedenstellend. Es ging viel Schlamm verloren; daher der geringe Schlammgehalt.

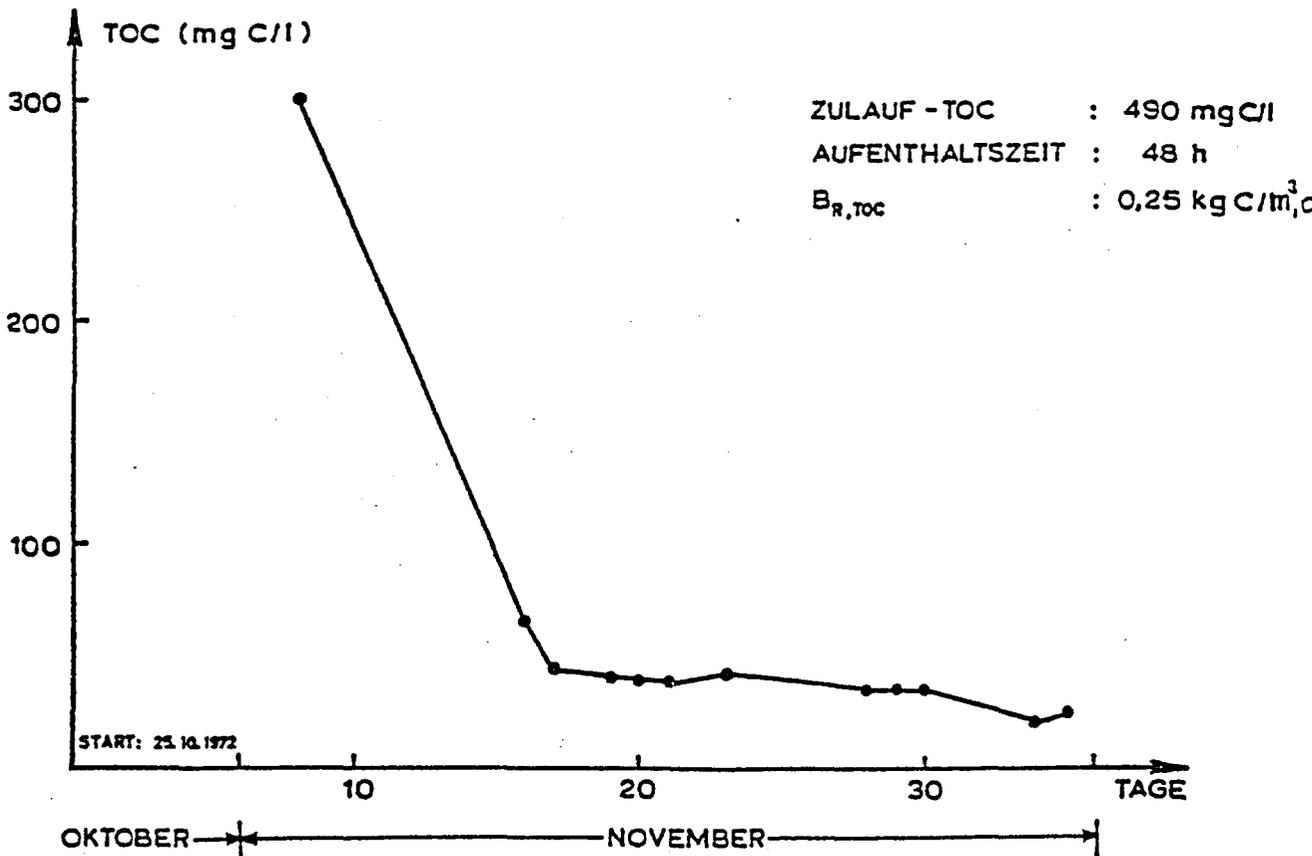


Abb. 23

Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage

Ab 1.12. wurde die Aufenthaltszeit in den beiden Becken auf 40 Stunden reduziert. Ab 5.12. wurde die DMF-Konzentration um ein Sechstel gesteigert. Daher betrug ab diesem Zeitpunkt die Raumbelastung $B_{R,TOC} = 0,35 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

In der Zeit vom 1.12. bis 19.12. lief die Anlage mit dieser Belastung. Es zeigte sich, daß trotz geringem Schlammgehalt der TOC-Abbau zwischen 93 und 98 % lag. Das entspricht einem um 10 Prozent besseren Abbau als bei den Laborversuchen. Während dieser Zeit war DMF im Ablauf gaschromatographisch nicht feststellbar.

Um zu sehen, wie weit die Belastung gesteigert werden kann, wurde diese ab 20.12. schrittweise nach folgendem Zeitplan erhöht:

Datum	$B_{R,TOC}$ ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$)
- 20.12.	0,35
20.12. - 27.12.	0,50
27.12. - 2. 1.	0,65
2. 1. - 5. 1.	0,80
5. 1. - 22. 1.	0,95

Wie die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen, lief die Anlage bis 12.1. ($B_{R,TOC} = 0,95 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$) einwandfrei. Anschließend traten Schwierigkeiten auf. Nach starker Atmungsaktivität in der Zeit vom 5.1. - 10.1. kippte die Anlage analog den Laboranlagen - nach dem 12.1. Eine gaschromatographische Untersuchung am 19.1. ergab 1500 ppm DMF im Ablauf.

Am 22.1. wurde die Anlage geräumt. Dabei zeigte sich, daß sich unlösliche Bestandteile des, den Anlagen zugegebenen,

Superphosphates abgelagert hatten. Daher wurde beim nächsten Versuchsabschnitt Natriumdihydrogenphosphat als Phosphorquelle verwendet.

4.3422 Zweiter Versuchsabschnitt

Am 23.1. wurde die Anlage erneut mit einem Schlamm aus einer Kläranlage gefüllt und bei folgender Einstellung neu adaptiert:

Zulauf-TOC	572	mg C/l
Zulaufmenge	2,4	m ³ /d
Aufenthaltszeit	48	h
Raumbelastung B _{R,TOC}	0,35	kg/m ³ .d
Nährstoffverhältnis	100C:10N:2P	

Als Nährsalze wurden Harnstoff und Natriumdihydrogenphosphat verwendet.

Durch schrittweise Steigerung der Raumbelastung um jeweils 0,05 kg C/m³.d alle 14 Tage sollte eine höhere Belastung erreicht werden.

Nach bereits 14 Tagen war die Anlage adaptiert. Nachdem der Abbau 14 Tage konstant geblieben und der Schlammgehalt auf 1,2 g/l gestiegen war, wurde die Belastung auf 0,4 kg C/m³.d gesteigert (Tabelle 6).

Bis 16.3. lief die Anlage bei dieser Belastung ohne Schwierigkeiten. Wahrscheinlich infolge eines Stromausfalles am 17. und 18.3. kippte jedoch die Anlage. Am 19.3. war der Schlamm stark angefault und setzte sich im Nachklärbecken nicht mehr ab. Auch am 20.3. änderte sich das Bild nicht.

Datum	Ablauf-TOC (mg C/l)	TOC-Abbau (%)	TOC-Schlamm (mg C/l)	Schlamm- trocken- gewicht (g/l)	Schlamm- volumen (ml/l)	Atmung (mg O ₂ /l.h) BB _I BB _{II}	B _R .TOC (kg C/m ³ .d)
23. 1.							0,35
24. 1.							
25. 1.							
26. 1.	192	67	345			13 3	
27. 1.							
28. 1.							
29. 1.	182	68	260	0,12	2	6	
30. 1.				0,10		5	
31. 1.	176	69	320	0,12		8	
1. 2.	122	79	200	0,09	2	26	
2. 2.				0,26	3	36	
3. 2.							
4. 2.							
5. 2.	76	87	205	0,42	10	37	
6. 2.	48	92	192			38	
7. 2.	30	95	115	0,45	10	43	
8. 2.							
9. 2.	32	94	120	1,36	11	27	
10. 2.							
11. 2.							
12. 2.	32	94	135	0,94	15	22	
13. 2.							
14. 2.	56	90	135	1,06	12	15	
15. 2.				1,23	50	30	
16. 2.	100	83	250				
17. 2.							
18. 2.							
19. 2.	45	92	210	1,17	30	31	
20. 2.				0,37	30	30	0,40
21. 2.	58	91	195	0,46	30	49	
22. 2.							
23. 2.	25	96	380	0,59	45	65	
24. 2.							
25. 2.	25	96	364	0,62	50	58	
26. 2.				0,76	60	87	
27. 2.							
28. 2.							
1. 3.	26	96	600	1,05	55	25	
2. 3.				1,07	70		
3. 3.							
4. 3.							
5. 3.	28	96	345	0,71	55	27	
6. 3.				0,85	55		
7. 3.							
8. 3.							
9. 3.	22	97	650	1,27	80	20	
10. 3.							
11. 3.							
12. 3.	18	97	610	1,68	90	32	
13. 3.					85		
14. 3.	45	93		0,88	50	46	
15. 3.							
16. 3.	18	97		0,53	25	43	
17. 3.							
18. 3.							
19. 3.	270	60		0,41	20	9	
20. 3.				0,36	20	6	

Der TOC des Zulaufe betrug in der Zeit vom

23. 1. - 19. 2. 572 mg C/l

20. 2. - 20. 3. 650 mg C/l

Tab. 6

Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage, 2. Versuchs-
abschnitt

In der Zeit vom 9.2. bis 16.3. konnte gaschromatographisch niemals DMF nachgewiesen werden (untere Erfassungsgrenze bei der Gaschromatographie: 10 ppm). Am 19.3. wurden jedoch 1100 ppm im Ablauf gefunden (Zulauf: 1350 ppm).

Daher wurde die Anlage am 20.3. entleert und gereinigt.

4.3423 Dritter Versuchsabschnitt

Zu Beginn des 3. Versuchsabschnittes waren die Laborversuche soweit fortgeschritten, daß man eine Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ als günstigste für die zu bauende Kläranlage annehmen konnte. Es sollte daher ein halbertechnischer Langzeitversuch bei dieser Raumbelastung durchgeführt werden.

Am 23.3. wurde die Versuchsanlage erneut mit Schlamm gefüllt. Da zu dieser Zeit der Schlammgehalt in der Kläranlage sehr gering war, konnten nur etwa 2 m^3 entnommen werden, die in der Versuchsanlage auf 5 m^3 aufgefüllt werden mußten.

Wahrscheinlich infolge dieses geringen Anfangsschlammgehaltes konnte die Anlage diesmal nicht adaptiert werden. Der Schlamm starb ab und trieb im Nachklärbecken ab. Die Atmung stieg zwar anfangs auf $20 \text{ mg O}_2/\text{l.h}$ an, ging aber bald auf Null zurück.

Am 9.4. wurde die Anlage entleert und am 11.4. mit neuem Schlamm, diesmal aus einem Oxidationsgraben, gefüllt.

Die Anlage wurde bei folgender Einstellung betrieben:

Zulauf-TOC	650 mg C/l
Zulaufmenge	2,4 m ³ /d
Aufenthaltszeit	48 h
Raumbelastung B _{R,TOC}	0,4 kg/m ³ .d
Nährstoffverhältnis	100C:10N:2P

Nach überraschend schneller Adaptation der Anlage (innerhalb einer Woche) lief diese bis 20. Juli ohne Betriebschwierigkeiten. Tabelle 7.

Mit Anfang Juni ging zwar viel Schlamm verloren und auch die Atmung sank stark ab, dennoch blieb der TOC-Abbau über 90 %.

Nach dem 20. Juli kippte die Anlage. Der Grund dürfte erneut ein Stromausfall gewesen sein.

In der Folge wurde versucht, die Anlage wieder in Gang zu bekommen und zwar ohne sie zu räumen. Die Raumbelastung wurde auf 0,1 kg C/m³.d herabgesetzt. Durch diese Maßnahme ergab sich jedoch keine Besserung.

Daraufhin wurde bereits adaptierter Schlamm zugegeben (etwa 200 l am 16.8.). Dadurch stieg zwar der Abbau kurzfristig an, der Schlamm starb aber bald ab und die Atmung ging auf Null zurück. Eine zweite Zugabe brachte dasselbe Ergebnis.

Da zu diesem Zeitpunkt die Übergangslösung für die Reinigung der DMF-hältigen Abwässer bereits fertiggestellt und adaptiert war, wurden die halbtechnischen Versuche im September abgebrochen.

Datum	Ablauf-TOC	TOC-Abbau	TOC-Schlamm	Schlamm-trocken-gewicht	Schlamm-volumen	Atmung		KMF-Kon-zentration in Ablauf ppm	B _R .TOC (kgC/m ³ .d)	Bemerkung
	mg/l	%	mg/l	(g/l)	(ml/l)	(mg O ₂ /l.h) BB _I	BB _{II}			
11.4.	128	80							0,4	
17.4.										
18.4.										
19.4.										
20.4.	37	94	1070	2,39	200	98	95			
21.4.	76	88	730	2,66	150	44	118			
22.4.										
23.4.										
24.4.										
25.4.	70	89	695	2,70	120	110	125			
26.4.										
27.4.										
28.4.										
30.4.	61	91	740	1,00	80	45	50	10		
1.5.										
2.5.										
3.5.										
4.5.	65	90	850	1,48	75	41	40			
5.5.										
6.5.										
7.5.										
8.5.	76	88	790	1,82	95	49	47			
9.5.										
10.5.										
11.5.										
12.5.	67	90	1300		105	66	60			
13.5.										
14.5.										
15.5.										
16.5.	81	88	850	1,80	130	40	51			
17.5.										
18.5.										
19.5.										
21.5.	69	89	870	1,94	200	54	51	10		
22.5.										
23.5.										
24.5.										
25.5.	70	89	602	2,34	200	64	60			
26.5.										
27.5.										
28.5.										
29.5.	83	88	800	1,12	200	60	60			
30.5.										
31.5.										
1.6.										
2.6.	40	94	880	1,12	200	60	60			
3.6.										
4.6.										
5.6.										
6.6.	42	94	880	1,12	180	57	49			
7.6.										
8.6.										
9.6.										
10.6.	66	90	904	0,40	150	39	36	120		
11.6.										
12.6.										
13.6.										
14.6.	30	95	130		90	22	21			
15.6.										
16.6.										
17.6.										
18.6.	24	96	80	0,11	2	9	9			
19.6.										
20.6.										
21.6.										
22.6.	39	94	80	0,11	2	6	6			
23.6.										
24.6.										
25.6.										
26.6.	30	95	80	0,11	5	7	7	385		
27.6.										
28.6.										
29.6.										
30.6.	32	95	80	0,11	2,5	13	9	10	10	
1.7.										
2.7.										
3.7.										
4.7.	30	95	80	0,12	8	12	10			
5.7.										
6.7.										
7.7.										
8.7.	30	95	80	0,12	4	18	15			
9.7.										
10.7.										
11.7.										

Tab. 7-1

Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage, 3. Versuchsabschnitt

Datum	Ablauf-TOC mg/l	TOC-Abbau %	TOC-Schlamm mg/l	Schlamm- trocken- gewicht (g/l)	Schlamm- volumen (ml/l)	Atmung (mg O ₂ /l.h) BB _I BB _{II}	MF-Kon- zentration in Ablauf ppm	B ₂ -TOC (kgC/m ³ .d)	Bemerkung
3.7.	39	94			8				
4.7.					7				
5.7.					10	20	20		
6.7.	45	93		0,15	11	22	23	10	
9.7.	33	95			17	28	12		
10.7.					15	18	8		
11.7.	46	93			15	13	6		
12.7.				0,10	18	20	25		
13.7.	29	95		0,16	31	34	13		
16.7.	22	97		0,20	58	35	17		
17.7.				0,21	52	31	16		
18.7.	27	96		0,27	68	33	31		
19.7.				0,60	59	22	22		
20.7.	39	94		0,62	58	23	20		
23.7.	178	72		0,33	60	23	20		
24.7.					37				
25.7.	147	87		0,65	25				
26.7.					15				
27.7.				0,26	7			400	
28.7.				0,05	2			520	
29.7.					2				
30.7.				0,19	5	0	0		
31.7.				0,15	5	0	0		
32.7.				0,13	3	0	0	420	
33.7.	150	87		0,08	3	4	3		
6.8.	105	54			0,25	5	4		
7.8.	160	75		0,03	0	10	6	0,1	
8.8.	200	69		0,1	0,2	5	6		
9.8.	160	5		0,11	1,3	6	4		
10.8.						15	12	115	
11.8.	80	50							
12.8.				0,1	0	4	4		
13.8.				0,1	0	7	5	91	
14.8.									
15.8.				0,20	28	25	8		Schlamm zugesetzt
16.8.	100	39		0,25	6	18	9	10	
17.8.									
18.8.									
19.8.				0,05	4	17	17		
20.8.				0	1	9	9		
21.8.				0	1				
22.8.				0	0				
23.8.						4	4		
24.8.						0	0	356	
25.8.									
26.8.									
27.8.									
28.8.									Schlamm zugesetzt
29.8.				0,17	9				
30.8.				0,27	8			110	
31.8.						0	0		
1.9.				0,1					
2.9.					6			250	
3.9.					0			446	
4.9.					0			395	
5.9.					0				
6.9.					0				
7.9.					0				
8.9.					0				
9.9.				0,05	0,1			330	
10.9.									
11.9.									
12.9.									
13.9.									
14.9.						0	0		

Tab. 7-2

Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage, 3. Versuchs-
abschnitt

4.343 Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse der halbtechnischen Versuchsanlage bestätigen die Laborversuche: Bei einer Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ wurden die Abbauergebnisse der Kleinanlagen nicht nur erhalten, sondern sogar verbessert. Da größere Anlagen meist stabiler arbeiten als Kleinanlagen, war dieses Ergebnis zu erwarten.

Bei Steigerung der Raumbelastung über $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ traten wie bei den Laborversuchen Schwierigkeiten auf. Die Anlagen kippten, mußten geräumt und neu beschickt werden.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse

4.41 Beziehung Raumbelastung - Abbau

Bei Kläranlagen zur Reinigung häuslicher Abwässer kennt man einen Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Abbau: Mit steigender Raumbelastung nimmt der Abbau prozentuell ab.

Wie bereits in Kapitel 4.3323 gezeigt wurde, trifft dies für DMF-hältiges Abwasser nicht zu. Bis zu einer untersuchten Raumbelastung von $1,8 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ liegt der Abbau über 90 % (Abbildung 24). Aus Abb. 24 erkennt man, daß der Wirkungsgrad bei den halbtechnischen Versuchen besser war als bei den Laborversuchen. Am ungünstigsten war er bei den Kontaktstabilisierungsversuchen.

Die Tatsache, daß der Abbau von DMF unabhängig von der Raumbelastung ist, sagt aus, daß dieser nach einer Reaktion 0. Ordnung vor sich geht. Dies entspricht der Arbeit von Wuhrmann und Beust (43), die feststellten, daß belebter Schlamm Einzelsubstanzen nach einer Reaktion 0. Ordnung abbaut.

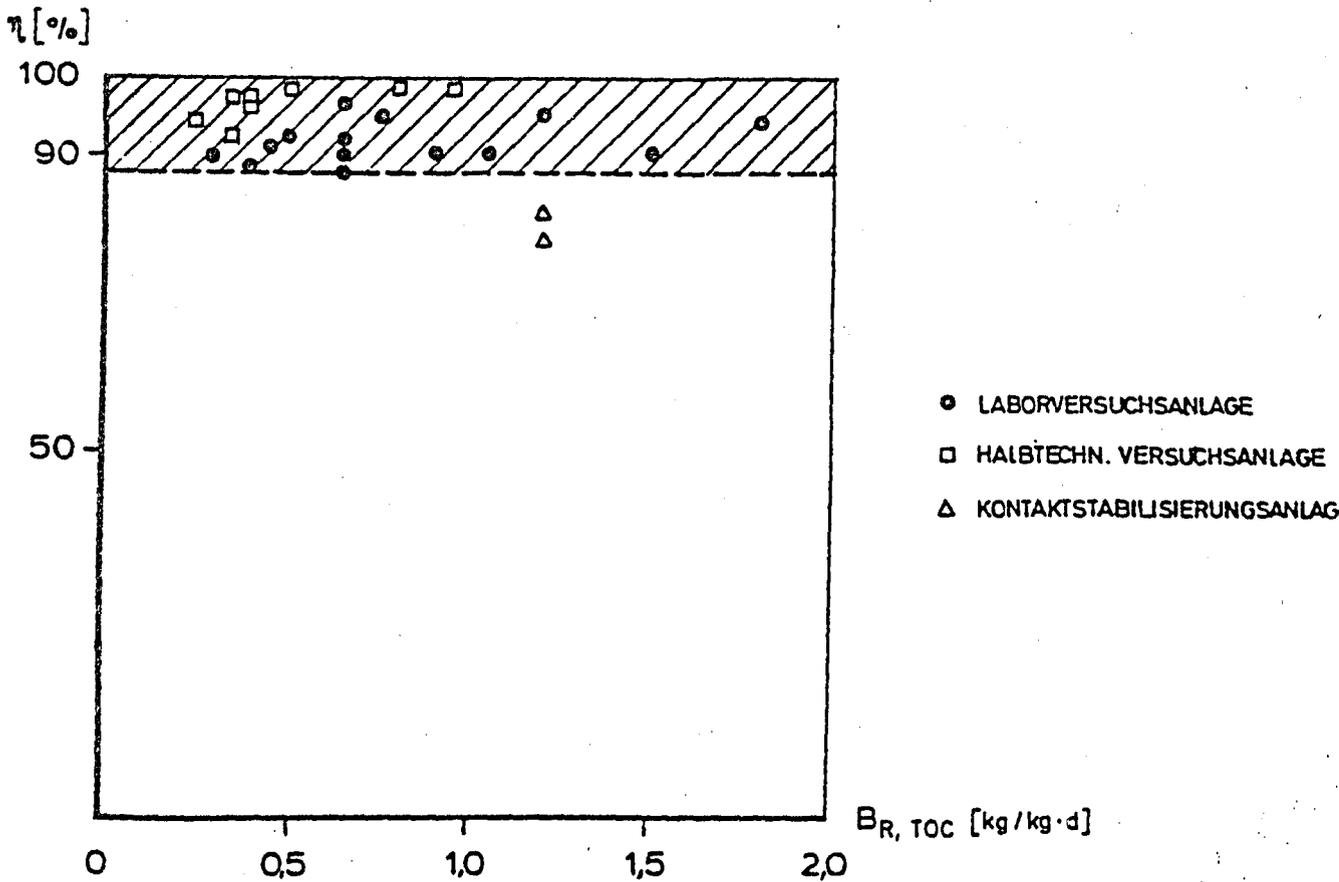


Abb. 24

Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad und TOC-Raumbelastung

Während der prozentuelle Abbau von der Raumbelastung unabhängig war, war die Stabilität der Anlagen von dieser abhängig (Abb. 15).

Oberhalb einer Raumbelastung von $0,4 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ stellten die Anlagen nach gewissen Zeiträumen ihre Funktion ein. Durch Zugabe von MgSO_4 als auch durch Regeneration des Schlammes in einem getrennten Becken konnten auch Raumbelastungen von $0,5 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ betrieben werden.

4.42 Beziehung Schlammbelastung - Abbau

Die Schlammbelastung B_{TS} gibt die Substratmenge an, die auf eine Gewichtseinheit der Mikroorganismen entfällt. In den englischsprachigen Ländern wird B_{TS} auch F/M (food over microorganisms ratio) genannt.

Wie bei der Raumbelastung war der Abbau auch von der Schlammbelastung unabhängig (Abb. 25).

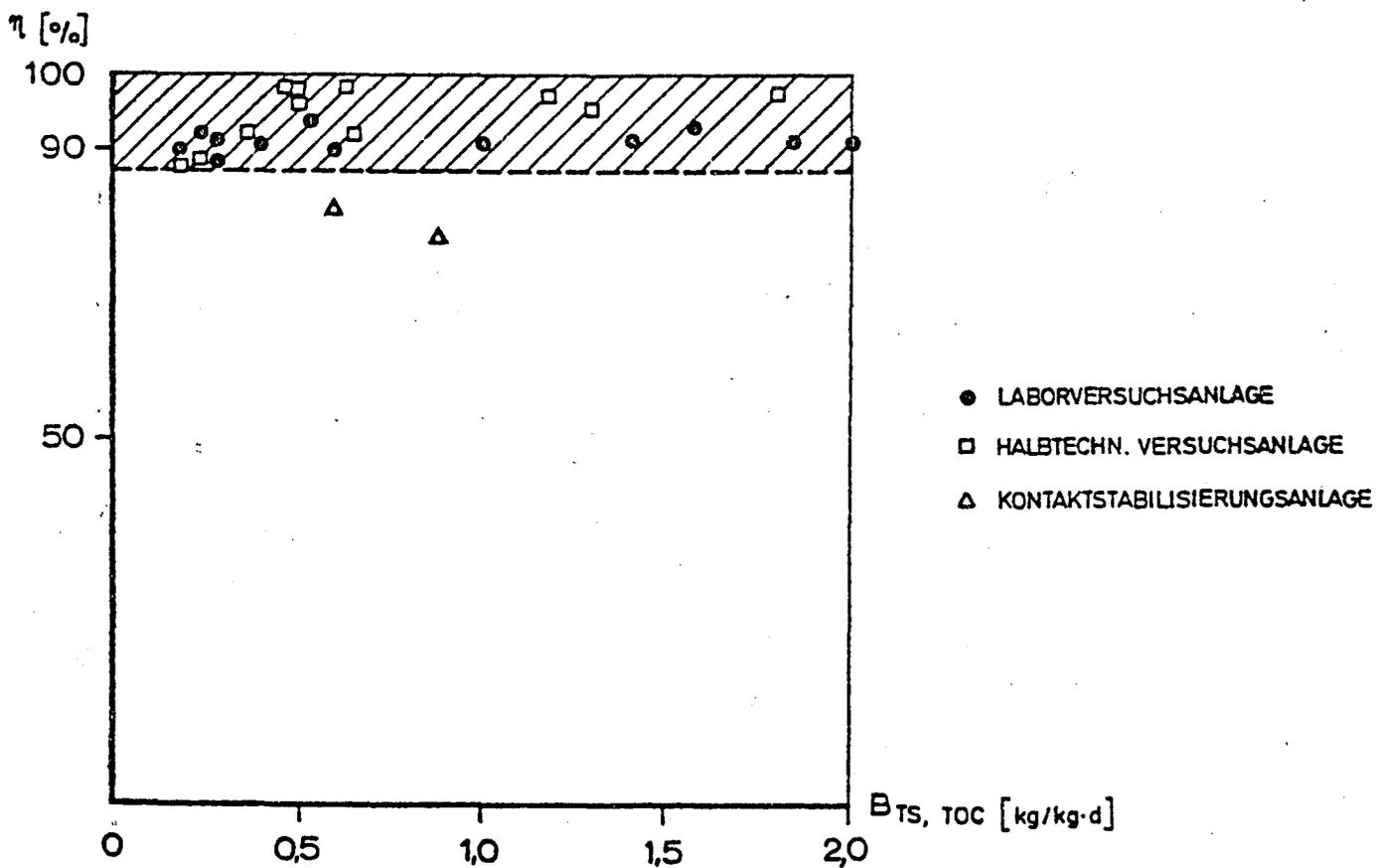


Abb. 25

Zusammenhang zwischen Wirkungsgrad η und TOC-Schlammbelastung

Während aber die Stabilität mit steigender Raumbelastung abnahm, war die Anlagestabilität von der Schlammbelastung unabhängig (Abb. 26).

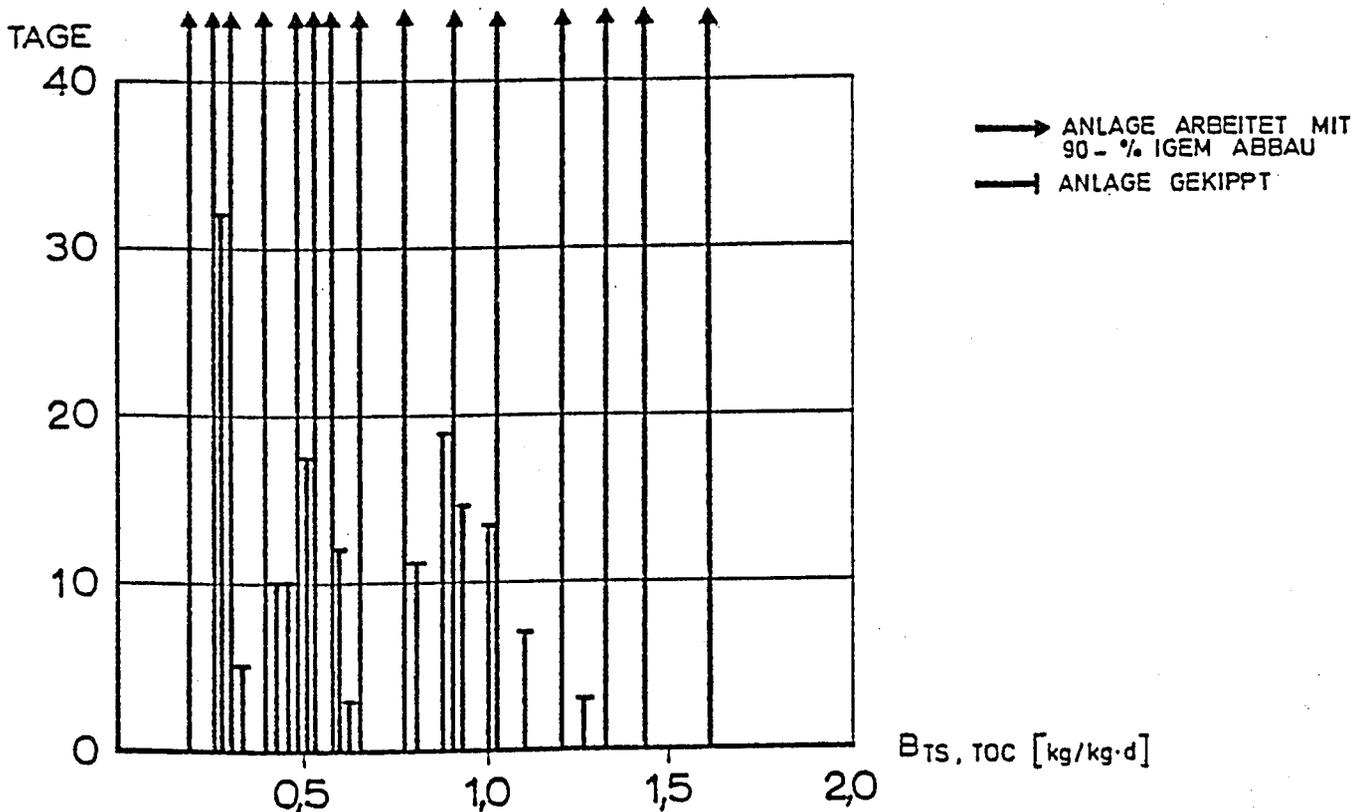


Abb. 26

Zusammenhang zwischen Stabilität und TOC-Schlammbelastung

4.43 Sauerstoffverbrauch

Beim aeroben biologischen Abbau verbrauchen die Mikroorganismen Sauerstoff. Um einen ausreichenden O_2 -Gehalt im Belebungsbecken zu garantieren, muß dieser künstlich zugeführt werden.

Die Atmung ist der Sauerstoffverbrauch in der Zeiteinheit. Neben der Substratatmung (Sauerstoffverbrauch im Mischgefäß unter kontinuierlicher Zugabe von Substrat), der Grundatmung (Sauerstoffverbrauch ohne Substratzugabe), kennt man auch die Maximalatmung (Sauerstoffverbrauch mit hoher kontinuierlicher Substratzugabe). Diese Maximalatmung gilt als Maß für die Atmungsaktivität der Mikroorganismen.

Auf Zuspritzen einer großen Menge an Substrat während der Atmungsmessung reagierte der DMF-Schlamm unterschiedlich: Einmal nahm die Substratatmung beim Zuspritzen innerhalb kürzester Zeit zu, ein anderes Mal wieder nicht.

Zu Zeiten, wo der Schlamm auf das Spritzen reagierte, wurden Maximalatmungen in Abhängigkeit von der simulierten Raumbelastung bestimmt. Aus Abbildung 27 ist erkenntlich, daß dieser Zusammenhang verloren geht, wenn man die Maximalatmung durch die Trockensubstanz dividiert und über die Raumbelastung aufträgt. Dies steht analog der Tatsache gegenüber, daß der Ablauf-TOC scheinbar unabhängig von der Schlammbelastung ist.

Mit einem von Schopper entwickelten kontinuierlichen Atmungsgerät (Abbildung 28) wurden zu einem Zeitpunkt, als der Schlamm auf ein Zuspritzen von Substrat nicht reagierte, Messungen durchgeführt. Abbildung 29. Der Schlamm wurde dabei aus der halbtechnischen Versuchsanlage in eine Laboranlage gefüllt und anfangs ebenso belastet wie in der halbtechnischen Anlage. Dabei ergab sich, daß die Atmung von etwa 80 auf 40 mg O_2 /l.h zurückging. Auch bei Erhöhung der Raumbelastung fiel sie weiter ab. Bei stoßweiser Zugabe von DMF stieg sie allmählich an, sank nach einem weiteren Stoß wieder ab.

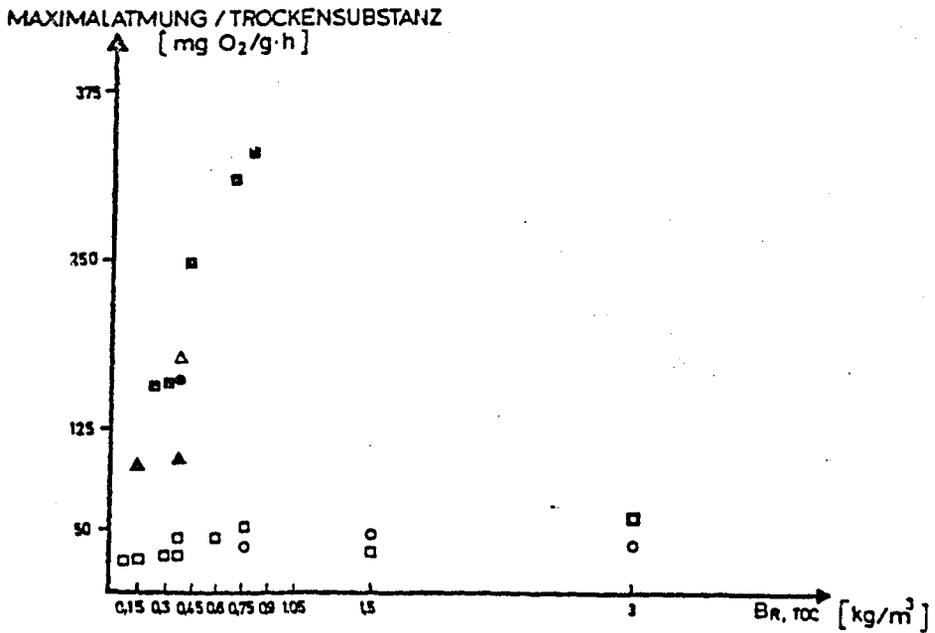
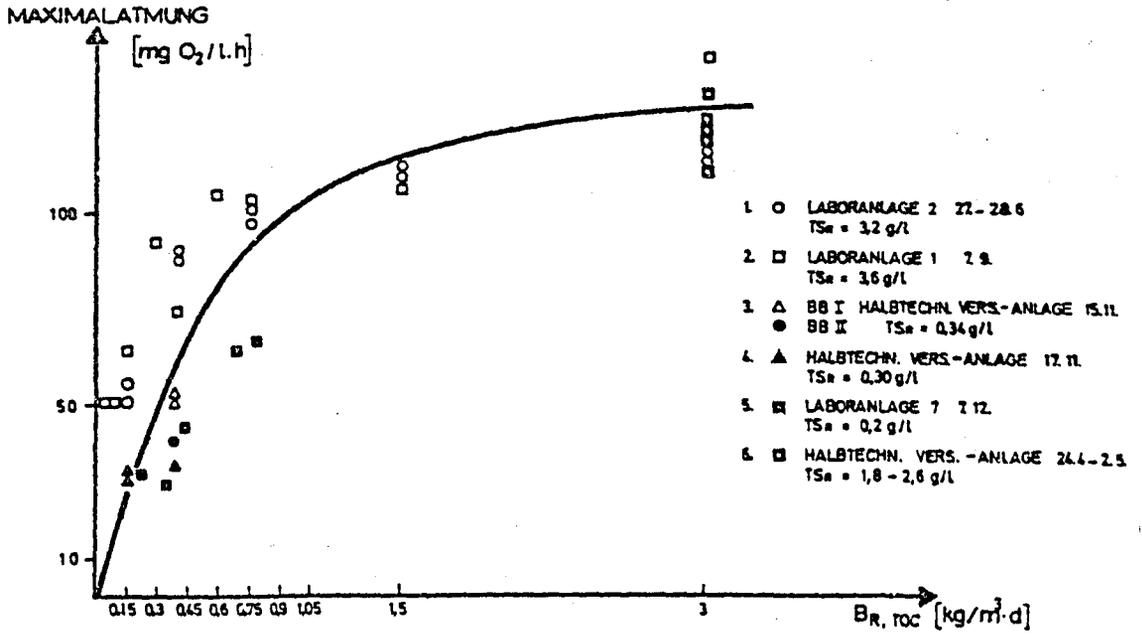


Abb. 27

Maximalatmung über der Raumbelastung

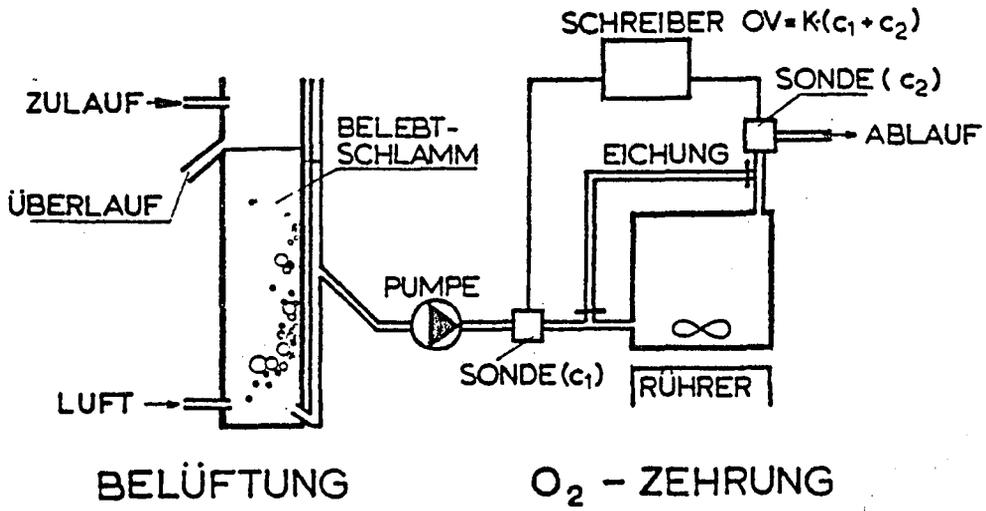


Abb. 28
Kont. Atmungsmeßgerät

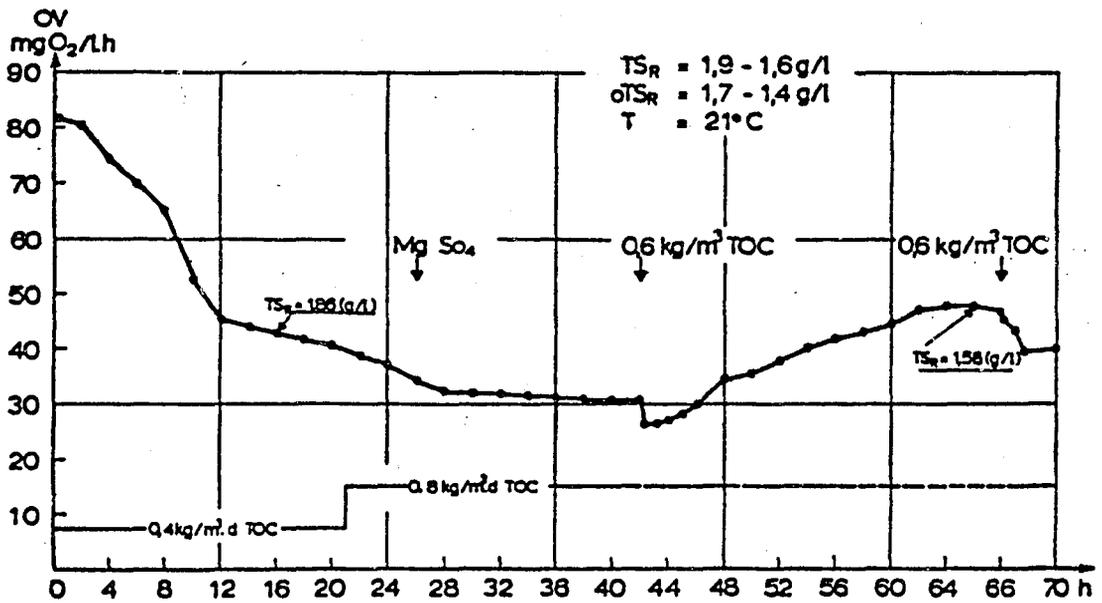


Abb. 29
Kont. Atmungsmessung

Ein zur selben Zeit gefahrener Standversuch zeigte ebenfalls die langsame Zunahme der Atmung bei höherer Belastung. Abbildung 30. Ein Schlamm aus der halbtechnischen Versuchsanlage, die mit einer Raumbelastung von $0,4 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ betrieben wurde, wurde in einem Standzylinder (10 l Volumen) belüftet. Zu Beginn wurde stoßweise DMF zugegeben, so daß die Anfangsbelastung $1,78$ bzw. $2,0 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ betrug. Die Atmung stieg daraufhin innerhalb von 24 Stunden von 20 auf $50 \text{ mg O}_2/\text{l.h}$ an, sank dann aber wieder ab.

Bei diesem Standversuch wurde auch die Abnahme des TOC in der filtrierte Schlammprobe bestimmt. Dabei zeigte sich, daß innerhalb kürzester Zeit (eine Stunde) etwa 50% entfernt werden, während der restliche Abbau nur langsam vor sich ging. Abbildung 31.

Wird bei der Atmungsmessung eine bestimmte Menge Substrat zugegeben, dann nimmt der Sauerstoffverbrauch momentan zu. Sobald das Substrat aufgezehrt ist, geht die Atmung wieder zurück, bis die Grundatmung erreicht ist. Der Abstand der beiden Grundatmungsgeraden (vor und nach Substratzugabe) in Richtung der Sauerstoffkonzentration, gibt die für den Abbau der zugegebenen Substratmenge erforderliche Sauerstoffmenge an.

Bei Atmungsversuchen wurden einem DMF-Schlamm unterschiedliche Mengen an DMF zugespritzt. In Abb. 32 ist die für den Abbau benötigte Sauerstoffmenge der abgebauten COD-Menge, die jeweils zugespritzt wurde, gegenübergestellt. Die Grundatmung hat auf diese Weise keinen Einfluß, sofern nach dem Abbau wieder die selbe Atmung wie vor dem Zuspritzen erreicht wird. Aus der Abbildung erkennt man, daß für 1 kg COD-Abbau $0,6 \text{ kg O}_2$ verbraucht werden.

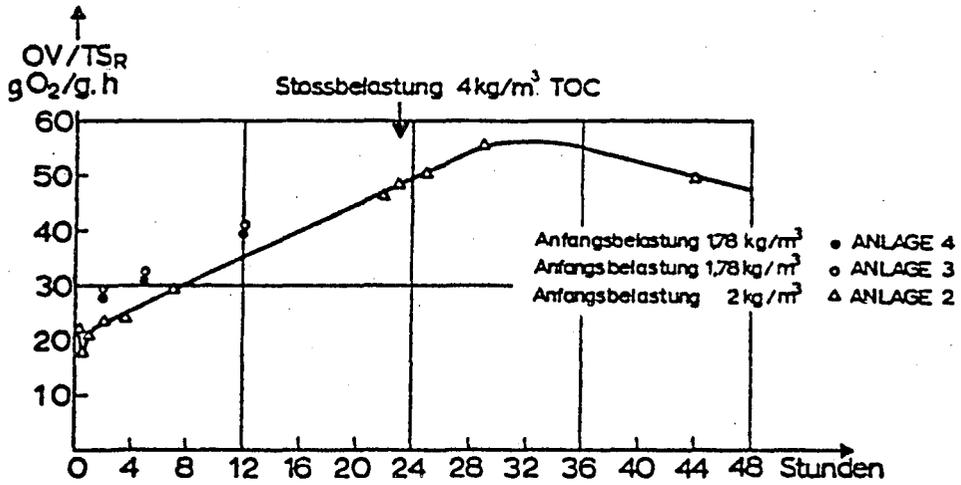


Abb. 30
Standversuche, Ergebnisse

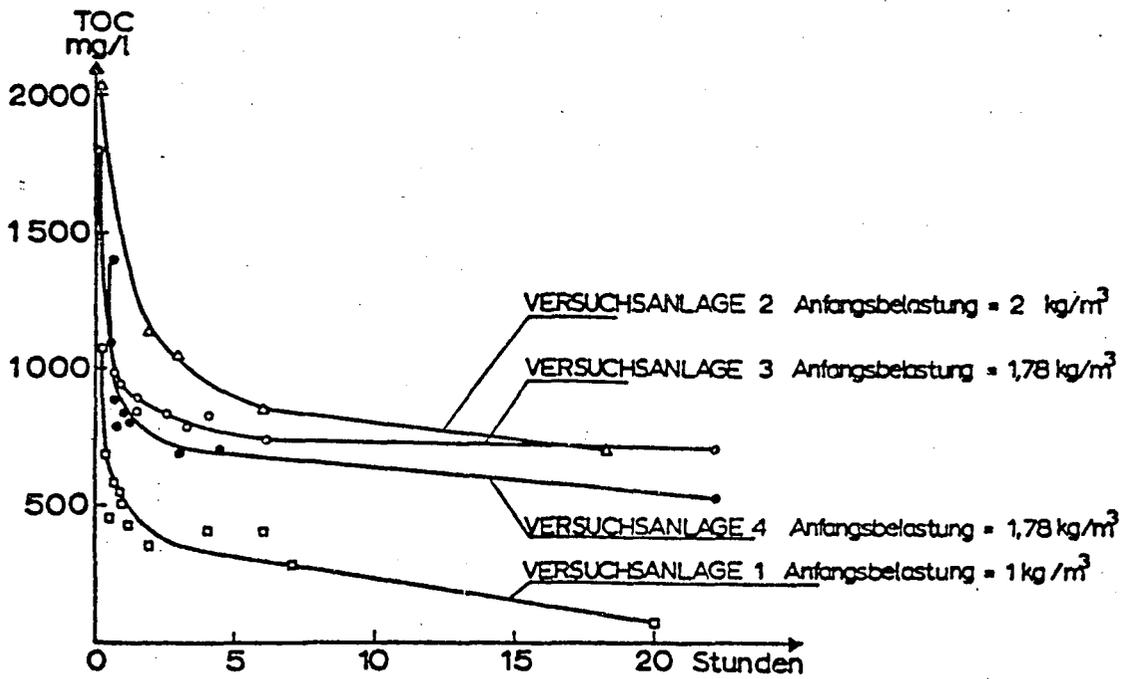


Abb. 31
Standversuche, Ergebnisse

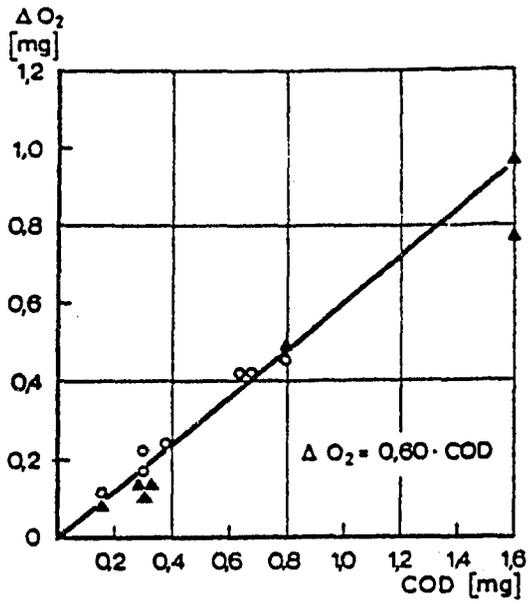


Abb. 32
Sauerstoffverbrauch für COD-Abbau

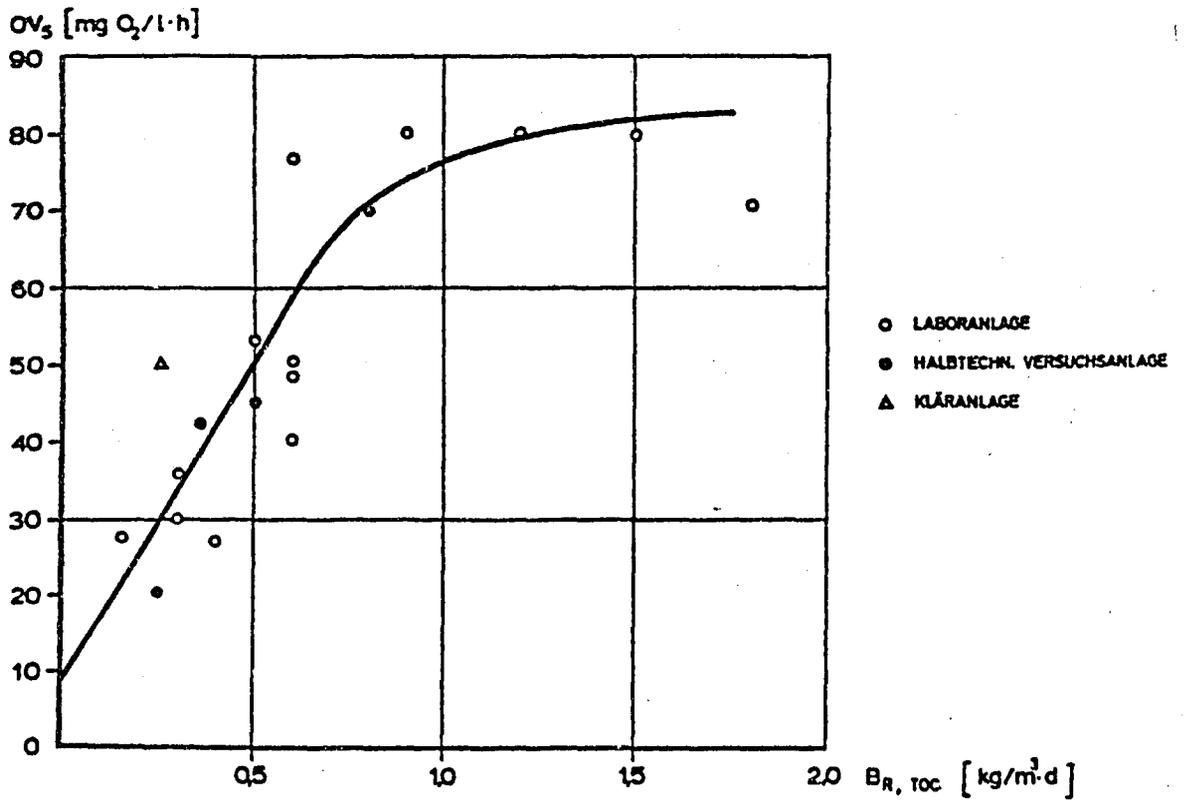


Abb. 33
Zusammenhang Substratatmung - TOC-Raumbelastung

Abbildung 33 zeigt den Zusammenhang zwischen der Substrat-
atmung, wie sie bei den verschiedenen Anlagen bestimmt
wurde, und der TOC-Raumbelastung.

Auch mit Hilfe eines WARBURG-Gerätes kann der Sauerstoff-
verbrauch bestimmt werden. In dieser Arbeit sei nicht im
Detail auf die Warburgmessung eingegangen. Genaues findet
man z.B. bei Jaegers (44) und Umbreit (45).

Nur das Prinzip sei kurz besprochen. In einem abgeschlos-
senen Reaktionsgefäß, das zum Teil mit Luft und zum Teil
mit Schlamm gefüllt ist, wird der Schlamm geschüttelt.
Durch den Verbrauch an Sauerstoff durch die Mikroorganis-
men sinkt in der Gasphase der Druck, der mit einem empfind-
lichen Manometer gemessen wird. Voraussetzung ist, daß
das von den Mikroorganismen gebildete Kohlendioxid an
Kalilauge adsorbiert wird. Die Druckdifferenz ist direkt
proportional dem Sauerstoffverbrauch.

Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse von 2 Versuchsserien:
Der Schlamm wurde anfangs ohne Substratzugabe geschüttelt.
Der mit dem Warburg-Gerät gemessene Sauerstoffverbrauch
entsprach jeweils der mit der Sauerstoffsonde gemessenen
Grundatmung. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurden in die
Reaktionsgefäße unterschiedliche Mengen an DMF gegeben
und der Verlauf der Atmung verfolgt. Nachdem sich wieder
die Grundatmung eingestellt hatte, konnte, wie bei den
Atmungsversuchen, aus der Differenz der Grundatmungs-
geraden die für den Abbau der zugegebenen Substratmenge
erforderliche Sauerstoffmenge bestimmt werden.

Abb. 35 zeigt die Zusammenstellung der Ergebnisse, wobei
die Differenz aus Substrat- und Grundatmung gegen den COD

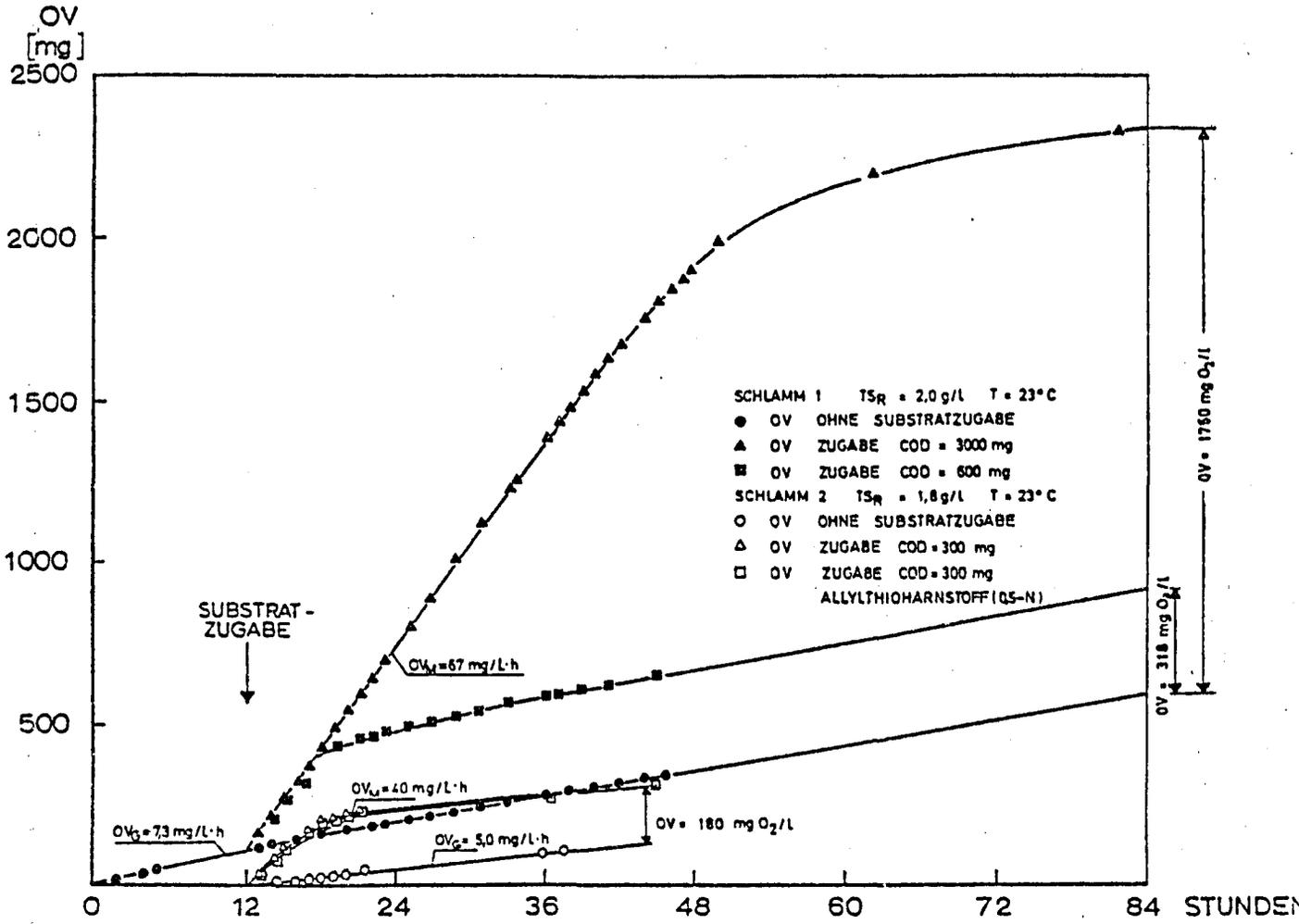


Abb. 34

Warburgversuche, Ergebnisse

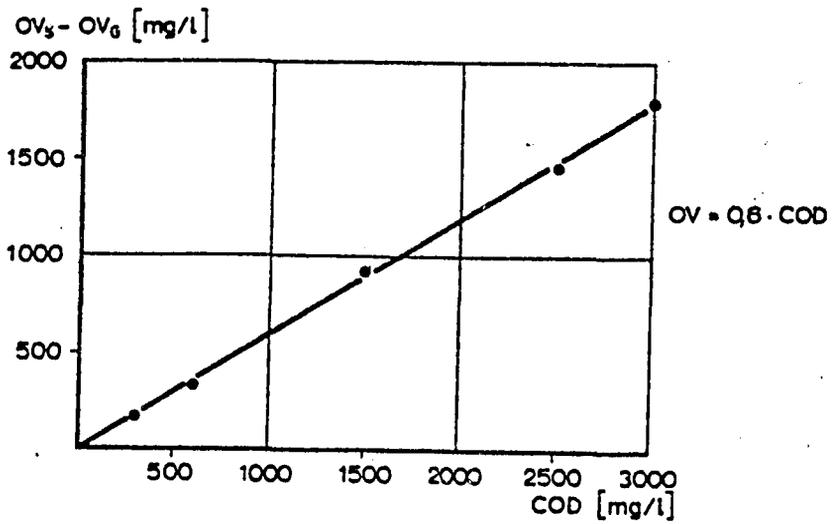


Abb. 35

Warburgversuche, Ergebnisse

aufgetragen ist. Aus der Abbildung erkennt man, daß die Ergebnisse ident mit jenen der Atmungsmessung sind: für 1 kg COD-Abbau werden 0,6 kg O_2 verbraucht.

Mit Hilfe des Warburgs wurde auch untersucht, ob Stickstoff beim Abbau zu Nitrat oxidiert wird. Dem Schlamm wurden jeweils gleiche Mengen an Substrat zugegeben, wobei der Hälfte der Reaktionsgefäße auch N-Allylthioharnstoff, der nitrifizierende Bakterien abtötet, zugesetzt wurde. Es zeigte sich, daß der Sauerstoffverbrauch in allen Fällen gleich war. Dies steht analog der Tatsache gegenüber, daß bei den Kläranlagen leichter Ammoniakgeruch feststellbar war und daß niemals Nitrat im Ablauf der Anlagen gefunden werden konnte.

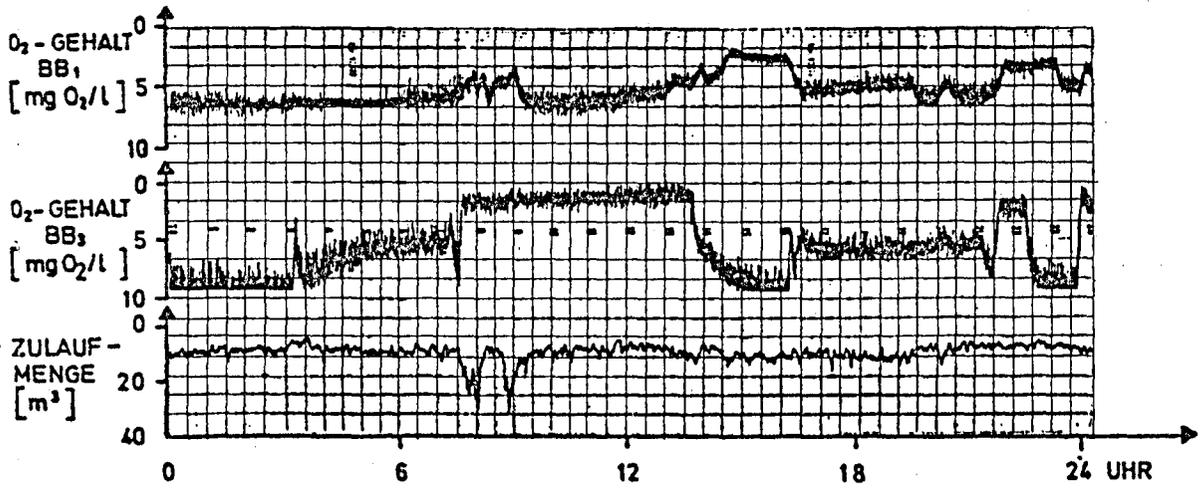
Bei den Laborversuchen wurde festgestellt, daß die Atmungen oft stark schwankten - z.B. Abb. 12. In der fertigen Kläranlage wurde untersucht, ob ebenfalls diese Schwankungen feststellbar sind. Dabei wurde nicht die Atmung gemessen, sondern die Sauerstoffganglinie untersucht. Ist der Lufteintrag konstant, dann sinkt bei erhöhter Atmung der Sauerstoffgehalt. In Abb. 36 sind die Sauerstoffganglinien von 6 verschiedenen Tagen zusammengestellt. Man erkennt, daß die Atmung trotz annähernd konstanter Zulaufmenge stark schwankt, da der Sauerstoffgehalt starken Schwankungen unterworfen ist.

4.44 Überschlußschlammfall

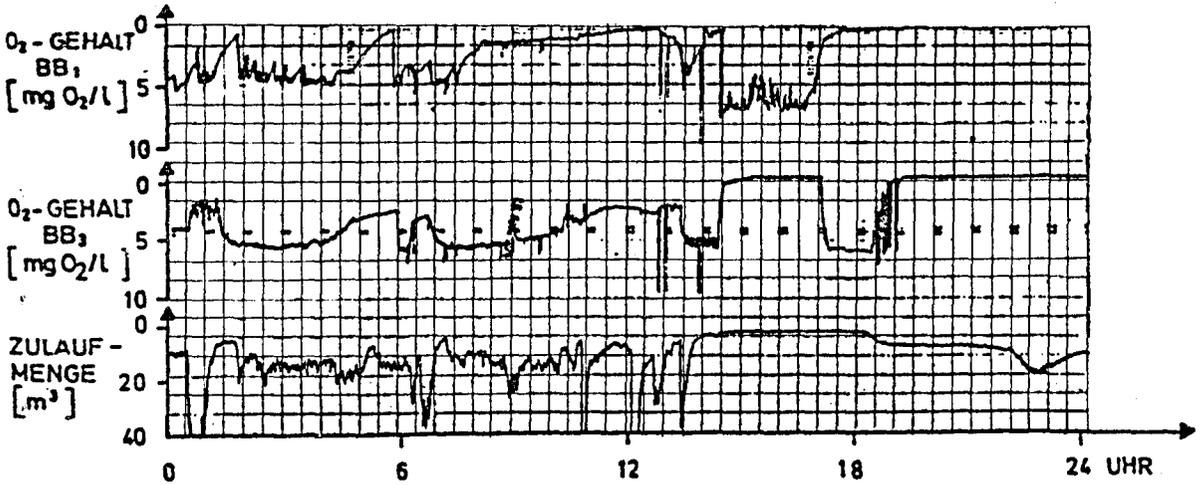
Wie in Kapitel 4.2 bereits dargelegt wurde, versteht man unter Überschlußschlamm jene Menge an Biomasse, die durch die Tätigkeit der Mikroorganismen gebildet wird.

28. MÄRZ

1 - 79



10. APRIL



12. APRIL

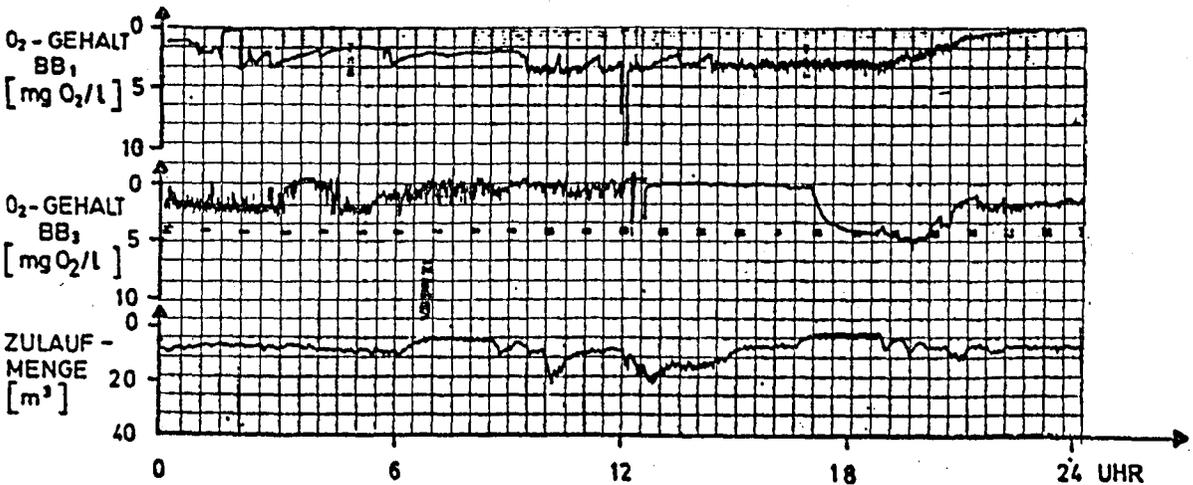
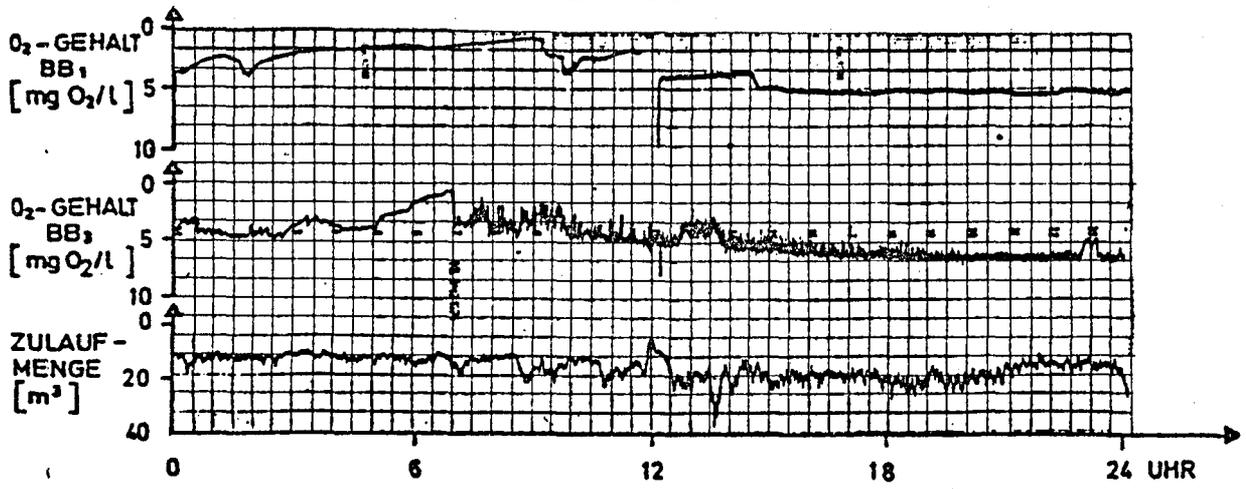


Abb. 36-1

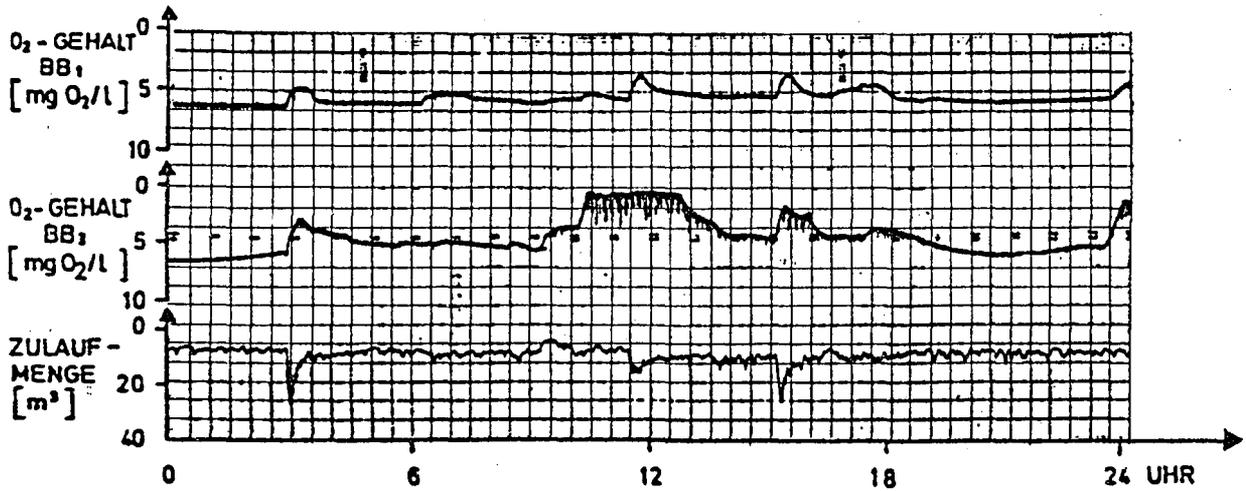
Sauerstoffganglinie der Kläranlage

16. APRIL

1 - 80



19. APRIL



22. APRIL

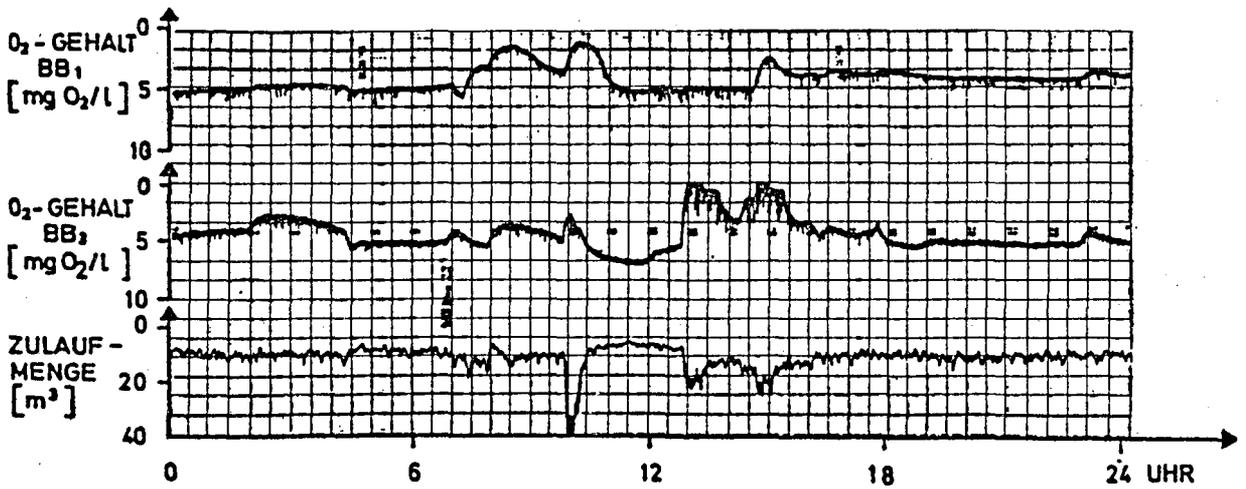


Abb. 36-2

Sauerstoffganglinie der Kläranlage

Die Bestimmung des Überschussschlammanfalles erfolgte mit Hilfe der TOC-Bilanz (indirekte Methode).

In Tabelle 8 sind die Mittelwerte der Laboranlagen zusammengestellt. Für die Mittelwertbildung wurden nur Werte zu Zeiten einer guten Funktion der Anlagen herangezogen.

In Tabelle 9 sind die Werte der halbtechnischen Versuchsanlage, der Übergangslösung und der Großanlage (Monat März) zusammengestellt.

Sind die Überlegungen zur Überschussschlammbestimmung richtig, dann muß die direkte und indirekte Methode die selben Ergebnisse liefern. Dies wurde wie folgt untersucht:

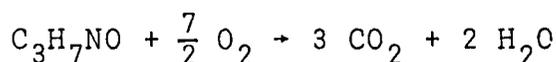
In der halbtechnischen Versuchsanlage wurden über einen längeren Versuchszeitraum (2 Wochen) Q_Z , Q_A , TOC_Z , TOC_A , ΔTOC_S und OV bestimmt. Die Mittelwerte, bezogen auf einen Tag, ergaben:

$$\begin{aligned} Q_Z & \cdot TOC_Z = 1,68 \text{ kg C/d} & OV & = 4,60 \text{ kg O}_2/\text{d} \\ Q_A & \cdot TOC_A = 0,07 \text{ kg C/d} \\ V_{BB} & \cdot \Delta TOC_S = 0,13 \text{ kg C/d} \end{aligned}$$

In diesem Falle wurde ΔTOC_S direkt analytisch bestimmt.

Indirekte Bestimmung von ΔTOC_S :

Da im Zulauf zur Versuchsanlage nur DMF enthalten war, kann man die mittlere Oxidationszahl für DMF direkt errechnen. Die Oxidation von DMF erfolgt nach folgender Gleichung:



$B_{R,TOC}$	$Q_Z \cdot TOC_Z$	$Q_A \cdot TOC_A$	OV	$TOC_{OV} \cdot V_{BB} = \Delta TOC_S$	$0,337 \cdot 7,5 \cdot OV \cdot 24 \cdot V_{BB}$	TOC in Zellsub- stanz über- geführt %	TOC nicht abge- baut %	TOC ver- atmet %
kg/m ³ ·d	mg/d	mg/d	mg/l.h	mg/d	mg/d			
0,3	2205	170	32	1918	117	5,3	7,7	87,0
0,4	3015	396	37	2217	402	13,3	13,1	73,6
0,5	3772	255	53	3177	340	9,0	6,7	84,3
0,6	4500	347	62	3716	437	9,7	7,7	82,6
0,9	6629	758	78	4675	1196	18,0	11,4	70,6
1,2	9000	460	130	7792	748	8,3	5,1	86,6

Tab. 8
TOC-Bilanz der Laboranlage

Halbtechnische Versuchsanlage								
$B_{R,TOC}$	$Q_Z \cdot TOC_Z$	$Q_A \cdot TOC_A$	OV	$TOC_{OV} \cdot V_{BB} = \Delta TOC_S$	$0,333 \cdot 4 \cdot OV \cdot 24 \cdot V_{BB}$	TOC in Zellsub- stanz über- geführt %	TOC nicht abge- baut %	TOC ver- atmet %
kg/m ³ ·d	kg/d	kg/d	mg/l.h	kg/d	kg/d			
0,25	1,00	0,07	28	0,89	0,04	4,0	7,0	89,0
0,35	1,40	0,08	39	1,25	0,07	5,0	5,7	89,3
0,40	1,60	0,12	42	1,34	0,14	8,8	7,5	83,7
Übergangslösung								
				$TOC_{OV} \cdot V_{BB} =$	$0,333 \cdot 250 \cdot OV \cdot 24$			
0,40	100	12,5	36	72	15,5	15,5	12,5	72,0
Großanlage (Mittelwerte März)								
				$TOC_{OV} \cdot V_{BB} =$	$0,333 \cdot 800 \cdot OV \cdot 24$			
0,375	300	15,9	38,25	244,6	39,5	13,2	5,3	81,5

Tab. 9
TOC-Bilanz der halbtechnischen Versuchsanlage, der Über-
gangslösung und der Großanlage

Für 3 Atome Kohlenstoff (3 x 12) benötigt man sieben halbe Mole Sauerstoff (7 x 16). Die mittlere Oxidationszahl ergibt daraus:

$$\overline{OZ}_C = \frac{3 \cdot 12}{7 \cdot 16} = \frac{36}{112} = 0,322$$

Damit errechnet sich TOC_{OV} zu:

$$TOC_{OV} = 0,322 \cdot 4,60 = 1,48 \text{ kg/d}$$

$$V_{BB} \cdot \Delta TOC_S = 1,68 - 0,07 - 1,48 = 0,13 \text{ kg/d}$$

Man sieht, daß die Werte nach der direkten und indirekten Methode ident sind. Die Zusammenstellung der Werte zeigt Abb. 37. Aus Tabelle 3 erkennt man, daß das Verhältnis $\frac{\Delta TOC_S}{oTS}$ bei Versuchsanlage 1 0,51, bei Versuchsanlage 2 0,46, bei Versuchsanlage 4 0,65 und bei Versuchsanlage 5 0,58 betrug. Als Mittelwert ergibt sich daraus $\frac{\Delta TOC_S}{oTS} = 0,53$.

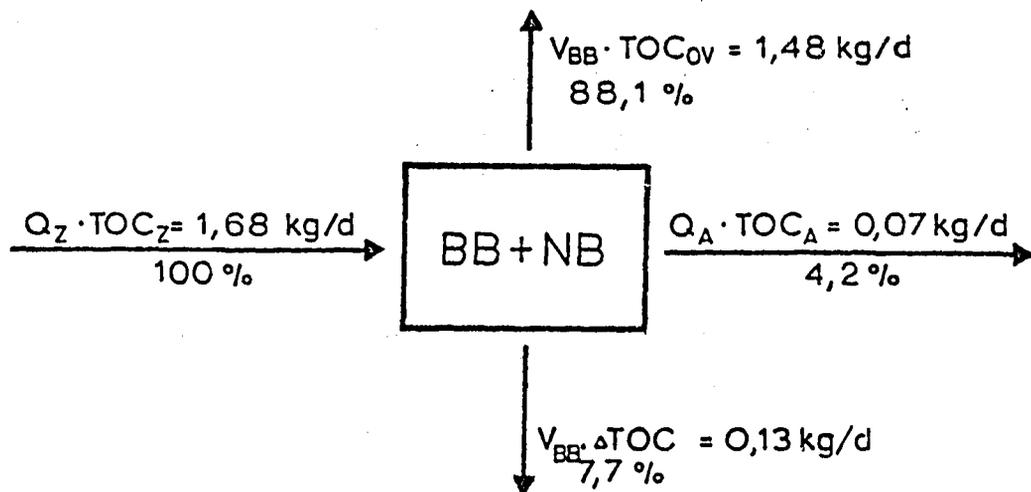


Abb. 37

TOC-Bilanz; halbtechnische Versuchsanlage zur Reinigung Dimethylformamid enthaltender Industrieabwässer

In Abbildung 38 sind alle Werte zusammengefaßt. Aus dieser Abbildung erkennt man, daß der Überschußschlammfall sehr gering ist. Etwa 5 - 12 % des Kohlenstoffs werden in Zellsubstanz übergeführt. Das bedeutet, daß DMF nahezu vollständig im Betriebsstoffwechsel zu CO_2 und H_2O oxidiert wird, während im Baustoffwechsel fast keine neue Zellsubstanz gebildet wird.

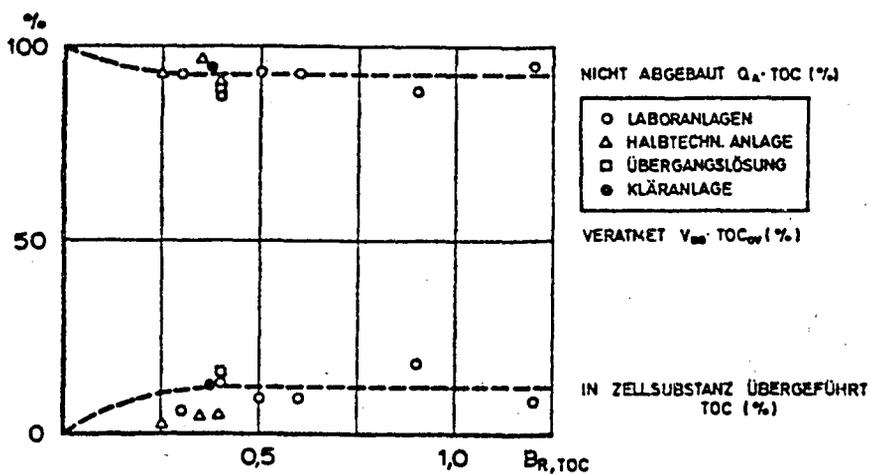


Abb. 38

Zusammenstellung der TOC-Bilanzen

4.45 Absetzeigenschaften des Schlammes

Der Schlamm der Versuchsanlage hatte sehr gute Absetz- und Flockungseigenschaften. Abbildung 39 zeigt die Abnahme des Schlammvolumens über der Zeit (Messung im 1 l Standzylinder).

Ein gutes Maß für die Beschreibung der Absetz- und Flockungseigenschaften ist der Schlammindex I_{SV} (ml/g nach

30 Minuten Absetzzeit). Bei häuslichem Abwasser liegt dieser meist bei 80 - 120 ml/g. Auch bei DMF lag er, bei guter Funktion der Anlage, in diesem Bereich.

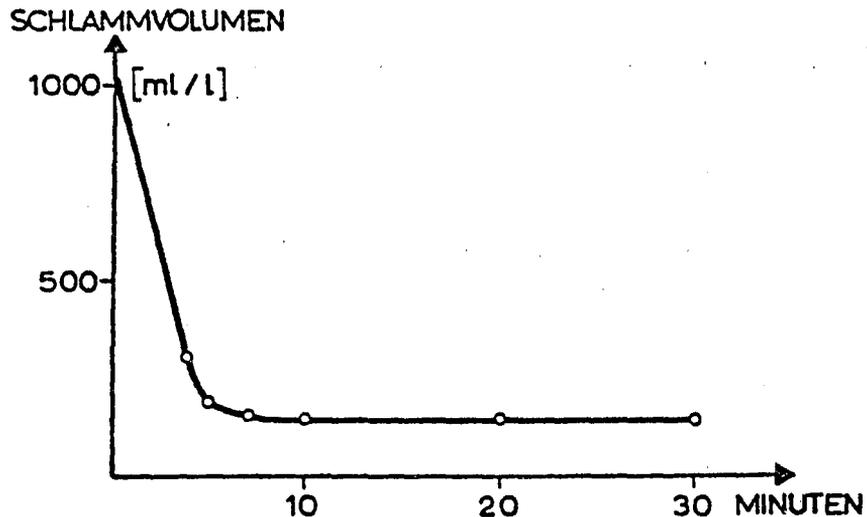


Abb. 39

Schlammvolumen über der Zeit

4.46 Phosphor- und Stickstoffbedarf

Wie bereits erwähnt wurde, ist das optimale Nährstoffverhältnis für industrielle Abwässer $BSB_5:N:P = 100:5:1$. Dies entspricht bei DMF einem Verhältnis von $C:N:P = 100:15:3$. DMF enthält im Molekül C, N und P im Verhältnis $100C:19N:OP$. Stickstoff ist also in hinreichenden Mengen vorhanden. Er wurde daher stets nur während der Adaptation verwendet.

Um zu untersuchen, wie weit Phosphor beim biologischen Abbau von DMF benötigt wird, wurde in der halbtechnischen

Versuchsanlage während 3 Wochen täglich 156 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ zugegeben (46,5 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$). Diese Zugabe entspricht dem Verhältnis 100C:3P. Im Ablauf wurde täglich der Phosphatgehalt gemessen (Tabelle 10).

Datum	mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$
3. 5.	42,8
4. 5.	69,6
5. 5.	52,0
6. 5.	21,8
7. 5.	40,0
8. 5.	37,8
10. 5.	25,6
11. 5.	57,0
12. 5.	46,0
13. 5.	49,4
14. 5.	53,2
17. 5.	38,8
18. 5.	40,8
19. 5.	45,0
	44,3 = Mittelwert

Tab. 10

Phosphatgehalt im Ablauf der halbtechnischen Versuchsanlage

Man ersieht aus der Tabelle, daß nur etwa 2 - 3 mg des zugegebenen Phosphates verwendet werden. Da im Zulauf der Übergangslösung auch häusliche Abwässer enthalten sind, wurden in diesem etwa 5 - 10 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ gefunden. Daher wurde auf eine Phosphatzugabe verzichtet. Eine nachteilige Wirkung durch diese Maßnahme konnte nicht festgestellt werden.

4.47 Belebter Schlamm

Der Schlamm war bei allen Versuchen hell- bis mittelbraun gefärbt.

Im mikroskopischen Bild zeigte sich ein flockiger Schlamm, der meist frei war von Protozoen (Abbildung 40).

Nur selten konnten Mikroorganismen wie Vorticella gefunden werden (Abbildung 41).

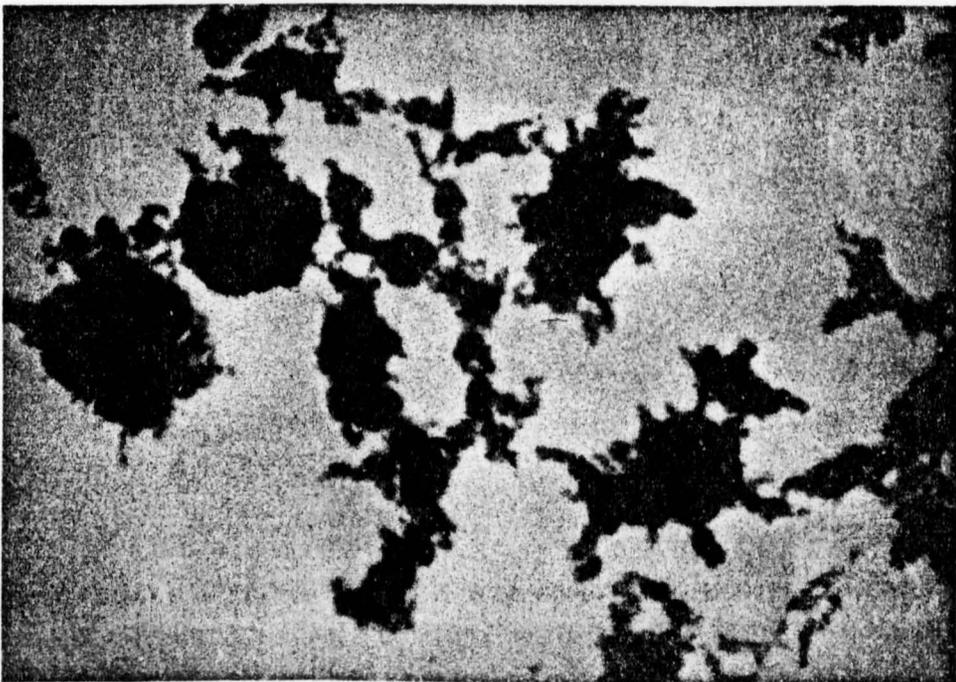


Abb. 40

Wiederbelebungsanlage, Vergrößerung 60-fach

$$B_{R,TOC} = 0,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$$

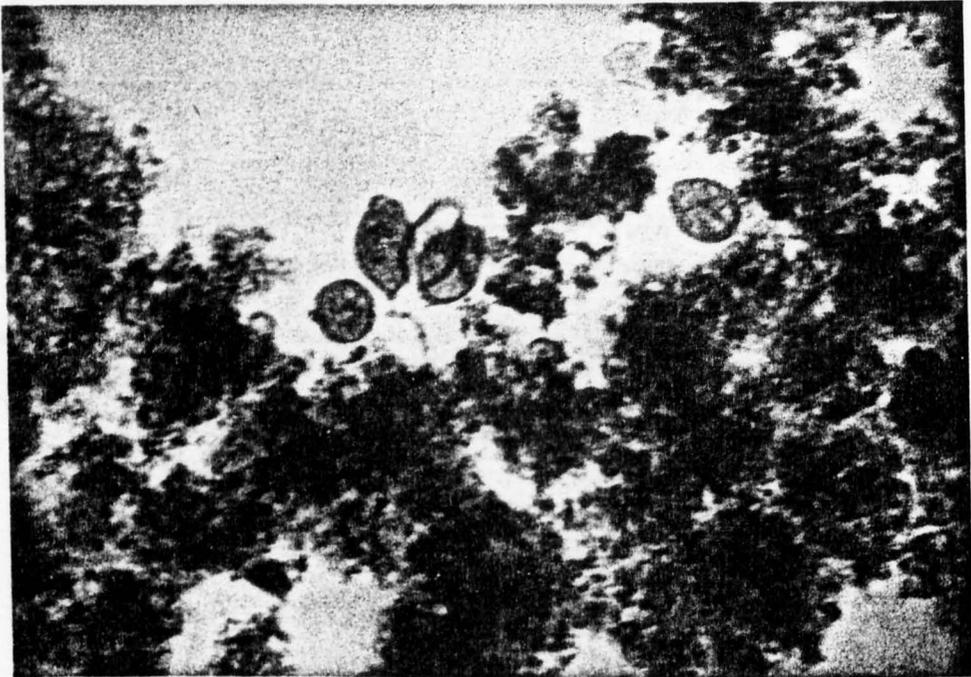


Abb. 41
Versuchsanlage, Vergrößerung 150-fach
 $B_{R,TOC} = 0,3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

5. Physikalisch-chemische Verfahren zur Reinigung Dimethylformamid enthaltender Abwässer

5.1 Destillation bei Atmosphärendruck

Diese Methode wird zur Entfernung von DMF aus Wasser am meisten benützt. Die Hydrolyse von DMF beim Kochpunkt unter Atmosphärendruck ist so gering, daß sie die hohen Kosten einer Vakuumdestillation nicht rechtfertigen.

Die Hydrolysenprodukte, Ameisensäure und Dimethylamin, können die Hydrolyse weiter katalysieren. Wegen der Flüchtigkeit von DMA reichert es sich nicht in einem solchen Maße an, daß basische Bedingungen entstehen. Wenn in der wäßrigen Lösung Ameisensäure enthalten ist, kann diese durch chemische Neutralisation entfernt werden. Geringe Mengen anderer Säuren oder basischer Komponenten, welche die Hydrolyse von DMF ebenso katalysieren könnten, können ebenfalls durch Neutralisation aus der wäßrigen DMF-Lösung entfernt werden.

Eine typische Destillationseinheit zeigt Abbildung 42. Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichte für DMF-Wasser sind in Tabelle 11 und Abbildung 43 dargestellt.

Eine solche Destillation wird von der Fabrik zur Rückgewinnung des DMF eingesetzt. Da die Destillation nicht ohne DMF-Verluste möglich ist, gelangt DMF aus der Destillation ins Abwasser und muß mit einem anderen Verfahren aus diesem entfernt werden.

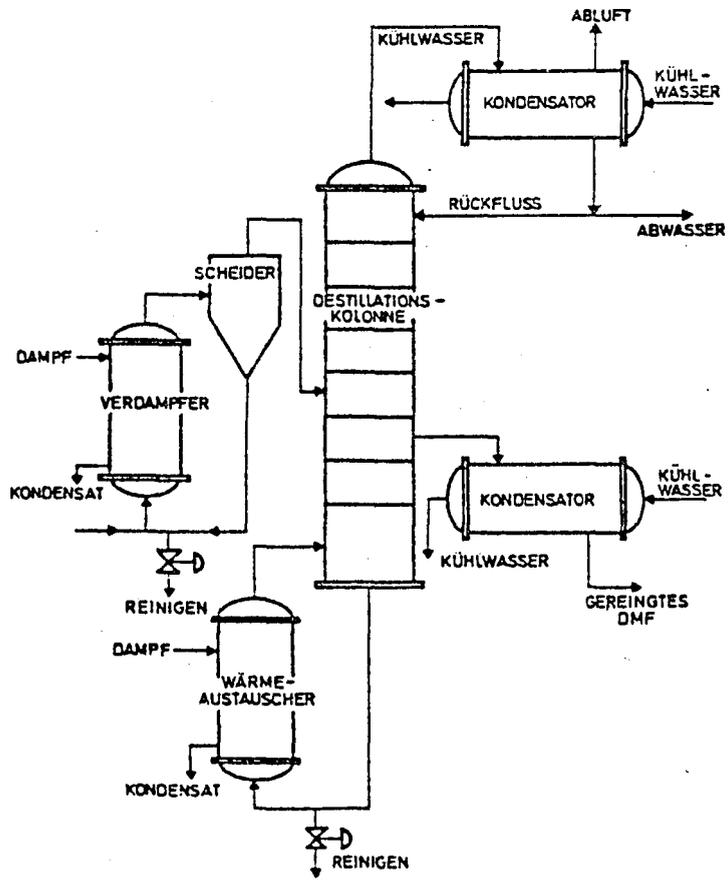


Abb. 42

Destillationseinheit zur Rückgewinnung von DMF

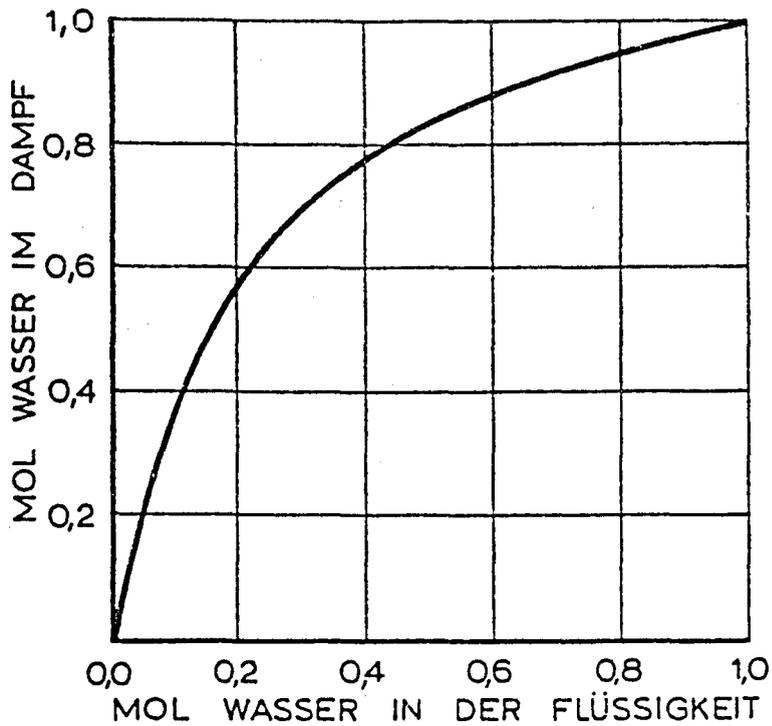


Abb. 43

Flüssigkeits-Dampfgleichgewicht von DMF-Wasser

Atmosphärendruck					
x = Mol H ₂ O in Flüssigkeit					
y = Mol H ₂ O in Dampf					
Temp °C	x	y	Temp °C	x	y
153	0,0	0,0	105,0	0,80	0,939
152	0,005	0,0258	103,7	0,85	0,953
151,3	0,01	0,0507	102,4	0,90	0,967
149,8	0,02	0,0976	102,3	0,91	0,970
148,4	0,03	0,141	102,1	0,92	0,973
147,0	0,04	0,181	101,9	0,93	0,976
145,8	0,05	0,219	101,7	0,94	0,979
140,3	0,10	0,372	101,5	0,95	0,982
131,7	0,20	0,572	101,2	0,96	0,986
125,2	0,30	0,693	101,0	0,97	0,989
119,3	0,40	0,777	100,7	0,98	0,993
114,9	0,50	0,834	100,5	0,99	0,996
110,8	0,60	0,878	100,3	0,995	0,998
107,8	0,70	0,911	100,0	1,0	1,0
106,3	0,75	0,926			

Tab. 11

Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht von Wasser - DMF

5.2 Lösungsmittel - Extraktion

Für Lösungen mit weniger als 10 Gewichtsprozent DMF wird vorteilhaft eine Lösungsmittel-Extraktion angewendet. Für die Extraktion von DMF wird am günstigsten Methylenchlorid verwendet, da es gut extrahiert und leicht von DMF zu trennen ist (46). Andere Möglichkeiten wären: Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Trichloräthylen, Äthylacetat, Isopropyläther, Butylacetat, Benzol oder Heptan. Die besten Ergebnisse von allen diesen Lösungsmitteln zeigt Methylenchlorid.

Abbildung 44 zeigt ein System zur extraktiven Entfernung von DMF mit Methylenchlorid. Da Methylenchlorid spezifisch

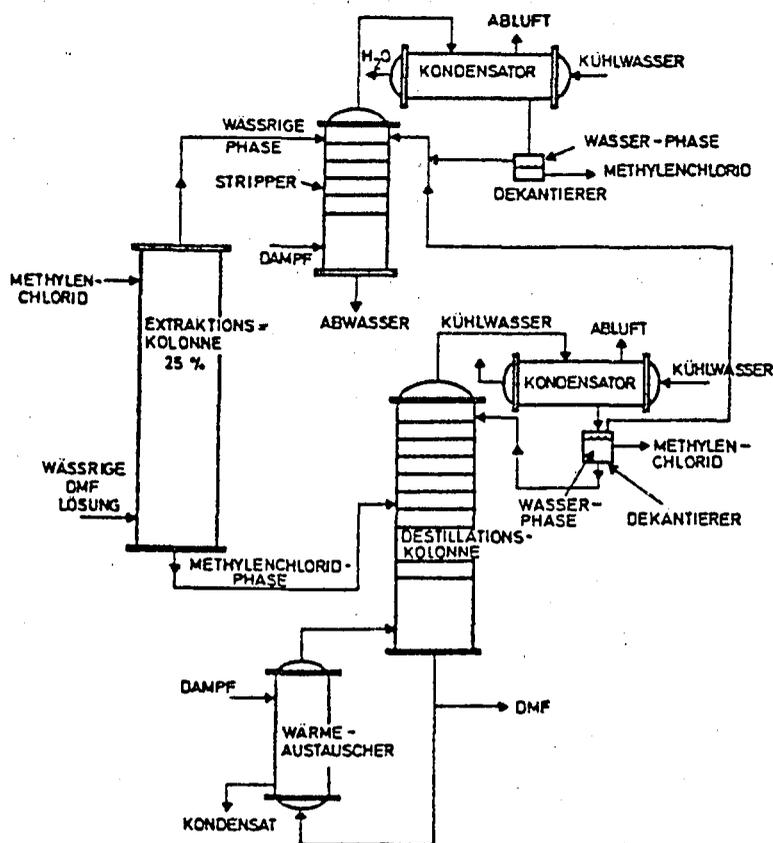


Abb. 44

System zur extraktiven Entfernung von DMF

schwerer ist als Wasser (Dichte etwa 1,4) wird es von oben der Extraktionskolonne zugegeben. Die wäßrige DMF-Lösung wird im Gegenstrom von unten zugeleitet.

Das DMF enthaltende Methylenchlorid wird unten abgezogen und einer Destillation zugeführt (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht für Methylenchlorid-Wasser Tab. 12). Die Methylenchloridphase enthält immer geringe Mengen an Wasser, welche bei der Destillation mit dem Methylenchlorid in das Brüderkondensat geht. In einem Dekantierer muß das Wasser anschließend vom Methylenchlorid getrennt werden. Wenn sehr viel Wasserdampf anfällt, dann

Atmosphärendruck		
x = Mol CH_2Cl_2 in Flüssigkeit		
y = Mol CH_2Cl_2 in Dampf		
Temp °C	x	y
153	0,0	0,0
149,7	0,021	0,281
145,4	0,043	0,484
140,2	0,069	0,635
123,5	0,102	0,751
100,8	0,143	0,835
59,3	0,196	0,894
48,7	0,278	0,936
44,1	0,366	0,965
-	0,50	0,981
-	0,70	0,993
-	0,90	0,999
40,7	1,0	1,0

Tab. 12

Dampf - Flüssigkeitsgleichgewicht von Methylenchlorid - DMF

kommt das Brüdenkondensat in einen Stripper, um die 1 - 2 % Methylenchlorid, die im Wasser löslich sind, zu entfernen (Tabelle 13).

Temp °C	g $\text{H}_2\text{O}/100$ g CH_2Cl_2	g $\text{CH}_2\text{Cl}_2/100$ g H_2O
- 40	0,02	-
- 20	0,04	-
0	0,08	2,0
+ 10	-	1,6
+ 20	0,145	-
+ 40	0,26	1,2

Tab. 13

Methylenchlorid - Wasser - Löslichkeit

Obwohl bei diesem Prozeß das DMF fast vollständig aus dem Abwasser entfernt werden kann, fällt dieser Prozeß zur Reinigung der DMF-hältigen Abwässer aus, da bei diesem etwas Methylenchlorid in das Abwasser gelangt, das nachträglich entfernt werden müßte.

5.3 Adsorption an Aktivkohle

Die Aufbereitung von Trinkwasser mit Aktivkohle stellt ein seit langem erprobtes und bekanntes Verfahren dar (47). Bei der Abwasserreinigung gewinnen Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle für die 2. und 3. Reinigungsstufe und bei der Behandlung spezieller industrieller Abwässer laufend an Bedeutung (48, 49, 50, 51).

Da eine Reinigung eines DMF-hältigen Abwassers nahe lag, wurde untersucht, ob eine solche möglich ist und wie hoch die Kosten im Vergleich zu einer Biologie wären.

Mit 2 verschiedenen Sorten Aktivkohle wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen, dabei wurde wie folgt vorgegangen: Es wurde eine Verdünnungsreihe einer wäßrigen DMF-Lösung hergestellt. Der DMF-Gehalt in jeder dieser Lösungen wurde gaschromatographisch ermittelt. Zu 50 ml jeder dieser Lösungen wurden etwa 1 g Aktivkohle zugegeben. Die Suspension wurde nunmehr 15 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Danach wurde die Aktivkohle abfiltriert und der DMF-Gehalt in den Lösungen gemessen.

Tabelle 14 und 15 zeigen die Zusammenstellung der Ergebnisse. Dabei bedeutet:

C_0	Anfangskonzentration
E_{AK}	Einwaage an Aktivkohle
C	Gleichgewichtskonzentration
C'	Adsorbierte DMF-Menge
a	Adsorbierte DMF-Menge pro g Aktivkohle

C_0 g DMF/l	E_{AK} g	C g DMF/l	C' g DMF/l	a g DMF/g AK	$\lg a$	$\lg c$
0,935	1,0002	0,800	0,135	0,135	- 0,870	- 0,097
0,805	1,0921	0,680	0,125	0,114	- 0,943	- 0,167
0,625	1,2084	0,460	0,165	0,137	- 0,863	- 0,337
0,395	1,0016	0,275	0,125	0,125	- 0,903	- 0,561
0,185	0,8802	0,123	0,052	0,059	- 1,229	- 0,910
0,117	1,3600	0,090	0,027	0,020	- 1,699	- 1,046
0,020	1,0036	0,018	0,002	0,002	- 2,699	- 1,745

Tab. 14

Adsorptionsisotherme von DMF an Aktivkohle
(Aktivkohle zur Analyse Merck Art. 2186)

C_0 g DMF/l	E_{AK} g	C g DMF/l	C' g DMF/l	a g DMF/g AK
0,935	1,0465	0,875	0,060	0,058
0,805	1,0503	0,750	0,055	0,052
0,625	1,2333	0,550	0,075	0,060
0,395	1,1214	0,330	0,065	0,058
0,185	0,8809	0,140	0,045	0,051
0,117	1,2065	0,047	0,060	0,050
0,020	1,0108	0,018	0,002	0,002

Tab. 15

Adsorptionsisotherme von DMF an Aktivkohle
(Aktivkohle gekörnt 1,5 mm, Merck Art. 2514)

Abb. 45 und 46 zeigen die graphische Darstellung der Adsorptionsisothermen. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß der Sättigungswert bei der gekörnten Aktivkohle schon bei niedrigen Werten von c erreicht wird und daß dieser wesentlich niedriger liegt als bei der pulverförmigen Aktivkohle.

Bei der pulverförmigen Aktivkohle ist die Adsorptionsisotherme nach Freundlich $a = k \cdot c^n$, wobei k und n Konstante sind, annähernd erfüllt (Abb. 47). In dieser Abbildung sind die Konstanten n und k graphisch ermittelt worden und die Adsorptionsisotherme nach Freundlich in der Form $a = k \cdot c^n$ als auch in der logarithmischen Form $\lg a = \lg k + n \lg c$ angegeben.

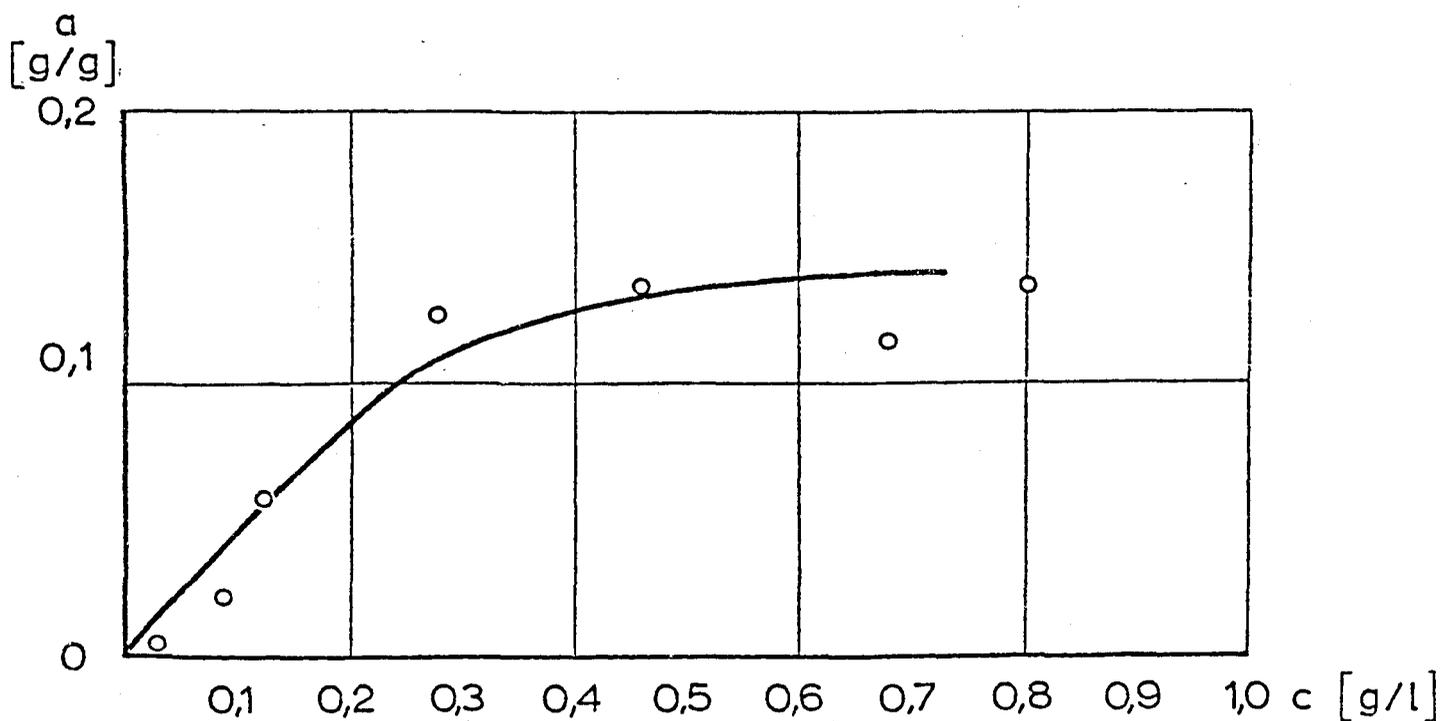


Abb. 45
Adsorptionstherme von DMF an Aktivkohle
(Aktivkohle zur Analyse, Merck Art. 2186)

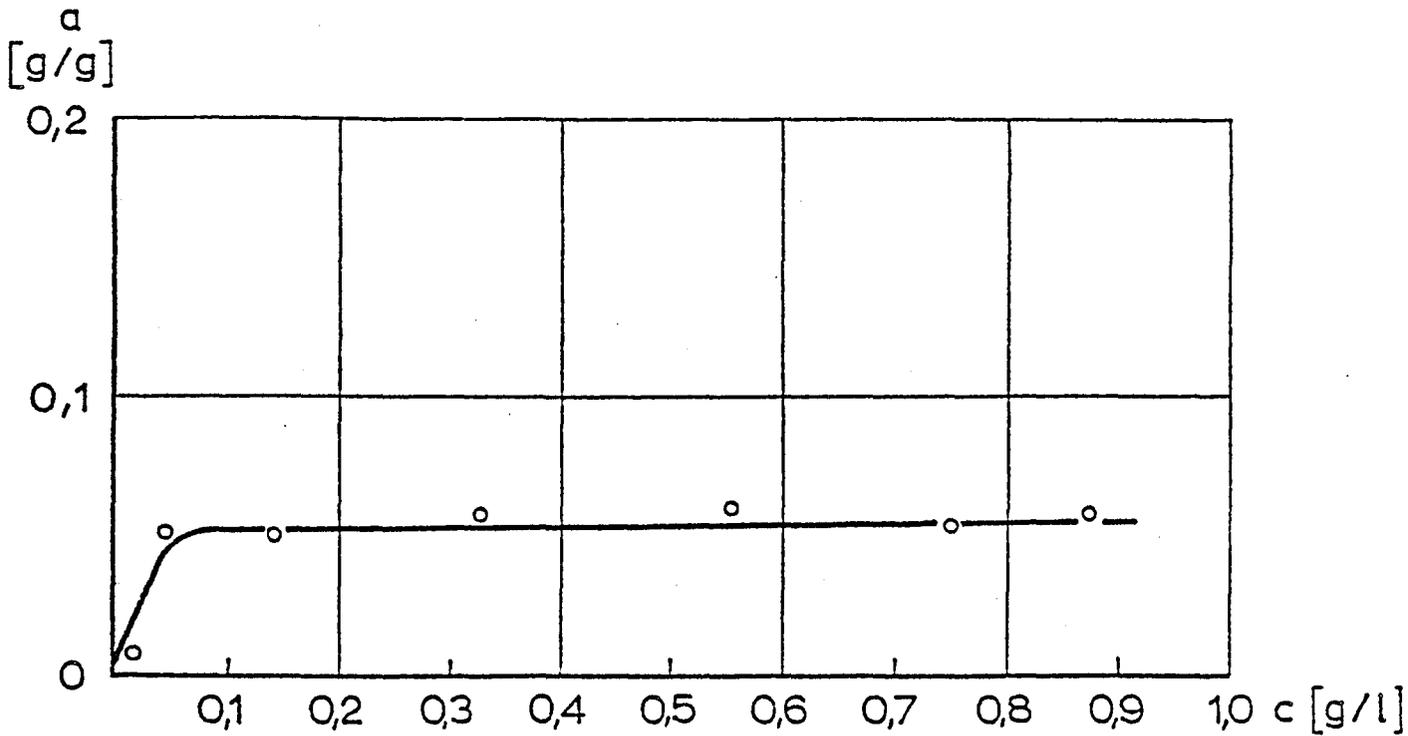


Abb. 46

Adsorptionsisotherme von DMF an Aktivkohle
(Aktivkohle gekörnt 1,5 mm, Merck Art. 2514)

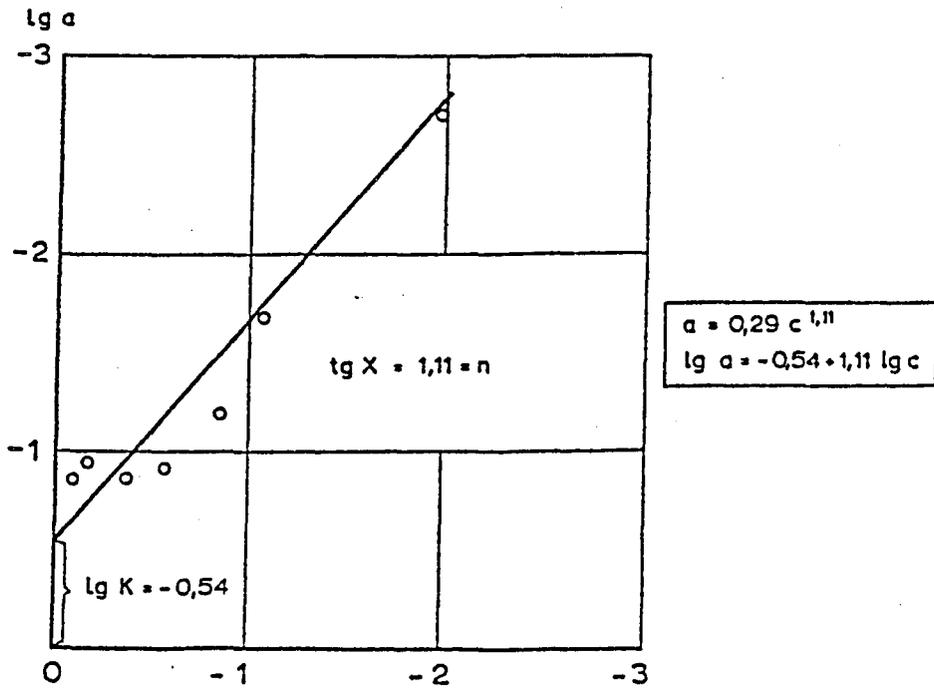


Abb. 47

Adsorptionsisotherme nach Freundlich

Im folgenden sei auf die Kostenschätzung einer biologischen Abwasserreinigungsanlage im Vergleich zu einer Aktivkohlebehandlung eingegangen:

Kostenschätzung biologischer Abwasserreinigungsanlage:

Angaben:

Abwasseranfall	250 m ³ /d
TOC-Fracht	300 kg/d
Volumen Belebungsbecken	800 m ³
Oberfläche Nachklärbecken	50 m ²
Volumen Nachklärbecken	96 m ³

Baulicher Teil:

1. Belebungsbecken

Sohle	230 m ² à 600 S/m ²	138.000,-	
Wände	500 m ² à 1600 S/m ²	800.000,-	
Sonstiges (einschl.Erdarbeiten)		<u>462.000,-</u>	1,400.000,-

2. Nachklärbecken

Wände	90 m ² à 1600 S/m ²	144.000,-	
Trichterfl.	100 m ² à 2000 S/m ²	200.000,-	
Sonstiges (einschl.Erdarbeiten)		<u>156.000,-</u>	500.000,-

3. Maschineller Teil

Gebläse		400.000,-	
Verbind.Leitungen		150.000,-	
Sonstiges		<u>250.000,-</u>	<u>800.000,-</u>

Gesamtsumme			<u>2,700.000,-</u>
-------------	--	--	--------------------

Betriebskosten:

1. Stromkosten für Gebläse

80 kg O₂/h bei 0,8 kg O₂/kWh

$$\frac{80}{0,8} = 100 \text{ kW}$$

Stromkosten pro Jahr: 100 · 24 · 365 = 800.000 kWh/a

bei 0,25 S/kWh 200.000 S/a

2. Chemikalienkosten

für 300 kg TOC/d sind 6 kg Phosphor erforderlich. $6 \cdot 365 = 2190$ kg P/a.

bei Verwendung von Superphosphat (18 % P) 1 t P kostet S 5.100,--

Chemikalienkosten pro Jahr: 12.000 S/a

Kostenschätzung für Aktivkohlebehandlung:

Angaben:

Abwasseranfall 250 m³/d

DMF-Fracht 600 kg/d = 900 kg COD/d

Da in dieser Arbeit keine Optimierungsversuche mit Aktivkohle durchgeführt wurden, sei als adsorbierte DMF-Menge pro g Aktivkohle 0,13 g/g (= 0,20 g COD/g Aktivkohle) angenommen. Diese Größe gibt Huber (52) als unterste Grenze der maximalen Belastung an. Sie entspricht den Werten, wie sie mit pulverförmiger Aktivkohle erzielt wurden. Man kann annehmen, daß man diese Ergebnisse bei entsprechender Optimierung auch mit gekörnter Aktivkohle erreicht, für die die folgende Kostenschätzung gilt.

Baulicher Teil:

Die Schätzung beruht auf der Veröffentlichung von R. Smith (53) aus dem Jahre 1968. In dieser Veröffentlichung werden für eine Abwassermenge von 250 m³/d Installationskosten in Höhe von 60.000 US\$ genannt. Nimmt man seit dem Jahr 1968 eine 70 %-ige Preissteigerung an, dann erhält man 100.000 US\$ oder rund öS 2.000.000,--.

Bei 250 m³/d und einer Kontaktzeit von 45 Minuten wird bei Einbeziehung einer 20 %-igen Sicherheit ein Reaktor mit 9 m³ Volumen benötigt. Nimmt man für Aktivkohle eine

Dichte von etwa 0,5 an, dann erhält man 4,5 t. 1 kg Aktivkohle kostet etwa 25 Schilling; demnach kostet die erste Füllung öS 112.500,--.

Betriebskosten:

Diese Schätzungen stützen sich auf Angaben von Huber (54). Bei einer täglichen COD-Fracht von 0,9 t und einer adsorbierbaren Menge von 0,2 kg COD/kg Aktivkohle werden

$$\frac{0,9}{0,2} = 4,5 \text{ t Aktivkohle/d benötigt.}$$

Enthält der Reaktor 4,5 t Aktivkohle, dann entspricht dies genau dem täglichen Bedarf.

Huber gibt einen Aktivkohlepreis im Betrieb bei 7 % Verlust pro Regeneration von 0,30 DM (öS 2,50) an. Die Betriebskosten pro Tag belaufen sich daher auf

$$4,5 \cdot 2,5 \cdot 10^3 = 11.250 \text{ öS/d.}$$

Auf ein Jahr bezogen: 4.100.000 öS/a.

Eine andere Art der Kostenschätzung gibt Cohen (55), der sich auf Arbeiten von Smith (56) stützt, an. Er bezieht die Kosten auf 1 m³ Abwasser, wobei er Amortisation, Betriebs- und Wartungskosten einbezieht. Leider gibt er diese Kosten nur für Anlagengrößen ab 20.000 m³/d an. Da die Kosten mit der Kleinheit der Anlage steigen, kann aus seinen Angaben nicht auf die Betriebskosten für Anlagen mit 250 m³/d geschlossen werden.

Vergleicht man die Kosten, so erkennt man, daß die Baukosten für eine Aktivkohlebehandlung zwar etwa 25 % niedriger liegen als für eine biologische Anlage, die

Betriebskosten der Aktivkohlebehandlung die einer biologischen Reinigung aber bei weitem übersteigen.

Selbst, wenn es in Optimierungsversuchen gelänge, eine Aktivkohle zu finden, die 0,6 - 0,8 g COD/g adsorbieren kann, würden Betriebskosten in Höhe von 1 - 2 Millionen öS bei Aktivkohlebehandlung zu 212.000,-- öS bei biologischer Reinigung gegenüberstehen.

Zu diesen höheren Kosten kommt noch ein weiterer Nachteil hinzu: Da in den Fabriksabwässern auch häusliche Abwässer enthalten sind, kann es zu einer Einschränkung des Austausch- und Adsorptionsvermögens durch Ausbildung eines biologischen Rasens kommen.

5.4 Chemische Fällung

Im Abwasser sind oft feindispers verteilte Wasserfremdbestandteile enthalten. Wenn diese Teilchen - nicht hierunter fallen echt gelöste Wasserbestandteile wie die Salze - entfernt werden sollen, muß das Wasser vorher behandelt werden mit dem Ziel, die kolloidalen Teilchen zu vergrößern, so daß sie in einer Sedimentations- oder Filtrationsstufe zurückgehalten werden. Die durch Koagulation agglomerierten Teilchen sind noch sehr klein. Zur wirksamen Abscheidung durch Sedimentation müssen die Teilchen wachsen, um sedimentier- oder filterfähige Flocken zu bilden. Beide Vorgänge, die Zusammenlagerung von Kolloidteilchen durch Verringerung der abstoßenden Kräfte und das Wachsen dieser Primärteilchen zu größeren Partikeln, sind kinetisch zwei verschiedene Prozesse, die man als Koagulation und Flockulation bezeichnet. Koagulation wird meist mit Eisen- oder Aluminiumsalzen durch-

geführt. Flockulation wird dagegen begünstigt durch hochmolekulare natürliche oder synthetische Polyelektrolyte (57, 58).

Wie bereits erwähnt, sind echt gelöste Wasserbestandteile durch Koagulation und Flockung nicht aus dem Wasser entfernbar. Da DMF ein solcher gelöster Bestandteil ist, ist eine chemische Fällung bei DMF nicht anwendbar.

5.5 Umgekehrte Osmose

Unter Osmose versteht man die Wanderung von Wasser oder anderen Lösungsmitteln durch halbdurchlässige (semipermeable) Scheidewände, die zwar die Wassermoleküle durchtreten lassen, jedoch für die im Wasser gelösten Moleküle bzw. Ionen undurchlässig sind. So erfolgt der Stofftransport in Pflanzen durch einen Druck, der durch Osmose erzeugt wird, dem sogenannten osmotischen Druck. Bei der umgekehrten Osmose wird auf der Seite, auf der sich die für die Membran undurchlässigen Moleküle und Ionen befinden, ein Druck angelegt, der erheblich größer als der osmotische ist. Dadurch läßt sich eine Konzentrationsanreicherung erzielen.

Die umgekehrte Osmose wurde im Zusammenhang mit der Meerwasserentsalzung, aber auch bei Aufarbeitung von Industrieabwässern eingehend untersucht (59, 60, 61, 62, 63, 64).

Sie verlangt eine Mindestkonzentration an zufließenden gelösten Stoffen von mindestens 1 %. Dies ist bei dem hier untersuchten Abwasser nicht der Fall. Außerdem gibt es heute noch keine Membranen, deren Lebensdauer so groß ist, daß sie einen ökonomischen Betrieb garantieren würden.

6. Übergangslösung

Da der Bau der endgültigen Kläranlage bis zur Aufnahme der Produktion nicht möglich war, mußte für die erste Zeit eine Übergangslösung gesucht werden. Die Produktion sollte dabei zu Beginn nur ein Drittel der maximal möglichen betragen.

Zur Reinigung dieser Abwässer bot sich ein Öltank an, der 250 m^3 Inhalt hatte. In diesem konnte ein Drittel des bei voller Produktion anfallenden Abwassers gereinigt werden (maximal $15 \text{ m}^3/\text{h}$ und maximal 100 kg C/d). Abbildung 48.

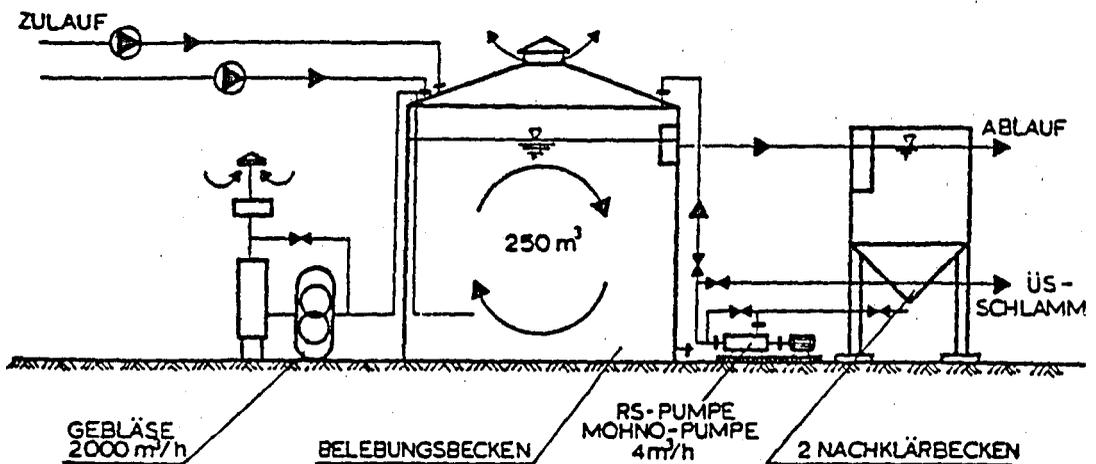


Abb. 48

Übergangslösung, Schema

6.1 Lage und Beschreibung der Anlage

Im Schmutzwasserkanal der PAC-Produktion werden die häuslichen und die DMF-hältigen Abwässer zusammengeleitet und einem Sammelschacht zugeführt. Von dort wird das Abwasser

durch eine ständig laufende Tauchpumpe (Type AFP 0010; Leistung bei den vorhandenen Förderhöhen: 25 - 30 m³/h, Bypass - geregelt; Ersatzpumpe im Schacht vorhanden) in eine PE-Leitung NW 100 gedrückt und gelangt über die Energie-Rohrbrücke/Rohrkanal WID in die Kläranlage.

Der 250 m³ Stahltank der Anlage ist innen mit Bitumenlack gestrichen und durch Holzwände in vier Quadranten geteilt, wobei jeweils zwei gegenüberliegende ein System bilden und miteinander kommunizieren (Becken I bzw. II). Das ankommende Abwasser wird auf vier Stahlleitungen NW 80 verteilt und den vier Quadranten oben zugeführt (einzeln absperrrbar mit Schiebern, Einstellung mit Klappmessern). Am Boden der vier Quadranten wird über Verteilerrohre Druckluft eingeblasen (Drehkolbengebläse Ärzener GL 16, Leistung 2000 m³/h bei 760 U/Min.; BBC-Motor 48 kW mit 1465 U/Min.). Die Gesamtluftmenge wird auf vier Stahlleitungen NW 150 aufgeteilt (einzeln mit Ventilen absperrrbar).

Bei Ausfall des Gebläses ist ein kleineres Ersatzaggregat vorhanden (Leistung 600 m³/h, Drehzahlen von Motor und Gebläse 3000 U/Min.). Beide Gebläse befinden sich in einem Gebläsehaus.

Der Rücklaufschlamm wird mit einer Mohno-Pumpe (mit Piv-Getriebe auf eine Leistung von 4 m³/h fest eingestellt) ins Belebungsbecken gepumpt.

Das geklärte Abwasser gelangt in einer PE-Leitung NW 100 in den Sammelkanal und von dort in den Vorfluter.

Eine Schaltwarte steuert die elektrische Anlage.

Der Sauerstoffgehalt im Becken wird mit einer Sauerstoffsonde gemessen.

6.2 Betriebsergebnisse

Die Anlage wurde am 16.5.1973 mit Belebtschlamm aus dem werkseigenen Oxidationsgraben gefüllt. Sie wurde anfangs mit einer Raumbelastung von $0,13 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ gefahren (67 kg DMF/d, 2,8 kg Diammonphosphat/d, 5,9 kg Harnstoff/d). Aus Tabelle 16 erkennt man, daß die Anlage nach 14 Tagen adaptiert war (weniger als 10 ppm DMF im Ablauf).

Nachdem die Belastung schrittweise auf $0,4 \text{ kg C/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht worden war, lief die Anlage bis etwa 20.7. zufriedenstellend. Am 20.7. wurden 150 ppm DMF im Ablauf festgestellt, wobei die Atmung auf $2 - 3 \text{ mg O}_2/\text{l.h}$ zurückging. Ein gemessener pH von 10,8 im Belebungsbecken zeigte, daß diese Störung durch große Mengen an Lauge, die in die Anlagen gelangt waren, verursacht wurde. Im Mikroskop konnte festgestellt werden, daß noch geringe Mengen an Cilliaten im Schlamm lebend vorhanden waren. Daher wurde auf eine Leerung und Neupadaptierung verzichtet. Bis 31.7. erholte sich die Anlage: Weniger als 10 ppm DMF im Ablauf und eine Atmung von $30 \text{ mg O}_2/\text{l.h}$ wurden an diesem Tag gemessen.

Bis 16.10. gab es hierauf keinerlei Schwierigkeiten. Vom 16. bis 25.10. verschlechterte sich erneut der Abbau. Eine Ursache hierfür konnte nicht ermittelt werden. Daraufhin arbeitete die Anlage bis Dezember einwandfrei. Wahrscheinlich infolge der kühleren Witterung verschlechterte sich im Dezember etwas das Abbauergebnis. Im Jänner wurde der Schlamm der Anlage zur Adaptation der Großanlage verwendet.

Datum	Zulauf-Menge m ³	Belebungsbecken						Ablauf		
		Trockensubstanz		Schlammvolumen		Atmung		Temp.	pH	DMF-Gehalt
		BB _I	BB _{II}	BB _I	BB _{II}	BB _I	BB _{II}	°C		ppm
22. 5.										580
23. 5.		0,15	0,35	9	15					
25. 5.		0,18	0,14	15	17					720
30. 5.		1,18	1,55	140	180					10
1. 6.		1,20	1,17	170	170	60	60			10
5. 6.		1,38	1,34	100	100					
7. 6.										10
8. 6.		1,58	1,51	92	90	44	46			
12. 6.		1,74	1,42	130	130	48	48			10
14. 6.		1,66	1,42	160	160	120	105			10
19. 6.		2,05	1,74	180	160	120	120			10
20. 6.										10
22. 6.		1,96	1,70	180	160	120	120			10
25. 6.		2,15	2,24	130	140	120	120			76
27. 6.		1,92	3,08	130	170	33	40			10
29. 6.		1,66	1,94	160	160	35	60			
3. 7.	160	1,63	1,57	210	180					
6. 7.	160	1,75	1,67	190	180	40	36			10
9. 7.	205	1,92	2,28	120	140	30	80			10
13. 7.	144	1,93	2,19	150	180	33	27			10
17. 7.	144	1,87	2,07	150	170	30	38			10
20. 7.	170	1,65	1,61	96	92	3	2		10,8	150
23. 7.	170	1,15	1,13	56	74	0	0		8,7	256
25. 7.	170	0,75	0,57	114	94					82
27. 7.	160	0,64	0,78	156	160				8,3	220
31. 7.	160	1,52	2,11	168	206	28	43		8,4	10
3. 8.	160	1,60	1,39	220	160	54	18		8,3	10
7. 8.	160	2,44	1,48	190	120	38	30		7,0	10
10. 8.	160	2,45	2,15	140	166	44	28		8,3	10
14. 8.	160	2,35	2,28	250	250	14	12		7,8	10
17. 8.	160	2,48	2,40	300	310	28	30		8,4	10
21. 8.	160	3,89	2,77	600	320	22	25			10
24. 8.	160	3,74	2,73	540	440	32	19		7,2	10
28. 8.	160	3,97	4,05	330	240				7,9	10
31. 8.	200	8,17	21,5	900	960	110	45		8,5	10
4. 9.	200	2,28	2,29	220	230				8,3	10
7. 9.	200	4,10	2,09	600	230				7,9	10
11. 9.	200	3,97	4,09	480	520				7,9	10

Tab. 16-1

Übergangslösung, Betriebsergebnisse

Datum	Zulauf-Menge m ³	Belebungsbecken						Ablauf		
		Trockensubstanz		Schlammvolumen		Atmung		Temp. °C	pH	DMF-Gehalt ppm
		BB _I	BB _{II}	BB _I	BB _{II}	BB _I	BB _{II}			
14. 9.	200	4,35	4,04	560	520			7,2	10	
18. 9.	200	3,93	4,01	340	360			7,7		
19. 9.	200	3,50	4,05	300	320					
20. 9.	200	3,28	3,37	320	360					
21. 9.	200	3,39	3,74	320	400			8,1	10	
24. 9.	200	3,74	4,19	300	310			8,1		
25. 9.	200	3,98	4,15	310	320			8,0	10	
28. 9.	200	3,71	3,34	320	320			8,2	10	
2. 10.	200	4,73	4,12	600	520			8,1	10	
5. 10.	200	3,51	3,17	340	340			8,15	10	
9. 10.	200	3,09	2,62	480	420			8,2	10	
12. 10.	200	2,29	2,33	520	520			8,2	10	
16. 10.	200	0,69	0,60	435	500	17	17	8,2	320	
17. 10.	200	0,46	0,46	140	140				325	
18. 10.	200	0,60	0,60	210	210	170	192	8,2	360	
19. 10.	200	0,34	0,21	130	130			8,0	680	
22. 10.	200								570	
23. 10.	200	0,73	0,54	95	64	36	10	8,0	607	
24. 10.	200	0,93	0,97	80	100	16	10	17	8,1	520
25. 10.	200	1,65	0,75	170	170	6	9	18	8,3	10
30. 10.	200	1,96	1,67	290	280	27	32	19	8,4	10
31. 10.	200	1,66	1,78	220	250	26	21	20	8,2	10
2. 11.	200	1,69	1,70	200	200	24	23	17	8,2	10
5. 11.	200	1,70	1,67	180	180	28	26	15	7,9	10
7. 11.	200	1,86	2,03	190	200			16	8,0	10
9. 11.	200	2,30	2,53	260	285	14	12	14	8,0	10
13. 11.	200	2,42	3,39	360	440	18	14	21	7,9	10
16. 11.	200	2,44	2,82	420	520	10	12	18	7,8	10
20. 11.	200	3,28	3,44	600	630	15	15	19	7,8	10
23. 11.	200	7,27	8,12	800	830	14	13	18	8,2	10
26. 11.	200	3,76	3,83	900	900	13	13	18	7,7	10
28. 11.	200	6,91	6,35	860	800	24	19,5	16	7,8	10
4. 12.	200	2,56	2,70	500	540	33	34	12	7,0	10
7. 12.	200	2,41	4,66	330	440	51	60	15	6,9	
11. 12.	250	1,03	1,05	100	110	14	14	9	7,0	40
14. 12.	250	0,84	1,02	74	80	15	19	12	7,5	
18. 12.	250	0,94	1,12	116	120	13	13	13	7,9	190
21. 12.	250	0,52	0,95	60	120	8	17	18	8,2	
28. 12.	180	0,38	0,38	15	15	9	10	26	7,9	

Tab. 16-2

Übergangslösung, Betriebsergebnisse

7. Die Kläranlage

7.1 Lage der Kläranlage

Die Kläranlage wurde nordwestlich, anschließend an einen bestehenden Oxidationsgraben, der zur Reinigung häuslicher Abwässer dient, errichtet. In der ersten Ausbaustufe ist die Errichtung einer Kläranlage zur Reinigung von 300 kg TOC/d vorgesehen. Ein weiterer Ausbau ist möglich. Die gereinigten Abwässer werden dem Vorfluter zugeführt. Die Zuleitung der Abwässer zur Kläranlage erfolgte mit einer Druckleitung.

7.2 Klärtechnische Berechnung

Abwasseranfall:

bei max. Verdünnung auf 1:5	25	m ³ /h = 600 m ³ /d
TOC Fracht	12,5	kg/h = 300 kg/d
TOC-Zulauf (Verdünnung auf 1:5)		500 mg/l
DMF-Fracht	25	kg/h = 600 kg/d

Bemessung Belebungsanlage:

$$B_{R,TOC} = 0,375 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$$

erforderl. Volumen Belebungsbecken

$$V_{BB} = \frac{300}{0,375} = 800 \text{ m}^3$$

gewählt 4 Becken à 200 m³

$$L = 7,30 \text{ m}$$

$$B = 7,00 \text{ m}$$

$$T = 4,00 \text{ m}$$

Aufenthaltszeit T (bei max. Verdünnung 1:5)

$$T = \frac{800}{600} = 1,3 \text{ d} = 32 \text{ h}$$

erforderl. O_2 -Zufuhr:

1 kg DMF erfordert 1,5 kg O_2

$$25 \cdot 1,5 = 40 \text{ kg } O_2/h$$

In der Versuchsanlage ergab sich ein Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen von 60 mg $O_2/l \cdot h$, sodaß sich die erforderl. O_2 -Zufuhr mit $\frac{60 \cdot 800}{1000} = 48 \text{ kg } O_2/h$ ergibt. Aus Sicherheitsgründen wurde eine O_2 -Zufuhr von 80 kg O_2/h gewählt. Bei grobblasiger Belüftung kann mit einem spez. Sauerstoffeintrag von $5,5 \text{ g } O_2/m_L^3 \cdot m_{ET}$ gerechnet werden.

Einblastiefe: 3,80 m

$$5,5 \cdot 3,80 = 21 \text{ g } O_2/m_L^3$$

$$\text{erforderl. Gebläse: } \frac{80 \cdot 1000}{21} = 3.800 \text{ m}_L^3/h$$

=====

Bemessung Nachklärbecken:

Oberflächenbelastung

$$O_{NB} = 0,50 \text{ m/h}$$

erforderl. Oberfl. NB

$$O_{\text{erf}} = \frac{25}{0,5} = 50 \text{ m}^2$$

gewählt: 4 Trichterbecken

Oberfläche 3,50 . 3,50 m

$$O_{NB} = 4 \cdot 3,50 \cdot 3,50 = 50 \text{ m}^2$$

$$V_{NB} = 4 (3,50 \cdot 3,50 \cdot 1,00 + 3,50 \cdot 3,50 \cdot \frac{2,80}{3}) =$$

$$= 4 (145 + 11,5) = 4 \times 24 = 96 \text{ m}^3$$

Aufenthaltszeit T (bei max. Verdünnung 1:5)

$$T = \frac{96}{25} = 3,8 \text{ h}$$

Rücklaufschlammförderung:

max. 25 m^3/h

erforderl. Luftmenge für Mammutpumpe: 50 m^3/h

Die Luftmenge wird vom Gebläse für Belüftung abgezweigt.

Abbildung 49 zeigt den Vorentwurf.

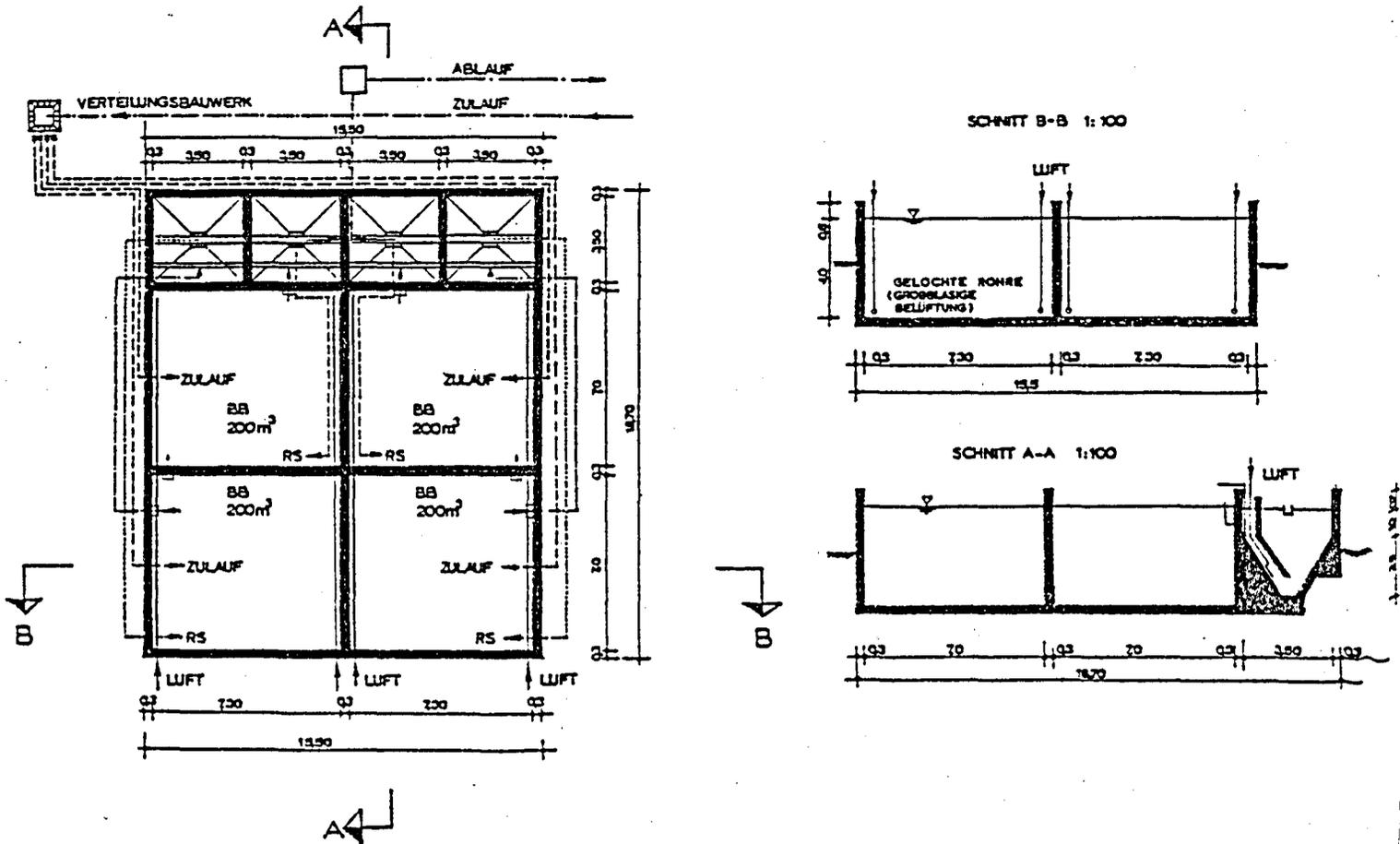


Abb. 49
Kläranlage, Vorentwurf

7.3 Betriebsweise der Kläranlage

Normalbetrieb (siehe Abbildung 50):

Dieser Betriebsweise sind vier gleichartige Einheiten zugrunde gelegt. Das ankommende Abwasser wird gleichmäßig auf alle vier Belebungsbecken verteilt, tritt dann nach einer mittleren Aufenthaltszeit von 32 h in das zugehörige Nachklärbecken, von wo es dem Vorfluter zugeleitet wird. Der sich im Nachklärbecken absetzende Schlamm wird dem Belebungsbecken als Rücklaufschlamm mit einer Mammutpumpe zugegeben.

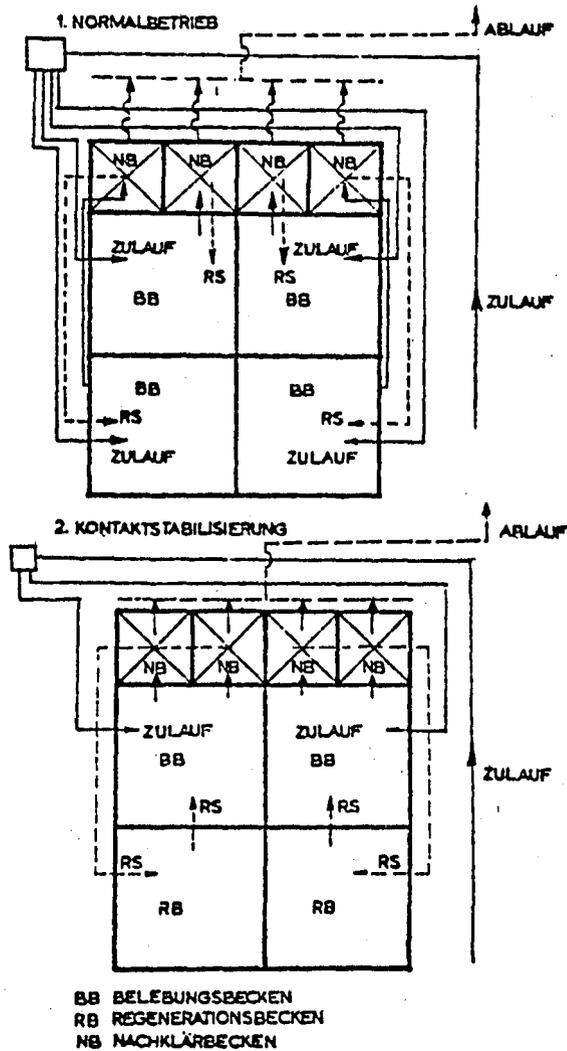


Abb. 50
 Kläranlage, Betriebsweise

Betrieb als Kontaktstabilisierungsanlage (Abbildung 50):
 Das ankommende Abwasser wird auf 2 Belebungsbecken aufgeteilt und dann den vier Nachklärbecken zugeführt. Der abgesetzte Schlamm wird in den beiden Regenerationsbecken belüftet und erst dann dem Belebungsbecken zugegeben.

Durch diese beiden Möglichkeiten des Betriebes ist auch für die Zukunft eine größtmögliche Sicherheit im Betrieb der Anlage gewährleistet.

7.4 Betriebsergebnisse

Ein Viertel der Anlage (200 m^3) wurde Anfang Dezember zur Hälfte mit einem bereits adaptierten Schlamm aus der Übergangslösung gefüllt und mit Abwasser aufgefüllt. Nach etwa 3 Wochen stellte sich der gewohnte Abbau ein. Diese lange Einarbeitungszeit des bereits an DMF adaptierten Schlammes war einerseits durch die kühle Witterung (Beckentemperatur unter 10° C), andererseits durch die Verdünnung bestimmt. Um ein solches Absinken der Temperatur zu vermeiden, wurde ab Jänner an kalten Tagen dem Abwasser Kondensatwasser zugegeben.

Anfang Jänner wurde das 2. Belebungsbecken in ähnlicher Weise wie das 1. angefahren. Ende Jänner wurden die beiden letzten Becken adaptiert.

In Tabelle 17 sind die Betriebsergebnisse für den Zeitraum Jänner - März zusammengestellt. Da die Anlage im Jänner erst schrittweise in Betrieb genommen wurde, ist auf eine Mittelwertbildung für diesen Monat verzichtet worden. Da die Zulaufproben jeweils nur Stichproben darstellen, kann aus den gemessenen DMF-Mengen nicht auf die Gesamtbelastung der Kläranlage geschlossen werden.

Aus den Zulaufproben ersieht man, daß etwa 600 kg DMF/d in die Anlage gelangen. Dies entspricht 300 kg TOC/d . Die Anlage ist also voll belastet. 600 kg DMF entsprechen 900 kg COD , die in die Anlage gelangen. Davon verlassen täglich 44 kg die Anlage, was einen Wirkungsgrad von $95,1 \%$, bezogen auf COD, bedeutet.

Der DMF-Gehalt im Ablauf lag fast immer unter 10 ppm . Die fallweise darüber liegenden Werte sind wahrscheinlich auf DMF-Stöße infolge von Schwierigkeiten bei der Produktion zurückzuführen.

Datum	Zulauf		Belebungsbecken											Ablauf				
	Menge m ³	DMF- Gehalt mg/l	Trockensubstanz				Schlammvolumen				Atmung				pH	Temp °C	COD mg/l	DMF mg/l
			BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}	BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}	BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}				
2.1.	120																	
3.1.	120																	
4.1.	120		1,46	0,31			1000	10			24	4		8,1	14		790	
7.1.	150																900	
8.1.	180	1730	1,70	0,47			1000	38			63	15		7,6	10		980	
9.1.	180																1610	
10.1.	180	1150															490	
11.1.	180		1,73	0,61			250	40			24	21		8,2	9	425	280	
14.1.	180															242	230	
15.1.	180		1,71	0,79			250	70			39	20		8,2	16	121	<10	
16.1.	180															121	<10	
17.1.	180															81		
18.1.	180		1,90	0,87			220	66			48	18		8,0	15	104	<10	
21.1.	180															600	455	
22.1.	180		1,91	0,77	0,18		200	50	8		9	9	12	8,1	24	44	<10	
23.1.	180															41	<10	
24.1.	180															101		
25.1.	280		1,78	0,70	0,57	0,27	190	50	114	42	11	15	10	7	8,7	22	41	<10
28.1.	280															324		
29.1.	280		1,76	0,91	0,62	0,55	176	61	58	50	42	12	5	10	8,5	22	128	<10
30.1.	280														20		133	
31.1.	280																90	
1.2.	280		1,65	0,93	0,61	0,57	194	70	65	74	15	15	11	20	8,4	22	42	<10
4.2.	280																75	
5.2.	280		1,68	1,26	0,69	0,57	200	74	64	84	30	6	9	10	8,4	22	59	<10
6.2.	280																99	
7.2.	280															17	45	
8.2.	280		1,68	0,94	0,66	0,52	200	88	46	112	29	6	5	9	3,5	18	80	<10
11.2.	280																43	
12.2.	280		1,85	0,61	0,74	0,71	220	96	46	172	45	51	33	0	8,6	21	55	<10
13.2.	280																51	
14.2.	280																44	
15.2.	280		2,16	1,31	0,95	0,93	220	104	52	160	20	5	11	3	8,6	26	44	
18.2.	280																66	
19.2.	280		2,21	1,31	0,96	0,87	220	104	80	220	45	33	21	9	8,5	21	27	<10
20.2.	280																66	
21.2.	250																48	
22.2.	280	1320	2,53	1,46	1,16	0,92	234	114	92	235	35	5	15	3	8,5	22	58	<10
25.2.	280																65	
26.2.	280	2730	2,48	1,49	0,93	0,88	234	132	124	240	9	12	11	11	8,3	20	131	60
27.2.	280																200	
28.2.	280																281	
Mittelwerte Feber	280		2,20	1,10	0,84	0,85	218	98	84	173	29	17	15	9	8,5	21	82	

Tab. 17-1
Kläranlage, Betriebsergebnisse

Datum	Zulauf		Belebungsbecken												Ablauf			
	Menge m ³	DMF- Gehalt mg/l	Trockensubstanz				Schlammvolumen				Atmung				pH	Temp °C	COD mg/l	DMF mg/l
			BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}	BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}	BB _I	BB _{II}	BB _{III}	BB _{IV}				
1.3.	280		2,76	1,63	1,05	0,62	280	220	172	152	9	26	8	9	8,4	22	251	
4.3.	280																248	
5.3.	280	1730	2,92	1,31	1,35	0,53	320	210	420	76	18	20	54	11	8,4	22	153	80
6.3.	280																68	
7.3.	400														26		49	
8.3.	400	415	3,00	1,48	1,76	1,00	380	220	200	260	14	20	48	27	8,3	24	124	80
11.3.	400	1050															45	<10
12.3.	400	860	3,03	1,51	1,70	1,05	390	265	200	230	13	20	9	11	8,7	26	61	18
13.3.	400																99	
14.3.	400																55	
15.3.	400	2300	3,25	1,86	2,08	1,30	390	260	180	250	8	9	12	6	8,4	23	85	20
18.3.	400																66	
19.3.	400	2800	3,51	1,98	2,54	1,66	510	570	184	260	26	93	54	30	8,3	21	73	<10
20.3.	300																78	
21.3.	300																96	
22.3.	300	2680	3,98	2,14	2,80	1,88	460	620	220	270	30	30	160	38	8,5	21	219	40
25.3.	300	3000																<10
26.3.	300	2700	4,13	2,58	3,02	1,96	760	520	270	270	36	132	72	27	8,4	25	169	30
27.3.	300																52	
28.3.	250																51	
29.3.	250	2850	4,01	3,00	3,03	2,44	820	640	320	440	27	92	69	102	8,5	27	250	47
Mittel werte März	333,3	2040	3,40	1,94	2,15	1,38	480	390	240	245	20	50	54	29	8,5	23	133	

Tab. 17-2

Kläranlage, Betriebsergebnisse

Mit Anfang Mai zeigte sich, daß neben DMF auch Methanol für die Produktion erforderlich ist. Um die Kläranlage durch diese Maßnahme nicht zu überlasten, wurde auch aus ökonomischen Überlegungen alles unternommen, um die DMF-Verluste zu verringern. Tabelle 18 und Abb. 51 zeigen, daß diese Bemühungen erfolgreich waren.

Monat	DMF-Verlust kg/d	Methanol-Verlust kg/d
Jänner	475	
Feber	675	
März	507	
April	581	
Mai	566	178
Juni	286	195
Juli	370	166
August	393	341
September	289	322

Tab. 18

DMF- und Methanolverluste

Methanol ist eine biologisch leicht abbaubare Substanz. Daher war anzunehmen, daß dieses auch in der Kläranlage der Fabrik abgebaut wird. Wie die Analyse des Zu- und Ablaufes für den Monat August zeigen, war dies auch der Fall (Tabelle 19).

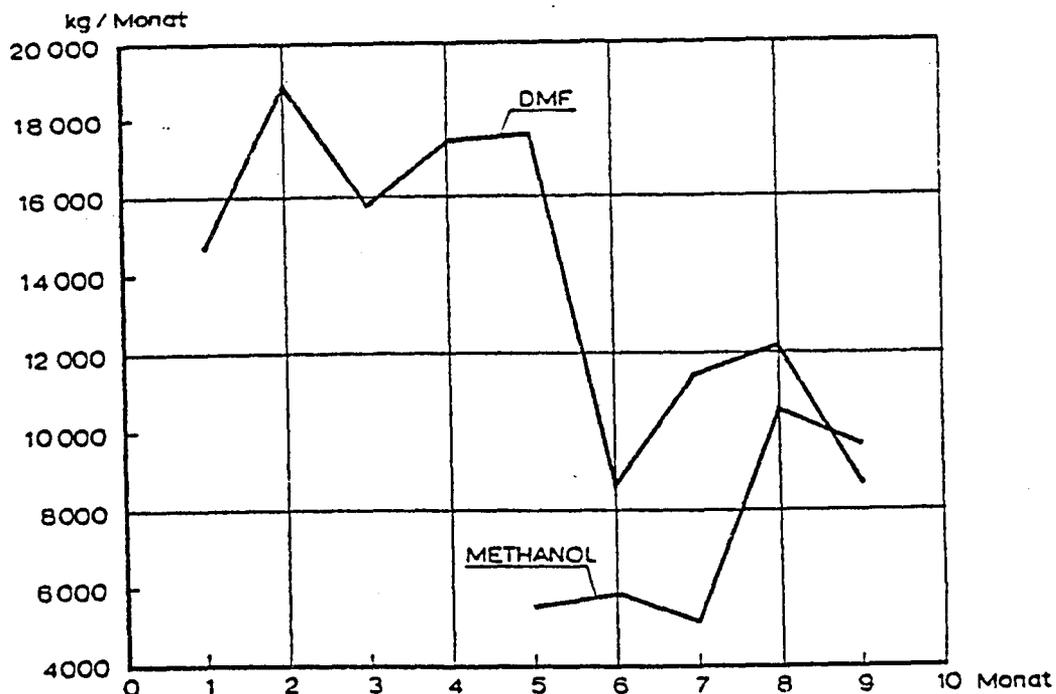


Abb. 51

DMF- und Methanolverluste

Datum	Zulauf			Ablauf		
	DMF mg/l	Methanol mg/l	COD mg/l	DMF mg/l	Methanol mg/l	COD mg/l
1.8.	630	440	922	10	0	120
5.8.	793	734	1238	10	0	78
8.8.	2384	1319	3890	10	0	101
13.8.	820	980	2195	10	0	84
16.8.	780	1020	1914	10	0	222
20.8.	1540	990	2953	10	0	154
22.8.	490	550	1340	10	0	77
27.8.	580	800	2753	10	0	72
29.8.	1120	1080	2560	10	0	110
Mittel- werte	1015	879	2196	10	0	113

Tab. 19

Betriebsergebnisse des Monats August

Da die Zulaufwerte infolge einer nur stichprobenartigen Probenahme stark schwankten, wurden Ende September Anfang Oktober an 5 Tagen Mischproben über 24 Stunden vom Zulauf genommen. Da die Aufenthaltszeit in der Anlage etwa 3 Tage beträgt, wurden vom Ablauf nur Stichproben genommen (Tabelle 2o).

Datum	Menge m ³	Zulauf				Ablauf			
		DMF mg/l	Methanol mg/l	COD mg/l	TOC mg/l	DMF mg/l	Methanol mg/l	COD mg/l	TOC mg/l
25. 9.	280	1190	790	2420	920	10	0	145	70
26. 9.	280	1250	540	2080	860	10	0	104	65
29. 9.	280	1050	790	1984	790	10	0	154	60
30. 9.	280	1490	850	2808	1076	10	0	157	65
1.10.	280	1300	990	2696	1049	10	0	202	43
Mittel- werte	280	1256	792	2398	939	10	0	162	61

Tab. 2o

Ergebnisse der Tagesmischproben

An den Ergebnissen von Tabelle 2o ergeben sich für die Kläranlage folgende Kennwerte:

Zulaufmenge	280	m ³ /d
Hydr. Aufenthaltszeit (BB)	69	h
Hyrd. Aufenthaltszeit (NB)	8	h
Zulauf-COD	2.398	mg/l
Ablauf-COD	152	mg/l
COD-Abbau	94	%
B _{R,COD}	0,84	kg/m ³ .d

Zulauf-TOC	939	mg/l
Ablauf-TOC	61	mg/l
TOC-Abbau	94	%
$B_{R,TOC}$	0,329 kg/m ³ .d	

Man ersieht daraus, daß die Raumbelastung von $B_{R,TOC} = 0,375 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, die man der Bemessung der Kläranlage zugrunde gelegt hat, noch nicht erreicht wurde. Laut Werksangaben soll dies auch bei maximaler Produktion nicht der Fall sein. Die Abbauergebnisse zeigen weiters, daß die Kläranlage stabil und mit hohem Wirkungsgrad arbeitet.

8. Zusammenfassung

Da die Produktion natürlicher Faserstoffe beschränkt ist, nimmt die Erzeugung von Chemiefaserstoffen von Jahr zu Jahr zu. Damit steigt aber auch die von diesen Betrieben verursachte Gewässerverunreinigung.

Die Lösung des Abwasserproblems eines solchen Werkes wird am Beispiel einer Acrylfaserfabrik gezeigt:

Bei der Erzeugung von Polyacrylfasern fällt ein Abwasser an, das fast ausschließlich Dimethylformamid (DMF) enthält. Als Reinigungsverfahren standen physikalisch-chemische bzw. biologische zur Diskussion.

Von den physikalisch-chemischen Verfahren war vor allem die Adsorption an Aktivkohle von Interesse. Mit Hilfe dieser Methode kann DMF nahezu vollständig aus dem Abwasser entfernt werden. Die hohen Betriebskosten und die Tatsache, daß es infolge der im Fabriksabwasser enthaltenen häuslichen Abwässer zu einer Einschränkung des Austausch- und Adsorptionsvermögens durch Ausbildung eines biologischen Rasens kommen kann, raten jedoch von dieser ab.

Das Belebungsverfahren war zur Lösung des Abwasserproblems am besten geeignet. Bei den Versuchen zur biologischen Reinigung wurde anfangs festgestellt, daß DMF, bei entsprechender Adaptierung der Mikroorganismen an dieses Substrat, biologisch abbaubar ist.

Danach wurde untersucht, wie weit man die TOC-Raumbelastung ($B_{R,TOC}$) bei über 90 %-igem Abbau steigern kann. Es stellte sich heraus, daß die Versuchsanlagen oberhalb einer Raum-

belastung von $B_{R,TOC} = 0,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ instabil arbeiteten. Nach einem gewissen Zeitraum stellten sie ihre Funktion ein: die Bakterien starben ab und der Abbau blieb aus. Eine Regenerierung konnte nicht mehr durchgeführt werden.

Bis zu diesem Funktionsausfall betrug die TOC-Abnahme auch bei einer Raumbelastung von $1,8 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ mehr als 90 %. Die Tatsache, daß der Abbau von DMF unabhängig von der Raumbelastung war, bedeutet, daß dieser nach einer Reaktion 0. Ordnung verlief. Der Abbau war aber auch von der Schlammbelastung unabhängig. Die Stabilität der Anlagen dagegen hing von der Raum-, nicht aber von der Schlammbelastung ab.

Sowohl mit Hilfe einer Kontakt-Stabilisierungsanlage als auch durch Zugabe von Magnesiumsalzen wurde versucht, die Stabilität auch bei höheren Belastungen aufrecht zu erhalten. Ein stabiler Abbau bei einer Raumbelastung über $0,4 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$ konnte jedoch nicht erreicht werden. Daher wurde diese Raumbelastung der Planung der Kläranlage zugrunde gelegt.

Die Betriebsergebnisse der Kläranlage bestätigen die Versuchsergebnisse. Die TOC- und COD-Abnahme liegt über 90 %. DMF wird bis unter die Nachweisgrenze entfernt.

Im Laufe der Produktion stellte sich heraus, daß für diese neben DMF auch Methanol benötigt wird. Dieses wird ebenfalls vollständig in der Kläranlage abgebaut. Durch innerbetriebliche Maßnahmen gelang es dabei, den DMF-Abstoß so zu reduzieren, daß durch den zusätzlichen Methanol-Abstoß die Kläranlage nicht überlastet wird. Auch bei maximaler Produktion liegt die Raumbelastung bei $0,4 \text{ kg TOC/m}^3 \cdot \text{d}$.

9. Literaturverzeichnis

- (1) BAUER, R.:
Das Jahrhundert der Chemiefasern. Goldmanns Taschenbücher, Band 455. Wilhelm Goldmann Verlag, München.
- (2) Anonymus:
Chemie-Kunststoffe, Nr. 22, S. 6, 1974.
- (3) FIERZ, DAVID und E. MERIAN:
Abriß der chemischen Technologie der Textilfasern, Birkhäuser, Basel 1948.
- (4) GÖTZ, K.:
Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, Berlin, Springer Verlag, 1951.
- (5) HERMANS, P.M.:
Physics and Chemistry of Cellulose Fibres with particular Reference to Rayon, New York - Amsterdam, Elsevier, 1949.
- (6) LIEBMANN, H. und OFFHAUS, K.:
Untersuchungen über die Abwässer der Chemiefaserindustrie. Münchn. Beitr. zur Abws.-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 11 (1964), München, R.Oldenbourg.
- (7) BARKHOLT, M.:
Abwasserfragen in der Zellwolle-Industrie. Kunstseide und Zellwolle 25 (1947), 312-316.
- (8) KRÜGER, K.:
Abwasserreinigung in Viskose-Kunstfaserfabriken. Reyon, Synthetica, Zellwolle 9 (1951), 362-367.
- (9) MORGENSHTERN, V.S. et al.:
Reinigung der Abwässer der Zellwolle-Herstellung. Chem.Abstr. 64 (1966), Nr. 10, 139044.
- (10) KAEDING, J. und ERDTEL, L.:
Zur biologischen Reinigung der Viskoseabwässer, Fortschr.d.Wasserchemie 3 (1965), 212 ff.
- (11) ZART, A.:
Kunstseide und Stapelfaser, Frankfurt, Steinkopf, 1950.
- (12) FINCH, J.:
Pretreatment of wastes. Industr.Wastes 3 (1958), 15-17.
- (13) LUDEWIG, E. et al.:
Polyesterfasern, Chemie u. Technologie, Berlin, Akademie-Verlag, 1965.

- (14) PETUKHOV, B.V.:
The Technology of Polyester Fibres, Oxford, Pergamon Press, 1963.
- (15) COMPOSTELLA:
Fasern und Filme aus isotaktischem Polypropylen, Angew. Chem. 74, 618 (1962).
- (16) NATTA, G. und COMPOSTELLA, M.:
Z.ges. Textilindustrie 69, 827 (1967).
- (17) ZIEGLER, K. et al.:
Angew. Chemie 67, 541 (1955).
- (18) BÜRGER, H. et al.:
Faserform und Textiltechnik 18, 503 (1967).
- (19) MEINCK, F., STOOFF, M. und KOHLSCHÜTTER, H.:
Industrie-Abwässer, Gustav Fischer Verlag Stuttgart, 1968.
- (20) SIERP, FR.:
Gewerbliche und industrielle Abwässer, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1967.
- (21) LIEBMANN, H.:
Neuere Behandlungsverfahren von Industrieabwässern. Münchn. Beitr. zur Abw.-, Fischerei- und Flußbiologie. München 1964, Verlag R. Oldenbourg.
- (22) HUSMANN, W.:
Praxis der Abwasserreinigung, Berlin 1964.
- (23) Autorenkollektiv:
Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band II, Verlag von Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, München, 1969.
- (24) Autorenkollektiv:
Die biologische Reinigung von Industrieabwasser nach dem Belebungsverfahren. Berichte zur Abwasser- und Abfalltechnik. Technisch-wissenschaftliche Schriftenreihe der ATV, Bd. 1.
- (25) MEINCK, F.:
Beispiele aus der organisch-chemischen Industrie für die Lösung von Abwasserfragen durch innerbetriebliche Maßnahmen. Schweiz.Zeitschr.f.Hydrologie - Festschrift O. Jaag - 22 (1960), 536-544.
- (26) HAMM, A.:
Schlammbelastung und Schlammabbauleistung beim Abbau industrieller Abwässer und einzelner Abwasserstoffe in Labor-Belebtschlammanlagen. Münchner Beiträge zur Abwasser, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 22, S.79-91 (1972).

- (27) THONKE, M. und DITTMANN, W.:
Dimethylformamid in der biologischen Abwasserreinigung. Fortschritte der Wasserchemie, H.4, 272-277, (1966).
- (28) Anonymus:
DMF Recovery and Purification. Arbeitsunterlagen der Firma Du Pont.
- (29) KAYSER, R.:
Beitrag zur Berechnung des Überschussschlammanfalles beim Belebungsverfahren. Österr. Abwasser-Rundschau 16, S.73,78 (1971).
- (30) V.D.EMDE, W.:
Bemessung und Parameter des Belebungsverfahrens. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 24 (1973), S.197-211.
- (31) V.D.EMDE, W.:
Belebungsverfahren. Wiener Mitteilungen Wasser-Abwasser-Gewässer, Heft 15, Wien 1974.
- (32) MCKINNEY, R.E.:
Microbiology for Sanitary Engineers, McGraw-Hill, 1962.
- (33) BLEIER, H.:
Der organische Kohlenstoff - ein universeller Parameter zur Betriebsüberwachung von biologischen Kläranlagen. Korr. Abwasser, Nr. 9, 198-200, 1972.
- (34) UHLMANN:
Ursache biologischer Störungen in Wasserwerksanlagen und Gegenmaßnahmen. WWT 18, (1968), S.195.
- (35) SHERARD, J.H. und SCHROEDER, E.D.:
Water Research 1972, 6, 1051 - 57
- (36) HELMERS, E.N. et al.:
Nutritional Requirements in the Biological Stabilization of Industrial Wastes. Sew. and Ind. Wastes 24, 4, 469 (1952).
- (37) BERGMANN, F.:
Analyt. Chem. 24 (1952), 1367.
- (38) FERIN, J.:
Vortrag, Symposium Wasserhygiene, Halle, 1964.
- (39) HEUKELEKIAN, H., RAND, M.C.:
Sewage and Ind.Wastes, 27 (1955), 1040.
- (40) NATUSCH, H.:
Mitt. Inst. Wasserwirtschaft, Berlin, Nr.12 (1961), 55.

- (41) MUDRACK, K.:
Untersuchungen zur Reinigung eines extrem zusammengesetzten Industrie-Abwassers mit dem Belebungsverfahren. Jahrb. "Vom Wasser" 26, 1959, 203-216 (1960).
- (42) Autorenkollektiv:
Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band II, 1. Auflage, S.357, Verlag von Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin - München, 1969.
- (43) WUHRMANN, K. und BEUST, F.V.:
Zur Theorie des Belebtschlammverfahrens. Schweizer Zeitschrift für Hydrologie. Bd. XX (1958), 311.
- (44) JAEGERS, K. und NIEMITZ, W.:
Zur Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfs von Abwässern nach dem Direktverfahren unter Verwendung einer Warburg-Apparatur. Städtehygiene 9/1952, S.246-254.
- (45) UMBREIT, W.W.:
Manometric Techniques, Burgess Publishing Co., 1964.
- (46) BASHFORD, L.A.:
A Process to Recovering Dimethylformamid from its Aqueous Solutions. Brit. 715, 839, Sept. 22, 1954.
- (47) BYRNES, G.B.:
Municipal Water Purification with Activated Carbon. PURAQUA, Rome, Febr. 1969.
- (48) BACHER, A.A.:
Advanced Waste Treatment. TAPPI, Vol. 51, No. 5, SJA (1968).
- (49) HAGER, D.G. and RIZZO, J.L.:
A Chemical and Physical Wastewater Treatment Process. Preprint, 67th AICHE Meeting, Atlanta, Febr. 1970.
- (50) WEBER, W., HOPKINS, C.B. and BCOOM, R.:
Physiochemical Treatment of Wastewater. Journ. WPCF, Vol. 42, No. 1, 83 (1970).
- (51) GIUSTI, D.M., CONWAY, R.A. and LEE, G.F.:
Activated Carbon Adsorption of Petrochemicals. Journ. WPCF, Vol. 46, No. 5, 947 (1974).
- (52) HUBER, L.:
Die Elimination von Verunreinigungen durch Adsorptionsverfahren, insbesondere Aktivkohlebehandlung. Münchner Beitr. zur Abw.-, Fischerei- und Flußbiol. Bd. 22, 180 (1972).

- (53) SMITH, R.:
Cost of Conventional and Advanced Treatment of
Wastewater. Journ. WPCF, Vol. 40, No. 9, 1546 (1968).
- (54) HUBER, L.:
Adsorbieren. Wiener Mitteilungen Wasser - Abwasser -
Gewässer, Vol. 6, Industrieabwässer, Wien 1971.
- (55) COHEN, J.:
Physikalisch-chemische Verfahren der Abwasserreinigung.
Schriftenreihe der Techn.Hochschule in Wien, Bd. 2, 107.
- (56) SMITH, R.:
Internal Report, R.A. Taft Water Research Center-EPA,
February 1971.
- (57) BUSS, E.:
Anorganische Elektrolyte zur Koagulation kolloidaler
und suspendierter feindisperser Feststoffe in Wasser,
NALCO-Sonderdruck 1 D.
- (58) AMMON, K.v.F.:
Neutralisieren, Fällen, Flocken. Wiener Mitteilungen,
Bd. 6, Wien 1971.
- (59) AMMERLAAN, A.C.F. et al.:
Membrane Processing of Dilute Pulping Wastes by
Reverse Osmosis, Tappi Water Conference, Portland,
Oregon (1968).
- (60) FIEDLER, R.A. OKEY, R.W.:
An Evaluation of Diffusion Membranes for Waste Water
Rehabilitation, Texas Industrial Wastes Conference,
The University of Texas at Austin (1967).
- (61) HINDIN, E. et al.:
Water Reclamation by Reverse Osmosis, Washington
State University, Pullman, Washington. Brooklyn,
N.Y.: Technical Extension Service, IWC. (1968).
- (62) NELSON, W.R., WALRAVEN, G.O.:
A role for Reverse Osmosis in a Neutral Sulphite
Semichemical Pulp and Paperboard Mill, Twenty-third
Purdue Industrial Waste Conference, Purdue University,
Lafayette, Indiana (May 1968).
- (63) OKEY, R.W., STAVENGER, P.L.:
Reverse Osmosis Applications in Industrial Waste
Treatment, Membrane Processes for Industry. Birming-
ham, Alabama, Southern Research Institute, 127 (1966).
- (64) SCHULTZ, J., NEWBY, G.A.:
Desalination by Reverse Osmosis, Membrane Processes
for Industry, Birmingham, Alabama, Southern Research
Institute, 101 (1966).

Versuche zur Reinigung der Abwässer
einer chemischen Industrie

1. Problemstellung

Der geplante Bau des Donaukraftwerkes Abwinden-Asten wird zu einem ganzjährigen Einstau sämtlicher Kanaleinmündungen in die Donau führen. Von den Stadtbetrieben Linz wird daher derzeit ein Umleitungskanal in das Unterwasser des Kraftwerkes erstellt, um eine freie Vorflut des Abwassers sicherzustellen. Um die organischen Verunreinigungen aus dem Abwasser zu entfernen, soll eine biologische Abwasserreinigungsanlage errichtet werden.

Unter den Haupteinleitern in diesem Zentralraum befindet sich eine große chemische Industrie. Für die biologische Reinigung der Abwässer dieses Werkes stehen drei Varianten zur Diskussion:

1. Vollbiologische Reinigung der Abwässer in einer eigenen Kläranlage auf dem Werksgelände und direkte Einleitung des gereinigten Abwassers in den Vorfluter.
2. Teilbiologische Reinigung der Abwässer in einer hochbelasteten Kläranlage auf dem Werksgelände und Ableitung des vorgereinigten Abwassers sowie des Überschussschlammes in die Zentralkläranlage.
3. Gemeinsame biologische Reinigung der Industrieabwässer mit den Abwässern der Stadt.

Für jede dieser Varianten wurden in Versuchen die wichtigsten Bemessungsparameter erarbeitet.

2. Allgemeine Angaben zum Werk

Das Werk, in dem etwa 7000 Menschen beschäftigt sind, wurde ursprünglich als Düngemittelwerk konzipiert und erbaut. Im Laufe der Zeit wurde das Erzeugungsprogramm wesentlich erweitert.

So umfaßt die Produktion heute folgende Sparten bzw. Erzeugnisse:

Düngemittel:

Stickstoffdünger

Komplexdünger

P₂O₅-Einzeldünger

Spezialprodukte und -formeln

Pflanzenschutzmittel:

Herbizide:

2,4-D-Produkte (Herbizide auf Basis 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)

MCPA-Produkte (Herbizide auf Basis 2-Methyl-4-Chlorphenoxyessigsäure)

2,4,5-T-Produkte (Herbizide auf Basis 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure)

2,4-DP-Produkte (Herbizide auf Basis 2,4-Dichlorphenoxypropionsäure)

MCPP-Produkte (Herbizide auf Basis 2-Methyl-4-Chlorphenoxypropionsäure)

2,4,5-TP-Produkte (Herbizide auf Basis 2,4,5-Trichlorphenoxypropionsäure)

Spezialprodukte

Chemikalien und Katalysatoren:

Anorganische Chemikalien wie Aluminiumfluorid, Ammoniak, Salpetersäure etc.

Organische Chemikalien wie Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid etc.

Katalysatoren

Kunststoffvorprodukte, Weichmacher:

Mollan A, B, L, N, O, S und Z

Fasern, Vliese:

z.B. Polyfelt (Spinnvlies), Nadelfilz etc.

Pharmazeutika und pharmazeutische Wirkstoffe:

Die Produktion umfaßt eine große Anzahl der verschiedensten Pharmazeutika und pharmazeutischen Wirkstoffe.

Feinchemikalien und Zwischenprodukte:

Verschiedenste Feinchemikalien für den Gebrauch in der pharmazeutischen Industrie.

Etwa 96 % des Wasserbedarfes werden durch Nutzwasserentnahme aus dem Vorfluter gedeckt.

Die Abwässer, die vorwiegend mit organischen Substanzen verschmutzt sind, sollen zukünftig in einer Trennkanalisation erfaßt und der Abwasserreinigungsanlage zugeleitet werden.

3. Verfahren zur Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie

3.1 Physikalisch-chemische Verfahren

Physikalisch-chemische Verfahren werden in der chemischen Industrie häufig zur Reinigung spezieller Prozeßwässer angewandt. In den meisten Fällen stellt diese Reinigungsstufe keine Gesamtlösung, sondern eine innerbetriebliche Vorreinigung vor Einleitung in eine biologische Kläranlage dar.

Zu den physikalisch-chemischen Verfahren, die zur Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie angewandt werden, zählen:

- Abwasserverbrennung
- Abwassereindampfung
- Adsorption
- Umkehrosmose und Ultrafiltration
- Extraktion
- chemische Fällung und Flockung
- Ionenaustausch

Auch von dem untersuchten Betrieb werden zur innerbetrieblichen Vorreinigung physikalisch-chemische Verfahren, wie vor allem die Abwasserverbrennung durchgeführt bzw. in Erwägung gezogen.

Da das Ziel der Untersuchung die biologische Reinigung der Abwässer war, soll hier nicht näher auf die einzelnen Verfahren eingegangen werden. Einen guten Überblick über einige dieser Verfahren geben die Verfahrensberichte des Verbandes der chemischen Industrie.

3.2 Biologische Verfahren

Verfahren, die auf einem aeroben Abbau basieren, sind:

1. Landbehandlung von Abwasser
2. Tropfkörperverfahren
3. Tauchkörperverfahren
4. Belebungsverfahren
5. Belüftete Abwasserteiche

Alle diese Verfahren wurden bereits im Hinblick auf eine biologische Reinigung des Abwassers der chemischen Industrie untersucht. Im folgenden soll ein kurzer Literaturüberblick gegeben werden. Dabei sind vor allem solche Literaturstellen ausgewählt worden, die sich mit der biologischen Reinigung von Abwässern aus Produktionsstätten, wie sie auch bei dem untersuchten Werk vorliegen, befassen:

Der Landbehandlung kommt nur geringe Bedeutung zu. Sie ist fast nur in der Lebensmittelindustrie und da nur bei günstigen örtlichen Gegebenheiten anwendbar. TAKACS (Städtehygiene, 1973) untersuchte die landwirtschaftliche Abwasserwertung von sehr stickstoffhaltigem Industrieabwasser mit Stickstoffkonzentrationen zwischen 102 und 423 mg/l. Nach der Bewässerung wurde der Nitrat- und Ammoniak-Gehalt in Beobachtungsbrunnen untersucht. Der Ammoniak- und Nitratgehalt der Brunnen zeigte saisonale Schwankungen, die mit der Spitze der Niederschläge übereinstimmten. Die Steigerung des Nitrat- und Ammoniak-Gehaltes muß demnach als Gesamtwirkung der Bewässerung und der Niederschläge betrachtet werden.

Rückstände von Gärvorgängen, wie sie als Abwasser in der pharmazeutischen Industrie anfallen, mit einem Gesamtfeststoffgehalt von 1 - 5 %, die stark gefärbt sind und einen

unangenehmen Geruch haben, sind mit konventionellen Verfahren schwer zu beseitigen. Daher wurde von COLOVOS und TINKLENBERG (Biotechnology and Bioengineering, 1962) die Verregnung näher untersucht. Es wurde eine Vorrichtung zur Beregnung von Obstgärten mit Aluminiumrohren und Drehsprengern verwendet. Eine Vorbehandlung mit Chlor verringerte die Gerüche merklich. Gechlortes Abwasser wurde auf eine besondere Fläche gebracht, bis eine Verregnungshöhe von 38 mm erreicht war. Die Regner wurden dann umgesetzt; erst nach einem Monat gelangten sie wieder zur Ausgangsstellung zurück. Diese Art der Beseitigung von Gärrückständen mit hohem BSB-Wert erwies sich als sehr befriedigend.

Eine wesentlich größere Bedeutung bei der Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie erreichten das Tropf- und bei kleinen Abwassermengen das Tauchkörperverfahren. Bei diesen Verfahren haften die Mikroorganismen an festen Kontaktflächen (Gesteinsbrocken, Kunststoffelemente), auf die entweder das Abwasser tropft oder die in das Abwasser eintauchen. Tropfkörper allein werden heute kaum noch zur Reinigung industrieller Abwässer angewandt. In Form sogenannter Kunststofftropfkörper werden sie dagegen gerne als erste, hochbelastete Reinigungsstufe vor einer Belebungsanlage eingesetzt.

So berichtet u.a. LOHMANN (Dissertation, 1973) über die biologische Teilreinigung von Abwässern der kunststoffproduzierenden Industrie in Kunststofftropfkörpern. Versuche zur Reinigung von kommunalen Abwässern mit hohen Anteilen an Industrieabwässern mittels Kunststofftropfkörper beschreiben OFFHAUS (Wasser- und Abwasserforschung, 1972) und GERSTENBERG (GWf, 1973). BREBION und HURIET (Eaux et Industries, 1962) untersuchten die biologische Reinigung verdünnter Ablaugen von Kunststoffabriken in einer kombi-

nierten Turmtropfkörper- und Belebungsanlage und konnten eine weitgehende Reinigung erzielen.

Vergleiche in der biologischen Reinigungswirkung von Tropfkörper- und Belebungsanlage bei der Reinigung von Abwasser der pharmazeutischen Industrie stellte MOLOF (Biotechnology and Bioengineering, 1962) an. Er erhielt im BSB₅-Raumbelastungsbereich von 1,44 bis 1,93 kg pro m³ des Tropfkörper- oder Belebungsbecken-Inhaltes bei beiden Anlagen annähernd gleiche Ablaufwerte. Dabei muß allerdings erwähnt werden, daß der Zulauf zum Tropfkörper mechanisch gereinigt, der zur Belebungsanlage mechanisch nicht gereinigt wurde.

MILLS (Canad.J.Chem.Engn., 1959) untersuchte die biologische Reinigung des Abwassers einer 2,4-D-(2,4-Dichlorphenoxyessigsäure)-Fabrik und fand, daß das Tropfkörperverfahren für Chlorphenol-Abwasser nicht brauchbar ist.

BRINGMANN (Gesundh.-Ing., 1971) reinigte aromatische Nitroverbindungen in einer zweistufigen Modellanlage, wobei die 1. Stufe aus einer Belebungsanlage und die 2. Stufe aus einem Tropfkörper bestand. Die Nitroverbindungen wurden dabei in der 1. Stufe bis auf einen geringen Rest nicht reduzierter Metabolite abgebaut. Der Ablauf der 2. Stufe enthielt nur noch 3 - 5 % biologisch reduzierter Produkte, während die Nitrogruppen vollständig beseitigt wurden.

Die wichtigsten aeroben Verfahren sind der belüftete Abwasserteich und das Belebungsverfahren. Bei beiden Verfahren wird künstlich Sauerstoff zugeführt. Durch die Belüftung werden die Mikroorganismen in Schwebelage gehalten.

Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren ist der, daß beim Abwasserteich die gebildeten Mikroorganismen mit dem Ablauf wegschwimmen. Der Gehalt an Organismen im Teich ist daher beschränkt. Beim Belebungsverfahren werden die Mikroorganismen in einem dem Belebungsbecken nachgeschalteten Nachklärbecken abgeschieden und mit einer Pumpe in das Belebungsbecken zurückgepumpt (Rücklaufschlamm). Dadurch kann die Konzentration an Mikroorganismen im Belebungsbecken gesteuert werden. Ist die angestrebte Konzentration erreicht, dann wird die überschüssige Menge als Überschußschlamm entfernt. Durch den höheren Schlammgehalt kann dieses kleiner (etwa 10 - 20 mal) als ein Abwasserteich ausgelegt werden.

Über die Anwendung des Belebungsverfahrens zur Reinigung von Abwässern der chemischen Industrie finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten. Von WALKER und HERION (Wastes Engineering, 1962) wurde in Laborversuchen eine Abwasserreinigungsanlage zur Behandlung von gemischtem Betriebs- und häuslichem Abwasser einer geplanten pharmazeutischen Fabrik entwickelt. Sie besteht aus Flotations- und Belebungsanlage. Ebenso ist eine pH-Regelung vorhanden. Bei einer Aufenthaltszeit von 4,2 Stunden konnte eine über 90 %-ige BSB₅-Abnahme erzielt werden. Die Großanlage bestätigte die Ergebnisse der Laborversuche ($B_R, BSB_5 = 1,17 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$).

Einen generellen Überblick über die Probleme der Abwasserreinigung in der chemisch-pharmazeutischen Industrie gibt MACK (IAWPR-Konferenz, Jerusalem, 1972). So untersuchte er eine pharmazeutische Industrie, die durch Herstellung von verhältnismäßig kleinen Mengen von aktiven Substanzen und durch ein weites Sortiment der verschiedensten Präparate charakterisiert werden kann. Der BSB₅ des Abwassers betrug 1500 mg/l, der COD 2700 mg/l, die Abwassermenge 16.000 m³/d.

Das Nährsalzverhältnis ergab sich zu $167 \text{ BSB}_5 : 8,9 \text{ N} : 1 \text{ P}$. 45 % des BSB_5 waren durch die Chemikalien Aceton, Äthanol, Isopropanol und Methanol bestimmt. Bei einer Belüftungszeit von 6 Stunden konnte der BSB_5 zu 94 % reduziert werden. Eine zweistufige Anlage mit 12 Stunden Gesamtbelüftungszeit erbrachte eine BSB_5 -Abnahme von 97 %. In der Mischung mit häuslichem Abwasser (4 Teile häusliches Abwasser, 1 Teil Industrieabwasser) konnte der BSB_5 einstufig zu 88 % und zweistufig zu 94 % reduziert werden.

Bei der Untersuchung des Abwassers einer 2,4-D-Fabrik stellte MILLS (Canad.J.Chem.Engn., 1959) fest, daß dieses Abwasser nach dem Belebungsverfahren gereinigt werden kann, wenn man abgestimmte Mengen metallischer Salze, Absetzstoffe und N- und P-Salze als Nährstoffe zufügt. Demgegenüber konnte SIDWELL (Environmental Protection Agency, 1971) beweisen, daß die im häuslichen Abwasser vorhandenen Organismen komplexe Chlorphenole und verwandte Stoffe leicht zerstören. Glykolate und Acetate, die zu hohem BSB_5 der Industrieabwässer beitragen, wurden ebenfalls leicht biologisch oxidiert. Hoher Natriumchloridgehalt im geklärten Mischabwasser beeinflusste die biologische Aktivität nicht negativ. Bei der Prüfung von vier bei der Herbizidproduktion anfallenden Abwässern auf ihre Toxizität gegenüber ausgewählten Wasserorganismen und ihr biochemisches Abbauverhalten erwiesen sich die Abwässer für die Testorganismen als mäßig toxisch. In Belebtschlamm-Modellanlagen wurde der biologische Abbau der organischen Inhaltsstoffe der Abwässer aus der 2,4-D-, MCPB- und Palapon-Produktion an Hand der COD- und der BSB_5 -Abnahme sowie der Abnahme der Herbizidkonzentration untersucht, wobei der Kombination der Parameter Verdünnung und Aufenthaltszeit besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Alle Abwässer zeigten eine gute COD- und eine sehr gute BSB_5 -Abnahme, so daß eine biologische Behandlung der Herbizidabwässer empfohlen wird.

HEINICKE (Chem. Ing.-Techn., 1967) untersuchte die Möglichkeiten und Grenzen der biologischen Reinigung von Abwässern der chemischen Industrie. Dabei fand er, daß organische Säuren, Aldehyde, Ketone, Ester sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe besonders gut abgebaut werden. In ein- und zweistufigen Belebungsbecken wurden Abbauleistungen von 3 bis 8 kg BSB₅/m³.d erreicht.

Belebtschlammversuche mit Abwässern der organischen chemischen Industrie führte TÜRKÖLMEZ (WLB, 1965) durch. Echt und kolloidal gelöste organische Verbindungen sowie Farbstoffreste bildeten neben anorganischen Salzen und Säuren die Hauptinhaltsstoffe bei starker Mengenschwankung. Bei einer BSB₅-Raumbelastung von 0,4 - 0,6 kg BSB₅/m³.d (Aufenthaltszeit 4,8 Stunden) lagen die BSB₅-Werte des Ablaufes bei 6 - 10 mg/l. Obwohl sich die Abwässer auch in unverdünntem Zustand nach dem Belebungsverfahren mit Erfolg abbauen ließen, erschien es doch zweckmäßiger, die Großanlage mit 80 - 95 % industriellem und 5 - 20 % häuslichem Abwasser zu betreiben.

In einer Versuchsanlage im technischen Maßstab untersuchte HALTRICH (Vom Wasser, 1972) die biologische Reinigungsfähigkeit des organisch verunreinigten Abwassers eines Betriebes der Großindustrie (BASF), das unter anderem Nitrat in einer Menge von 0,4 kg O₂ (NO₃)/kg BSB₅ enthielt. Der biologische Teil der Anlage bestand aus einem Belebungsgraben, in dem der O₂-Eintrag so abgestuft vorgenommen wurde, daß in einer luftsauerstoffarmen Fließstrecke das Nitrat durch Denitrifikation gespalten wurde. Die Nitratelimination erfolgte zu 99 %. Voraussetzung für diese hohe Nitratelimination war die Einhaltung des O₂-Mangels in der Denitrifikation und die Unterschreitung des Verhältnisses O₂ (NO₃)/BSB₅ = 0,5 - 0,6. Die Eliminierung der organischen Stoffe war in erster Linie von der BSB₅-Schlammbelastung abhängig.

Die Restverschmutzung an BSB_5 lag bei einem Belastungsbereich von 0,5 - 0,6 kg BSB_5 /kg oTS.d bei 20 - 30 mg/l und erhöhte sich bei einer Steigerung der Belastung sehr schnell. Der Gehalt des Ablaufes an organischem Kohlenstoff ergab sich in dem Belastungsbereich von 0,5 - 0,6 kg BSB_5 /kg oTS.d zu ca. 60 - 80 mg/l. Der BSB_5 -Abbau erfolgte in dem Belastungsbereich von 0,5 - 0,6 kg BSB_5 /kg oTS.d zu 92 - 94 % und sinkt erst oberhalb einer Belastung von 1,0 kg BSB_5 /kg oTS.d unter die 90 %-Grenze ab.

Aus dieser kurzen Literaturzusammenstellung erkennt man, daß das Belebungsverfahren bei der Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie eine hervorragende Rolle spielt. Im folgenden seien einige Beispiele von Großkläranlagen bei chemischen Industrien in der BRD aufgezählt, die alle nach dem Belebungsverfahren arbeiten:

- 1) BASF, Werk Ludwigshafen, zusammen mit den Abwässern der Stadt
- 2) Farbenfabrik Bayer, Werk Leverkusen zusammen mit den Abwässern des Wupperverbandes
- 3) Farbenfabrik Bayer, Werk Dormagen, zusammen mit Erdölchemie Dormagen
- 4) Farbenfabrik Bayer, Werk Wuppertal-Elberfeld (Belebungsanlage mit Sauerstoffbegasung)
- 5) Farbenwerke Hoechst AG, Werk Frankfurt
- 6) Farbenwerke Hoechst AG, Werk Kelsterbach zusammen mit TICONA Polymer GmbH (zweistufige Belebungsanlage)
- 7) Farbenwerke Hoechst AG, Werk Offenbach
- 8) Farbenwerke Hoechst AG, Werk Gersthofen
- 9) Wacker-Chemie Burghausen (Belebungsanlage mit nachgeschaltetem belüftetem Abwasserteich)
- 10) Chemische Werke Hüls AG

- 11) Schering AG, Bergkamper
- 12) C.H.Boehringer Sohn, Ingelheim (zweistufige Belebungsanlage)
- 13) Fa. Cassella, Frankfurt/Main, Fechenheim
- 14) Caltex-Raffinerie, Raunheim.

Aus dieser Aufstellung erkennt man die Bedeutung des Belebungsverfahrens bei der Reinigung der Abwässer der chemischen Industrie. Der Vorteil des Verfahrens ist die Tatsache, daß Mikroorganismen nach entsprechender Adaptation in der Lage sind, eine große Palette der verschiedensten organischen Verbindungen aus dem Abwasser zu entfernen.

4. Untersuchungen zur biologischen Reinigung nach dem Belebungsverfahren

Durch Versuche sind vor allem folgende Parameter zu ermitteln:

1. der Nutzinhalt des Belebungsbeckens
2. die Rücklaufschlammmenge
3. der Überschußschlammanfall
4. die zum Abbau nötige Sauerstoffzufuhr.

Bei den Versuchen wurde vorwiegend der COD bestimmt. Es soll im folgenden gezeigt werden, wie man mit Hilfe von COD-Messungen und der COD-Bilanz eine Kläranlage bemessen kann.

Bemessung des Nutzinhaltes des Belebungsbeckens

Das Volumen des Belebungsbeckens ergibt sich aus dem Quotienten aus COD-Fracht (Zulaufmenge Q_Z x Zulauf-COD (kg/d)) und optimaler Raumbelastung $B_{R,COD}$ (kg COD/m³.d):

$$V = \frac{Q_Z \cdot \text{COD}_Z \text{ (kg/d)}}{B_{R,COD} \text{ (kg/m}^3\text{.d)}} \quad (\text{m}^3)$$

Die optimale Raumbelastung muß auf Grund von Versuchen festgelegt werden.

Bemessung der Rücklaufschlammmenge

Untersuchungen haben gezeigt, daß eine hohe Rücklaufschlammmenge, z.B. 200 - 300 %, keine nachteiligen Einflüsse auf die Reinigungswirkung hat. Es kann daher in allen Fällen eine Rücklaufschlammmenge von 100 % der für die Berechnung maßgebenden Abwassermenge Q_Z gewählt werden.

Bemessung der Überschussschlammmenge

Unter Überschussschlamm wird jene Menge an Biomasse verstanden, die durch die Tätigkeit der Mikroorganismen gebildet wird. Diese Produktion an Bakterienmasse ist abhängig vom Verhältnis Zellaufbau zu Zellabbau. Die Menge setzt sich daher aus der beim Zellaufbau gebildeten Biomasse, vermindert um die beim Zellabbau oxidierte Zellsubstanz. Nach KAYSER (ÖAR, 1971) sind noch jene Schwebstoffe im Zulauf, die an den Schlammflocken adsorbiert werden, zu berücksichtigen.

Nach v.d.EMDE (Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei und Flußbiologie 1973, Wiener Mitteilungen, Bd. 15, 1974) schwankt die Überschussschlammproduktion/kg BSB₅ bei häuslichen Abwässern nur in geringem Maße. Die Werte liegen meist zwischen 0,75 und 0,9 kg ÜS/kg BSB₅.

Sind nur geringe Mengen an ungelösten Stoffen oder überhaupt keine vorhanden, wie bei Industrieabwässern, dann kann bei niedriger Schlammbelastung die Überschussschlammproduktion sehr gering sein (z.B. 0,1 - 0,2 kg/kg.d).

In Laboranlagen ist eine Bestimmung auf Grund von Trockengewichtsbestimmungen oft nur schwer möglich: Absetzen des Schlammes in toten Zonen, schlechte Sedimentierung sowie Verluste bei Atmungs- und sonstigen Messungen sind die häufigsten Ursachen hierfür. Fehler bei der Trockengewichtsbestimmung - vor allem bei niedrigen Schlammgehalten - spielen ebenfalls eine Rolle.

Eine Möglichkeit, den Überschussschlammfall auch in Laboranlagen zu bestimmen, bieten COD-Messungen.

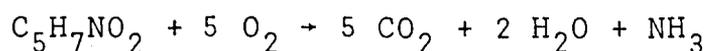
Die in dem Belebungsbecken abgebauten organischen Substanzen werden zu einem Teil im Betriebsstoffwechsel zu CO_2 und H_2O oxidiert und zu einem Teil im Baustoffwechsel in Zellschubstanz übergeführt. Aus einer COD-Bilanz lassen sich der veratmete und der in Überschussschlamm (ÜS) übergeführte Anteil errechnen:

Den pro Kubikmeter und Tag abgebauten COD (in kg) gibt die COD-Raumabbauleistung ($n \cdot B_{R,COD}$) an. Sie errechnet sich aus der Formel

$$n \cdot B_{R,COD} = B_{R,COD} \cdot \frac{\text{COD}_Z - \text{COD}_A}{\text{COD}_Z} \quad (\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{d})$$

Die Substratatmung (OV_R) ist ein Maß für den veratmeten Anteil. Die Differenz $n \cdot B_{R,COD} - OV_R$ gibt den Überschussschlammanfall an, zunächst in $\text{kg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{d}$. Dabei muß man allerdings berücksichtigen, ob im Belebungsbecken eine Nitrifikation, d.h. eine Oxidation von Ammonium zu Nitrat, stattfindet. Wenn dies der Fall ist, muß durch Bestimmung des Nitrats im Ablauf der Kläranlage der für diese Oxidation notwendige Sauerstoffverbrauch bestimmt und von OV_R abgezogen werden. Da bei den Versuchen Nitrat im Ablauf nicht bestimmt wurde, soll auf diese Berechnung hier nicht näher eingegangen werden. Eine Nitrifikation fand auch nur selten statt.

McKINNEY (Microbiology for Sanitary Engineers, McGraw-Hill, 1962) gibt als ungefähre Zusammensetzung des belebten Schlammes (= organische Trockensubstanz, oTS) die Formel $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ an. Der COD des Belebtschlammes kann daher aus der summarischen Gleichung



berechnet werden. Die Gleichung bedeutet, daß für die Oxidation von 113 g oTS (= Molgewicht von $C_5H_7NO_2$) 160 g Sauerstoff oder für 1 g oTS 1,42 g Sauerstoff benötigt werden. Würde der Belebtschlamm rein organisch aufgebaut sein (d.h. ohne anorganischen Anteil), und würde die Differenz $\eta \cdot B_{R,COD} - OV_R$ einen Wert von $1 \text{ kg } O_2/m^3 \cdot d$ ergeben, dann könnte dieser Wert mit dem Faktor $1/1,42 = 0,70$ in $\text{kg } TS_R/m^3 \cdot d$ umgerechnet werden. Beträgt der anorganische Anteil, und dies ist meist in etwa richtig, 30 %, dann entspricht $1 \text{ kg } O_2/m^3 \cdot d$ einem $\text{kg } TS_R/m^3 \cdot d$.

Bei den Untersuchungen wurde der Umrechnungsfaktor durch Messung der Trockensubstanz und des COD des Schlammes jeweils bestimmt.

Bemessung der Sauerstoffzufuhr

Die Sauerstoffzufuhr (OC_R) muß auf jeden Fall größer sein als der Sauerstoffverbrauch (OV_R), der direkt durch Atmungs-messungen (Bestimmung der Substratatmung) bestimmt wurde. Die Sauerstoffzufuhr kann aus der Formel

$$OC_R = \frac{c_s}{c_s - c_x} \cdot OV_R \text{ (kg/m}^3 \cdot \text{d)}$$

errechnet werden. c_s ist dabei der Sauerstoffsättigungswert, c_x der Sauerstoffgehalt im Belebungsbecken.

5. Untersuchung des biologischen Abbaues der Abwässer allein des chemischen Betriebes

5.1 Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden die Einzelabwässer entsprechend der COD-Fracht zusammengesetzt.

Anschließend wurden die Abwässer auf den für die Versuchseinstellung notwendigen COD-Wert verdünnt und danach neutralisiert. Für die Neutralisation wurde $\frac{n}{2}$ NaOH (20 g NaOH/L) verwendet. Eine am 14.5.1976 (Abb. 1) aufgenommene Neutralisationskurve zeigte ein mäßig gepuffertes Abwasser.

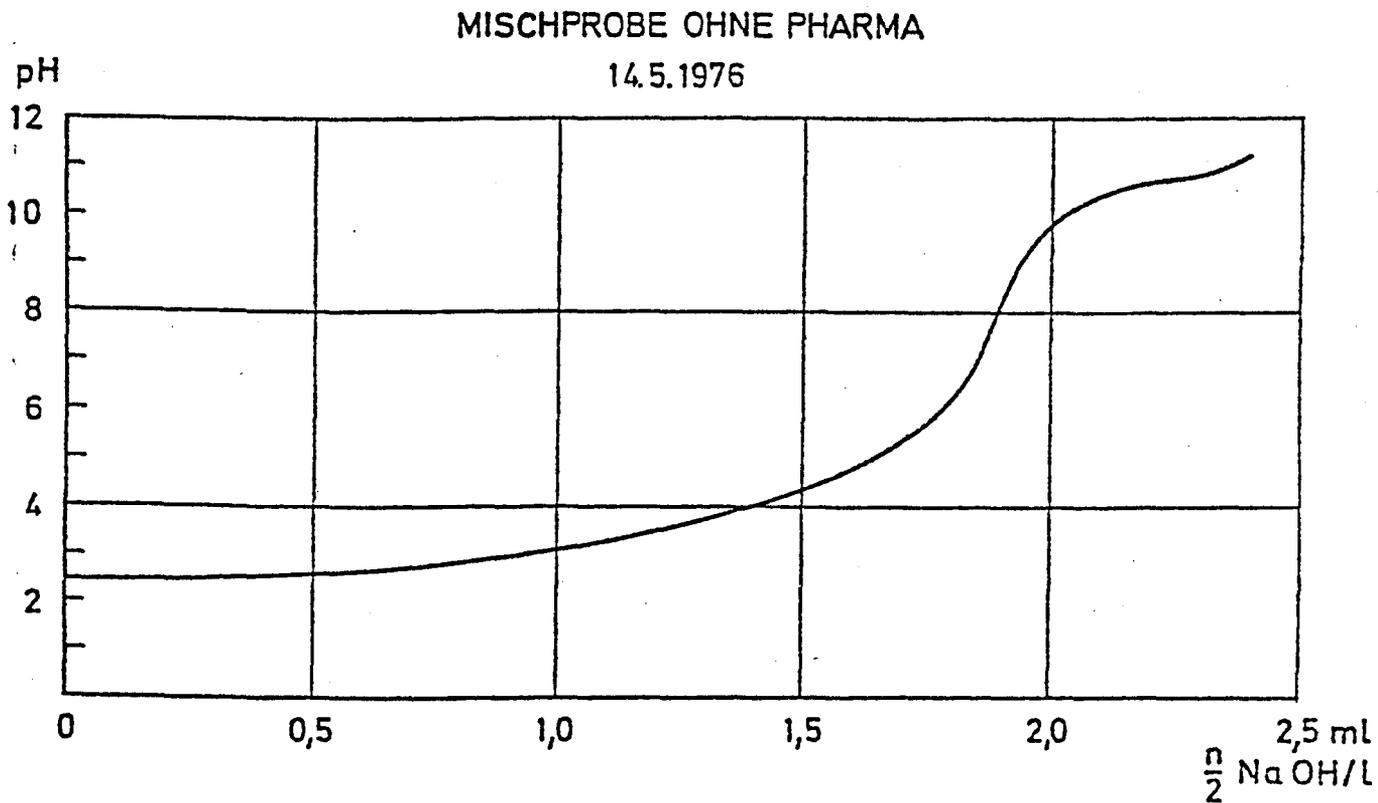


Abb. 1

Da die Abwässer kaum Stickstoff- und Phosphorsalze enthielten, wurden dem Zulauf Stickstoff (als Harnstoff) und Phosphor (als Phosphorsäure) im Verhältnis 100 COD : 2,5 N : 0,5 P zugegeben.

5.2 Versuchsergebnisse, Mischprobe ohne Abwasser der pharmazeutischen Produktion

5.21 Versuchsanlage 1

$$\underline{B_{R,COD} = 1,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Die Versuchsanlage wurde am 6.4.1976 mit Belebtschlamm der Kläranlage Puchenau in Betrieb genommen. Anfangs starben sehr viele Mikroorganismen ab und es mußte laufend neuer Belebtschlamm zugegeben werden. Erst nach etwa 4 Wochen war die Anlage soweit eingearbeitet, daß sich ein konstanter Abbau einstellte.

In der Zeit vom 30.4. - 10.6.1976 ergab sich bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $1,15 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,42 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ eine mittlere COD-Abnahme von 88,0 %.

Die Schlammigenschaften waren anfangs recht gut, verschlechterten sich aber gegen Ende dieser Versuchseinstellung. So stieg der Schlammindex von 71 ml/g auf 270 ml/g an. Über den Versuchszeitraum errechnet sich bei einem mittleren Gehalt an Trockensubstanz von 2,75 g/l und einem mittleren Schlammvolumen von 334 ml/l ein Schlammindex von 121 ml/g. Eine einmalige Bentonitzugabe brachte nur eine vorübergehende Besserung. Durch Zudosierung von 300 g FeSO_4/d über eine Woche zu Beginn des folgenden Versuchsabschnittes besserten sich die Schlammigenschaften innerhalb kürzester Zeit.

Die COD-Bilanz zeigt, daß vom abgebauten COD - 1,01 kg/m³.d - 0,60 kg/m³.d oder 60 % veratmet werden und 0,41 kg/m³.d oder 40 % als Überschussschlamm anfielen. Dies stellt für diese niedrige Raumbelastung einen relativ hohen Prozentsatz an Überschussschlamm anfall dar.

Für diese Versuchsanlage wurde zu einem späteren Zeitpunkt der Umrechnungsfaktor für die Überschussschlammbestimmung ermittelt. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß 1 kg COD 0,74 kg Trockensubstanz entspricht.

Tabelle 1

Umrechnungsfaktor für die Überschussschlammbestimmung,
Mischprobe, Anlage 1

Datum	TS _R g/l	COD g/l
6.10.	15,68	7,89
13.10.	15,61	9,43
27.10.	8,29	11,25
3.11.	11,08	7,41
10.11.	10,21	8,41
17.11.	13,24	10,43
Mittelwert	12,35	9,14

$$\frac{\text{COD}}{\text{TS}_R} = \frac{9,14}{12,35} = 0,74 \text{ g/g}$$

Der Überschussschlamm anfall betrug 0,41 kg COD/m³.d. Dies entspricht mit obigem Umrechnungsfaktor 0,55 kg TS_R/m³.d Überschussschlamm anfall. In der Versuchsanlage wurden dagegen nur 0,05 kg/m³.d an Überschussschlamm abgezogen.

Diese Diskrepanz hat mehrere Ursachen:

Die Versuchsanlage befand sich in Einarbeitung. Es wurde daher wenig Überschussschlamm entnommen. Die Folge war eine Zunahme der Trockensubstanz. So stieg die Trockensubstanz von 0,5 g/l auf 3,8 g/l.

Auch dann, wenn laufend so viel Überschussschlamm entnommen wird, daß der Gehalt an Trockensubstanz gleich bleibt, kann es zu größeren Differenzen zwischen dem aus der COD-Bilanz errechneten und dem gemessenen Überschussschlamm kommen.

Der Schlamm kann sich zusammenbacken, am Boden der Versuchsanlage absetzen und daher nicht in Schwebelage bleiben. Die gemessene Trockensubstanz ist dann zu niedrig.

Es können sich freischwebende Bakterien bilden, die nicht flockenbildend sind und daher mit dem Ablauf wegschwimmen. Sie werden dann bei der Schlamm Bilanz nicht berücksichtigt.

Bei schlechtem Absetzverhalten (Blähschlamm Bildung) des Schlammes oder bei Reinigungsarbeiten an der Anlage kann es zum Abtreiben von Belebtschlamm aus dem Nachklärbecken kommen. Wird der mit dem Ablauf abtreibende Belebtschlamm nicht aufgefangen und ausgewogen, dann wird er auch bei der Überschussschlamm Bestimmung nicht berücksichtigt.

Der aus der COD-Bilanz ermittelte Überschussschlamm anfall ist bei den Laborversuchsanlagen daher meist genauer als der tatsächlich bestimmte.

In Klammer ist daher neben dem gemessenen Schlammalter auch das sich aus der COD-Bilanz errechnende angegeben.

In Tabelle 2 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 2 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 3 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung, Abb. 4 den Verlauf der Trockensubstanz über den Versuchszeitraum.

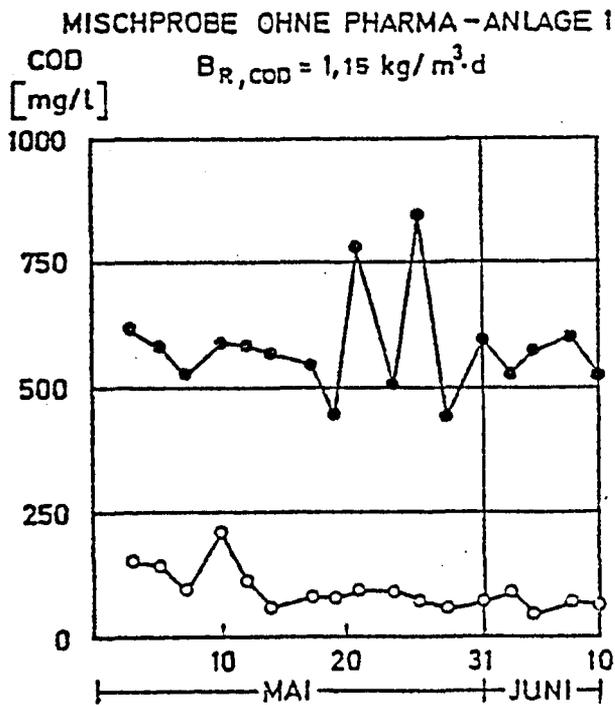


Abb. 2

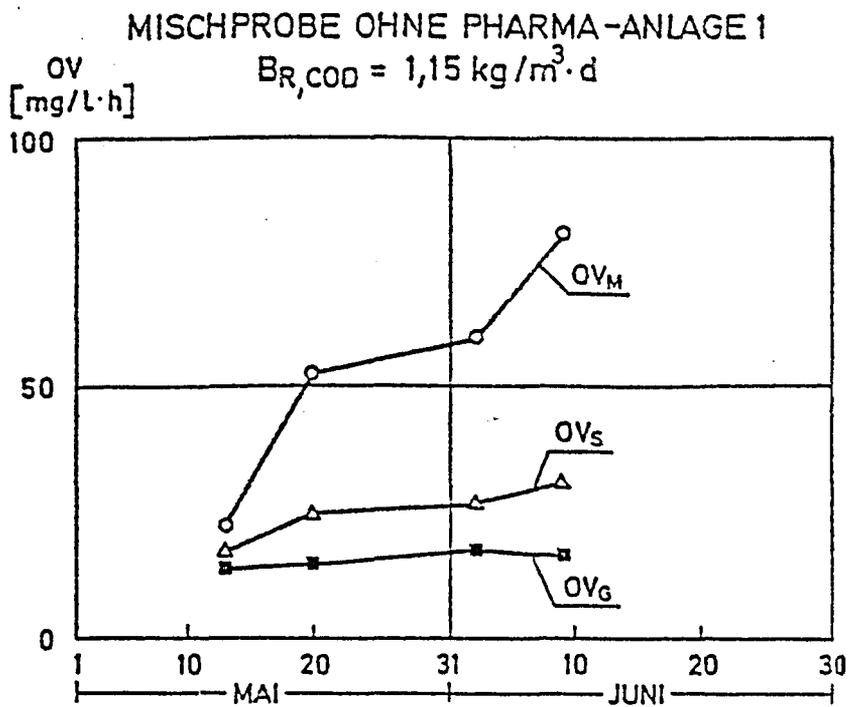


Abb. 3

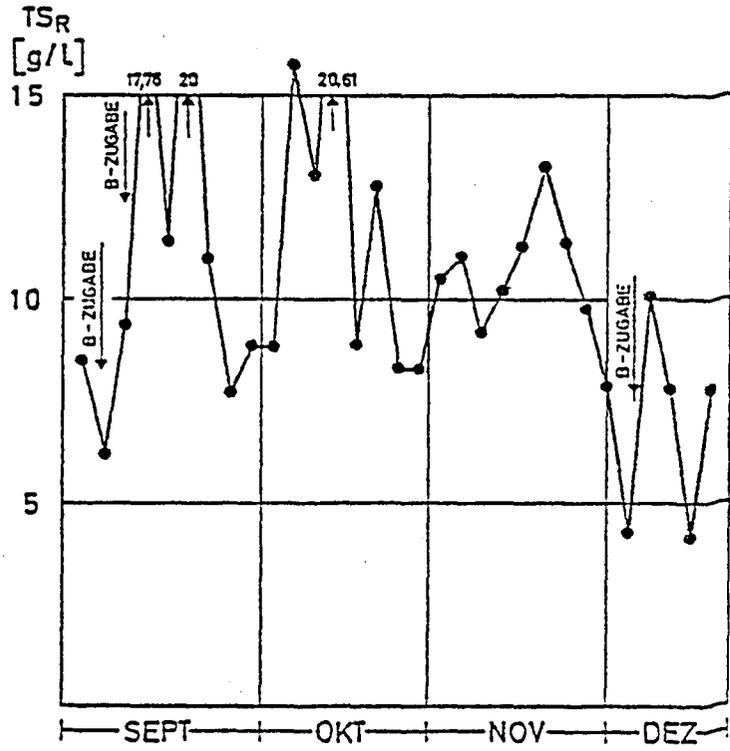
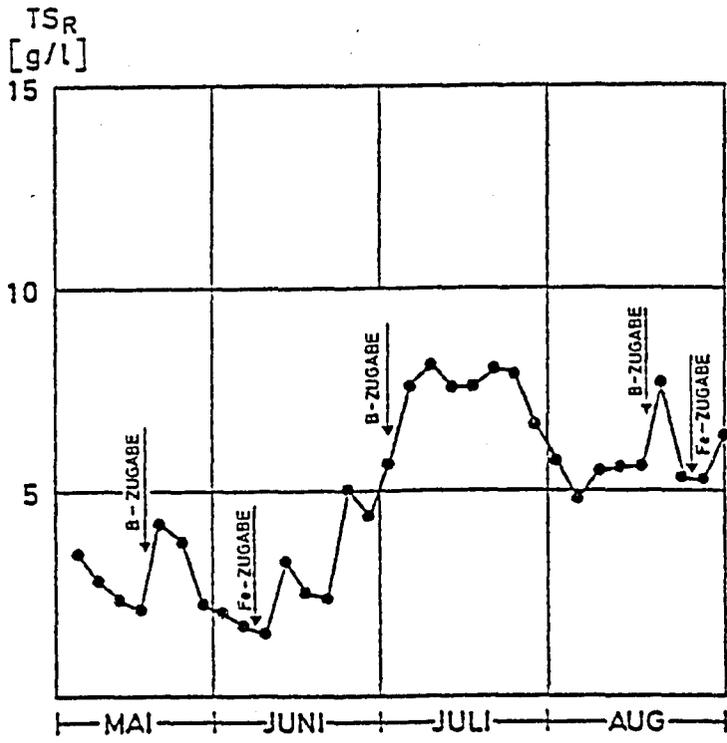


Abb. 4

Tabelle 1

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

Zeitraum 30.4.-10.6.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	9	2,75	$\pm 0,89$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	10	20,8	$\pm 1,7$
5	Zulauf-COD		mg/l	17	575	± 102
6	Ablauf-COD		mg/l	12	69	± 15
7	COD-Abnahme		%	-	88,0	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,15	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,42	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,01	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,37	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	0,357	$\pm 0,039$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	0,560	$\pm 0,132$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	1,225	$\pm 0,510$
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,130	-
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,204	-
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,445	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,41	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	16	334	± 172
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	121	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,018	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,049	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	55,6	(5,0) -
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,6-8,9	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,9-6,6	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	12,5	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	2,5	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

$$\underline{B_{R,COD} = 1,6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 10.6.1976 wurde die Belastung erhöht. Durch diese Erhöhung trat kein nachteiliger Effekt ein. Bei einer sich ergebenden mittleren COD-Raumbelastung von $1,58 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,50 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ betrug die COD-Abnahme im Mittel $88,6 \%$, war also mit der vorherigen Einstellung nahezu ident. Eine stichprobenartige BSB_5 -Bestimmung des Ablaufes ergab einen Wert von 22 mg/l .

Wie bereits erwähnt, wurde zu Beginn dieser Versuchsperiode FeSO_4 zudosiert. Dadurch besserten sich die Schlammigenschaften. Bei einer Trockensubstanz von im Mittel $3,18 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 260 ml/l ergibt sich ein Schlammindex von $81,8 \text{ ml/g}$.

Die COD-Raumabbauleistung betrug $1,40 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. $0,88 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 63% wurden veratmet, $0,52 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 37% fielen als Überschussschlamm an. Umgerechnet auf Trockensubstanz ergibt sich ein Wert von $0,70 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ für den Überschussschlammfall.

In Tabelle 2 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 5 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 6 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

Tabelle 2

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

Zeitraum 10.6.-2.7.1976
(nach Einarbeitung)

			n	M	s	
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	6	3,18	$\pm 1,36$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	3	24,7	$\pm 0,6$
5	Zulauf-COD		mg/l	10	791	± 97
6	Ablauf-COD		mg/l	10	90	± 29
7	COD-Abnahme		%	-	88,6	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,58	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg \cdot d$	-	0,50	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,40	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg \cdot d$	-	0,44	-
12	Grundatmung bei $20^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	2	0,325	-
13	Substratatmung bei $20^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	2	0,641	-
14	Maximalatmung bei $20^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	2	1,769	-
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,102	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,202	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,556	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,52	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	10	260	± 104
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	81,8	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,010	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,032	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	100(4,5)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,8-8,0	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,8-8,4	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	18,75	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	3,75	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

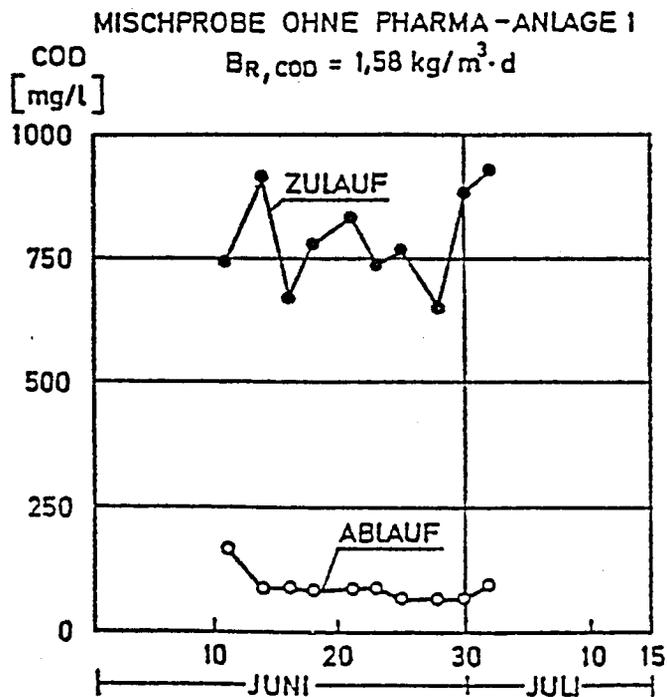


Abb. 5

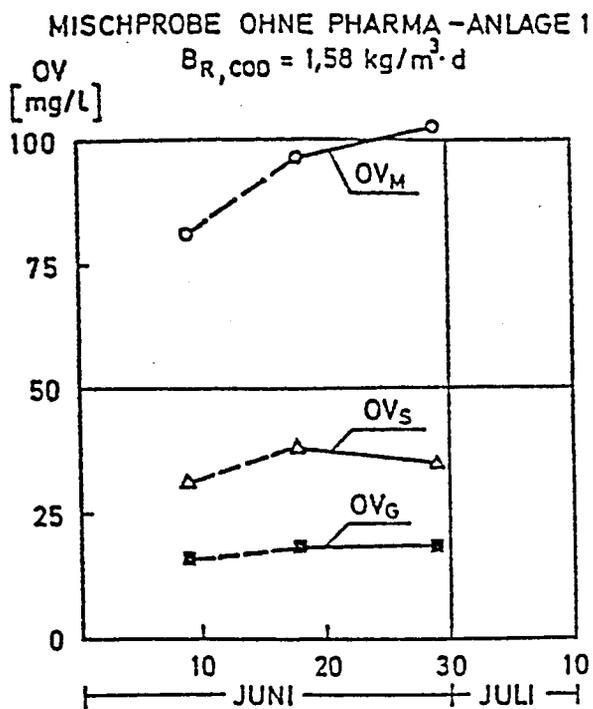


Abb. 6

$$\underline{B_{R,COD} = 2,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 5.7.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf etwa $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Dadurch ergab sich ein leichtes Absinken der prozentuellen COD-Abnahme. Diese betrug im Versuchszeitraum 5.7. - 8.7.1976 85,4 %. Die COD-Raumbelastung stellte sich im Mittel mit $2,02 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und die COD-Schlammbelastung mit $0,27 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ ein.

Die Schlammeigenschaften waren während dieser Versuchsphase gut. Der Schlammindex betrug im Mittel 81 ml/g und entsprach jenem der letzten Versuchseinstellung.

Bei einer COD-Raumabbauleistung von $1,73 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ wurden $1,29 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 75 % veratmet und $0,44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 25 % fielen als Überschussschlamm an. Dies entspricht einem Überschussschlammfall von $0,59 \text{ kg TS}_R/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

Die Einzelwerte sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Abb. 7 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf. Abb. 8 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

Tabelle 3

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

Zeitraum 5.7.-28.7.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	8	7,40	$\pm 0,83$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	4	24,3	$\pm 2,75$
5	Zulauf-COD		mg/l	11	1012	± 79
6	Ablauf-COD		mg/l	11	148	± 38
7	COD-Abnahme		%	-	85,4	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	2,02	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,27	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	1,73	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,23	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	4	0,681	$\pm 0,260$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	4	1,155	$\pm 0,338$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	4	2,676	$\pm 0,823$
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,092	-
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,156	-
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,362	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	0,44	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	11	600	± 134
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	81	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,028	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,206	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	35,7 (12,5)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,5-7,4	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,6-8,1	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	25	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	5	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

MISCHPROBE OHNE PHARMA-ANLAGE 1

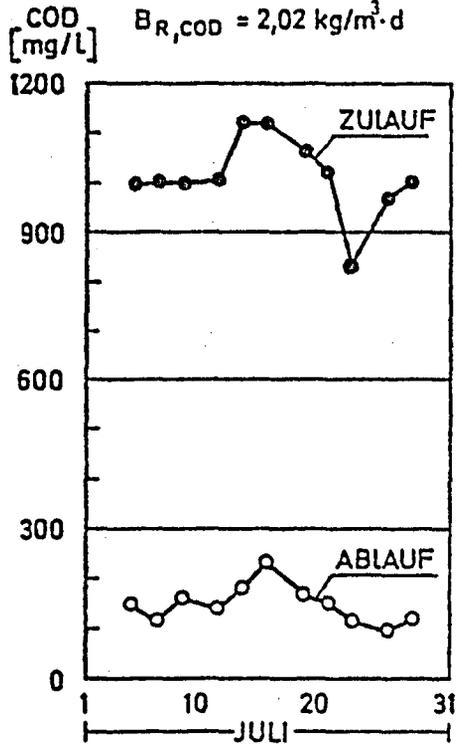


Abb. 7

MISCHPROBE OHNE PHARMA-ANLAGE 1

$B_{R,COD} = 2,02 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

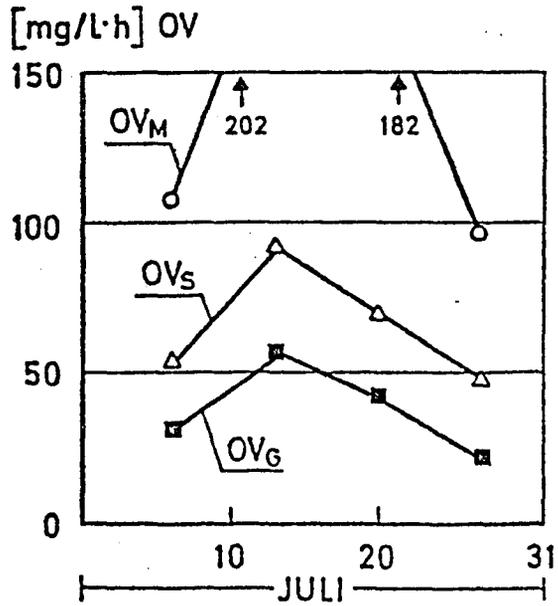


Abb. 8

$$\underline{B_{R,COD} = 2,4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 30.7.1976 wurde die COD-Raumbelastung erneut gesteigert. Im Zeitraum vom 30.7. - 25.8.1976 ergab sich dabei bei einer COD-Raumbelastung von $2,44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,43 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ eine mittlere COD-Abnahme von $83,6 \%$. Sie war also etwas niedriger als bei der letzten Versuchseinstellung.

Während dieser Einstellung ergab sich eine erneute Verschlechterung der Schlammeigenschaften, die aber durch sofortige Zugabe von Eisensalzen bekämpft werden konnte. Der sich über den Versuchszeitraum errechnende Schlammindex von 103 ml/g war daher nur unwesentlich höher als bei der letzten Versuchseinstellung.

Die COD-Raumabbauleistung betrug $2,04 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Davon wurden $1,39 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 68% veratmet. Der Überschussschlammanfall ergab sich mit $0,65 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 32% bzw. mit $0,88 \text{ kg TS}_R/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

Die Einzelwerte sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Abb. 9 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 10 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

MISCHPROBE OHNE PHARMA-ANLAGE 1

$B_{R,COD} = 2,44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

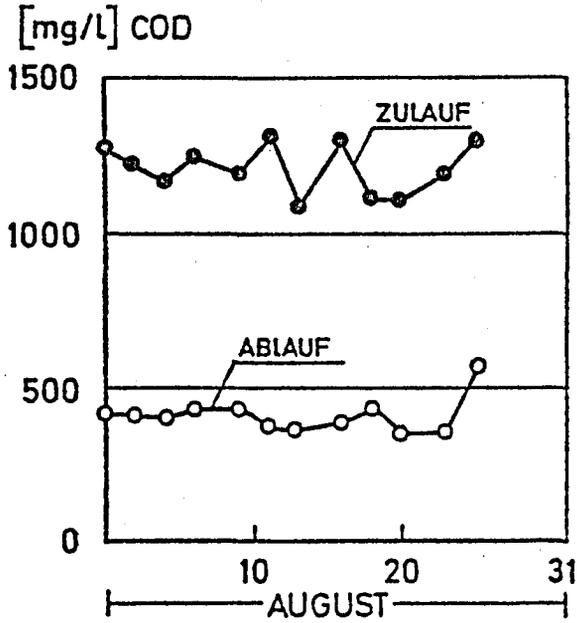


Abb. 9

MISCHPROBE OHNE PHARMA-ANLAGE 1

OV $B_{R,COD} = 2,44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

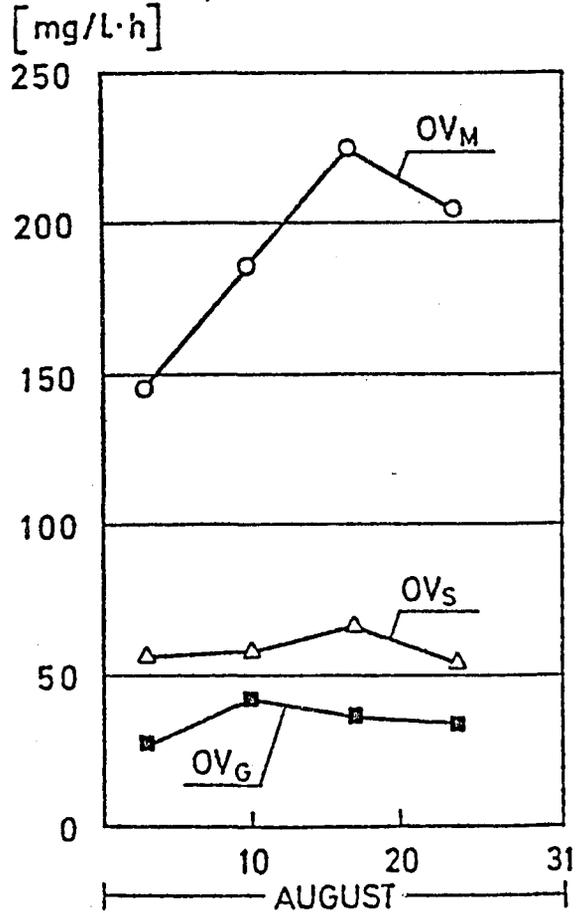


Abb. 10

Tabelle 4

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

Zeitraum 30.7.-25.8.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	8	5,70	$\pm 0,88$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	4	21,8	$\pm 0,5$
5	Zulauf-COD		mg/l	11	1222	± 84
6	Ablauf-COD		mg/l	10	201	± 13
7	COD-Abnahme		%	-	83,6	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	2,44	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg.d$	-	0,43	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	2,04	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg.d$	-	0,36	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	4	0,727	$\pm 0,105$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	4	1,212	$\pm 0,106$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	4	3,957	$\pm 0,711$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,128	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,213	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,694	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	0,65	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	12	588	± 96
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	103	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,040	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,228	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	25,0 (6,7)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,4-8,4	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,0-8,5	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	31,25	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	6,25	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

$$\underline{B_{R,COD} = 3,3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Ab 27.8.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf über $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Im Zeitraum 27.8. - 19.10.1976 stellte sich eine mittlere COD-Abnahme von 85,6 % ein. Die COD-Raumbelastung ergab sich dabei mit $3,25 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, die COD-Schlammbelastung mit $0,28 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$. Stichprobenartig durchgeführte BSB_5 -Bestimmungen ergaben Werte zwischen 9 und 56 mg/l.

Die Schlammeigenschaften blieben gut. Der Schlammindex ergab sich mit 45,3 ml/g (Trockensubstanz 11,6 g/l; Schlammvolumen 526 ml/l).

Die COD-Bilanz ergibt folgendes Bild: Bei einer COD-Raumabbauleistung von $2,78 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ wurden $2,03 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 73 % veratmet und $0,75 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ (27 %) bzw. $1,01 \text{ kg TS}_R/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ fielen als Überschusschlamm an.

Die Einzelwerte sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Abb. 11 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 12 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

Tabelle 5

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

Zeitraum 27.8.-19.10.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	15	11,62	$\pm 4,76$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	8	20,4	$\pm 1,3$
5	Zulauf-COD		mg/l	23	1627	± 92
6	Ablauf-COD		mg/l	23	234	± 36
7	COD-Abnahme		%	-	85,6	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	3,25	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,28	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	2,78	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,24	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	8	1,283	$\pm 0,753$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	8	1,957	$\pm 0,282$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	8	4,712	$\pm 0,979$
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,110	-
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,168	-
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,405	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R MeBtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,75	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	23	526	± 169
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	45,3	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,024	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,283	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	41,7 (11,1)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,3-7,4	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,6-8,7	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	37,5	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	7,5	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

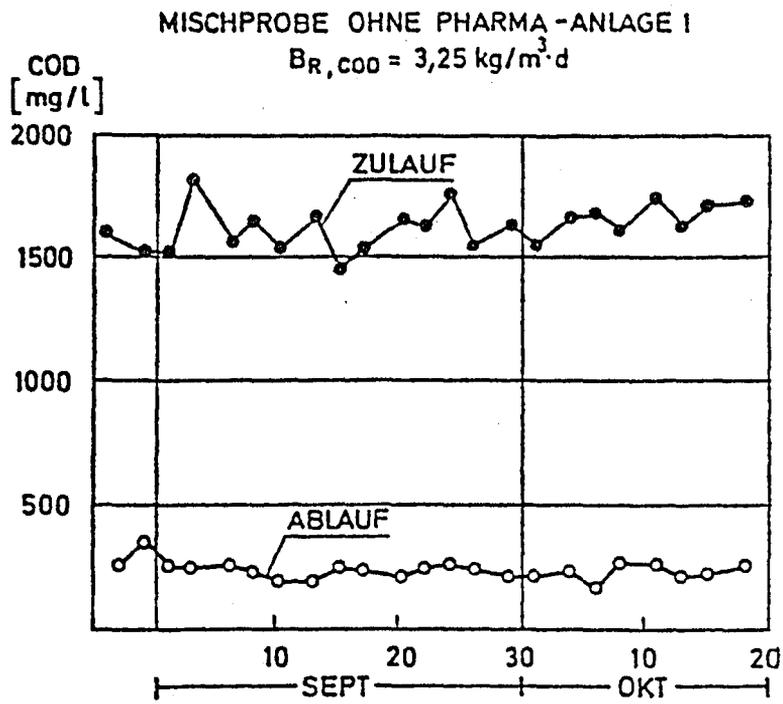


Abb. 11

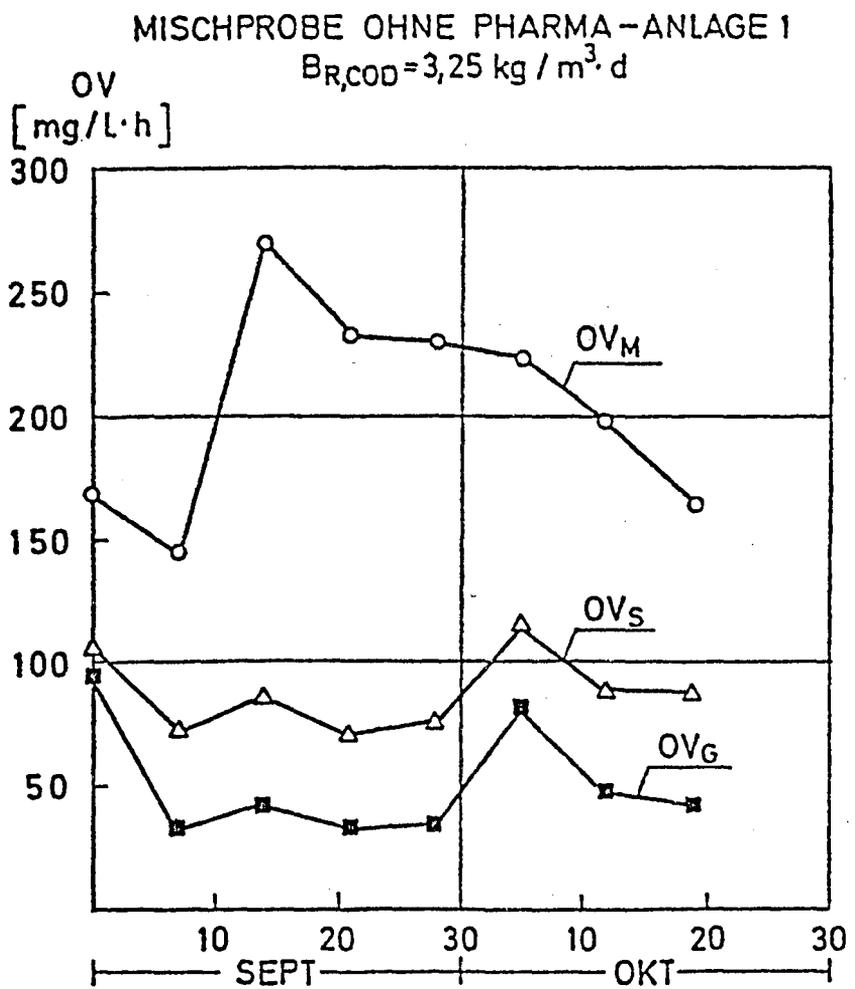


Abb. 12

$$\underline{B_{R,COD} = 6,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 22.10.1976 wurde die letzte Versuchsumstellung bei dieser Anlage vorgenommen. In der Zeit vom 22.10. - 17.12.1976 wurde die Anlage bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $6,08 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,67 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ betrieben. Dabei stellte sich eine COD-Abnahme von 74,9 % ein. Stichprobenartige BSB_5 -Bestimmungen im Ablauf ergaben BSB_5 -Werte zwischen 24 und 194 mg/l.

Die Schlammeigenschaften waren bei dieser Einstellung sehr gut. Bei einer mittleren Trockensubstanz von 9,08 g/l und einem Schlammvolumen von 662 ml/l errechnet sich ein Schlammindex von 72,9 ml/g.

Die COD-Raumabbauleistung ergab sich mit $4,55 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. $2,97 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 65 % wurden veratmet, $1,58 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 35 % fielen als Überschussschlamm an. Umgerechnet in Trockensubstanz ergibt sich ein Überschussschlammfall von $2,13 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Die Einzelwerte sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Abb. 13 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 14 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

Tabelle 6

Zeitraum 22.10.-17.12.1976
(nach Einarbeitung)

Abwasser Mischprobe - Anlage 1

				n	M	s
1	Raumbeschickung	q_R BB	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	16	9,08	$\pm 2,44$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	7	18,4	$\pm 1,3$
5	Zulauf-COD		mg/l	25	3040	± 322
6	Ablauf-COD		mg/l	25	764	± 238
7	COD-Abnahme		%	-	74,9	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	6,08	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg.d$	-	0,67	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	4,55	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg.d$	-	0,50	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	7	1,716	$\pm 0,367$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	7	3,293	$\pm 0,563$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	7	5,996	$\pm 1,603$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,189	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,363	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,660	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	1,58	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	25	662	± 200
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	72,9	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,028	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,251	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	35,7(4,3)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,3-8,0	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,2-9,0	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	75	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	15	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

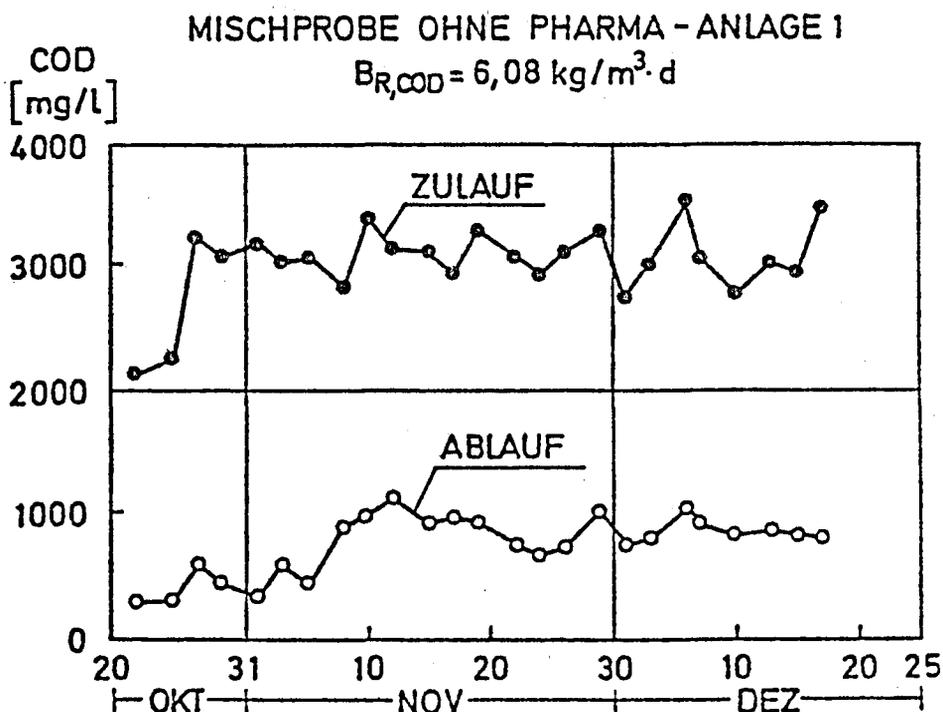


Abb. 13

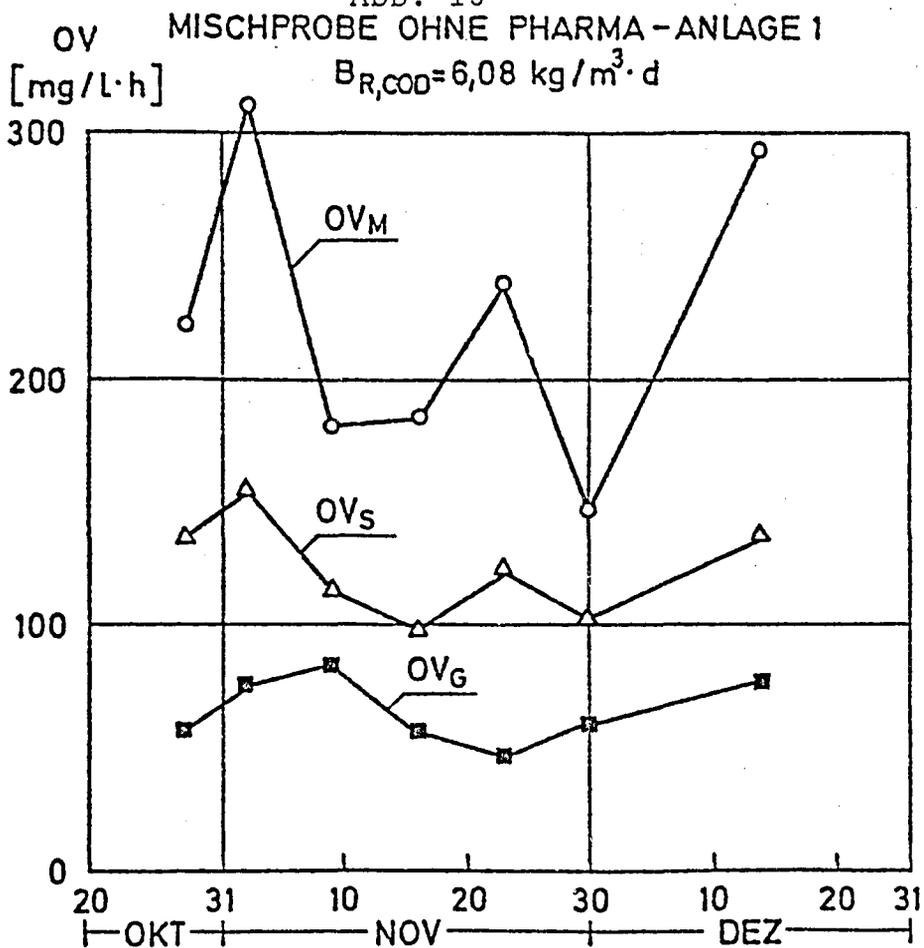


Abb. 14

5.22 Versuchsanlage 2

$$\underline{B_{R,COD} = 3,9 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Die Versuchsanlage wurde am 7.7.1976 mit Überschußschlamm aus anderen Versuchsanlagen gestartet. Die Anlage wurde mit einer COD-Raumbelastung von ca. $4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ eingearbeitet. Im Gegensatz zu Versuchsanlage 1 stellte sich bei dieser Anlage sofort eine 66 %-ige COD-Abnahme ein.

Im Versuchszeitraum 7.7. - 23.8.1976 ergab sich bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $3,90 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,64 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ eine COD-Abnahme von 62,8 %. Dieser Wert muß allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da zeitweise die Sauerstoffzufuhr nur ungenügend war. So wurden im Belebungsbecken Sauerstoffgehalte zwischen $0,2$ und $4,0 \text{ mg/l}$ gemessen, wobei die meisten Werte bei $0,2$ - $0,3 \text{ mg/l}$ lagen. Zu Beginn des nächsten Versuchsabschnittes wurden die Belüfter ausgetauscht. Dadurch stieg der Sauerstoffgehalt trotz höherer Raumbelastung auf über $6,0 \text{ mg/l}$. Gleichzeitig nahm auch die COD-Abnahme zu.

Im Zeitraum 7.7. - 25.8.1976 waren die Schlammeigenschaften gut. Die Trockensubstanz betrug im Mittel $6,13 \text{ g/l}$, das Schlammvolumen 416 ml/l und der Schlammindex 68 ml/g .

Die COD-Bilanz zeigt, daß vom abgebauten COD $2,45 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ - $1,65 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 67 % veratmet wurden und $0,70 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 33 % als Überschußschlamm anfielen. Auch für diese Versuchsanlage wurde der Umrechnungsfaktor für die Überschußschlammbestimmung ermittelt. Die in Tabelle 7 zusammengestellten Ergebnisse ergeben ein Verhältnis $\frac{\text{COD}}{\text{TS}_R}$ von $0,93 \text{ g/g}$.

Tabelle 7

Umrechnungsfaktor für die Überschussschlammbestimmung
Mischprobe, Anlage 2

Datum	TS _R g/l	COD g/l
6. 9.	9,06	8,55
13. 9.	7,61	8,21
27. 9.	10,22	8,39
3.10.	14,90	10,19
10.10.	10,58	10,25
17.11.	9,61	11,77
Mittelwert	10,33	9,56

$$\frac{\text{COD}}{\text{TS}_R} = \frac{9,56}{10,33} = 0,93 \text{ g/g}$$

Der anorganische Anteil war bei dieser Versuchsanlage daher niedriger als bei Versuchsanlage 1. Umgerechnet auf Trockensubstanz ergibt sich daher ein Überschussschlammfall von 0,75 kg/m³.d.

In Tabelle 8 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 15 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf. Abb. 16 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung, Abb. 17 den Verlauf der Trockensubstanz über den Versuchszeitraum.

Tabelle 8

Zeitraum 7.7. - 25.8.77
(nach Einarbeitung)

Abwasser Mischprobe - Anlage 2

					n	M	s
1	Raumbeschickung	q_R BB	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-	
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-	
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	14	6,13	$\pm 1,03$	
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	7	23,0	$\pm 2,1$	
5	Zulauf-COD		mg/l	19	1950	± 189	
6	Ablauf-COD		mg/l	18	725	± 172	
7	COD-Abnahme		%	-	62,8	-	
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	3,90	-	
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,64	-	
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	2,45	-	
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,40	-	
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	10	1,008	$\pm 0,438$	
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	10	1,424	$\pm 0,231$	
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	10	2,607	$\pm 0,677$	
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,164	-	
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,232	-	
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,425	-	
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,70	-	
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	21	416	± 144	
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	68	-	
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,020	-	
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,122	-	
23	Schlammalter	t_s	d	-	50 (8,3)	-	
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-	
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,2-7,9	-	
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,0-8,6	-	
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	50	-	
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	10	-	
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-	

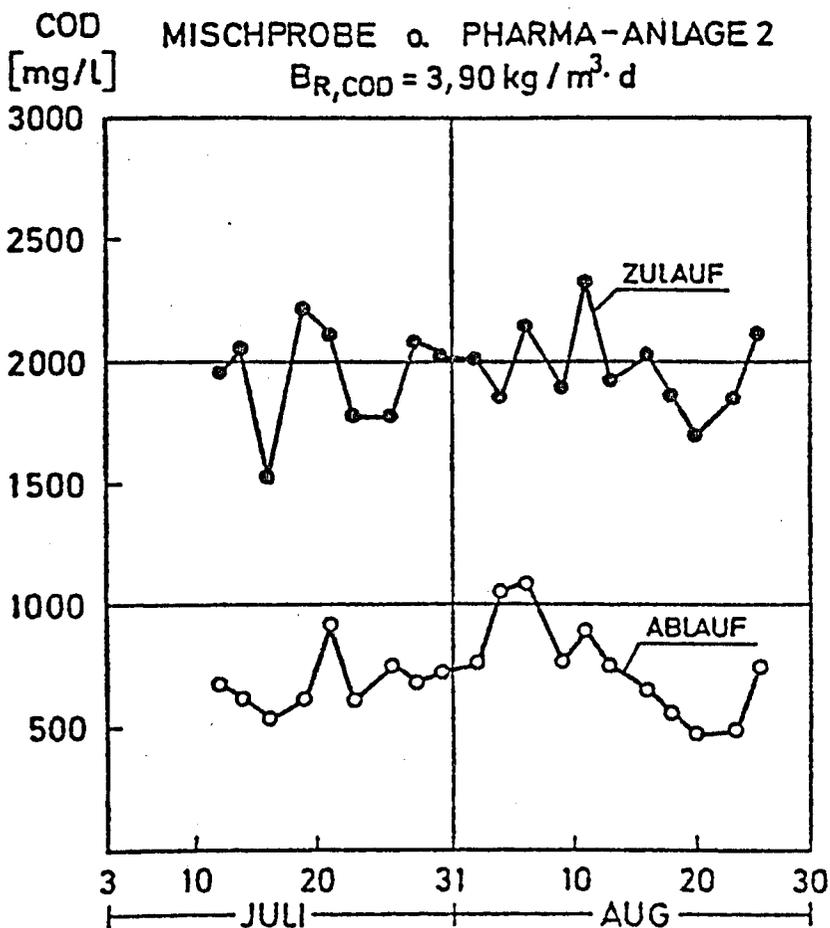


Abb. 15

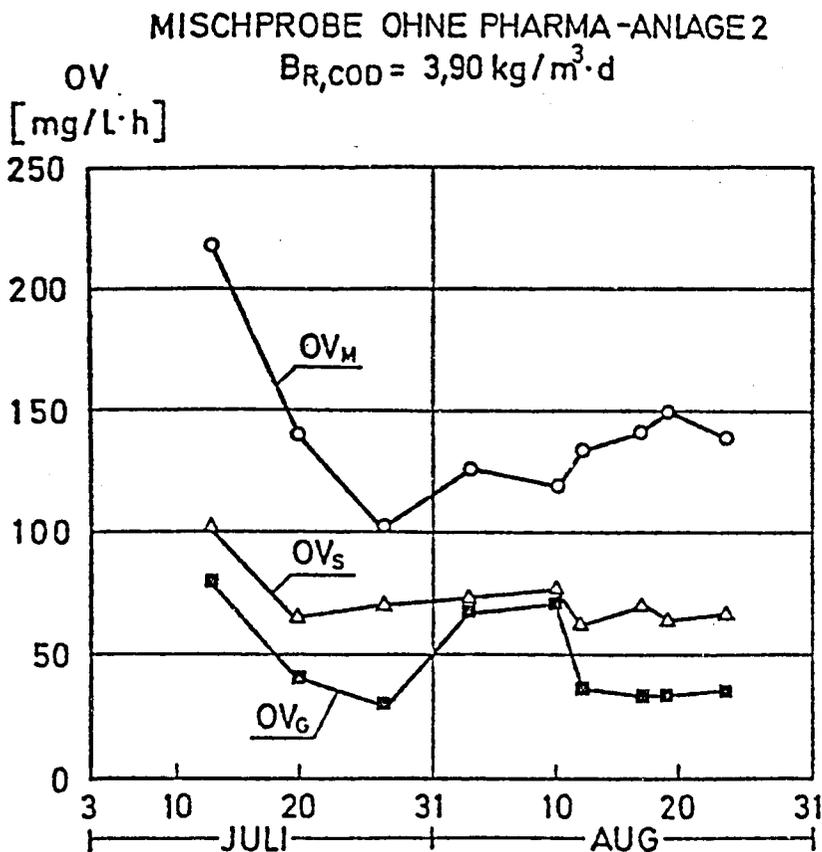


Abb. 16

Tabelle 9

Zeitraum 26.8. - 19.10.1977
(nach Einarbeitung)

Abwasser Mischprobe - Anlage 2

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	15	8,48	$\pm 1,58$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	11	20,5	$\pm 1,5$
5	Zulauf-COD		mg/l	23	2583	± 152
6	Ablauf-COD		mg/l	23	448	± 93
7	COD-Abnahme		%	-	82,7	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	5,17	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,61	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	4,28	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,50	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	14	1,812	$\pm 0,957$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	14	3,315	$\pm 1,528$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	14	5,375	$\pm 1,367$
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,214	-
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,391	-
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,634	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	0,85	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	23	729	± 172
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	86	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,064	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,544	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	15,6	(9,1)
24	pH-Wert im Abwasser	pH_O		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,3-7,5	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,8-8,7	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	62,5	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	12,5	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

COD
[mg/L]
3000

MISCHPROBE o. PHARMA-ANLAGE 2

$B_{R,COD} = 5,17 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

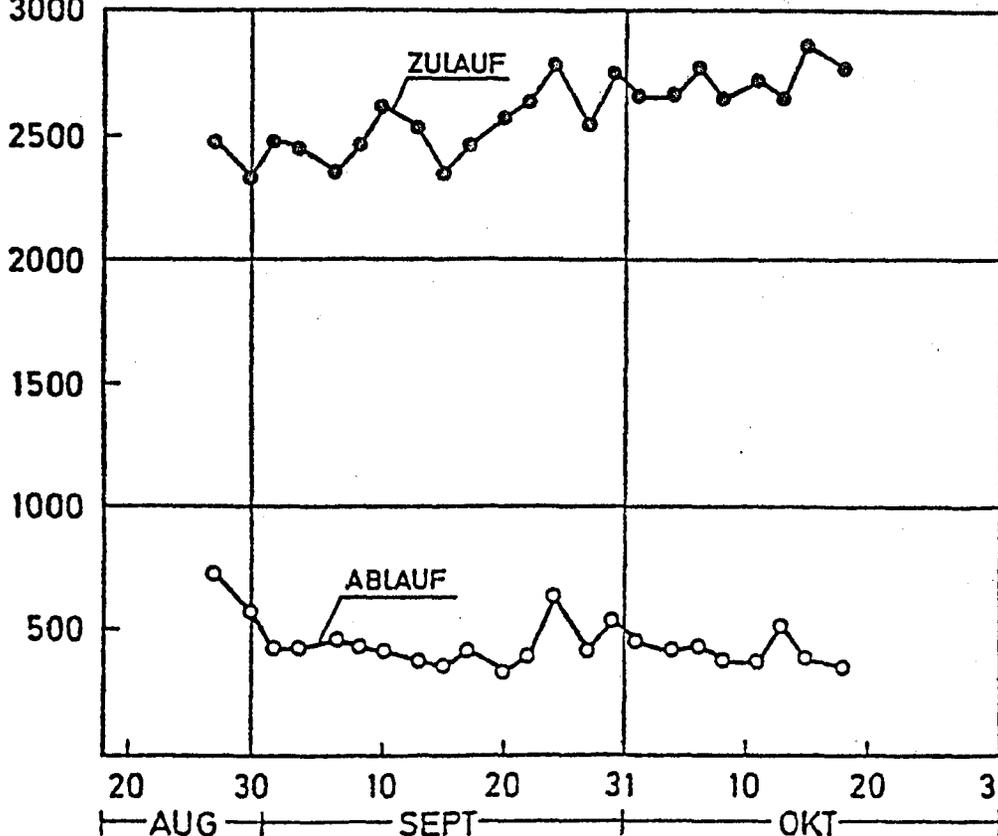


Abb. 18

OV
[mg/L·h]
350

MISCHPROBE OHNE PHARMA-ANLAGE 2

$B_{R,COD} = 5,17 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$

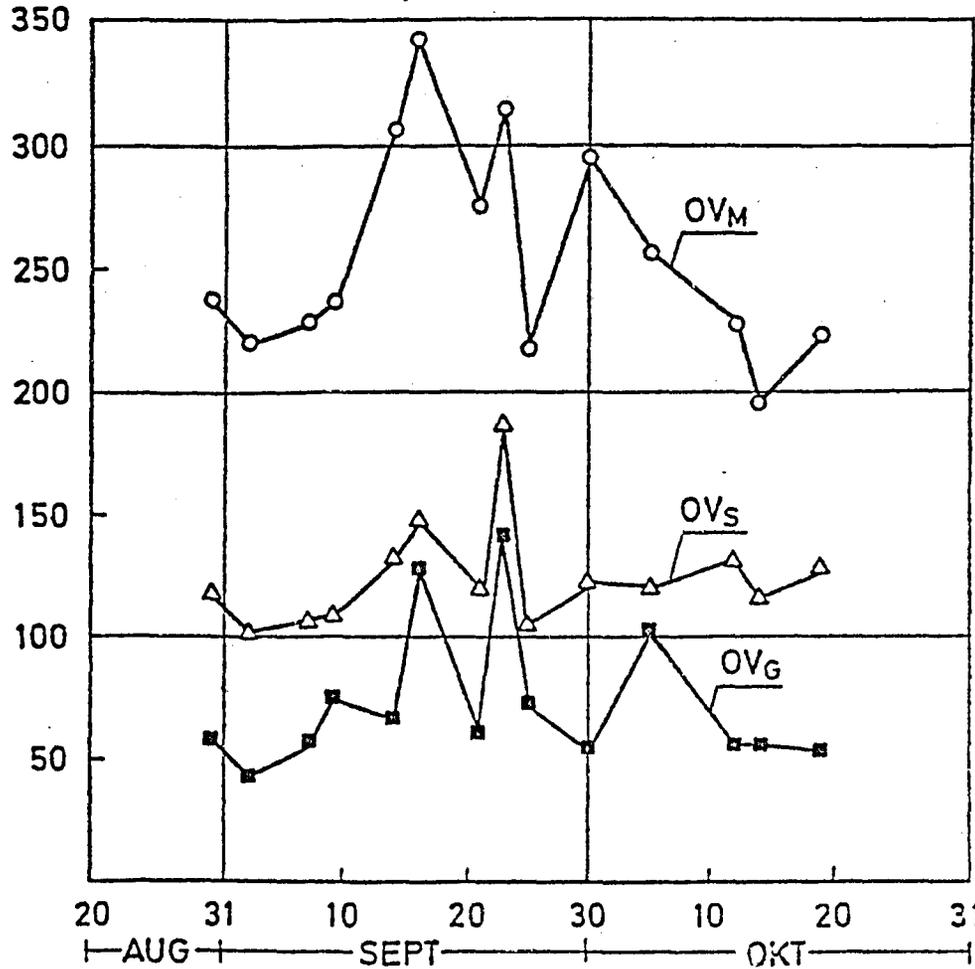


Abb. 19

$$\underline{B_{R,COD} = 7,7 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 20.10.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf etwa $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und am 27.10.1976 auf $8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Durch diese Maßnahme sank die COD-Abnahme. Im Zeitraum 27.10.1976 - 17.12.1976 betrug sie bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $7,7 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,65 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ $68,7 \%$.

Die Schlammeigenschaften waren weiterhin ausgezeichnet. So betrug der Schlammindex im Mittel 58 ml/g bei einer Trockensubstanz von $11,88 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 690 ml/l .

Bei einer COD-Raumbelastung von $5,29 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ wurden $3,07 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 58% veratmet und $2,02 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 42% fielen als Überschussschlamm an. Dies entspricht einem Überschussschlammanfall von $2,17 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Eine BSB_5 -Bestimmung im Ablauf ergab am 6.12.1976 einen Wert von 238 mg/l .

Die Einzelwerte sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Abb. 20 zeigt den Verlauf der COD-Konzentrationen im Zu- und Ablauf, Abb. 21 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den Versuchszeitraum.

Tabelle 10

Abwasser Mischprobe - Anlage 2

Zeitraum 27.10. - 17.12.1976
(nach Einarbeitung)

			n	M	s	
1	Raumbeschickung	q_R BB	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	14	11,88	$\pm 2,85$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	7	18,6	$\pm 1,4$
5	Zulauf-COD		mg/l	22	3848	± 334
6	Ablauf-COD		mg/l	22	1203	± 281
7	COD-Abnahme		%	-	68,7	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	7,70	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg \cdot d$	-	0,65	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	5,29	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg \cdot d$	-	0,45	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	7	2,056	$\pm 0,534$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	7	3,634	$\pm 0,797$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	7	7,040	$\pm 2,390$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,173	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,306	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,593	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	2,02	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	20	690	± 181
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	58	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,020	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,231	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	50 (5,6)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,4-7,5	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,3-8,9	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	87,5-100	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	17,5-20	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

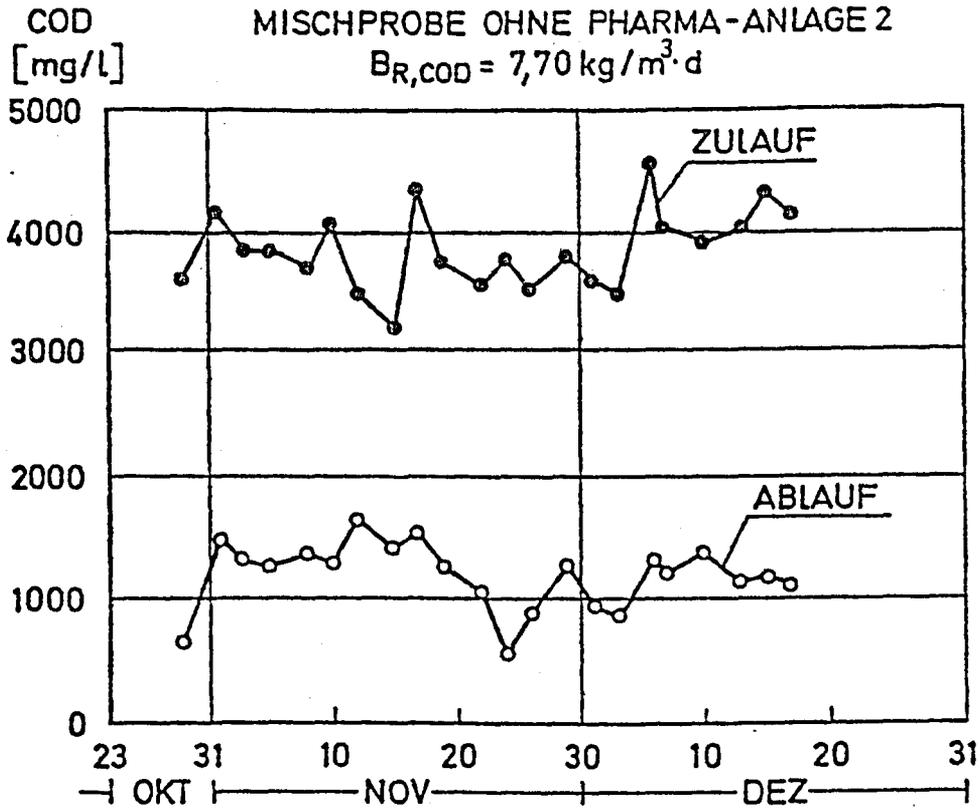


Abb. 20

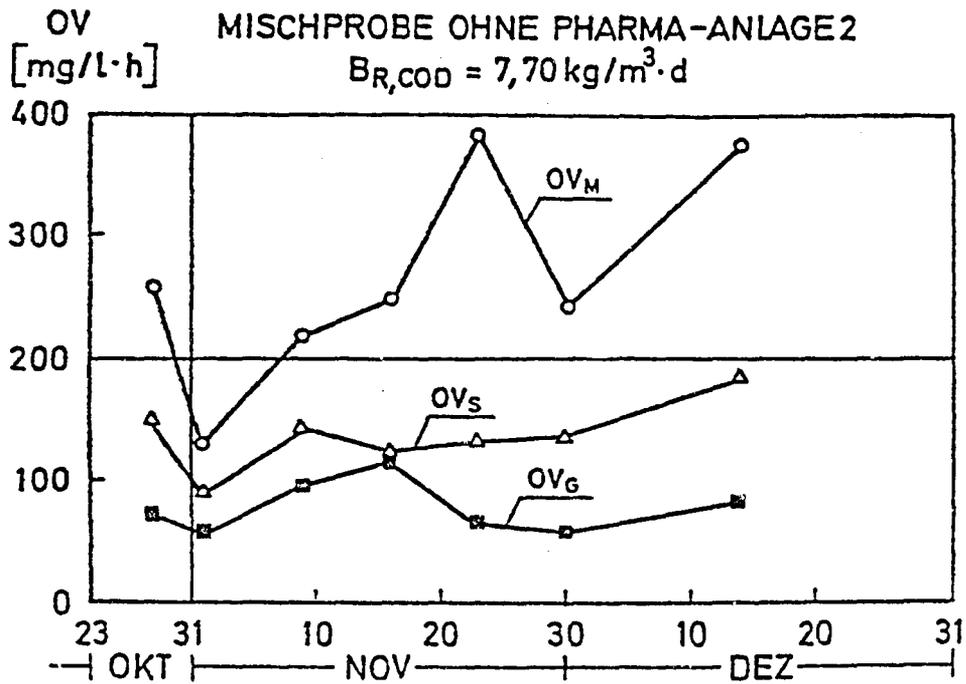


Abb. 21

5.3 Versuchsergebnisse, Mischprobe mit Abwässern der pharmazeutischen Produktion

5.31 Versuchsanlage 3

$$\underline{B_{R,COD} = 2,2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Die Versuchsanlage wurde am 8.9.1976 mit Überschußschlamm aus anderen Versuchsanlagen in Betrieb genommen. Daher stellte sich sofort eine über 80 %-ige COD-Abnahme ein.

Im Zeitraum 8.9. - 16.11.1976 betrug die COD-Raumbelastung im Mittel $2,19 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, die COD-Schlammbelastung $0,39 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ und die COD-Abnahme 83,6 %.

Die Schlammeigenschaften waren sehr gut. Bei einer mittleren Trockensubstanz von $5,61 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 449 ml/l ergab sich ein Schlammindex von $80,1 \text{ ml/g}$.

Die COD-Bilanz zeigt, daß vom abgebauten COD - $1,83 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ - $1,22 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 67 % veratmet wurden und $0,61 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 33 % als Überschußschlamm anfielen. Wie die in Tabelle 11 zusammengestellten Werte zeigen, ergab sich bei dieser Versuchsanlage ein Umrechnungsfaktor für die Überschußschlammbestimmung von $0,86 \text{ g/g}$. Der Überschußschlammanfall betrug demnach $0,76 \text{ kg TS}_R/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

In Tabelle 12 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 23 zeigt den Verlauf der COD-Konzentrationen im Zu- und Ablauf, Abb. 24 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung, Abb. 22 den Verlauf der Trockensubstanz über den Versuchszeitraum.

Tabelle 11

Umrechnungsfaktor für die Überschussschlammbestimmung
Mischprobe und Pharma, Anlage 3

Datum	TS _R g/l	COD g/l
6.10.	6,35	6,73
13.10.	6,05	5,83
27.10.	5,71	4,45
3.11.	9,17	6,79
10.11.	9,16	7,48
17.11.	13,55	8,77
Mittelwert	7,29	6,26

$$\frac{\text{COD}}{\text{TS}_R} = \frac{6,26}{7,29} = 0,86 \text{ g/g}$$

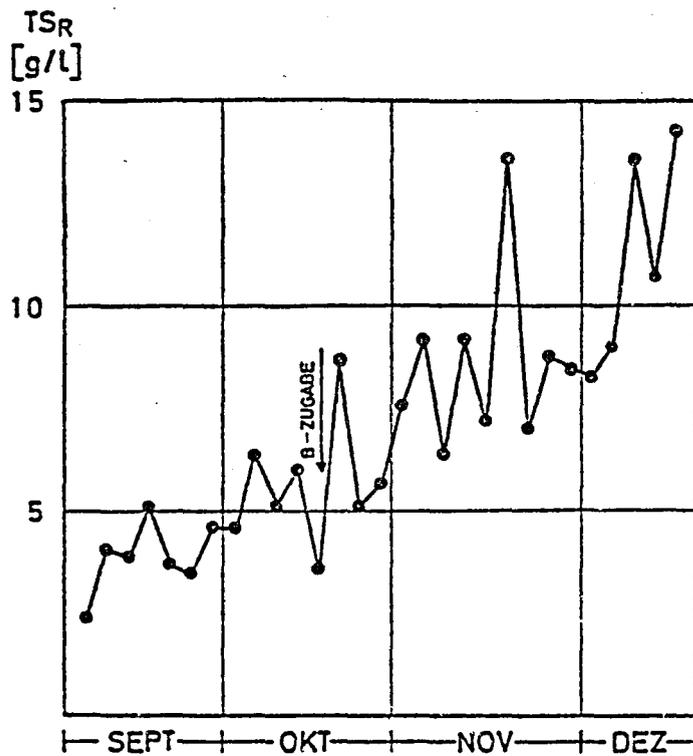


Abb. 22

Tabelle 12

Abwasser Mischprobe - Anlage 3

Zeitraum 8.9. - 16.11.1976
(nach Einarbeitung)

			n	M	s	
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	20	5,61	$\pm 1,96$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	11	19,6	$\pm 1,0$
5	Zulauf-COD		mg/l	30	1096	± 70
6	Ablauf-COD		mg/l	30	180	± 56
7	COD-Abnahme		%	-	83,6	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	2,19	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg.d$	-	0,39	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	1,83	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg.d$	-	0,35	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	13	0,795	$\pm 0,188$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	13	1,223	$\pm 0,141$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	13	3,177	$\pm 0,699$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,142	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,218	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,566	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R MeBtemp.		$kg/m^3.d$	-	0,61	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	30	449	± 135
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	80,1	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,025	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,138	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	40	(7,7)
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,5-8,1	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,8-9,0	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	25	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	5	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

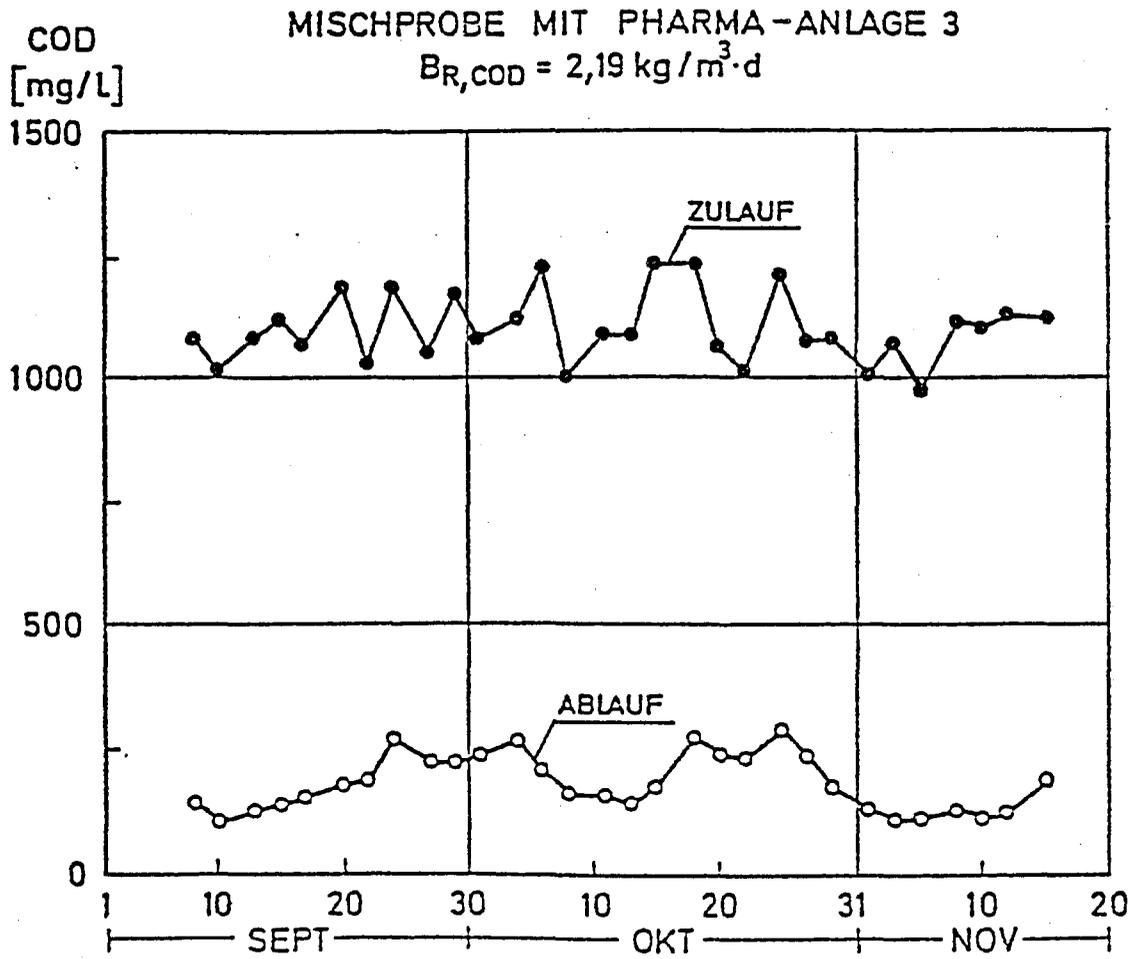


Abb. 23

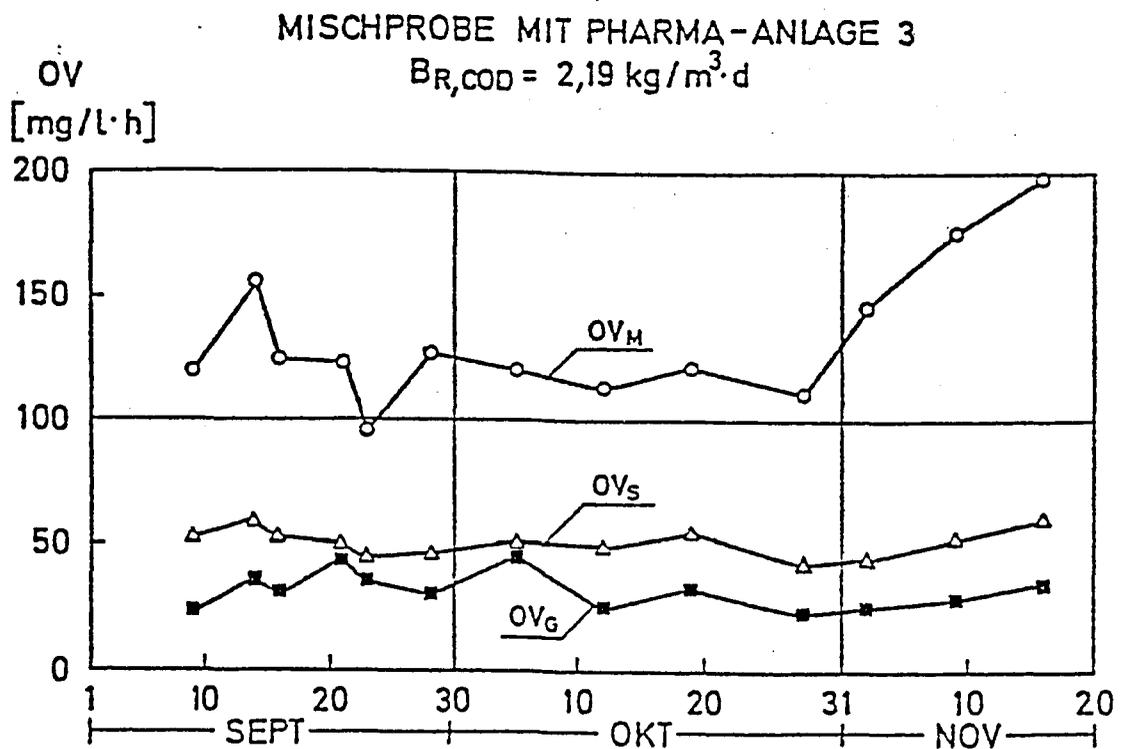


Abb. 24

$$\underline{B_{R,COD} = 6,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 16.11.1976 wurde die COD-Raumbelastung dieser Anlage auf $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und am 26.11.1976 auf etwa $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Im Zeitraum vom 26.11.1976 - 17.12.1976 stellte sich daraufhin bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $6,52 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,61 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ eine 82,5 %-ige COD-Abnahme ein.

Auch bei der hohen Raumbelastung waren die Schlammeigenschaften sehr gut. Die Trockensubstanz betrug $10,72 \text{ g/l}$, das Schlammvolumen 843 ml/l und der Schlammindex $78,6 \text{ ml/g}$.

Die COD-Raumabbauleistung ergab sich mit $5,38 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Davon wurden $3,11 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 58 % veratmet und $2,27 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 42 % fielen als Überschussschlamm an. Umgerechnet in Trockensubstanz ergibt sich ein Wert von $2,84 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Die Einzelwerte sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Abb. 25 zeigt den Verlauf der COD-Konzentrationen im Zu- und Ablauf.

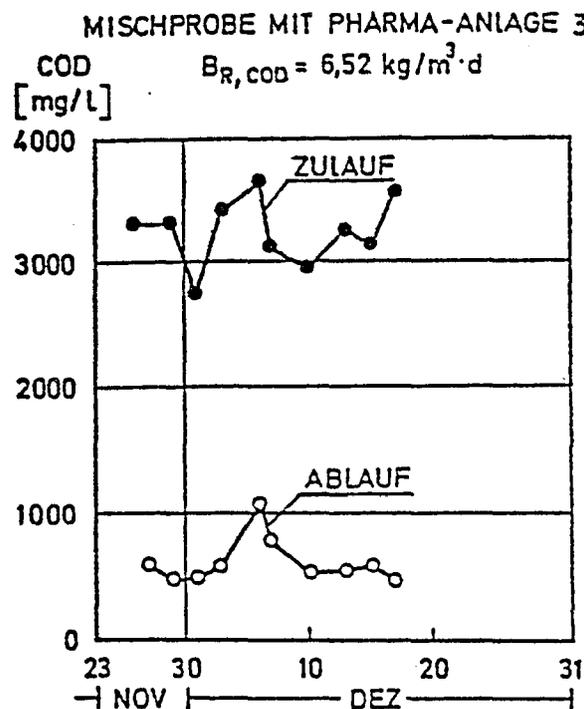


Abb. 25

Tabelle 13

Abwasser Mischprobe + Pharma,
Anlage 3Zeitraum 26.11.-17.12.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	q_R BB	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	6	10,72	\pm 2,62
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	2	17,0	\pm 1,4
5	Zulauf-COD		mg/l	10	3259	\pm 266
6	Ablauf-COD		mg/l	10	572	\pm 125
7	COD-Abnahme		%	-	82,5	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	6,25	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg.d$	-	0,61	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	5,38	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg.d$	-	0,51	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	2	2,292	\pm 0,523
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	2	3,836	\pm 0,784
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	2	8,027	\pm 2,070
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,214	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,358	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,749	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R MeBtemp.		$kg/m^3.d$	-	2,27	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	10	843	\pm 45
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	78,6	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,055	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,591	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	18,2 (4,0)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,2-7,4	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,3-8,7	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	75	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	15	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

5.32 Versuchsanlage 4

$$\underline{B_{R,COD} = 4,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Auch diese Versuchsanlage wurde am 8.9.1976 mit Überschußschlamm von anderen Versuchsanlagen in Betrieb genommen. Sie wurde mit einer COD-Raumbelastung von $4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ eingearbeitet. Trotz dieser hohen Belastung stellte sich sofort eine 77 %-ige COD-Abnahme ein.

Im Zeitraum vom 8.11. - 16.11.1976 betrug die COD-Raumbelastung im Mittel $4,14 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, die COD-Schlammbelastung $0,26 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ und die COD-Abnahme 82,1 %. Stichprobenartig durchgeführte BSB₅-Bestimmungen vom Ablauf ergaben Werte zwischen 15 und 25 mg/l.

Die Schlammeigenschaften waren anfangs schlecht. Nach wiederholter Zugabe von Bentonit und Eisensalzen besserten sie sich relativ rasch. Über den gesamten Versuchszeitraum ergab sich bei einer mittleren Trockensubstanz von 16 g/l und einem Schlammvolumen von 607 ml/l ein Schlammindex von 38,1 g/l.

Die COD-Raumabbauleistung betrug $3,40 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Davon wurden $2,33 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 69 % veratmet und $1,07 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 31 % fielen als Überschußschlamm an. Wie Tabelle 14 zeigt, betrug das Verhältnis $\text{COD} : \text{TS}_R = 0,59 \text{ g/g}$. Dieses niedrige Verhältnis ist auf den hohen anorganischen Anteil, der durch die Zugabe von Bentonit und Eisensalzen bedingt ist, zurückzuführen. $1,07 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ entsprechen demnach $1,81 \text{ kg TS}_R/\text{m}^3 \cdot \text{d}$.

Die Einzelwerte sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Abb. 27 zeigt den Verlauf der COD-Konzentration im Zu- und Ablauf, Abb. 28 den Verlauf der Grund-, Substrat- und Maximalatmung, Abb. 26 den Verlauf der Trockensubstanz über den Versuchszeitraum.

Tabelle 14

Umrechnungsfaktor für die Überschussschlammbestimmung
Mischprobe + Pharma, Anlage 4

Datum	TS _R g/l	COD g/l
6.10.	10,04	6,99
13.10.	13,20	9,19
27.10.	15,92	10,25
3.11.	25,38	12,49
10.11.	26,90	12,87
17.11.	18,03	12,93
Mittelwert	18,25	10,79

$$\frac{\text{COD}}{\text{TS}_R} = \frac{10,79}{18,25} = 0,59 \text{ g/g}$$

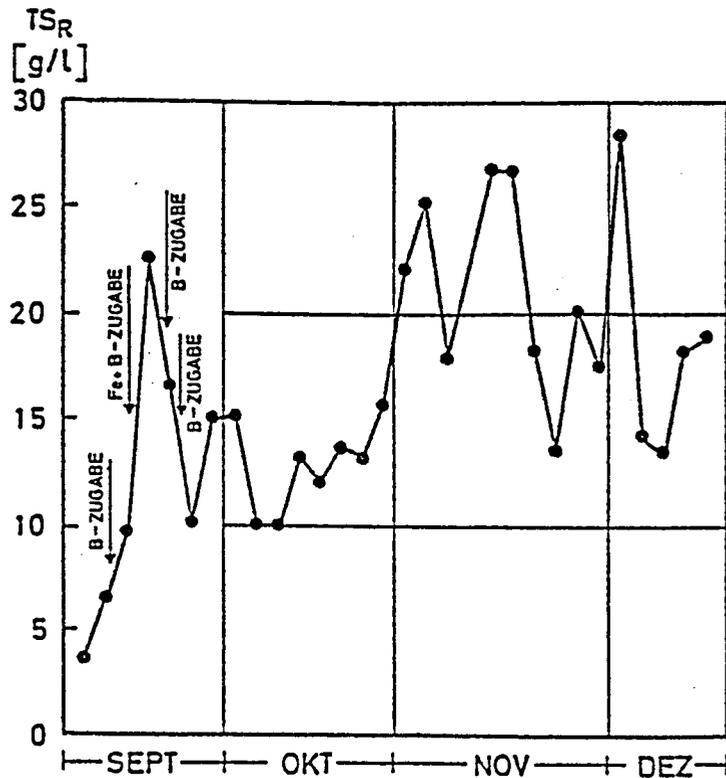
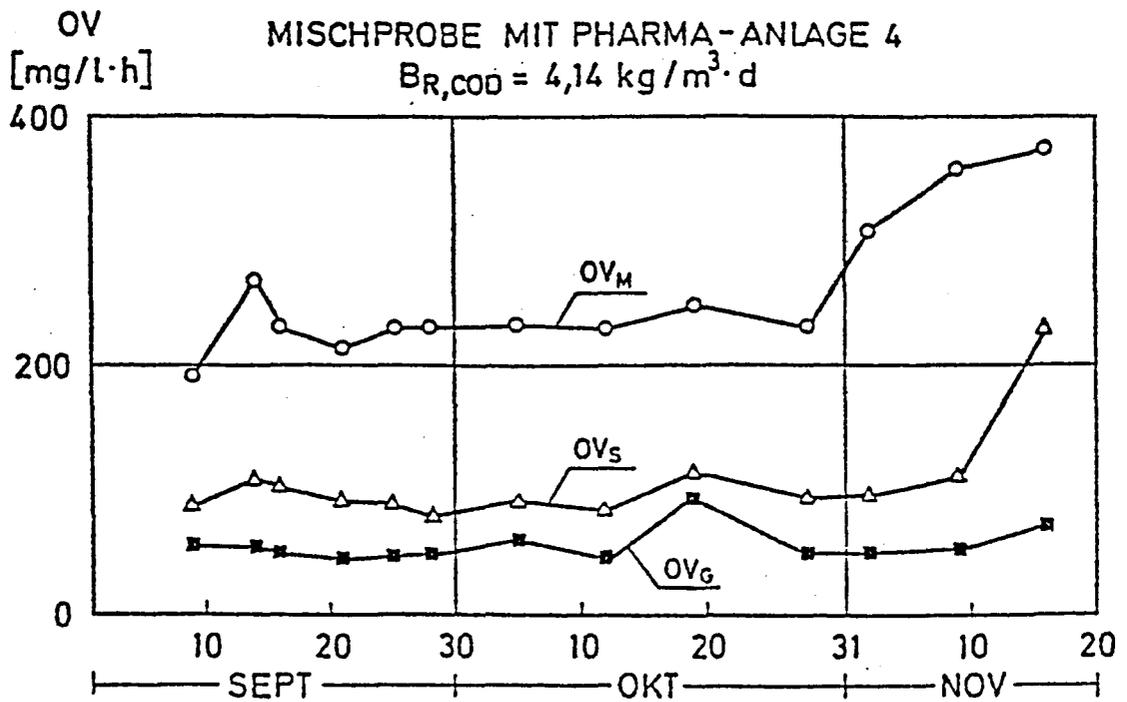
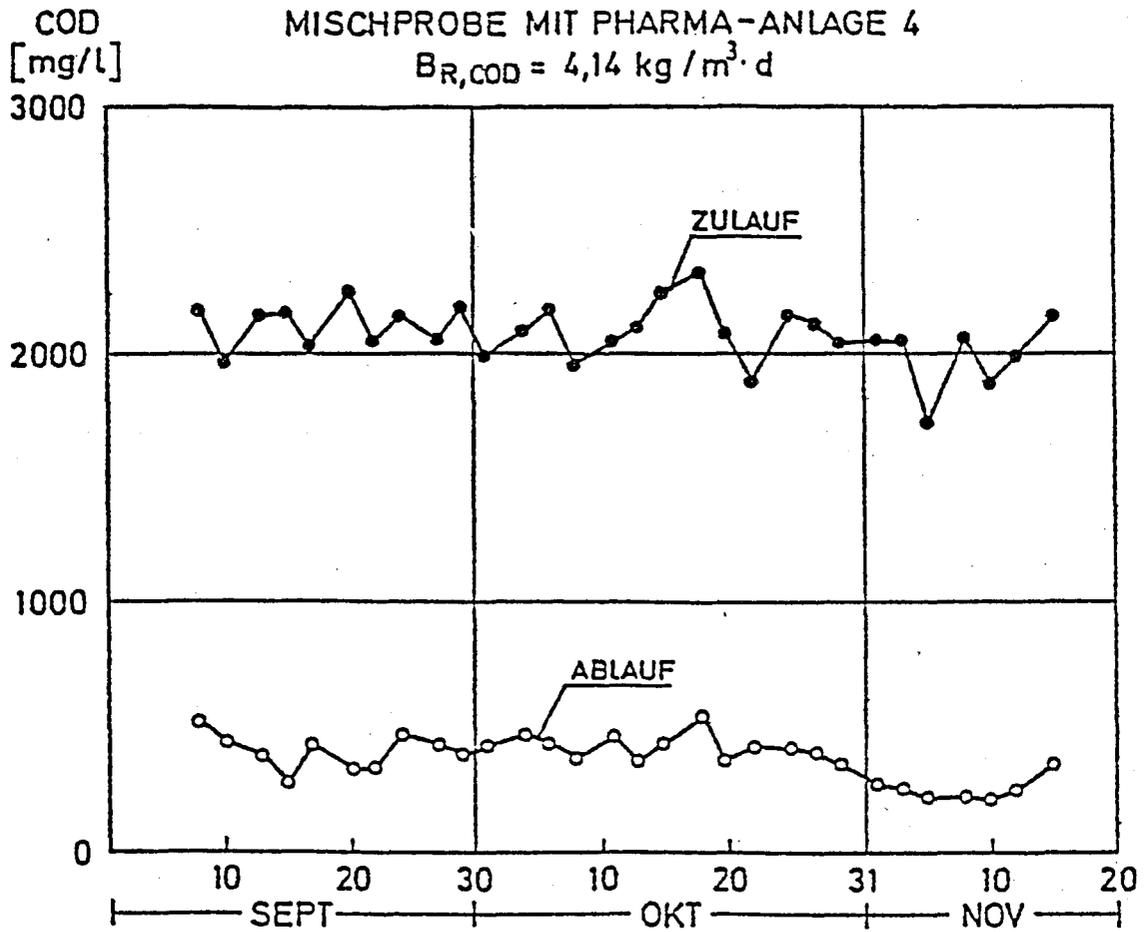


Abb. 26

Tabelle 15

Abwasser Mischprobe + Pharma
Anlage 4Zeitraum 8.9.-16.11.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	q_R BB	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	27	16,0	\pm 6,27
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	11	19,6	\pm 0,9
5	Zulauf-COD		mg/l	30	2072	\pm 122
6	Ablauf-COD		mg/l	30	370	\pm 93
7	COD-Abnahme		%	-	82,1	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	4,14	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	kg/kg.d	-	0,26	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	3,40	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	kg/kg.d	-	0,21	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	13	1,347	\pm 0,442
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	13	2,332	\pm 0,517
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	13	5,991	\pm 1,524
15	OV_G^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,084	-
16	OV_S^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,146	-
17	OV_M^{20}/TS_R		kg/kg.d	-	0,374	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	1,07	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	30	607	\pm 111
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	38,1	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,029	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,467	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	34,5	(9,1) -
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,4-7,6	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,8-8,7	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	50	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	10	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-



$$\underline{B_{R,COD} = 8,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 17.11.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und am 26.11. auf etwa $8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Diese Maßnahme drückte sich in einer verminderten COD-Abnahme aus. Sie betrug im Zeitraum vom 26.11. - 17.12.1976 bei einer mittleren COD-Raumbelastung von $8,09 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,44 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ $77,1 \%$. Im Ablauf wurde ein BSB_5 von 341 mg/l gemessen (6.12.1976).

Die Schlammeigenschaften waren sehr gut. Bei einer Trockensubstanz von $18,46 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 810 ml/l errechnet sich ein mittlerer Schlammindex von $43,9 \text{ ml/g}$.

Die COD-Raumabbauleistung betrug $6,24 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, $3,98 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 64% wurden veratmet, $2,26 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 36% fielen als Überschussschlamm an. Umgerechnet auf Trockensubstanz ergibt dies einen Wert von $3,83 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

In Tabelle 16 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 29 zeigt den Verlauf der COD-Konzentrationen im Zu- und Ablauf über den Versuchszeitraum.

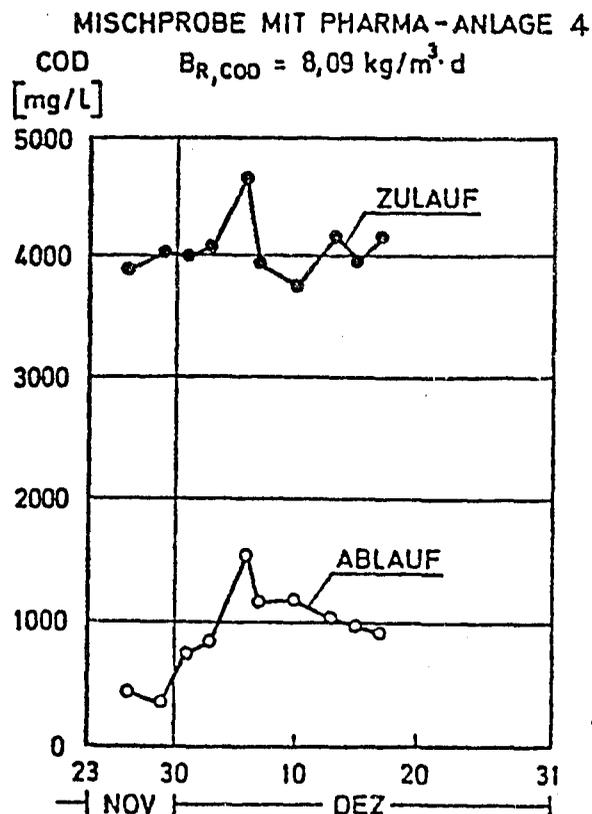


Abb. 29

Tabelle 16

Abwasser Mischprobe + Pharma
Anlage 4Zeitraum 26.11.-17.12.1976
(nach Einarbeitung)

			n	M	s	
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3.d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	6	18,46	$\pm 5,33$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	2	17,0	$\pm 1,4$
5	Zulauf-COD		mg/l	10	4045	± 231
6	Ablauf-COD		mg/l	10	926	± 361
7	COD-Abnahme		%	-	77,1	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3.d$	-	8,09	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg.d$	-	0,44	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3.d$	-	6,24	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg.d$	-	0,34	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3.d$	2	2,225	$\pm 0,667$
13	Substratatumung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3.d$	2	4,901	$\pm 1,098$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3.d$	2	8,008	$\pm 1,087$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,121	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,265	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg.d$	-	0,433	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3.d$	-	2,26	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	10	810	± 58
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	43,9	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3.d$	-	0,040	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3.d$	-	0,738	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	25 (4,8)	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,6-8,5	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	8,3-8,7	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	100	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	20	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

5.4 Diskussion der Ergebnisse

5.41 Reinigungsergebnis in Abhängigkeit von der Belastung

In Tabelle 17 sind die wichtigsten Ergebnisse der Abbauversuche mit der Mischprobe (mit und ohne Pharma) zusammengestellt.

Trägt man die prozentuelle COD-Entfernung $1-\eta_{\text{COD}}$ in Abhängigkeit von der COD-Raumbelastung $B_{\text{R,COD}}$ auf, dann erhält man den in Abb. 30 dargestellten Zusammenhang. Diese Beziehung zeigt, daß bis zu einer COD-Raumbelastung von $2,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ die COD-Abnahme mit Sicherheit über 85 % ($1-\eta = 15 \%$) und bis zu einer COD-Raumbelastung von $4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ über 80 % lag.

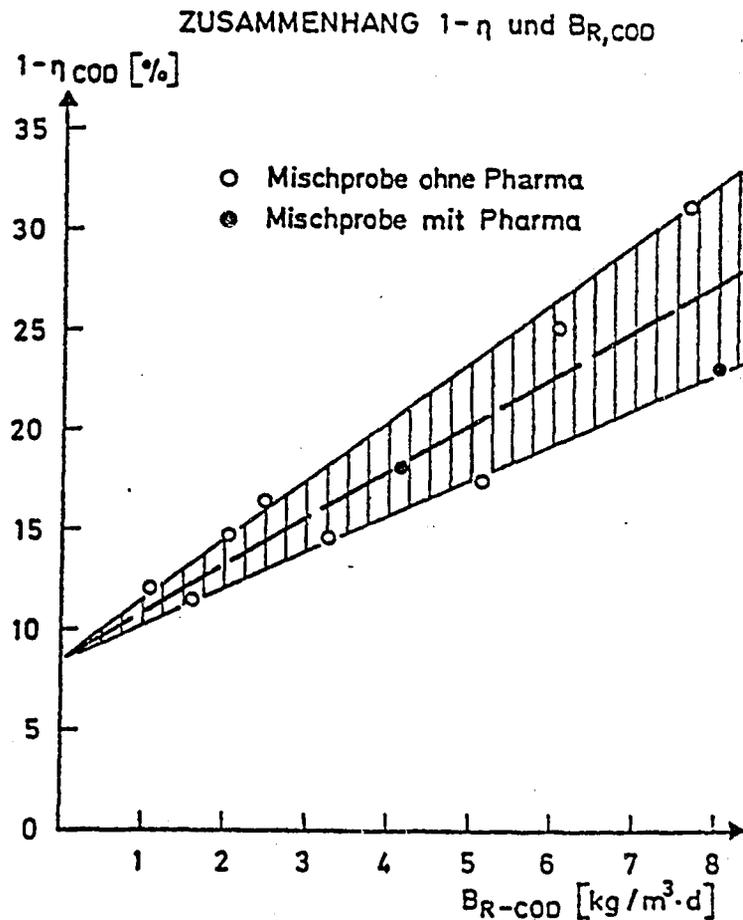


Abb. 30

Tabelle 17

Untersuchungs- zeitraum	$B_{R,COD}$ kg/m ³ ·d	η %	1- η %	$OV_{R,MAX}^{MESSTEMP}$ kg/m ³ ·d	TSR kg/m ³	αTS_R kg/m ³	B_{Ts} kg/kg·d	B_{Ts}^a kg/kg·d	$OV_{R,MAX}^{MESSTEMP}$ η·BR·COD	$\ddot{U}SR^a$ kg/m ³ ·d	$\frac{\ddot{U}SR^a}{TS_R}$ 1/d	$\eta \cdot B_{Ts}^a$ kg/kg·d	t_s d	$\eta \cdot B_{R,COD}$ kg/m ³ ·d	$OV_{R,MAX}^{MESSTEMP}$ η BR, COD	$OV_{R,MAX}^{MESSTEMP}$ TSR (1/d)
Mischprobe ohne Pharma:																
30. 4.-10. 6.	1,15	88,0	12,0	1,31	2,75	1,42	0,42	0,81	0,59	0,29	0,20	0,71	5,0	1,01	1,30	0,42
10. 6.- 2. 7.	1,58	88,6	11,4	2,42	3,18	1,66	0,50	0,95	0,63	0,37	0,22	0,84	4,5	1,40	1,73	0,53
5. 7.-28. 7.	2,02	85,4	14,6	3,66	7,40	3,86	0,27	0,52	0,75	0,31	0,08	0,44	12,5	1,73	2,12	0,34
30. 7.-25. 8.	2,44	83,6	16,4	4,55	5,70	2,97	0,43	0,82	0,68	0,46	0,15	0,69	6,7	2,04	2,23	0,47
27. 8.-19.10.	3,25	85,6	14,4	4,88	11,62	6,06	0,28	0,54	0,73	0,53	0,09	0,46	11,1	2,78	1,76	0,33
7. 7.-25. 8.	3,90	62,8	37,2	3,21	6,13	4,01	0,64	0,97	0,71	0,49	0,12	0,61	8,3	2,45	1,31	0,43 *)
26. 8.-19.10.	5,17	82,7	17,3	5,56	8,48	5,55	0,61	0,93	0,80	0,60	0,11	0,77	9,1	4,28	1,30	0,62
22.10.-17.12.	6,08	74,9	25,1	5,40	9,08	4,73	0,67	1,28	0,65	1,11	0,23	0,96	4,3	4,55	1,19	0,63
27.10.-17.12.	7,70	68,7	31,3	6,34	11,88	7,78	0,65	0,99	0,62	1,42	0,18	0,68	5,6	5,29	1,20	0,42
Mischprobe mit Pharma:																
8. 9. 16.11.	2,19	83,6	16,4	3,18	5,61	3,40	0,39	0,64	0,60	0,43	0,13	0,54	7,7	1,83	1,74	0,32
8. 9.-16.11.	4,14	82,1	17,9	5,99	16,00	6,65	0,26	0,62	0,69	0,75	0,11	0,51	9,1	3,40	1,76	0,35
26.11.-17.12.	6,25	82,5	17,5	6,52	10,72	6,49	0,61	0,96	0,42	1,60	0,25	0,79	4,0	5,38	1,21	0,35
26.11.-17.12.	8,09	77,1	22,9	6,50	18,46	7,67	0,44	1,05	0,64	1,59	0,21	0,81	4,8	6,24	1,04	0,52

*) = zu geringe Sauerstoffzufuhr

Dieses ausgezeichnete Reinigungsergebnis war jedoch nur durch die hohen Gehalte an Trockensubstanz möglich. So betrug der Gehalt an Trockensubstanz bei der COD-Raumbelastung von $8,0 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ mehr als 16 g/l , die Schlammbelastung lag daher unter $0,2 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$. Diese hohen Gehalte an Trockensubstanz wurden durch die häufige Zugabe von Bentonit und (oder) Eisensalzen erreicht. Bei Großanlagen kann mit diesen hohen Schlammgehalten nicht gerechnet werden. Zudem würde die ständige Zugabe von Bentonit und Eisensalzen zusätzliche Betriebskosten verursachen.

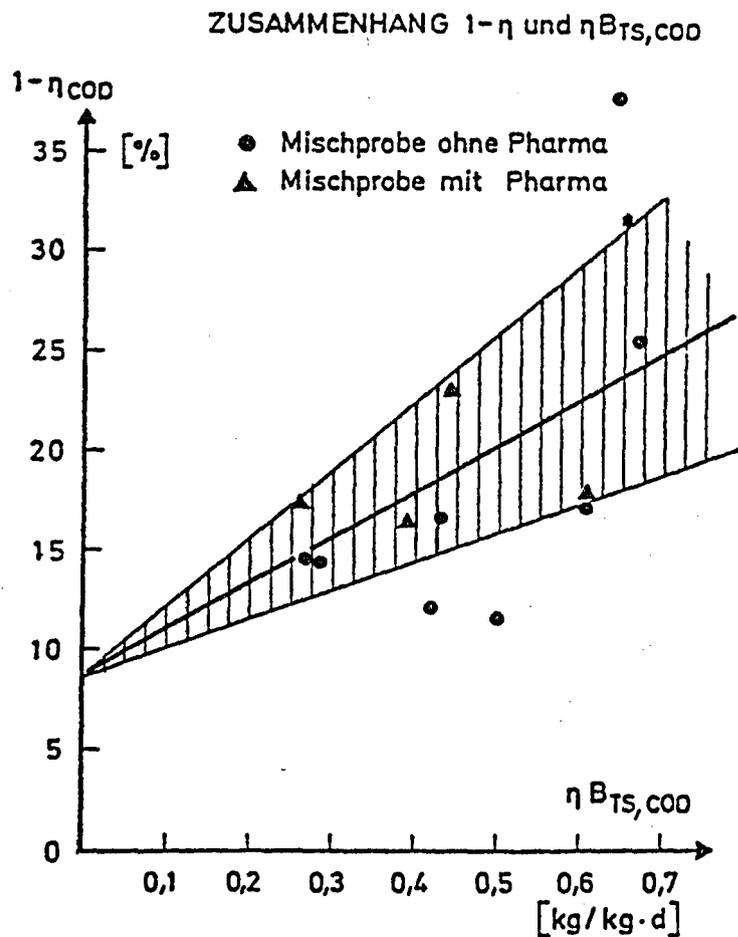


Abb. 31

Bezieht man das Reinigungsergebnis $(1-\eta)$ auf die Schlammabbauleistung $\eta \cdot B_{TS,COD}$, so erhält man den in Abb. 31 dargestellten Zusammenhang. Obwohl die Ergebnisse stark streuen, wird doch ersichtlich, daß die COD-Abnahme bis zu einer Schlammabbauleistung von $0,2 \text{ kg/kg.d}$ über 85% und bis $0,35 \text{ kg/kg.d}$ über 80% lag.

Einen etwas besseren Zusammenhang erhält man, wenn man die Schlammbelastung nicht auf die Trockensubstanz TS_R , sondern auf die aktive Trockensubstanz TS_R^a bezieht. Diese gibt jenen Teil der Trockensubstanz an, der direkt am biologischen Abbau beteiligt ist. Die aktive Trockensubstanz würde aus der Beziehung

$$TS_R^a = \frac{\text{COD-Schlamm}}{1,42}$$

errechnet. Alle Größen, die sich auf TS_R^a beziehen, sind im folgenden mit dem Index a gekennzeichnet.

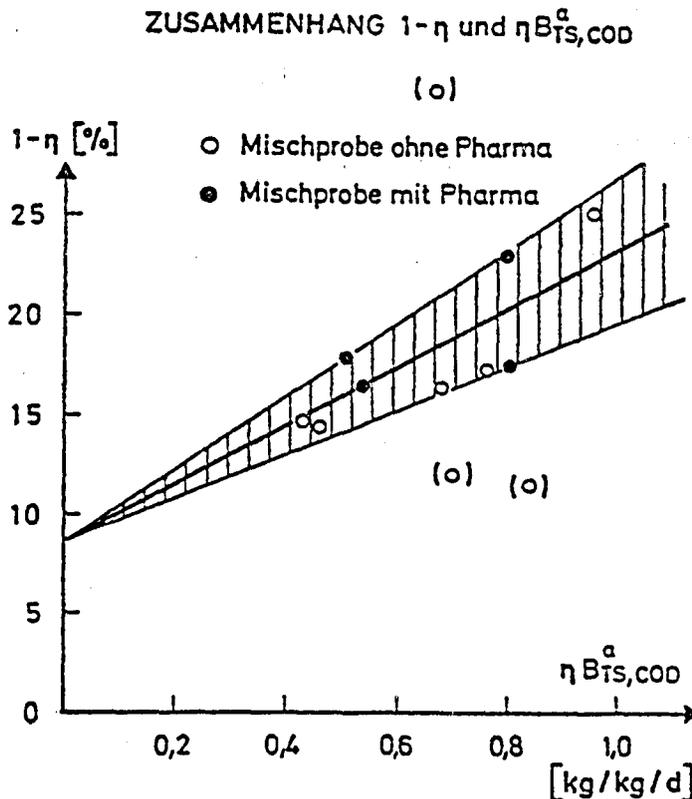


Abb. 32

Abbildung 32 zeigt den Zusammenhang $1-\eta$ und der Schlammabbauleistung $nB_{TS,COD}^a$ bezogen auf die aktive Trockensubstanz. Diese Abbildung zeigt, daß zur Erreichung einer 80 %-igen COD-Abnahme die Schlammabbauleistung nicht wesentlich größer als 0,4 kg/kg.d sein darf. Es muß hier auch darauf hingewiesen werden, daß bei den Versuchen mit konstanter Abwasserbeschickung gearbeitet wurde. In der Großanlage ist mit Sicherheit mit gewissen Stoßbelastungen zu rechnen. Man muß für diese eine Reserve einkalkulieren.

Der Kläranlage zur vollbiologischen Reinigung der Abwässer des untersuchten Betriebes auf dem Werksgelände kann man auf Grund obiger Ergebnisse eine COD-Raumbelastung von $1,5 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ zugrunde legen. Bei dieser Belastung kann man mit $5 \text{ g/l } TS_R$ rechnen. Die COD-Schlammbelastung errechnet sich dann mit $0,3 \text{ kg/kg.d}$.

Nimmt man an, daß $1 \text{ kg } TS_R$ 1 kg COD entspricht, dann errechnet sich TS_R^a mit $\frac{5}{1,42} = 3,52 \text{ g/l}$.

Die COD-Schlammbelastung $B_{TS,COD}^a$ ergibt sich daher mit $\frac{1,5}{2,82} = 0,43 \text{ kg/kg.d}$. Wie die in den vorherigen Abbildungen gezeigten Zusammenhänge zeigen, ist bei dieser Bemessung mit Sicherheit mit einer COD-Abnahme von mindestens 80 % zu rechnen.

5.42 Sauerstoffverbrauch

Der Sauerstoffverbrauch der Mikroorganismen einer Belebungsanlage ist abhängig von der Substratatmung ($d \cdot nB_{R,COD}$) und der endogenen Atmung ($e \cdot TS_R$).

Allgemein ausgedrückt:

$$OV_R = d \cdot nB_{R,COD} + e \cdot TS_R$$

Der Beiwert d gibt den Anteil des COD-Abbaues an, der direkt oxidiert und zur Energieversorgung beim Zellaufbau verwendet wird. Der Beiwert e entspricht dem Absolutwert der endogenen Atmung in kg Sauerstoff/kg Trockengewicht und Tag. Die endogene Atmung insgesamt, also das Produkt $e \cdot TS_R$, ist direkt abhängig von dem Trockengewicht des belebten Schlammes.

Formt man die Gleichung um, dann erhält man:

$$\frac{OV_R}{TS_R} = d \cdot \frac{\eta_{R,COD}^B}{TS_R} + e$$

Der Ausdruck $\frac{\eta_{R,COD}^B}{TS_R}$ ist die Schlammabbauleistung $\eta_{TS,COD}^B$.

Daher kann man auch schreiben:

$$\frac{OV_R}{TS_R} = d \cdot \eta_{TS,COD}^B + e$$

Bezieht man die Werte auf die TS_R^a , dann erhält man:

$$\frac{OV_R}{TS_R^a} = d \cdot \eta_{TS,COD}^a + e$$

Trägt man den Quotient $\frac{OV_R}{TS_R^a}$ gegen die Schlammabbauleistung auf, dann kann man die Beiwerte d und e graphisch ermitteln (Abb. 33).

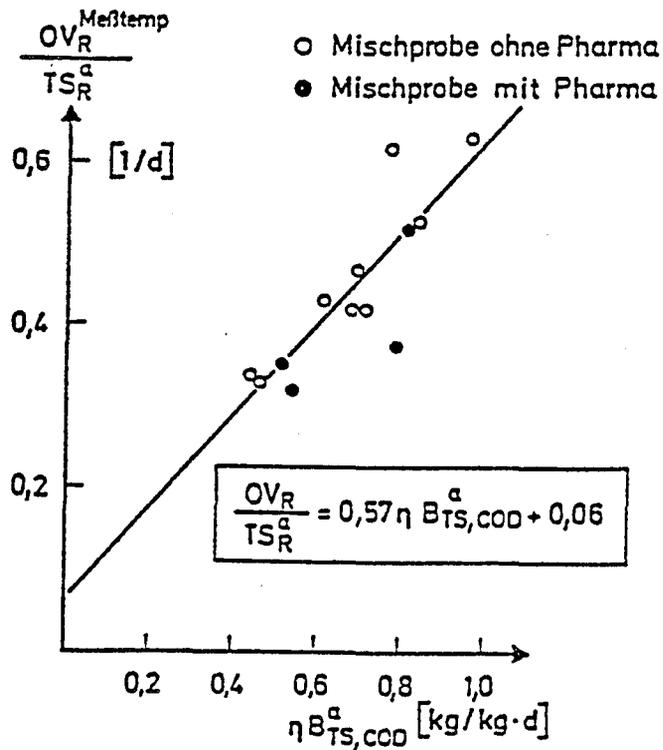
ZUSAMMENHANG $\frac{OV_R}{TS_R^a}$ und $\eta B_{TS,COD}^a$ 

Abb. 33

Für die Versuche bei dem untersuchten Betrieb ergibt sich demnach:

$$\frac{OV_R}{TS_R^a} = 0,57 \eta B_{TS,COD}^a + 0,06$$

In Abb. 34 ist der Zusammenhang zwischen der Substratatmung und der COD-Raumabbauleistung dargestellt. Je kg abgebauten COD werden demnach 0,72 kg Sauerstoff verbraucht.

Trägt man die Maximalatmung und die COD-Raumabbauleistung gegen die COD-Raumbelastung auf, so erhält man Abb. 35. Die Beziehung $OV_{R,MAX}$ zu $B_{R,COD}$ gibt Auskunft darüber, ob

ZUSAMMENHANG $OV_R - \eta B_{R,COD}$

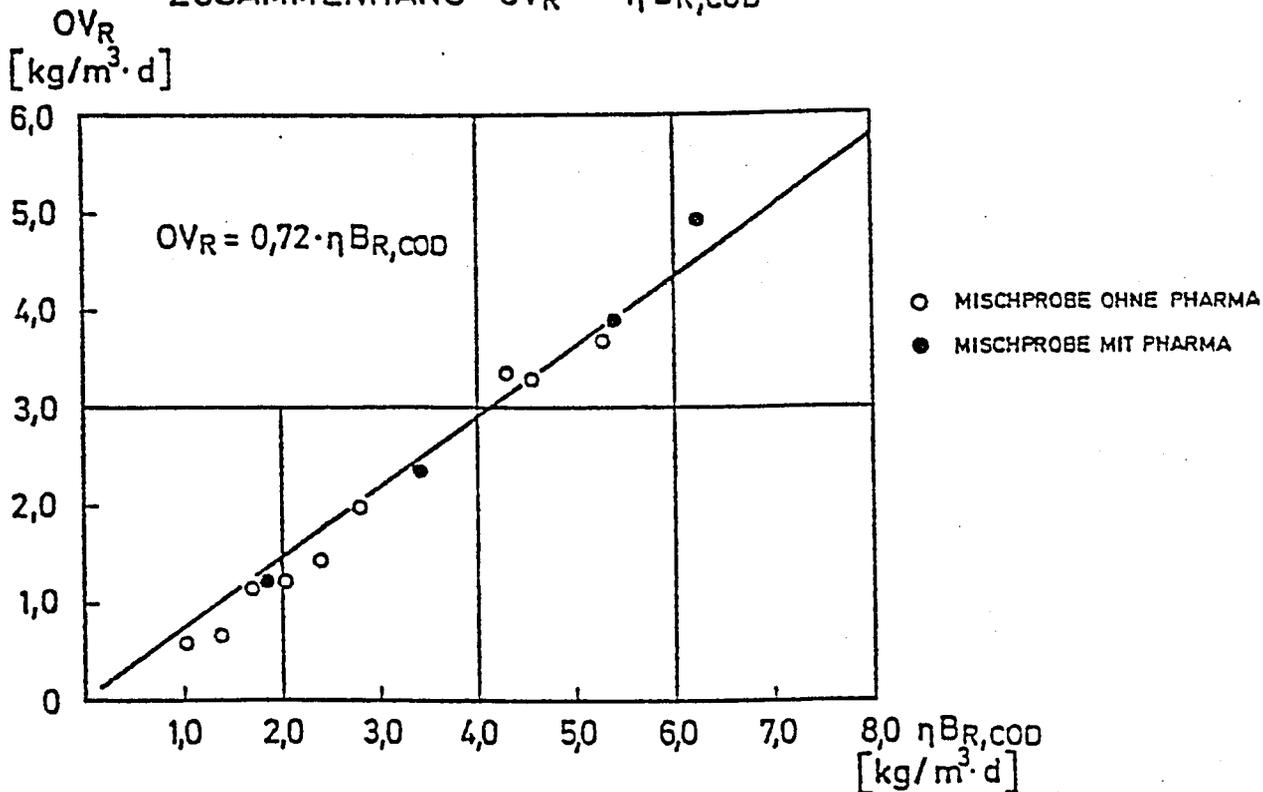


Abb. 34

BEZIEHUNG $OV_{R,max}$, $\eta B_{R,COD}$ und $B_{R,COD}$

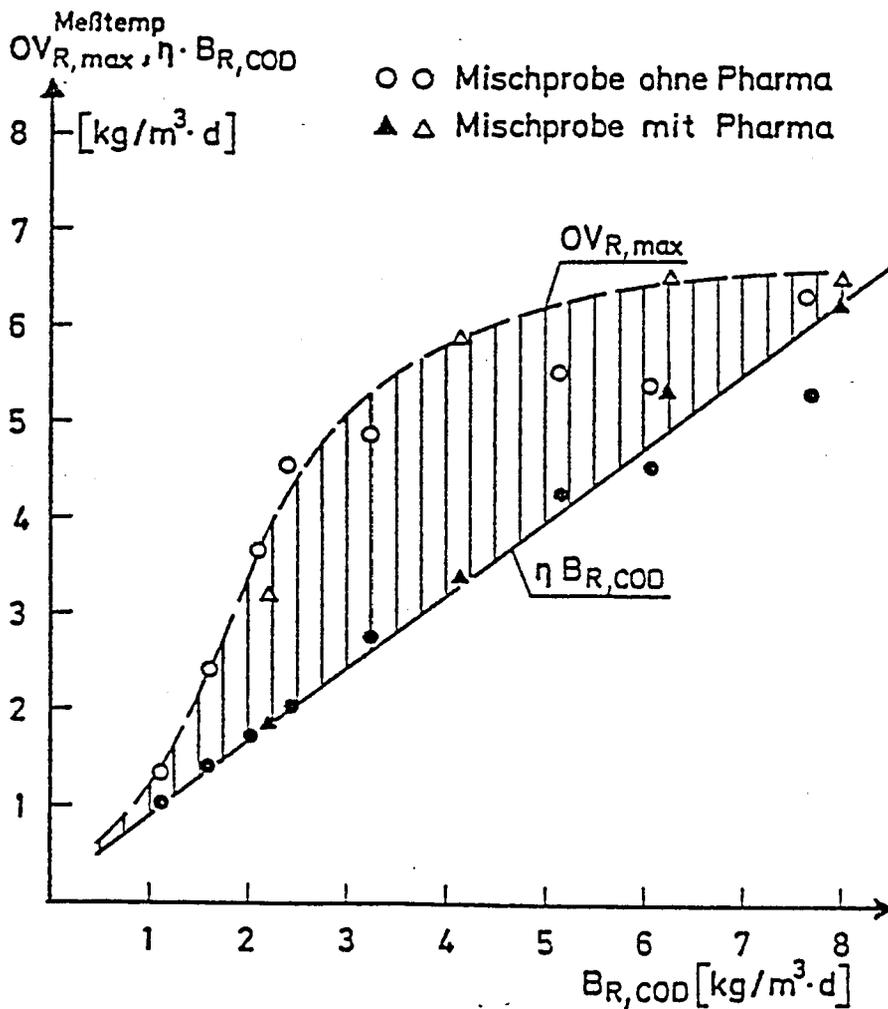


Abb. 35

die Mikroorganismen noch imstande sind, zusätzliche Stoßbelastungen zu verkraften. Je größer der Quotient $\frac{OV_{R,MAX}}{\eta_{B_{R,COD}}}$ ist, desto größer sind die Reserven. Je mehr sich dieser Quotient dem Wert 1 nähert, desto ausgelasteter ist die Anlage. Die Abbildung 35 zeigt, daß bis zu einer COD-Raumbelastung von $6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ noch ein deutlicher Unterschied zwischen $OV_{R,MAX}$ und $\eta_{B_{R,COD}}$ besteht. Für die hochbelastete, teilbiologische Reinigungsstufe auf dem Werksgelände, sollte man demnach nicht über diese Raumbelastung hinausgehen. Dies zeigt auch Abbildung 36, in der der Quotient $\frac{OV_{R,MAX}}{\eta_{B_{R,COD}}}$ gegen die COD-Raumbelastung $B_{R,COD}$ aufgetragen ist.

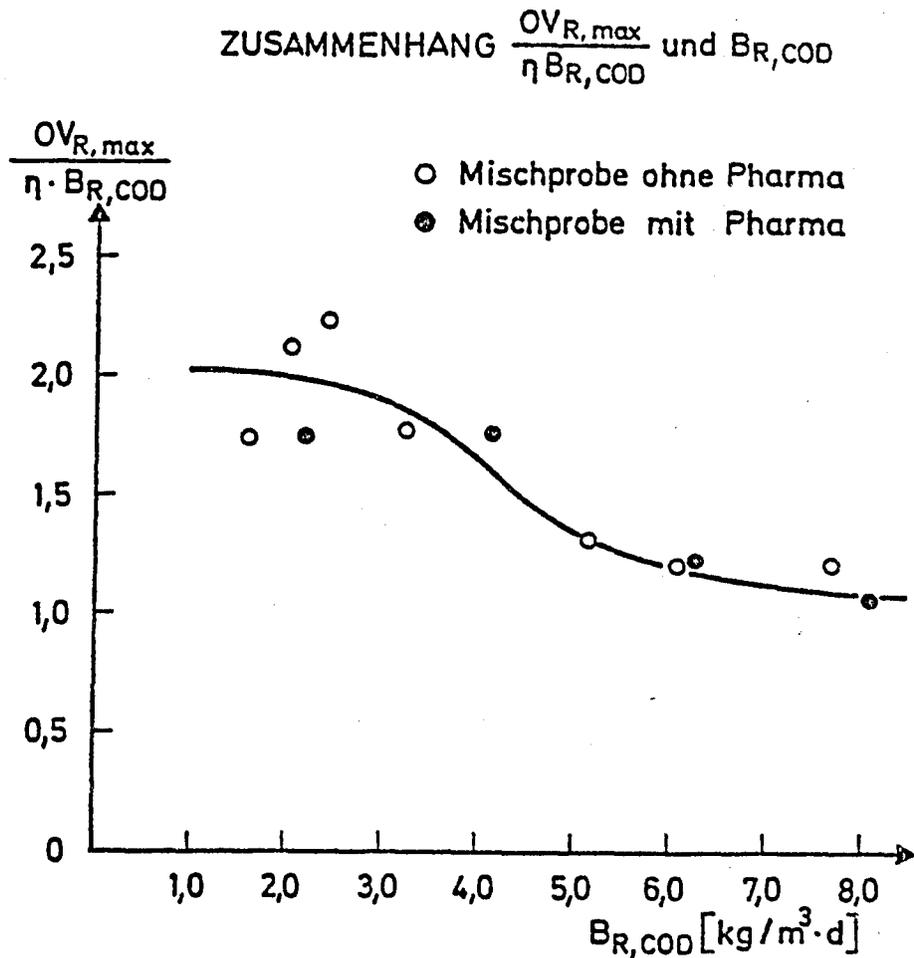


Abb. 36

5.43 Überschußschlammproduktion

Um im Belebungsbecken einen bestimmten Schlammgehalt einhalten zu können, muß der Schlammzuwachs als Überschußschlamm entfernt werden.

Werden unterschiedliche Sauerstoffgehalte und Abwassertemperaturen vernachlässigt, so ist die Überschußschlammproduktion von der Raumbelastung und dem Schlammgehalt abhängig. Es ist jedoch zweckmäßig, nur den abgebauten Teil der Raumbelastung, also die Raumabbauleistung $n \cdot B_R$ zu berücksichtigen. Somit wächst die Überschußschlammproduktion mit steigender Abbauleistung und nimmt mit steigendem Schlammgehalt ab. Wird die tägliche Überschußschlammproduktion auf die Raumeinheit des Belebungsbeckens bezogen, so ergibt sich:

$$\dot{U}S_R = a \cdot nB_{R,COD} - b \cdot TS_R$$

Der Beitrag $a \cdot nB_{R,COD}$ gibt an, wieviel Überschußschlamm durch die biochemischen Umbauprozesse während des Zellaufbaues gebildet wird. Der Beitrag $b \cdot TS_R$ erfaßt den Anteil der Selbstverzehrung (Autooxidation) des belebten Schlammes durch Zellabbau.

Umgeformt ergibt sich:

$$\frac{\dot{U}S_R}{TS_R} = a \cdot \frac{nB_{R,COD}}{TS_R} - b$$

oder

$$\frac{\dot{U}S_R}{TS_R} = a \cdot nB_{TS,COD} - b$$

und bezogen auf die aktive Trockensubstanz:

$$\frac{\ddot{U}S_R^a}{TS_R^a} = a \cdot \eta B_{TS,COD}^a - b$$

Trägt man $\frac{\ddot{U}S_R^a}{TS_R^a}$ gegen $\eta B_{TS,COD}^a$ auf, dann kann man die Indizes

a und b graphisch ermitteln (Abbildung 37).

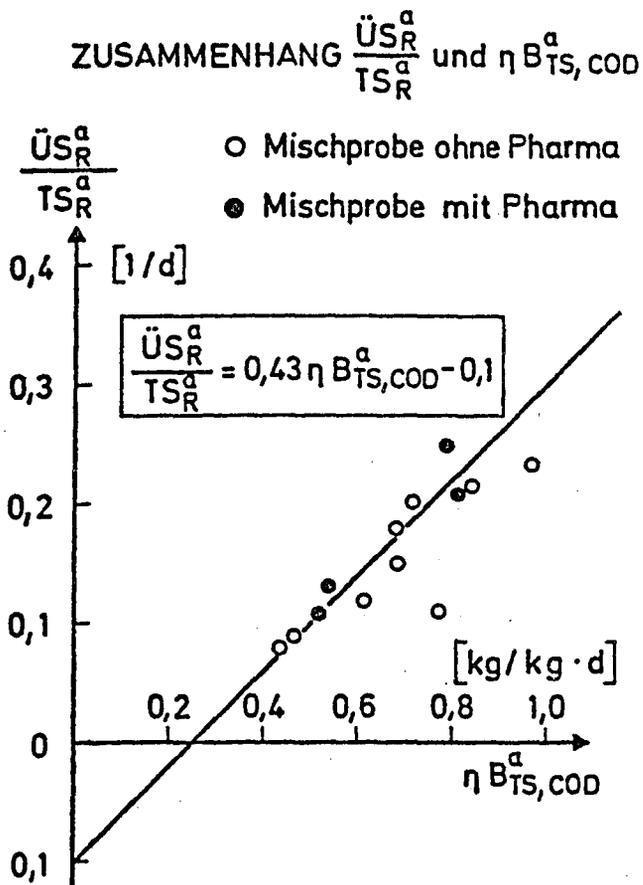


Abb. 37

Für den untersuchten Betrieb ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{\overset{a}{\text{ÜS}}_R}{\overset{a}{\text{TS}}_R} = 0,43 \eta \cdot B_{\text{TS,COD}}^a - 0,1$$

In den Abbildungen 38 und 39 ist der Zusammenhang zwischen der COD-Raumabbauleistung (abgebauter COD) und der COD-Raum- bzw. Schlammbelastung dargestellt. Diese Abbildungen zeigen in Abhängigkeit von der COD-Raum- bzw. Schlammbelastung den Anteil in Prozent an abgebautem COD, der von den Mikroorganismen veratmet wurde, und den Anteil, der als Überschussschlamm anfiel. Diese Abbildungen erlauben daher in Abhängigkeit von der Belastung eine Abschätzung des Überschussschlammmanfalles.

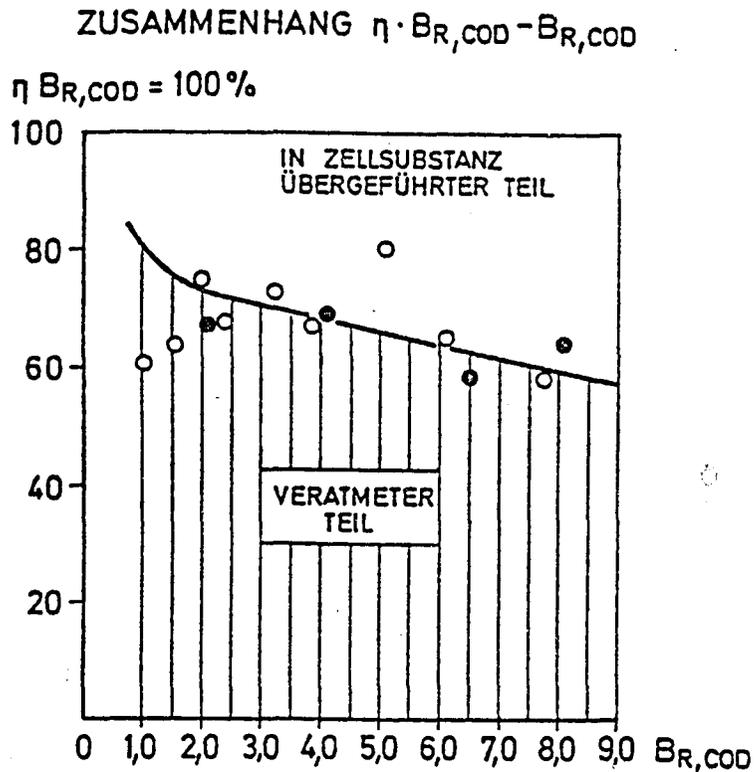


Abb. 38

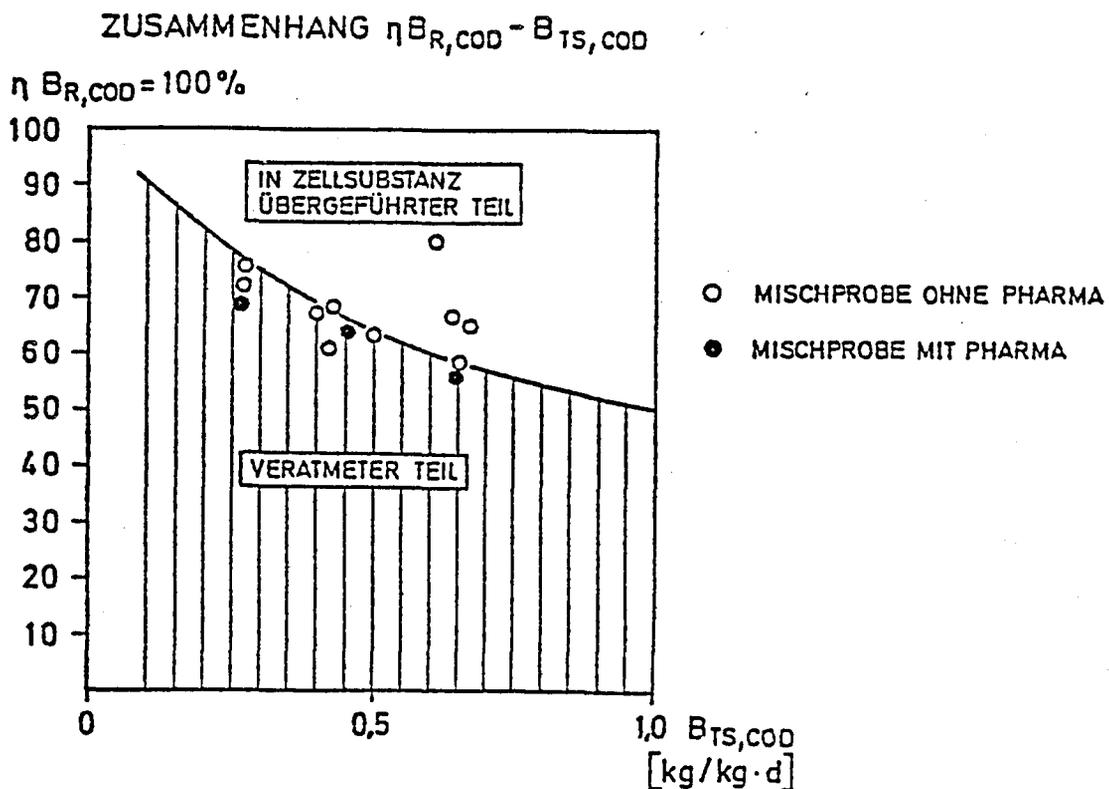


Abb. 39

5.44 Absetzeigenschaften des belebten Schlammes

Ein gutes Maß für die Beschreibung der Absetz- und Flockungseigenschaften ist der Schlamminde I_{SV} (ml/g nach 30 Minuten Absetzzeit). Bei gutem Absetzverhalten sollte dieser unter 150 ml/g liegen. Dies war im Falle der Mischprobe sowohl mit als auch ohne die Abwässer der Pharma meist der Fall. Bei schlechtem Absetzverhalten hat sich die Zugabe von Eisensalzen bzw. von Bentonit sehr gut bewährt.

5.45 Nährsalzbedarf

Bei den Versuchen wurde von der Annahme ausgegangen, daß in den Abwässern des untersuchten Betriebes weder Stickstoff-

noch Phosphorsalze enthalten sind. Es wurden daher dem Zulauf Stickstoff (als Harnstoff) und Phosphor (als Phosphorsäure) im Verhältnis 100 COD : 2,5 N : 0,5 P zugegeben.

5.46 Belebter Schlamm

Die biologische Zusammensetzung des belebten Schlammes wird vom Abwasser und den Lebensbedingungen im Belebungsbecken (Belastung, Sauerstoffgehalt, Temperatur, Nährstoffe, pH-Wert, etc.) bestimmt. Die Anlagen wurden laufend durch mikroskopische Untersuchungen überprüft. Im folgenden werden einige typische mikroskopische Aufnahmen besprochen:

Mischprobe, allein

$$\underline{B_{R,COD} = 4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Das mikroskopische Bild zeigt einen gut flockenbildenden Schlamm. Für Raumbelastungen über $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ waren zottenförmige, aus den Flocken herauswachsende Fortsätze typisch.

Diese Zotten werden von sogenannten Bäumchenbakterien (Zoogloea) gebildet. Daneben wurden häufig Protozoen, vor allem vom Typ Vorticella, beobachtet (Abb. 40).

$$\underline{B_{R,COD} = 6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Wie Abb. 41 und 42 zeigen, waren die sternförmigen Fortsätze bei dieser Raumbelastung verstärkt vorhanden. An Protozoen wurden vor allem Flagellaten beobachtet.

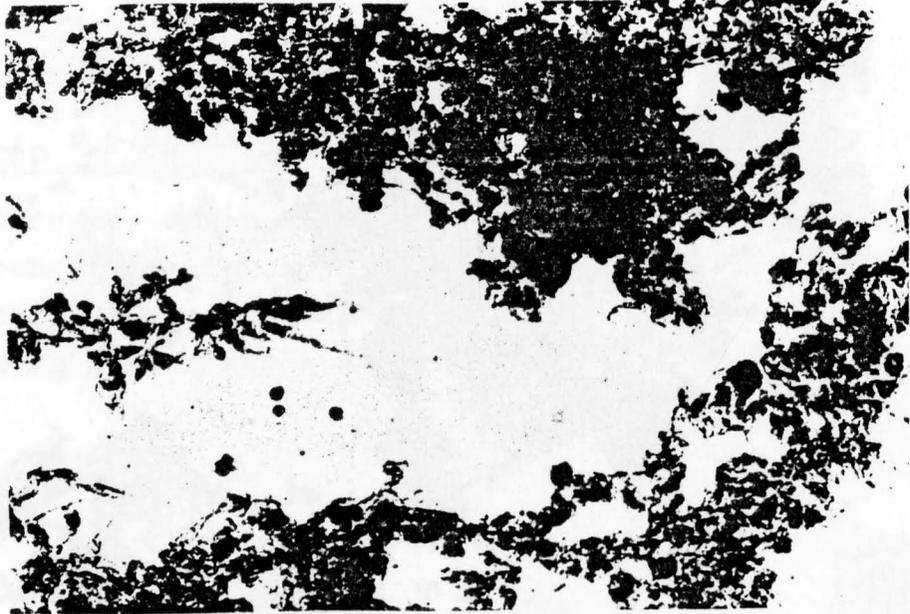


Abb. 40

Mischprobe, allein. Vergrößerung ca. 155-fach.

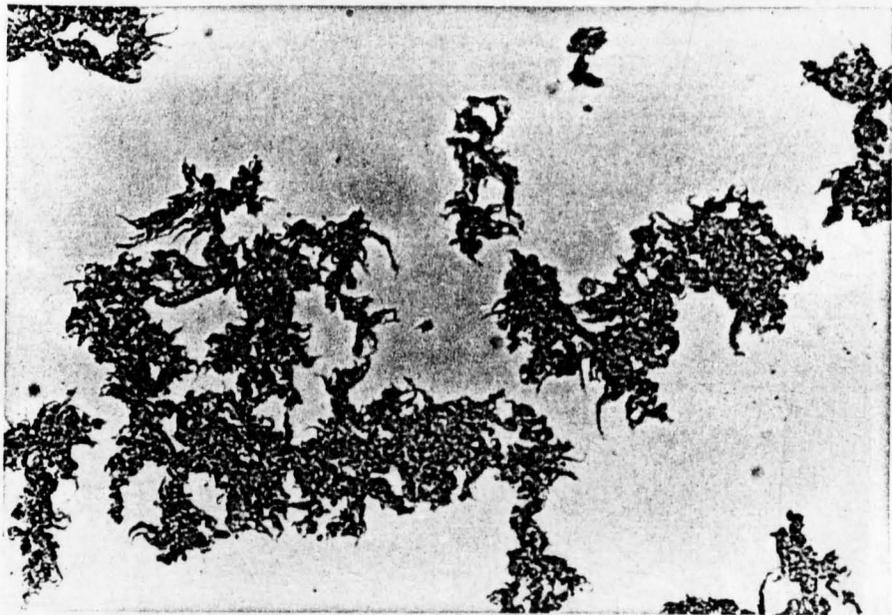


Abb. 41

Mischprobe, allein. Vergrößerung ca. 155-fach.



Abb. 42

Mischprobe, allein. Vergrößerung ca. 390-fach.

$$\underline{B_{R,COD} = 8 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Wie Abb. 43 zeigt, war das Vorhandensein der Zoogloea bei dieser Belastung noch ausgeprägter. Es führte auch zu teilweise schlechten Absetzverhalten. An Protozoen wurden wieder hauptsächlich Flagellaten beobachtet.



Abb. 43

Mischprobe, allein. Vergrößerung ca. 390-fach.

Mischproben aus Pharma

$$\underline{B_{R,COD} = 2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Typisch für diese Anlage war das Vorhandensein vieler Rädertierchen. An Protozoen wurden vor allem solche der Type Vorticella beobachtet. Entsprechend der niedrigen Raumbelastung wurden keine Bäumchenbakterien beobachtet.



Abb. 44

Mischprobe mit Pharma, Vergrößerung ca. 390-fach.

$$\underline{B_{R,COD} = 3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Bereits bei der Steigerung der Raumbelastung von $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ auf $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ traten in ausgeprägtem Maße Bäumchenbakterien auf. Rädertierchen wurden nur mehr vereinzelt beobachtet. Dagegen treten Flagellaten häufig auf (Abb. 45).

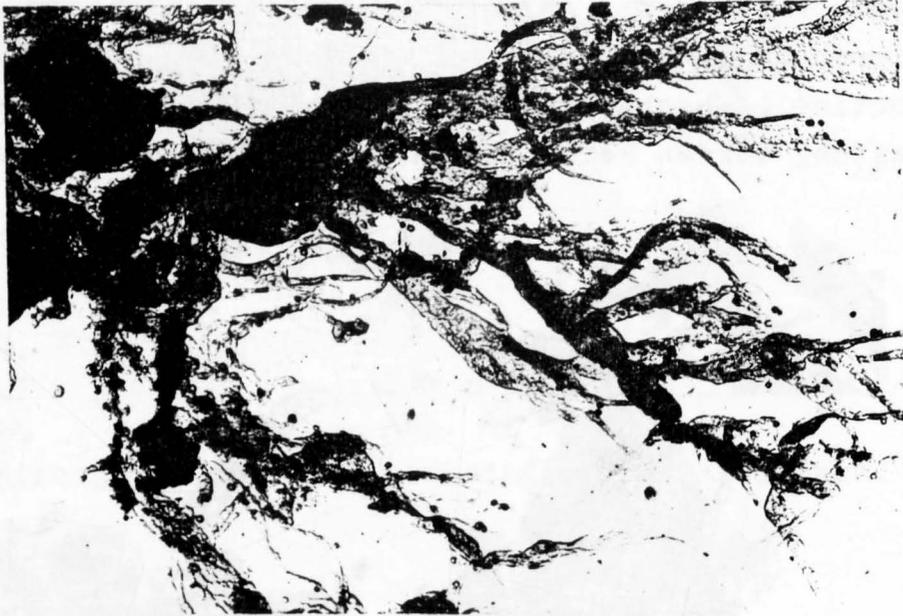


Abb. 45

Mischprobe mit Pharma, Vergrößerung ca. 390-fach.

$$\underline{B_{R,COD} = 4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Bei dieser Raumbelastung wurde weiterhin das Vorhandensein der Bäumchenbakterien beobachtet, dagegen wurden kaum mehr Protozoen beobachtet.

$$\underline{B_{R,COD} = 6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Das mikroskopische Bild dieser Belastung ähnelt sehr stark der vorigen. Lediglich ein verstärktes Auftreten von Flagellaten wurde beobachtet. Vereinzelt zeigten sich auch Rädertierchen.

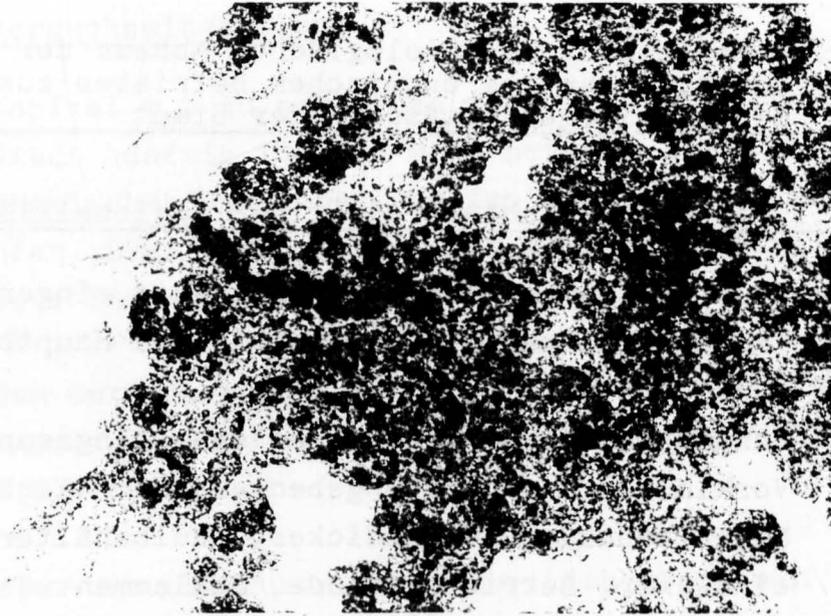


Abb. 46

Mischprobe aus Pharma, Vergrößerung ca. 155-fach.



Abb. 47

Mischprobe aus Pharma, Vergrößerung ca. 390-fach.

6. Untersuchung des biologischen Abbaus der Mischprobe der Abwässer des chemischen Betriebes zusammen mit den häuslichen Abwässern der Stadt

6.1 Das eingereichte Projekt der Regionalkläranlage

Das zur wasserrechtlichen Bewilligung eingereichte Projekt der Regionalkläranlage sieht folgende Hauptbauwerke vor:

Schneckenpumpwerk, Rechenanlage, Längssandfang, Vorklärbecken, Belebungsbecken, Nachklärbecken, Maschinenhaus, Voreindicker, Faulbehälter, Nacheindicker, Betriebsgebäude, Schlammwässerung und Schlammdeponieflächen.

Für die Bemessung der Regionalkläranlage (gemeinsame Reinigung der häuslichen und industriellen Abwässer) wurden folgende Abwassermengen und Schmutzfrachten angenommen:

Abwassermenge	150.000 m ³ /d
Trockenwetterabfluß Q_{TW}	2,2 m ³ /s
Regenwetterabfluß Q_{RW}	8,8 m ³ /s
Regenwetterabfluß zur biologischen Reinigung $2 \times Q_{TW}$	4,4 m ³ /s
BSB ₅ -Fracht (abgesetzt)	44 t/d
COD-Fracht (abgesetzt)	78 t/d
Fracht an absetzbaren Stoffen und Überschußschlamm	56 t/d
Schlammmenge	1.460 m ³ /d

Bei der Bemessung des Nutzinhaltes des Belebungsbeckens wurde ebenso wie bei der Berechnung der Anlage von einer BSB₅-Raumbelastung von 1 kg/m³.d ausgegangen. Dies entspricht einer COD-Raumbelastung von 2 kg/m³.d.

6.2 Versuchseinstellung

Wie Kapitel 6.1 zu entnehmen ist, wird die Abwassermenge der Stadt künftig 130.000 m³/d betragen. Die Abwassermengen des chemischen Betriebes sollen sich künftig auf 12.000 m³/d belaufen. Dies entspricht einem Verhältnis häusliches Abwasser : Industrieabwasser von 10,8.

Bei den Untersuchungen im April 1974 wurde für die Stadt eine Abwassermenge von nur 90.000 m³/d ermittelt (Verhältnis 7,5).

Für die Versuche wurde daher zur Sicherheit ein Mischungsverhältnis häusliches Abwasser: Industrieabwasser von 5 gewählt.

Die statistische Auswertung der COD-Konzentrationen der Einzelabwässer über den Versuchszeitraum 14.4. - 28.7.1976 ergibt die in Tabelle 18 zusammengestellten Werte.

Tabelle 18

COD-Konzentrationen der Einzelabwässer

Abwasser	C O D (mg/l)		
	n	M	S
Häusl. Abwasser	45	553	\pm 264
Mischprobe	20	4218	\pm 670

Die Mischung aus häuslichen und industriellen Abwässern besitzt einen pH-Wert zwischen 1,6 und 1,8 und mußte neutralisiert werden.

Auf eine Zugabe von Nährsalzen wurde verzichtet, da diese in ausreichender Menge in häuslichen Abwässern enthalten sind.

6.3 Versuchsergebnisse

$$\underline{B_{R,COD} = 1,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Die Versuchsanlage wurde am 7.4.1976 mit Belebtschlamm einer kleinen Kläranlage in Betrieb genommen. Innerhalb von zwei Wochen stellte sich eine 85 %-ige COD-Abnahme ein. In der Zeit vom 14.4. - 14.5.1976 betrug die COD-Abnahme bei einer COD-Raumbelastung von $1,12 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,35 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ 84,3 %.

Die Schlammeigenschaften waren sehr gut. Bei einem mittleren Gehalt an Trockensubstanz von $3,15 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 314 ml/l errechnet sich ein Schlammindex von 100 ml/g .

Aus der COD-Bilanz ergibt sich folgendes Bild: die COD-Raumabbauleistung betrug $0,94 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$, $0,67 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 71 % wurden veratmet, $0,27 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 29 % fielen als Überschussschlamm an.

In Tabelle 19 sind die Einzelwerte zusammengestellt. Abb. 48 zeigt den Verlauf des COD von Zu- und Ablauf, Abb. 49 den Verlauf von Grund-, Substrat- und Maximalatmung über den gesamten Versuchszeitraum.

Tabelle 19

Abwasser Gesamtmischung +
häusliches AbwasserZeitraum 14.4.-14.5.1976
(nach Einarbeitung)

			n	M	s	
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	8	3,15	$\pm 0,69$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	9	20,7	$\pm 1,2$
5	Zulauf-COD		mg/l	13	566	± 101
6	Ablauf-COD		mg/l	12	89	± 19
7	COD-Abnahme		%	-	84,3	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,12	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg \cdot d$	-	0,36	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	0,94	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg \cdot d$	-	0,30	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	0,373	$\pm 0,104$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	0,643	$\pm 0,146$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	1,535	$\pm 0,485$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,118	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,204	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,487	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,27	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	13	314	± 144
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	100	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,003	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,010	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	333	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	1,6-1,8	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_z		-	6,5-8,2	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,9-8,4	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	-	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	-	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

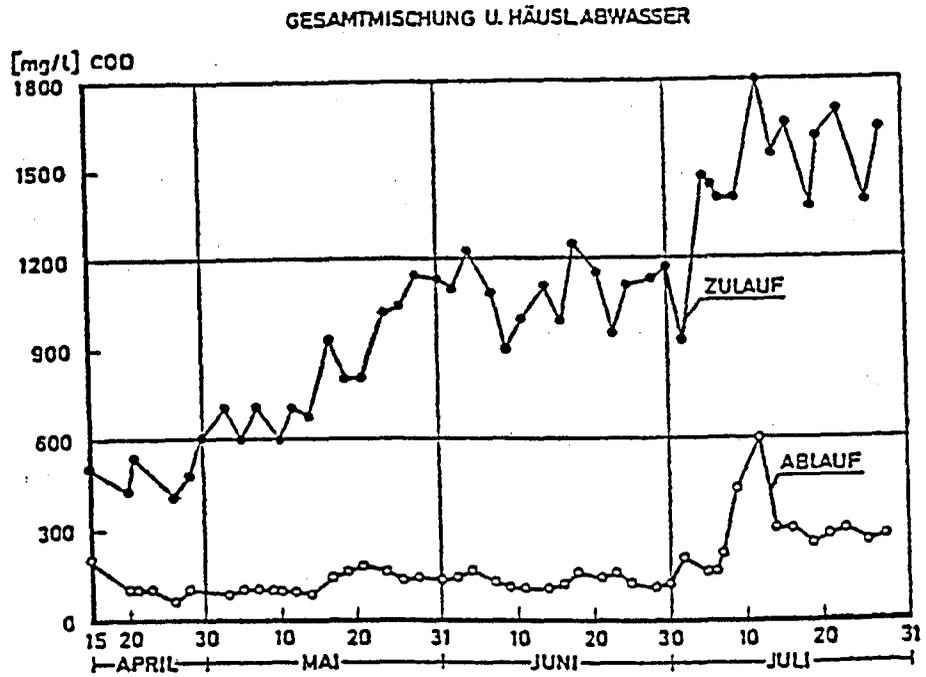


Abb. 48

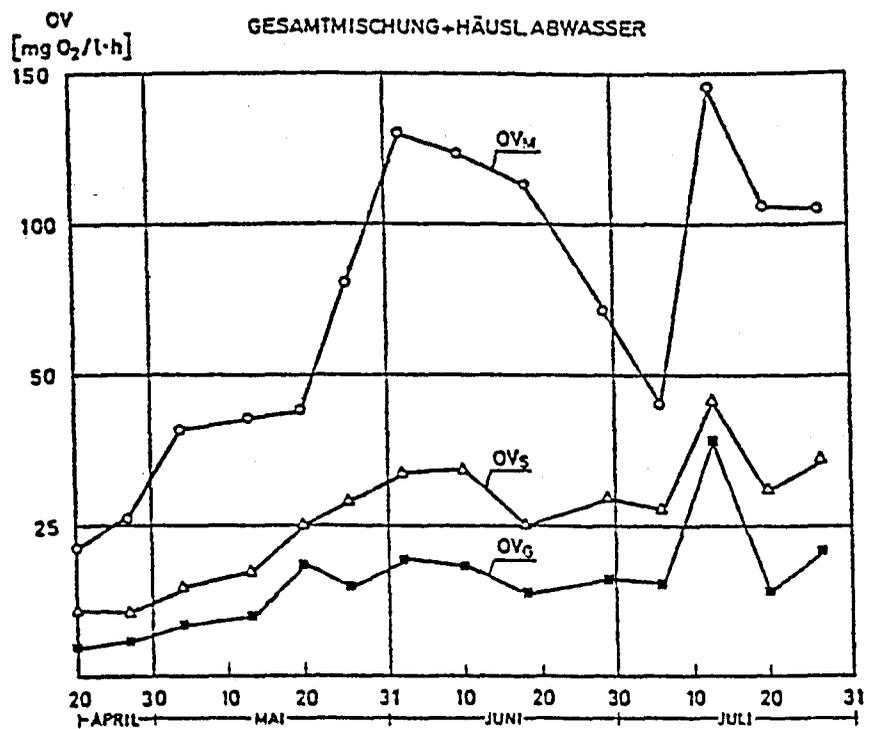


Abb. 49

$$\underline{B_{R,COD} = 2,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 17.5.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf etwa $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Diese Belastung entspricht der der Kläranlage zugrunde gelegten Raumbelastung.

Im Untersuchungszeitraum vom 17.5. - 2.7.1976 stellte sich bei einer COD-Raumbelastung von $2,11 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,53 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ eine 87,1 %-ige COD-Abnahme ein.

Zu Beginn dieser Versuchsphase verschlechterten sich etwas die Schlammigenschaften, besserten sich aber nach Zugabe von Bentonit in relativ kurzer Zeit. Über den gesamten Versuchszeitraum ergab sich bei einem mittleren Gehalt an Trockensubstanz von $4,02 \text{ g/l}$ und einem Schlammvolumen von 359 ml/l ein Schlammindex von 89 ml/g .

Die COD-Raumabbauleistung betrug $1,84 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Davon wurden $1,44 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 78 % veratmet und $0,40 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 22 % fielen als Überschussschlamm an.

In Tabelle 20 sind die Einzelwerte zusammengestellt.

$$\underline{B_{R,COD} = 3,1 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}}$$

Am 5.7.1976 wurde die COD-Raumbelastung auf etwa $3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht. Diese Maßnahme wirkte sich in einem Absinken der COD-Abnahme aus. So betrug sie im Zeitraum 5.7. - 28.7.1976 bei einer COD-Raumbelastung von $3,08 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ und einer COD-Schlammbelastung von $0,37 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ nur 80,0 %. Dabei zeigten sich Schwankungen zwischen 66 und 89 %.

Tabelle 2o

Abwasser Gesamtmischung +
häusliches AbwasserZeitraum 17.5.-2.7.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	12	4,02	$\pm 1,24$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	8	22,6	$\pm 2,7$
5	Zulauf-COD		mg/l	21	1053	± 124
6	Ablauf-COD		mg/l	21	136	± 22
7	COD-Abnahme		%	-	87,1	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	2,11	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg \cdot d$	-	0,53	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	1,84	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg \cdot d$	-	0,46	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	6	0,674	$\pm 0,097$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	5	1,207	$\pm 0,177$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	5	2,935	$\pm 0,794$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,168	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,300	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,730	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R MeBtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,40	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	19	359	± 143
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	89	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,022	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,089	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	45,5	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_O		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,6-8,1	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,9-8,3	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	-	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	-	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

Die Schlammigenschaften waren auch bei der hohen Belastung sehr gut. Der Gehalt an Trockensubstanz betrug im Mittel 8,31 g/l, das Schlammvolumen 562 ml/l und der Schlammindex 68 ml/g.

Vom abgebauten COD - $2,46 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ - wurden $1,70 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 69 % veratmet und $0,76 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 31 % fielen als Überschußschlamm an.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

In Tabelle 22 sind noch einmal die wesentlichsten Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 22

Zusammenstellung der Ergebnisse der Abbauversuche mit der Mischung aus häuslichen und industriellen Abwässern.

Untersuchungs- zeitraum	B_R, COD $\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$	Zulauf-COD mg/l	Ablauf-COD mg/l	COD-Abnahme mg/l
14.4.-14.5.1976	1,12	566	89	84,3
17.5.- 2.7.1976	2,11	1053	136	87,1
5.7.-28.7.1976	3,08	1542	309	80,0

Aus dieser Tabelle erkennt man, daß man bei der, der Klär-anlage Linz zugrunde gelegten COD-Raubelastung von $2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ein gutes Reinigungsergebnis erhält. Eine höhere Raumbelastung sollte jedoch nicht gewählt werden, da man dann nicht nur mit einem geringeren Reinigungseffekt, sondern auch mit einem instabilen Betrieb der Anlage rechnen muß.

Tabelle 21

Abwasser Gesamtmischung +
häusliches AbwasserZeitraum 5.7.-28.7.1976
(nach Einarbeitung)

				n	M	s
1	Raumbeschickung	$q_{R\ BB}$	$m^3/m^3 \cdot d$	-	2	-
2	Aufenthaltszeit	t_{BB}	h	-	12	-
3	Trockensubstanz	TS_R	kg/m^3	7	8,31	$\pm 2,34$
4	Temperatur	T	$^{\circ}C$	4	24,3	$\pm 1,7$
5	Zulauf-COD		mg/l	11	1542	± 143
6	Ablauf-COD		mg/l	11	309	± 123
7	COD-Abnahme		%	-	80,0	-
8	COD-Raumbelastung	B_R	$kg/m^3 \cdot d$	-	3,08	-
9	COD-Schlammbelastung	B_{TS}	$kg/kg \cdot d$	-	0,37	-
10	COD-Raumabbauleistung	$\eta \cdot B_R$	$kg/m^3 \cdot d$	-	2,46	-
11	COD-Schlammabbauleistung	$\eta \cdot B_{TS}$	$kg/kg \cdot d$	-	0,30	-
12	Grundatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_G^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	0,790	$\pm 0,409$
13	Substratatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_S^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	1,247	$\pm 0,259$
14	Maximalatmung bei 20 $^{\circ}C$	OV_M^{20}	$kg/m^3 \cdot d$	4	2,620	$\pm 0,770$
15	OV_G^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,095	-
16	OV_S^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,150	-
17	OV_M^{20}/TS_R		$kg/kg \cdot d$	-	0,315	-
18	$\eta \cdot B_R$ COD - OV_R Meßtemp.		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,76	-
19	Schlammvolumen	SV	ml/l	11	562	± 185
20	Schlammindex	I_{SV}	ml/g	-	68	-
21	Überschußschlammabzug		$m^3/m^3 \cdot d$	-	0,028	-
22	Überschußschlammabzug		$kg/m^3 \cdot d$	-	0,231	-
23	Schlammalter	t_s	d	-	35,7	-
24	pH-Wert im Abwasser	pH_o		-	-	-
25	pH-Wert im Zul.z.Anlage	pH_Z		-	6,2-7,1	-
26	pH-Wert in der Anlage	pH_A		-	7,8-8,3	-
27	Zusatzstickstoff	N	g/m^3 Abw.	-	-	-
28	Zusatzphosphor	P	g/m^3 Abw.	-	-	-
29	Neutralisationszusatz		g/m^3 Abw.	-	-	-

7. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Für die biologische Reinigung des untersuchten Werkes stehen folgende Varianten zur Diskussion:

1. Vollbiologische Reinigung der Abwässer in einer eigenen Kläranlage auf dem Werksgelände und direkte Einleitung des gereinigten Abwassers in den Vorfluter (Variante A).
2. Teilbiologische Reinigung der Abwässer in einer hochbelasteten Kläranlage auf dem Werksgelände und Ableitung des vorgereinigten Abwassers sowie des Überschussschlammes in die Zentralkläranlage (Variante B).
3. Gemeinsame biologische Reinigung der Industrieabwässer mit den Abwässern der Stadt (Variante C).

Für jede dieser Varianten wurden in Versuchen die wichtigsten Bemessungsgrundlagen erarbeitet.

1. Untersuchung des biologischen Abbaues der Abwässer allein des chemischen Betriebes

Die Versuche sollten vorläufige Planungsgrundlage sowohl für eine eigene vollbiologische (Variante A) als auch teilbiologische (Variante B) Kläranlage liefern.

Die dabei erhaltenen wesentlichen Abbauergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

ABWASSER	Untersuchungs- zeitraum	B _R , COD	Zulauf- COD	Ablauf- COD	COD- Abnahme
		kg/m ³ .d	mg/l	mg/l	%
Mischprobe allein Versuchsanlage 1	30. 4.-10. 6.	1,15	575	69	88,0
	10. 6.- 2. 7.	1,58	791	90	88,6
	5. 7.-28. 7.	2,02	1012	148	85,4
	30. 7.-25. 8.	2,44	1222	201	83,6
	27. 8.-19.10.	3,25	1637	234	85,6
	22.10.-17.12.	6,08	3040	764	74,9
Mischprobe allein Versuchsanlage 2	7. 7.-25. 8.	3,90	1950	725	62,8
	26. 8.-19.10.	5,17	2583	448	82,7
	27.10.-17.12.	7,70	3848	1203	68,7
Mischprobe + Pharma Versuchsanlage 2	8. 9.-16.11.	4,14	2072	370	82,1
	26.11.-17.12.	8,09	4045	826	77,1

2. Untersuchung des gemeinsamen biologischen Abbaues der Mischprobe der organisch verschmutzten Einzelabwässer und der häuslichen Abwässer der Stadt Linz

Die Versuche sollten im Hinblick auf eine gemeinsame Lösung (Variante C) durchgeführt werden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

ABWASSER	Untersuchungs- zeitraum	B _{R,COD}	Zulauf- COD	Ablauf- COD	COD- Abnahme
		kg/m ³ .d	mg/l	mg/l	%
Mischprobe	14.4.-14.5.	1,12	566	89	84,3
und häusl.	17.5.- 2.7.	2,11	1053	136	87,1
Abwasser	5.7.-28.7.	3.08	1542	309	80,0

Variante C:

Aus den Abbauergebnissen erkennt man, daß man bei der, der Kläranlage zugrunde gelegten COD-Raumbelastung von 2 kg/m³.d ein gutes Reinigungsergebnis erhält. Eine höhere Raumbelastung sollte jedoch nicht gewählt werden, da man dann nicht nur mit einem geringeren Reinigungseffekt, sondern auch mit einem instabilen Betrieb der Anlage rechnen muß.

8. Literaturverzeichnis

Anonymus:

Verfahrensberichte zur physikalisch-chemischen Behandlung von Abwässern, zusammengestellt vom Arbeitskreis "Physikalisch-chemische Abwasserreinigungsverfahren" des Ausschusses Wasser und Abwasser (AWA) beim Verband der chemischen Industrie; bisher 5 Berichte erschienen. (Abwasserverbrennung, Januar 1975, Abwassereindampfung, April 1975, Adsorptive Abwasserreinigung, Oktober 1975, Abwasserreinigung mittels Reversosmose und Ultrafiltration, Februar 1976, Abwasserreinigung durch Extraktion, Juni 1976).

Anonymus:

Größte industrielle Kläranlage in Europa, WLB 15 (1971), H. 7, S.247-249.

BAUER, A., TROBISCH, K.:

Großanlage der Farbwerke Hoechst AG zur biologischen Reinigung von Betriebsabwässern, Chemie - Ing. - Techn. 1968, Heft 6, S.257-263.

BOCK, K.J. und LUKASCHEK, W.:

Auswirkungen innerbetrieblicher Abwasserreinigungsanlagen in der Chemische Werke Hüls AG auf die zentrale Kläranlage und den Vorfluter, Chemie - Ing. - Techn., 1968, Heft 6, S.285-287.

BREBION, G., HURIET, A.:

Epuration des effluents dilués de fabrication de pâtes, Eaux et Industries, Bull.A.F.E.E., 11 (1962), Nr. 104, II, S.1-2.

BROECKER, B und ZAHN, R.:

The performance of activated sludge plants compared with the results of various bacterial toxicity tests - a study with 3,5 - dichlorphenol, Water Research, Vol. 11, 1976, S.165-172.

COLOVOS, G.C. und TINKLENBERG, N.:

Land Disposal of Pharmaceutical Manufacturing Wastes, Biotechnology and Bioengineering, 4 (1962), Nr. 2, S.153-160.

V.D.EMDE, W.:

Bemessung und Parameter des Belebungsverfahrens. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie 24 (1973), S.197-211.

ENGELHARDT, H. et al.:

Die Kläranlage der BASF AG in Ludwigshafen/Rh., Chemie - Ing. Techn. (1975), Nr. 10, S.401-413

ENGELHARDT, H. und HALTRICH, W.:
Bemühungen der BASF zur Verminderung der Rheinverschmutzung,
GWf 111 (1970), H.9, S.499-505.

ENGELHARDT, H. und HALTRICH, W.:
Vorarbeiten für die Gemeinschaftserklärung der BASF und der
Stadt Ludwigshafen am Rhein, Chemie - Ing.Techn., 1968,
H.6, S.275-279.

GERSTENBERG, B.:
Untersuchungen über die biologische Reinigung von Abwasser
in einem verstopfungssicheren, kunststoffgefüllten Versuchs-
tropfkörper, GWf 114 (1973), H.2, S.87-89.

HALTRICH, W.:
Versuche zur Reinigung von Produktionsabwässern aus der
chemischen Industrie, Vom Wasser, Bd. 39 (1972), S.231-242.

HEINICKE, D.:
Möglichkeiten und Grenzen der biologischen Reinigung von Ab-
wässern der chemischen Industrie, Chemie - Ing. Techn. (1967)
Nr. 4, S.183-192.

KAYSER, R.:
Beitrag zur Berechnung des Überschussschlammanfalls beim Be-
lebungsverfahren. Österr. Abwasser-Rundschau 16, S.73-78 (1971).

McKINNEY:
Microbiology for Sanitary Engineers, McGraw-Hill, 1962.

KOPPERNOCK, F.:
Lösung der Abwasserprobleme in der chemisch-pharmazeutischen
Industrie, Industrieabwasser, 1972, S.24-27.

KOPPERNOCK, F.:
Die Reinigung industrieller Abwässer - am Beispiel der Klär-
anlage E.Merck AG, Darmstadt, Ber.d.ATV 1968, H.19, S.85-97.

KOPPERNOCK, F.:
Reinigung stark wechselnder Abwässer der pharmazeutischen
Chemie bei der Merck AG, Chemie - Ing. Techn., 1968, Heft 6,
S.263-267.

LOHMANN, J.:
Untersuchungen über die Reinigung eines hochbelasteten Indu-
strieabwassers in ein- und zweistufigen biologischen Abwasser-
anlagen, dargestellt am Beispiel des Tropfkörper-Belebungs-
verfahrens. Diss. a.d.TH Aachen, 1973.

MACK, K.:
The problems of waste water purification in the chemical
pharmaceutical industry. Proceeding 6th Intern. Water Pollution
Research, Jerusalem, Juni 1972, C/16/32.

MILLS, R.E.:

Design Criteria for Biological Treatment of Industrial Effluent Containing 2,4-D (2,4-dichlorophenoxyacetic Acid) Waste Water, Canad. J. Chem. Engng. 37, (1959), S.177-183. Journal of applied Chemistry, 10 (1960).

MOLOF, A.M.:

Pharmaceutical Waste Treatment by the Trickling Filter, Activated Sludge and Compost Process, Biotechnology and Bioengineering, 4 (1962), Nr. 6, S.197-209.

OFFHAUS, K.:

Die Abwasserbeseitigung der Stadt Schweinfurt - Ein Beitrag für den Umweltschutz. Wasser- und Abwasser-Forschung 1972, H.4/5, S.105-152.

SCHÖBEL, A. et al.:

Toxikologische Prüfung und biochemisches Abbauverhalten von Abwässern aus der Herbizidproduktion, WWT 22 (1972), H. 10, S.342-346.

SIDWELL, A.E.:

Biological treatment of chlorphenolic wastes, Environmental Protection Agency, Water Pollution Control Research, 12130 EGK 06/71, 1971.

TAKACS, S. et al.:

Verwendung der Abwässer der chem. Industrie zur Bewässerung - Stadthygiene 24 (1973), H. 1, S.253-256.

TÜRKÖLMEZ, S.:

Belebtschlammversuche mit Abwässern der organischen chemischen Industrie (Teil I und II), WLB 9 (1965), Heft 1 und 2, S.14-17, S.95-102.

WALKER, J.F.H., HERION, R.W.:

Design of Pharmaceutical Wastes Plant was Based on Laboratory Studies, Wastes Engineering, 33 (1962), Nr. 11, S.610-613, 619.

WATSON, J.R.:

Seasonal variation in the biodegradation of 2,4-D in river-water, Water Research, Vol. 11, 1977, S.153-158.

WEBER, H.H. und MERSCH, F.:

Vorarbeiten zur Gemeinschaftskläranlage der Farbenfabriken Bayer AG und des Wupperverbandes, Chemie - Ing. Techn., 1968, H. 6, S.272-274.

Untersuchungen zur gemeinsamen Reinigung von
Kokereiabwasser und häuslichem Abwasser

1. Problemstellung

Im Zentralraum Linz befindet sich neben der chemischen Industrie auch eine Kokerei, deren Abwässer künftighin ebenfalls in der zentralen Kläranlage, zusammen mit den kommunalen Abwässern der Stadt biologisch gereinigt werden sollen.

Die Kokereiabwässer werden derzeit zunächst entphenolt und anschließend in einer physikalisch-chemischen Reinigungsstufe weitgehend von den Wasserinhaltsstoffen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, flüchtiges und komplexes Cyanid befreit. Da bei diesem Reinigungsschritt Schwefelsäure gewonnen wird, nennt man diese Anlage auch "Schwefelsäureanlage". Infolge von Wartungs- und Reparaturarbeiten steht diese Anlage an etwa 30 - 40 Tagen des Jahres. In dieser Zeit werden die Kokereiabwässer lediglich entphenolt.

Es wurden daher Versuche durchgeführt, um den Einfluß der Kokereiabwässer auf den biologischen Abbau der häuslichen Abwässer sowohl bei Betrieb als auch bei Stillstand der Schwefelsäureanlage zu untersuchen.

Dabei sollten vor allem folgende Betriebsfälle studiert werden:

1. Gemeinsame biologische Reinigung von Kommunalabwasser mit 10 % ungereinigtem Kokereiabwasser (Schwefelsäureanlage in Betrieb)
2. Gemeinsame biologische Reinigung von Kommunalabwasser mit 30 % ungereinigtem Kokereiabwasser (planmäßige Außerbetriebnahme der Schwefelsäureanlage)
3. Gemeinsame biologische Reinigung von Kommunalabwasser mit 100 % ungereinigtem Kokereiabwasser (Stillstand der Schwefelsäureanlage)
4. Stoßbelastung der Kläranlage mit 100 % ungereinigtem Kokereiabwasser (Gebrechen in der Schwefelsäureanlage).

Da der Betrieb der Entphenolungsanlage unrentabel ist, sollten diese Versuche unter der Annahme einer Stilllegung dieser Anlage durchgeführt werden.

2. Allgemeine Grundlagen

2.1 Beschaffenheit der Abwässer und ihre Schädlichkeit

Kokereiabwässer zeichnen sich dadurch aus, daß sie sehr toxische Inhaltsstoffe in hoher Konzentration enthalten. Hierzu gehören vor allem Phenole, Cyanide, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. In Tabelle 1 ist die durchschnittliche Zusammensetzung des Kokereiabwassers zusammengestellt.

Tabelle 1

Durchschnittliche Zusammensetzung des unbehandelten Kokereiabwassers

KMnO ₄ -Verbrauch:	12 - 16 g/l
Gesamt NH ₃ :	8 - 16 g/l
Phenol:	1,5 - 2 g/l
H ₂ S:	4 - 8 g/l
flücht. Cyanid:	500 - 800 mg/l
kompl. Cyanid:	200 - 400 mg/l
Rhodanide:	500 - 900 mg/l

Die Wirkung von Phenolen und Cyaniden auf Fische und Fischnährtiere wurden in der Literatur vielfach beschrieben (z.B. LIEBMANN). Auf Speisefische wirken bereits Mengen von 5 - 10 mg/l Phenol in Verbindung mit Cyan und Rhodan tödlich. Die Phenole haben überdies die unangenehme Eigenschaft, den Geruch und Geschmack von Fischfleisch so zu beeinflussen, daß dieses ungenießbar wird (sog. Karbofische). Hierfür sind schon Konzentrationen von 0,1 - 0,2 mg/l Phenol ausreichend (LÜDEMANN, 1954). Auch auf die Trinkwasserversorgung kann Phenol unangenehme Auswirkungen haben: Muß die Entkeimung eines aus dem Vorfluter gewonnenen Trinkwassers mittels Chlor oder Chlorverbindungen vorgenommen werden, so genügt schon die Anwesenheit geringster Phenolmengen,

5 Gamma/l, um den sogenannten Apothekengeschmack hervorzurufen. Dieser ist auf die Bildung von Chlorphenol zurückzuführen. Diese im Trinkwasser auftretenden Geruchs- und Geschmackstoffe lassen sich nur mittels Hochchlorung, Chlordioxidbehandlung, Aktivkohle-Adsorption oder Ozonisierung bei hohem Kostenaufwand beseitigen.

Neben Phenol ist das Cyanid-Ion bzw. der daraus im Neutralbereich entstehende Cyanwasserstoff eines der stärksten Gifte. So liegt die Grenzkonzentration für eine schädigende Wirkung bei Fischen bei 0,1 mg/l. Bereits 0,02 mg/l bewirken eine deutliche Hemmung des biologischen Abbaues im Gewässer (BUCKSTEEG und DIETZ, 1972). In vielen Ländern werden daher Grenzwerte von 0,01 mg/l CN^- im Gewässer angestrebt.

2.2 Die Verfahren zur Reinigung der Kokereiabwässer

2.21 Physikalisch-chemische Verfahren

Die Reinigung der Kokereiabwässer war anfangs hauptsächlich auf die Entfernung des Phenols ausgerichtet. Da es um 1920 bereits günstige Verwendungsmöglichkeiten für die aus dem Abwasser gewonnenen Phenole gab, wurden in dieser Zeit die ersten brauchbaren Entphenolungsanlagen entwickelt. Diese arbeiteten auf physikalisch-chemischem Wege.

Eines der ersten Verfahren war das Pott-Hilgenstock-Verfahren, bei dem das Phenol mit Benzol extrahiert und anschließend an Natronlauge gebunden wurde. Die Phenolausbeute betrug etwa 90 bis 95 %. Durch Einsatz von rotierenden Extraktoren statt der anfangs üblichen statischen Wascher konnte der Wascheffekt auf 98 % erhöht werden (WURM, 1962). Das Phenosolvan-Verfahren verwendete ursprünglich Butylacetat und später Isopropyläther als Extraktionsmittel, aus dem die Phenole destillativ abgetrennt werden (JAURNICK,

1960). Dabei kann der Auswaschungsgrad auf über 99 % gesteigert werden.

Neben diesen extraktiven Verfahren wurden auch andere Verfahren zur Phenolgewinnung entwickelt. Tabelle 2 gibt eine Einteilung über die Verfahren zur Phenolgewinnung. Während bis Ende der 50er Jahre noch eine Rentabilität der Phenolgewinnungsanlagen gegeben war, d.h. Betriebs- und Kapitalkosten von den Erlösen aus dem Phenolverkauf gedeckt werden konnten (WURM, 1973), ist heute eine Phenolgewinnung aus Abwasser nur mit erheblichem Verlust möglich.

Tabelle 2

Verfahren zur Phenolgewinnung
1. Extraktion mit Benzol, Toluol und ähnlichen Lösungsmitteln
2. Extraktion mit Leichtölen der Schwerindustrie
3. Extraktion mit Trikresylphosphat
4. Phenosolvanverfahren
5. KOPPERS-Verfahren, Austreiben der Phenole mit Gas
6. Aktivkohle-Verfahren
7. Weißelsterverband-Verfahren, Adsorption der Phenole an Wofatit oder Levatit
8. Extraktion mit Kunstharzen

2.22 Biologische Verfahren

Alle bekannten Verfahren der aeroben biologischen Abwasserreinigung wurden bereits im Hinblick auf eine Reinigung von Kokereiabwasser untersucht:

KRÜGER (Wasserwirtschaft - Wassertechnik, 1964) untersuchte die Abwasserlandbehandlung von Kokereiabwasser und zeigte den nachteiligen Einfluß dieser Methode auf die Grundwasserqualität. Durch Versprühen der Abwässer auf Torfbeeten kann der Gesamtphenolgehalt von 30 mg/l auf 20 mg/l reduziert werden (KOTULSKI, 1960).

Eine wesentlich größere Bedeutung bei der Reinigung von Kokereiabwasser erreichten das Tropf- und das Tauchkörperverfahren. Dieses Verfahren haben FOWLER, ARDERN und LOCKETT bereits 1911 empfohlen. Über grundlegende Arbeiten der biologischen Reinigung von Kokereiabwasser mit Hilfe von Tropfkörpern berichtete JENKINS auf der IAWPR-Tagung 1962 in London. Er fand, daß sich diese gut reinigen lassen, berücksichtigte die Schwierigkeiten, die im Betrieb solcher Anlagen auftreten und zeigte die Mittel zu ihrer Behebung. Die Möglichkeiten einer biologischen Entphenolung mit Hilfe von Schlackentropfkörpern untersuchte auch DRABEK (Wasser und Abwasser 1960 sowie GWF 1961). Dabei ergab sich eine gute Phenolentfernungsrates. Neben Phenol ist aber auch das im Kokereiabwasser enthaltene Cyanid biologisch nach dem Tropfkörperverfahren abbaubar (BÖHNKE, 1965, BEECKMANS DE WESTMEERBEECK, 1965). Das Tauchkörperverfahren in Form des Emscherfilters, einem künstlich belüfteten Tauchkörper, benutzte BACH bereits im Jahre 1926 zum biologischen Abbau verdünnter Gewässer.

Über die Anwendung des Belebungsverfahrens zur Reinigung von Kokereiabwasser finden sich in der Literatur zahlreiche Arbeiten. So entwickelten NOLTE und seine Mitarbeiter (siehe auch SEDLAK, 1961) bereits im Magdeburger P-Verfahren ein biologisches Entphenolungsverfahren. Sie erreichten unter Zugabe von Ammonphosphat als Nährsalz einen über lange Zeit

gleichmäßigen Phenolabbau. ADEMA und TIETMA verglichen 1961 den biologischen Abbau von Kokereiabwasser nach dem Belebungsverfahren und in einem Oxidationsteich. Dabei stellten sie fest, daß der niedrig belastete Oxidationsteich günstigere Abbauergebnisse lieferte als das Belebungsverfahren. Starke Schwankungen in der Zulaufkonzentration wurden vom Oxidationsteich wesentlich besser verkraftet als von der Belebungsanlage, die allerdings auch viel höher belastet war.

Für die biologische Entphenolung wurden auch Verfahren entwickelt, bei denen der Abbau von speziellen Organismen durchgeführt wird. So wurde in Deutschland das NOCARDIA-Verfahren entwickelt (SCHERTZ - SCHWEISFURTH, 1963), das den Organismus Nocardia zum biologischen Abbau von Phenol benützt. Selbst bei Phenolgehalten bis 2000 mg/l wurde das Phenol noch zu über 98 % entfernt. RAO et al. (1969) schlugen den Pilz Geotrichum zum Abbau von Phenol vor. In einem Oxidationsgraben konnten sie bei einer Aufenthaltszeit von einem Tag mit diesem Pilz den Phenolgehalt zu 99,8 %, den BSB₅ zu 95,1 % und den COD zu 86,5 % reduzieren.

Infolge der hohen Konzentration an Cyanid und Schwefelwasserstoff lassen sich Kokereiabwässer für sich alleine nur schwer biologisch reinigen. Eine Abhilfe kann hier die Zugabe von Eisen(II)sulfat (z.B. RECKZIEGEL, 1965) zum Abwasser sein. Dadurch werden Cyanid und Schwefelwasserstoff chemisch gebunden und stören den biologischen Abbau nicht mehr.

Durch starkes Verdünnen mit häuslichem Abwasser kann Kokereiabwasser ebenfalls einwandfrei biologisch gereinigt werden. Durch das häusliche Abwasser wird die Konzentration der toxischen Inhaltsstoffe soweit herabgesenkt, daß diese ihre

negative Wirkung verlieren. Gleichzeitig werden mit dem häuslichen Abwasser auch die zum Abbau notwendigen Nährstoffe zugeführt (DEWES, 1962 und HOCK, 1962).

Untersuchungen über den biologischen Abbau von Cyanid führten NESBITT und WAGNER (1960) durch. Von einem an Cyanid adaptierten Belebtschlamm konnten tägliche Gaben von 60 bzw. 120 mg CN^- als einzige Kohlenstoff- und Stickstoffquelle in 3-Liter-Versuchsanlagen während 185 Tagen zu 99 % abgebaut werden. Dabei wurden 97,9 % des Cyanids als CO_2 , 90 % des Gesamtstickstoffes als NH_3 , Nitrit und Nitrat im Ablauf wieder gefunden. Wenn die Schlammbelastung nicht über 5 mg CN^-/g organische Trockensubstanz steigt, dann wird das Cyanid zu 99 % aus dem Abwasser entfernt (MURPHY und NESBITT, 1963).

Während Phenol und Cyanid in einer Stufe biologisch abgebaut werden können, ist dies bei Phenol und Thiocyanat (Rhodanid) nicht möglich. HEUKELEKIAN und seine Mitarbeiter entwickelten hierfür 1961 ein zweistufiges Verfahren bei dem die 1. Stufe zum Phenolabbau und die 2. Stufe zum Rhodanidabbau dient.

2.3 Situation bei dem untersuchten Betrieb

Von der untersuchten Kokerei werden jährlich bei einem Einsatz von ca. 2,2 Mio t Kohle 1,7 Mio t Koks erzeugt. Die Kokereiabwässer fallen in Form von Kondensaten aus den Kondensationsanlagen und Waschwässern aus den Gaswäschern (NH_3 - und H_2S -Wäscher) an.

Mit Errichtung der Kokerei wurde auch eine Wasserentphenolungsanlage nach dem Benzol-Laugeverfahren mit stehenden Wäschern (nach Pott und Hilgenstock) errichtet.

Da diese Anlage jedoch einen ungenügenden Auswaschungsgrad hatte, wurde im Jahre 1963 eine Entphenolungsanlage mit rotierenden Podbielniak-Extraktoren in Betrieb genommen.

Die Anlage verarbeitete im Mittel ca. 1000 m^3 Gaskondensat/Tag mit einem Phenolgehalt von 1,5 - 2,0 g/l im Rohwasser. Der Auswaschungsgrad der Anlage liegt bei 95 %, der Phenolgehalt im entphenolten Wasser bei 0,1 g/l.

Abb. 1 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema: Das Gaswasser aus der Kondensationsanlage steht mit einer Temperatur von etwa 60° C zur Verfügung. Es wird zunächst durch einen Rieselkühler (1) gedrückt und auf die für den Einsatz erforderliche Temperatur von 30° C gebracht. Das gekühlte Wasser wird sodann in einer Kiesfilteranlage (2) von Teer und sonstigen Schwebestoffen befreit. Diese Kiesfilteranlage besteht aus 2 Filter, die alle 24 Stunden für ca. 30 Minuten mit Warmwasser und Druckluft gespült werden, wobei immer 1 Filter in Betrieb bleibt. Das verschmutzte Spülwasser gelangt in die Kondensationsanlage zurück. Das gefilterte Gaswasser wird in den Teerwascher (3) geführt. Im Teerwascher (3) wird das Gaswasser durch eine Benzolsäule von oben nach unten gedrückt und dabei weitgehend von teerigen Bestandteilen befreit. Das anfallende Schmutzbenzol wird abgezogen, in einem Scheider Schmutzbenzol/Wasser vom Wasser getrennt und in der Benzolfabrik redestilliert. Das Destillat wird in die Anlage rückgeführt, der Rückstand dem angereicherten Waschöl zugesetzt.

Das nunmehr gereinigte Gaswasser wird aus dem Sumpf des Teerwaschers abgezogen und in den Extraktor (4) gedrückt. Gleichzeitig wird dem Extraktor Benzol im Gegenstrom zum Wasser zugeführt. Dabei werden die im Gaswasser enthaltenen Phenole an das Benzol gebunden, während gleichzeitig durch

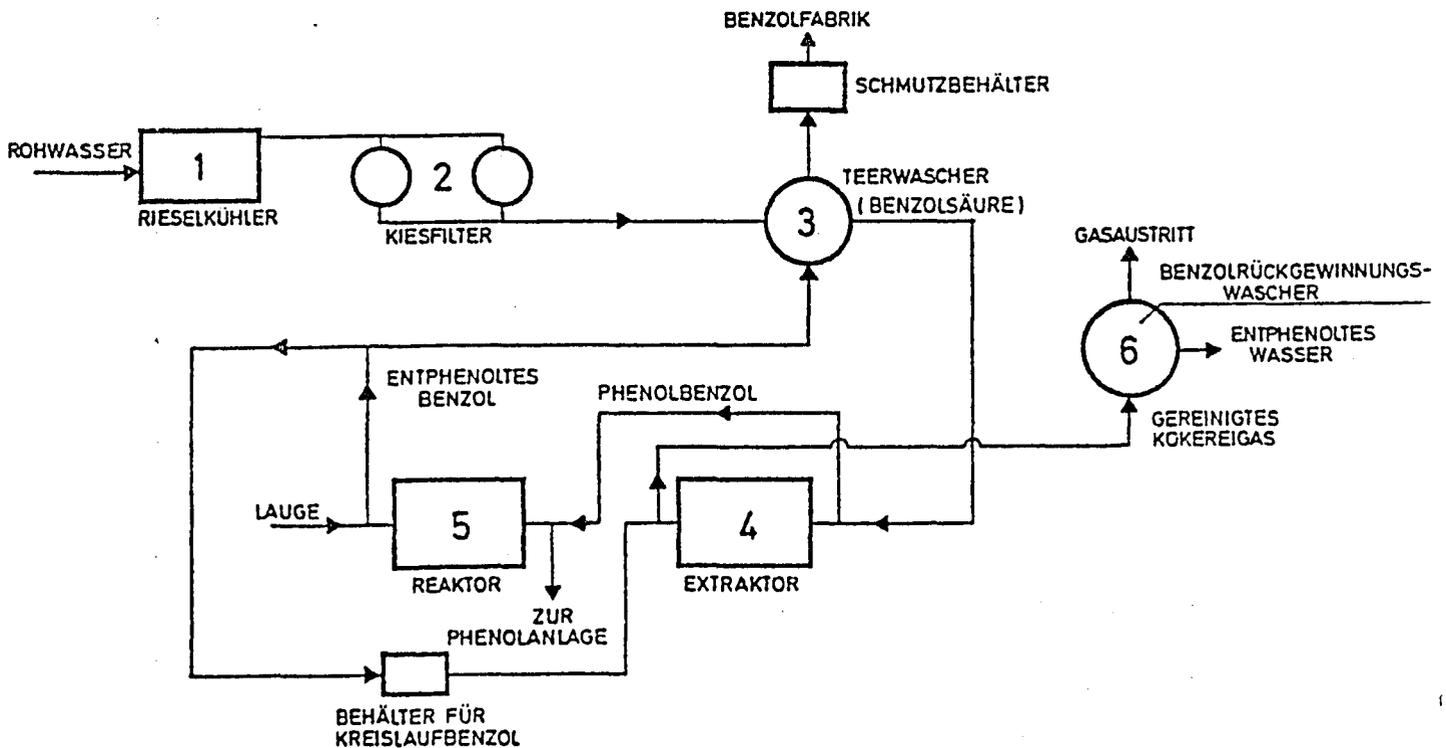


Abb. 1

Wasserentphenolungsanlage, vereinfachtes Schema

das unterschiedliche spez. Gewicht eine Trennung erfolgt. Das Benzol wird als Phenolbenzol abgezogen und dem Reaktor (5) zugeleitet. Zu diesem Reaktor wird gleichzeitig im Gegenstrom zum Phenolbenzol 15 %-ige Natronlauge zugeführt. Infolge der unterschiedlichen spez. Gewichte der den Reaktor durchströmenden Flüssigkeiten erfolgt unter Einfluß der Fliehkraft eine Trennung zwischen Benzol und wäßrig-alkalischer Flüssigkeit, in der das Phenol an die Natronlauge gebunden wird. Das so entphenolte Benzol wird über

einen Zwischenbehälter im Kreislauf dem Extraktor wieder zugeführt, während die entstandene sogenannte Phenolatlauge der Phenolanlage zugeführt und zu Reinware weiterverarbeitet wird.

Das nunmehr entphenolte Wasser wird vom Extraktor einem Benzolrückgewinnungswascher (6), der mit Füllkörpern versehen ist, aufgegeben und im Gegenstrom zum gereinigten Kokereigas vom mitgeführten Benzol befreit. Es gelangt sodann in einen Sammelbehälter, von wo es der Gasreinigungs- und H_2SO_4 -Anlage zugeführt wird.

Die Anlage arbeitet vollkontinuierlich. Die Überwachung beschränkt sich auf die Beobachtung der Durchflussmengen, der Drücke und Temperaturen. Außerdem wird der Betrieb der Anlage zur Einhaltung eines maximalen Wascheffekts durch die notwendigen chemischen Analysen überwacht.

In der Kokerei wurde eine weitere Abwasserreinigungsanlage gebaut. Diese Anlage hat einerseits die Aufgabe, den H_2S -Gehalt des Kokereigases von $4,5 \text{ g/Nm}^3$ auf einen Gehalt von ca. $1,5 \text{ g/Nm}^3$ zu senken und andererseits die ablaufenden Wässer von der Entphenolungsanlage und den Gaswäschern von NH_3 , H_2S und HCN zu befreien (Abb.2).

Zu den bestehenden NH_3 -Wäschern wurde ein neuer H_2S -Selektivwascher (1) mit entsprechenden Sondereinbauten, wie Wirbelstromverteilerböden und Streckmetallpaketen errichtet. Er ist den NH_3 -Wäschern (2) vorgeschaltet. Das Rohgas durchströmt nacheinander den H_2S - und die NH_3 -Wascher von unten nach oben. Den NH_3 -Wäschern wird im Gegenstrom enthärtetes Frischwasser und Dampfcondensat zugeführt. Das von den NH_3 -Wäschern ablaufende, mit NH_3 und Rest- H_2S an-

mittels eines Rohrsystems zu einem System verbundenen Entsäurer und NH_3 -Abtreiber gelingt es, am Kopf der Entsäurer Schwaden abzuziehen, die praktisch die gesamte Menge an freiem NH_3 , HCN und H_2S enthalten. Während diese Schwaden nun in einen Verbrennungsofen gelangen, wird das gereinigte Abwasser in den Vorfluter (Donau) abgeleitet.

Es sei nunmehr nur ganz kurz der weitere Weg der Schwaden beschrieben: Durch die Verbrennung der H_2S -, NH_3 - und HCN -haltigen Schwaden, bei der die Abhitze zur Erzeugung von Dampf verwendet wird, entsteht ein SO_2 -, N_2 -, CO_2 - und H_2O -haltiges Prozeßgas. Dieses wird durch Kühlung auf 35°C von H_2O befreit. Das Prozeßgas wird nunmehr über einen Filter, einen Gastrockner und diverse Wärmetauscher mit einer Temperatur von etwa $400 - 450^\circ\text{C}$ einem Kontakturm (7) zugeführt, wo das SO_2 zu 98 % in SO_3 umgesetzt wird. Das Reaktionsgas gelangt nun über die erwähnten Wärmeaustauscher in den Absorber (8), in dem es bei gleichzeitiger Absorption des SO_3 von konzentrierter kalter Kreislaufsäure gekühlt wird. Das nunmehr verbleibende Abgas wird mit einem Restgehalt von max. $2\text{ g/Nm}^3\text{ SO}_2$ und $0,2\text{ g/Nm}^3\text{ SO}_3$ durch einen 40 m hohen Kamin emittiert. Die Kreislaufsäure wird in Rieselkühlern gekühlt und dem Absorber wieder zugeführt. Die Produktionssäure wird dem Kreislauf entnommen und über einem 1000 m^3 -Tank der Verladung zugeführt.

Für die Abwasserreinigung der Kokerei ergeben sich daher folgende Fälle:

1. Derzeitiger Normalzustand

Die Entphenolungs- und die Schwefelsäureanlage sind in Betrieb (Abb. 3).

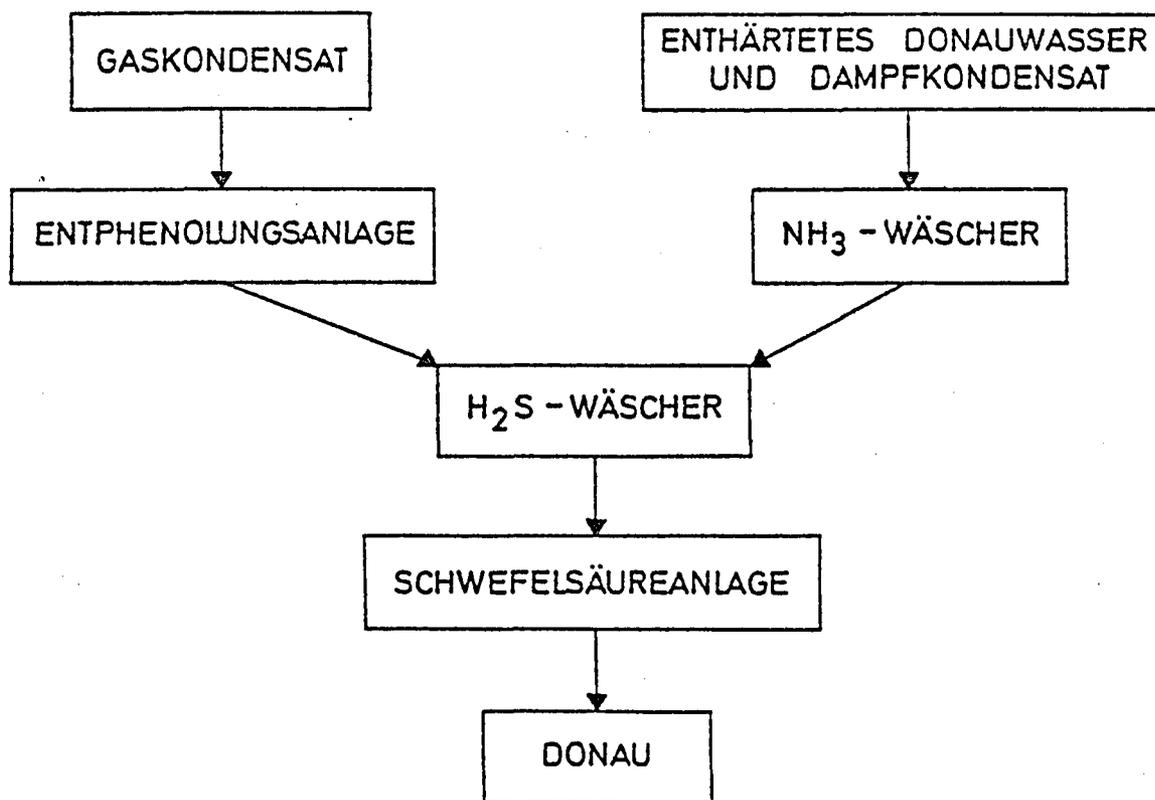


Abb. 3

Abwasserreinigung, Normalzustand

Für diesen Zustand ergeben sich folgende durchschnittliche Werte für das in den Vorfluter gelangende Abwasser:

Abwassermenge	70 m ³ /h
KMnO ₄ -Verbrauch	2500 mg/l
COD	1100 mg/l
Phenole	80 mg/l
CN ⁻ (frei)	1 mg/l
CN ⁻ (komplex)	60 mg/l
CNS ⁻	200 mg/l
NH ₃ (gesamt)	1250 mg/l
NH ₃ (frei)	10 mg/l
H ₂ S	0,6 mg/l

In der folgenden Tabelle 3 sind die Werte für den theoretischen Sauerstoffbedarf bis zur Restoxidation (TOD) und für den chemischen Sauerstoffbedarf (COD) für Hauptschadstoffe im Kokereiabwasser zusammengestellt. Der COD ist bei Vorhandensein von Stickstoff niedriger als der TOD, da bei der COD-Bestimmung nach der Dichromatmethode der Stickstoff nicht oxidiert wird.

Tabelle 3

Theoretischer Sauerstoffbedarf (TOD) bis zur Restoxidation und chemischer Sauerstoffbedarf (COD)

Verbindung	Reaktion	TOD g O ₂ je g Produkt	COD g O ₂ je g Produkt
Phenol	$C_6H_5OH + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$	2,3	2,3
Cyanid	$HCN + 2,5 O_2 \rightarrow CO_2 + HNO_3$	2,9	-
	$HCN + H_2O + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 + NH_3$	-	0,6
Rhodanid	$HCNS + H_2O + 4 O_2 \rightarrow$ $\rightarrow CO_2 + H_2SO_4 + HNO_3$	2,2	-
	$HCNS + 2H_2O + 2 O_2 \rightarrow$ $\rightarrow CO_2 + H_2SO_4 + NH_3$	-	1,1
Ammoniak	$NH_3 + 2 O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O$	3,7	-
Schwefelwasserstoff	$H_2S + 2 O_2 \rightarrow H_2SO_4$	1,9	-

Berechnet man demnach den theoretischen COD für die obigen Angaben, dann ergibt sich:

Substanz	Gehalt mg/l		g O ₂ je g Produkt		Theoretischer COD, mg/l
Phenole	80	x	2,3	=	184
CN ⁻ (frei)	1	x	0,6	=	1
CN ⁻ (komplex)	60	x	0,6	=	36
CNS ⁻	200	x	1,1	=	220
H ₂ S	0,6	x	1,9	=	1
Summe				=	442 mg/l
COD gemessen				=	1100 mg/l
"Rest" COD				=	700 mg/l

Die Oxidation des Ammonstickstoffes blieb unberücksichtigt, da sich bei den Versuchen herausstellte, daß dieser nicht oxidiert wird. Er wird auch bei der COD-Bestimmung nicht erfaßt.

Die Hauptmenge (rund 50 %) des berechneten COD resultiert von der Oxidation des Rhodanids. Nimmt man an, daß bei der COD-Bestimmung die Einzelsubstanzen quantitativ oxidiert werden, dann ergibt sich eine Differenz zwischen der Summe des theoretischen Sauerstoffbedarfes und des gemessenen COD von 700 mg/l. Diese Differenz - bei den folgenden Berechnungen als "Rest"COD bezeichnet - stammt von der Oxidation der übrigen im Kokereiabwasser enthaltenen Substanzen.

2. Stillstand der Schwefelsäureanlage

Für diesen in Abb. 4 dargestellten Zustand können für das in die Donau gelangende Abwasser folgende Werte angegeben werden:

Abwassermenge	60 m ³ /h
KMnO ₄ -Verbrauch	4000 mg/l
COD	11-13000 mg/l
Phenole	80 mg/l
CN ⁻ (frei)	600 mg/l
CN ⁻ (komplex)	300 mg/l
CNS ⁻	700 mg/l
NH ₃ (gesamt)	13000 mg/l
NH ₃ (frei)	10500 mg/l
H ₂ S	6000 mg/l

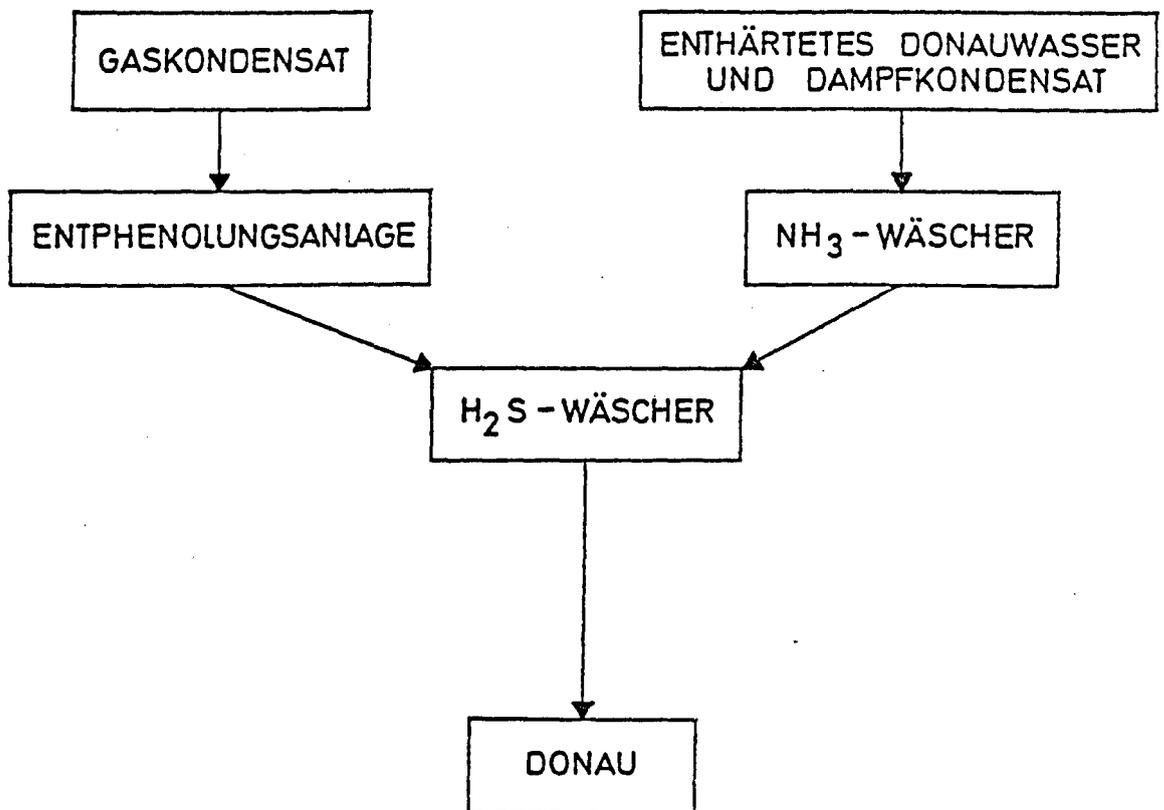


Abb. 4

Abwasserreinigung, Schwefelsäureanlage außer Betrieb

Hier ergeben sich folgende theoretische Sauerstoffbedarfe:

Substanz	Gehalt mg/l		g O ₂ je g Produkt		Theoretischer COD, mg/l	
Phenole	80	x	2,3	=	184	
CN ⁻ (frei)	600	x	0,6	=	360	
CN ⁻ (komplex)	300	x	0,6	=	180	
CNS ⁻	700	x	1,1	=	770	
H ₂ S	6000	x	1,9	=	11400	
Summe					=	12894 mg/l
+ "Rest"COD					=	700 mg/l
Theoretischer COD					=	13500 mg/l
gemessener COD					=	11-13000 mg/l

Bei diesem Zustand wird der COD zu rund 85 % von der Oxidation des Schwefelwasserstoffs bestimmt. 5 % sind auf die Oxidation des Rhodanids zurückzuführen.

Die Differenz zwischen dem gemessenen und dem theoretischen COD ist darauf zurückzuführen, daß bei der COD-Bestimmung ein Teil des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure beim Ansäuern mit Schwefelsäure entweicht und daher bei der COD-Bestimmung nicht erfaßbar wird.

Dieser Zustand tritt an ca. 10 % der Tage des Jahres infolge von Reparaturarbeiten an der Schwefelsäureanlage ein.

In Tabelle 4 sind Werte für diesen Zustand, wie sie in der Zeit vom 19. - 30.3.1974 und 3. - 17.4.1974 gefunden wurden, dem Normalzustand gegenübergestellt. Auf Grund dieser Ergebnisse kann gesagt werden, daß sich der Betrieb der Schwefelsäureanlage wie folgt auswirkt:

H ₂ S	vollkommene Entfernung
NH ₃	Reduzierung um nahezu 90 %
CN ⁻ (frei)	Reduzierung um mehr als 99 %
CN ⁻ (komplex)	Reduzierung um etwa 75 %
CNS ⁻	Verringerung um 30 %
organische Belastung	gemessen am KMnO ₄ wird die organische Belastung um etwa 20 % vermindert

Tabelle 4

Daten für das Kokereiabwasser bei Betrieb und Stillstand der Schwefelsäureanlage (Entgiftung)

Sammler E	Betrieb d. Entgiftung (10.-12.6.1974)		Direkte Ableitung (19.-30.3.1974 u. 3.-17.4.1974)	
Abwassermenge	72 m ³ /h		44 m ³ /h	
KMnO ₄	2210 mg/l	3819 kg/d	4543 mg/l	4797 kg/d
COD	917 mg/l	1585 kg/d	-	-
TOC	242 mg/l	418 kg/d	-	-
BSB ₅	252 mg/l	435 kg/d	-	-
Gesamt NH ₃	1114 mg/l	1925 kg/d	14715 mg/l	15539 kg/d
Phenol	59 mg/l	102 kg/d	73 mg/l	77 kg/d
H ₂ S	0 mg/l	0 kg/d	6930 mg/l	7318 kg/d
flücht. Cyanide	0,7 mg/l	1 kg/d	699 mg/l	738 kg/d
kompl. Cyanide	40,4 mg/l	70 kg/d	241 mg/l	254 kg/d
Rhodanide	139 mg/l	240 kg/d	340 mg/l	359 kg/d

3. Stillstand der Entphenolungs- und Schwefelsäureanlage

Dieser in Abb. 5 dargestellte Zustand kam praktisch nie vor. Dennoch können auch für diesen Zustand Mittelwerte für das in den Vorfluter gelangende Abwasser angegeben werden:

Abwassermenge	60 m ³ /h
KMnO ₄ -Verbrauch	12000 mg/l
COD	15-16000 mg/l
Phenole	800 mg/l
CN ⁻ (frei)	600 mg/l
CN ⁻ (komplex)	300 mg/l
CNS ⁻	700 mg/l
NH ₃ (gesamt)	13000 mg/l
NH ₃ (frei)	10500 mg/l
H ₂ S	6000 mg/l

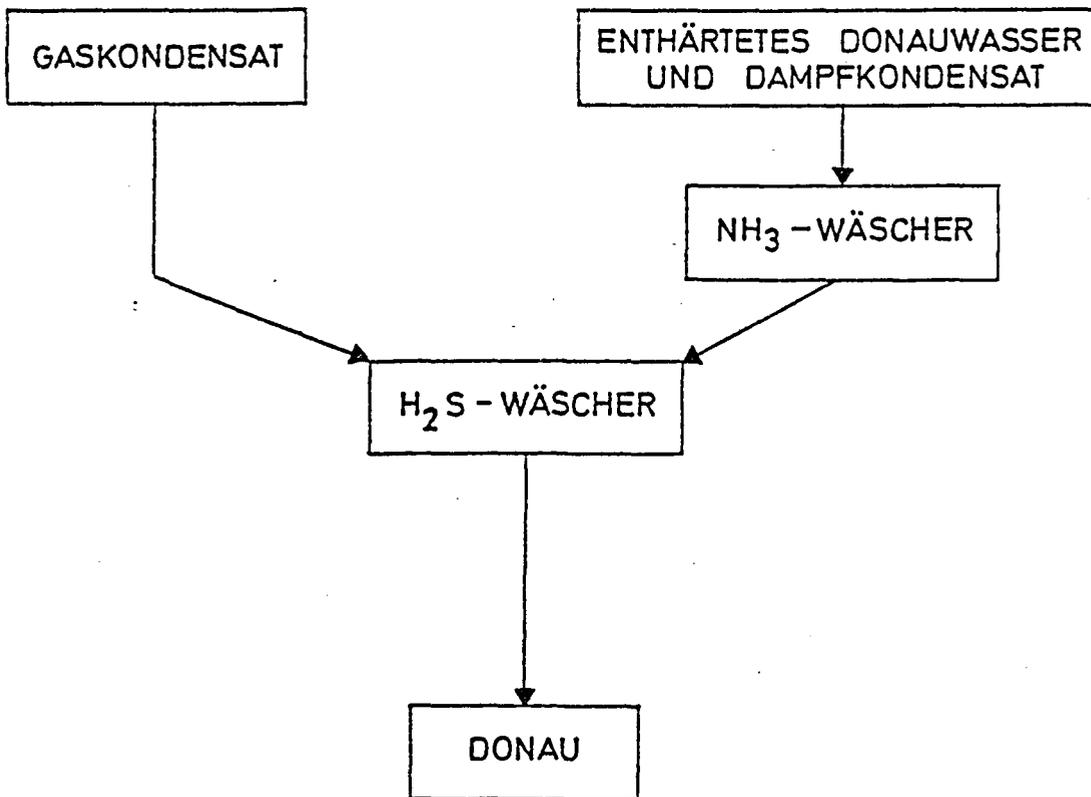


Abb. 5

Abwasserreinigung Entphenolungs- und Schwefelsäureanlage
außer Betrieb

Auf Grund dieser Werte ergeben sich folgende theoretischen Sauerstoffbedarfe:

Substanz	Gehalt mg/l		g O ₂ je g Produkt		Theoretischer COD, mg/l	
Phenole	800	x	2,3	=	1840	
CN ⁻ (frei)	600	x	0,6	=	360	
CN ⁻ (komplex)	300	x	0,6	=	180	
CNS ⁻	700	x	1,1	=	770	
H ₂ S	6000	x	1,9	=	11400	
Summe					=	14550 mg/l
+ "Rest"COD					=	700 mg/l
Theoretischer COD					=	15250 mg/l
gemessener COD					=	15-16000 mg/l

Auch bei diesem Zustand entstammt der überwiegende Teil des COD (ca. 75 %) von der Oxidation des Schwefelwasserstoffs. Der Rest verteilt sich auf die Oxidation der anderen Einzelsubstanzen. Es ergibt sich hier eine gute Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und gemessenen COD.

4. Künftiger Normalzustand

Bei Einleitung der Kokereiabwässer in eine biologische Kläranlage könnte die Entphenolungsanlage außer Betrieb genommen werden. In diesem Falle ergäbe sich der in Abb. 6 dargestellte Normalzustand. Für diesen Zustand würden sich für das von der Kokerei abgeleitete Abwasser folgende Werte ergeben:

Abwassermenge	70 m ³ /h
KMnO ₄ -Verbrauch	7500 mg/l
COD	2500 mg/l
Phenole	800 mg/l
CN ⁻ (frei)	1 mg/l
CN ⁻ (komplex)	60 mg/l
CNS ⁻	200 mg/l
NH ₃ (gesamt)	1250 mg/l
NH ₃ (frei)	10 mg/l
H ₂ S	0,6 mg/l

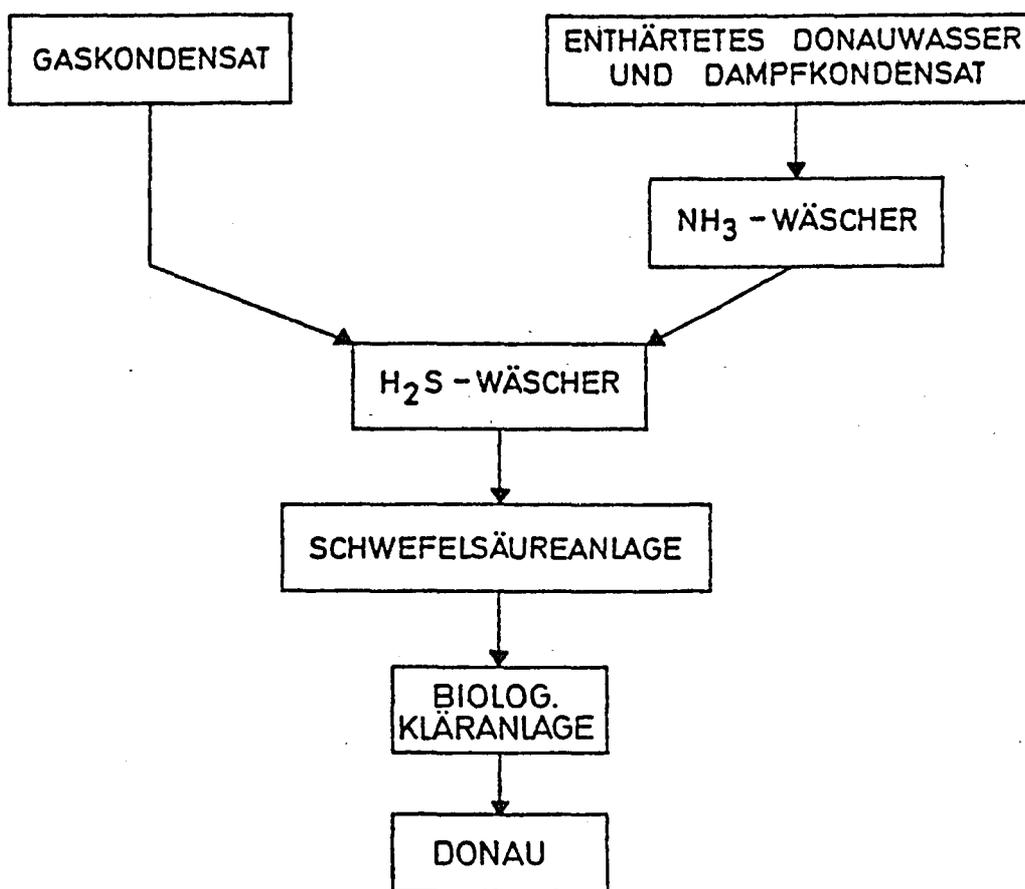


Abb. 6

Abwasserreinigung, künftiger Normalzustand

Für diesen Zustand ergeben sich daher folgende theoretische Sauerstoffbedarfe:

Substanz	Gehalt mg/l		g O ₂ je g Produkt		Theoretischer COD, mg/l
Phenole	800	x	2,3	=	1840
CN ⁻ (frei)	1	x	0,6	=	1
CN ⁻ (komplex)	60	x	0,6	=	36
CNS ⁻	200	x	1,1	=	220
H ₂ S	0,6	x	1,9	=	1
Summe				=	2062 mg/l
+ "Rest"COD				=	700 mg/l
Theoretischer COD				=	2760 mg/l
gemessener COD				=	2500 mg/l

In diesem Falle wird der COD zum überwiegenden Teil (ca. 70 %) durch die Oxidation der Phenole bestimmt. Da in diesem Abwasser weder Schwefelwasserstoff noch freies Cyanid, die beide beim Ansäuern entweichen können, vorhanden sind, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und theoretischen COD.

3. Versuchsdurchführung

3.1 Abwasserprobenahme

Für die Versuche wurde aus einem im Werk befindlichen Emscherbrunnen ein mechanisch gereinigtes, häusliches Abwasser verwendet. Dieses war jedoch sehr dünn (COD ~ 100 mg/l) und mußte durch Zugabe von Pepton auf einen COD-Wert von ~ 300 mg/l aufgestärkt werden. Diese Zuzusammensetzung von Pepton wirkte sich jedoch anfangs negativ auf die Schlammigenschaften aus. Es bildete sich Blähschlamm. Das Kokereiabwasser wurde dem Zu- und Ablauf der Schwefelsäureanlage entnommen. Da die Entphenolungsanlage für die Versuche nicht außer Betrieb genommen werden konnte, wurde das Phenol nachträglich wieder dem Abwasser zugemischt.

Während der Versuche wurde im Zulauf zu den Versuchen ein Nährstoffverhältnis von 100 COD : 5 N : 1 P eingestellt. Dazu wurden Harnstoff und Phosphorsäure dem Abwasser zugesetzt. Außerdem wurden je 50 l Zulauf 0,35 g Kochsalz, 0,20 g Calciumchlorid und 0,15 g Magnesiumsulfat als Spurenelemente dem Abwasser zugemischt.

3.2 Versuchsanlage

Für die Versuche wurden wieder Laborversuchsanlagen aus Plexiglas mit einem Belebungsraum von 7,5 l und einem Nachklärbecken von 2,5 l Inhalt verwendet.

3.3 Ermittelte Kenngrößen

Während der Versuche wurden folgende Kenngrößen bestimmt:

Zulauf (Mischung häusliches mit Kokereiabwasser)

pH-Wert

Konzentration an COD

Konzentration an freiem und komplex gebundenem Cyanid

Konzentration an Schwefelwasserstoff

Konzentration an Rhodanid

Konzentration an freiem und gesamtem Ammoniak

Konzentration an Phenol

Belebungsbecken

Zulaufmenge (häusliches und Kokereiabwasser getrennt)

pH-Wert

Schlammvolumen nach 30 Minuten (ohne Berücksichtigung der Verdünnungsmethode)

Trockensubstanz

Schlammindex

Überschußschlammabzug

Temperatur

Grundatmung, Substratatmung und Maximalatmung im Atmungsgefäß

Ablauf

Konzentration an COD

Konzentration an freiem und komplex gebundenem Cyanid

Konzentration an Schwefelwasserstoff

Konzentration an Rhodanid

Konzentration an freiem und gesamtem Ammoniak

Konzentration an Phenol

3.4 Versuchsprogramm

Die Versuche wurden unter der Annahme durchgeführt, daß die COD-Raumbelastung $B_{R,COD}$ in der Kläranlage Linz sich mit 1 kg COD/m³.d einstellen wird. Für einen mittleren COD von 330 mg/l errechnet sich eine Raumbeschickung q_R von 3 m³/m³.d. Die Aufenthaltszeit beträgt demnach 8 Stunden.

Das Volumen des Belebungsbeckens der Versuchsanlage beträgt 7,5 l. Für eine Aufenthaltszeit von 8 Stunden mußten demnach 22,5 l häusliches Abwasser dem Belebungsbecken zudosiert werden.

Der Abwasseranfall der Stadt Linz wird bei Trockenwetter mit 90.000 m³/d bzw. 3700 m³/h geschätzt. Die Menge der Kokereiabwasser beträgt etwa 70 m³/h. Damit ergibt sich ein Mischungsverhältnis von 3700 : 70 oder rund 50 : 1.

In den drei Versuchsanlagen wurden zunächst folgende Versuchseinstellungen untersucht:

KA Kommunales (= häusliches) Abwasser

A Ablauf der Entgiftungsanlage bei Stillstand der Entphenolungsanlage

Z unbehandeltes Kokereiabwasser

	Anlage 1 l/d	Anlage 2 l/d	Anlage 3 l/d	Bemerkungen
1.	22,50 KA	22,50 KA + 0,45 A	22,50 KA + 0,45 A	1. Adaptierungsphase In dieser Phase wurde nur die halbe Phenolmenge (~ 0,5 g/l Kokereiabwasser) zugesetzt.
2.	22,50 KA	22,50 KA + 0,45 A	22,50 KA + 0,40 A + 0,05 Z	2. Adaptierungsphase Ab dieser Phase Zugabe von 1,0 g Phenol/l Kokereiabwasser
3.	22,50 KA + 0,45 A	22,50 KA + 0,40 A + 0,05 Z	22,50 KA + 0,30 A + 0,15 Z	Planmäßige Außerbetriebnahme der Entgiftungsanlage (Anlage 3)
4.	22,50 KA + 0,45 A	22,50 KA + 0,40 A + 0,05 Z	22,50 KA + 0,45 Z	Entgiftungsanlage außer Betrieb (Anlage 3)
5.	22,50 KA + 0,45 A	22,50 KA + 0,45 Z	22,50 KA + 0,40 A + 0,05 Z	Entgiftungsanlage außer Betrieb - Stoßbelastung (Anlage 2) Inbetriebnahme der Entgiftungsanlage (Anlage 3)
6.	22,50 KA + 0,45 Z	22,50 KA + 0,45 Z	22,50 KA + 0,45 A	Stoßbelastung (Anlage 1)

Jede Versuchseinstellung wurde 3 Wochen lang untersucht.

Nach Abschluß dieser Versuchsreihen wurden in einer 4. Anlage zur Klärung spezieller Fragen die Einstellungen 98 % KA + 1,8 % A + 0,2 % und 98 % KA + 2 % Z noch einmal nachgefahren.

4. Versuchsergebnisse

4.1 Laborversuchsanlage 1

In dieser Versuchsanlage sollte untersucht werden, ob ein plötzlicher Ausfall der Schwefelsäureanlage ohne vorherige Adaptierung der Mikroorganismen von einer Belebungsanlage verkraftet werden kann.

Zunächst - 3.2. - 18.3.1976 - wurde nur häusliches Abwasser der Anlage zudosiert, das sich erwartungsgemäß gut biologisch abbauen ließ. So betrug die COD-Abnahme 83,7 % (Tabelle 5, Spalte 1).

Auch nachdem dem Zulauf im Mischungsverhältnis 50 : 1 der Ablauf der Schwefelsäureanlage zugemischt worden war, wurde ein ausgezeichnetes Reinigungsergebnis erhalten: so wurden der COD zu 86,7 %, das freie Cyanid zu 78,6 %, das komplexe Cyanid zu 63,4 %, das Rhodanid zu 91,1 % und das Phenol zu 99,1 % entfernt (Tabelle 5, Spalte 2). Wie die Abbildungen 7, 8, 9 und 10 deutlich zeigen, verschlechtert sich nach Umstellung der Anlage auf den Zulauf zur Schwefelsäureanlage die Abbauergebnisse rapide. So gingen die Entfernungsraten auf wenige Prozent zurück. Lediglich das freie Cyanid und der Schwefelwasserstoff wurden unverändert gut entfernt. Das läßt die Vermutung zu, daß einerseits die cyanidabbauenden Mikroorganismen widerstandsfähiger als die übrigen sind, andererseits das Cyanid auch ausgeblasen oder chemisch oxidiert werden kann. Der Schwefelwasserstoff wird, wie spätere Untersuchungen zeigten, chemisch oxidiert. Auf diese chemische Oxidierbarkeit des Schwefelwasserstoffs ist auch die hohe Zulauf-COD-Konzentration zurückzuführen.

Tabelle 5

Parameter	Dimension	1	2	3
Einstellung: theoretisch	-	100 % KA	98 % KA+ 2 % A	98 % KA+ 2 % Z
gemessen	-	100 % KA	97,4% KA+2,6% A	97,2% KA+2,8% Z
Zeitraum	-	2.2.-18.3.1976	18.3.-19.5.1976	19.5.-10.6.1976
Beschickung: häusl. Abw.	m ³ /m ³ .d	3,08 ± 0,15	2,88 ± 0,27	2,88 ± 0,24
Kokerei Abw.	m ³ /m ³ .d	-	0,0737 ± 0,0190	0,0829 ± 0,0194
Gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08 ± 0,15	2,95 ± 0,27	2,96 ± 0,26
Aufenthaltszeit t _{BB}	h	7,8	8,1	8,1
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60 ± 0,28	3,13 ± 0,69	3,68 ± 1,29
Temperatur	°C	19,1 ± 2,1	21,4 ± 2,3	22,2 ± 1,7
COD-Zulauf	mg/l	307 ± 56	415 ± 45	886 ± 106
COD-Ablauf	mg/l	50 ± 34	55 ± 12	440 ± 145
COD-Entfernung	%	83,7	86,7	50,3
COD-Raumbelastung B _{R,COD}	kg/m ³ .d	0,95	1,22	2,62
COD-Schlammbelastung B _{MS,COD}	kg/kg.d	0,26	0,39	0,71
COD-Raumabbauleistung η _{B_{R,COD}}	kg/m ³ .d	0,80	1,06	1,32
COD-Schlammabbauleistung η _{B_{TS}}	kg/kg.d	0,22	0,34	0,36
Cyanid freies Zulauf	mg/l	-	0,070 ± 0,021	17,40 ± 4,50
Ablauf	mg/l	-	0,015 ± 0,056	0,36 ± 0,09
Entfernung	%	-	78,6	97,9
Cyanid komplexes Zulauf	mg/l	-	0,798 ± 0,256	8,97 ± 1,27
Ablauf	mg/l	-	0,292 ± 0,178	8,96 ± 1,42
Entfernung	%	-	63,4	0
Rhodanid Zulauf	mg/l	-	3,04 ± 0,64	36,5 ± 7,1
Ablauf	mg/l	-	0,27 ± 0,75	37,1 ± 8,5
Entfernung	%	-	91,1	0
Phenol Zulauf	mg/l	0,25 ± 0,02	21,20 ± 5,15	30,9 ± 4,4
Ablauf	mg/l	0,03 ± 0,03	0,20 ± 0,22	0 - 10,5
Entfernung	%	88,0	99,1	-
Schwefelwasserstoff Zulauf	mg/l	-	0	198 ± 27
Ablauf	mg/l	-	0	0,5 ± 0,1
Entfernung	%	-	-	99,7
NH ₃ -Stickstoff (Ges.) Zulauf	mg/l	33,0 ± 9,0	102,4 ± 21,7	658 ± 38
Ablauf	mg/l	1,7 ± 1,1	40,8 ± 17,4	532 ± 105
Entfernung	%	94,8	60,2	19,1
pH-Wert Zulauf	-	7,4 - 7,8	7,6 - 8,1	9,2 - 9,4
Beliebungsbecken	-	7,1 - 7,8	6,6 - 8,0	7,9 - 9,1
OV _G ^{20°}	kg/n ³ .d	0,792	0,996	-
OV _S ^{20°}	kg/n ³ .d	1,044	1,376	-
OV _M ^{20°}	kg/n ³ .d	2,892	2,668	-
OV _G ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,220	0,318	-
OV _S ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,290	0,440	-
OV _M ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,803	0,852	-
Schlammvolumen SV	ml/l	697 ± 251	647 ± 280	200 ± 91
Schlammindex I _{SV}	ml/g	194	207	54,3
US-Abzug	m ³ /n ³ .d	0,0555	0,0510	0,0076
US-Abzug	kg/n ³ .d	0,1996	0,1595	0,0280
Schlammalter	d	18,0	19,6	151,6

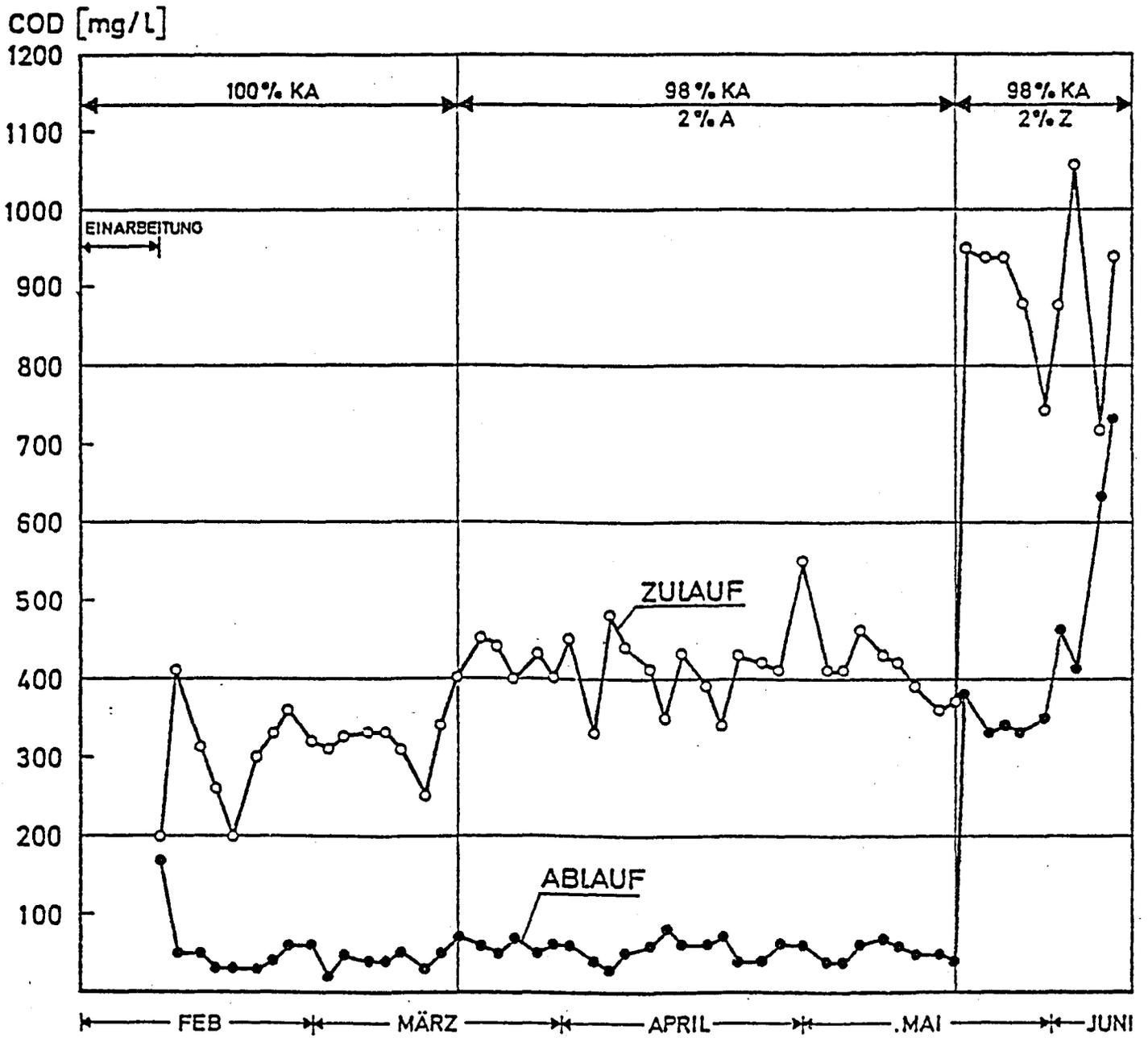


Abb. 7

PHENOL [mg/L]

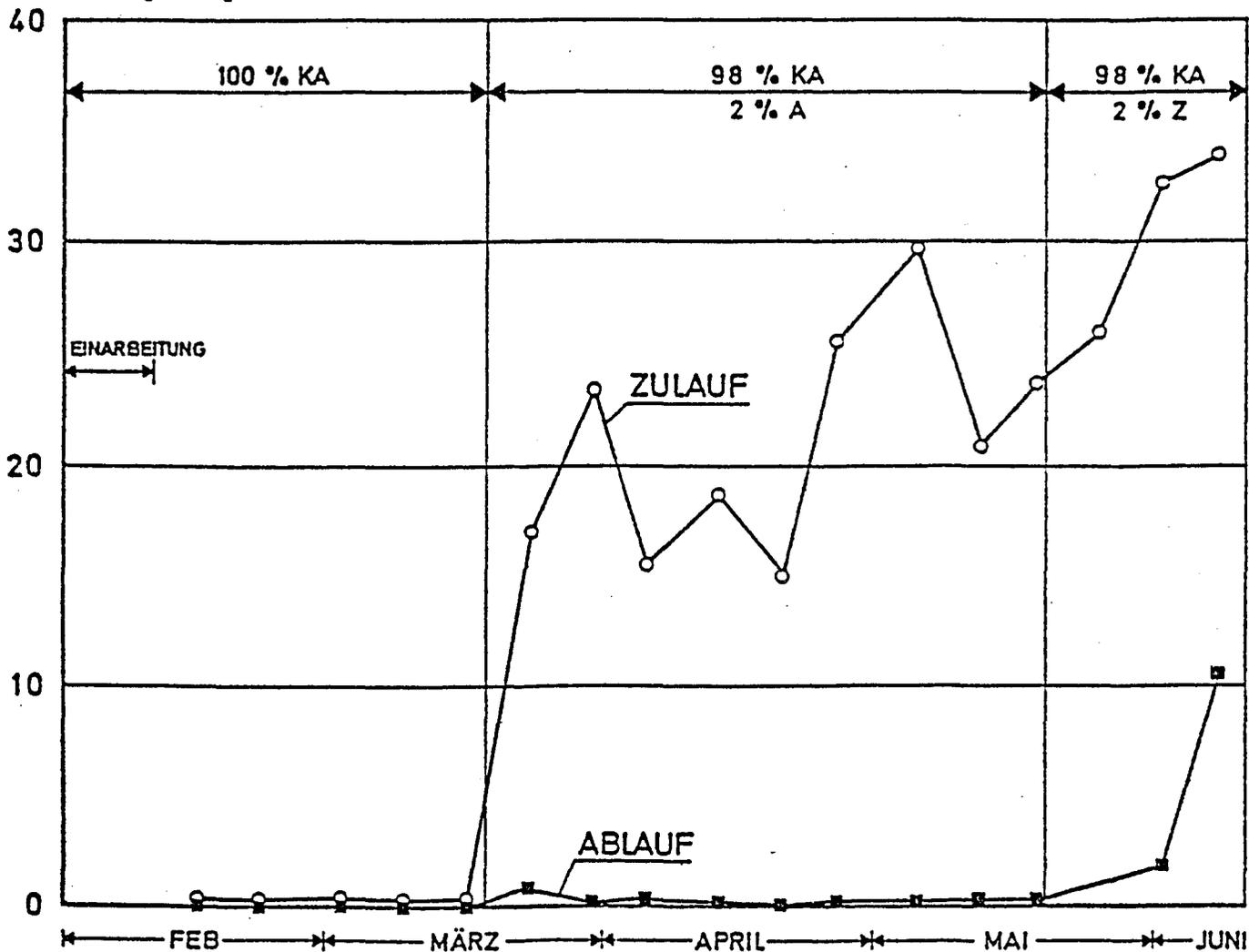


Abb. 8

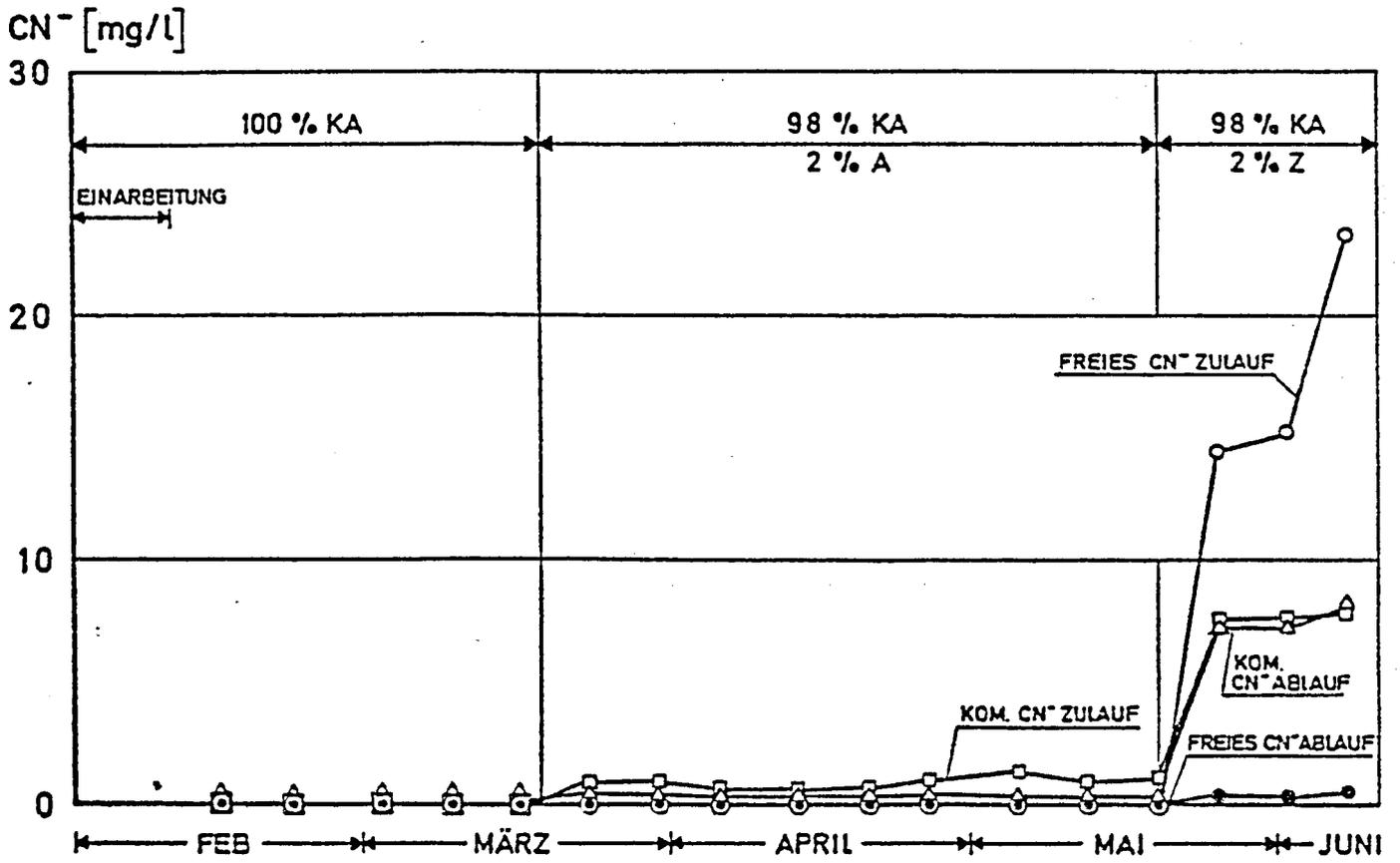


Abb. 9

CNS⁻ [mg/l]

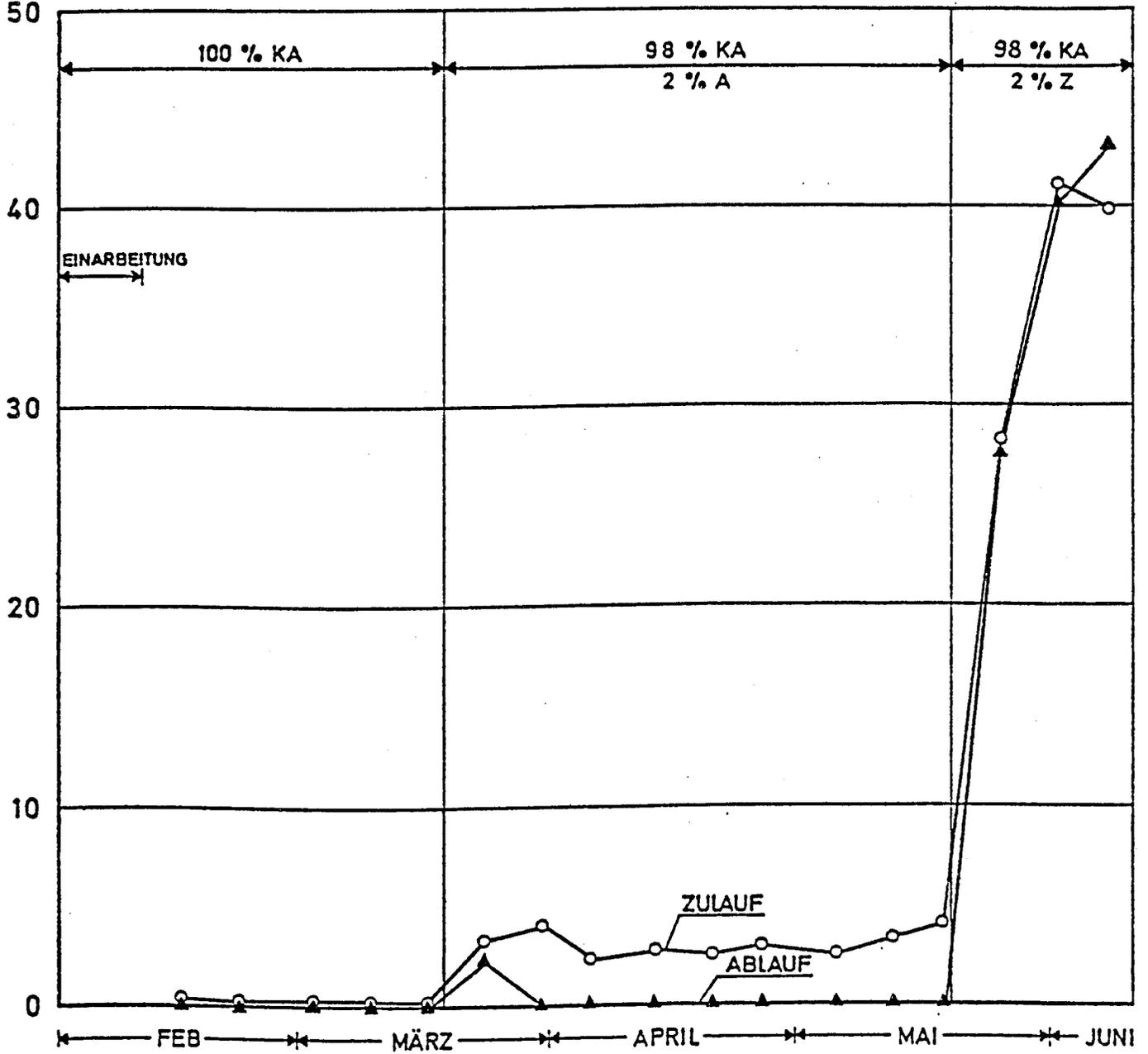
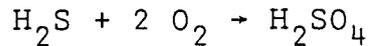


Abb. 10

Pro g Schwefelwasserstoff werden gemäß der Formel



1,9 g O₂ für die Oxidation benötigt. Die Konzentration an Schwefelwasserstoff im Zulauf betrug rund 200 mg/l wofür 380 mg/l Sauerstoff (= COD) für die Oxidation benötigt werden.

4.2 Laborversuchsanlage 2

In dieser Laborversuchsanlage wurde der Ausfall der Schwefelsäureanlage bei vorheriger Adaptierung der Mikroorganismen an unbehandeltes Kokereiabwasser simuliert. Die Versuchsanlage wurde dabei zunächst nur mit einem Gemisch aus häuslichem Abwasser und Ablauf der Schwefelsäureanlage eingearbeitet. Danach wurden 10 % des Ablaufes durch einen Zulauf zur Schwefelsäureanlage ersetzt. Nach dreiwöchiger Adaptationsphase wurde der Ausfall der Schwefelsäureanlage simuliert.

Wie die Abbildungen 11, 12, 13 und 14 sowie die in Tabelle 6 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, war diese Vorgangsweise erfolgreich. In allen drei Untersuchungsperioden wurde eine COD-Entfernung von über 80 %, eine Entfernung an freien Cyanid von über 88 %, eine Phenolentfernung von über 99 % und eine nahezu quantitative Entfernung des Schwefelwasserstoffs erreicht. Lediglich die Entfernungsraten für das komplexe Cyanid, Rhodanid und den Ammonstickstoffgehalt waren belastungsabhängig.

Erwähnenswert ist noch, daß nach Umstellung von der Einstellung 98 % KA + 1,8 % A + 0,2 % Z auf 98 % KA + 2 % Z der Blähschlamm vollständig verschwand.

Tabelle 6

Parameter	Dimension	1	2	3
Einstellung: theoretisch	-	98 % KA+ 2 % A	98%KA+18%A+0.2%Z	98 % KA+ 2 % Z
gemessen	-	97,8 % KA+2,2 % A	97,8%KA+193%A+0,22%Z	96,9 % KA+3,1 % Z
Zeitraum	-	3.2.-18.3.1976	18.3.-28.4.1976	28.4.-10.6.1976
Beschickung: häusl. Abw.	m ³ /m ³ .d	3,07 ± 0,15	2,88 ± 0,43	2,87 ± 0,18
Kokerei Abw.	m ³ /m ³ .d	0,0671 ± 0,0101	0,0627 ± 0,0187	0,0885 ± 0,0253
Gesamt	m ³ /m ³ .d	3,15 ± 0,16	2,94 ± 0,45	2,95 ± 0,21
Aufenthaltszeit t _{BB}	h	7,6	8,2	8,1
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,58 ± 1,00	3,21 ± 0,46	5,05 ± 1,25
Temperatur	°C	19,8 ± 2,0	20,7 ± 1,7	23,5 ± 1,8
COD-Zulauf	mg/l	364 ± 67	432 ± 52	866 ± 157
COD-Ablauf	mg/l	55 ± 15	83 ± 22	144 ± 35
COD-Entfernung	%	85,0	80,8	85,4
COD-Raumbelastung B _{R,COD}	kg/m ³ .d	1,15	1,27	2,56
COD-Schlammbelastung B _{TS,COD}	kg/kg.d	0,32	0,40	0,51
COD-Raumabbauleistung η _{B_{R,COD}}	kg/m ³ .d	0,98	1,03	2,14
COD-Schlammabbauleistung η _{B_{TS}}	kg/kg.d	0,27	0,32	0,42
Cyanid freies Zulauf	mg/l	0,045 ± 0,014	0,745 ± 0,114	16,45 ± 5,41
Ablauf	mg/l	0,005 ± 0,006	0,034 ± 0,013	0,24 ± 0,13
Entfernung	%	88,9	95,4	98,5
Cyanid komplexes Zulauf	mg/l	0,794 ± 0,125	1,621 ± 0,592	9,08 ± 2,45
Ablauf	mg/l	0,254 ± 0,121	1,055 ± 0,472	8,00 ± 3,24
Entfernung	%	68,0	34,9	11,9
Rhodauid Zulauf	mg/l	2,88 ± 0,60	5,82 ± 2,43	34,40 ± 10,05
Ablauf	mg/l	0,35 ± 0,55	0,37 ± 0,56	30,30 ± 15,41
Entfernung	%	87,9	93,6	11,9
Phenol Zulauf	mg/l	12,82 ± 4,21	17,22 ± 5,17	32,47 ± 7,09
Ablauf	mg/l	0,10 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,24 ± 0,07
Entfernung	%	99,2	99,4	99,3
Schwefelwasserstoff Zulauf	mg/l	0	2,85 ± 3,07	183,7 ± 43,5
Ablauf	mg/l	0	0	0,23 ± 0,23
Entfernung	%	-	100	99,9
NH ₃ -Stickstoff (Ges.) Zulauf	mg/l	50,2 ± 9,8	130,2 ± 26,7	659,0 ± 113,6
Ablauf	mg/l	21,8 ± 11,3	83,0 ± 18,3	586,5 ± 124,9
Entfernung	%	56,6	36,3	11,0
pH-Wert Zulauf	-	7,4 - 7,8	8,2 - 8,7	9,2 - 9,4
Belebungsbecken	-	6,5 - 7,9	7,3 - 8,3	8,3 - 9,0
OV _G ^{20°}	kg/m ³ .d	1,044	1,104	1,141
OV _S ^{20°}	kg/m ³ .d	1,344	1,494	1,995
OV _M ^{20°}	kg/m ³ .d	2,868	3,438	3,968
OV _G ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,292	0,543	0,226
OV _S ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,375	0,465	0,395
OV _M ^{20°} / TS _R	kg/kg.d	0,801	1,071	0,786
Schlammvolumen SV	ml/l	821 ± 190	738 ± 174	398 ± 120
Schlammindex I _{SV}	ml/g	229	230	79
US-Abzug	m ³ /m ³ .d	0,0661	0,0498	0,0552
US-Abzug	kg/m ³ .d	0,2365	0,1600	0,2787
Schlammalter	d	15,1	20,1	18,1

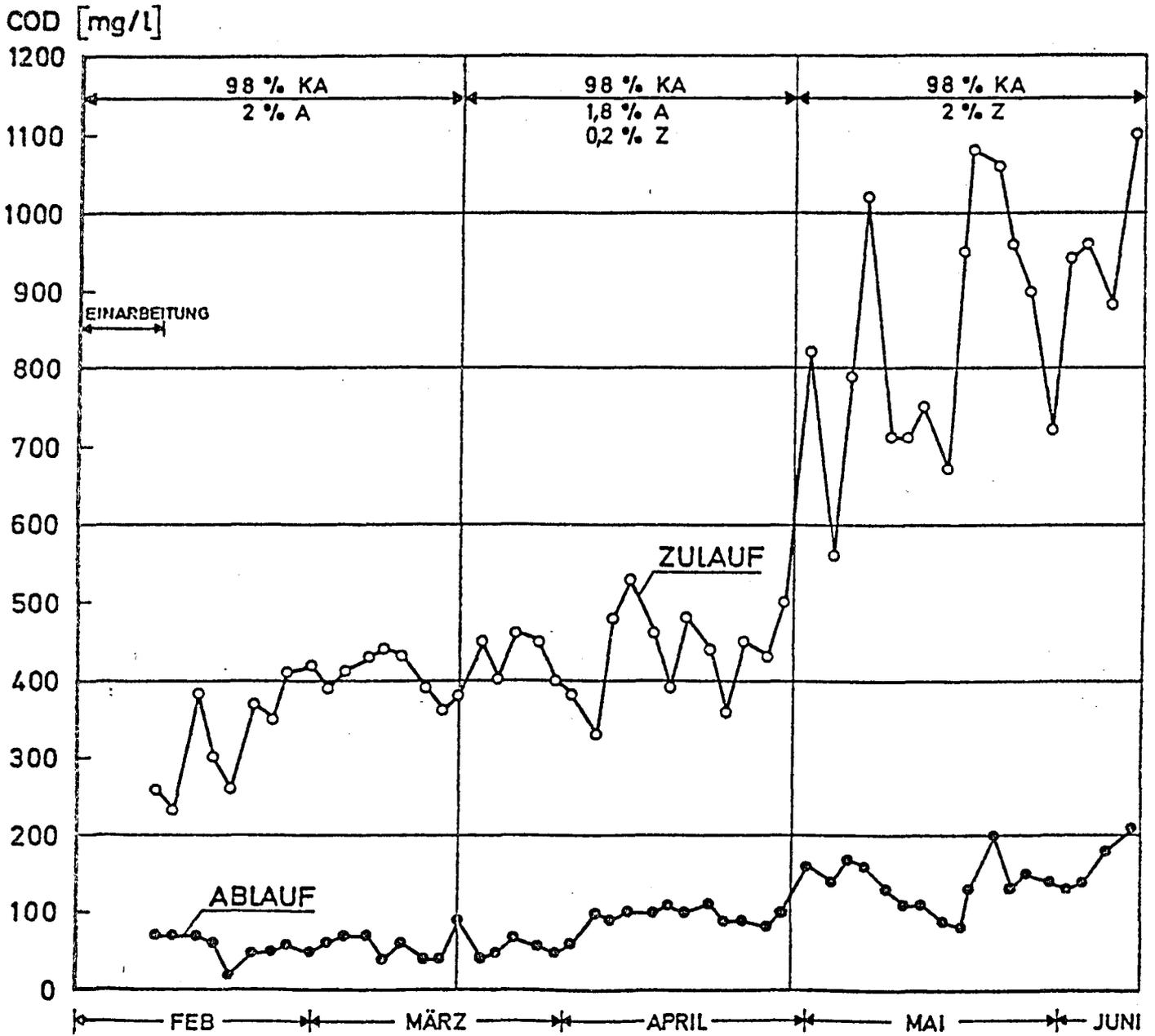


Abb. 11

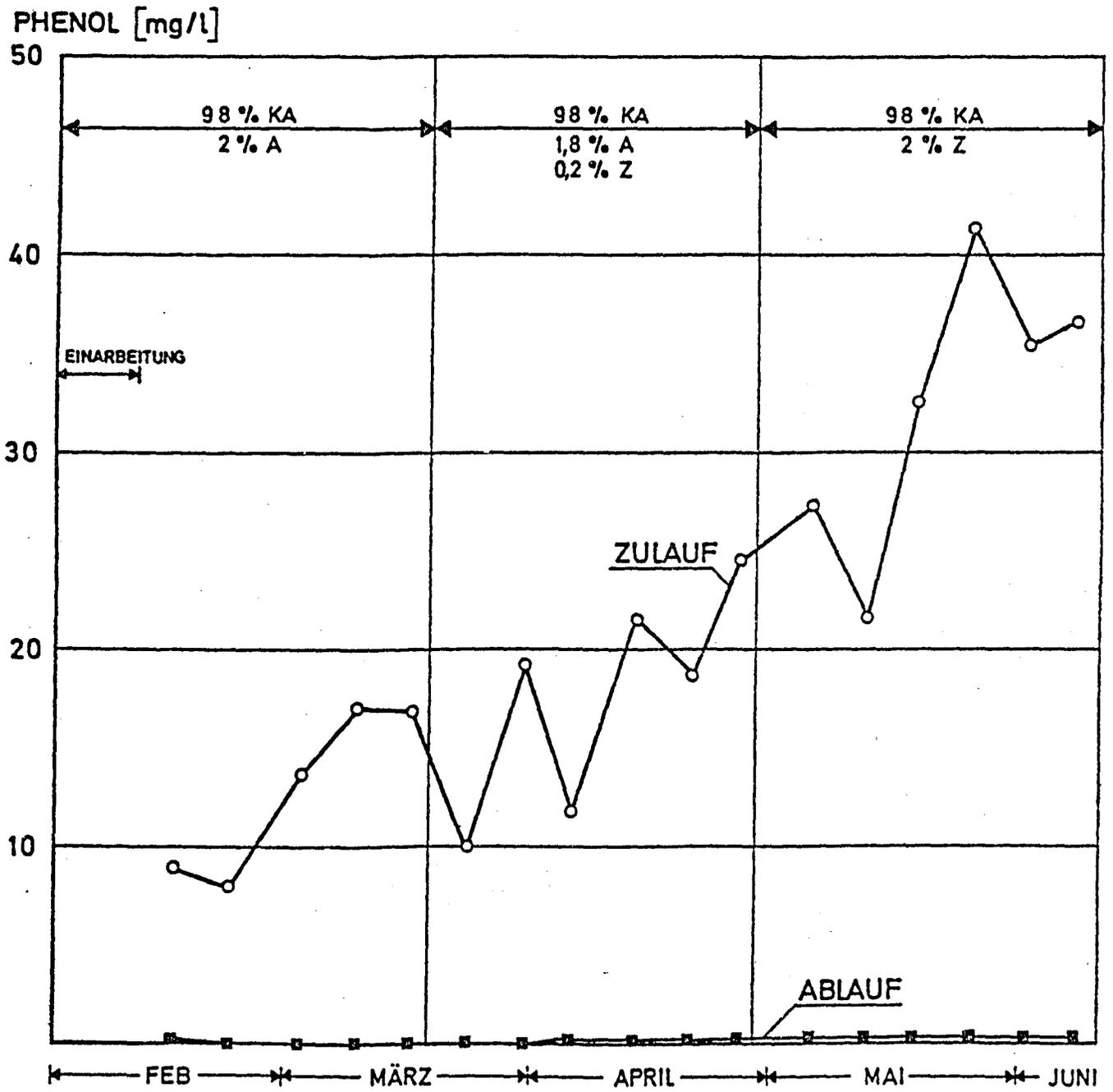


Abb. 12

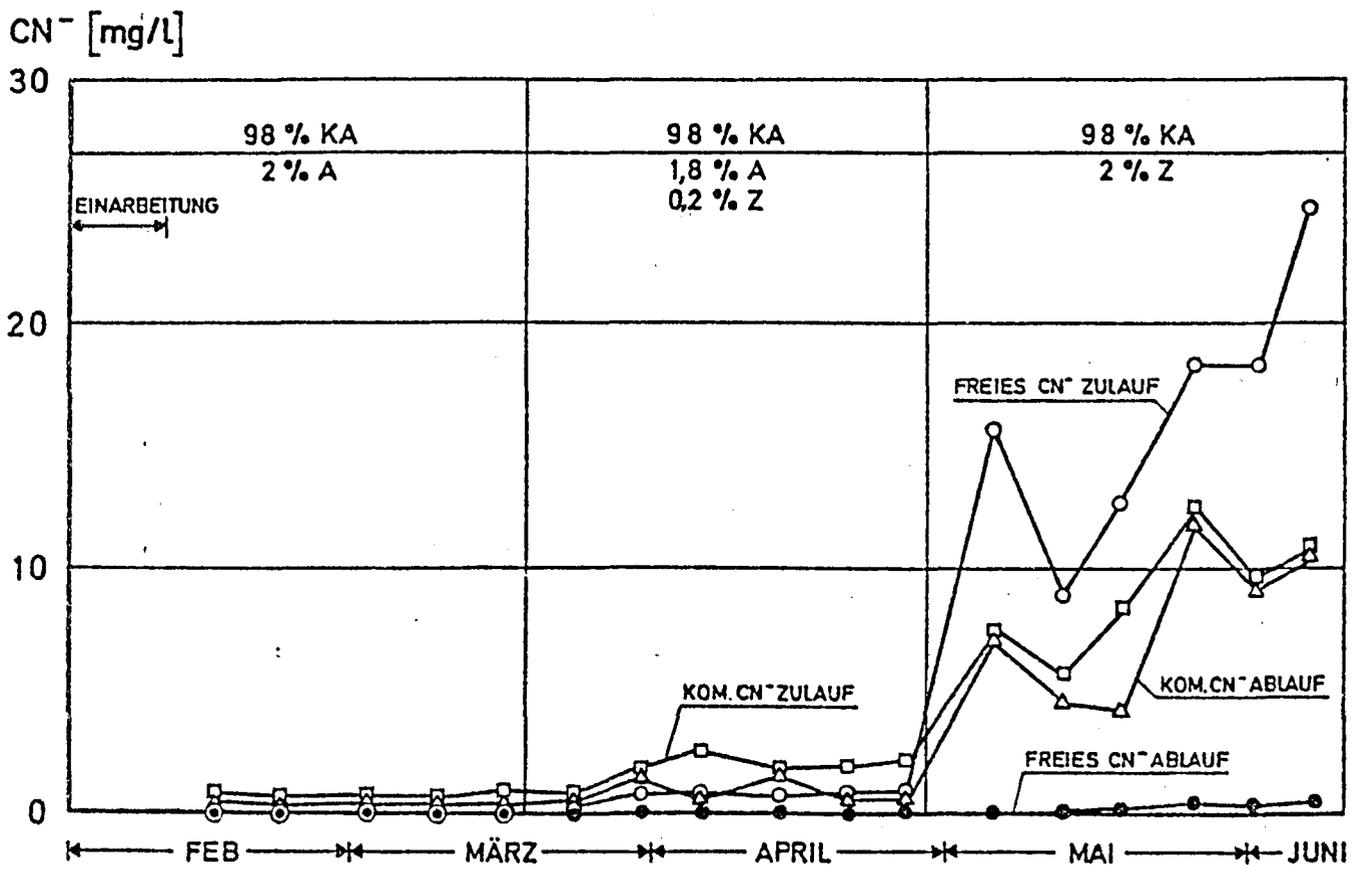


Abb. 13

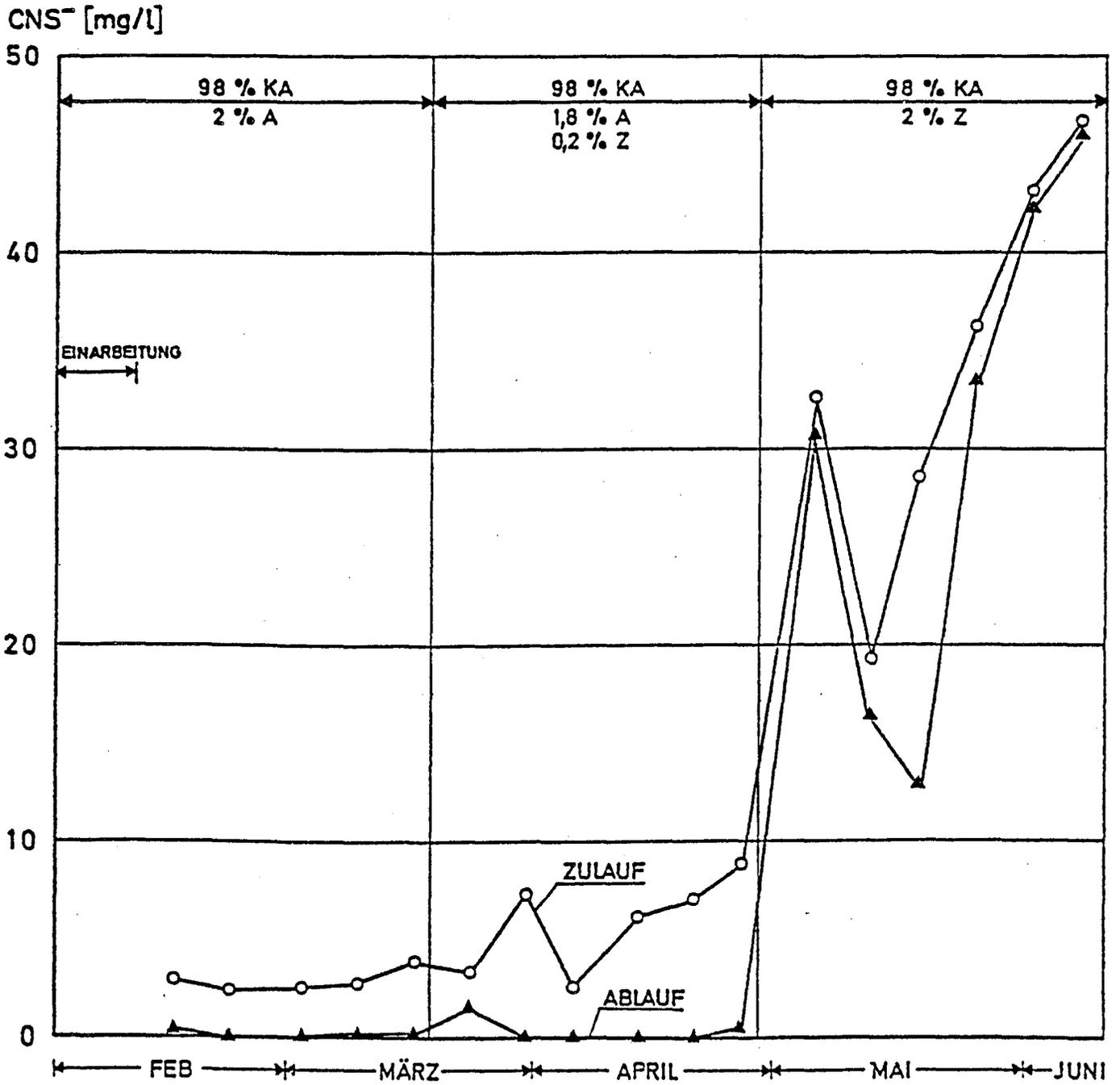


Abb. 14

4.3 Laborversuchsanlage 3

In dieser Laborversuchsanlage wurde eine planmäßige Außerbetriebnahme der Schwefelsäureanlage simuliert. Vor der Außerbetriebnahme sollte der Anteil an unbehandeltem Kokereiabwasser von 10 % auf 30 % gesteigert werden. Dieses Versuchsprogramm wurde zu einem Zeitpunkt gewählt, als noch nicht bekannt war, daß die Steigerung von 10 % auf 100 % Z von der Kläranlage verkraftet wird. Anschließend sollte eine Inbetriebnahme der Schwefelsäureanlage simuliert werden, um zu sehen, ob der Abbau dem vor der Außerbetriebnahme entspricht.

Wie nach den Ergebnissen der Laborversuchsanlage 2 zu erwarten war, wurde auch hier bei allen Versuchseinstellungen ein ausgezeichnetes Reinigungsergebnis erhalten (Tabelle 7). So lag die COD-Abnahme meist über 80 %, das freie Cyanid wurde zu über 90 % abgebaut und der Phenol-Abbau lag durchwegs über 99 %. Wie schon bei der vorhergehenden Versuchsanlage waren lediglich die Entfernungsraten für das komplexe Cyanid, das Rhodanid und für den Ammonstickstoffgehalt belastungsabhängig.

Die guten Ergebnisse werden auch durch die Abbildungen 15, 16, 17 und 18 verdeutlicht.

4.4 Laborversuchsanlage 4

Diese Anlage wurde zur Klärung folgender Detailfragen über längere Zeit mit den Versuchseinstellungen 98 % KA + 1,8 % A + 0,2 % Z und 98 % KA + 2 % Z betrieben:

Parameter	Dimension	1	2	3	4	5	6
Einstellung: theoretisch gemessen	-	98 % KI + 2 % A 97,7% KI + 2,3% A	98% KA + 18% A + 0,2% Z 98% KA + 18% A + 0,2% Z	98% KA + 13% A + 0,7% Z 97,9% KA + 14% A + 0,7% Z	98 % KI + 2 % Z 97,7% KI + 2,3% Z	98% KA + 18% A + 0,2% Z 97,9% KA + 1,9% A + 0,7% Z	98 % KI + 2 % A 96,8% KI + 3,2% A
Zeitraum	-	3.2.-25.2.1976	25.2.-18.3.1976	18.3.-7.4.1976	7.4.-28.4.1976	28.4.-19.5.1976	19.5.-10.6.1976
Beschickung: häusl. Abw. Kokerei Abw. Gesamt	m ³ /m ³ .d m ³ /m ³ .d m ³ /m ³ .d	3,09 ± 0,14 0,0697 ± 0,0100 3,16 ± 0,15	3,10 ± 0,12 0,0592 ± 0,0059 3,16 ± 0,13	3,04 ± 0,12 0,0613 ± 0,0075 3,10 ± 0,13	2,90 ± 0,11 0,0657 ± 0,0159 2,97 ± 0,13	2,98 ± 0,24 0,0630 ± 0,0234 3,04 ± 0,26	2,84 ± 0,16 0,0917 ± 0,0075 2,93 ± 0,17
Aufenthaltszeit t _{DD}	h	7,6	7,6	7,7	8,3	7,9	8,2
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	4,34 ± 0,09	2,90 ± 0,43	3,71 ± 0,41	4,43 ± 0,93	4,14 ± 0,85	3,53 ± 0,91
Temperatur	°C	18,9 ± 1,9	20,2 ± 2,0	20,0 ± 1,5	21,2 ± 1,0	23,7 ± 1,5	22,8 ± 1,2
COD-Zulauf	mg/l	301 ± 73	409 ± 26	514 ± 129	693 ± 112	420 ± 67	398 ± 47
COD-Ablauf	mg/l	70 ± 14	80 ± 10	50 ± 32	121 ± 45	79 ± 15	109 ± 11
COD-Entfernung	%	76,7	80,4	82,5	82,5	81,2	72,6
COD-Raumbelastung B _{R,COD}	kg/m ³ .d	0,95	1,29	1,59	2,01	1,28	1,17
COD-Schlammbelastung B _{TS,COD}	kg/kg.d	0,22	0,45	0,43	0,45	0,31	0,33
COD-Raumabbauleistung η _{B,R,COD}	kg/m ³ .d	0,73	1,04	1,31	1,66	1,04	0,85
COD-Schlammabbauleistung η _{B,TS}	kg/kg.d	0,17	0,36	0,35	0,37	0,25	0,24
Cyanid freies Zulauf	mg/l	0,025	0,340	2,280	10,10	0,490	0,253
Ablauf	mg/l	0	0,030	0,123	0,11	0,044	0,107
Entfernung	%	100	91,5	84,6	98,9	91,0	57,7
Cyanid komplexes Zulauf	mg/l	0,650	1,03	2,99	7,33	2,17	1,83
Ablauf	mg/l	0,330	0,47	2,10	6,23	0,61	0,62
Entfernung	%	49,2	54,7	29,9	15,0	71,9	66,1
Rhodanid Zulauf	mg/l	2,73	4,32	7,65	28,07	8,57	4,73
Ablauf	mg/l	0,47	0,46	5,63	20,43	0,31	0,78
Entfernung	%	82,9	89,3	26,4	27,2	96,4	83,5
Phenol Zulauf	mg/l	8,75	10,97	15,90	22,53	24,07	31,23
Ablauf	mg/l	0,09	0,10	0,13	0,12	0,13	0,16
Entfernung	%	99,1	99,1	99,2	99,5	99,5	99,5
Schwefelwasserstoff Zulauf	mg/l	0	0,63	22,13	124,7	8,13	0
Ablauf	mg/l	0	0	0,13	0,3	0,13	0
Entfernung	%	-	100	99,4	99,8	98,4	-
NH ₃ -Stickstoff (Ges.) Zulauf	mg/l	46,0	71,0	203,7	552,3	149,3	114,3
Ablauf	mg/l	10,1	42,7	170,7	446,0	106,7	30,7
Entfernung	%	78,0	40,0	16,2	19,3	28,5	73,1
pH-Wert Zulauf	-	7,5	8,2 - 8,5	8,5 - 9,2	9,0 - 9,3	8,4 - 8,7	7,6 - 7,8
Belebungsbecken	-	6,4 - 7,4	7,1 - 8,0	7,8 - 9,2	8,4 - 8,9	7,8 - 8,6	7,3 - 8,2
OV _G ^{11*}	kg/m ³ .d	-	-	-	-	-	-
OV _B ^{11*}	kg/m ³ .d	-	-	-	-	-	-
OV _H ^{11*}	kg/m ³ .d	-	-	-	-	-	-
OV _G ^{10*} / TS _R	kg/kg.d	-	-	-	-	-	-
OV _B ^{10*} / TS _R	kg/kg.d	-	-	-	-	-	-
OV _H ^{10*} / TS _R	kg/kg.d	-	-	-	-	-	-
Schlammvolumen SV	ml/l	590 ± 261	821 ± 162	715 ± 162	373 ± 61	322 ± 111	300 ± 105
Schlammindex I _{SV}	ml/g	136	283	193	84	78	85
US-Abzug	m ³ /m ³ .d	0,0562	0,0582	0,0620	0,0597	0,0349	0,0210
US-Abzug	kg/m ³ .d	0,2440	0,1667	0,2300	0,2644	0,1446	0,0740
Schlammalter	d	17,8	17,2	16,1	16,8	28,7	47,6

Tabelle 7

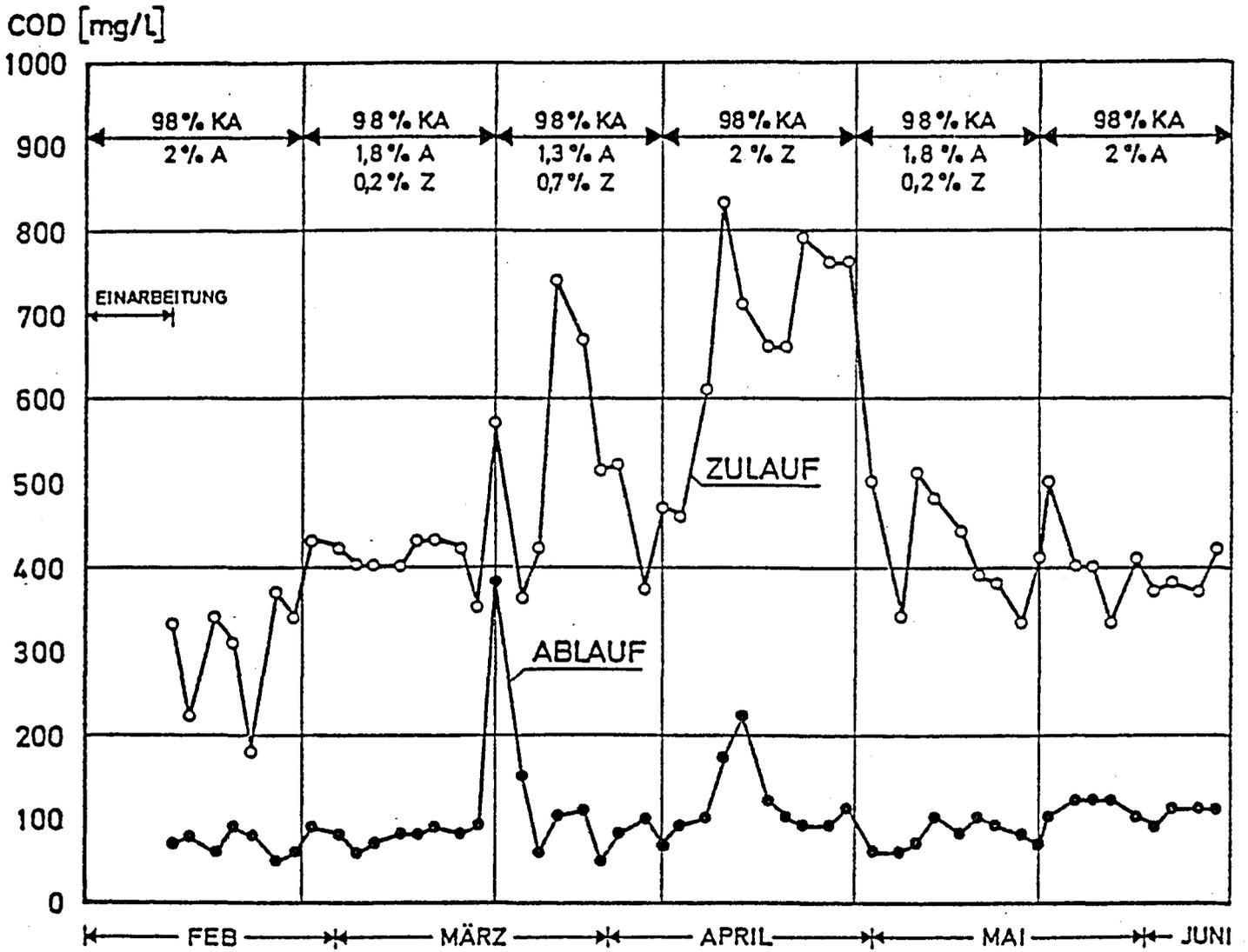


Abb. 15

PHENOL [mg/l]

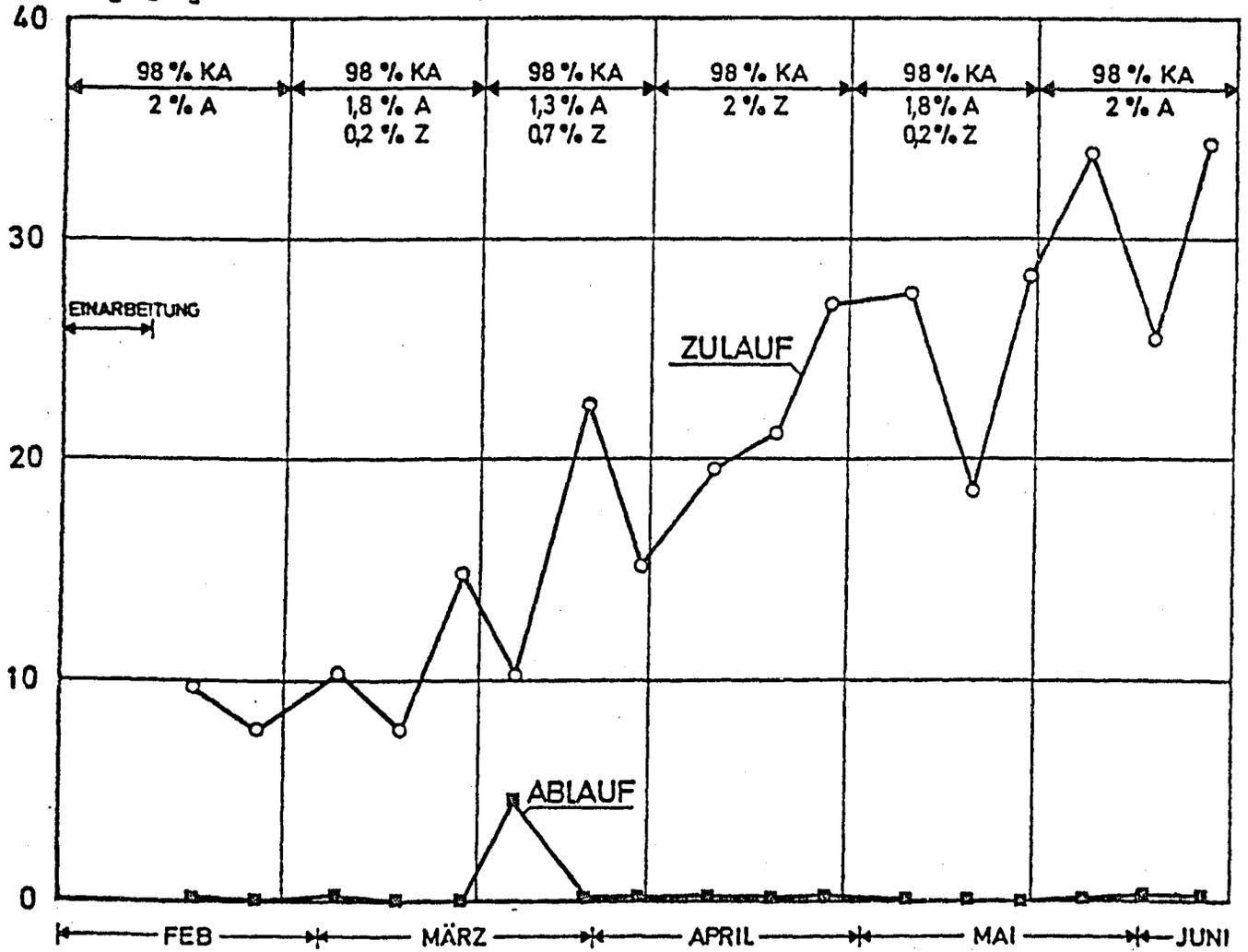


Abb. 16

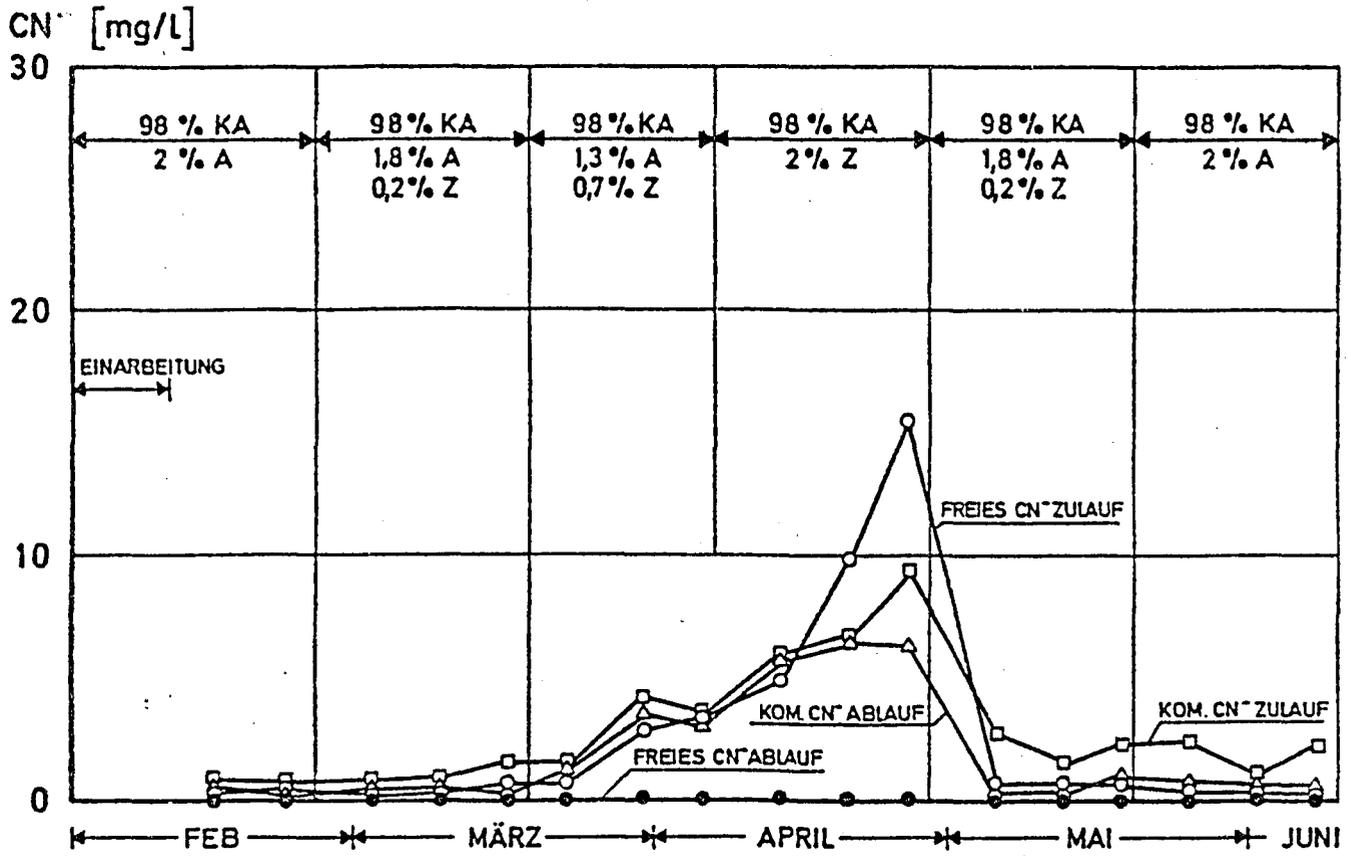


Abb. 17

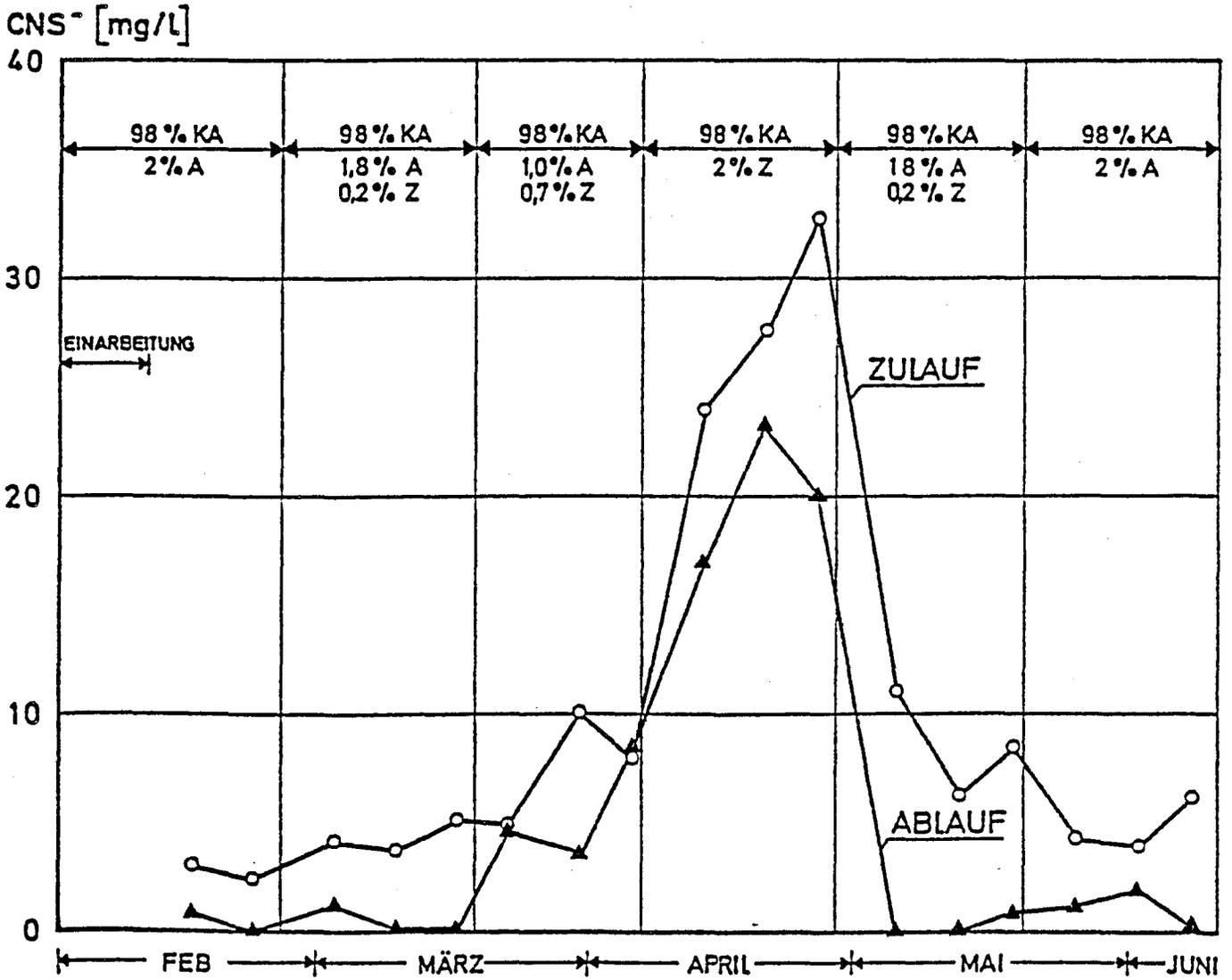


Abb. 18

1. Wird HCN, NH₃, HCNS und H₂S biologisch abgebaut oder lediglich ausgeblasen?
2. Inwieweit findet bei den einzelnen Belastungen eine Nitrifikation statt?
3. Wie groß ist der Überschußschlammanfall und wie groß der Sauerstoffverbrauch?
4. Kann durch pH-Wert-Steuerung das Ausblasen von Ammoniak bei der Belastung 98 % KA + 2 % Z verhindert werden?

Wie die in Tabelle 8 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, decken sie sich mit den bei den Laborversuchsanlagen 1, 2 und 3 erhaltenen. Die Meßwerte, die sich auf die obigen Fragen beziehen, werden im folgenden Kapitel ausführlich behandelt.

Parameter	Dimension	1	2
Einstellung: theoretisch	-	98,00%KA+1,0%A +0,2%Z	98%KA+2%Z
gemessen	-	97,93%KA+1,86% +0,21%Z	98%KA+2%Z
Zeitraum	-	22.11.76-9.1.77	17.1.-4.3.1977
Beschickung: häusl. Abw.	m ³ /m ³ .d	2,76 ± 0,20	2,79 ± 0,12
Kokerei Abw.	m ³ /m ³ .d	0,0572 ± 0,0052	0,0562 ± 0,0044
Gesamt	m ³ /m ³ .d	2,82 ± 0,21	2,85 ± 0,12
Aufenthaltszeit t _{BB}	h	8.5	8.4
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	6,49 ± 0,80	5,02 ± 1,35
Temperatur	°C	21,3 ± 1,4	20,4 ± 1,1
COD-Zulauf	mg/l	405 ± 91	655 ± 104
COD-Ablauf	mg/l	127 ± 15	86 ± 35
COD-Entfernung	%	68,6	86,9
COD-Raumbelastung B _{R,COD}	kg/m ³ .d	1,12	1,83
COD-Schlammbelastung B _{TS,COD}	kg/kg.d	0,17	0,36
COD-Raumabbauleistung η _{B_{R,COD}}	kg/m ³ .d	0,77	1,59
COD-Schlammabbauleistung η _{B_{TS}}	kg/kg.d	0,12	0,32
Cyanid freies Zulauf	mg/l	0,428 ± 0,288	20,27 ± 0,45
Ablauf	mg/l	0,082 ± 0,031	0,24 ± 0,14
Entfernung	%	80,8	98,8
Cyanid komplexes Zulauf	mg/l	3,182 ± 1,662	7,50 ± 1,22
Ablauf	mg/l	1,484 ± 0,770	5,11 ± 5,26
Entfernung	%	53,4	31,9
Rhodanid Zulauf	mg/l	7,10 ± 2,09	23,00 ± 3,60
Ablauf	mg/l	1,94 ± 1,29	16,12 ± 15,74
Entfernung	%	72,7	29,9
Phenol Zulauf	mg/l	20,94 ± 2,82	20,13 ± 1,53
Ablauf	mg/l	0,20 ± 0,05	0,20 ± 0,04
Entfernung	%	99,0	99,0
Schwefelwasserstoff Zulauf	mg/l	2,63 ± 1,46	94,0 ± 10,1
Ablauf	mg/l	0	0
Entfernung	%	100	100
NH ₃ -Stickstoff (Gesamt) Zulauf	mg/l	142,4 ± 44,4	471,0 ± 51,3
Ablauf	mg/l	31,2 ± 41,8	408,0 ± 40,7
Entfernung	%	43,0	13,4
pH-Wert Zulauf	-	8.4 - 8.7	8.8 - 9.2
Belebungsbecken	-	6.3 - 7.7	8.2 - 9.3
OV _G ^{20°}	kg/m ³ .d	0,502	0,653
OV _S ^{20°}	kg/m ³ .d	0,683	1,479
OV _H ^{20°}	kg/m ³ .d	1,564	5,343
OV _G ^{20°} /TS _R	kg/kg.d	0,077	0,130
OV _S ^{20°} /TS _R	kg/kg.d	0,105	0,295
OV _H ^{20°} /TS _R	kg/kg.d	0,241	1,064
Schlammvolumen SV	ml/l	659	419
Schlammindex I _{SV}	ml/g	102	83
US-Abzug	m ³ /m ³ .d	0,020	0,022
US-Abzug	kg/m ³ .d	0,130	0,110
Schlammalter	d	50	45

Tabelle 8

5. Diskussion der Ergebnisse

5.1 Zusammenhang COD-Abnahme und Belastung

Abbildung 19 zeigt den Zusammenhang zwischen der COD-Entfernung und dem Anteil des Zulaufes zur Schwefelsäureanlage am gesamten Kokereiabwasser. Wie man aus dieser Abbildung erkennt, war der COD-Abbau von der Belastung unabhängig und betrug meist mehr als 80 %.

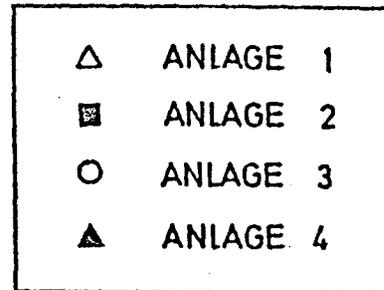
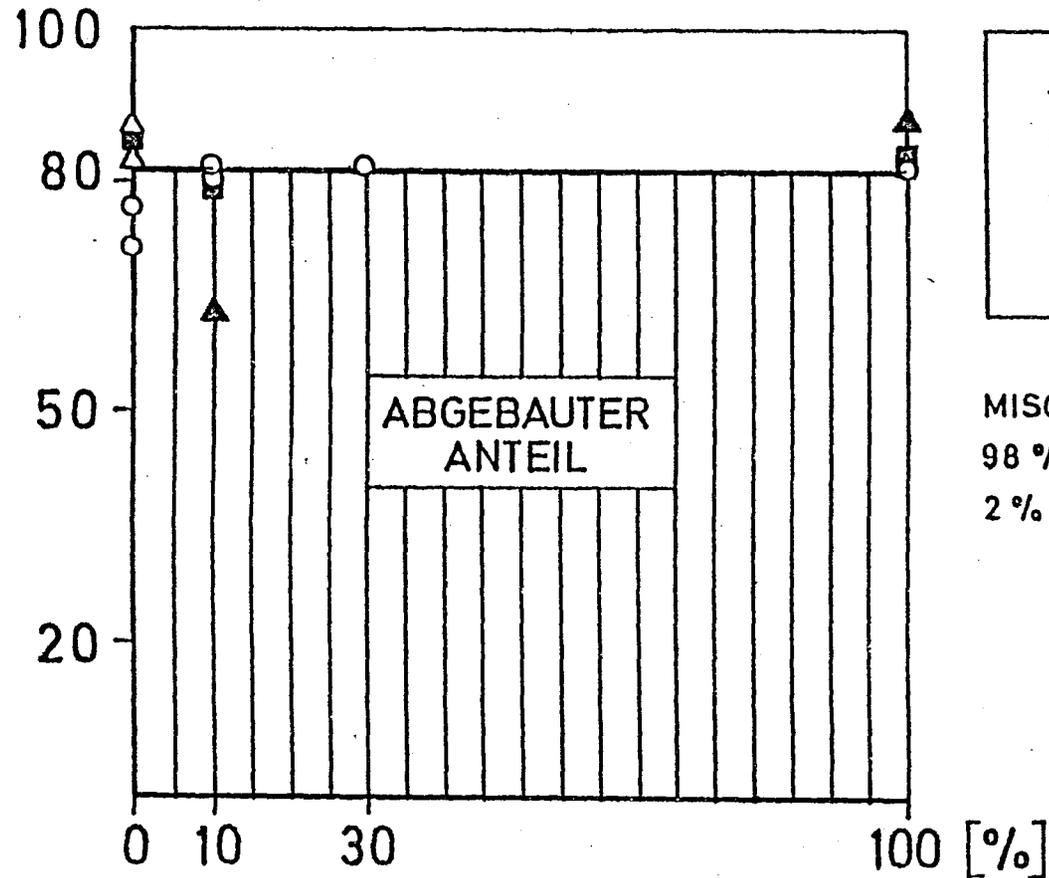
Zur Erreichung dieses ausgezeichneten Reinigungsergebnisses auch bei plötzlichem Ausfall der Schwefelsäureanlage ist jedoch eine Adaptierung der Mikroorganismen an das unbehandelte Kokereiabwasser notwendig. Hiefür ist es notwendig, daß ständig 10 % unbehandeltes Kokereiabwasser (bezogen auf die Gesamtmenge an Kokereiabwasser) der Kläranlage zugeführt werden. Damit ergibt sich künftighin für die Kokerei die in Abb. 20 dargestellte Abwassersituation.

Infolge des Schwefelwasserstoffgehaltes im Kokereiabwasser, stieg mit zunehmenden Gehalt an unbehandeltem Kokereiabwasser im Zulauf die COD-Konzentration derselben und damit auch die COD-Raum- und Schlammbelastung bzw. die COD-Raum- und Schlammabbauleistung. So schwankte die COD-Raumabbauleistung $\eta_{B_{R,COD}}$ zwischen 0,73 und 2,14 kg/m³.d und die COD-Schlammabbauleistung $\eta_{B_{TS,COD}}$ zwischen 0,22 kg/kg.d und 0,42 kg/kg.d (Tabelle 9).

In Anlage 4 wurde durch tägliche Sauerstoffverbrauchs-messungen der Überschussschlammanfall ermittelt. So betrug die COD-Raumabbauleistung bei der Einstellung 98 % KA + 1,8 % A + 0,2 % Z 0,77 kg/m³.d. Davon wurden 0,68 kg/m³.d

COD-ENTFERNUNG

[%]



MISCHUNGSVERHÄLTNIS IM ZULAUF :
98 % HÄUSLICHES ABWASSER
2 % KOKEREIABWASSER

ANTEIL DES ZULAUFES ZUR
SCHWEFELSÄUREANLAGE AM
GESAMTEN KOKEREIABWASSER

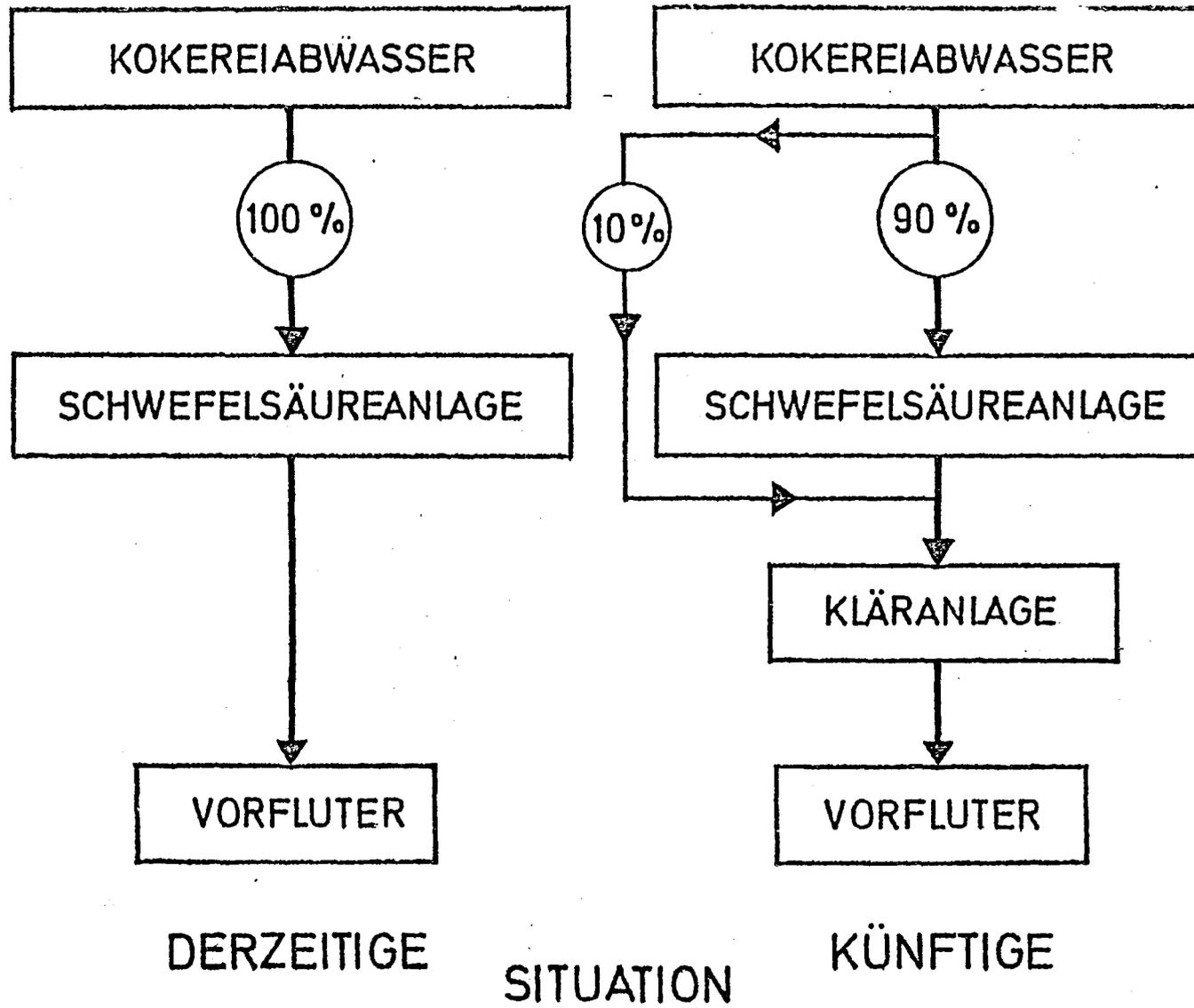


Abb. 20

Tabelle 9

Parameter	Dim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Einstellung	—	100%KA	98%KA, 2%A				98% KA + 1,8% A + 0,2% Z				98%KA 13%A 02%Z	98% KA + 2% Z		
Laboranlage	—	1	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	3	4
Zeitraum	—	32-18.3	183-195	32-183	32-252	195-106	183-284	52-183	284-195	22.11-9.1.	183-7.4	284-106	74-28.4	17.1-4.3.
Beschickung: gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08	2,95	3,15	3,16	2,93	2,94	3,16	3,04	2,82	3,10	2,96	2,97	2,85
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60	3,13	3,58	4,34	3,53	3,21	2,90	4,14	6,49	3,71	5,05	4,43	5,02
COD-Zulauf	mg/l	307	415	364	301	398	432	409	420	409	514	866	693	655
COD-Ablauf	mg/l	50	55	55	70	109	83	80	79	127	90	144	121	86
COD-Entfernung	%	83,7	86,7	85,0	76,7	72,6	80,8	80,4	81,2	68,6	82,5	83,4	82,5	86,9
COD-Raumbelastung B _{R,COD}	kg/m ³ .d	0,95	1,22	1,15	0,95	1,17	1,27	1,29	1,28	1,12	1,59	2,56	2,01	1,83
COD-Schlammabel. B _{TS,COD}	kg/kg.d	0,26	0,39	0,32	0,22	0,33	0,40	0,45	0,31	0,17	0,43	0,51	0,45	0,36
COD-Raumabbau. η·B _{R,COD}	kg/m ³ .d	0,80	1,06	0,98	0,73	0,85	1,03	1,04	1,04	0,77	1,31	2,14	1,66	1,59
COD-Schl.Abbau.η·B _{TS,COD}	kg/kg.d	0,22	0,34	0,27	0,17	0,24	0,32	0,36	0,25	0,12	0,35	0,42	0,37	0,32

oder 88,3 % veratmet und $0,09 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 11,7 % in Überschußschlamm übergeführt.

Bei der Einstellung 98 % KA + 2 % Z betrug die COD-Raumabbauleistung $n_{B_R, \text{COD}} 1,59 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$.

Aus der COD-Bilanz errechnete sich ein Anteil von $1,48 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 93,1 %, der veratmet wurde und ein Anteil von $0,11 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 6,9 % der in Überschußschlamm übergeführt wurde. Bei dieser prozentuell geringen Überschußschlammproduktion muß allerdings berücksichtigt werden, daß ein Großteil (nämlich 75 %) des Sauerstoffverbrauches für die chemische Oxidation des Schwefelwasserstoffs, bei der kein Überschußschlamm anfällt, verwendet wurde. Bei obiger Raumabbauleistung sind für die Sulfidoxidation allein $1,13 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ an Sauerstoff notwendig. Zieht man diesen Wert von der Raumabbauleistung ab, so erhält man die echte, nämlich die auf die organische Substanz bezogene, COD-Raumabbauleistung von $0,46 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$. Davon fielen $0,11 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ oder 19,6 % als Überschußschlamm an, ein Wert, der für diese Belastung durchaus realistisch ist.

5.2 Phenolabbau

Kokereiabwasser enthält ein Gemisch aus Phenol, Kresolen und Xylenolen. Die Tabelle 10 zeigt die ungefähre Zusammensetzung des aus dem Kokereiabwasser in der Entphenolungsanlage gewinnbaren Phenolgemisches.

Wie Tabelle 11 zeigt, wurden die Phenole unabhängig von der Belastung durchwegs zu über 99 % biologisch abgebaut.

Tabelle 10

S u b s t a n z	Gehalt %
Phenol	69,4
o-Kresol	7,1
m-Kresol	15,8
p-Kresol	5,2
2,4-Xylenol } 2,5-Xylenol }	0,6
2,3-Xylenol } 3,5-Xylenol }	1,0
3,4-Xylenol	0,2
unbekannt	0,7

Dabei schwankte die Phenol-Raumbelastung zwischen 27,7 g/m³.d und 96,1 g/m³.d, die Phenol-Schlammbelastung zwischen 6,4 g/kg.d und 19,0 g/kg.d.

Dieses ausgezeichnete Reinigungsergebnis deckt sich mit Angaben in der Literatur. So konnte BISCHOFBERGER bei einer Phenol-Raumbelastung von 4,5 kg/m³.d noch einen Phenolabbau von 87 % erreichen.

5.3 Abbau der Cyanide

Im Kokereiabwasser sind freie und komplex gebundene Cyanide enthalten, die sich bei der biologischen Reinigung unterschiedlich verhielten.

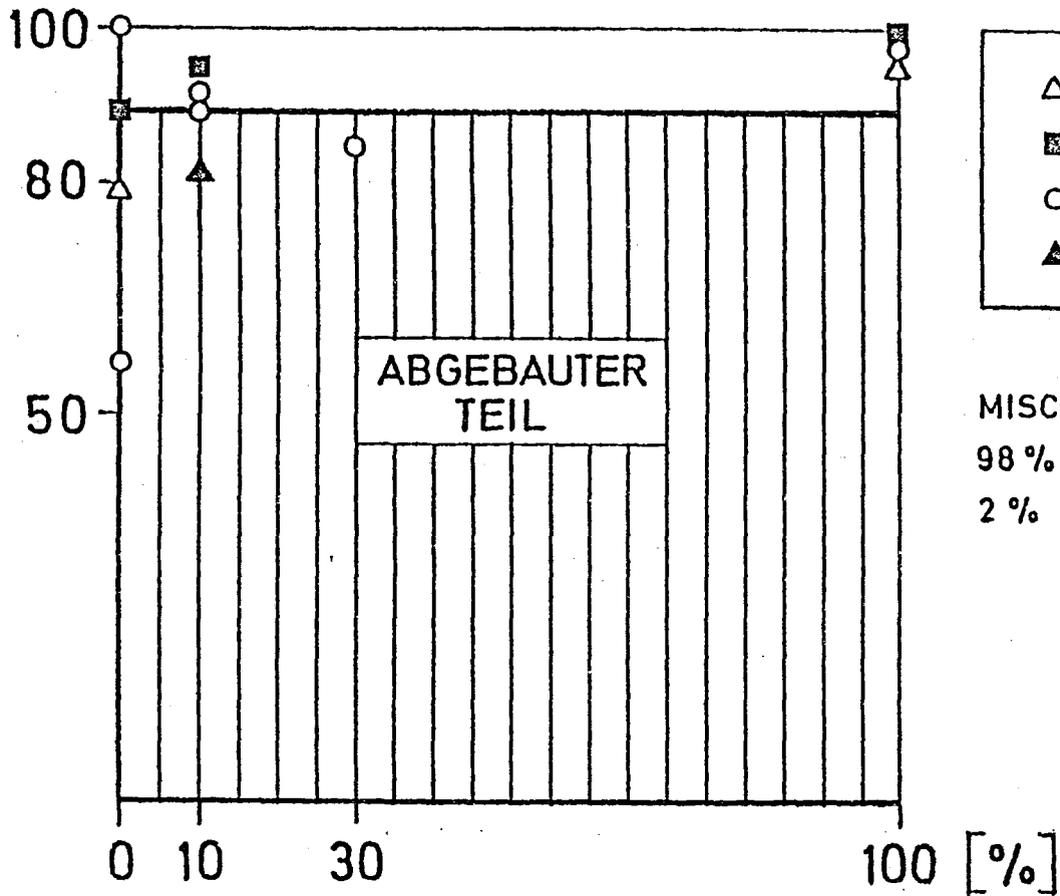
Der Abbau des freien Cyanids war, wie Abb. 21 zeigt, ebenso wie die Entfernung von COD und Phenol belastungsunabhängig und lag meist über 90 % (Abb. 21). Wie die in

Tabelle 11

Parameter	Dim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Einstellung	—	100%KA	98%KA, 2%A				98% KA + 1,8% A + 0,2% Z				98%KA 13%A 07%Z	98% KA + 2% Z		
Laboranlage	—	1	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	3	4
Zeitraum	—	12.-18.3	18.3.-19.5	12.-18.3	12.-25.2	19.5.-10.6	18.3.-28.4	5.2.-18.3	28.4.-19.5	22.11.-9.1.	8.3.-7.4.	28.4.-10.6	7.4.-28.4.	17.1.-4.3.
Beschickung: gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08	2,95	3,15	3,16	2,93	2,94	3,16	3,04	2,82	3,10	2,96	2,97	2,85
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60	3,13	3,58	4,34	3,53	3,21	2,90	4,14	6,49	3,71	5,05	4,43	5,02
Phenole-Zulauf	mg/l	—	21,20	12,82	8,75	31,23	17,22	10,97	24,07	20,94	15,90	32,47	25,53	20,13
Phenole-Ablauf	mg/l	—	0,20	0,10	0,09	0,16	0,11	0,10	0,13	0,20	0,13	0,24	0,12	0,20
Phenole-Entfernung	%	—	99,1	99,2	99,1	99,5	99,4	99,1	99,5	99,0	99,2	99,3	99,5	99,0
Phenol-Raumbelastung	g/m ³ .d	—	62,54	37,82	27,65	91,50	50,63	34,67	73,17	59,05	49,29	96,11	75,82	57,37
Phenol-Schlammbelastung	g/kg.d	—	19,98	10,56	6,37	25,92	15,77	11,96	17,67	9,10	13,29	19,03	17,12	11,43
Phenol-Raumabbauleistung	g/m ³ .d	—	61,98	37,52	27,40	91,05	50,32	34,35	72,81	58,46	48,90	95,44	75,44	56,80
Phenol-Schlammabbau.	g/kg.d	—	19,80	10,48	6,31	25,79	15,68	11,85	17,59	9,01	13,18	18,90	17,03	11,31

FREIES CYANID-ABBAU

[%]



△	ANLAGE 1
■	ANLAGE 2
○	ANLAGE 3
▲	ANLAGE 4

MISCHUNGSVERHÄLTNIS IM ZULAUF
 98 % HÄUSLICHES ABWASSER
 2 % KOKEREIABWASSER

ANTEIL DES ZULAUFES ZUR
 SCHWEFELSÄUREANLAGE AM
 GESAMTEN KOKEREIABWASSER

Tabelle 12 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, war die Entfernungsrates bei den höheren Belastungen sogar besser als bei der niedrigen. Der Cyanid-Abbau wurde dabei im Cyanid-Raumbelastungsbereich von $0,14 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ bis $48,6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ (entsprechend einer Cyanid-Schlammbelastung von $0,02 \text{ g/kg} \cdot \text{d}$ bis $9,6 \text{ g/kg} \cdot \text{d}$) untersucht. Dabei wurden Cyanid-Raumabbauleistungen zwischen $0,08 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ und $47,9 \text{ g/m}^3 \cdot \text{d}$ gemessen.

Wie Abb. 22 zeigt, war die Entfernung des komplexen Cyanids von der Belastung abhängig. Der Grund hierfür ist, daß die Entfernung des komplexen Cyanids durch die Schlammabbauleistung begrenzt ist. Trägt man die Schlammabbauleistung für das komplexe Cyanid gegen den Anteil des Zulaufes zur Schwefelsäureanlage am gesamten Kokereiabwasser auf (Abb. 23), so stellt man fest, daß bei den Versuchen maximal $0,7 - 1,0 \text{ g}$ komplexes Cyanid je kg Trockensubstanz und Tag von den Mikroorganismen entfernt wurden. PETTET und MILLS, 1951, sowie SOUTHGATE, 1953, haben bei Untersuchung einer Tropfkörperanlage diese mit verschiedenen komplexen Cyanidverbindungen beschickt, und dabei festgestellt, daß dies weitgehend aus dem Abwasser entfernt wurde. Dabei wurden Zink- und Cadmiumcyanide am besten, Eisencyanide, die im Kokereiabwasser vorwiegend vorkommen, am schlechtesten abgebaut. Durch Messungen der Metallkonzentrationen im Ablauf konnten sie zeigen, daß nur ein Teil der als Cyanidkomplexe dem Tropfkörperzulauf zugesetzten Metalle im Ablauf in löslicher Form erschien, dieser Teil wurde durch die Tätigkeit der Mikroorganismen abgebaut. Die Hauptmenge der Metalle und damit des komplexen Cyanids wurde adsorbiert.

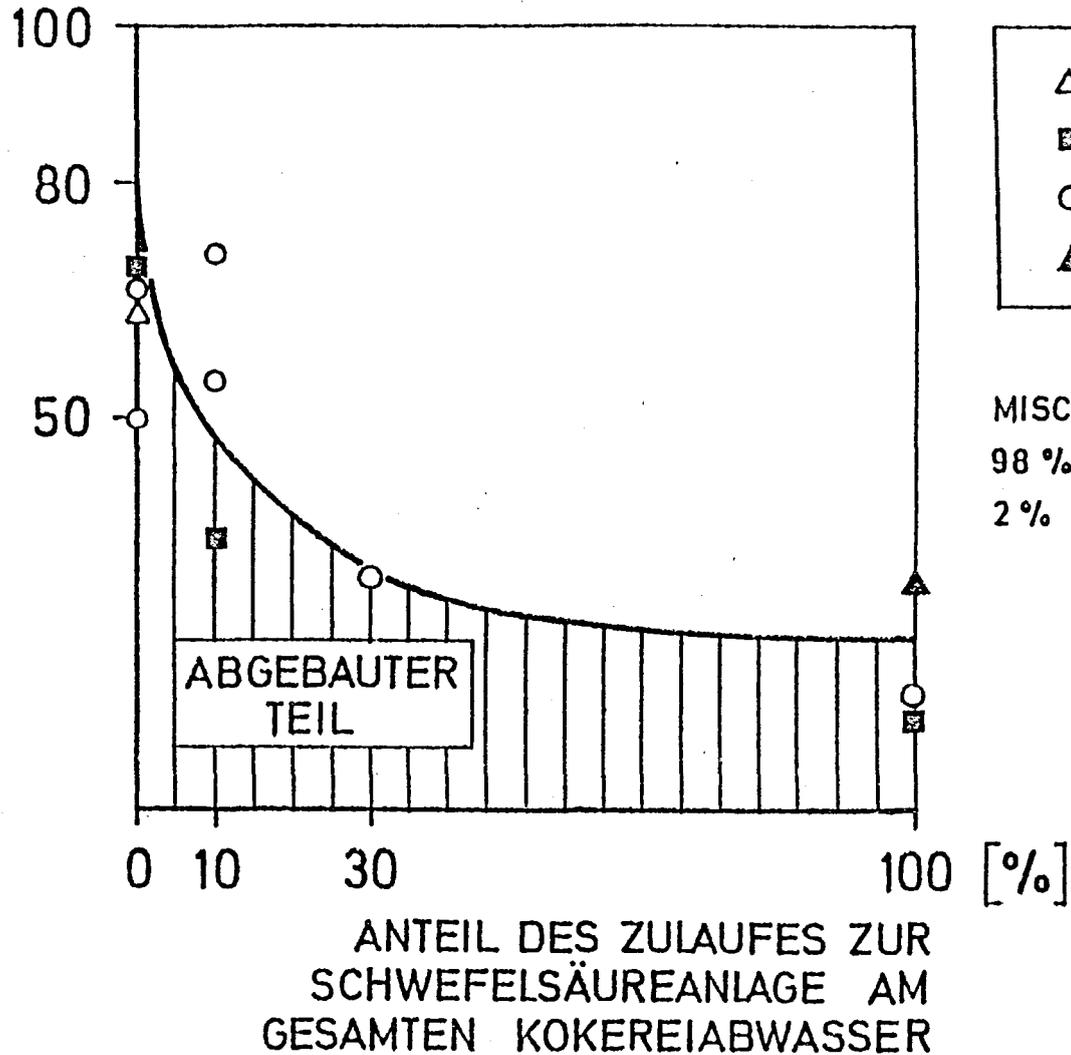
Da bekannt ist, daß Cyanide durch Ausblasen mit Luft unter bestimmten Voraussetzungen aus Abwässern verdrängt werden

Tabelle 12

Parameter	Dim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
Einstellung	—	100%KA	98%KA+2%A				98% KA + 1,8% A + 0,2% Z					98%KA 13%A 07%Z	98% KA + 2% Z		
Laboranlage	—	1	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	3	4	
Zeitraum	—	12.-10.3	10.3-19.5	12.-10.3	12.-25.2	19.5.-10.6	10.3.-20.4	5.2.-10.3	20.4.-19.5	22.11.-9.1.	10.3.-7.4.	20.4.-10.6	7.4.-20.4.	17.1.-4.3.	
Beschickung: gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08	2,95	3,15	3,16	2,93	2,94	3,16	3,04	2,82	3,10	2,96	2,97	2,65	
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60	3,13	3,58	4,34	3,53	3,21	2,90	4,14	6,49	3,71	5,05	4,43	5,02	
Cyanid freies-Zulauf	mg/l	—	0,070	0,045	0,025	0,253	0,745	0,340	0,490	0,428	2,280	16,43	10,10	20,27	
Cyanid freies-Ablauf	mg/l	—	0,015	0,005	0	0,107	0,035	0,030	0,044	0,082	0,123	0,24	0,11	0,24	
Cyanid freies-Entfernung	%	—	78,6	88,9	100	57,7	95,4	91,5	91,0	60,8	84,6	98,5	98,9	98,8	
Cyanid fr. Raumbelastung	g/m ³ .d	—	0,21	0,14	0,08	0,74	2,19	1,07	1,49	1,21	7,07	48,63	30,00	57,77	
Cyanid fr. Schlammabelast.	g/kg.d	—	0,07	0,04	0,02	0,21	0,68	0,37	0,36	0,19	1,91	9,63	6,77	11,51	
Cyanid fr. Raumabbauleist.	g/m ³ .d	—	0,16	0,13	0,08	0,43	2,09	0,98	1,36	0,98	5,98	47,90	29,67	57,08	
Cyanid fr. Schlammabbaul.	g/kg.d	—	0,05	0,03	0,02	0,12	0,65	0,34	0,33	0,15	1,61	9,49	6,70	11,37	
Cyanid kompl.-Zulauf	mg/l	—	0,798	0,794	0,650	1,83	1,621	1,03	2,17	3,18	2,99	9,08	7,33	7,50	
Cyanid kompl.-Ablauf	mg/l	—	0,292	0,254	0,330	0,62	1,055	0,47	0,61	1,48	2,10	6,00	6,23	5,11	
Cyanid kompl.-Entfernung	%	—	63,4	68,0	49,2	66,1	34,9	54,7	71,9	53,4	29,10	11,9	15,0	31,9	
Cyanid kompl. Raumbelast.	g/m ³ .d	—	2,35	2,50	2,05	5,36	4,77	3,25	6,60	8,97	9,27	26,88	21,77	21,38	
Cyanid kompl. Schlammabel.	g/kg.d	—	0,75	0,70	0,47	1,52	1,49	1,12	1,59	1,38	2,50	5,32	4,91	4,26	
Cyanid kompl. Raumabbaul.	g/m ³ .d	—	1,49	1,70	1,01	3,54	1,66	1,78	4,74	4,78	2,70	3,20	3,27	6,82	
Cyanid kompl. Schl.Abbaul.	g/kg.d	—	0,48	0,47	0,23	1,00	0,52	0,61	1,15	0,74	0,73	0,63	0,74	0,85	

KOMPLEXES CYANID-ENTFERNUNG

[%]



△	ANLAGE 1
■	ANLAGE 2
○	ANLAGE 3
▲	ANLAGE 4

MISCHUNGSVERHÄLTNIS IM ZULAUF :
 98 % HÄUSLICHES ABWASSER
 2 % KOKEREIABWASSER

Abb. 22

KOMPLEXES CYANID
SCHLAMMABBAULEISTUNG
[g/kg·d]

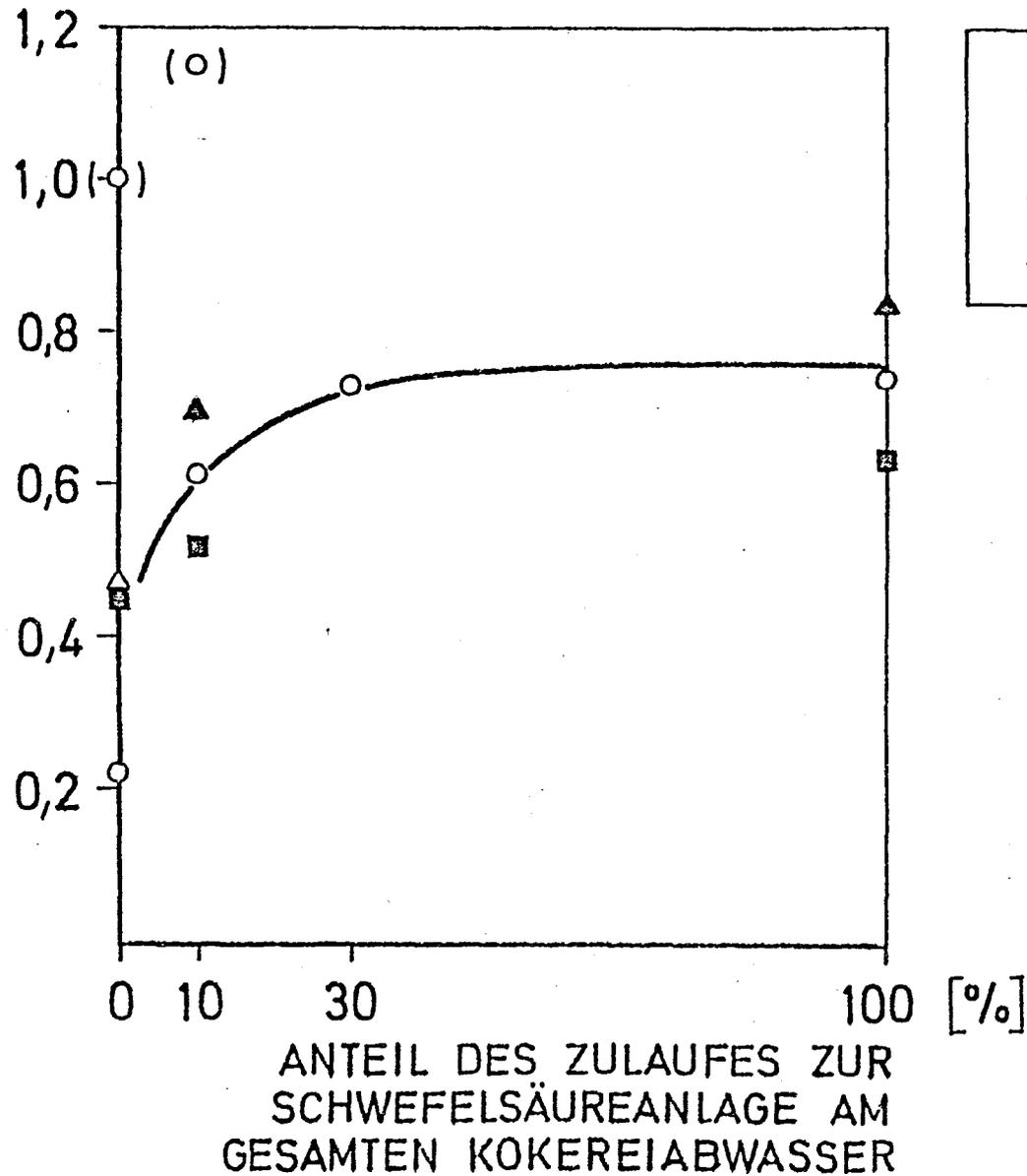


Abb. 23

können, lag die Frage nahe, ob das freie Cyanid durch biologischen Abbau oder durch Ausblasen aus dem System beseitigt wird.

Obwohl bei pH-Werten um 8 - wie sie im Belebungsbecken herrschen - bereits 90 % des Cyanids als Cyanwasserstoff vorliegen, wird durch den geringen Dampfdruck der Blausäure nur relativ wenig an die Atmosphäre abgegeben. Diese Tatsache spricht also gegen ein Ausblasen. Für eine Verdrängung des HCN durch Ausblasen spricht das bei der biologischen Oxidation gebildete Kohlendioxid. Die Kohlensäure ist eine stärkere Säure als Blausäure und kann diese in Freiheit setzen.

Zur Beantwortung der Frage wurden zunächst Standversuche durchgeführt. In einen 1 l Behälter wurde eine 50-fache Verdünnung des Kokereiabwassers mit Leitungswasser, in einen anderen Behälter eine solche mit häuslichem Abwasser gefüllt. Die Behälter wurden belüftet und die Abnahme des freien Cyanids über der Zeit verfolgt (Abb. 24). Das Ergebnis zeigte, daß in der Verdünnung mit Leitungswasser das freie Cyanid nach 3 Stunden zu rund 50 % ausgeblasen wurde. In der Mischung mit häuslichem Abwasser war nach 5 Minuten bereits über 70 % des Cyanids entfernt. Diese rasche Abnahme ist eindeutig auf die Tätigkeit der im häuslichen Abwasser (dieses Abwasser entstammte einem Emscherbrunnen der Kokerei und enthält geringe Spuren an Cyanid, demnach auch an cyanidabbauenden Mikroorganismen) vorhandenen Mikroorganismen zurückzuführen. Es ist bekannt, daß beim biologischen Abbau innerhalb kürzester Zeit die organischen Verbindungen adsorbiert werden und damit nicht mehr nachweisbar sind. Erst nach dieser raschen Adsorption erfolgt der eigentliche biologische Abbau.

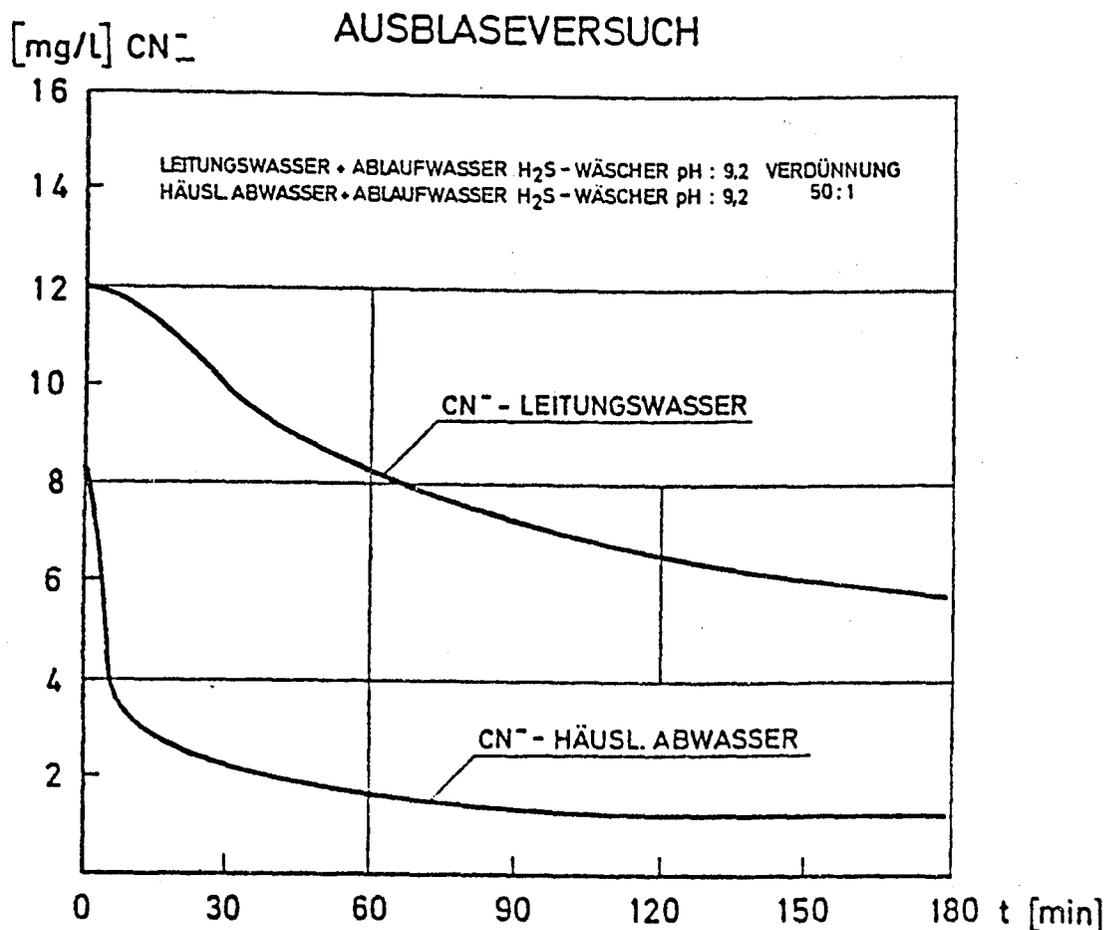


Abb. 24

Cyanid-Entfernung durch Ausblasen

Cyanwasserstoff kann durch Ausblasen - das zeigten auch andere Versuche - aus dem Abwasser ausgetrieben werden. Dieser Vorgang ist allerdings wesentlich langsamer als der biologische Abbau.

In Ergänzung zu den Standversuchen wurde die Versuchsanlage 4 abgedeckt und durch Auswaschen des Ablaufes mit NaOH der Cyanidgehalt in diesem bestimmt. Diese Messungen wurden bei einem pH-Wert von 7,0 und 8,5 im Belebungsbecken durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 13.

Tabelle 13

Datum	pH-Wert im Ablauf	Zulauf g/d	Abluft		Ablauf		abgebaut	
			g/d	%	g/d	%	g/d	%
3.2.	8,5	442,7	0,15	0,03	2,68	0,61	439,9	99,36
9.2.	8,5	392,7	0,06	0,02	2,55	0,65	390,1	99,33
21.2.	8,7	480,0	0,08	0,02	2,60	0,52	477,3	99,46
23.2.	7,0	457,9	0,43	0,09	2,60	0,57	454,9	99,34
24.2.	7,0	457,9	0,22	0,05	2,60	0,57	455,1	99,38

Dieser ist zu entnehmen, daß nur ein Bruchteil des freien Cyanids ausgeblasen wird, während die Hauptmenge durch die Tätigkeit der Mikroorganismen aus dem Abwasser entfernt wird.

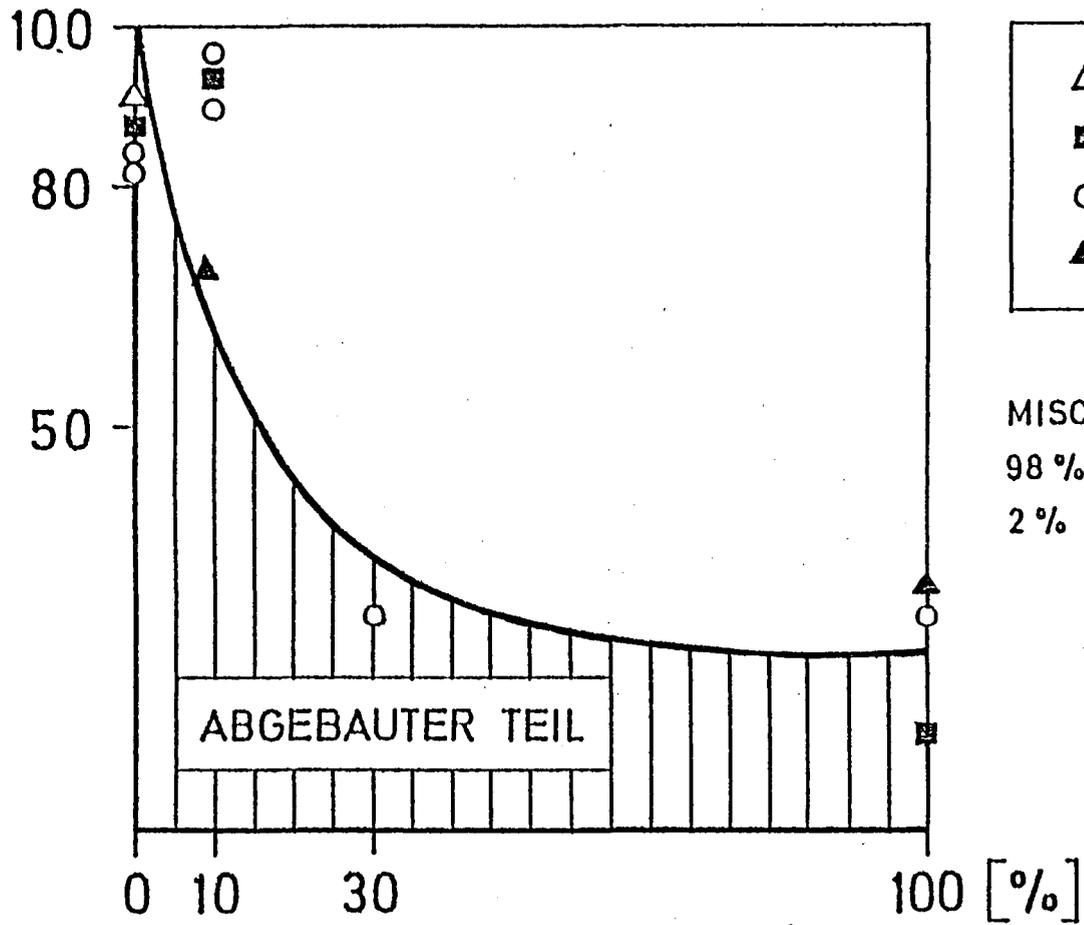
5.4 Entfernung der Rhodanide

Wie für das komplexe Cyanid war auch (Abb. 25) der Abbau der Rhodanide belastungsabhängig. So sank er von bis über 90 % bei der Einstellung 98 % KA + 2 % A auf 10 - 30 % bei der höchsten Belastung. Ursache hierfür dürfte auch hier eine begrenzte Schlammabbauleistung sein. Betrachtet man die in Tabelle 14 zusammengestellten Ergebnisse, so kann man erkennen, daß die maximale Schlammabbauleistung bei 5 - 6 g Rhodanid je kg Trockensubstanz und Tag betrug.

Englische Untersuchungen (ABSON und TODMUNTER, 1959), bei denen festgestellt wurde, daß einerseits bei einem Abwasser, das sowohl Phenole als auch Rhodanide enthält, zunächst die Hauptmenge der Phenole beseitigt werden mußte, bevor ein biologischer Abbau der Rhodanide stattfand und andererseits sich eine deutliche Verminderung im Rhodanidabbau bei Phenolgehalten über 25 mg/l ergab, konnten durch diese Untersuchung nicht bestätigt werden. Es wurde kein direkter Zusammenhang zwischen dem Phenolgehalt im Zulauf und dem Rhodanidabbau gefunden. So betrug im Zeitraum 19.5. - 10.6.1976 bei Versuchsanlage 3 der Phenolgehalt im Zulauf im Mittel 31,23 mg/l und die Rhodanid-Entfernung 83,5 %. Im Zeitraum 28.4. - 10.6.1976 lag der Phenolgehalt bei Versuchsanlage 2 im Zulauf bei 32,47 mg/l, die Rhodanid-Entfernung stellte sich jedoch nur mit 11,9 % ein.

RHODANID - ENTFERNUNG

[%]



- △ ANLAGE 1
- ANLAGE 2
- ANLAGE 3
- ▲ ANLAGE 4

MISCHUNGSVERHÄLTNIS IM ZULAUF :
 98 % HÄUSLICHES ABWASSER
 2 % KOKEREIABWASSER

ANTEIL DES ZULAUFES ZUR
 SCHWEFELSÄUREANLAGE AM
 GESAMTEN KOKEREIABWASSER

Abb. 25

Tabelle 14

Parameter	Dim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Einstellung	—	100% KA	98% KA + 2% A				98% KA + 1,8% A + 0,2% Z				98% KA 13% A 07% Z	98% KA + 2% Z		
Laboranlage	—	1	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	3	4
Zeitraum	—	12-10.3	10.3-19.5	12-10.3	12-25.2	19.5-10.6	10.3-20.4	5.2-10.3	20.4-19.5	22.11-9.1	10.3.7.4.	20.4-10.6	7.4-28.4.	17.1-4.3.
Beschickung: gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08	2,95	3,15	3,16	2,93	2,94	3,16	3,04	2,82	3,10	2,96	2,97	2,85
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60	3,13	3,50	4,34	3,53	3,21	2,90	4,14	6,49	3,71	5,05	4,43	5,02
Rhodauid-Zulauf	mg/l	—	3,04	2,88	2,73	4,73	5,82	4,32	8,57	7,10	7,65	34,40	28,07	23,00
Rhodauid-Ablauf	mg/l	—	0,27	0,35	0,47	0,78	0,37	0,46	0,31	1,94	5,63	30,30	20,43	16,12
Rhodauid-Entfernung	%	—	91,1	87,9	82,9	83,5	93,6	89,3	96,4	77,7	26,4	11,9	27,2	77,7
Rhodauid-Rauabelastung	g/m ³ .d	—	8,97	9,07	8,63	13,86	17,11	13,65	26,05	20,02	23,72	101,82	83,37	65,55
Rhodauid-Schlammabelastung	g/kg.d	—	2,87	2,53	1,99	3,93	5,33	4,71	6,29	3,08	6,39	20,16	18,82	13,06
Rhodauid-Raumabbauleistung	g/m ³ .d	—	8,17	7,97	7,15	11,57	16,02	12,19	25,11	14,55	6,26	12,12	22,68	19,60
Rhodauid-Schlammabbaul.	g/kg.d	—	2,61	2,23	1,65	3,28	4,99	4,20	6,06	2,24	1,69	2,40	5,12	3,90

5.5 Entfernung des Ammonstickstoff-Gehalts

Stickstoff ist im Kokereiabwasser in Form von freiem und gebundenem Ammoniak enthalten. Da eine exakte analytische Trennung dieser beiden Komponenten nur schwer möglich ist, wurde bei den Versuchen nur der gesamte Gehalt an Ammonstickstoff gemessen. Dieser ist im unbehandelten Kokereiabwasser in großen Mengen vorhanden.

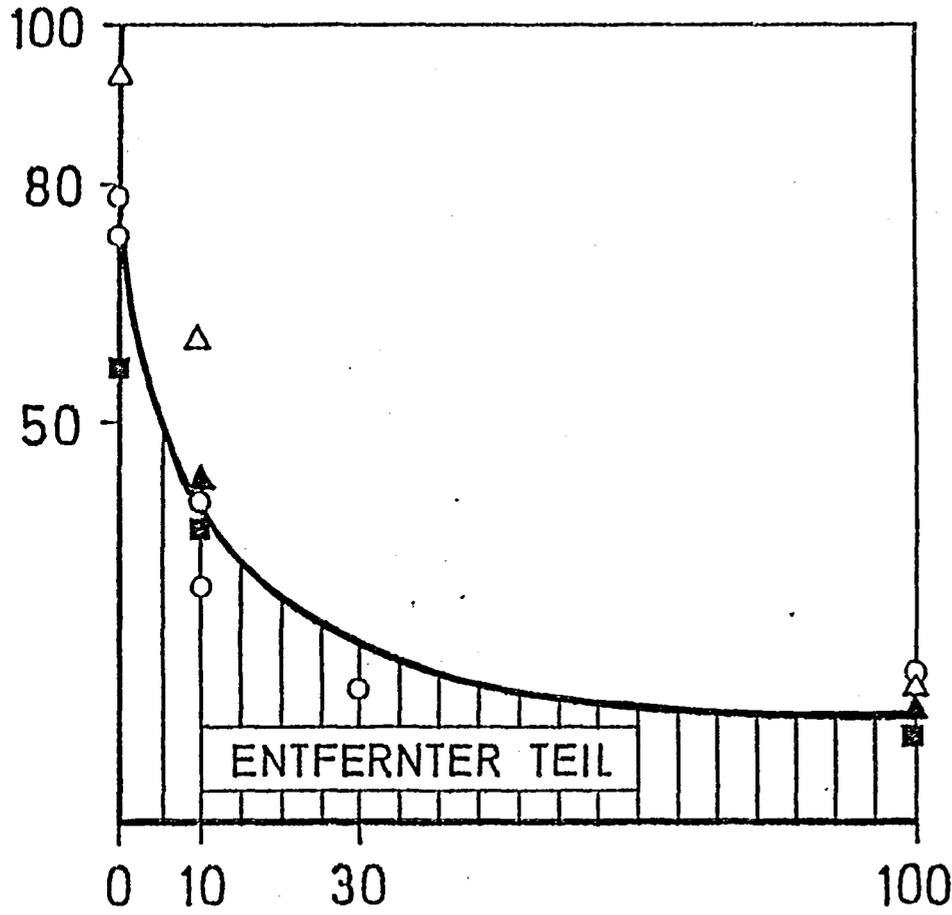
Wie die folgende Abbildung 26 zeigt, war die Entfernung des Ammonstickstoff-Gehaltes vom Anteil des Zulaufes zur Schwefelsäureanlage abhängig (Tabelle 15).

In Versuchsanlage 4 wurde diese Stickstoffentfernung näher untersucht. Dabei wurde bei 2 verschiedenen pH-Werten der Anteil an NH_3 -Stickstoff, der ausgeblasen, nicht entfernt und der in der Biomasse aufgenommen wurde, bestimmt. Diese Untersuchung wurde bei der Belastung 98 % KA + 2 % Z durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Bei einem pH-Wert von 7,0 wurden 87 %, bei einem solchen von 8,5 85,5 % NH_3 -Stickstoff nicht aus dem Abwasser entfernt. Der Anteil der in dem Schlamm aufgenommen wurde, war bei beiden Einstellungen gleich. Eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert zeigt der Anteil, der ausgeblasen wurde. Bei pH-Wert 8,5 wurden rund 2 %, bei pH-Wert 7,0 nur 0,1 % ausgetrieben. Da im Nm^3 Luft bei pH-Wert 8,5 bereits NH_3 -Gehalte zwischen 24,3 und 48,1 mg gemessen wurden, die bei einer Großkläranlage zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Umwelt führen können, kann eine Absenkung des pH-Wertes im Belebungsbecken von Interesse werden. Bei pH-Wert 7,0 wurden nämlich nur mehr 2,7 - 3,7 mg NH_3/Nm^3 Luft bestimmt. Eine Absenkung des pH-Wertes kann durch

AMMONSTICKSTOFF - ENTFERNUNG

[%]



△	ANLAGE 1
■	ANLAGE 2
○	ANLAGE 3
▲	ANLAGE 4

MISCHUNGSVERHÄLTNIS IM ZULAUF :
 98 % HÄUSLICHES ABWASSER
 2 % KOKEREIABWASSER

ANTEIL DES ZULAUFES ZUR
 SCHWEFELSÄUREANLAGE AM
 GESAMTEN KOKEREIABWASSER

[%]

Tabelle 15

Parameter	Dim.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Einstellung	—	100%KA	98%KA+2%A				98% KA + 1,8% A + 0,2% Z				98%KA 13%A 07%Z	98% KA + 7% Z		
Laboranlage	—	1	1	2	3	3	2	3	3	4	3	2	3	4
Zeitraum	—	3.2.-18.3	18.3.-19.5	3.2.-18.3	3.2.-25.2	19.5.-10.6	18.3.-28.4	5.2.-18.3	28.4.-19.5	22.11.-9.1.	18.3.-7.4.	28.4.-10.6	7.4.-28.4.	17.1.-4.1.
Beschickung: gesamt	m ³ /m ³ .d	3,08	2,95	3,15	3,16	2,93	2,94	3,16	3,04	2,82	3,10	2,96	2,97	2,85
Trockensubstanz TS _R	kg/m ³	3,60	3,13	3,58	4,34	3,53	3,21	2,90	4,14	6,49	3,71	5,05	4,43	5,02
NH ₃ -Stickstoff-Gesamt- -Zulauf	mg/l	33,0	102,4	50,2	46,0	114,3	130,2	71,0	149,3	142,4	203,7	659,0	552,3	471,0
-Ablauf	mg/l	1,7	40,8	21,8	10,1	30,7	83,0	42,7	106,7	81,2	170,7	586,5	446,0	408,0
-Entfernung	%	94,8	60,2	56,6	78,0	73,1	36,3	40,0	28,5	43,0	16,2	11,0	19,3	13,4
NH ₃ -Stickstoff-Gesamt Raumbelastung	g/m ³ .d	101,6	302,1	158,1	145,4	334,9	382,8	224,4	453,9	401,6	631,5	1950,6	1640,3	1342,3
NH ₃ -Stickstoff-Gesamt Raumabbauleistung	g/m ³ .d	96,4	181,9	89,5	113,4	244,8	139,0	89,7	129,4	61,2	102,3	214,6	316,6	63,1

Tabelle 16

pH-Wert		7,0	8,5
Abluft	% N	0,12	1,93
Nicht entfernt	% N	87,0	85,5
Schlamm	% N	11,3	11,3
Summe	% N	98,4	99,7

kontinuierliche Zugabe verdünnter Schwefelsäure erreicht werden.

Bei der Belastung 98 % KA + 1,8 % A + 0,2 % Z (künftiger Normalzustand) wurde untersucht, ob im Belebungsbecken eine Nitrifikation stattfindet. Der Gesamt-NH₃-Gehalt im Zulauf betrug dabei im Mittel 142,4 mg/l. Davon wurden 61,2 mg/l oder 43 % entfernt. 61,2 mg/l NH₃ entsprechen 50,4 mg/l NH₃-N. Von diesen wurden 3,2 mg/l N oder 6,3 % nitrifiziert (mittlerer NO₃-Gehalt im Ablauf = 14,1 mg/l).

5.6 Entfernung des Schwefelwasserstoffes

Der im Kokereiabwasser enthaltene Schwefelwasserstoff wurde bei allen Versuchseinstellungen nahezu quantitativ chemisch zu Sulfat oxidiert (Tabelle 17). Dabei dürften die Mikroorganismen einen gewissen katalytischen Effekt ausüben.

Tabelle 17

Versuchsanlage 2, Oxidation des Sulfids zu Sulfat

Datum	Sulfat		Sulfat-Schwefel		Schwefelwasserstoff		Schwefelwasserstoff-Schwefel	
	Zul. mg/l	Abl. mg/l	Zul. mg/l	Abl. mg/l	Zul. mg/l	Abl. mg/l	Zul. mg/l	Abl. mg/l
11.5.	60	620	20	207	113	0,5	106	0,5
18.5.	40	564	13	188	167	0,5	157	0,5
25.5.	29	1035	10	345	201	0,1	189	0,1
1.6.	15	850	5	283	208	0	196	0
7.6.	14	810	5	270	240	0	226	0
Mittelwert	32	776	12	259	186	-	175	-

6. Zusammenfassung

Der Bau der Donaustaustufe Abwinden-Asten erfordert eine weitgehende Erfassung und Reinigung der im Zentralraum Linz anfallenden Abwässer. Zu diesen Abwässern zählen auch die mit organischen Inhaltsstoffen hochbelastete Kokereiabwässer.

Die Kokereiabwässer werden nach einer extraktiven Entphenolung in einer Abwasserreinigungsanlage (NH_3 -Verbrennungs- und H_2SO_4 -Gewinnungsanlage) weitgehend von den Wasserinhaltsstoffen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, flüchtiges und komplexes Cyanid befreit. Da diese Anlage an 10 % der Tage des Jahres infolge von Reparaturarbeiten (bedingt durch starke Korrosion in der Anlage) außer Betrieb ist, gelangen die Kokereiabwässer an diesen Tagen unbehandelt in die Donau.

In Zukunft sollen diese Abwässer in der zentralen Kläranlage der Stadt Linz zusammen mit den kommunalen Abwässern biologisch gereinigt werden.

Es wurden daher Versuche durchgeführt, um den Einfluß der Kokereiabwässer auf den biologischen Abbau der kommunalen Abwässer sowohl bei Betrieb als auch Stillstand der Schwefelsäureanlage zu untersuchen. Da der Betrieb der Entphenolungsanlage unrentabel ist, sollten diese Versuche unter der Annahme einer Stilllegung dieser Anlage durchgeführt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

1. Es ist möglich, das gesamte Kokereiabwasser bei plötzlichem Ausfall der Schwefelsäureanlage und bei Stilllegung der Entphenolungsanlage in der Kläranlage zusammen mit den häuslichen Abwässern biologisch zu reinigen. Hierfür ist eine Adaptierung der Mikroorganismen an das Kokereiabwasser notwendig. Diese kann dadurch erreicht werden, daß immer 10 % unbehandeltes Kokereiabwasser (bezogen auf die gesamte Menge an Kokereiabwasser) der Kläranlage zugeführt werden.
2. Die COD-Entfernung von im Mittel 80 % war unabhängig vom Anteil des Zulaufes zur Schwefelsäureanlage (= unbehandeltes Kokereiabwasser) am gesamten Kokereiabwasser ($B_{R,COD}$ bis 2,5 kg/m³.d; $B_{TS,COD}$ bis 0,5 kg/kg.d).
3. Die im Kokereiabwasser enthaltenen Phenole wurden im untersuchten Raumbelastungsbereich von 27,7 g Phenol/m³.d bis 96,1 g Phenol/m³.d zu über 99 % abgebaut.
4. Der Abbau des freien Cyanids war belastungsunabhängig und lag im Raumbelastungsbereich von 0,14 g(CN)⁻/m³.d bis 48,6 g(CN)⁻/m³.d in den meisten Fällen über 90 %.
5. Im Gegensatz zum freien Cyanid war der prozentuelle Abbau des komplexen Cyanids deutlich vom Anteil des Zulaufes zur Schwefelsäureanlage am gesamten Kokereiabwasser und damit von der Belastung abhängig. Maximal 0,7 - 1,0 g komplexes Cyanid je kg Trockensubstanz und Tag wurden von den Mikroorganismen entfernt.
6. Die Entfernung der Rhodanide war ebenfalls von der Belastung abhängig. Die maximale Schlammabbauleistung lag bei 5 - 6 g Rhodanid je kg Trockensubstanz und Tag. Dabei betrug die Phenol-Schlammabbauleistung gleichzeitig etwa 18 g Phenol/kg TS_R.d.

7. Der ebenfalls im Kokereiabwasser enthaltene Schwefelwasserstoff wurde chemisch nahezu quantitativ zu Sulfat oxidiert.

7. Literaturverzeichnis

ABSON, J.W., CLOUGH, G.F.G.:

Le traitement biologique des effluents phénolés des cokeries.
La Tribune du Cebedeau, 15 (1962) Nr. 227, S.552-528.

ADEMA, D., TIETEMA, R.:

Die biologische Reinigung von Kokereiabwasser mit stark schwankender Verschmutzung nach dem Belebungsverfahren.
GWF, 103 (1962) H 24, S.617-620.

ADEMA, D. und TIETEMA, R.:

Etude à l'échelle semiindustrielle de l'épuration biologique d'eau résiduaire de la cokerie Mauritius. Techniques et Sciences Municipales, 57 (1962) Nr. 2, S.77-78.

Anonym:

Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik. Verlag von Wilhelm Ernst und Sohn, Berlin, München, Düsseldorf, Bd. II. 2. Auflage, 1975.

Anonym:

Flußkläranlagen: Nachreinigung für einen Abwasserfluß des Ruhrgebietes. WLB, 5 (1961) H. 11, S.487.

ASHMORE, A.G. u.a.:

The biological treatment of carbonization effluents - II studies of the influence of liquor composition. Water Research 1968 Nr. 8, S.555-562.

BACH, H.:

Jb.v.Wasser, Bd. 1 (1926) S.193.

BEECKMANS DE WESTMEERBEECK, I.:

Traitement des eaux résiduaires de cokeries - enlèvement des cyanures. La Tribune de CEBEDEAU, 18 (1965) Nr. 259, S.313-316.

BICZYSKO, J., SUSCHKA, J.:

Investigations on phenolic wastes treatment in an oxidation ditch. Third Int. Conf. on Water Poll. Research, 1966, Sect. II, Nr. 13.

BISCHOFBERGER, W.:

Biologische Behandlung von Kokereiabwasser und seine Wiederverwendung als Brauchwasser im Kokereibetrieb. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2068, Westdeutscher Verlag Köln-Opladen, 1970.

BISCHOFBERGER, W., WURM, H.J.:

Über die Wirtschaftlichkeit verschiedener Entphenolungsanlagen. Industrieabwasser, S.15-23, 1969.

BÖHNKE, B.:

Untersuchungen über die Behandlung von cyanidhaltigen Abwässern auf Tropfkörpern. Vom Wasser, Bd. XXXII, 1965, S.291-309.

BUCKSTEEG, W., DIETZ, F.:

Die Behandlung cyanidischer Abwässer mittels chemisch-physikalischer Verfahren. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Bd. 22, München, R. Oldenbourg, 1972, S.214-231.

BUCKSTEEG, W. und DIETZ, F.:

Zur Bestimmung und Beurteilung des Cyanids im Abwasser. WLB 13 (1969), Nr. 11, S.417-421 (Teil I), WLB 13 (1969), Nr. 12, S.475-478 (Teil II).

CHAMBERS, C.W., KABLER, P.W.:

Biodegradability of Phenols as Related to chemical Structure. Developments in Industrial Microbiology, 5 (1965), S.85-93.

CLOUGH, G.F.G.:

Biologische Oxidation phenolhaltiger Abwässer. Chem. Process Engineering, 42 (1961), S.11-14.

DEWES:

Ein Beitrag zur biologischen Reinigung von Kokereiabwässern gemeinsam mit häuslichen Abwässern. Industrieabwasser, Mai 1962.

DRABEK, B.:

Phenolabbau mit Schlackentropfkörper. GWF, 102 (1961), H.8, S.196.

DRABEK, B.:

Über die Entphenolung von Abwässern mit Hilfe eines Schlackenfilters. Wasser und Abwasser "Beiträge zur Gewässerforschung" II, Wien (1960), S.175-185.

DRECHSEL, P.:

Biologische Behandlung von Kokereiabwasser nach dem Belebungsverfahren. Eisen und Stahl 91 (1971), S.509-515.

DVGW:

Beseitigung von Abwässern in Gaswerken, 1957.

ELLIS, J., ROWLEY and WHEWAY, R.T.:

Detoxification of seawater used for gas scrubbing in the steel industry. Water Research Vol. 10, (1967), S.253-259.

EVANS, C.G.T. und KITE, S.:

Weitere Versuche über die Reinigung von abgetriebenem Gaswasser durch homogene Dauerzüchtung. Continuous Cultivation Microorganisms, 2 (1962) S.299-309.

DE FALCO, J.A.:

Biological treatment of coke plant waste water. Iron and Steel Engineer (1975) S.39-41..

FELGNER, G., MEISSNER, B.:

Untersuchungen zur Reinigung phenolhaltiger Abwässer durch die Flechtbinse (*Scirpus lacustris*). Fortschritte Wasserchemie u. Grenzgeb. (1967) Nr. 5, S.207-239.

GARNETT, P.H., COX, A.J.:

Monitoring of Phenolic Contaminated Waters. The Analyst 87 (1962) Nr. 1013, S.147-150.

GARRASI, G., CORSI, L.:

Trattamento biologico di acque discarico industriali. BTF, Oktober 1975, S.508-515.

GROLL, R., DENNE, A.:

Betriebserfahrungen mit einer Anlage zur biologischen Behandlung phenolhaltiger Kokereiabwässer. Stahl und Eisen 1968, Nr. 6, S.280-285.

HASELHOFF, E. und HÜNNEMEIER, B.:

Über die Schädlichkeit industrieller Abgänge für die Fischzucht. Landwirtschaftl. Jahrbücher, 30 (1901).

HEUKELEKIAN, H. u.a.:

A Review of the Literature of 1960 on Wastewater and Water Pollution Control. Coal Wastes. Byproduct Coke Wastes. J. Water Poll. Federation, 33 (1961) Nr. 6, S.558-560 und S. 570-575.

HOCK, W.:

Gemeinsame Behandlung von häuslichen Abwässern und Kokereiabwässern in einem Aero-Accelator. WLB, April 1962.

HOWE, R.H.:

Toxic wastes degradation and disposal. Process Biochem. 4 (1969) Nr. 4, S.25-28 und 37.

JACOBS, M., SCHWEISFURTH, R.:

Mikrobiologische Untersuchungen an einer phenolabbauenden Kläranlage. Stahl und Eisen 95 (1975) Nr. 11, 491-496.

JAUERNICK, R.:

Neuere Entwicklungen beim Phenosolvanverfahren. Erdöl und Kohle 13 (1960), S.252.

JEFFERY, I.:

Experiments on the Biological Treatment of Phenolic Effluents. Gas World, 153 (1961), S.23-25.

JENKINS, S.H., SLÜM, J.A., COOK, G.W.:
The Biological Filtration of Coal Carbonization Plant
Effluents. Vortrag auf der Int. Conf. on Water Poll.
Research, London, 3.-7.Sept.1962, Sect. 2, Paper 22 (1962).

JONES, G.L., CARRINGTON, E.G.:
Growth of pure and mixed cultures of microorganisms concerned
in the treatment of carbonization waste liquors. J.appl.Bact.
35 (1972), S.394-404.

KOTULSKI, B.:
Reinigung phenolhaltigen Abwassers in den chemischen Werken
von Oswiecim, Przemysl Chemiczny, 39 (1960) S.562-565.

KRÜGER, W.:
Erfahrungen mit der Bodenbehandlung der Abwässer der Groß-
kokerei Lauchkammer in der Praxis. Wasserwirtschaft- Wasser-
technik, 14 (1964) Nr. 4, S.106-109.

KURZMANN, G.E.:
Das Problem der Bereitung von Kokereiabwasser, Wasser, Luft
und Betrieb 1961, Heft 5, 179-180.

LEIBNITZ, E., BEHRENS, V. und SEIFERT, H.:
Abbau von Phenolen durch Hefen. Z.allg.Mikrobiologie, 1
(1960) H.1, S.13-17.

LEITHE, W.:
Wasserreinigungsmaßnahmen der Linzer Großindustrie, ÖAR,
1969, S.43-46.

LIEBMANN:
Handbuch der Frischwasser- und Abwasserbiologie. Band II,
Verlag R.Oldenbourg, München (1960).

LUDZACK, F.J., SCHAFFER, R.B.:
Activated Sludge Treatment of Cyanide, Cyanate and Thio-
cyanate. J.Water Poll.Contr.Federation, 34 (1962) Nr. 4,
S.320-341.

LÜDEMANN, D.:
Kommunalwirtschaft Heft 17/18, 1954, S.389.

MASEK, V.:
Zur Charakteristik der Teersubstanzen im Kokereiabwasser.
GWf 117 (1976) Heft 4, S.187-190.

MITKALEV, J.A. u.a.:
Purification of phenol sewage by adsorption on activated
carbon. Chem.Abstrachts, 62 (1965) Nr. 9, 10211.

MULLER, J.M., COVENTRY, F.L.:
Disposal of coke plant waste in the sanitary water system.
Blast Furnace a Steel Plant 1968, H.5, S.400-406.

MURPHY, R.S., NESBITT, J.B.:

Aerobic metabolism of cyanogenic compounds. Final Report on Project WP-00151-04 vom 1.9.1960-31.5.1963, S.124.

NESBITT, J.B., WAGNER, E.L.jr.:

The Aerobic Metabolism of Potassium Cyanide. Engn. Bulletin 44 (1960) Nr. 5, S.518-534.

NOACK, W.:

Ergebnisse von Untersuchungen für die biologische Reinigung von Kokereiabwasser nach dem Belebungsverfahren. WLB 5 (1961) H. 8, S.319-324.

NOLTE, E. et al.:

Vom Wasser Bd. 8 (1943) S.126.

PETTET, A.E.J. und MILLS, E.V.:

Biological treatment of cyanides with and without sewage. Journ. of Appl.Chem. (Brit.), 4 (1951). (Ref.: Sew. and Ind.Wastes, 27, 1955).

PISTERS, H.:

Ein Beitrag zur Trennung von Phenolen im Abwasser mit Hilfe der Papierchromatographie. Gas- und Wasserfach, 102 (1961), H. 50, S.1373-1374.

PUTILINA, N.T.:

Mikroorganismen, die Rhodan- und Cyan-Verbindungen im Abwasser der Kokerei oxidieren. Mikrobiologija Moskva, 30 (1961) Nr. 2, S.294-298.

RAO, I.P.S.P. u.a.:

Laboratory studies on biological treatment of phenolic wastes by oxidation ditch. Envir.Hlth, Nagpur 11 (1969) S.23-31.

RECKZIEGEL, M., DENNE, A.:

Neue Entphenolungsanlage im Saarland. WLB, 9 (1965) H. 1, S.23-24.

RICHTER, H.:

Die biologische Abwasser-Reinigungsanlage der Großkokerei Lauchkammer. Wasserwirtsch.-Wassertechn. 11 (1961) H. 9, S.446-450.

SCHERTZ, G., SCHWEISFURTH, R.:

Halbtechnische Versuche über die biologische Reinigung von Kokereiabwässern nach dem Nocardia-Verfahren. Gesundheits-Ingenieur, 84 (1963) Nr. 5, S.145-149.

SCHMIDT, K.H., PETERSEN, U.:

Ein neuer Weg zur Aufbereitung stark cyanhaltiger Wässer in einer Kokerei. GWF, 103 (1962), H.17, S.420-421.

SCHNITZSPAN, G.H., NEFF, J.:

Möglichkeiten zur Reinigung organisch hochbelasteter
speziell phenolhaltiger Abwässer. Industrieabwässer
(1966) Nr. 6, S.28-32.

SCHULMANN, J. u.a.:

Reinigung von Phenolabwässern in den nordböhmischen Gas-
werken in Vzin. WWT 1968, H. 5, S.155-159.

SCHWEISFURTH, R. und SCHERTZ, G.:

Untersuchungen über die biologische Reinigung ammoniakali-
schen Hüttenabwassers nach dem Nocardia-Verfahren. Gesund-
heits-Ingenieur 83 (1962), Heft 9.

SEDLAK, M., KNYBEL, F.:

Erfahrungen mit biologischer Reinigung von Phenolabwasser
nach dem P-Verfahren. Vodui Hosp, Praha, 11 (1961) H.3,
S.107-110.

SMITH, R.M.:

Some systems for the biological Oxidation of phenol-bearing
waste waters. Biotechnology and Bioengineering, 5 (1963)
Nr. 4, S.275-285.

SOUTHGATE, B.A.:

Treatment in Great Britain of industrial waste waters con-
taining cyanides. Water Pollution Research Laboratory.
Reprint from the Water and Sanitary Eng., Nr. 21C (1953).

WURM, H.-J.:

Untersuchungen über die Wirtschaftlichkeit der wichtigsten
physikalisch-chemischen Verfahren zur Entphenolung von
Kokereiabwässern. Diss. TH Aachen 1973 in: Gewässerschutz-
Wasser-Abwasser, 13 (1973) Aachen, Ges.z.Förderung d.Inst.
F.Siedlungswasserwirtschaft. Ref.: VDI-Z. Nr. 17.

WURM, H.-J.:

Entphenolung mit rotierenden Podbielniak-Extraktoren.
Industrieabwässer, Mai. 1962.

W I E N E R M I T T E I L U N G E N

Wasser - Abwasser - Gewässer

- Band 1 : W. KRESSER
Das Wasser (1968)
- Band 2 : H. BREINER
Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeitsströmung
durch gleichförmig rotierende zylindrische Rohre (1968)
- Band 3 : W.v.d.EMDE
Abwasserreinigung - Grundkurs (1969)
- Band 4 : Abwasserreinigungsanlagen vergriffen
Entwurf - Bau - Betrieb
Vorträge des 4. ÖWWV-Seminars, Raach (1969)
- Band 5 : Zukunftsprobleme der Trinkwasserversorgung
Vorträge des 5. ÖWWV-Seminars, Raach (1970)
- Band 6 : Industrieabwässer vergriffen
Vorträge des 6. ÖWWV-Seminars, Raach (1971)
- Band 7 : Wasser und Abfallwirtschaft
Vorträge des 7. ÖWWV-Seminars, Raach (1972)
- Band 8 : F. SCHMIDT
Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik der Grund-
wasserbeobachtung) (1972)
- Band 9 : M. DOLEISCH
Über die Auswertung von Abflußmessungen auf
elektronischen Rechenanlagen
W. PRUZSINSKY
Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in
der Hydrologie (1972)
- Band 10: 1. Hydrologie-Fortbildungskurs
Hochschule für Bodenkultur (1972)
- Band 11: D. GUTKNECHT
Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von Hoch-
wasserabflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972)
- Band 12: Uferfiltrat und Grundwasseranreicherung
Vorträge des 8. ÖWWV-Seminars, Raach (1973)
- Band 13: W.v.d.EMDE, H.FLECKSEDER, L.HUBER, K.VIEHL
Zellstoffabwässer - Anfall und Reinigung (1973)
- Band 14: Hydrologie-Fortbildungskurs 1973
Hochschule für Bodenkultur (1973)

- Band 15: Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik
Vorträge des 9. ÖWWV-Seminars, Raach (1974)
- Band 16: W.v.d.EMDE, R.BUCKSCH, H.FLECKSEDER, H.KROISS
N.MATSCHKE, W.STALZER
Praktikum der Kläranlagentechnik
- Band 17: O.BEHR
Stabilitätsuntersuchung von Abflußprofilen mittels
hydraulischer Methoden und Trendanalyse
- Band 18: Hydrologie-Fortbildungskurs 1975
Universität für Bodenkultur (1975)
- Band 19: 1. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1976
Universität für Bodenkultur (1976)
- Band 20: Abfall- und Schlammbehandlung aus wasserwirtschaftlicher Sicht
Vorträge des 11. ÖWWV-Seminars, Raach (1976)
- Band 21: 2. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977
Technische Universität Wien (1977)
- Band 22: Abwasserreinigung in kleineren Verhältnissen
Vorträge des 12. ÖWWV-Seminars, Raach (1977)
- Band 23: W.BARON, W.HEINDL, O.BEHR, J.REITINGER
Methoden zur rechnerischen Behandlung von
Grundwasserleitern (1978)
- Band 24: A.BEGERT
Ein Beitrag zur Reinigung der Abwässer eines Chemiefaser-
werkes, eines chemischen Betriebes und einer Kokerei (1978)
- Band 25: H.KROISS
Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser (1978)
- Band 26: D.GUTKNECHT
Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage (1978)

Zu beziehen durch:

Band 1, 2, 8, 9, 11, 12, 17, 21, 23, 26

Institut für Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft
Technische Universität Wien

Band 4, 5, 13, 15, 16, 24, 25

Institut für Wasserversorgung, Abwasserreinigung
und Gewässerschutz, Technische Universität Wien

Band 7, 20

Institut für Gewässerregulierung, landwirtschaftlicher
Wasserbau und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien

Band 10, 14, 18, 19, 22

Institut für Wasserwirtschaft
Universität für Bodenkultur, Wien

