

# **WIENER MITTEILUNGEN**

**WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER**

## **Biogasproduktion aus organischen Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie**

Lydia Brooks

**Band 234 - Wien 2015**

# **WIENER MITTEILUNGEN**

**WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER**

**Band 234**

## **Biogasproduktion aus organischen Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie**

Lydia Brooks

Herausgeber:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jörg Krampe

Ass.-Prof. DI Dr. Karl Svardal

Technische Universität Wien

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement  
und Abfallwirtschaft

Dissertationsschrift zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der technischen Wissenschaften  
an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Bauingenieurwesen



Technische Universität Wien  
Institut für Wassergüte,  
Ressourcenmanagement  
und Abfallwirtschaft

Karlsplatz 13 / 226  
1040 Wien

Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft  
Karlsplatz 13/226; 1040 Wien  
Tel: + 43 1 58801 - 22611  
Fax: + 43 1 58801 - 922611  
Mail: [iwag@iwag.tuwien.ac.at](mailto:iwag@iwag.tuwien.ac.at)

Alle Rechte vorbehalten.  
Ohne Genehmigung der Herausgeber ist es nicht gestattet,  
das Buch oder Teile daraus zu veröffentlichen  
© Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft TU-Wien, 2015

Druck: Riegelnik  
1080, Piaristengasse 19

ISSN 0279 - 5349  
ISBN 3 - 85234 - 128 - 6



## Kurzfassung

Zuckerrübenschnitzel fallen als Nebenprodukt bei der Herstellung von raffiniertem Weißzucker aus Zuckerrüben an. Für die Trocknung der Schnitzel, welche dann als Tierfutter verkauft werden, wird 1/3 des gesamten fossilen Energieverbrauchs während der Produktion benötigt. Steigende Energiekosten, Preisschwankungen am Futtermittelmarkt und die Öffnung des EU-Zuckermarktes für Importe von Rohrzucker bewegen die Fabrikanten in Europa nach Alternativen in der Behandlung von Zuckerrübenschnitzel zu suchen.

Ziel des Forschungsprojekts und der daraus entstandenen Dissertation war es, ein Verfahren zu entwickeln, das den Verbrauch an fossiler Energie reduziert (CO<sub>2</sub>-Reduktion), die Kosten für die Entsorgung bzw. Verwertung der Schnitzel senkt und folglich die Konkurrenzfähigkeit am Zuckermarkt erhöht. Diese Bedingungen können mit dem anaeroben Abbau der Schnitzel und der Nutzung des dabei entstehenden Biogases umgesetzt werden. Die Herausforderung des Projekts bestand in der Implementierung einer Technologie, welche einfach in der Handhabung ist, eine stabile Biogasproduktion während der nur 3 Monate dauernden Kampagne garantiert und mit welcher der Prozess innerhalb kurzer Zeit vor Beginn der Kampagne hochgefahren werden kann. Bei Verwendung von 50 % (800 t/d) der anfallenden Schnitzel sollten 50 % der benötigten Energie für die Zuckerproduktion durch Biogas ersetzt werden. Eine weitere Bedingung war die Amortisierung der Investitionen für die Biogasanlage innerhalb von 4 Jahren. Da noch keine Erfahrungen aus der Praxis vorlagen, wurden zuerst Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um qualitative Informationen über die Prozessstabilität und die Biogasproduktion zu erhalten. Mit den Pilotversuchen wurden die optimalen Betriebsbedingungen festgestellt und das schnelle Hochfahren des Prozesses getestet.

Die Versuche wurden in volldurchmischten Ausschwemmreaktoren, mit kontinuierlicher Beschickung und unter mesophilen Bedingungen durchgeführt. Als Kontrollparameter für den Prozess bewährten sich der pH-Wert und die Konzentration der organischen Fettsäuren. Als Impfschlamm eignete sich Faulschlamm von einer kommunalen Kläranlage. Die regelmäßig analysierten Konzentrationen von CSB, Trockensubstanz, Stickstoff und Phosphor wurden mit Hilfe von Massenbilanzen auf ihre Richtigkeit überprüft. Die ersten Versuche erfolgten im zweistufigen Verfahren, mit einem Schlammalter in der Hydrolyse von 5 d und in der methanogenen Stufe von 20 d. Dabei konnten 85 % der organischen Trockensubstanz und 75 % des CSB anaerob in Methan umgewandelt werden. Die Gasproduktion betrug dabei i.M. 410 NL/ kg CSB<sub>zu</sub> (55 % CH<sub>4</sub> im Gas). Da festgestellt wurde, dass in der ersten Stufe die

Hydrolyse nicht vollständig erfolgte und im Methanreaktor noch weitere 30 % des Zulaufs versäuert werden, wurde der Abbau auch im einstufigen Verfahren untersucht. Es zeigte sich, dass bei einem Schlammalter von 30 d ähnliche Ergebnisse wie in der zweistufigen Konfiguration erzielt werden konnten. Die oTS-Entfernung betrug 80 % und die CSB-Entfernung 75 %, mit einer Gasproduktion von i.M. 400 NL/ kg CSB<sub>zu</sub> (50 % CH<sub>4</sub> im Gas).

Basierend auf den Ergebnissen der Labor- und Pilotversuche wurde eine einstufige Biogasanlage für eine Raumbelastung von 8.5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) und einem Schlammalter von 30 d mit 800 t Zuckerrübenschnitzel pro Tag als Substrat implementiert. Unter diesen Bedingungen kann eine stabile Gasproduktion von 4.3 Nm<sup>3</sup> Biogas/m<sup>3</sup> Reaktorvolumen erwartet werden. Bereits im zweiten Betriebsjahr konnten 50 % des fossilen Energiebedarfs für die Zuckerproduktion bei einem Schlammalter von 23 d (Prozesstemperatur 38°C) mit dem Biogas abgedeckt werden.

## Summary

Sugar beet pulps accumulate as a by-product in sugar factories. In plants with dehydration one third of the energy used in the production is required to desiccate the pulps and process them into valuable animal food. Rising energy prices, price deteriorations for animal food and the opening of the European Union sugar market has put pressure on the sugar industry to look for alternatives in the treatment of sugar beet pulps.

The aim of the thesis was to design a more cost effective treatment for the sugar beet pulps, which would lead 1) to savings in energy expenses (reduction of CO<sub>2</sub> production), 2) reduction of treatment costs and consequently 3) to a more competitive sugar production from sugar beets. These goals can be met by an anaerobic process of sugar beet pulps for biogas production. The challenge was to develop a technology of easy operation that would ensure a stable anaerobic process during the whole sugar production (duration 3 months) and that could be started within a short period of time before each production process. With 50% of the sugar beet pulps (800 t/d) as input, the biogas generated should substitute 50% of the fossil energy required for the heat production. The other challenge was that the return of investment should be achieved within 4 years.

Lab scale experiments were made to gain basic information about the stability of the anaerobic process and the quality of the biogas being produced. Pilot scale experiments focused on process optimisation and procedure for a quick start up.

The experiments were operated under mesophil conditions (37°C), in permanently stirred and continuously fed reactors. pH-values and volatile fatty acids were used as control parameters for a stable process. Anaerobically digested sludge from a municipal wastewater treatment plant proved to be suitable as inoculum. COD, suspended solids, nitrogen, and phosphor were regularly analysed. Calculating the COD mass balance of all input and output paths (including biogas) of the reactors was a useful tool to check the reliability of analytical results.

Experiments were first conducted in a two stage configuration. In the methane reactor sludge retention time (SRT) was 20 days and in the hydrolysis/acidification reactor 4 to 5 days. Under these conditions the overall VSS and COD degradation in steady state conditions was 85%, respectively 75%. Gas production was 570 NL/ kg VSS<sub>sugar beet pulps</sub> with a methane content of 55 %.

30 % of the input material was still acidified in the second stage. Therefore further experiments were carried out in a single stage configuration. The results

in lab scale and pilot scale showed that at a SRT of 30 days VSS (80 %) and COD (75 %) removal in the single stage process were comparable to those of the two stage treatment. The gas production was then 520 NL/ kg VSS<sub>sugar beet pulps</sub> (50% CH<sub>4</sub> in the gas).

According to the results in lab scale and pilot scale the biogas plant was designed for a volumetric COD-load of 8.5 kg COD/(m<sup>3</sup>.d) and a SRT of 30 days with an input of 800 t sugar beet pulp per day. Under these conditions a stable biogas production of 4.3 Nm<sup>3</sup> biogas/m<sup>3</sup> digester volumes per day could be expected. Already in the second year of operation 50 % of the fossil power required for heat production could be covered with biogas.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b><u>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG</u></b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b><u>MIKROBIOLOGISCHE GRUNDLAGEN</u></b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>ALLGEMEINE GRUNDLAGEN</b>	<b>3</b>
2.1.1	ANAEROBER ABBAU.....	5
2.1.2	WACHSTUMSKINETIK.....	9
2.1.3	BEDARF AN SPURENELEMENTEN UND NÄHRSTOFFEN.....	14
2.1.4	HEMMUNG UND TOXIZITÄT.....	17
<b>2.2</b>	<b>BEDEUTUNG RELEVANTER PARAMETER FÜR DEN ANAEROBEN ABBAUPROZESS</b>	<b>18</b>
2.2.1	pH-WERT.....	19
2.2.2	CHEMISCHER SAUERSTOFFBEDARF (CSB).....	20
2.2.3	TOC (TOTAL ORGANIC CARBON).....	21
2.2.4	FLÜCHTIGE ORGANISCHE FETTSÄUREN.....	21
2.2.5	PHOSPHORVERBINDUNGEN.....	23
2.2.6	STICKSTOFFVERBINDUNGEN.....	23
2.2.7	SCHWEFELVERBINDUNGEN.....	24
2.2.8	TROCKENSUBSTANZ (TS, OTS).....	25
2.2.9	SAUERSTOFF.....	26
2.2.10	PUFFERKAPAZITÄT UND ALKALITÄT.....	26
2.2.11	TEMPERATUR.....	28
2.2.12	FAULGASZUSAMMENSETZUNG.....	30
2.2.12.1	Methan (CH <sub>4</sub> ).....	31
2.2.12.2	Kohlendioxid (CO <sub>2</sub> ).....	32
2.2.12.3	Schwefelwasserstoff (H <sub>2</sub> S).....	32
2.2.13	SCHLAMMALTER (VERWEILZEIT).....	32
<b>3.</b>	<b><u>VERFAHRENSTECHNIKEN UND REAKTORTYPEN</u></b>	<b>34</b>
<b>3.1</b>	<b>VERFAHRENSTECHNIK</b>	<b>34</b>
3.1.1	EINSTUFIGE VERFAHRENSTECHNIK.....	34
3.1.2	ZWEISTUFIGE VERFAHRENSTECHNIK.....	34
<b>3.2</b>	<b>STOFFSTRÖME UND DURCHMISCHUNG</b>	<b>35</b>
<b>3.3</b>	<b>REAKTORTYPEN</b>	<b>36</b>
3.3.1	LABORVERSUCHSANLAGE.....	37
3.3.2	PILOTVERSUCHSANLAGE.....	38
3.3.3	GROßTECHNISCHE BIOGASANLAGE.....	41
<b>4.</b>	<b><u>VERFAHRENSCHRITTE ZUR HERSTELLUNG VON PRODUKTEN AUS DER ZUCKERINDUSTRIE UND KARTOFFELVERARBEITENDEN BETRIEBEN</u></b>	<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>ERZEUGUNG VON ZUCKER AUS DER ZUCKERRÜBE</b>	<b>43</b>
<b>4.2</b>	<b>ERZEUGUNG VON STÄRKE UND KARTOFFELDAUERPRODUKTEN</b>	<b>45</b>
4.2.1	STÄRKEPRODUKTION.....	45
4.2.2	KARTOFFELDAUERPRODUKTE.....	46

<b>5.</b>	<b><u>CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN SUBSTRATE AUS DER ZUCKER- UND STÄRKEPRODUKTION</u></b>	<b>47</b>
5.1	<b>ZUCKERRÜBENPRESSSCHNITZEL (ZPS)</b>	<b>47</b>
5.1.1	WEITERE RESTSTOFFE.....	53
5.2	<b>PÜLPE UND SCHÄLBREI</b>	<b>54</b>
5.3	<b>ZUCKERÜBEN (ZR)</b>	<b>56</b>
<b>6.</b>	<b><u>UNTERSUCHUNGSMETHODEN</u></b>	<b>58</b>
6.1	<b>ANALYTIK</b>	<b>58</b>
6.2	<b>BILANZIERUNG EINES ANAEROBREAKTORS</b>	<b>60</b>
6.2.1	CSB ALS BILANZIERUNGSGRÖÖE .....	61
6.2.2	STICKSTOFF ALS BILANZIERUNGSGRÖÖE .....	63
6.2.3	PHOSPHOR ALS BILANZIERUNGSGRÖÖE.....	64
6.3	<b>BETRIEB DER LABORANLAGE</b>	<b>64</b>
6.3.1	BETRIEB DER ZWEISTUFIGEN LABORANLAGE .....	64
6.3.2	BETRIEB DER EINSTUFIGEN LABORANLAGE.....	67
6.3.2.1	Einstufige Versuchsanlage mit ZPS.....	67
6.3.2.2	Einstufige Versuchsanlage mit Pülpe und Schälbrei .....	69
6.4	<b>AKTIVITÄTSTESTS (BATCHVERSUCHE)</b>	<b>70</b>
6.5	<b>VERSUCHE ZUR NACHBEHANDLUNG DES ABLAUFSCHLAMMES AUS DEN METHANREAKTOREN</b>	<b>73</b>
6.5.1	RESTAKTIVITÄT DES ABLAUFSCHLAMMES VON ANAEROB ABGEBAUTEN ZPS UND P&S.....	74
6.5.2	ZENTRIFUGENTESTS .....	75
6.5.3	AEROBE NACHBEHANDLUNG .....	79
6.5.3.1	Aerober Versuch - Batchversuch .....	80
6.5.3.2	Aerober Versuch mit Ablaufschlamm der abgebauten P&S - Durchlaufversuch.....	80
6.5.4	AEROBER VERSUCH MIT ABLAUFSCHLAMM DER ABGEBAUTEN ZR – BATCHVERSUCH UND DURCHLAUFVERSUCH.....	82
6.5.4.1	Ozon-Behandlung des Ablaufs aus dem Durchlaufreaktor.....	83
6.6	<b>BETRIEB DER PILOTANLAGE</b>	<b>87</b>
6.6.1	BETRIEB DER PILOTANLAGEN MIT ZPS ALS SUBSTRAT .....	87
6.6.2	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG MIT ZUCKERRÜBEN (ZR) ALS SUBSTRAT.....	92
6.6.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG MIT PÜLPE UND SCHÄLBREI ALS SUBSTRAT .....	92
<b>7.</b>	<b><u>DARSTELLUNG UND DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE</u></b>	<b>93</b>
7.1	<b>VERSUCHSERGEBNISSE DES ZWEISTUFIGEN ANAEROBEN ABBAUS VON ZPS</b>	<b>94</b>
7.1.1	VERSUCHSERGEBNISSE DES ZWEISTUFIGEN ANAEROBEN ABBAUS VON ZPS - LABORVERSUCHE.....	94
7.1.1.1	Prozessstabilität im mesophilen Versäuerungsreaktor mit pH-Wert Regelung .....	94
7.1.1.2	Prozesseinstellungen im mesophilen Versäuerungsreaktor .....	99
7.1.1.3	Einfluss von Bioziden auf die Versäuerung.....	102
7.1.1.4	Prozessstabilität im thermophilen Versäuerungsreaktor .....	103
7.1.1.5	Prozessstabilität und Abbaugrade in den mesophilen Methanreaktoren als zweite Stufe - Laborversuche .....	106

7.1.2	VERSUCHSERGEBNISSE DES ZWEISTUFIGEN ANAEROBEN ABBAUS VON ZPS - PILOTVERSUCHE .....	114
<b>7.2</b>	<b>VERSUCHSERGEBNISSE DES EINSTUFIGEN ANAEROBEN ABBAUS VON ZPS</b>	<b>117</b>
7.2.1	ERGEBNISSE IM EINSTUFIGEN BETRIEB - LABORVERSUCHE .....	117
7.2.2	ERGEBNISSE IM EINSTUFIGEN BETRIEB - PILOTVERSUCHE .....	128
<b>7.3</b>	<b>ERGEBNISSE ZUM ANAEROBEN ABBAU VON ZR IM EINSTUFIGEN BETRIEB - PILOTVERSUCHE</b>	<b>138</b>
<b>7.4</b>	<b>ERGEBNISSE BEIM ANAEROBEN ABBAU VON PÜLPE UND SCHÄLBREI IM EINSTUFIGEN BETRIEB</b>	<b>142</b>
7.4.1	VERSUCHSERGEBNISSE IM LABORMAßSTAB .....	142
7.4.2	VERSUCHSERGEBNISSE IM PILOTMAßSTAB .....	146
<b>8.</b>	<b><u>UNTERSUCHUNGEN ZUR HEMMUNG DER METHANBAKTERIEN</u></b>	<b>149</b>
<b>8.1</b>	<b>HEMMWIRKUNG VON BIOZIDEN</b>	<b>149</b>
<b>8.2</b>	<b>HEMMWIRKUNG VON ENTSCHÄUMERN</b>	<b>152</b>
<b>8.3</b>	<b>LIMITIERUNG DURCH SPURENELEMENTEMANGEL (BATCHVERSUCH)</b>	<b>155</b>
<b>8.4</b>	<b>LIMITIERUNG DURCH MANGEL AN NÄHRSTOFFEN BEIM ANAEROBEN ABBAU VON ZPS</b>	<b>159</b>
<b>8.5</b>	<b>LIMITIERUNG DURCH MANGEL AN NÄHRSTOFFEN BEIM ANAEROBEN ABBAU VON ZUCKERRÜBEN</b>	<b>162</b>
<b>9.</b>	<b><u>START-UP VERSUCHE UND ABBAUERGEBNISSE IM EINSTUFIGEM VERFAHREN MIT FAULSCHLAMM AUS DER KOMMUNALEN KLÄRANLAGE BUDAPEST</u></b>	<b>164</b>
<b>9.1</b>	<b>START-UP VERSUCHE IM LABORMAßSTAB</b>	<b>164</b>
<b>9.2</b>	<b>START-UP VERSUCHE IM PILOTMAßSTAB</b>	<b>170</b>
<b>9.3</b>	<b>HOCHFHRVERSUCHE DER REAKTOREN NACH EINER BETRIEBSPAUSE</b>	<b>175</b>
9.3.1	HOCHFHRVERSUCHE IM LABORMAßSTAB .....	175
9.3.2	HOCHFHRVERSUCHE IM PILOTMAßSTAB .....	177
9.3.3	ZUSAMMENFASSUNG DER START-UP -UND HOCHFHRVERSUCHE .....	179
<b>10.</b>	<b><u>CHARAKTERISIERUNG DES RESTMATERIALS (ABLAUFSCHLAMM) AUS DEM ANAEROBEN ABBAU ORGANISCHER SUBSTRATE</u></b>	<b>182</b>
<b>10.1</b>	<b>NACHBEHANDLUNG DES ABLAUFSCHLAMMES ANAEROB ABGEBAUTER ZPS</b>	<b>182</b>
10.1.1	BIOLOGISCHE RESTAKTIVITÄT DER ANAEROB ABGEBAUTEN ZPS .....	182
10.1.2	AEROBE ABBAUBARKEIT DER ANAEROB ABGEBAUTEN ZPS .....	185
10.1.3	ENTWÄSSERBARKEIT DES ABLAUFSCHLAMMS AUS DEN ANAEROBREAKTOREN .....	187
10.1.4.	ENTWÄSSERUNGSEIGENSCHAFTEN DES ABLAUFSCHLAMMES AUS DER GROßTECHNISCHEN BIOGASANLAGE .....	188
10.1.5	VERBESSERUNG DER ENTWÄSSERBARKEIT DES ABLAUFSCHLAMMES AUS DEN ANAEROBREAKTOREN MIT KONDITIONIERUNGSMITTEL .....	191
<b>10.2</b>	<b>ABSCHÄTZUNG DER STOFFSTRÖME AUS DEM ANAEROBEN ABBAU VON ZPS AM STANDORT KAPOSVAR</b>	<b>195</b>
<b>10.3</b>	<b>ABSCHÄTZUNG DER ÖKOLOGISCHEN FOLGEN DURCH DIE BIOGASANLAGE</b>	<b>200</b>

<b><u>11. ENTSORGUNG DES RESTMATERIALS NACH ANAEROBEM ABBAU VON ZR UND P&amp;SB</u></b>	<b>203</b>
11.1 ENTWÄSSERUNGSEIGENSCHAFTEN DES ABLAUSCHLAMMES VON ANAEROB ABGEBAUTEN ZUCKERRÜBEN	204
11.1.1 ZENTRATEIGENSCHAFTEN DES ENTWÄSSERTEN ABLAUSCHLAMMES DER ANAEROB ABGEBAUTEN ZUCKERRÜBEN HINSICHTLICH DER ENTSORGUNG ...	207
11.2 ENTWÄSSERUNGSEIGENSCHAFTEN DES ABLAUSCHLAMMES VON ANAEROB ABGEBAUTEM P&SB	208
11.2.1 ZENTRATEIGENSCHAFTEN DES ENTWÄSSERTEN ABLAUSCHLAMMES DES ANAEROB ABGEBAUTEN P&SB HINSICHTLICH DER ENTSORGUNG.....	212
11.3 ERGEBNISSE DER AEROBEN NACHBEHANDLUNG	213
11.3.1 ERGEBNISSE DER AEROBEN NACHBEHANDLUNG DER ANAEROB ABGEBAUTEN ZR IM DURCHLAUFVERSUCH .....	214
11.3.1.1 CSB-Abbau .....	214
11.3.1.2 Nitrifikation.....	217
11.3.2 ERGEBNISSE DER AEROBEN NACHBEHANDLUNG DES ANAEROB ABGEBAUTEN P&SB IM AEROBEN DURCHLAUFVERSUCH .....	220
11.3.2.1 CSB-Abbau .....	220
11.3.2.2 Nitrifikation.....	222
11.3.2.3 Verdünnungsversuche.....	223
<b><u>12. WIRTSCHAFTLICHE BETRACHTUNG DER GROßTECHNISCHEN BIOGASANLAGE</u></b>	<b>225</b>
12.1 EINSPARUNG AN KOSTEN FÜR FOSSILE ENERGIE	225
12.2 ZUSÄTZLICHE EINNAHMEN DURCH DEN VERKAUF VON EMISSIONSZERTIFIKATEN	225
12.3 „BREAK EVEN POINT“ ZWISCHEN INVESTITIONS- UND BETRIEBSKOSTEN	227
<b><u>13. ZUSAMMENFASSUNG</u></b>	<b>228</b>
<b><u>14. LITERATURVERZEICHNIS</u></b>	<b>232</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kohlenstoffbilanz beim vollständigen aeroben und anaeroben Abbau organischer Stoffe .....	4
Abbildung 2:	Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus .....	5
Abbildung 3:	Wachstumskurve einer Bakterienkultur (Quelle: <a href="http://www.mallig.eduvinet.de/bio/bakwaku.gif">www.mallig.eduvinet.de/bio/bakwaku.gif</a> ).....	10
Abbildung 4:	Abhängigkeit der Bakterien von Wachstumsrate $\mu$ und der verfügbaren Substratkonzentration S .....	13
Abbildung 5:	Anteil an $\text{NH}_4$ und $\text{NH}_3$ in der flüssigen Phase in Abhängigkeit vom pH-Wert, $T = 20^\circ\text{C}$ .....	24
Abbildung 6:	Anteile der Kohlensäureformen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei $20^\circ\text{C}$ .....	27
Abbildung 7:	Relative Versäuerungsrate der Säurebakterien beim Glucoseabbau in Abhängigkeit von der Temperatur (Zeotmeyer et.al, 1982; zitiert von Kroiss & Svardal, 2005) .....	29
Abbildung 8:	Schematische Darstellung der einstufigen Laborversuchsanlage mit Gaszylindern zur Faulgasmessung.....	38
Abbildung 9:	Schematische Darstellung der zweistufigen Pilotanlage .....	40
Abbildung 10:	Schema der großtechnischen Biogasanlage .....	41
Abbildung 11:	Schematische Darstellung der Zuckergewinnung.....	43
Abbildung 12:	Schematische Darstellung der Verfahrensschritte zur Stärkeproduktion (Agrana Stärke GmbH, 2009).....	45
Abbildung 13:	Korngrößenverteilung der aufgetauten, unbehandelten bzw. zerkleinerten ZPS.....	52
Abbildung 14:	CSB-Bilanz eines Anaerobreaktors .....	61
Abbildung 15:	Stickstoffbilanz eines Anaerobreaktors .....	63
Abbildung 16:	Ergebnisbeispiel eines Aktivitätstests im Batchversuch mit Ablaufschlamm beim Vorliegen einer Wachstumslimitierung bzw. Hemmwirkung im Vergleich zum Referenzschlamm.....	73
Abbildung 17:	a) Laborzentrifuge mit Ausschwenkrotor b) Messglas mit Schlammprobe .....	76
Abbildung 18:	Eindickungs- und Entwässerungsverhalten von (nicht konditioniertem) kommunalem Faulschlamm beim Zentrifugentest mit einer Laborzentrifuge: Trockensubstanz ( $\text{TS}_{\text{EZ}}$ ) im Schlammkuchen in Abhängigkeit vom Beschleunigungsverhältnis ( $\log z$ ).....	79
Abbildung 19:	Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage zur aeroben Behandlung vom Zentrat P&S (Durchlaufversuch).....	81
Abbildung 20:	Beispiel eines Verlaufs der $\text{O}_2$ -Konzentration in der Versuchsanlage während der belüfteten und der nicht-belüfteten Intervalle.....	82
Abbildung 21:	Ozonanlage: Sauerstoffgenerator (Fa. Lenntech, Typ ATF-8), Ozongenerator (Fa. Fischer, Typ OZ 500), Ozonreaktor (transparente PVC-Röhre, Höhe 124 cm, Durchmesser 10 cm), Glaswaschflasche (250 mL), Ozonvernichter. ....	84

Abbildung 22:	Ozonverbrauch und CSB-Konzentrationen im Ablauf in Abhängigkeit von der Ozonierungszeit .....	86
Abbildung 23:	Verlauf der Säurekonzentrationen in Reaktor LV1 mit silierten, verdünnten ZPS (durchschnittliche Verweilzeit 5 d und Raumbelastung 14 kg CSB/(m <sup>3</sup> /d)).....	96
Abbildung 24:	Verlauf der Säurekonzentrationen in Reaktor LV2 mit silierten, verdünnten ZPS (durchschnittliche Verweilzeit 5 d und Raumbelastung 14 kg CSB/(m <sup>3</sup> .d)).....	96
Abbildung 25:	oTS-Konzentrationen im Zulauf (silierte, verdünnte ZPS) und im Ablauf der Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2.....	97
Abbildung 26:	CSB-Konzentrationen im Zulauf (silierte, verdünnte ZPS) und im Ablauf der Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2.....	97
Abbildung 27:	Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren in Reaktor LV1 in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert mit Rezirkulierung aus LM1 .....	100
Abbildung 28:	Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Reaktor LV1 mit Zugabe von Spurenelementen .....	101
Abbildung 29:	Versäuerungsgrad und oTS-Abbaugrad im Versäuerungsreaktor LV1 in Abhängigkeit vom pH-Wert (Ergebnisse aus den bilanzierten Versuchszeiträumen).....	102
Abbildung 30:	Anteil der organischen Säuren am CSB <sub>gesamt</sub> im mesophilen und thermophilen Bereich im Versäuerungsreaktor LV2.....	105
Abbildung 31:	oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Versäuerungsreaktor LV2 in thermophiler Betriebsweise .....	105
Abbildung 32:	Verlauf der oTS Abbaugrade unter verschiedenen Prozessbedingungen im Reaktor LV2 .....	106
Abbildung 33:	Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Methanreaktor LM1 (zweite Stufe) (bei BR= 3 kg CSB/(m <sup>3</sup> *d)) .....	107
Abbildung 34:	Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Methanreaktor LM2 (zweite Stufe) (bei BR= 3 kg CSB/(m <sup>3</sup> *d)) .....	108
Abbildung 35:	CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Methanreaktoren LM1 und LM2 (0.-301. Versuchstag).....	108
Abbildung 36:	oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Methanreaktoren LM1 und LM2 (0.-301. Versuchstag).....	109
Abbildung 37:	Verlauf der Konzentration an organischen Säuren sowie des pH-Wertes im Versäuerungsreaktors V1 (Pilotanlage).....	115
Abbildung 38:	Konzentrationen der organischen Säuren im Reaktor LM2 (einstufig).....	119
Abbildung 39:	Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Gesamtsäuren im Reaktor LM2 (einstufig) .....	120
Abbildung 40:	Konzentration an organischen Säuren im Reaktor LM1 (einstufig).....	121
Abbildung 41:	Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Gesamtsäuren im Reaktor LM1 (einstufig, mit silierten ZPS).....	122
Abbildung 42:	Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf in den Reaktoren LM1 und LM2 (einstufig).....	124

Abbildung 43:	Verlauf der oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf in den Reaktoren LM1 und LM2 (einstufig).....	124
Abbildung 44:	oTS- und CSB-Abbaugrade im Vergleich einstufig-zweistufig .....	127
Abbildung 45:	Konzentration der organischen Säuren in der Linie 1 (M1) (einstufig).....	129
Abbildung 46:	Konzentration an organischen Säuren in der Linie 2 (M2) (einstufig).....	129
Abbildung 47a:	Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in Linie 1 (Reaktor M1) mit ZPS als Substrat (1.-140. Versuchstag).....	130
Abbildung 48a:	Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen im Methanreaktor Linie 2 mit ZPS als Substrat (0.-203. Versuchstag).....	132
Abbildung 49:	Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2).....	134
Abbildung 50:	Verlauf der oTS-Konzentration in Zu- und Ablauf in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2).....	134
Abbildung 51:	oTS-Abbau beim einstufigen Betrieb der Labor- und Pilotversuche in Funktion der Verweilzeit .....	136
Abbildung 52a:	Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in der Linie 1 (Reaktor M1) der Pilotanlage mit ZR als Substrat (0.-63. Versuchstag).....	139
Abbildung 53:	Konzentration der organischen Säuren in Linie 1 (Reaktor M1) mit Substrat ZR.....	140
Abbildung 54:	Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Schälbrei .....	142
Abbildung 55:	Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Pülpe .....	143
Abbildung 56:	Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Pülpe .....	144
Abbildung 57:	Verlauf der CSB-Raumbelastung und der Gesamtsäuren im Reaktor SB und Reaktor P&SB.....	145
Abbildung 58:	Konzentration der organischen Säuren im Reaktor P&SB (Pilotversuch).....	147
Abbildung 59:	Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen im Reaktor P&SB.....	147
Abbildung 60:	Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien durch Zugabe der Biozide Perestop-PDM, Nalco und Coburon bei unterschiedlicher Dosierung.....	150
Abbildung 61:	Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien in mL/min bei Anwendung der Biozide Nalco, Coburon und Perestop-PDM (Dosierung 0,1 mL/L) .....	151
Abbildung 62:	Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien bei Anwendung der Biozide Nalco, Coburon und Perestop-PDM (Dosierung 0,01 mL/L) .....	151
Abbildung 63:	Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien im kommunalen Faulschlamm und Faulschlamm aus der Pilotanlage Kaposvar bei unterschiedlicher Dosierung des Entschäumers Glanapon DS44.....	153
Abbildung 64:	Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit den Entschäumern Sugar UH, Glanapon DS44 und Glanapon 05-5(Dosierung: 0,4 mL/L) .....	153

Abbildung 65:	Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit den Entschäumern Sugar UH, Glanapon DS44 und Glanapon 05-5 (Dosierung: 1 mL/L) .....	154
Abbildung 66:	Verlauf der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit Co+Ni, Cu+Zn und Mo+Se .....	156
Abbildung 67:	Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit Cu+Zn, Ni, Se+Mo .....	157
Abbildung 68:	Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit ZPS als Substrat (7 g CSB/L) .....	157
Abbildung 69:	Spezifische Methanproduktion in Abhängigkeit von der Co-Dosierung, Pilotanlage, Schlammalter 23 d .....	158
Abbildung 70:	NH <sub>4</sub> -N-Konzentrationen im Ablauf von Linie 2 in Abhängigkeit mit den CSB-Raumbelastungssteigerungen .....	160
Abbildung 71:	PO <sub>4</sub> -P-Konzentrationen im Ablauf von Linie 2 in Abhängigkeit mit den CSB-Raumbelastungssteigerungen .....	160
Abbildung 72:	Yield (Biomasseertrag) in den Biozönosen der Labor- und Pilotreaktoren in Abhängigkeit vom Schlammalter .....	161
Abbildung 73:	Verlauf der CSB-Raumbelastung in Abhängigkeit der Dosierung von Spurenelementen und Nährstoffen (Pilotanlage, ZR als Substrat) .....	163
Abbildung 74:	Aktivitätstestvergleich der Faulschlämme aus Budapest und aus den Reaktoren der Pilotanlage .....	165
Abbildung 75:	Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Gesamtsäuren im Reaktor LM3 im halblogarithmischen Maßstab .....	166
Abbildung 76:	Konzentration an organischen Säuren im Ablauf des Reaktors LM3 .....	167
Abbildung 77:	Verlauf der CSB-Konzentration im Zu – und Ablauf von Reaktor LM3 ..	168
Abbildung 78:	Verlauf der Konzentration an org. Trockensubstanz im Zu- und Ablauf von Reaktor LM3 .....	168
Abbildung 79:	Start-up Versuche in der Pilotanlage, Reaktor M1 mit kommunalem Faulschlamm im halblogarithmischen Maßstab .....	172
Abbildung 80:	Verlauf der Säurekonzentrationen während der Start-up Versuche im Reaktor M1 .....	172
Abbildung 81:	Start-up Versuche in der Pilotanlage, Reaktor M2 mit kommunalem Faulschlamm im halblogarithmischen Maßstab .....	173
Abbildung 82:	Verlauf der Säurekonzentrationen während den Start-up Versuche im Reaktor M2 .....	173
Abbildung 83:	CSB-Belastungssteigerung und Konzentration der organischen Säuren während der Hochfahrphase in LM3 (halblogarithmischer Maßstab) .....	176
Abbildung 84:	Verlauf der Konzentration der organischen Säuren während des Hochfahrversuchs im Reaktor LM3 .....	176
Abbildung 85:	CSB-Raumbelastung während des Hochfahrversuchs in der Pilotanlage, Reaktor M2 mit Schlamm aus der großtechnischen Biogasanlage (halblogarithmischer Maßstab) .....	178
Abbildung 86:	Verlauf der Konzentration der organischen Säuren während des Hochfahrversuchs im Reaktor M2 .....	178

Abbildung 87:	Start-up der großtechnischen Biogasanlage im ersten und zweiten Kampagnenjahr .....	181
Abbildung 88:	Verlauf der Gasproduktion während der anaeroben Nachstabilisierung der abgebauten ZPS .....	183
Abbildung 89:	CSB-Abbau der anaerob abgebauten ZPS bei der Nachstabilisierung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer .....	183
Abbildung 90:	CSB-Abbau der abgebauten ZPS in der aeroben Nachbehandlung .....	186
Abbildung 91:	Verlauf der Konzentration von Ammonium, Nitrit und Nitrat während der aeroben Nachstabilisierung von anaerob abgebauten ZPS .....	186
Abbildung 92:	Vergleich der Entwässerbarkeit von Faulschlamm aus kommunalen Kläranlagen und Ablaufschlamm der abgebauten ZPS aus den Reaktoren LM1 und LM2 .....	187
Abbildung 93:	Entwässerungskurve der Anaerobschlämme aus dem Laborreaktoren (LM1, LM3) und aus den Reaktoren der Pilotanlage (M1, M2) .....	188
Abbildung 94:	Entwässerungsverhalten des Ablaufschlammes aus der großtechnischen Biogasanlage im Vergleich zu kommunalen Faulschlämmen .....	189
Abbildung 95:	Entwässerungsverhalten des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage, im Vergleich unbehandelte Probe mit ausgewaschener Probe .....	189
Abbildung 96:	Einfluss der Nachfermentation auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage .....	190
Abbildung 97:	Einfluss vom kationischen Polyelektrolyt auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage mit VTA LC899 (kationisches Polyelektrolyt) .....	193
Abbildung 98:	Einfluss von FeCl <sub>3</sub> und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage .....	193
Abbildung 99:	Schematische Darstellung der Stoffströme (Mengen, TS, oTS) über die geplante Biogasanlage und über die Erdkassetten am Standort Kaposvar .....	197
Abbildung 100:	Massenbilanz über die Erdkassetten bei Einleitung des Abwassers aus der Rübenschwemme sowie des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage am Standort Kaposvar .....	198
Abbildung 101:	Entwässerungsverhalten des Restmaterials von anaerob abgebauten ZR im Vergleich zum Restmaterial von anaerob abgebauten ZPS und kommunalen Faulschlämmen .....	204
Abbildung 102:	Einfluss von FeCl <sub>3</sub> und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Zentrats von anaerob abgebauten ZR .....	205
Abbildung 103:	Einfluss von Ca(OH) <sub>2</sub> und Ca(OH) <sub>2</sub> /FeCl <sub>3</sub> auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebauten ZR .....	205
Abbildung 104:	Entwässerungsverhalten des Zentrats von anaerob abgebautem P&SB aus der Pilotanlage im Vergleich zu Faulschlämmen von kommunalen Kläranlagen in Abhängigkeit von der Beschleunigungszahl .....	208
Abbildung 105:	Mikroskopbilder der unteren (a, Kartoffelschalenreste) sowie der oberen (b, anaerobe Mikroorganismen) Schlammschicht im zentrifugierten Ablaufschlamm des anaerob abgebauten P&SB .....	209

Abbildung 106:	Einfluss von $\text{FeCl}_3$ und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebautem P&SB .....	209
Abbildung 107:	Einfluss von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bzw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{FeCl}_3$ auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebautem P&SB .....	210
Abbildung 108:	Einfluss von $\text{CaCO}_3$ auf die Entwässerungseigenschaften des Zentrats von anaerob abgebautem P&SB .....	211
Abbildung 109:	Verlauf der Konzentration an CSB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors zur aeroben Behandlung des Zentrats der anaerob abgebauten ZR, mit und ohne Ozonierung .....	215
Abbildung 110:	Verlauf der Konzentration an gelöstem CSB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors zur aeroben Behandlung des Zentrats der anaerob abgebauten ZR, mit und ohne Ozonierung .....	215
Abbildung 111:	Konzentrationen von $\text{NH}_4\text{-N}$ , $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NO}_3\text{-N}$ im Zu- und Ablauf des Zentrats von anaerob abgebauten ZR im aeroben Durchlaufreaktor .....	218
Abbildung 112:	Notwendiges Schlammalter für eine vollständige Nitrifikation in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur .....	218
Abbildung 113:	Verlauf der CSB-Konzentration des Zentrats des abgebauten P&SB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors .....	221
Abbildung 114:	Konzentrationen von $\text{NO}_2\text{-N}$ , $\text{NO}_3\text{-N}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ im Zu- und Ablauf des Zentrats des anaerob abgebauten P&SB .....	222
Abbildung 115:	Ablaufkonzentrationen von $\text{NO}_3\text{-N}$ , $\text{NO}_2\text{-N}$ und $\text{NH}_4\text{-N}$ im Nitrifikationsversuch .....	223
Abbildung 116:	„Break even point“ zwischen Betriebskosten und Baukosten .....	227

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kinetische Parameter methanogener und acetogener Bakterien (30-37°C) (Meyer, 2004) .....	12
Tabelle 2:	Günstige Konzentration an gelösten Spurenelementen in Anaerobreaktoren (Mudrack & Kunst, 2003, in Böhnke 2005) .....	16
Tabelle 3:	Vor- und Nachteile der thermophilen Prozessführung (Meyer, 2004) .....	29
Tabelle 4:	Löslichkeit von Gasen bei 30°C, 1013 mbar und 100 % Partialdruck (Kroiss, 1985) .....	30
Tabelle 5:	spezifische Gaserzeugung aus dem Abbau von Kohlenhydrat, Eiweiß und Fett (*Niehoff in Böhnke 2005, **Ottow <i>et.al</i> , 1997 zitiert in Voss, 2006) .....	31
Tabelle 6:	Unterschiede zwischen vollaufgemischtem und diskontinuierlich durchgemischtem Reaktor (Saake, 1986 bei Kroiss, 2005).....	36
Tabelle 7:	Art der bei den Laborversuchen eingesetzten Zuckerrübenpressschnitzel ..	48
Tabelle 8:	Zusammensetzung der ZPS (Amon et al., 2006) .....	48
Tabelle 9:	Mineralstoffe und Spurenelemente in den ZPS (Messwerte Agrana AG, Kaposvar, 2005).....	49
Tabelle 10:	Zusammensetzung der ZPS (Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum), (Analytisches Labor des Institutes für Wassergüte, TU Wien/ Agrana Zucker GmbH Kaposvar).....	50
Tabelle 11:	Säurespektrum der ZPS im frischen und silierten Zustand (% von Gesamtsäuren in mg CSB/L) .....	51
Tabelle 12:	Zusammensetzung der Rübenköpfe, Kraut und Bruchteile (Mittelwerte)...	53
Tabelle 13:	Zusammensetzung von Schälbrei und Pülpe (Quelle: Produktdatenblätter von Agrana Zucker und Stärke AG) .....	54
Tabelle 14:	Zusammensetzung von Schälbrei und Pülpe (Mittelwerte) (Prendl&Parravicini, 2008).....	55
Tabelle 15:	Säurespektrum von Pülpe und Schälbrei (siliert) (% von Gesamtsäuren in mg CSB/L) (Analytik IWAG, TU-Wien) .....	56
Tabelle 16:	Konzentrationen der wesentlichen Parameter zur Charakterisierung der ZR (Mittelwerte, Analytik IWAG, TU –Wien).....	57
Tabelle 17:	Angewendete analytische Methoden .....	58
Tabelle 18:	Betriebsbedingungen in der zweistufigen Versuchsanlage.....	65
Tabelle 19:	Versuchsdurchführungen in der ersten Stufe.....	66
Tabelle 20:	Betriebsbedingungen in den einstufigen Laborreaktoren. ....	67
Tabelle 21:	Betriebsbedingungen in den einstufigen Laborreaktoren. ....	68
Tabelle 22:	Betriebsbedingungen der Laborreaktoren Pülpe & Schälbrei .....	69
Tabelle 23:	Beschreibung der im Labor durchgeführten Aktivitäts- und Hemmtests ....	71
Tabelle 24:	eingesetzte Konditionierungsmittel zur Überprüfung der Entwässerbarkeit .....	77
Tabelle 25:	Vergleich der Konzentrationen an gelösten Stoffen im Ablauf aus dem Durchlaufreaktor mit unterschiedlicher Ozonierungszeit.....	85
Tabelle 26:	Ozonierung des aerob behandelten Zentrats im Labormaßstab.....	86

Tabelle 27:	Beschreibung der Betriebsweise der Pilotanlage.....	87
Tabelle 28:	Zusammensetzung von Orgavit gemäß Herstellerangaben.....	91
Tabelle 29:	Konzentration an organischen Säuren in den Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2 im bilanzierten Zeitraum (34.-48. Versuchstag, Mittelwerte).....	95
Tabelle 30:	CSB-Bilanz und Abbaugrad in den Versäuerungsreaktoren für den 36.-48. Versuchstag .....	98
Tabelle 31:	Gaszusammensetzung in der Versäuerungsstufe vom 36.-48. Versuchstag .....	98
Tabelle 32:	Veränderung der Konzentrationen an organ. Säuren bei unterschiedlichen pH-Werten im Versäuerungsreaktor LV1 .....	100
Tabelle 33:	CSB- und oTS-Abbauergebnisse in Reaktor LV1 unter stabilen Prozessbedingungen mit unterschiedlichen pH-Werten. ....	103
Tabelle 34:	Konzentrationen der organischen Säuren im Versäuerungsreaktor LV2 bei thermophiler Betriebsweise mit und ohne Vorbehandlung der ZPS als Substrat .....	104
Tabelle 35:	Durchschnittliche Konzentrationen an organischen Säuren in den Reaktoren LM1 und LM2 (0.-79. Versuchstag) .....	107
Tabelle 36:	CSB-Bilanz und Abbauergebnisse (bezogen auf die CSB- bzw. oTS-Fracht im Zulauf der Methanreaktoren) vom 34.-47. Versuchstag .....	110
Tabelle 37:	Spezifische Methanproduktion (34.-47. Versuchstag).....	110
Tabelle 38:	Gaszusammensetzung in den Methanreaktoren (34.-47. Versuchstag).....	110
Tabelle 39:	Säurekonzentrationen und Versäuerungsgrad im Methanreaktor LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen (unter stationären Prozessverhältnissen).....	111
Tabelle 40:	CSB- bzw. oTS-Abbauleistung im Reaktor LM1 bzw. in LV1+LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen unter stationären Prozessbedingungen.....	112
Tabelle 41:	Spezifische Methangasproduktion in LM1 in bilanzierten Versuchszeiträumen .....	112
Tabelle 42:	Zusammensetzung des Faulgases im Methanreaktor LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen unter stationären Prozessbedingungen .....	113
Tabelle 43:	Konzentration an organischen Säuren und an gelöstem CSB im Versäuerungsreaktor V1 in ausgewählten Versuchszeiträumen (pH-Wert 5,3).....	114
Tabelle 44:	Konzentrationen der organischen Säuren im Methanreaktor der zweistufigen Pilotanlage .....	116
Tabelle 45:	Konzentration an organischen Säuren in den Reaktoren LM1 und LM2 in ausgewählten Versuchszeiträumen (einstufig) mit silierten ZPS als Substrat .....	123
Tabelle 46:	CSB-Bilanz und CSB-Abbauergebnisse in den Reaktoren LM1 und LM2 für ausgewählte Versuchszeiträume unter stationären Prozessbedingungen (einstufig).....	125
Tabelle 47:	Spezifische Methanproduktion in den Reaktoren LM1 und LM2 für ausgewählte Versuchszeiträume (einstufig) .....	126

Tabelle 48:	Gaszusammensetzung in den Reaktoren LM1 und LM2 im einstufigen Betrieb unter stationären Verhältnissen .....	126
Tabelle 49:	Durchschnittliche Konzentration an organischen Säuren in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2) in bilanzierten Versuchszeiträumen (Mittelwerte) (pH-Werte 7,02-7,06).....	133
Tabelle 50:	CSB-Bilanz und CSB-Abbaubehträge unter stationären Prozessbedingungen in den Linien 1 und 2 (Reaktoren M1 und M2) .....	135
Tabelle 51:	Spezifische Methanproduktion für ausgewählte Versuchszeiträume .....	137
Tabelle 52:	Gaszusammensetzung im Methanreaktor (Mittelwert aus den bilanzierten Zeiträumen) .....	138
Tabelle 53:	CSB- und oTS-Abbau und Methanproduktion unter stationären Prozessbedingungen beim Abbau von ZR .....	141
Tabelle 54:	Gaszusammensetzung beim Abbau von ZR unter stationären Prozessbedingungen (Mittelwert aus den bilanzierten Zeiträumen).....	141
Tabelle 55:	Vergleich der CSB- und oTS-Abbaugrade unter stationären Prozessbedingungen und der spezifischen Methanproduktion von Pölpe, Schälbrei, P&SB (Mittelwerte).....	145
Tabelle 56:	Gaszusammensetzung beim anaeroben Abbau im Reaktor P&SB (Mittelwerte) .....	146
Tabelle 57:	CSB- und oTS-Abbau, Methanproduktion unter stationären Bedingungen beim Abbau von P&SB im Pilotmaßstab .....	148
Tabelle 58:	Gaszusammensetzung beim Abbau von P&SB im Pilotmaßstab .....	148
Tabelle 59:	Stickstoffbedarf und Yield der Anaerobbakterien in den Labor- und Pilotanlagen bei unterschiedlichem Schlammalter .....	162
Tabelle 60:	Zusammensetzung des kommunalen Faulschlammes aus Budapest als Impfschlamm zu Beginn der Start-up Versuche im Labormaßstab.....	165
Tabelle 61:	Konzentration an organischen Säuren und gelöstem CSB unter stationären Prozessverhältnissen im Labormaßstab.....	167
Tabelle 62:	CSB- und oTS-Abbaubehträge unter stationären Prozessbedingungen nach dem Start-up, Versuch mit kommunalem Faulschlamm im Labormaßstab.....	169
Tabelle 63:	Gaszusammensetzung im Reaktor LM3 .....	169
Tabelle 64:	Zusammensetzung des kommunalen Faulschlammes aus Budapest zu Beginn der Start-up Versuche im Pilotmaßstab .....	170
Tabelle 65:	CSB- und oTS-Abbaubehträge unter stationären Prozessbedingungen nach den Start-up Versuchen mit kommunalem Faulschlamm im Pilotmaßstab.....	174
Tabelle 66:	Gaszusammensetzung in den Reaktoren M1 und M2 der Pilotanlage nach den Start-up Versuchen .....	174
Tabelle 67:	Konzentration der organischen Fettsäuren in Reaktor M1 und M2 während stationärer Prozessbedingungen .....	174
Tabelle 68:	CSB- und oTS Abbaubehträge während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen Im Reaktor LM3 .....	177
Tabelle 69:	Gaszusammensetzung im Reaktor LM3 während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen .....	177

Tabelle 70:	CSB- und oTS Abbauergebnisse während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen im Reaktor M2.....	179
Tabelle 71:	Gaszusammensetzung im Reaktor M2 während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen.....	179
Tabelle 72:	TS-Konzentrationen des entwässerten Ablaufschlammes aus der Labor-, Pilot- und großtechnischen Anlage.....	191
Tabelle 73:	CSB-Konzentration im Zentrat des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage nach den Entwässerungsversuchen mit den Konditionierungsmitteln VTA L899, PAX18 und FeCl <sub>3</sub> .....	194
Tabelle 74:	Annahmen für die Bilanzierung ausgewählter Stoffströme über die Biogasanlage bzw. über die Erdkassetten am Standort Kaposvar.....	196
Tabelle 75:	Abschätzung der Reduktion an CO <sub>2</sub> -Emissionen durch die Nutzung von Biogas als Energieträger.....	200
Tabelle 76:	Abschätzung der Emission an CO <sub>2</sub> -Äquivalenten durch die zusätzliche CH <sub>4</sub> -Produktion aus der Umsetzung vom Gärrückstand in den Erdkassetten.....	201
Tabelle 77:	Erzielbare TS-Konzentrationen im Ablaufschlamm der anaerob abgebauten ZR mit den Konditionierungsmittel FeCl <sub>3</sub> , PAX18 und Cs(OH) <sub>2</sub> nach den Zentrifugentests.....	206
Tabelle 78:	CSB-Konzentration im Zentrat der abgebauten ZR nach Einsatz der Konditionierungsmittel FeCl <sub>3</sub> , PAX und Ca(OH) <sub>2</sub> bzw. Ca(OH) <sub>2</sub> +FeCl <sub>3</sub> .....	207
Tabelle 79:	Erzielbare TS-Konzentrationen im Ablaufschlamm des anaerob abgebauten P&SB mit den Konditionierungsmitteln FeCl <sub>3</sub> , PAX18, Ca(OH) <sub>2</sub> und CaCO <sub>3</sub> nach den Zentrifugentests.....	212
Tabelle 80:	CSB-Entfernung aus dem Zentrat des anaerob abgebauten P&SB nach Konditionierung mit FeCl <sub>3</sub> bzw. PAX 18, CaCO <sub>3</sub> und Ca(OH) <sub>2</sub> .....	213
Tabelle 81:	CSB-Bilanz über die aeroben Durchlaufversuche in ausgewählten Zeiträumen unter stationären Prozessbedingungen.....	216
Tabelle 82:	NH <sub>4</sub> -N, NH <sub>3</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N und NO <sub>2</sub> -N Konzentrationen des Ablaufs vor und nach der Ozonierung bei unterschiedlichem Ozoneinsatz.....	219
Tabelle 83:	Zusammensetzung des Zentrats als Zulauf nach der Entwässerung ohne bzw. mit Konditionierungsmitteln.....	220
Tabelle 84:	CSB-Bilanz für ausgewählte Zeiträume unter stationären Prozessbedingungen im Durchlaufreaktor.....	221
Tabelle 85:	Abschätzung der Umsatzrate der NH <sub>4</sub> -N-oxidierenden Bakterien im verdünnten bzw. unverdünnten Zentrat+Belebtschlamm-Gemisch.....	224
Tabelle 86:	Eckdaten der ersten beiden Betriebsjahre.....	225
Tabelle 87:	Abschätzung der Reduktion an CO <sub>2</sub> -Emissionen durch die Nutzung von Biogas als Energieträger.....	226

## Symbolverzeichnis

$\Delta G^{\circ}$	freie Reaktionsenthalpie	(kJ/mol)
$c_i$	Konzentration des Gases (i) im Wasser	(mol/m <sup>3</sup> )
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid	
CH <sub>4</sub>	Methan	
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	(mg/L)
D	Verdünnungsrate	(L/h.m <sup>3</sup> )
D <sub>NaOH</sub>	Verbrauch an 0,1n NaOH zwischen pH-Wert 4 und 5	(mL)
g	Erdbeschleunigung	(m.s <sup>-2</sup> )
ges.geb.N	gesamt gebundener Stickstoff	(mg/L)
gesP	gesamt gebundener Phosphor	(mg/L)
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff	
K <sub>H</sub>	Henry-Konstante	(mol/m <sup>3</sup> ·bar)
K <sub>d</sub>	Absterberate-Koeffizient	(d <sup>-1</sup> )
k <sub>m</sub>	Umsatzrate	(g CSB/goTS)
K <sub>m</sub>	Halbsättigungskonstante bei $v = v_{\max}/2$	(mg/L)
K <sub>S</sub>	Substratkonzentration bei $\mu_{\max}/2$	(mg/L)
m <sub>ES</sub>	Molargewicht von Essigsäure	(mg/mmol)
MAP	Magnesiumammoniumphosphat	
n	Drehzahl	(min <sup>-1</sup> )
N	Zellzahl	
N <sub>0</sub>	Zellzahl zu Beginn der Betrachtung	
Q	Zuflussrate	(L/h)
P	Pülpe	
P&SB	Pülpe und Schälbrei	
PO <sub>4</sub> -P	Phosphat	(mg/L)
p <sub>i</sub>	Partialdruck des Gases (i) in der Gasphase	(bar)
PV	Probevolumen	(ml)
r	Radius der Zentrifuge	(m)
S	Substratkonzentration	(mg/L)

s	Masse des Stoffes s im bilanzierten System	(m)
$s_0$	zufließende Stofffracht	( $m \cdot t^{-1}$ )
$s_e$	abfließende Stofffracht	( $m \cdot t^{-1}$ )
SB	Schälbrei	
$SV_Z$	Schlammvolumen in Zentrifugenröhrchen	(mL)
TOS	titrierbare organische Fettsäuren	(mg/L)
$TS_{EZ}$	Trockensubstanz des eingedickten Schlammes	(g/L)
$TS_{50}$	Trockensubstanz in Zentrifugenröhrchen	(g/L)
oTS	organische Trockensubstanz	(g/L)
TKN	Total Kjeldahl Stickstoff	(mg/L)
TS	Trockensubstanz	(g/L)
$t_s$	Schlammalter	(d)
$\mu$	spezifische Wachstumsrate	( $d^{-1}$ )
$\mu_{max}$	maximale spezifische Wachstumsrate	( $d^{-1}$ )
Y	Ausbeutekoeffizient	(g oTS/g CSB)
$v$	Substratumsatzrate	(mg/L.d)
$v_{max}$	maximale Substratumsatzrate	(mg/L.d)
VFA	Volatile fatty acids (flüchtige organische Fettsäuren)	
X	Bakterienmasse	(g)
$X_0$	Bakterienmasse zu Beginn der Betrachtung	
ZPS	Zuckerrübenpressschnitzel	
ZR	Zuckerrüben	

## 1. Einleitung und Zielsetzung

Die Produktion von Zucker aus Zuckerrüben ist ein energieintensives Verfahren. Um aus einer Tonne Zuckerrüben 160 kg raffinierten Weißzucker gewinnen zu können, sind je nach Stand der Technik der jeweiligen Fabrik, 130 bis 170 kWh an fossiler Energie notwendig. Aufgrund von zwei Ernten pro Jahr, niedrigeren Personalkosten und energieautarker Versorgung (Verbrennung von Bagasse) liegen die Produktionskosten für Rohrzucker um 60 % niedriger.

In der Zuckerindustrie fallen bei der Produktion von Weißzucker ausgelaugte Rübenschnitzel als Nebenprodukt an, welche derzeit meist nach der Trocknung als Futtermittel vermarktet werden, wofür ca. 1/3 des Energiebedarfs während der Kampagne verwendet wird. Der Preisverfall auf dem Futtermittelmarkt, steigende Preise am fossilen Energiemarkt, hohe Entsorgungskosten für Schnitzel, die nicht wirtschaftlich verwertet werden können, und die Öffnung des EU-Marktes für Rohrzuckerimporte haben eine Suche nach Alternativen zur Behandlung und Entsorgung von Rübenschnitzeln bewirkt.

Die zentrale Thematik der beschriebenen Forschungsarbeit und der daraus resultierenden Dissertation war es, ein wirtschaftlich günstiges Verfahren zur Behandlung der Rübenschnitzel zu entwickeln, das zur Verminderung des Bedarfes an fossiler Energie (CO<sub>2</sub>-Produktion) und der Entsorgungskosten führt. Kernstück einer solchen Verfahrenskette ist ein Anaerobverfahren zur Gewinnung von Biogas aus den Schnitzeln während der nur ca. 3 Monate dauernden Zuckerkampagne, sodass damit bis zu 50% des Bedarfes an fossiler Energie für die Zuckerproduktion substituiert werden können.

Auftraggeber war die Agrana Beteiligungs-AG (Wien), mit einer Zuckerfabrik in Ungarn (Kapsovar) mit einer Verarbeitungskapazität von 7500 t Rüben/d. Dort ging, basierend auf Labor- und Pilotversuchen, 2007 die erste großtechnische Biogasanlage mit i.M. 120.000 Nm<sup>3</sup> Gas/d in Betrieb.

In weiteren Versuchen wurde auch die anaerobe Abbaubarkeit der organischen Reststoffe aus einem kartoffelverarbeitenden Betrieb der Agrana Stärke GmH und aus unbehandelten Zuckerrüben überprüft.

Über großtechnische Verfahren zum anaeroben Abbau von organischen Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie liegen kaum praktische Erfahrungswerte vor. Deswegen wurden im Labormaßstab folgende Fragestellungen geklärt:

- Wahl des Verfahrensschemas (einstufig oder zweistufig) unter welchem ein stabiler anaerober Abbauprozess mit hoher Gasproduktion zu erwarten ist. Die Untersuchungsergebnisse bildeten die Entscheidungsgrundlage für die weitere Vorgangsweise bezüglich der technischen Realisierbarkeit und der Wirtschaftlichkeit einer großtechnischen Anlage.
- Ermittlung der optimalen Prozessbetriebsbedingungen (Temperatur, pH, Verweilzeit, Spurenelemente, Nährstoffverhältnisse) um eine hohe Methanausbeute und Prozessstabilität zu erzielen.
- Charakterisierung der flüssigen und festen organischen Reststoffe des anaeroben Behandlungsverfahrens hinsichtlich der Entsorgung bzw. Verwertung.

Basierend auf den ersten Ergebnissen im Labormaßstab wurde mit den Versuchen im Pilotmaßstab direkt auf dem Fabrikgelände Folgendes untersucht:

- Eignung organischer Reststoffe aus der Zucker- und Stärkeproduktion zur Monovergärung.
- Optimierung der Biogasproduktion unter der Bedingung höchster Ansprüche an die Betriebssicherheit bei Verwendung des frisch anfallenden Rohmaterials aus der Zuckerproduktion.
- Entwicklung einer angepassten Mess- und Regelungstechnik, sowie der Routineüberwachung.
- Entwicklung eines Konzepts zur Störfallbehebung.
- Entwicklung von Strategien um den Prozess rasch auf volle Leistung zu bringen und für den nur wenige Monate dauernden Kampagnenbetrieb stabil zu halten. Jede Instabilität verursacht hohe Betriebskosten und kann zusätzlich zu Umweltproblemen (Geruch) führen.
- Entwicklung und Implementierung einer großtechnischen Lösung, welche sich innerhalb von ca. 4 Jahren amortisiert, womit sich automatisch eine Begrenzung der Investitionskosten ergab.
- Optimierung der gesamten Verfahrenskette bezüglich des Kosten-Nutzen-Verhältnisses.

Die Dissertationsarbeit beruht auf den im Projekt gewonnenen Daten und stellt eine Diskussion der Ergebnisse dar. Sie dient der Erweiterung des Wissens über die Anwendbarkeit anaerober Prozesse zur Biogasgewinnung aus organischen Reststoffen.

## 2. Mikrobiologische Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die Fachbereiche Biochemie und Mikrobiologie nur soweit eingegangen, wie es zum Verständnis und der Interpretation der vorliegenden Arbeit notwendig ist. Methanproduzierende Mikroorganismen werden im Folgenden als *Methanbakterien* bezeichnet. Es sei aber darauf hingewiesen, dass nach dem heutigen Klassifizierungsmodell für Mikroorganismen, basierend auf Ähnlichkeitsmerkmalen der DNA-Zusammensetzung, nicht mehr der Begriff „Methanbakterien“ sondern "methanogene Archaeen" zu verwenden ist. Bei Archaeen handelt es sich nämlich um einzellige Anaerobier, die zwar zu den Prokaryonten gezählt werden (Organismen ohne Zellkern), aber keine Bakterien sind (Bauer *et.al*, 2009).

Um Verwechslungen zu vermeiden, werden hier Stickstoff N und Phosphor P als *Nährstoffe* und die Schwermetalle Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo und Ni Ar als notwendige *Spurenelemente* für die Bakterien bezeichnet. Stoffe, welche von den Mikroorganismen aufgenommen und in Energie umgewandelt werden, sind im Folgenden *Substrate*.

Unter *stabilen* Verhältnissen wird hier ein Zustand verstanden, bei dem die Steigerung der Belastung so gewählt wird, dass die Substratumsatzrate der Bakterien nicht überschritten wird. *Stationäre* Phasen sind Perioden, in denen sich die Prozessparameter im Methanreaktor nur wenig ändern.

### 2.1 Allgemeine Grundlagen

Mikroorganismen benötigen Energie, um ihren Stoffwechsel und den Zellaufbau aufrecht erhalten zu können. Sie gewinnen diese Energie aus der Umsetzung hochmolekularer, organischer Substanzen (Polymere) in niedermolekulare Bestandteile. Die Energie wird zum einen als Wärme frei und zum anderen chemisch, in Form von ATP (Adenosintriphosphat), gespeichert. Die den Mikroorganismen zur Verfügung stehende Energie wird auch als *freie Energie* ( $\Delta G^\circ$ ) oder *Gibbs-Energie G* bezeichnet.

Die Umsetzung der organischen Substanzen kann entweder *aerob*, in Verbindung mit gelöstem Sauerstoff oder *anaerob*, unter Sauerstoffabschluss erfolgen. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Prozessen besteht in der Höhe des Energiegewinns, den die Organismen aus dem Stoffwechsel erzielen. Die mengenmäßig am häufigsten vorkommenden Substrate in der Natur sind Polysaccharide, Zellulose und Stärke, welche zu monomerer Glucose und weiter

zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt werden. Exogene Reaktionen können nur stattfinden, wenn die Gibbs-Energie negativ ist ( $\Delta G < 0$ ). Je größer dieser Wert ist, umso schneller laufen die Reaktionen ab. Beim aeroben Abbau von Glucose entstehen - 2.870 kJ/mol, von denen  $\Delta G^\circ = 1.100$  kJ/mol als freie Energie zur Bildung von 38 ATP zur Verfügung stehen. Beim anaeroben Abbau wird der Energiegehalt überwiegend in energiereiches Faulgas (Biogas) überführt und die Organismen gewinnen lediglich  $\Delta G^\circ = 58$  kJ/mol als freie Energie, wovon nur 2 ATP gebildet werden können. Anhand des geringen Energiegewinns beim Umsatz eines Mols des gleichen Substrats aus dem anaeroben Stoffwechsel gegenüber dem aeroben wird deutlich, warum anaerobe Organismen eine niedrigere maximale Wachstumsrate ( $\mu_{\text{max}}$ ) besitzen. Deswegen ist für einen hohen Wirkungsgrad des anaeroben Abbaus eine hohe mittlere Verweilzeit der Bakterien (Schlammalter  $t_S \leq 1/\mu_{\text{max}}$ ) und damit ein ausreichender Rückhalt der Mikroorganismen im System erforderlich.

Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 1 die aeroben und anaeroben Stoffströme bei einem vollständigen Abbau von Kohlenstoff dargestellt. 90 % der anaerob abgebauten Kohlenstofffracht geht in Faulgas über und lediglich 10 % bleiben für den Biomasseaufbau über. Beim aeroben Prozess ist das Verhältnis 50:50.

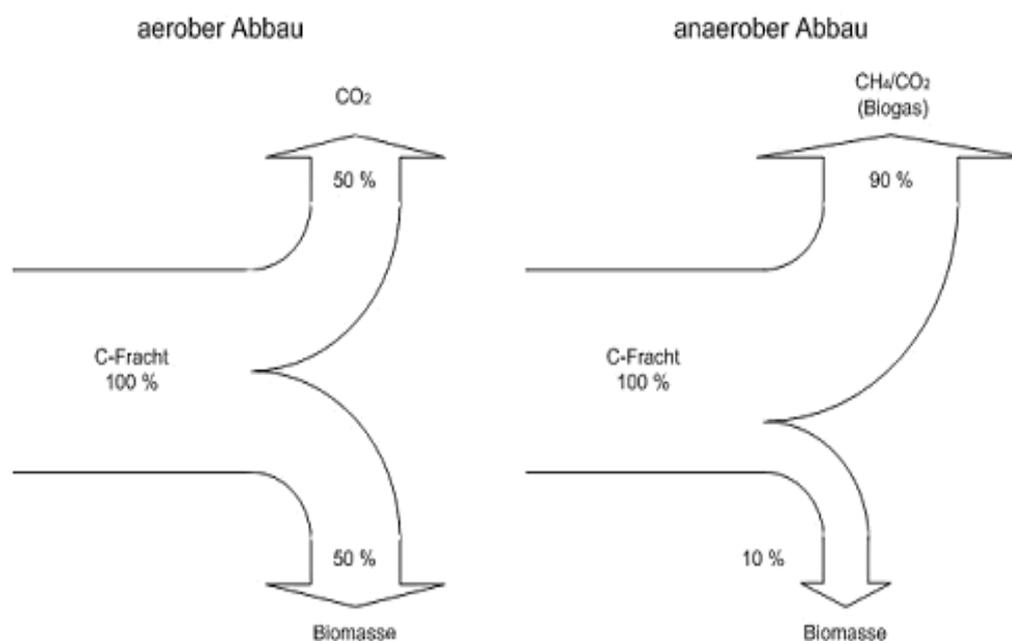


Abbildung 1: Kohlenstoffbilanz beim vollständigen aeroben und anaeroben Abbau organischer Stoffe

In aeroben Abbauprozessen werden die Polymere oft von nur einer einzigen Bakteriengruppe vollständig und ohne Zwischenprodukte bis zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mineralisiert. Der hohe Gewinn an nutzbarer Energie und die hohe Wachstumsrate der Bakterien führen zu großer Stabilität und rascher Anpassungsfähigkeit bei

Belastungs- oder Nährstoffschwankungen im System. Der Abbau polymerer Substanzen im anaeroben Milieu zu energiereichem Faulgas wird von verschiedenen Bakteriengruppen, nacheinander und/oder parallel verlaufend, ausgeführt und erfordert eine ausgewogene Symbiose zwischen den Gruppen (Moser, 1995).

Der grundlegende Zusammenhang nach Michaelis-Menten oder Monod ist aerob und anaerob der gleiche. Der wesentliche Unterschied ist die hohe maximale Wachstumsrate bei den aeroben Bakterien und meist das Fehlen einer Substrathemmung, während bei den anaeroben Prozessen die dominante Größe die relativ geringe max. Wachstumsrate der Methanbakterien ist. Zusätzlich können die während des Abbaus entstehenden Zwischenprodukte ( $H_2$ , Essigsäure) Substrathemmungen verursachen. Deswegen ist eine „ausgewogene Symbiose“ notwendig, in der das schwächste Glied nicht „überfordert“ werden darf. (Methanbakterien, syntrophe Bakterien). Diese „prinzipielle Instabilität“ fehlt meist beim aeroben Abbau von Kohlenhydraten.

### 2.1.1 Anaerober Abbau

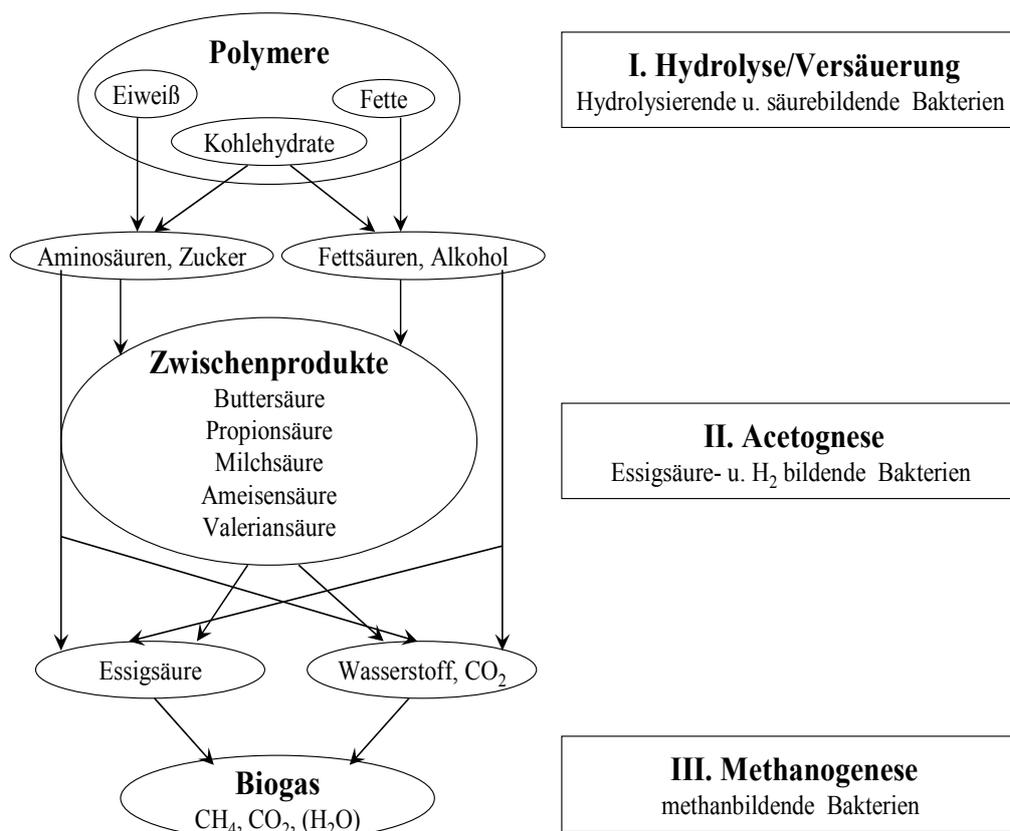


Abbildung 2: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus

Vereinfacht lässt sich der komplexe anaerobe Prozess in 3 Hauptabbauschritte darstellen, in welchen die organischen Verbindungen durch fakultative bzw. strikt anaerobe Bakteriengruppen unter Bildung von Zwischenprodukten zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt werden (Abbildung 2).

### I. Hydrolyse/Versäuerung

Bevor die Polymere in Energie und Zellsubstanz umgewandelt werden, müssen sie in monomere und vor allem gelöste Bruchstücke zerlegt werden, um als ungeladene Teilchen die selektive Zellmembran passieren zu können. Die Aufspaltung erfolgt durch von Versäuerungsbakterien gebildete, extrazelluläre Enzyme (Lipasen, Cellulasen, Proteasen). Polymere Kohlenhydrate werden in Monosaccharide (vorwiegend Glucose), Eiweiße in Aminosäuren und Peptide und Fette in langkettige Fettsäuren zerlegt.

Die Hydrolyse ist bei Substraten mit hohem Feststoffanteil und/oder biologisch schwer abbaubaren Partikeln meist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (Wachstumsrate). So sind zum Beispiel bei den Kohlenhydraten, Zucker und Hemizellulose leicht-, Zellulose, Stärke oder Pektin schwer- und Lignin nicht-hydrolysierbar.

Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt von der Betriebstemperatur (mesophil oder thermophil), dem pH-Wert im Reaktor, der Konzentration an Mikroorganismen, der Durchmischung des Reaktors und der Konzentration des Substrats ab. Um optimale Prozessbedingungen für die Hydrolyse des jeweiligen Substrats zu erzielen, sind meist Voruntersuchungen notwendig.

*Versäuerung:* Die bei der Hydrolyse entstandenen Monosaccharide (Glucose), Aminosäuren und Fettsäuren werden von fakultativ anaeroben Bakterien als Substrat verwendet und in kurzkettige organische Fettsäuren, Alkohole,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  umgewandelt.

Die Endprodukte der Versäuerung hängen von der Substratzusammensetzung und den Prozessbedingungen im Reaktor und dem daraus resultierenden Wasserstoffpartialdruck ab. Bei geringer Belastung (niedriger  $\text{H}_2$ -Partialdruck ( $<10^{-4}$  bar, pH-Wert neutral) entsteht aus Glucose überwiegend Essigsäure,  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ . Substratüberschuss (Zuckerrübenschnitzel, Nebenprodukte aus der Stärkeproduktion) hingegen führt zu höheren  $\text{H}_2$ -Partialdrücken (schwach saurer pH-Bereich) und zur Bildung von Propion- und Buttersäure. Bei  $\text{pH} < 4,5$  wird überwiegend Milchsäure produziert, welche auf eine Überlastung des Versäuerungsreaktors hinweist.

In der Hydrolyse ändert sich der Energiegehalt des Abwassers nur wenig (CSB Abnahme ca. 10 %). Das produzierte Gas besteht überwiegend aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und in

geringem Ausmaß aus CH<sub>4</sub>. Je nach Ausgangssubstrat fallen 50-99 % CO<sub>2</sub>, 0-50 % H<sub>2</sub> und 0-10 % CH<sub>4</sub> an. (Kroiss, 1985)

## II. Acetogene Phase

In der acetogenen Phase findet die Umwandlung von flüchtigen (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) und langkettigen Fettsäuren in überwiegend Essigsäure, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O statt. Der Umbau aller Fettsäuren oberhalb von C<sub>3</sub> erfolgt durch die β-Oxidation, bei dem pro Prozessschritt eine Acetatgruppe unter Bildung von 1/3 ATP abgetrennt wird. Für die im Folgenden gezeigten Stoffumsätze unter Standardbedingungen (kJ/Reaktion, pH = 7, T = 25°C, p = 1 bar) ist die Gibbs-Energie ΔG<sup>o'</sup> positiv, das heißt die Reaktionen können nicht selbstständig ablaufen, ohne dass die Endprodukte laufend auf niedriger Konzentration gehalten werden. Die Mikroorganismen gewinnen aus den Reaktionen keine Energie. Sie sind auf die Symbiose mit den Methanbakterien angewiesen.

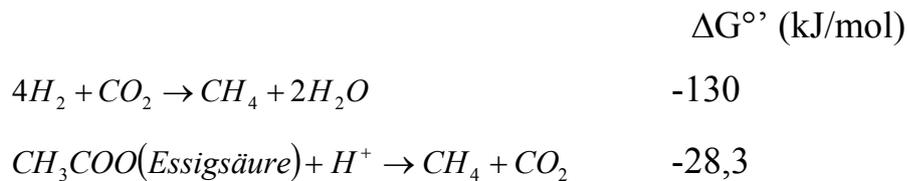
ΔG<sup>o'</sup> (kJ/mol)



Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass mit weiterem Sinken der Substratkonzentration die Produktkonzentration steigt und thermodynamisch gesehen die Reaktion ungünstiger verläuft. Die Umwandlung von organischen Fettsäuren, z.B. Propionat oder Butyrat, zu Acetat kann nur exogen ablaufen, wenn die Produktkonzentration gering gehalten wird, also der Wasserstoffpartialdruck niedrig bleibt (< 10<sup>-4</sup> bar, pH-Wert im neutralen Bereich). Deswegen muss der im Prozess gebildete Wasserstoff sofort von den symbiotisch lebenden methanogenen Bakterien als Substrat weiter verwendet werden. Entstehen in der Versäuerung Zwischenprodukte die nicht von den Methanbakterien abgebaut werden können (z.B. höhere organische Fettsäuren, Alkohole), dann begrenzen die acetogenen Bakterien den anaeroben Abbau bis zu CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>. Dabei kann es zu einer Substrathemmung kommen (siehe 2.1.4).

## III. Methanogene Phase

Die in der Hydrolyse und Versäuerung entstandenen Produkte Essigsäure, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>, werden von den strikt anaeroben Methanbakterien zu CH<sub>4</sub> umgesetzt. Die Abbauschritte von Wasserstoff bzw. Essigsäure zu Methan sind in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt:



Wie aus den Standardpotentialen ersichtlich, ist der Energiegewinn beim Abbau von Essigsäure deutlich geringer als bei Wasserstoff. Aus der sich daraus ergebenden zwei- bis vierfach niedrigeren Umsatz- und Wachstumsrate werden etwa 70 % des Methans aus Essigsäure von acetoclastischen Bakterien (*Methanosarcina barkeri*, *Metahnosarcina mazei*, *Methanosaeta*) gebildet. Die restlichen ca. 30 % entstehen aus  $H_2$  und  $CO_2$ . Neuere Literaturangaben widerlegen diese Annahme und sprechen von einer Methanproduktion bei hoher Raumbelastung durch vorwiegend hydrogenotrophe Mikroorganismen mit starker Beteiligung der syntrophen Acetat-Oxidation (Schnürer *et.al*, zitiert bei Bauer, 2009) und bei relativ geringer Raumbelastung durch acetoclastische Mikroorganismen (Bauer *et.al*, 2008, Lebuhn *et.al*, 2008, zitiert bei Bauer *et.al*, 2009). Acetoclastische Methanbakterien sind aufgrund ihrer geringen maximalen Umsatzrate und Empfindlichkeit maßgeblich für die Leistungsfähigkeit der methanogenen Stufe verantwortlich. Sie bestimmen in den meisten Fällen die Belastbarkeit und Stabilität des Anaerobprozesses. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse bestimmt durch zur Verfügungstellung der gelösten Stoffe wiederum das Wachstum der Bakterien im Prozess.

Beim anaeroben Abbau sind mehrere Organismengruppen beteiligt, an deren Ende immer eine Symbiose aus acetogenen und methanogenen Bakterien besteht, die nur in einem sehr begrenzten Substratbereich energetisch überleben können. Jene Organismen die weiter hinten in der „Fresskette“ sitzen, sind prinzipiell unabhängig vom Ausgangssubstrat. Ob der anaerobe Abbau eines Materials möglich ist, entscheiden daher bei feststoffreichen Abwässern die Hydrolysebakterien, die das Substrat mikrobiell aufschließen und der weiteren Verwertung zugänglich machen. Bei gelösten organischen Komponenten sind die acetogenen und acetatverwertenden Bakterien für die Umsatzleistung entscheidend (Kunst, 2005).

Wie bereits beschrieben, sind am anaeroben Abbau mehrere Biozönosen und Symbiosen beteiligt. Jede dieser Bakterienkulturen kann nun unterschiedlich schnell für sich das Substrat nutzen (maximale Stoffumsatzrate). Auf das Bakterienwachstum wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

### 2.1.2 Wachstumskinetik

Das Gibbs-Energiepotential gibt ausschließlich Informationen über die Energiebilanz einer Abbaureaktion aber keine über die Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien. Die Wachstumskinetik bestimmt aber letztendlich, welche Mikroorganismen sich langfristig in einem Anaerobreaktor durchsetzen können (Parravicini, 2005).

Die Wachstumsgeschwindigkeit von Mikroorganismen hängt von vielen Faktoren, wie Qualität und Quantität der Nährstoffe, pH-Wert, Temperatur oder Inhibitorkonzentrationen ab. Die spezifische Wachstumsrate einer homogenen Kultur ist konstant, solange Substrat im Überschuss vorhanden ist ( $1/t_S \geq \mu_{\max}$ ). Ist die Verfügbarkeit eines bestimmten Substrats begrenzt, wird von Limitierung gesprochen und die spezifische Wachstumsrate verringert sich (Siemann-Herzberg, Reuss, 2009).

Das Wachstum von Bakterien kann mit einem Batchtest (statisches oder geschlossenes System) bestimmt werden. Dabei wird einmalig Substrat zugegeben und weder Bakterienmasse noch Stoffwechselprodukte abgezogen. Die Organismen wachsen anfänglich exponentiell durch Zellteilung unter den gegebenen Milieubedingungen an. Die Zellzahl  $N$  beträgt nach  $n$  Teilungen  $N_0 \cdot 2^n$ .

$$n = \frac{\lg N - \lg N_0}{\lg 2} \quad \text{Gl. 1}$$

Aus der Anzahl der Zellteilungen pro Zeit ergibt sich die Teilungsrate  $v$  mit:

$$v = \frac{n}{t} = \frac{\lg N - \lg N_0}{\lg 2 \cdot t} \quad \text{Gl. 2}$$

In der praktischen Anwendung spielt die Zellzahl eine untergeordnete Rolle. Relevanter ist die *Bakterienmasse*  $X$  als Maß für das Wachstum, da diese einfach und schnell durch die Trockengewichtsbestimmung in Gramm ermittelt werden kann. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterienmasse  $X$  ist zu jedem Zeitpunkt proportional zur vorhandenen Bakterienmasse  $X$  und folgt einer Reaktion erster Ordnung. Die Absterberate ist bei anaeroben Bakterien gering und wird in Gl. 3 vernachlässigt.

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad \text{Gl. 3}$$

$\mu$ ... spezifische Wachstumsrate ( $d^{-1}$ ) für den betreffenden Organismus

Durch integrieren und logarithmieren der Gleichung 3 ergibt sich:

$$X = X_0 \cdot e^{\mu \cdot t} \quad \text{bzw.} \quad \ln X = \ln X_0 + \mu \cdot t \quad \text{Gl. 4 und Gl. 5}$$

Gleichung 4 und Gleichung 5 zeigen das exponentielle und ungebremste Wachstum in einer statischen Kultur. Diese ist aber nur so lange möglich, bis zumindest eine Komponente limitierend auf die Vermehrung der Zellen wirkt. Die Wachstumsphasen folgen bestimmten Gesetzmäßigkeiten, die durch Auftragen der Bakterienzahl gegen die Zeit in Abbildung 3 veranschaulicht werden.

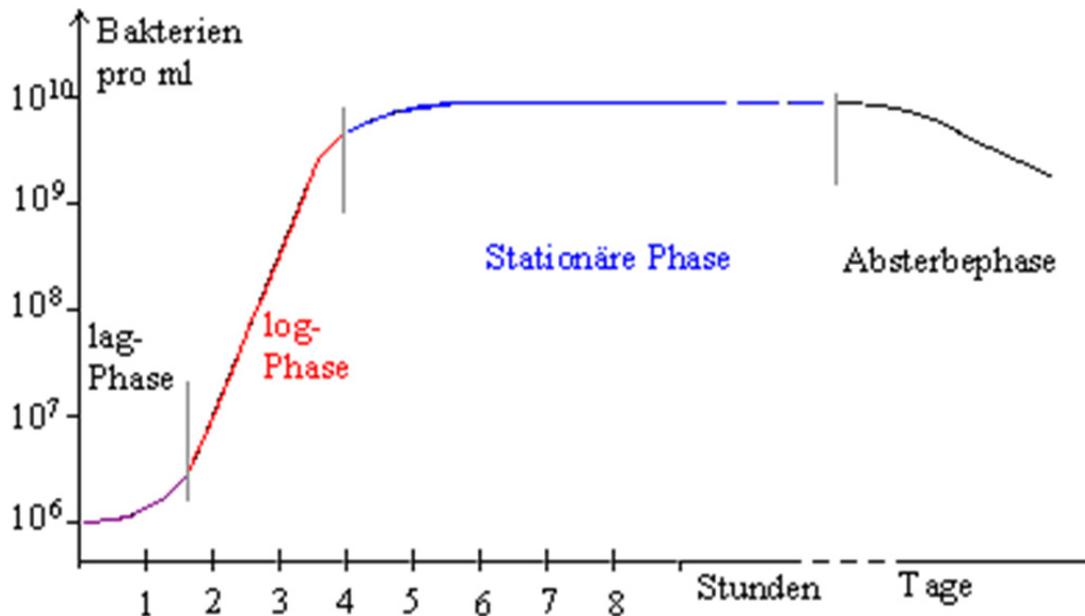


Abbildung 3: Wachstumskurve einer Bakterienkultur  
(Quelle: [www.mallig.eduvinet.de/bio/bakwaku.gif](http://www.mallig.eduvinet.de/bio/bakwaku.gif))

In der *lag-Phase* (Anlaufphase) gewöhnen sich die Bakterien an das neue Substrat und beginnen langsam zu wachsen. Die Dauer der lag-Phase ist von der Substratzusammensetzung abhängig. Die *log-Phase* (exponentielle Wachstumsphase) ist durch eine konstante, minimale Generationszeit gekennzeichnet und ist für jede Bakterienart eine spezifische und Milieu abhängige Größe. In der *stationären Phase* nimmt bei sinkender Substratkonzentration das Wachstum ab. Aufgrund von Substratlimitierung kommt es schließlich zur *Absterbephase*.

Für die Abbaugeschwindigkeit (Umsatzrate)  $v$  einer einzelnen Enzymreaktion nach *Michaelis-Menten* gilt:

$$v = v_{\max} * \frac{S}{K_m + S} \quad \text{Gl. 6}$$

$K_m$ ...Halbsättigungskonstante bei  $v = v_{\max}/2$

$S$ ....Substratkonzentration (mg/L)

Nach *Monod* ist das Wachstum einer Bakterienart in Abhängigkeit von einem Substrat:

$$\mu = \mu_{\max} * \frac{S}{K_S + S} \quad \text{Gl. 7}$$

$K_S$ .....Substratkonzentration bei  $\mu_{\max/2}$  (mg/L)

$\mu_{\max}$ ...maximale spezifische Wachstumsrate bei Substratüberschuss ( $d^{-1}$ )

$k_d$ .....Absterberate-Koeffizient ( $d^{-1}$ )

Die maximale Wachstumsrate  $\mu_{\max}$  ist eine temperaturabhängige, bakterienspezifische Größe. Sie tritt auf, wenn alle für das Wachstum erforderlichen Substrate im Überschuss vorliegen. Der  $K_S$ -Wert gibt jene Substratkonzentrationen an, bei denen die halbe  $\mu_{\max}$  auftritt. Beide Parameter sind für die jeweilige Bakterienart und jedes essentielle Substrat genetisch fixiert. Unter der Voraussetzung, dass kein anderes Substrat limitierend wirkt, kann in Abhängigkeit von der Konzentration und bei Kenntnis von  $\mu_{\max}$  die tatsächliche spezifische Wachstumsrate  $\mu$  ermittelt werden (Gl. 7).

Die aus dem Substrat produzierte Biomasse  $X = X_{\max} - X_0$  wird als *Ertrag* bezeichnet und als TS (g/L) oder  $CSB_{TS}$  ( $mgO_2/L$ ) angegeben. Das Verhältnis zwischen Ertrag und Substrat bezeichnet die *Ausbeute* und deren Quotient den *Ausbeutekoeffizienten*  $Y$ . Diese Parameter charakterisieren entscheidend die von der jeweiligen Biozönose produzierte Biomasse. In Tabelle 1 sind die maximalen Umsatzraten, die Ausbeutekoeffizienten, die Wachstumsraten, die  $K_S$ -Werte und die Absterbekoeffizienten für methanogene und acetogene Bakterien angeführt. Die Werte sind, soweit vorhanden, in Bandbreiten und als Mittelwerte aufgelistet.

In der Praxis sind die Messung der Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Bakterienarten und deren Sterberate sehr aufwendig. Im Allgemeinen werden diese über die Atmungsaktivität oder die Abnahme der Substratkonzentration abgeschätzt. Unter diesen Bedingungen muss der Ausbeutekoeffizient  $Y$  als konstant angesehen werden. Nur dann enthalten die Gleichungen von Monod und Michaelis-Menten dieselbe Aussagekraft.

Tabelle 1: Kinetische Parameter methanogener und acetogener Bakterien (30-37°C)  
(Meyer, 2004)

<b>Bakteriengruppe</b>	<b>max. Umsatzrate</b> $k_m$ gCSB/(g oTS.d)	<b>Halbsättigungs-konstante</b> $K_S$ mgCSB/L	<b>Ausbeute-koeffizient</b> $Y$ g oTS/gCSB	<b>Wachstums-rate</b> $\mu_{max}$ 1/d	<b>Absterbe-koeffizient</b> $k_d$ 1/d
<i>Methanbildung aus Acetat</i>	(3,4-19)	(11-930)	(0,01-0,08)	(0,05-1,4)	(0,004-0,036)
<i>Methanosarcina</i>	10 (5,9-12)	250 (200-300)	0,04 (0,02-0,07)	0,4 (0,04-0,6)	
<i>Methanosaeta</i>	5 (2,9-6,1)	25 (18-30)	0,02 (0,02-0,03)	0,1 (0,1-0,15)	
<i>Methanbildung aus H<sub>2</sub></i>	20 (1,6-44)	0,1 (0,01-0,6)	0,06 (0,01-0,18)	1,4 (0,02-12)	(0,01-1,2)
<i>acetogene Bakterien</i>	10 (0,3-41)	25 (13-1146)	0,03 (0,02-0,07)	0,3 (0,02-1)	(0,01-0,06)

Es sei hier anzumerken, dass im Versäuerungsreaktor die Biomasse nicht mit der TS vollständig erfasst werden kann, da zwischen der Bakterienmasse und den noch nicht hydrolysierten Substratpartikeln nicht unterschieden werden kann.

Da das Bakterienwachstum von mehreren Milieubedingungen abhängt (T, pH-Wert, etc.), kann dieses gezielt durch Änderungen der Prozessbedingungen beeinflusst werden.

Die in einer Biozönose lebenden Bakteriengruppen haben für die essentiellen Substrate unterschiedliche kinetische Kenngrößen. Abbildung 4 zeigt die unterschiedlichen Wettbewerbsbedingungen der verschiedenen Methanbakterien bei unterschiedlichen CSB - Ablaufkonzentrationen in einem Durchlaufreaktor. Unter solchen Bedingungen konkurrieren mehrere Bakteriengruppen um das begrenzte Substrat, wobei die Effizienz der Substrataufnahme von der Substrataffinität bestimmt wird. Bakterien mit hoher Substrataufnahmerate (A) haben eine höhere Halbsättigungskonstante  $K_S$  und sind bei hohem Substratangebot gegenüber anderen (B) im Vorteil. Organismen der Gruppe B (*Methanothrix*) profitieren wiederum bei geringer Substratkonzentration mit einer höheren Wachstumsrate. Die Gruppe C (*Methanosarcina*) ist aufgrund ihrer

kinetischen Eigenschaften sowohl bei hoher als auch bei niedriger Konzentration den anderen beiden überlegen.

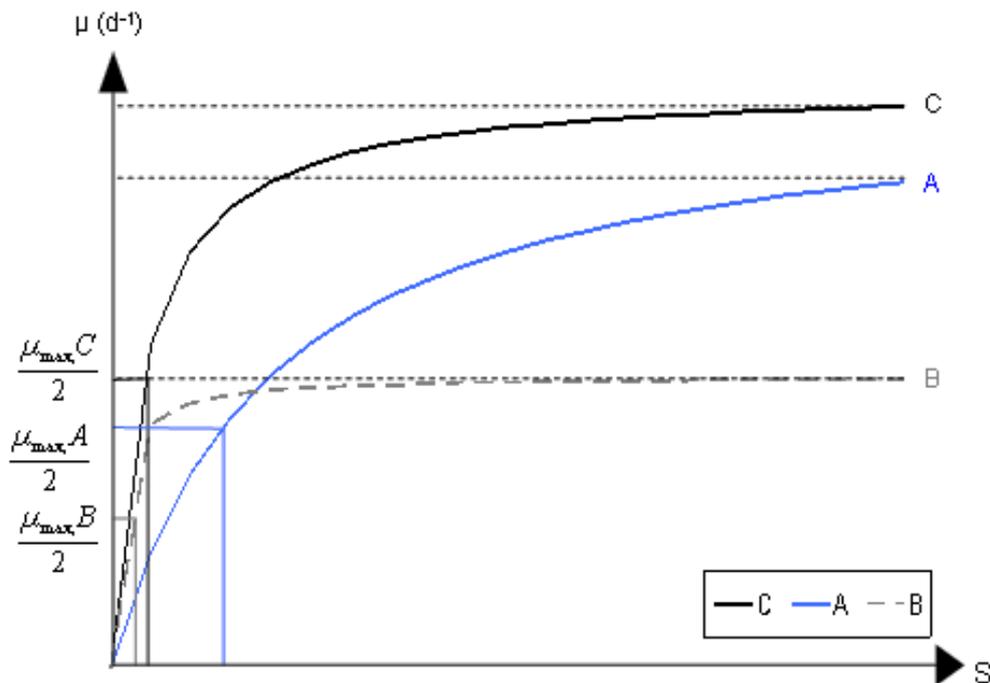


Abbildung 4: Abhängigkeit der Bakterien von Wachstumsrate  $\mu$  und der verfügbaren Substratkonzentration  $S$

In einem Batchtest ändern sich die Milieubedingungen ständig. Die Substratkonzentration sinkt und die Bakteriendichte nimmt zu. In einer *kontinuierlichen Kultur* (Durchlaufreaktor) hingegen werden die Mikroorganismen laufend mit neuem Substrat versorgt und die Stoffwechselprodukte sowie Bakterienmasse regelmäßig abgezogen. Mit dem Volumen des Reaktors  $V$  (L) und der Zuflussrate  $Q$  (L/h) kann die *Verdünnungsrate*  $D$  als Volumenwechsel aus dem Quotienten  $Q/V$  (= hydraulische Belastung) berechnet werden. Bei vollständiger Durchmischung des Reaktors ist die hydraulische Verweilzeit im Durchlaufreaktor gleich der Verweilzeit der Feststoffe im Reaktor und entspricht somit dem Schlammalter  $t_s$ .

Die Veränderung der Bakterienmasse im Reaktor ergibt sich aus dem Zuwachs minus der Bakteriendichte im Ablauf:

$$\frac{dX}{dt} = \mu * X - D * X \quad \text{Gl. 8}$$

Ist die mittlere Nettowachstumsrate  $\mu$  gleich der Verdünnungsrate  $D$ , so gleichen sich Auswaschverlust und Bakterienzuwachs aus. Die Änderung von  $dX/dt$  ist gleich Null und die Kultur befindet sich im Fließgleichgewicht. Die mittlere Wachstumsrate ist näherungsweise gleich dem Kehrwert der mittleren

Verweilzeit der Bakterien im System, die mittlere Verweilzeit wiederum gleich dem Schlammalter. Somit ist  $\mu = 1/t_s$ . Da Bakterien auch absterben, muss die Wachstumsrate höher sein als  $1/t_s$ . Es wird davon ausgegangen, dass die spezifische Wachstumsrate  $\mu$  (nach Monod) zu jeder Zeit proportional zur Umsatzrate  $v$  (nach Michaelis-Menten) ist, sodass es also eine feste Koppelung von Bau- und Energiestoffwechsel gibt ( $Y$  konstant). Das Schlammalter entscheidet, welche Stoffe wie weit abgebaut werden und in wie weit sich Schwankungen im Zulauf im Ablauf auswirken. Je weiter die mittlere  $\mu$  ( $=1/t_s$ ) von  $\mu_{\max}$  entfernt ist, desto stabiler ist der Abbau. Das Schlammalter muss also so gewählt werden, dass im ungünstigsten Fall  $\mu$  mit Sicherheit unter  $\mu_{\max}$  der langsamst wachsenden Bakteriengruppe bleibt (Kroiss, 1993). Wird der Reaktor so eingestellt, dass die wirkliche Wachstumsrate  $\mu$  kleiner ist als die bei Substratübersättigung erreichbare maximale Wachstumsrate  $\mu_{\max}$ , so lässt sich die Verdünnungsrate  $D$  über einen weiten Bereich variieren, ohne dass Bakterien ausgewaschen werden.

Eine ausreichende Stoffumsatzrate ist für den Abbau und die Stabilität des Prozesses besonders wichtig, denn jede Störung kann zur Anreicherung von Säuren und damit zur Substrathemmung (Instabilität) und zu Geruchsproblemen führen. Sind die Zulauffrachten hoch, bewirkt dies einen Zuwachs an Mikroorganismen, welche nahe der maximalen Wachstumsrate arbeiten. Dadurch ergeben sich aber gleichzeitig auch hohe Ablaufkonzentrationen. Die erforderliche Konzentration hängt von der angestrebten Wachstumsrate ab, welche wiederum mit dem Abbauwirkungsgrad bzw. der Restkonzentration des Substrats gekoppelt ist. Es muss sichergestellt sein, dass die Konzentrationen im Zulauf relativ konstant bleiben und bei Belastungsanstieg die organischen Säuren noch ausreichend abgebaut werden können. Die Wahl des Reaktortyps ist abhängig von der CSB-Konzentration im Substrat und/oder den geforderten CSB-Konzentrationen im Ablaufschlamm. Ist die Beschickung relativ konstant, kann der Prozess nahe der  $\mu_{\max}$  gefahren werden, wobei sich dann aber der Wirkungsgrad reduziert. Sind im Zulauf Konzentrationsschwankungen zu erwarten, wird das Schlammalter so gewählt, dass es nahe bei  $\mu_{\max}/2$  liegt.

### 2.1.3 Bedarf an Spurenelementen und Nährstoffen

Schwermetalle (Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Mo und Ni) werden in geringen Konzentrationen von anaeroben Mikroorganismen für den Stoffwechsel und das Wachstum als essentielle Spurenelemente benötigt. Diese Stoffe sind an vielen chemischen, physikalischen und enzymatischen Prozessen beteiligt, wie an der Ausfällung von Sulfiden, Karbonaten und Hydroxiden (Lawrence & McCarty, 1965; Mosey *et.al*, 1971; zitiert bei Chen *et.al*, 2007) oder dienen als wichtige

Bausteine von Enzymkomplexen. Wachstum und Stoffwechselaktivität der Bakterien hängen von der Umgebungskonzentration dieser Stoffe ab, welche nur in gelöster Form aufgenommen werden können. Über den Zusammenhang zwischen Dosierung, Konzentration an gelösten, frei verfügbaren Schwermetallen und der Bakterienaktivität ist noch wenig bekannt. In der Literatur werden meist Gesamtdosierungen angegeben (Speece *et.al*, 1983; Diekert *et.al*, 1983; Silveira *et.al*, 1991; zitiert bei Jansen *et.al*, 2006), wobei vermutet wird, dass ein Großteil der zugegebenen Metalle aufgrund der geringen Löslichkeit mit dem Sulfid ausfallen. Die gesättigte Lösung eines Salzes ist ein temperaturabhängiger Gleichgewichtszustand zwischen festem und vollständig dissoziiertem Salz. Das Produkt der Aktivitäten dieser Ionen ist, solange noch ungelöste Substanz vorliegt, aufgrund des Massenwirkungsgesetzes konstant und wird als *Löslichkeitsprodukt* bezeichnet (Svardal, 1995). Schwermetallsulfide besitzen eine geringe Löslichkeit. Das bringt unter anderem den Vorteil, dass Zn, Ni, Pb, Cd und Cu als schwer lösliche Metallsulfide dem Abwasser entzogen werden und somit nicht toxisch oder hemmend auf die Biozönose wirken können. Als essentielle Spurenelemente für methanbildende Mischbiozönosen sind vor allem Ni, Co, Mo, Fe, Se und W zu nennen. Gonzales-Gil *et.al* (1999; zitiert bei Jansen *et.al*, 2006) konnte nachweisen, dass mit einer kontinuierlichen statt einer einmaligen Dosierung von Kobalt und Nickel die Verfügbarkeit der gelösten Metalle für die Methanbakterien erhöht werden konnte. Der Spurenelementebedarf der hydrolytischen, acidogenen und acetogenen Bakterien umfasst das gleiche Spektrum, wobei einzelne Gattungen acetogener Bakterien darüber hinaus Zink, Kupfer und Mangan benötigen. (Kunst, 2003, bei Böhnke, 2005). Ab wann Schwermetalle beschleunigend oder hemmend auf den Abbauprozess wirken, hängt von der Metallart, der Gesamtkonzentration, der Bindungsform, dem pH-Wert und dem Redoxpotential ab. (Mosey *et.al*, 1971; Lin, Chen, 1999; Zayed, Winter, 2000). Hohe Konzentrationen können zu Vergiftungen der Methanbakterien und zu Störungen der Enzymaktivität führen. Steigen die organischen Fettsäuren im Reaktor an, sinkt der pH-Wert und fördert dadurch die Mobilität der Schwermetalle.

Die Angaben über für die Mikroorganismen günstige Konzentrationen variieren in der Literatur beträchtlich. So gibt zum Beispiel Kunst (2005) einen Bereich für Kobalt von 0,003 bis 0,06 mgCo/L an (Tabelle 2).

Tabelle 2: Günstige Konzentration an gelösten Spurenelementen in Anaerobreaktoren (Mudrack &amp; Kunst, 2003, in Böhnke 2005)

<i>Spurenelemente</i>	<i>Konzentrationsbereich</i> mg/L
Kobalt (Co)	0,003-0,06
Nickel (Ni)	0,005-0,5
Eisen (Fe)	1-10
Molybdän (Mo)	0,005-0,05

Neben den Schwermetallen müssen auch *Nährstoffe* wie Stickstoff und Phosphor, die für die Bildung neuer Organismen essenziell sind, sowie Schwefel und Kohlenstoff in einem ausgewogenen Verhältnis vorliegen. Der Nährstoffbedarf der verschiedenen anaeroben Mikroorganismen richtet sich nach dem Ausbeutekoeffizienten und der mittleren Wachstumsrate  $\mu$  ( $1/t_s$ ) im System. Bezogen auf den abbaubaren Kohlenstoff, ausgedrückt als CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), liegt ein durchschnittlicher Mindestbedarf von CSB:N:P = 100:0,5:0,1 für komplett versäuertes Abwasser vor, da der Ausbeutekoeffizient der acetogenen und methanogenen Bakterien bei nur 0,04 g Biomasse/g CSB liegt. (Meyer, 2004). Kroiss (1985) gibt für eine anaerobe Vollreinigung, wo  $\mu$  bedingt durch Substratmangel  $\ll \mu_{max}$  beträgt, ein Verhältnis von CSB:N:P = 100:0,7:0,14 an. Weiland (1993) empfiehlt für einen stabilen anaeroben Abbau ein C:N Verhältnis  $> 20$ , um zu hohe Ammoniumkonzentrationen im Reaktor zu vermeiden. Findet eine intensive Hydrolyse und Versäuerung statt, haben die Versäuerungsbakterien einen höheren Bedarf an N und P im Verhältnis von CSB:N:P = 100:1,4:0,3, wobei der Ausbeutekoeffizient für Versäuerungsbakterien 0,15 g Biomasse/g CSB beträgt. Bei polymeren organischen Substraten kann daher der Nährstoffbedarf um den Faktor 3 höher liegen.

Während der Einfahrphase eines Anaerobreaktors wird meist eine hohe Wachstumsrate angestrebt, sodass häufig der Nährstoffbedarf größer ist als im Normalbetrieb mit hohem Abbauwirkungsgrad bzw. hoher Schlammbelastung (Henze & Harremoes, 1983).

Im kommunalen Faulschlamm sind Nährstoffe und Spurenelemente meist im Überschuss enthalten (CSB:N = 100:1,7). Schlämme aus einer Monovergärung

können jedoch Mängel aufweisen, welche durch Zudosierung der limitierenden Elemente behoben werden können.

Eine gute Mischung zwischen Substrat und Bakterien ist eine ebenfalls wesentliche Voraussetzung dafür, dass es weder zu Kurzschlüssen noch zu Totzonen in Anaerobreaktoren kommt.

#### **2.1.4 Hemmung und Toxizität**

Tritt in Biozöosen Mangel oder Stress auf, werden die Mikroorganismen in ihrem Stoffwechsel gehemmt. Mangel bedeutet eine zu geringe Konzentration an Substrat, Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor oder eine unzureichende Versorgung mit Spurenelementen. Unter Stress wird eine rasche Änderung der Lebensbedingungen, wie Temperaturanstieg, erhöhte Salzkonzentrationen oder das Auftreten hemmender Zwischen- oder Endprodukte verstanden. Beim Anaerobverfahren beruht die Wirksamkeit des Reinigungsverfahrens auf der ungestörten Methanbildung. Methanbakterien machen den empfindlichsten Teil der Biozönose aus und bei Ausfall dieser biochemischen Umsetzung kann es aufgrund der aufeinander folgenden Abbauschritte zu weitreichenden Störungen kommen, die ohne Eingriff von außen nicht mehr zu beheben sind. Bei reversiblen „Schäden“ an Enzymen und Zellen wird von *Hemmung* gesprochen. Ob es überhaupt zu einer Hemmung/Toxizität (irreversible Schäden) kommt, hängt von den Betriebsbedingungen im Reaktor (pH-Wert) und der Adaption der Biomasse ab. In der Literatur wird zwischen kompetitiver, nicht-kompetitiver und Substrathemmung unterschieden (Kroiss, Svardal, 2005).

Es gibt Enzyme, die an mehrere Substrate andocken können. Stehen solche zur Verfügung, so kommt es zur Konkurrenzsituation um das katalytische Zentrum, welche als *kompetitive Hemmung* bezeichnet wird. Je mehr kompetitiver Inhibitor zugegeben wird, desto stärker wird das Enzym blockiert und die Umsetzung des Substrats geht zurück. Bei gleichbleibender Inhibitorkonzentration und steigender Substratkonzentration wird der Inhibitor weitgehend vom katalytischen Zentrum verdrängt und die Umsatzgeschwindigkeit steigt. Steigt das Verhältnis Substrat zu Inhibitor, steht nahezu das gesamte Substrat dem Enzym zur Verfügung und die maximale Umsatzgeschwindigkeit wird erreicht (Schweighofer, 1997). Praktisch führt eine kompetitive Hemmung zu einem Anstieg des  $K_S$ -Wertes (Substrataffinität) und damit zu höheren Ablaufkonzentrationen des Substrats.

Während der *nicht-kompetitiven Hemmung* bindet sich der Hemmstoff an eine Stelle des Enzyms, wodurch dieses in seiner molekularen Struktur deformiert wird und das Substrat nicht mehr vom aktiven Zentrum aufgenommen werden kann. Die Bindung des Hemmstoffes und die Inaktivierung des Enzyms finden

unabhängig vom Vorhandensein des Substrats statt. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit und die maximale Umsatzrate (Abbaugeschwindigkeit) werden herabgesetzt, die Substrataffinität ( $K_S$ ) bleibt unverändert.

Bei der *Substrathemmung* kommt es, aufgrund einer zu hohen Substratkonzentration, zu einer Behinderung der Substratbindung an das Enzym und der Entfernung von Produkten der Katalyse aus dem aktiven Zentrum. Dadurch wird die maximale Substratumsatzrate erniedrigt.

Ist das Wachstum der Bakterien durch Mangel an Substrat begrenzt (hoher Wirkungsgrad des Abbaues), können mäßige Hemmungen, insbesondere nicht kompetitive Hemmungen, im praktischen Betrieb kaum erkannt werden. Liegt das Schlammalter deutlich über dem Reziprokwert der maximalen Wachstumsrate der prozesssteuernden Bakterienart (acetogen oder methanogen), können trotz Hemmung sehr gute Abbauleistungen erreicht werden. Bei Unterschreitung der Hemmschwelle wird wieder die maximale Wachstumsrate der Bakterien erreicht. Die Sterberate der Bakterien wird nicht gehemmt, deswegen ist nach einer längeren, stärkeren Hemmung die maximale Abbaukapazität geringer als vorher (z.B. jene der Methanbakterien).

Unter *Toxizität* wird hier die irreversible Abtötung aktiver Bakterien und Inaktivierung oder Zerstörung von Enzymen verstanden. Nach toxischen Wirkungen geht daher die maximale Leistungsfähigkeit eines Reaktors zurück.

Toxische oder hemmende Wirkungen hängen auch von den Eigenschaften der Substanzen und von ihrer Konzentration oder Dosis ab. Die Anwesenheit solcher Stoffe alleine führt noch nicht zur Verminderung des Wachstums bzw. zu Stoffwechselstörungen.

Im folgenden Kapitel werden die einzelnen wesentlichen chemischen und physikalischen Einflussfaktoren beschrieben, anhand welcher die Stabilität und die Leistungsfähigkeit des anaeroben Prozesses charakterisiert werden kann.

## **2.2 Bedeutung relevanter Parameter für den anaeroben Abbauprozess**

Da anaerobe Bakterien sehr langsam wachsen und sich auf neue Milieubedingungen nur verzögert einstellen können, ist für eine stabile Gasproduktion eine regelmäßige Beschickung mit einem Substrat vorteilhaft, das sich über die Zeit wenig ändert.

Die unten angeführte Liste gibt an, in welcher Form Inhaltsstoffe des Zulaufs vorliegen und über welchen Weg sie einen volldurchmischten Durchlaufreaktor

ohne Schlammrückhalt, wie er in den Versuchen verwendet wurde, wieder verlassen:

- gelöste, biologisch abbaubare Stoffe → Faulgas
- gelöste, inerte Stoffe → Ablauf
- anorganische inerte Feststoffe (Sand, Ton) → Ablauf, (Ablagerungen im Reaktor)
- organische Feststoffe im Zulauf, die biologisch nicht abgebaut werden → Ablauf
- anorgan. Feststoffe die im System aus gelösten Stoffen des Zulaufes durch chemische oder biochemische Prozesse entstehen (Karbonate, Sulfide, MAP) → Ablauf
- Zuwachs an Biomasse aus dem Substratabbau (aktive Biomasse) → Ablauf
- organ. Feststoffe des Zulaufs, die biologisch abgebaut werden → Faulgas oder gelöst im Ablauf
- anorg. Stoffe des Zulaufs, die im System in Lösung gehen (Kalk) → Ablauf

Die Charakterisierung und Quantifizierung von Zu- und Ablauf eines Reaktors wird durch chemische Parameter gekennzeichnet, welche partikulär, gelöst oder gasförmig vorliegen und die Biozönosenzusammensetzung beeinflussen. Von den Bakterien kann nur die gelöste Form an Stickstoff, Kohlenstoff und Phosphor aufgenommen und zum Zellaufbau und Energiegewinn umgewandelt werden. Neben den chemischen, beschreiben auch physikalische Parameter wie die Temperatur (mesophil oder thermophile Biozönose), der pH-Wert und die Pufferkapazität die Milieubedingungen in einem Reaktor.

### 2.2.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionen in einer wässrigen Lösung und charakterisiert so dessen basisches oder saures Verhalten. Er hat einen direkten Einfluss auf den Dissoziationsgrad der als Zwischenprodukte entstanden organischen Fettsäuren sowie auf das  $NH_4 - NH_3$  und  $H_2S - HS^-$  Gleichgewicht im Reaktor. Er ist somit ein wichtiger Überwachungsparameter für den Prozess. Je nach Abbaustufe bzw. Bakteriengruppe und gebildeten Enzymen liegt das pH-Optimum bei Anaerobprozessen in einem sehr engen und unterschiedlichen Bereich. Für Bakterien der Hydrolyse (Enzyme) bzw. Versäuerung (säurebildende Bakterien) befindet es sich im schwach sauren Milieu, die Methanbakterien erreichen hingegen laut Voss (2006) ihre maximale Aktivität zwischen pH 6,8 und 7,4. Ab einem pH-Wert von  $< 4,5$  in der Versäuerung und  $< 6,6$  in der methanogenen Phase, beginnen die Bakterien ihr Wachstum und ihre Stoffwechsellätigkeiten

weitgehend einzustellen. Um eine Instabilität des Prozesses (Akkumulierung an organischen Säuren → pH-Wert Abfall → Hemmung der Bakterien) zu verhindern, empfiehlt es sich, rechtzeitig karbonatfreie Neutralisationsmittel in den Zulauf des Methanreaktors zu dosieren. Aufgrund des hohen CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Anaerobreaktor wird von der Verwendung von CaO oder Ca(OH)<sub>2</sub> abgeraten, da es als CaCO<sub>3</sub> ausfällt und sich im Reaktor ablagert.

Der Bedarf an Neutralisationsmittel hängt von den Zulaufinhaltsstoffen und deren Konzentrationen, der Betriebsweise und der Anlagenkonfiguration ab.

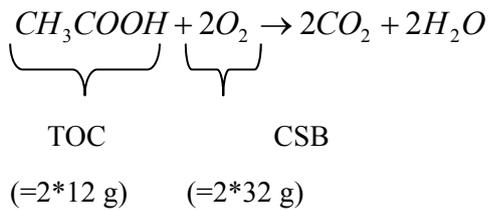
### 2.2.2 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der *CSB* gehört zu den wichtigsten Summenparametern zur Beurteilung der organischen Verschmutzung eines Abwassers. Der CSB ist die Masse an Sauerstoff, welche der Masse an Kaliumdichromat äquivalent ist, die unter vorgegebenen Analysebedingungen mit den reduzierten Verbindungen in der Probe reagiert. Der CSB ist somit ein Maß für die Reduktionsäquivalente. (Svardal, 1991)

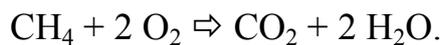
Der CSB liegt im Zu- oder Ablauf in partikulärer oder gelöster Form vor. Mit dem Gesamt-CSB werden beide Formen analytisch erfasst. Von den Bakterien wird die gelöste Form aufgenommen werden, welche in Säuren und schließlich in Methan und Kohlendioxid umgewandelt wird. In einstufigen Verfahren (Vorversäuerung und Methanproduktion finden in einem Reaktor statt) werden ca. 7 bis 15 % der abgebauten CSB-Fracht in die entstehende Biomasse eingebaut. Im zweistufigen Verfahren befinden sich im nachgeschalteten Reaktor vorwiegend Methanbakterien, welche ca. 2 bis 4 % der abgebauten CSB-Fracht ausmachen. Der Rest wird in Methan umgewandelt.

Der anaerobe Abbau ist chemisch betrachtet eine Disproportionierung des organischen Kohlenstoffs in C mit der Oxidationszahl -4 (CH<sub>4</sub>) und C mit der Oxidationszahl +4 (CO<sub>2</sub>). Das Verhältnis zwischen dem biologisch produzierten Methan und dem biologisch produzierten Kohlendioxid ist abhängig von der mittleren Oxidationszahl des Kohlenstoffs in den abgebauten Verbindungen und lässt sich aus dem CSB/TOC Verhältnis durch Bilanzierung von CSB und C berechnen. Der gesamte entfernte CSB findet sich im produzierten Methan wieder, der entfernte TOC entspricht der Summe aus C-CO<sub>2</sub> und C-CH<sub>4</sub> (Kroiss & Svardal, 2005).

$\text{CH}_3\text{COOH}$  (Essigsäure) zum Beispiel besitzt die Oxidationszahl 0. Es ergibt sich ein CSB/TOC Verhältnis von  $64/24 = 2,67$ , da



Methan als reduzierteste Kohlenstoffverbindung hat eine Oxidationszahl von -4. Das CSB/TOC Verhältnis ist hier  $64/12 = 5,3$ , da



Daraus kann geschlossen werden, dass mit sinkender Oxidationszahl, das Verhältnis CSB/TOC steigt.

### 2.2.3 TOC (total organic carbon)

Der TOC ist ein Summenparameter und gibt die Konzentration an organisch gebundenem Kohlenstoff als Maß für die Konzentration an organischer Substanz im Zu- und Ablauf wieder. Die Bestimmung erfolgt mit dem thermischen oder nasschemischen Analyseverfahren gemäß DIN 38409, Teil 3, wobei es zur vollständigen Mineralisation der Kohlenstoffverbindungen kommt. Die Oxidation der organischen Stoffe erfolgt nach Ausblasen des anorganischen Anteils (TIC) aus der Probe, wodurch es zum Verlust von flüchtig organischen Verbindungen kommen kann. Durch Parallelbestimmungen von Total Carbon (TC) und  $\text{CO}_2$  kann dieser Verlust abgeschätzt werden.

### 2.2.4 Flüchtige organische Fettsäuren

Organische Fettsäuren entstehen beim anaeroben Abbau von Kohlenhydraten, Eiweißen und Fetten und sind Verbindungen, welche die Carboxylgruppe „-COOH“ ein- oder mehrfach enthalten. Sie sind ein wichtiger Überwachungsparameter zur Überprüfung der Stabilität anaerober Prozesse. Die niederen organischen Fettsäuren (Ameisensäure ( $\text{C}_1$ ), Essigsäure ( $\text{C}_2$ ), Propionsäure  $\text{C}_3$ ) und Buttersäure ( $\text{C}_4$ )) sind unter stabilen Verhältnissen anaerob gut abbaubar.

Ein Reaktor befindet sich dann im Gleichgewicht, wenn das Angebot an organischen Säuren dem Abbau durch die Bakterien entspricht. Liegt die maximale Methanbildungskapazität über dem Säureangebot, wird erstere durch Substratmangel reduziert. Übersteigt die Säurebildung jedoch die maximale Abbaupkapazität, kommt es zur Akkumulierung von organischen Fettsäuren, zum

Absinken des pH-Wertes und somit zur Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien. Sie sind die Empfindlichsten unter den anaeroben Mikroorganismen und reagieren als erste auf Störungen. Die Hemmung hängt vom Anteil der undissoziierten (R-COOH) Säuren an den Gesamtsäuren und damit vom pH-Wert ab. Essigsäure und Propionsäure wirken vorwiegend in undissoziierter Form (ungeladen) toxisch auf Methanbakterien, da die Stoffe dann ungehindert durch die Zellmembran diffundieren können (Schlegel, 1976). Das Gleichgewicht zwischen undissoziierter und dissoziierter Form wird mit steigendem pH-Wert in Richtung Dissoziation verschoben und damit der toxische Anteil verringert. Undissoziierte Propionsäure kann bereits ab Konzentrationen von 5 mg/L (Kroiss & Wabnegg, 1983) und Essigsäure ab 15 mg/L (Duarte, Anderson, 1938, zitiert bei Kroiss, 1985) hemmend wirken.

Es ist daher sicher zu stellen, dass die produzierten Säuren weitgehend von den Methanbakterien verarbeitet werden können. Je höher die Zulaufkonzentrationen sind, desto mehr hängt die Stabilität des Prozesses von der möglichst vollständigen Umwandlung der abbaubaren C-Verbindungen in Methan und Kohlendioxid ab und davon, ob die Konzentration an organischen Fettsäuren im Ablauf gering bleibt. Damit kann einem Kippen des Prozesses infolge von Belastungsschwankungen und leichten Hemmwirkungen entgegengearbeitet werden. Aus diesem Grund ist es vorteilhaft einerseits Anaerobreaktoren möglichst gleichmäßig zu beschicken und andererseits ein ausreichendes Schlammalter (in Ausschwemmreaktoren ohne Feststoffrückhalt entspricht das Schlammalter der hydraulischen Verweilzeit) bei Planung und Betrieb sicher zu stellen.

Mit steigender Reinigungsleistung werden die Säuren in folgender Reihenfolge abgebaut: Buttersäure → Methanol → Essigsäure → Propionsäure → höhere Säuren. Die Konzentration und das Spektrum der organischen Säuren im Zu- und Ablauf eines Anaerobreaktors sind für die Beurteilung des Anaerobprozesses, vor allem bei Störungen, von sehr großer Bedeutung. Ein Anstieg der Butter-, Essig- oder Propionsäurekonzentration im Ablauf deutet z.B. auf eine Überlastung der acetoclastischen Methanbakterien hin. Ein erhöhtes Auftreten an Milchsäure bewirkt einen pH-Abfall ( $< 4,5$ ) und kann auf eine Überlastung eines Versäuerungsreaktors hinweisen. Als Gegenmaßnahme einer möglich einsetzenden Hemmung schlägt Kroiss (1985) die Rücknahme der CSB-Belastung im Reaktor sowie die Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von Neutralisationsmittel vor.

### 2.2.5 Phosphorverbindungen

Phosphor wird als *Orthophosphat* im Energiestoffwechsel an ADP gebunden und es entsteht in weiterer Folge ATP. Dieses dient nicht nur als Energieträger sondern liefert auch die Phosphatgruppen für die Zellbausteine. Für einen stabilen Prozess muss eine Limitierung des Bakterienwachstums über eine ausreichende Dosierung vermieden werden. Die benötigte Dosierung ist abhängig von der Bakterienwachstumsrate und vom Ausbeutekoeffizienten und liegt zwischen 1/7 (Speece & McCarty, 1964; zitiert bei Svardal 1991) und 1/3 (Kroiss *et.al*, 1985a; zitiert bei Svardal 1991) des Stickstoffbedarfs. Sonst spielt Phosphor im Anaerobprozess meist eine eher untergeordnete Rolle. Bei nährstoffarmen Substraten und hoher Zuwachsrate kann er limitierend werden.

### 2.2.6 Stickstoffverbindungen

Stickstoff gelangt meist in organisch gebundener Form in den Anaerobreaktor, wird dort hydrolysiert und in *Ammonium* umgewandelt:  
 $org.N + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ .

Wie in Kap. 2.1.3 bereits beschrieben, gehört Stickstoff zu den essentiellen Nährstoffen für den Aufbau der Biomasse, welche 8-9 % N enthält. Mit der Annahme, dass etwa 4-15 % des entfernten CSB für den Zellaufbau verwendet werden, beträgt der tatsächliche Stickstoffverbrauch der Bakterien 0,3-1,5 % des abgebauten CSB (Svardal, 1991).

Bei der Hydrolyse der organischen Verbindungen wird der Stickstoff auch als *Ammoniak* frei und als undissoziiertes Ion von den Bakterien durch die Zellwand aufgenommen. In zu hohen Konzentrationen kann es störend auf die acetoclastischen Methanbakterien wirken, wobei entsprechend dem Dissoziationsgleichgewicht  $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 + H^+$  der undissoziierte Anteil zur Hemmung der Bakterien führt. In Abbildung 5 ist das Gleichgewicht zwischen  $NH_4$  und  $NH_3$  in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Bei einem pH-Wert von 7 beträgt das Ammonium-Ammoniak-Verhältnis 99:1, bei einer Erhöhung auf pH 9 liegt es bei 60:40.

Nach Andrews (1969) (zitiert bei Duarte & Anderson, 1982) ist aber nicht alleine der Anteil an undissoziierten Ionen ausschlaggebend für die Hemmung sondern auch die Milieubedingungen im Reaktor, wie zu hohe CSB-Raumbelastung, Substrathemmung, plötzliche Temperaturänderungen oder Anwesenheit von Schwermetallen.

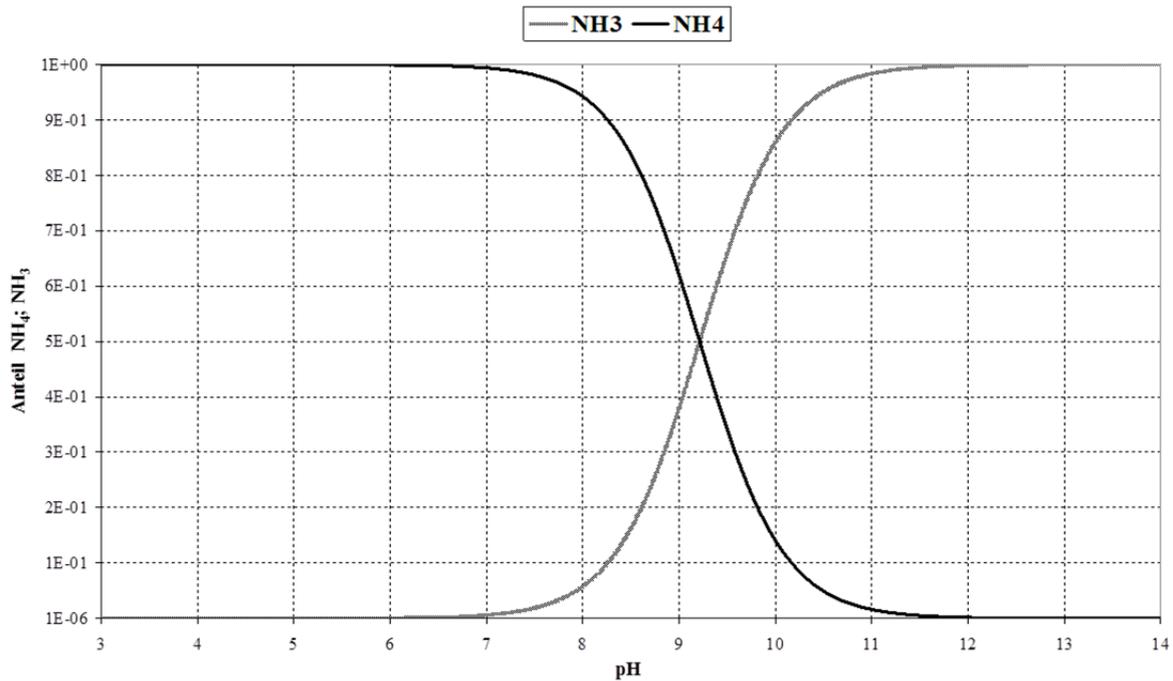


Abbildung 5: Anteil an  $\text{NH}_4$  und  $\text{NH}_3$  in der flüssigen Phase in Abhängigkeit vom pH-Wert,  $T = 20^\circ\text{C}$

Da sich das Dissoziationsgleichgewicht mit steigender Temperatur und höherem pH-Wert in Richtung  $\text{NH}_3$  verschiebt und durch Freiwerden des  $\text{H}^+$ -Ions der pH-Wert wieder sinkt, reguliert sich in der Praxis eine kurzfristige Ammoniakhemmung bis zu einer gewissen Schwelle von selbst. Allerdings verschlechtert sich in dieser Zeit der Wirkungsgrad des Prozesses und der Ablaufschlamm wird durch die höhere Konzentration an organischen Säuren geruchsintensiver. Da Ammonium vorwiegend bei der Hydrolyse von z.B. Proteinen oder Aminosäuren entsteht, müssen zur analytischen Erfassung der *TKN* (*Total Kjeldahl Nitrogen*), welcher die Konzentration der gesamten reduzierten N-Verbindungen angibt und der *Gesamtstickstoff* (ges.geb.N) (=  $\text{TKN} + \text{NO}_x\text{-N}$ ) bestimmt werden.

In den vorliegenden Versuchen waren die  $\text{NO}_2\text{-N}$  und  $\text{NO}_3\text{-N}$  Konzentrationen im Zulauf sehr gering ( $\sim 0,10\%$  des ges.geb.N). Der ges.geb.N entsprach demnach nahezu dem TKN.

## 2.2.7 Schwefelverbindungen

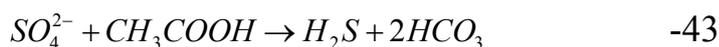
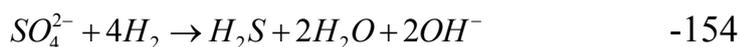
Sulfat ist ein häufiger Inhaltsstoff von Industrieabwässern und gelangt über das Abwasser in den Faulprozess. Durch die anaerobe Sulfatreduktion entsteht *Sulfid*, das in der Gasphase als *Schwefelwasserstoff* ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oder in der flüssigen Phase als  $\text{H}_2\text{S}$  und als  $\text{HS}^-$  bzw.  $\text{S}^{2-}$  (dissoziiert) vorliegen kann. Bei einem pH-Wert von 6,0 liegen bereits über 90 % als  $\text{H}_2\text{S}$  in der flüssigen Phase vor, bei pH 8,0 sind es

weniger als 10 % (Kroiss, 1985). So wie schon bei Ammonium, bestimmt auch hier der undissoziierte Anteil des Schwefelwasserstoffs ( $H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$ ) der vom pH-Wert abhängig ist, die Toxizität bzw. Hemmung der Bakterien. Niedrige pH-Werte verschieben das Dissoziationsgleichgewicht in Richtung toxisches  $H_2S$ , was in weiterer Folge zur Hemmung der Methanbakterien und zur Anreicherung an organischen Säuren führen kann ( $CO_2$  steigt mit sinkendem pH-Wert).

Ein Teil des abbaubaren CSB wird zur Schwefelwasserstoffbildung verwendet, wodurch die Methanbildung abnimmt. Dadurch erhöht sich der Anteil an  $H_2S$  im Gas und nach dem Henry'schen Gesetz erfolgt eine weitere Anreicherung des undissoziierten  $H_2S$  im Wasser.

Wenn im Zulauf Sulfat vorliegt, konkurrieren die sulfatreduzierenden und methanogenen Bakterien um die gleichen Substrate (Essigsäure, Wasserstoff). Wie die Bildungsenthalpie zeigt, sind die Sulfatreduzenten energetisch überlegen.

$$\Delta G^{\circ'} \text{ (kJ/mol)}$$



Welche Bakteriengruppe aber letztendlich dominiert, ist von thermodynamischen und kinetischen Faktoren, den eingestellten Prozessbedingungen wie z.B. pH-Wert, der  $H_2S$ -Konzentration, dem Redoxpotential und der Temperatur abhängig. (Parravicini, 2005).

In der Praxis ist bei einer kurzfristigen Hemmung keine toxische Wirkung zu erwarten, da bei der Sulfatreduktion ein  $OH^-$  - Ion frei wird und sich der pH-Wert somit wieder anhebt. Eine Temperaturerhöhung in den thermophilen Bereichen führt ebenfalls zu einer Verringerung der  $H_2S$ -Hemmung. Mit steigender Temperatur nimmt nämlich die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff im Wasser ab. Sulfatreduzenten sind zwar resistenter als Methanbakterien, bei einer Hemmung läuft jedoch der gleiche Mechanismus ab. Die Enzymaktivität wird eingeschränkt, das Substrat kann nicht mehr vollständig abgebaut werden und organische Fettsäuren akkumulieren im Reaktor, wodurch der pH-Wert absinkt und der Effekt noch verstärkt wird, was zum „Kippen“ des Faulprozesses führen kann.

### 2.2.8 Trockensubstanz (TS, oTS)

Die Leistungsfähigkeit des Anaerobreaktors hängt entscheidend von der Zusammensetzung, Struktur und dem Gehalt der aktiven Biomasse ab. Der Feststoffgehalt des Schlammes wird als Trockensubstanz TS gemessen. Eine

Bestimmung der Aktivität und Biozönosenzusammensetzung ist in der Praxis zu aufwändig, deswegen wird die organische Trockensubstanz (oTS) als Messgröße verwendet. Sie wird als Differenz zwischen der Trockensubstanz TS und dem Glührückstand gerechnet. Zu beachten ist, dass damit aber auch der nicht aktive Anteil sowie die noch nicht hydrolysierten organischen Feststoffe miterfasst werden.

Der Feststoffgehalt des Zulaufs beeinflusst letztendlich die Wahl des Reaktortyps (Kap. 3).

### **2.2.9 Sauerstoff**

Faulgas besteht hauptsächlich aus  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Es kann jedoch beim Betreiben eines Anerobreaktors, vor allem bei einer manuellen Beschickung in Laboranlagen zu Sauerstoffeinträgen kommen. Weiters werden in landwirtschaftlichen Biogasanlagen zur biologischen  $\text{H}_2\text{S}$  Entfernung gezielt Luftmengen in den Gasraum eingeblasen, sodass  $\text{H}_2\text{S}$  bis zum Schwefel  $\text{S}^{2+}$  oxidiert wird.

Geringe  $\text{O}_2$ -Einträge führen noch zu keiner Gefährdung der Bakterien. Fakultativ anaerobe Mikroorganismen (Großteil der Säurebakterien) können ihren Stoffwechsel von anaerobe auf aerobe Atmung umstellen. Gelangen geringe Mengen an Sauerstoff mit dem Abwasser in den Reaktor, stellt dieser aufgrund der niedrigen Konzentration kein Problem dar und wird schnell von den fakultativen Bakterien aufgebraucht.

Methanbakterien reagieren sensibler als Versäuerungsbakterien auf Sauerstoff. Bei  $\text{O}_2$ -Konzentrationen kann es im Faulreaktor zur Erhöhung des Redoxpotentials kommen, wodurch die strikten Anaerobier in ihrem Stoffwechsel gehemmt werden.

In der Praxis sollten aber nicht nur aus biochemischen Gründen hohe Einträge von Luftsauerstoff in den Reaktor vermieden werden sondern auch in Hinblick die Explosionsgefahr ein Gemisch aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  im Gasraum unterbunden werden.

Der Gehalt an Sauerstoff im Gas wurde während der Versuche bei der Infrarotmessung zur Bestimmung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  Anteile miterfasst.

### **2.2.10 Pufferkapazität und Alkalität**

Anaerobe Systeme sind sehr empfindlich gegenüber pH-Wert Schwankungen, deswegen sollte eine ausreichend hohe Pufferkapazität im Reaktor vorliegen. Unter Pufferkapazität wird die Fähigkeit von flüssigen Phasen verstanden, Säuren oder Basen aufzunehmen, ohne dass sich dadurch der pH-Wert wesentlich verändert. Im Ablaufschlamm liegen vorwiegend Kohlensäure, organische Fettsäuren und Schwefelwasserstoff als schwache Säuren vor, als schwache Basen Ammonium und

Hydrogenkarbonat. Die Pufferkapazität ist umso größer, je näher der pK-Wert (Säure oder Lauge zu 50 % dissoziiert) beim gewünschten pH-Wert liegt. In anaeroben Systemen ist vor allem das Kohlendioxid/Hydrogencarbonat-Gleichgewicht als Puffersystem maßgebend. Im Gegensatz zur aeroben biologischen Behandlung, wo das abgebaute CO<sub>2</sub> über die Atmosphäre entweicht, steht es hier wegen der gasdicht verschlossenen Reaktoren mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Der wesentlich höhere CO<sub>2</sub>-Gehalt im Gas bewirkt somit auch eine höhere Konzentration an gelöster Kohlensäure in der Flüssigkeit. Aus Abbildung 6 ist zu entnehmen, dass das CO<sub>2</sub>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gleichgewicht die höchste Pufferkapazität bei pH 6,3 besitzt, die dessen pK-Wert entspricht.

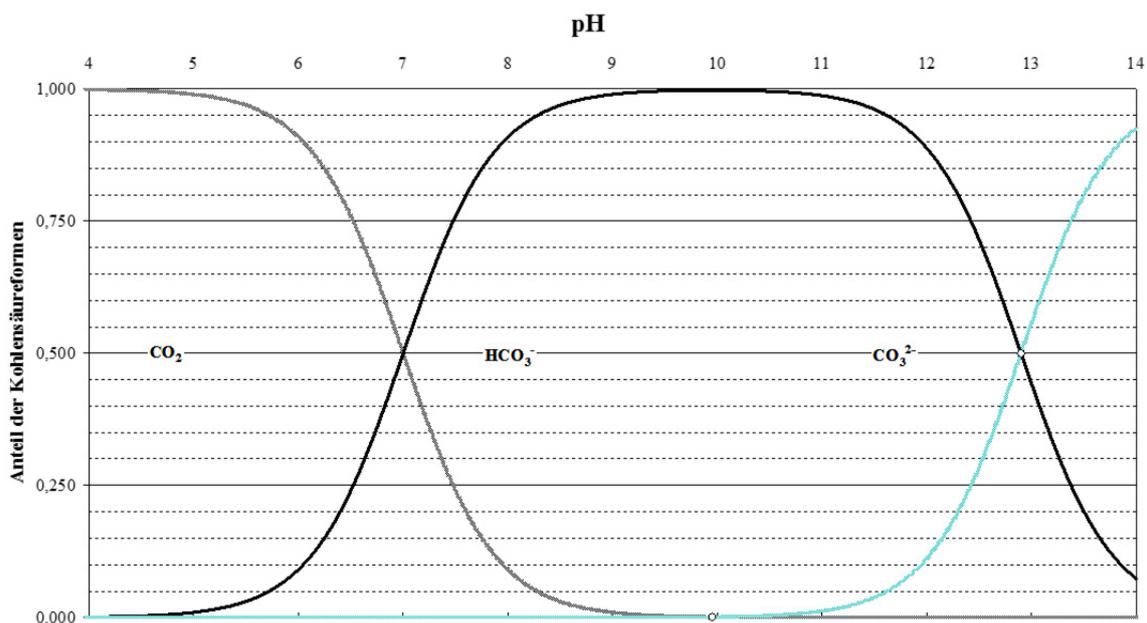


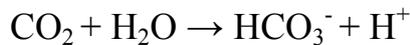
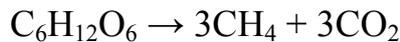
Abbildung 6: Anteile der Kohlensäureformen in Abhängigkeit vom pH-Wert bei 20°C

Zur analytischen Bestimmung der Puffer – bzw. Säurekapazität wird eine Probe mit einer starken Säure (HCl) bis zu einem pH-Wert von 4,3 titriert, wo 99 % des gelösten anorganischen Kohlenstoffs als CO<sub>2</sub> vorliegen. Diese Definition kommt aus dem Trinkwasserbereich. Liegen aber noch weitere schwache Säuren vor, wie es in anaeroben Abwässern bzw. Schlämmen der Fall ist, gilt dieser pH-Endpunkt nicht mehr. Svardal (1991) schlägt deshalb vor, den Begriff *Alkalität* zu verwenden und neben H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>2</sub> auch die organischen Säuren mit zu berücksichtigen.

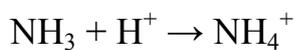
$$\text{Alkalität} = [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{org.Säuren}^-] - [\text{H}^+]$$

Die Alkalität entspricht dann dem Säureverbrauch, bei dem die Konzentration der dissoziierten Säuren soweit abgenommen hat, dass sie nur noch von H<sup>+</sup> bestimmt wird. Dieser Äquivalenzpunkt lässt sich mit einer Titrationskurve bestimmen.

Wird Glucose im Reaktor abgebaut, entsteht Methan und Kohlendioxid, welches weiter zu Hydrogencarbonat dissoziiert.



Theoretisch müsste durch die Produktion von  $\text{CO}_2$  der pH-Wert sinken, trotzdem befinden sich in der Praxis die Faultürme ohne Zugabe von Lauge im neutralen Bereich. Begründung ist das Vorliegen von organischem Stickstoff im Zulauf. Dieser wird im Reaktor zu Ammoniak hydrolysiert und der pH-Wert wird angehoben.  $\text{NH}_3$  erhöht somit die Pufferkapazität im Anaerobprozess. Durch Bindung des Wasserstoffs wird Ammonium gebildet.



### 2.2.11 Temperatur

Die Aktivität und Reaktionsgeschwindigkeit der am anaeroben Abbau beteiligten enzymatischen Biokatalysatoren hängt von der Temperatur ab. Mit jedem Grad Temperaturanstieg nehmen die Wachstums- und Umsatzraten je nach Bakterienart und Substratzusammensetzung exponentiell (10 % pro Grad) zu. Wird ein gewisser Grenzwert der Temperatur überschritten, kommt es zur Denaturierung der Enzyme und zum Stillstand des Prozesses. Die meisten Methanbakterienstämme haben ihr Optimum im *mesophilen* Bereich zwischen 30° und 40°C, ab 45°C treten irreversible Schäden auf.

Einige spezialisierte Arten arbeiten nur bei *thermophilen* Temperaturen zwischen 50° und 70°C. Die Methanbildungsrate steigt um 25 bis 50 % an und der Schlammzuwachs reduziert sich auf die Hälfte (Kroiss, 1986). Dadurch verlängert sich jedoch die Einfahrphase und der Prozess arbeitet nur effizient, wenn er im Bereich der maximalen Wachstumsraten gefahren wird. Es können daher nicht so niedrige Ablaufkonzentrationen wie im mesophilen Bereich erreicht werden. Weiters ist die thermophile Artenvielfalt stark eingeschränkt und das System wird dadurch störungsanfälliger. Die artenreiche Mischpopulation, wie sie in mesophilen Prozessen zu finden ist, begünstigt einen stabileren Abbau. Die thermophile Prozessführung empfiehlt sich deshalb eher bei speziellen Industriebabwässern, wo eine erhöhte Umsatzrate in der Methanstufe erwartet wird.

Aus Untersuchungen ist bekannt, dass thermophile Versäuerungs bakterien temperaturunempfindlicher sind als mesophile (Moser, 1995). In Abbildung 7

sind die Optima der beiden Mischpopulationen dargestellt. Es zeigt sich, dass die mesophilen Mikroorganismen einen breiteren maximalen Aktivitätsbereich aufweisen, als die Thermophilen.

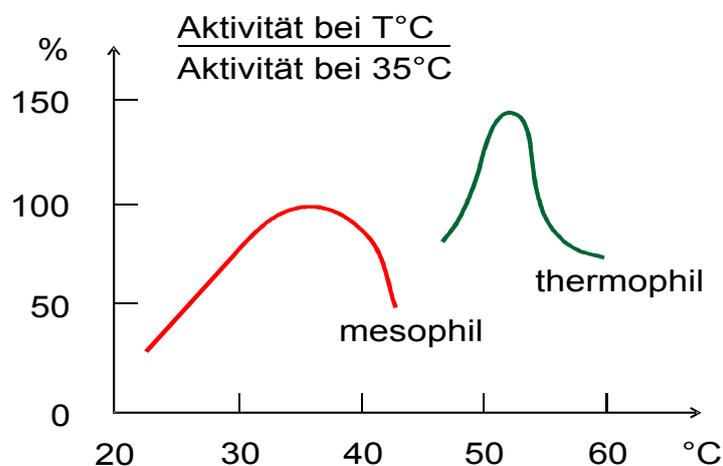


Abbildung 7: Relative Versäuerungsrate der Säurebakterien beim Glucoseabbau in Abhängigkeit von der Temperatur (Zeotmeyer et.al, 1982; zitiert von Kroiss & Svardal, 2005)

Meyer (2004) führt zusammenfassend folgende Vor- und Nachteile der thermophilen Betriebsweise an:

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der thermophilen Prozessführung (Meyer, 2004)

<i>Vorteile</i>	<i>Nachteile</i>
erhöhte Umsatzraten => geringerer Faulraumbedarf	erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen
geringere H <sub>2</sub> S-Toxizität	bei hoher NH <sub>4</sub> -Belastung Gefahr der NH <sub>3</sub> -Toxizität
geringere Überschussschlammproduktion aufgrund erhöhter Bakterien-Sterberate	verlangsamte Einfahrphase wegen geringerem Schlammzuwachs
Hygienisierung des Abwassers	erhöhte Ablaufkonzentrationen an organischen Säuren
verbesserte Hydrolyserate	hoher Energiebedarf wenn das Substrat erwärmt werden muss

### 2.2.12 Faulgaszusammensetzung

Faulgas besteht aus den Hauptkomponenten *Methan*, *Kohlendioxid* und *Schwefelwasserstoff*. *Wasserstoff* hat zwar für die Physiologie der Bakterien eine große Bedeutung (siehe Kap. 2.1.3), der Partialdruck muss aber im Methanreaktor so gering sein, dass der H<sub>2</sub>S Gehalt im Faulgas vernachlässigt werden kann. Im Anaerobreaktor stellt sich, nach dem *Gesetz von Henry-Dalton* ein Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck des Gases in der Gasphase und dem in der flüssigen Phase gelösten Gas ein. Die Löslichkeit ist abhängig von der Temperatur und dem Partialdruck des Gases:

$$c_i = K_H \cdot p_i \quad \text{Gl. 9}$$

$c_i$  Konzentration des Gases (i) im Wasser (mol/m<sup>3</sup>)

$p_i$  Partialdruck des Gases (i) in der Gasphase (bar)

$K_H$  Henry-Konstante (mol/m<sup>3</sup>·bar)

Die Atmosphäre im Gasraum wird als wasserdampfgesättigt angenommen, wobei der Anteil an H<sub>2</sub>O bei 30°C Betriebstemperatur und 1 bar Gesamtdruck ca. 3 % ausmacht. Es ist daher zu beachten, dass bei der Abkühlung des Gases in den Transportleitungen große Mengen an Kondenswasser anfallen, welches durch die darin gelösten Gaskomponenten korrosiv wirken kann. Bei Verwertung eines Gases mit hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen in Blockheizkraftwerken ist eine vorgeschaltete Entschwefelung sinnvoll (SO<sub>2</sub> im Abgas).

In Tabelle 4 ist die Löslichkeit der wichtigsten Gase bei 30°C, 1.013 mbar, 100 % Partialdruck dargestellt.

Tabelle 4: Löslichkeit von Gasen bei 30°C, 1013 mbar und 100 % Partialdruck (Kroiss, 1985)

<i>Gas</i>	<i>Löslichkeit</i> mL/L
CH <sub>4</sub>	27,6
CO <sub>2</sub>	665
H <sub>2</sub> S	2.037
H <sub>2</sub>	16,9

Ziel beim anaeroben Abbau organischer Verbindungen ist es, möglichst viel Methan zu gewinnen, welches dann zu Heizzwecken und/oder zur

Stromerzeugung verwendet werden kann. Die Gasproduktion wird im Wesentlichen durch die eingesetzte Substratfracht und ihrer Zusammensetzung bestimmt. Sie ist aber auch von der Temperatur, Verweilzeit und der Betriebsführung der Anaerobreaktoren abhängig.

Tabelle 5: spezifische Gaserzeugung aus dem Abbau von Kohlenhydrat, Eiweiß und Fett (\*Niehoff in Böhnke 2005, \*\*Ottow *et.al*, 1997 zitiert in Voss, 2006)

<i>Substrat</i>	<i>Gasertrag</i> Nm <sup>3</sup> /kgTS	<i>Methangehalt im Faulgas</i> %	<i>spezifische Methangaserzeugung</i> Nm <sup>3</sup> /kgTS	<i>mittlerer Heizwert</i> kJ/Nm <sup>3</sup>
<i>Kohlenhydrate</i>	0,79*/0,90**	50	0,4	17.800
<i>Fett</i>	1,27*/1,20**	68*/67**	0,86	23.700
<i>Eiweiß</i>	0,70	71*/70**	0,50	24.900

In Tabelle 5 ist der Gasertrag von Kohlenhydraten, Eiweiß und Fett zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass Fett den höchsten Gasertrag bringt, gefolgt von Kohlenhydraten und Eiweiß. Beim Abbau von proteinhaltigen Substraten wie zum Beispiel Speiseresten oder Schlempe ist zu erwarten, dass große Mengen an H<sub>2</sub>S freigesetzt werden, da Eiweiß einen hohen Anteil an schwefelhaltigen Aminosäuren besitzt.

Im Folgenden werden die wichtigsten Gaskomponenten näher beschrieben.

#### 2.2.12.1 Methan (CH<sub>4</sub>)

Methan ist ein farbloses, brennbares, nicht giftiges und geruchloses Gas, das im Wasser schlecht löslich ist und eine geringere Dichte (0,72 g/L) als Luft (1,39 g/L) aufweist. Erdgas besteht zu 98 % aus Methan, Faulgas je nach abgebautem Substrat zu 50-70 % CH<sub>4</sub> (siehe Tabelle 5). Es reagiert zwischen 4,4 und 17 Vol% Luft explosionsartig mit Sauerstoff zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, deswegen sind besondere Sicherheitsmaßnahmen bei der Inbetriebnahme eines Reaktors geboten. Der Reaktor sollte beim Anfahren entweder vollständig mit Wasser gefüllt und kontinuierlich durch Schlamm ersetzt werden oder der im Gasraum vorhandene Sauerstoff durch Stickstoff ausgetauscht werden.

Wird der CSB als Energieäquivalent betrachtet, so kann über den TOC Abbau die Gesamtgasproduktion berechnet werden. Je höher das CSB/TOC Verhältnis eines Stoffes, desto höher ist der Brennwert. Unter Berücksichtigung, dass 1 g CSB ≈

15 kJ ergibt, zeigt sich bei der Verbrennung von Methan ein höheres CSB/TOC Verhältnis und somit ein höherer Energiegehalt, als bei reinem Kohlenstoff.

Der Heizwert beschreibt den Energieinhalt eines Brennstoffs, der bei der Verbrennung freigesetzt wird. Beim Brennwert wird mitberücksichtigt, dass der im Abgas enthaltene Wasserdampf kondensiert und die Kondensationswärme noch zusätzlich zur Verfügung steht. Für Brennwertkessel ist die Angabe des oberen Heizwertes sinnvoll. Der obere Heizwert von  $\text{CH}_4$  liegt bei ca.  $42,1 \text{ MJ/m}^3$ .

#### 2.2.12.2 Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )

Kohlendioxid ist ein farbloses nicht brennbares, ungiftiges und geruchloses Gas und ist im Wasser leicht löslich. Es hat eine Dichte von  $1,97 \text{ g/L}$  und ist somit schwerer als Luft ( $1,39 \text{ g/L}$ ). Substratabhängiges  $\text{CO}_2$  entsteht unter anderem beim methanogenen Abbau von  $\text{H}_2$  oder Essigsäure und macht zwischen 30 und 50 % des Faulgases aus.

#### 2.2.12.3 Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ )

Schwefelwasserstoff ist ein stark giftiges, hoch entzündliches und übel riechendes Gas.  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht bei der Zersetzung von Proteinen aus schwefelhaltigen Aminosäuren durch Schwefelbakterien. Es ist im Wasser nur schwer löslich und bildet eine schwache Säure mit den Salzen Sulfid und Hydrogensulfid.

Der  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt im Faulgas ist im Wesentlichen vom Sulfatgehalt und der CSB-Konzentration des Ausgangsubstrats sowie vom pH-Wert im Reaktor abhängig. Schwefelwasserstoff ist im Wasser wesentlich besser löslich als Methan und somit ist der mit dem Ablauf ausgeschleuste Anteil höher. Mit steigender CSB-Konzentration wird dieser Anteil geringer, da die Löslichkeit vom Partialdruck abhängig ist. Der mit der Abwasser-Konzentration relativ gesehen steigende Anteil an gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  bewirkt, dass bei fast linear steigender Produktion von gasförmigem Methan das Verhältnis von gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  steigen muss. Somit spielt auch bei konstantem pH-Wert und konstantem CSB/S-Verhältnis die Absolutkonzentration des abgebauten CSB bzw. S eine entscheidende Rolle. (Svardal, 1991).

#### 2.2.13 Schlammalter (Verweilzeit)

Je nach Reaktortyp wird die Bakterienmasse im Reaktor entweder gezielt zurückgehalten und angereichert (z.B. anaerobes Belebungsverfahren, UASB, IC-Reaktoren) oder die hydraulische Verweilzeit des Substrats entspricht der

mittleren Verweilzeit der Organismen im System, also dem Schlammalter (Ausschwemmreaktor, z.B. Schlammfaulbehälter kommunaler Kläranlagen).

Das Schlammalter, also die mittlere Verweilzeit der Bakterien in Systemen ohne Bakterienrückhalt, ist entscheidend für den Umsetzungsgrad der Biomasse. Es ist deshalb darauf zu achten, dass dieses nicht zu kurz gewählt wird. Methanbakterien haben eine geringe max. Wachstumsrate und der überwiegende Anteil der Energie des Substrats verlässt das System als CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>S. Zur Gewährleistung eines stabilen hohen Abbaugrades ist deshalb ein Schlammalter von  $t_s \geq \mu_{\max}$  im System entscheidend. Bei einem Schlammalter < 20 d (Besgen et.al, 2004) können nur die leicht abbaubaren Verbindungen methanisiert werden. Kostbare Energie und aktive Biomasse gehen mit dem abgezogenen Schlamm verloren. Es bleibt nicht genügend Zeit zur Bildung einer artenreichen Biozönose. Erst mit einer ausreichenden Verweilzeit gelingt es, die acetoclastischen Bakterien im System zu halten. Dann kann sich eine komplexe Artenvielfalt bilden und die Reinigungsleistung und die Gasausbeute pro g CSB zugeführtes Substrat gesteigert werden.

Das Schlammalter ist definiert als Quotient des Schlammgehalts im Reaktor und der täglich abgezogenen Schlammmenge. Es gibt somit das rechnerische Verhältnis zwischen der vorhandenen organischen Trockensubstanz im Reaktor und der täglich abgezogenen Trockensubstanz in Tagen an.

Schlammalter für Reaktoren mit Schlammrückhalt                      ohne Schlammrückhalt

$$t_s = \frac{TS_R (kg / m^3) * V_R (m^3)}{\dot{U}S_R (kg / d)}$$

$$t_s = \frac{V_{R(m^3)}}{Q(m^3 / d)}$$

- t<sub>s</sub>      Schlammalter
- TS<sub>R</sub>    Trockensubstanz im Reaktor
- ÜS      abzogener Überschussschlamm
- V<sub>R</sub>    Reaktorvolumen
- Q        Beschickung

### **3. Verfahrenstechniken und Reaktortypen**

In Europa wird die Anaerobtechnik vorwiegend zur industriellen Abwasserreinigung eingesetzt, vor allem in den Bereichen der Lebensmittelindustrie und Papier- und Zellstoffherstellung, also überall dort, wo organisch stark verunreinigte, feststoffreiche Abwässer oder Reststoffe anfallen. In der kommunalen Abwasserreinigung ist sie aufgrund der generell niedrigen CSB-Konzentrationen und der niedrigen Temperaturen im Abwasser aber auch wegen der vorgeschriebenen Stickstoffentfernung nicht relevant.

Der biochemische Abbauprozess und die Einflussfaktoren, welche einen stabilen Betrieb gewährleisten, wurden bereits in Kap. 2 beschrieben.

#### **3.1 Verfahrenstechnik**

Die Wahl des Reaktortyps beeinflusst in Abhängigkeit vom Ausgangssubstrat die Stabilität und Leistungsfähigkeit des Prozesses.

##### **3.1.1 Einstufige Verfahrenstechnik**

Ist das abzubauen Substrat schwer bis gar nicht in eine flüssige und feste Phase zu trennen oder aber bilden die Hydrolyseprodukte den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, ist die einstufige Verfahrenstechnik vorteilhaft. In einstufigen Verfahren laufen alle Abbauschritte in einem Reaktor ab, wodurch der Prozess verfahrenstechnisch einfacher wird. Allerdings besteht bei unsachgemäßem Betrieb eine erhöhte Gefahr der Instabilität, abhängig von der CSB Konzentration und dem CSB-Wirkungsgrad.

Das einstufige Verfahren ist am weitesten verbreitet (landwirtschaftliche Biogasanlagen, Klärschlammfäulung, Behandlung von feststoffreichen Substraten), da es einfacher zu bedienen und vor allem wirtschaftlich günstiger als die zweistufige Verfahrenstechnik ist.

##### **3.1.2 Zweistufige Verfahrenstechnik**

Entstehen beim Abbau aufgrund der Substrateigenschaften Zwischenprodukte die nicht ausreichend abgebaut werden können (z.B. zu hohe Konzentrationen an Fettsäuren,  $H_2S$ , Aminosäuren) empfiehlt sich eine räumliche Trennung der Prozessschritte Hydrolyse/Versäuerung und Acetogenese/Methanogenese (Moser, 2002). Bereits im leicht alkalischen Milieu kann es zur Bildung von Propionsäure kommen, welche für die Methanbakterien schon in geringen Konzentrationen

hemmend wirken (Kunst, 1982). Durch die Vorschaltung der Hydrolyse/Versäuerungsstufe ( $\text{pH} \sim 5$ ) könnte dieser negative Umstand umgangen werden. Bhattacharya *et.al* (1996) gibt ebenfalls Vorteile für die zweistufige Betriebsweise an: 1) erhöhte Prozessstabilität mit besserer Kontrolle und Steuerung der Versäuerungsphase, 2) Möglichkeit einer höheren organischen Raumbelastung, 3) Erreichung einer höheren spezifischen Methanproduktions- und -aktivität und 4) höhere CSB- und oTS Abbaugrade. Parawira *et.al* (2008) konnte beim anaeroben Abbau von Kartoffel- und Gemüseabfällen eine zu rasch einsetzende Versäuerung mit stark abfallendem pH-Wert nachweisen, wodurch es zu einer Hemmung des Methanprozesses kam. Er schlägt deshalb vor, Anaerobprozesse mit landwirtschaftlichen Nebenprodukten zweistufig zu führen.

Für eine hohe Abbauleistung ist auch der Anteil der Essigsäure-verwertenden Methanbakterien ausschlaggebend. Da Versäuerungsbakterien einen größeren Ausbeutekoeffizienten besitzen, ist der Anteil der Methanbakterien mit 10 bis 15 % gering. Durch die Zweistufigkeit kann eine gezielte Biomassebildung erfolgen und die Belastung im Methanreaktor um 30 bis 50 % bei versäuertem Abwasser erhöht werden (Lettinga *et.al*, 1991, bei Moser, 2002).

Die Zweistufigkeit bringt auch Vorteile, wenn die Versäuerung im Milieu des Methanreaktors zu langsam oder unvollständig abläuft. In der Industrie kann es zum Beispiel zu Fehlchargen kommen. Um trotzdem eine stabile Betriebsführung des Anaerobprozesses zu gewährleisten, kann ein vorgeschalteter Versäuerungsreaktor als Misch- und Ausgleichsbecken Verwendung finden. Die Versäuerung kann dann als Hochlaststufe, der nachgeschaltete Methanreaktor als Schwachlaststufe betrieben werden, wodurch gleichzeitig Reaktorvolumen eingespart wird.

Durch die räumliche Trennung können die Prozesse optimal gesteuert werden und für die jeweiligen Biozönosen herrschen optimale Milieubedingungen, wodurch die Abbauleistung gesteigert werden kann.

Die Zweistufigkeit ist jedoch nachteilig, wenn in der ersten Stufe die Versäuerung nicht vollständig erfolgt und die während des Prozesses entstehenden Zwischenprodukte die Versäuerungsbakterien selbst hemmen.

### **3.2 Stoffströme und Durchmischung**

Um eine hohe Abbauproduktivität der Bakterien zu erreichen, muss ein inniger Kontakt der aktiven Biomasse mit dem abbaubaren Substrat gewährleistet sein. Auch die Stoffwechselprodukte müssen dauernd gesichert abtransportiert werden können. Damit diese nicht durch Transport- und Diffusionsvorgänge begrenzt sind, muss der Reaktorinhalt gut durchmischt werden (Kroiss, 2005).

Dabei ist aber zu achten, dass durch die bei den Mischungsvorgängen entstehenden Scherkräfte die anaerobe Biozönose nicht zerstören. Es muss also ein Kompromiss zwischen Durchmischungsenergie und Durchmischungssystem gefunden werden. Allgemeine Aussagen, wann eine kontinuierliche oder diskontinuierliche Umwälzung mit welchem Mischsystem gewählt werden soll, können nicht getroffen werden, weil sie sehr verfahrens- und substratspezifisch sind.

Saake (1986) fasste die verfahrenstechnischen Gegensätzlichkeiten bezüglich der Anforderungen zur Durchmischung wie folgt zusammen (Tabelle 6):

Tabelle 6: Unterschiede zwischen volldurchmischem und diskontinuierlich durchmischem Reaktor (Saake, 1986 bei Kroiss, 2005)

	<i>voll durchmischer Reaktor (starke Durchmischung)</i>	<i>Schwach bzw. diskontinuierlich durchmischer Reaktor (schonende Durchmischung)</i>
<b>Vorteile</b>	optimaler Stofftransport  homogene Verteilung (T, TS, Substrat, pH)  keine störenden Schwimm- u. Sinkschichten im Reaktor	Reduzierung der Scherbelastungen  geringer Energieaufwand  Reduzierung der TS-Konz. im Reaktorablauf
<b>Nachteile</b>	hohe Scherkraftbelastung  hoher Energiebedarf  hohe TS-Konz. im Reaktorablauf  Belastung der externen Trenneinrichtung	Gefahr der Bildung von Schwimm- und Sinkschichten  Gefahr von Kurzschluss-Strömungen und Tot-Zonen  nicht optimaler Stofftransport

Bei Substraten mit hohem TS-Gehalt ist darauf zu achten, dass die Feststoffe gleichmäßig im gesamten Reaktor verteilt werden.

### 3.3 Reaktortypen

In der Verfahrenstechnik wird grundsätzlich zwischen Reaktoren mit oder ohne Biomasseanreicherung unterschieden. Im Folgenden wird nur auf jene ohne Schlammrückhalt eingegangen, die bei Substraten mit hohem TS Gehalt eingesetzt werden. Diese werden in der Praxis in landwirtschaftliche

Biogasanlagen oder für den anaeroben Abbau von Klärschlämmen (Faultürme) verwendet. Detailliertere Beschreibungen von Anaerobreaktoren sind in Meyer (2004) oder im Arbeitsbericht Nr. 7 der Arbeitsgruppe IG 5.1 (2009) zu finden.

Reaktortypen ohne Biomasserückhalt werden als *Ausschwemmreaktor* (Continuously Stirred Tank Reactor) bezeichnet. Sie sind volldurchmischt und die hydraulische Aufenthaltszeit entspricht der Verweilzeit der anaeroben Mikroorganismen im System. Soll der Prozess stabil verlaufen, muss das Schlammalter lang genug sein, damit sich mindestens so viele Mikroorganismen neu bilden können, wie über den Ablauf ausgetragen werden. Die mittlere Wachstumsrate ( $\mu$ ) ist der Reziprokwert des Schlammalters ( $t_s$ ) mit  $t_s = 1/\mu$ . Die Dimensionierung der Reaktoren erfolgt nach dem Schlammalter: Volumen = Zulauf ( $m^3/t$ )\*Schlammalter (d)

Vorteil dieses Typs bietet der geringe maschinelle und steuerungstechnische Aufwand, als Nachteil ist das große Reaktorvolumen (in Abhängigkeit von der CSB-Konzentration) zu nennen.

Im Folgenden werden die Reaktoren der Labor-, Pilot –und Großanlage beschrieben.

### **3.3.1 Laborversuchsanlage**

Als Laborreaktoren wurden Plexiglaszylinder (Volumen 3 L, Durchmesser 15 cm, Höhe 25 cm) mit Öffnungen für den Gasausgang und zur Beschickung verwendet. Auf dem Deckel ist ein Motor (Gleichstrommotor mit Untersetzungsgetriebe) angebracht, welcher ein Rührwerk, bestehend aus einer Nirostawelle mit 2 Paddeln, antreibt.

Das produzierte Faulgas wird über gasdichte Schläuche in getauchten Messzylindern gesammelt und täglich abgelesen. Als Sperrflüssigkeit dient angesäuertes Wasser (pH-Wert < 2). Die schematische Darstellung einer einstufigen Laborversuchsanlage mit Messzylindern zur Faulgasmessung ist Abbildung 8 zu entnehmen.

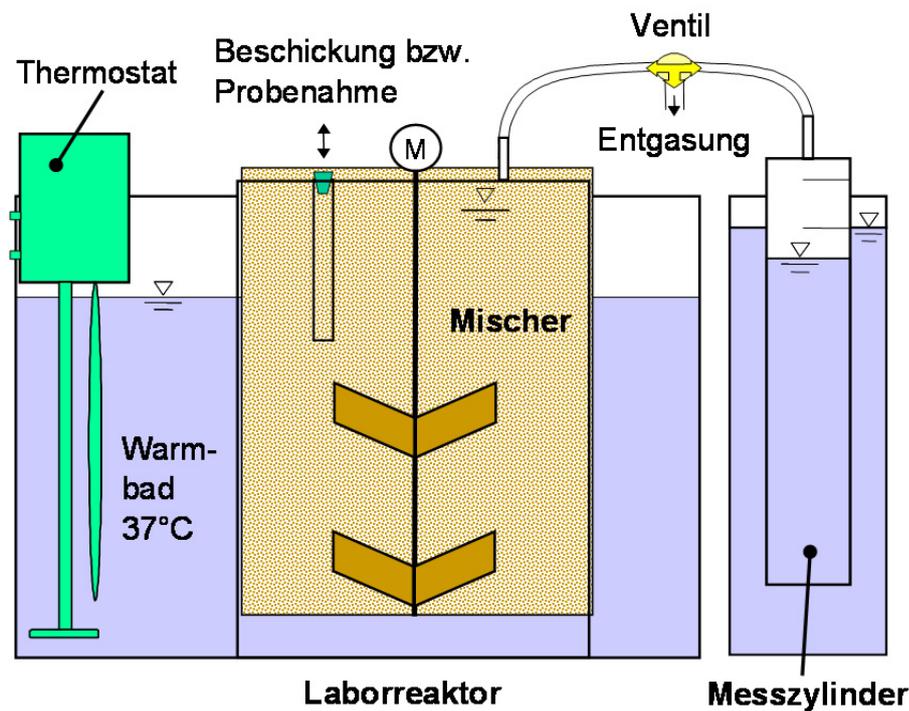


Abbildung 8: Schematische Darstellung der einstufigen Laborversuchsanlage mit Gaszylindern zur Faulgasmessung

### 3.3.2 Pilotversuchsanlage

Für die Pilotanlage wurden schlanke und hohe Ausschwemmreaktoren im einstufigen und im zweistufigen Verfahren gewählt, da dadurch eine optimale Ausnutzung der hydrostatischen Druckverhältnisse ermöglicht wird. Diese Bauform bietet eine zusätzliche Umwälzleistung durch die Gasbildung, welche sich aus der hohen Gasflächenbelastung ( $\text{m}^3$  Gasaufstieg / ( $\text{m}^2$  Reaktorquerschnittsfläche \* Zeiteinheit)) ergibt. Durch den Druck von ca. 1 bar kommt es im Bodenbereich zu einer deutlichen Erhöhung des Paritaldrucks und somit zur besseren Löslichkeit von Gasen. Nebeneffekt kann ein Absinken des pH-Wertes im Reaktor sein. Durch das Aufsteigen der Gase ist eine ausreichende Mischung von Substrat und Biozönose soweit gewährleistet, dass auf technische Rührwerke verzichtet werden kann Nach Kroiss (2005) liefert 1  $\text{Nm}^3$  Faulgas, das in 1 m Wassertiefe entsteht, eine Netto-Mischungsenergie von ca. 2,8 Wh.

Bei einer Reaktorhöhe von 11 m, einer Raumbelastung von  $12 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  und einer Gasproduktion von  $0,4 \text{ Nm}^3/\text{kg CSB}_{\text{Zulauf}}$ , errechnet sich eine Gasflächenbelastung von:

$$\frac{12 (\text{kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})) * 0,4 (\text{Nm}^3/\text{kg CSB}_{\text{zu}}) * 11 (\text{m})}{24 (\text{h/d})} = 2,2 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

Mit einer angenommenen mittleren Einwirktiefe von 7,7 m entsteht eine mittlere Umwälzenergie von:

$$\frac{2,8 \text{ (W)} * 2,2 \text{ (Nm}^3\text{/(m}^2\text{.h))} * 7,7 \text{ (m)}}{11 \text{ (m)}} = 4,3 \text{ W/m}^3 \text{ Reaktorvolumen}$$

Die Reaktoren werden wärmegeklämt und beheizt, um eine konstante Temperatur von 37°C für die mesophilen Prozessbedingungen einhalten zu können.

Der Versäuerungsreaktor ist mit einem Schlammraum von 0,9 m<sup>3</sup> plus 0,3 m<sup>3</sup> Gasraum, Durchmesser 0,6 m und Höhe von ca. 4,5 m (inkl. Trichter) ausgestattet und dem Methanreaktor vorgeschaltet.

Weitere Aggregate der Pilotanlage sind der Abbildung 9 zu entnehmen und werden im Folgenden beschrieben:

Ein *Vorlagebehälter* (A), Volumen 0,5 m<sup>3</sup>, aus Edelstahl, mit einem Durchmesser von 0,6 m, Höhe mit Trichter ca. 2,5 m, wurde frostsicher aufgestellt. Oben befinden sich ein Deckel und ein Ablauf sowie ein Kugelhahn 2“ zum täglichen Entleeren und Reinigen des Reaktors. Der Behälter ist direkt über einer zweistufigen *Exzentrerschneckenpumpe* (mit Einzugsschnecke) (B) zum Einbringen des Substrats in den Bodenbereich des Hydrolysereaktors angeordnet. Da sich die ZPS mit der Einzugsschnecke trotz Verdünnung mit Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor nicht automatisch fördern ließen, wurde in beiden Linien eine zusätzliche Beschickungspumpe (Exzentrerschneckenpumpe mit einer Förderleistung von 5 m<sup>3</sup>/h) installiert, die mit einer kurzen, geraden Rohrleitung in die Schlammumwälzleitung mündet. Dies wurde auch für die Versuche mit den ZR und Pülpe&Schälbrei beibehalten. Die Umwälzleitung führt vom Reaktorboden zum Reaktorkopf. Das Substrat wird am Reaktorkopf eingebracht. Die Beschickung erfolgt mit den zusätzlich installierten Beschickungspumpen im 2-h Intervall.

Die *Umwälzleitungen* (C) wurden in DN 50 ausgeführt, um eine vollständige Durchmischung der Reaktoren zu gewährleisten (ca. 50 W/m<sup>3</sup> Mischungsenergie). In den Methanreaktoren findet eine komplette Umwälzung des Reaktorinhalts mehrmals pro Stunde statt. Der Schlamm wird unten vom Trichter abgezogen und über dem Schlamm Spiegel am Reaktorkopf wieder versprüht (D). Mit dieser Berieselung der Oberfläche kann die Schaumentwicklung weitgehend unterdrückt werden.

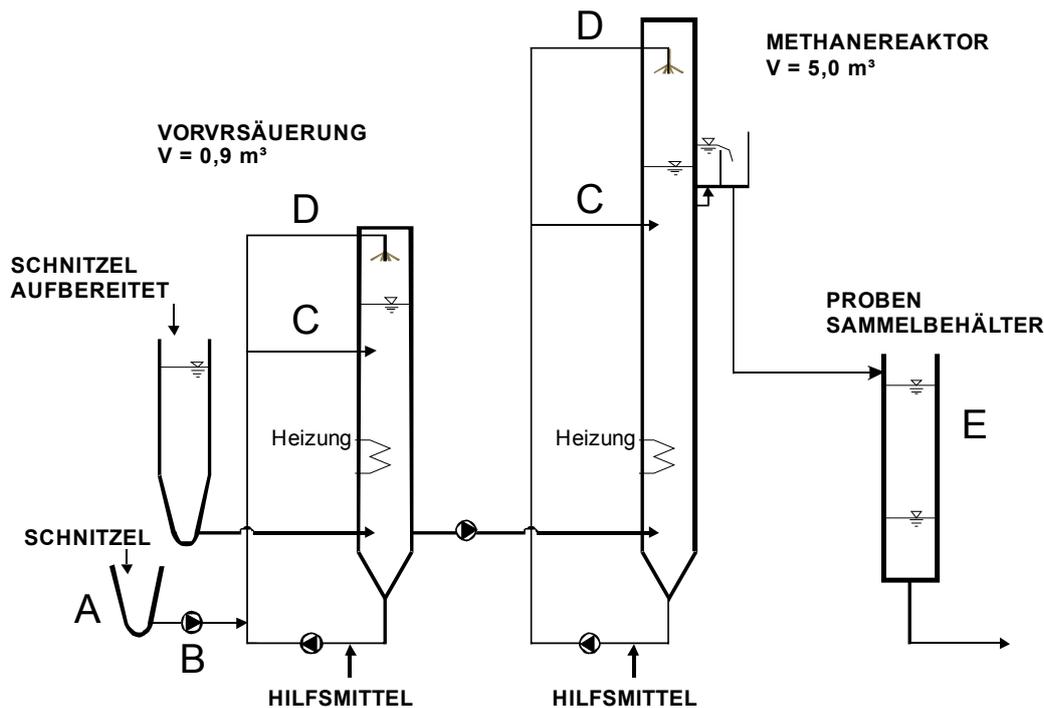


Abbildung 9: Schematische Darstellung der zweistufigen Pilotanlage

Der *Ablaufsammler* (Probensammelbehälter) (E) aus Edelstahl mit einem Volumen von  $0,5 \text{ m}^3$ , einem Durchmesser von  $0,6 \text{ m}$  und einer Höhe von  $2,0 \text{ m}$  wurde frostsicher aufgestellt. Alle Reaktoren sind mit einer *Gasüberdrucksicherung* ausgestattet.

Der *Kiestopf* (Kondensatfalle) wurde vor dem Gaszähler angebracht, damit die Kondensate die Gasmengenmessungen nicht verfälschen können. Im Sommer wird die Gasleitung vor dem Kiestopf mit einem Klimagerät gekühlt, um die Messung nicht zu stören. Der *Gaszähler* (Haushaltsgaszähler) ist ein Balgengaszähler mit Rückwärtszählung bei Gasrückfluss mit ergänzender Temperaturkorrektur zur Bestimmung der Gasmenge. Der gemeinsame *Gasbehälter* (Nassbehälter Eigenkonstruktion) hat ein Volumen von  $5 \text{ m}^3$ . Die Anlage ist mit einer *Gasfackel* (Brenner eines Heizkessels für ein Einfamilienhaus) ausgestattet, um bei Störfällen das produzierte Gas sicher verbrennen zu können.

Die einstufige Linie ist gleich der zweistufigen, nur ohne Vorversäuerung.

Die Beschickungspumpen und die Umwälzpumpen sind mit einer Zeit-Pausensteuerung und einem Frequenzumformer ausgestattet. Die Beschickungspumpe vom Vorversäuerungsreaktor zum Methanreaktor ist mit einer Niveausteuerng ausgerüstet. Die Versuchsanlage ist in einem Prozessleitsystem visualisiert, wobei sämtliche Pumpenlaufzeiten registriert

werden. Die Temperatur und der Füllstand des Gasbehälters werden kontinuierlich gemessen und dokumentiert.

### 3.3.3 Großtechnische Biogasanlage

Die großtechnische Biogasanlage wurde innerhalb von 6 Monaten als einstufige Anlage mit jeweils zwei Ausschwemmreaktoren aus Spannbeton auf dem Gelände der Zuckerfabrik Kaposvar geplant und errichtet.

Die Bemessungsdaten wurden von den Mitarbeitern der Zuckerfabrik festgelegt. Die Umsetzung dieser Bemessungsdaten in Reaktorgröße und Verfahrensprozess erfolgte in Absprache mit Dr. Prendl (Technisches Büro „Beratung, Planung und Entwicklung Dr. Prendl“) vom Institut für Wassergüte, TU Wien.

Die zylindrischen Reaktoren sind wärmeisoliert. Das Schema des Reaktors ist Abbildung 10 zu entnehmen.

Schlammvolumen pro Reaktor	12.000 m <sup>3</sup>
Innendurchmesser	25 m
Füllhöhe	25 m

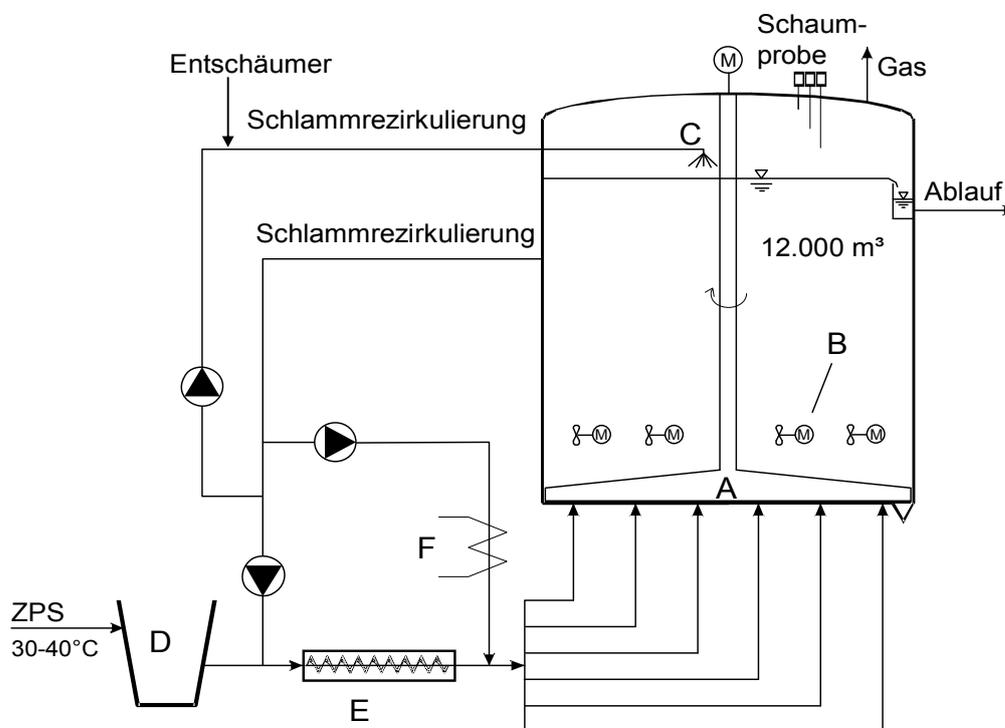


Abbildung 10: Schema der großtechnischen Biogasanlage

Der Reaktor kann als Weiterentwicklung des EKJ-Reaktors (von der Emde *et.al.*, 1988) betrachtet werden. Die Schnitzel werden von unten über sechs seriell geschaltete Trichteröffnungen in den Reaktor eingebracht.

Der *EKJ-Räumer* (A) ist so angeordnet, dass der anfallende Sand in einen am Umfang angeordneten Trichter geschoben wird, wo dieser gesammelt und abgezogen werden kann. Pro Reaktor sind 4 *Mischer* (B) (Tauchmotorrührwerk) installiert, welche während der Hochfahrphase vor Kampagnenbeginn eine ausreichende Durchmischung des Substrats bewirken sollen. Im Normalbetrieb führt die Gasproduktion zu einer vollständigen Mischung ( $7 \text{ W/m}^3$ ).

An der Reaktoroberfläche sind *Sprühsysteme* mit Feinverteilung (C) zur Einbringung von Entschäumern angebracht, welche über Schaumsensoren geregelt werden.

Die Zuckerrübenpressschnitzel (ZPS) werden aus dem *Vorlagebehälter* (D) (50 bis  $100 \text{ m}^3$  Füllvolumen) über *Exzentrerschneckenpumpen* (E) zu den Reaktoren gebracht.

Der *Wärmetauscher* (F) dient zum Aufwärmen der Reaktoren vor Kampagnenbeginn von ca.  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw. zur Konstanthaltung der Temperatur in den Reaktoren.

Weitere Bestandteile sind die *Gashaube*, welche mit einer *Gasüberdrucksicherung* und Gasableitung für  $3.000 \text{ Nm}^3 \text{ Gas/d}$  ausgestattet ist und die *Gasfackel* die für eine Gasmenge von  $5.400 \text{ Nm}^3$  je Stunde ausgelegt ist.

## 4. Verfahrensschritte zur Herstellung von Produkten aus der Zuckerindustrie und kartoffelverarbeitenden Betrieben

Im folgenden Kapitel werden die Produktionsschritte zur Erzeugung von Zucker aus Zuckerrüben und Stärke bzw. Kartoffelprodukten dargestellt. Zusätzlich wird noch darauf hingewiesen, bei welchem Produktionsschritt jene organischen Reststoffe anfallen, welche dann in der Biogasanlage abgebaut werden.

### 4.1 Erzeugung von Zucker aus der Zuckerrübe

Die Kennzahlen, sowie das Verfahren der Zuckergewinnung, welche in diesem Kapitel angeführt werden, basieren auf Angaben von Primavesi (Agrana Beteiligungs-AG, 2005).

Eine Rübenkampagne dauert je nach geernteter Menge zwischen 60 und 110 Tage. Aus einer Tonne Zuckerrüben können bei einem Zuckergehalt der Rüben von ca. 16 %, je nach Verarbeitung, ca. 160 kg Zucker erzeugt werden. Dabei fallen ca. 230 kg extrahierte Zuckerrübenschnitzel an.

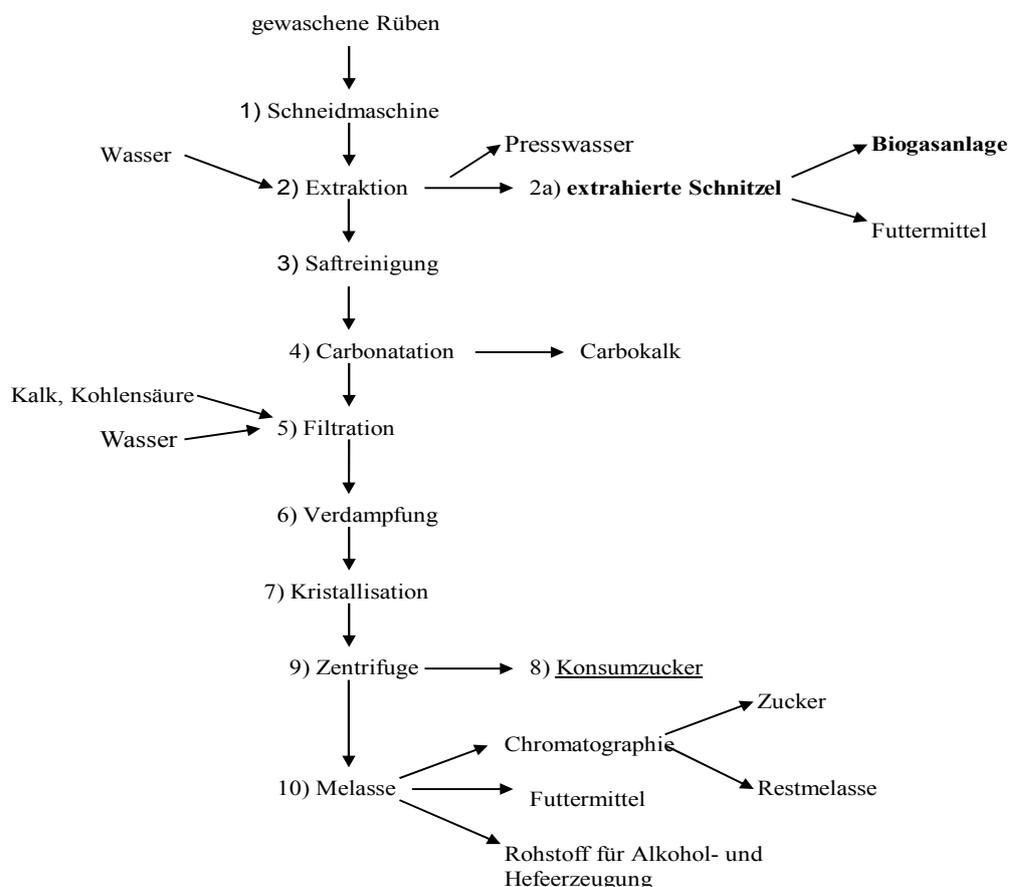


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Zuckergewinnung

Auf einem Hektar können heute ca. 80.000 Rüben angebaut werden. Eine Rübe wiegt zwischen 0,7 und 0,8 kg, somit beläuft sich der Ertrag auf 55 bis 65 t Rüben pro Hektar. Zur Gewinnung einer Tonne Zucker werden ca. 1.100 kWh fossile Energie benötigt (Agrana Beteiligungs-AG, 2005). In Abbildung 11 sind die Produktionsschritte von der angelieferten Rübe bis zum raffinierten Zucker dargestellt (Primavesi, 2005).

Die Zuckerrüben werden angeliefert, mit Schwemmwasser in die Fabrik transportiert, gewaschen und danach der Verarbeitung zugeführt.

1) In der Schneidemaschine werden die Rüben streifenförmig zerkleinert. Der Zuckergehalt der Rüben beträgt 16 bis 20 %.

2) In der Extraktion wird der Zucker im Gegenstrom, mit 70°C heißem Wasser herausgelöst. Durch die Extraktion werden die Pflanzenzellen aufgeschlossen und der Zucker diffundiert aus der Zelle. Es entsteht ein Rohsaft mit 8 % Zuckergehalt inklusive organischen und anorganischen "Nichtzuckerstoffen".

2a) Die ausgelaugten Schnitzel werden im Allgemeinen nach einer mechanischen Abpressung getrocknet, pelliert und als Futtermittel verkauft. Die Trocknung benötigt ca. 1/3 des gesamten Energieverbrauchs der Zuckerproduktion. In manchen Fabriken wird auf die Trocknung verzichtet. So auch in Kaposvar, wo die **extrahierten Schnitzeln** nach der Pressung zur **Biogasanlage** befördert werden.

3) Der Rohsaft wird mit Kalkmilch und gebranntem Kalk versetzt. Dadurch fällt ein Großteil der Nichtzuckerstoffe aus. Um das überschüssige  $\text{Ca(OH)}_2$  als  $\text{CaCO}_3$  zu fällen, wird zusätzlich Kohlensäure eingeblasen.

4) Die unlöslichen Nichtzuckerstoffe und der Kalk werden durch Absetzen und Filtration entfernt. Der Rückstand, der Carbokalk, wird als Bodenverbesserungsmittel auf landwirtschaftliche Flächen gebracht.

5) Das verbleibende Filtrat, der Dünnsaft, gelangt in die Verdampfungsstation, wo in mehreren Stufen das überschüssige Wasser verdampft wird. Es entsteht ein Dicksaft mit 65 bis 70 % Trockensubstanz.

6) Der Dicksaft wird filtriert und den Kochapparaten zugeführt. Dort wird ihm im Vakuum noch einmal das Wasser bei 65 bis 80°C entzogen, um eine Verfärbung des Zuckers zu verhindern. Danach wird er mit fein vermahlenem Zucker beimpft, wodurch die Kristallisation einsetzt. Durch weiteres Eindicken wachsen die Kristalle bis zur gewünschten Korngröße heran. Die Kochmasse besteht zu 45 % aus Zuckerkristallen und zu 55 % aus Zuckersirup und wird in Maischen abgelassen.

7) In der Zentrifuge werden die Zuckerkristalle vom Sirup getrennt. Der abgetrennte Sirup wird weiteren Kristallisationsstufen unterzogen.

8) Der gewonnene reine Zucker wird als Weißzucker bezeichnet und weist einen Saccharosegehalt von 99,9 % auf.

9) Der aus der letzten Kristallisationsstufe anfallende braunefärbte Sirup wird als Melasse bezeichnet. Diese enthält den nicht auskristallisierbaren Zucker (6-9 % aus der Rübe) und nicht lösliche Zuckerstoffe. Die Melasse bildet den Rohstoff zur Erzeugung von Backhefe und Alkohol oder wird als Futtermittel verwendet.

## 4.2 Erzeugung von Stärke und Kartoffeldauerprodukten

### 4.2.1 Stärkeproduktion

Die Kennzahlen, sowie das Verfahren beruhen auf Auskünften der Agrana Stärke GmbH und von Meyer *et.al* (2005).

Die Stärkekampagne geht von August bis Dezember und dauert je nach Ernteertrag 130 bis 150 Tage. Aus einer Tonne Kartoffeln werden ca. 180 kg Stärke gewonnen. Dabei fallen ca. 130 kg Pülpe an. Der Ernteertrag beträgt ca. 37 t/ha.

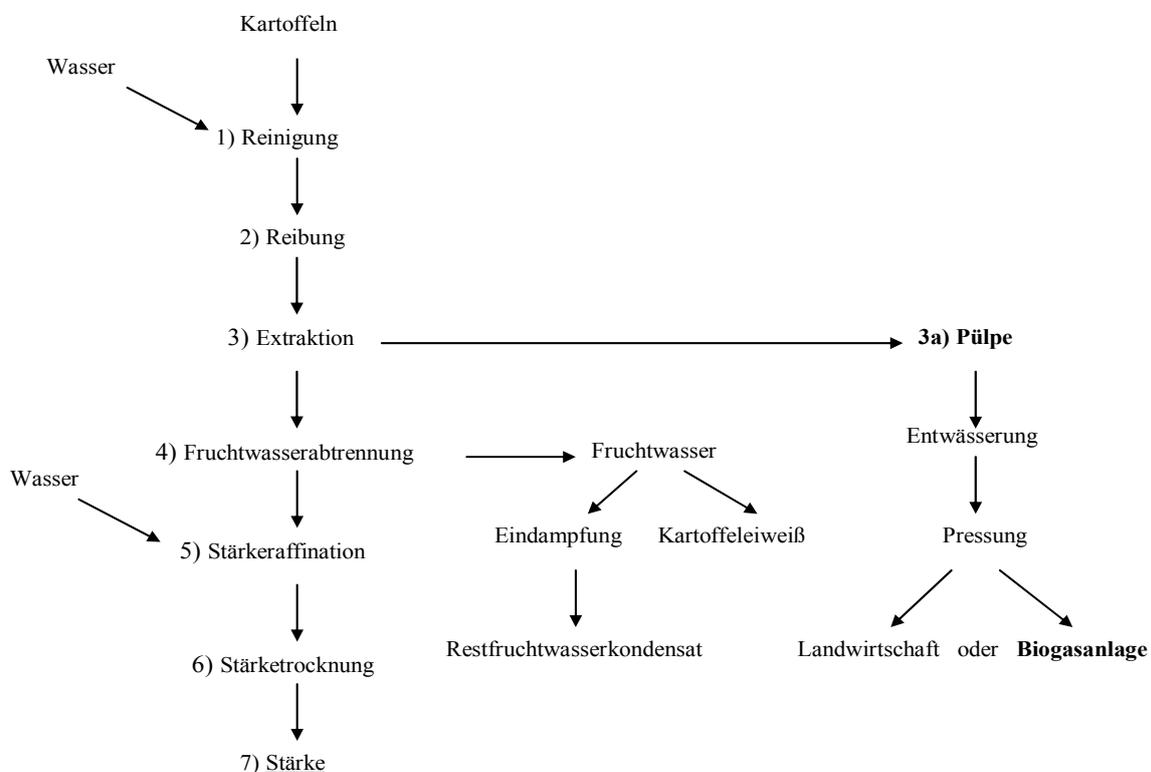


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Verfahrensschritte zur Stärkeproduktion (Agrana Stärke GmbH, 2009)

- 1) Die angelieferten Kartoffeln werden mit Frischwasser im Gegenstrom gewaschen.
- 2) Die gereinigten Kartoffeln werden fein zu Reibseln zerkleinert.
- 3) In der Extraktion werden den Reibseln die Faseranteile = **Pülpe** entzogen. Die Stärke wird im Gegenstrom mit Prozess- und Fruchtwasser ausgewaschen.
  - 3a) Die Pülpe wird in der Extraktion abgetrennt, entwässert, gepresst und derzeit landwirtschaftlich verwertet oder in Zukunft als Substrat für die Biogasanlage verwendet.
- 4) Aus der entstandenen Rohstärke wird das Kartoffelfruchtwasser mit dem Hydrozyklonverfahren abgetrennt und der Eiweißkoagulation zugeführt. Dort wird das im Fruchtwasser enthaltene Eiweiß (50 %) durch Eindampfung gewonnen.
- 5) Die aufkonzentrierte und raffinierte Rohstärke wird als Rohmilch bezeichnet, welche durch Zentrifugieren von Fremdstoffen wie gelösten Proteinen und Feinfasern befreit wird.
- 6) Die entstandene Feuchtstärke wird einer Trocknung zugeführt und danach in Silos gelagert.

#### **4.2.2 Kartoffeldauerprodukte**

Neben der Stärkeproduktion werden Kartoffeldauerprodukte aus Speisekartoffeln hergestellt. Die Kampagne dauert 230 Tage. Dazu werden die Kartoffeln angeliefert, gewaschen und mittels Dampfschälung geschält. Dabei fallen pro t Kartoffel 140 kg Schälbrei an, welcher mit der Pülpe (10 % Schälbrei + 90% Pülpe) der Biogasanlage als Substrat zugeführt werden kann.

Die bei der Herstellung von Zucker, Stärke und Kartoffeldauerprodukten anfallenden Abwässer werden aufgrund des hohen CSB-Gehalts einer anaeroben Reinigung unterzogen. Somit bestanden in den relevanten Betrieben bereits Erfahrungen hinsichtlich der Anwendung der Anaerobtechnik.

## **5. Charakterisierung der untersuchten Substrate aus der Zucker- und Stärkeproduktion**

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften der eingesetzten Substrate, Zuckerrübenschnitzel, Zuckerrüben, Pülpe und Schälbrei, charakterisiert. Anhand der Analyse der Inhaltsstoffe kann überprüft werden, ob die Nährstoffe oder Spurenelemente in einem ausgewogenen Verhältnis vorliegen. Mit Kenntnis der CSB-Konzentration kann die Beschickung festgelegt, die Gasproduktion abgeschätzt und das erforderliche Reaktorvolumen berechnet werden. Die Trockensubstanz wird hier in g bzw. kg/L angegeben, allgemein gebräuchlich ist bei Substraten mit hohem Feststoffgehalt die Einheit g bzw. kg/kg<sub>Substrat</sub>.

### **5.1 Zuckerrübenpressschnitzel (ZPS)**

In der Zuckerfabrik Kaposvar fallen täglich ~ 1.600 t ausgelaugte und entwässerte ZPS (20 bis 24 % TS) an. Diese werden vor Ort zum Teil siliert aufbewahrt. Silage ist eine Konservierungsmethode, bei der das organische Material luftdicht abgeschlossen und verdichtet gelagert wird. In Abwesenheit von Luftsauerstoff wandeln die Milchsäurebakterien einen Teil des organischen Substrats in Milchsäure um, wodurch der pH-Wert rasch auf ca. 4 abnimmt. Unter diesen Bedingungen werden das Wachstum und die Aktivität anaerober Mikroorganismen – inklusive der Milchsäurebakterien – unterdrückt und somit der Abbau organischer Substanzen gestoppt. Silage ist deshalb eine geeignete Konservierungsmethode von nachwachsenden Rohstoffen als Energieträger für Biogasanlagen. Bei der großtechnischen Verwertung der ZPS zur Biogaserzeugung werden die während der Kampagne frisch anfallenden ZPS sofort verarbeitet und der Biogasanlage zugeführt.

Die Laborversuche starteten außerhalb der Kampagne. Deshalb wurden in den Untersuchungen je nach Verfügbarkeit und Jahreszeit, silierte, aufgetaute oder frische ZPS als Substrat eingesetzt (Tabelle 7). Um die silierten Schnitzel in der Zusammensetzung ähnlich den Frischen zu machen, wurden sie vom 1. bis 79. Versuchstag zur Ausspülung der Milchsäure mit Leitungswasser gewaschen. Mit dieser Vorbehandlung wurde auch ein Absenken des pH-Wertes in der Versäuerung verhindert. Danach wurde der CSB durch die Dosierung mit Zucker um 2,5% TS aufgestockt.

Die Pilotversuche starteten während der Zuckerkampagne mit täglich frisch anfallenden ZPS. In Tabelle 8 sind die Inhaltsstoffe und in Tabelle 9 die Mineralstoffe und Spurenelemente von frischen ZPS aus Kaposvar angeführt. Es

wurde vorerst angenommen, dass eine ausreichende Versorgung mit Spurenelementen sichergestellt war.

Tabelle 7: Art der bei den Laborversuchen eingesetzten Zuckerrübenpressschnitzel

<i>Versuchszeitraum</i>	<i>Art der ZPS</i>
25.04. – 11.07.06	silierte ZPS
12.07. – 20.09.06	aufgetaute ZPS
21.09. – 18.12.06	frische ZPS
19.12. – 24.01.06	aufgetaute ZPS
25.01. – 12.07.07	silierte ZPS

Tabelle 8: Zusammensetzung der ZPS (Amon et al., 2006)

<i>Inhaltsstoffe</i>	<i>Einheiten</i>	<i>ZPS</i>
<i>Rohprotein</i>	% TM	8,5
<i>Rohfett</i>	% TM	0,8
<i>Rohfaser</i>	% TM	20,2
<i>Rohasche</i>	% TM	4,2
<i>NFE**</i>	% TM	66,2
<i>Zellulose</i>	% TM	22,2-30*
<i>Hemizellulose</i>	% TM	21,7-32*
<i>Stärke</i>	% TM	33,3
<i>Zucker</i>	% TM	1**-4

TM = Trockenmasse, NFE = stickstofffreie Extraktstoff, \* Spagnuolo et.al (1997),

\*\* Arntz et al. (1985)

Tabelle 9: Mineralstoffe und Spurenelemente in den ZPS (Messwerte Agrana AG, Kaposvar, 2005)

<i>Inhaltsstoffe</i>	<i>Einheiten</i>	<i>ZPS</i>
<i>Calcium (CaO)</i>	mg/kg	8.676
<i>Magnesium (MgO)</i>	mg/kg	2.548
<i>Kalium (K<sub>2</sub>O)</i>	mg/kg	3.843
<i>Zink</i>	mg/kg	14,9
<i>Kupfer</i>	mg/kg	1,53
<i>Nickel</i>	mg/kg	<0,5
<i>Natrium</i>	mg/kg	610
<i>Selen</i>	mg/kg	<0,5
<i>Molybdän</i>	mg/kg	<0,5
<i>Eisen</i>	mg/kg	<0,5
<i>Cobalt</i>	mg/kg	<0,10

ZPS bestehen zum Großteil aus Kohlenhydraten in Form von komplexen Saccharoseresten, Stärke, Zellulose und Hemizellulose (80%). Ca. 20 % der Trockenmasse sind aus Rohfasern aufgebaut, welche für die Bakterien nur schwer abzubauen sind. Der Restzucker beträgt 1 bis 4 %. Der Gehalt an Proteinen (Stickstofflieferanten für den Abbauprozess) beträgt 8,5 %. Die Bruttoenergie der ZPS macht 18 MJ/kg TS aus (Amon et al., 2006). In Tabelle 10 sind die Parameter zur Charakterisierung der ZPS aufgelistet, unter anderem zum Vergleich auch Konzentrationsangaben und Verhältniszahlen der ZPS aus der Zuckerfabrik Tulln. Je nach Boden, Klima, Düngemiteleinsetz und Entwässerungsgrad können sich die Zuckerrüben in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Der Feststoffgehalt ist vom erzielbaren Entwässerungsgrad abhängig und lag z.B. 2006 zwischen 195 g TS/L (silierte), 150 g TS/L (aufgetaute) und 190 g/kg (frische). Je nach Betriebsbedingungen während der Zuckerkampagne am Standort Kaposvar schwankt der TS-Gehalt der frischen ZPS zwischen 160 und

255 g TS/L. Das Verhältnis partikulärer CSB ( $CSB_p = CSB_{gesamt} - CSB_{gelöst}$ ) zu oTS in den frischen ZPS liegt i.M. bei 1,19 und stimmt mit dem berechneten theoretischen Wert für Kohlenhydrate von  $CSB_p/oTS = 1,12$  gut überein. Während der Silage werden bereits partikuläre, organische Stoffe hydrolysiert, wodurch bei gleichbleibender CSB-Konzentration der oTS-Gehalt etwas abnimmt, das Verhältnis also größer wird (~1,40). Das Nährstoffverhältnis CSB:N:P schien für die anaeroben Mikroorganismen mit 1000:12,3-15,0:0,8-0,9 ausgewogen und somit war anfangs keine Zudosierung notwendig.

Die Bestimmung der oTS-Gehalte von Silagen ist im Gegensatz zur CSB-Bestimmung mit einem Fehler behaftet, da die flüchtigen Fettsäuren bei der TS-Analytik größtenteils verloren gehen. Dadurch ergeben sich Unterschiede im CSB/oTS-Verhältnis (Tabelle 10).

Tabelle 10: Zusammensetzung der ZPS (Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum), (Analytisches Labor des Institutes für Wassergüte, TU Wien/ Agrana Zucker GmbH Kaposvar)

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>frische ZPS Kaposvar</i>		<i>silierte ZPS Kaposvar</i>		<i>aufgetaute ZPS (2006)</i>	
		<i>2006</i>	<i>2007</i>	<i>2006</i>	<i>2008</i>	<i>Kaposvar</i>	<i>Tulln</i>
<i>CSB</i>	mgO <sub>2</sub> /L	205.000	220.000	260.000	240.000	168.200	216.250
<i>CSB<sub>gel.</sub></i>	mgO <sub>2</sub> /L	11.500	n.b.	n.b.*	n.b.	6.630	8.100
<i>TKN</i>	mg N/L	3.000	3.330	3.200	3.180	2.230	3.170
<i>TKN/CSB</i>	g N/kg CSB	14,6	15	12,3	13,2	13,3	14,7
<i>Ges P</i>	mg P/L	180	205	210	210	150	200
<i>Ges P/CSB</i>	g P/kg CSB	0,9	0,9	0,8	0,9	0,89	0,92
<i>TS</i>	gTS/L	190 / 206	186 / 178	195 / 194	185	150	190
<i>oTS</i>	%TS	95 / 96***	94 / 95***	94 / 94***	93	94	94
<i>CSB**/oTS</i>	g CSB/g oTS	1,13	1,25	1,43	1,39	1,14	1,15

\*nicht bestimmt, \*\* partikulärer CSB, \*\*\*Analyse TU-Wien/Kaposvar

Fallweise wurden auch die Konzentrationen der organischen, flüchtigen Fettsäuren im angelieferten Substrat bestimmt. Das Säurespektrum unterscheidet sich zwischen frischen und silierten ZPS. In Tabelle 11 ist die Verteilung der einzelnen Säuren in Prozent bezogen auf die Gesamtsäuren (als CSB-äquivalente (mg CSB/L)) angeführt.

Tabelle 11: Säurespektrum der ZPS im frischen und silierten Zustand (% von Gesamtsäuren in mg CSB/L)

<i>ZPS</i>	<i>Milchsäure</i>	<i>Essigsäure</i>	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>
	%	%	%	%
<i>Frisch</i>	34	16	6	0,07
<i>Siliert</i>	46	39	0,08	0,0

Aufgrund des Transportes von Ungarn nach Wien waren die angelieferten frischen ZPS bereits 1 bis 2 Tage alt. ZPS neigen in luftdichten Behältern rasch zur Silierung, wodurch sich der Gehalt an Milchsäure von 34 % in den frischen ZPS erklären lässt.

In den Pilotversuchen wurden täglich die TS-Gehalte gemessen und über das CSB/TS-Verhältnis der aktuelle CSB-Gehalt ermittelt. Das Verhältnis betrug in den frischen ZPS i.M. 1,2 und in den silierten i.M. 1,4. Die CSB bzw. TS Konzentrationen in den ZPS unterliegen je nach Produktionsweise am Tag leichten Schwankungen.

Um die Angriffsfläche der Feststoffe für die Enzyme zu erhöhen und die mikrobiologische Abbaureaktionen zu intensivieren, wurden die silierten ZPS mit einem Pürrierstab homogenisiert und die frischen sowie aufgetauten ZPS mit einem Fleischwolf (Porendurchmesser: 3mm) zerkleinert. Auch Palmowski et.al (2000) weist darauf hin, dass vor allem bei schwer abbaubaren organischen Substraten eine Zerkleinerung sinnvoll ist, da die produzierte Gasmenge bei realistischen und ökonomisch sinnvollen Verweilzeiten im Reaktor um bis zu 20 % gesteigert werden kann. Er gibt auch an, dass bei leichtabbaubarem Substrat, z.B. Reis keine Verbesserung der Hydrolyse zu erkennen war. Im Gegensatz dazu wurden ab dem 140. Versuchstag die ZPS in den Pilotversuchen nicht mehr zerkleinert und es konnte in weiterer Folge kein Rückgang des TS-Abbaus festgestellt werden. In den Laborversuchen musste wegen der Rührreinrichtungen in den Reaktoren die Zerkleinerung beibehalten werden.

Abbildung 13 zeigt die Korngrößenverteilung der unbehandelten, aufgetauten und zerkleinerten ZPS, welche mittels eines Siebrüttlers mit einem Siebdurchmesser von 16 bis 0,63 mm bestimmt wurden. Es ist zu sehen, dass bei den unbehandelten ZPS 75 % des Feuchtgewichts einen Korndurchmesser zwischen 6,3 und 2 mm aufwiesen. Davon lagen 35 % zwischen 4 und 2 mm. Durch die Zerkleinerung mit dem Fleischwolf verschob sich die Korngrößenverteilung in den Bereich kleiner 4 mm, mit 62 % zwischen 4 und 2 mm und 28 % zwischen 2 und 0,63 mm.

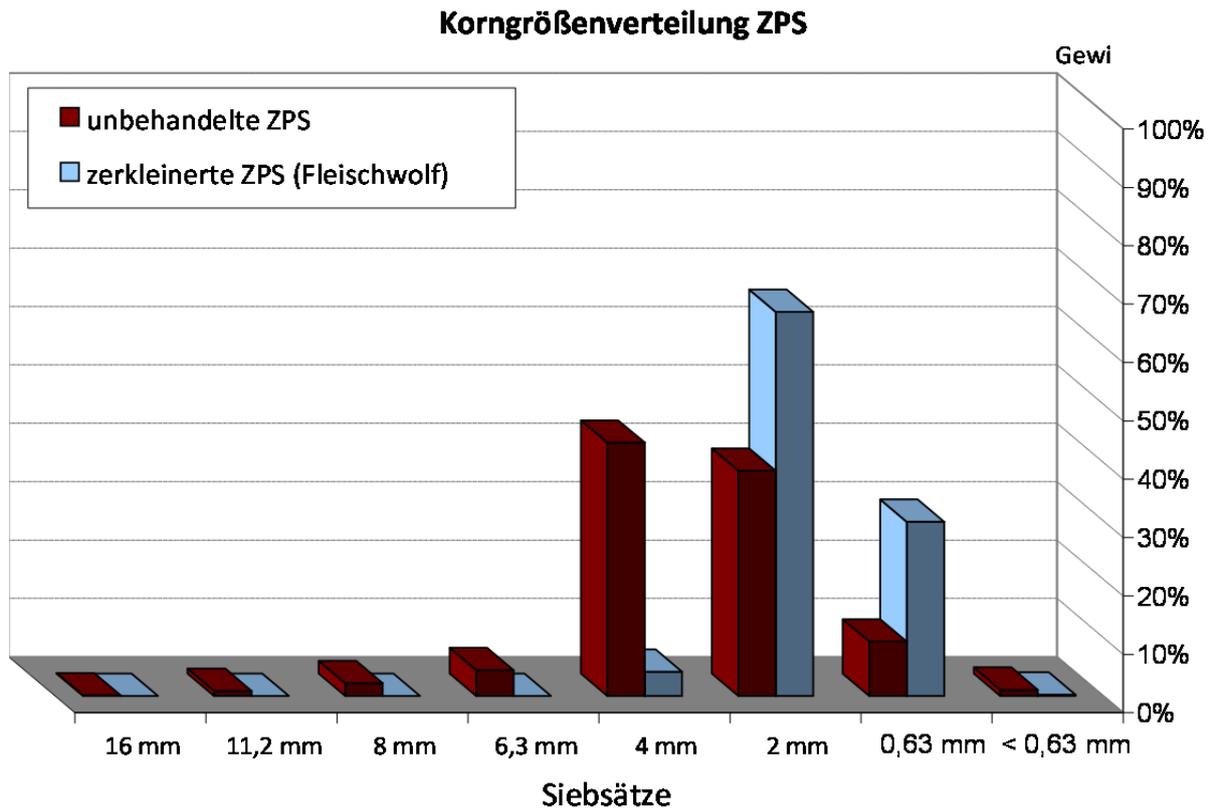


Abbildung 13: Korngrößenverteilung der aufgetauten, unbehandelten bzw. zerkleinerten ZPS

### 5.1.1 weitere Reststoffe

Während der Zuckerproduktion entstehen neben den ZPS (ca 7.000 – 7.500 t/d) auch 250 t/d Krautreste und Zuckerrübenbruchteile. Diese wurden versuchsweise in der Pilotanlage mitbehandelt und mit Beginn der ersten Kampagne großtechnisch co-fermentiert. Krautreste und Zuckerrübenbruchteile erhöhen die Beschickung (t/d) der Biogasanlage um ca. 30 %. Das Mischungsverhältnis in der Pilotanlage bestand aus 65 % frischen ZPS, 15 bis 20 % Rübenblatt und 15 bis 20 % frischen Rübenbruchstücken. Da außerhalb der Kampagne die Nebenprodukte nicht zur Verfügung standen, wurden diese im Pilotversuch bis zum 08.10.2007 durch zerkleinerte Rübenköpfe substituiert. In Tabelle 12 sind die wichtigsten Parameter zur Beschreibung der Rübenköpfe, Krautreste und Zuckerrübenbruchteile dargestellt. Der Phosphorgehalt von Kraut und Rübenbruchstücken liegt um ca. 25 % höher als in den ZPS.

Tabelle 12: Zusammensetzung der Rübenköpfe, Kraut und Bruchteile (Mittelwerte)

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>Rübenköpfe</i>	<i>Kraut und Bruchteile</i>
<i>CSB</i>	mgO <sub>2</sub> /L	235.550	160.000
<i>TKN</i>	mg N/L	2.320	2.000
<i>TKN/CSB</i>	g N/kg CSB	9,8	12,5
<i>Ges P</i>	mg P/L	250	230
<i>Ges P/CSB</i>	g P/kg CSB	1,06	1,43
<i>TS</i>	g TS/L	183	135
<i>oTS</i>	g oTS/L	170	110
<i>oTS</i>	%TS	93	85
<i>CSB/oTS</i>	g CSB/g oTS	1,45	1,3

## 5.2 Pülpe und Schälbrei

Pülpe und Schälbrei fallen als organische Nebenprodukte in der Stärkeproduktion und bei der Erzeugung von Kartoffeldauerprodukten an und werden vorwiegend als Futtermittel verkauft (siehe Kap. 4.2). Beide Substrate versäuern innerhalb weniger Tage und sind in silierter Form lagerfähig. Deren Zusammensetzung ist Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Zusammensetzung von Schälbrei und Pülpe (Quelle: Produktdatenblätter von Agrana Zucker und Stärke AG)

<i>Inhaltsstoffe</i>	<i>Einheiten</i>	<i>Pülpe</i>	<i>Schälbrei</i>
<i>Rohprotein</i>	% TM**	8,30	16,40
<i>Rohfett</i>	% TM	0,60	1,30
<i>Rohfaser</i>	% TM	22,20	7,00
<i>Rohasche</i>	% TM	7,20	8,20
<i>Calcium (CaO)</i>	% .TM	0,16	0,11
<i>Magnesium (MgO)</i>	% TM	0,16	0,20
<i>Kalium (K<sub>2</sub>O)</i>	% TM	2,68	3,04
<i>Zink</i>	mg/kgTM	25,8	15,5
<i>Kupfer</i>	mg/kgTM	12,9	8,9
<i>Nickel</i>	mg/kgTM	0,74	0,8

\*\*TM= Trockenmasse

Die Trockenmasse von Pülpe und Schälbrei besteht hauptsächlich aus Kohlenhydraten (Pülpe 62 %, Schälbrei 67 %). Im Schälbrei ist der Rohproteinanteil mit 16,4 % relativ hoch, hingegen macht der Rohfaseranteil nur 7 % aus. In der Pülpe bestehen 22,2 % der Trockenmasse aus Rohfasern, der Proteinanteil beträgt 8,3 %.

In Tabelle 14 sind die Parameter zur Charakterisierung der verwendeten Substrate in den Labor -und den Pilotversuchen zusammengefasst. Je nachdem welchen Verarbeitungsprozessen die Kartoffeln unterlagen, waren die Konzentrationen in

den Reststoffen bezüglich CSB, N, P und TS sehr unterschiedlich. So war im Schälbrei die CSB-Konzentration um bis zu 16 % geringer, die gesP-Konzentration jedoch um das 2-fache höher als in der Pülpe. Die Phosphorkonzentration war um das Doppelte höher als in der Pülpe, welches sich durch die Verfahrensschritte zur Stärkeherstellung erklären lassen.

Tabelle 14: Zusammensetzung von Schälbrei und Pülpe (Mittelwerte)  
 (Prendl&Parravicini, 2008)

<i>Parameter</i>	<i>Einheiten</i>	<i>Pülpe</i>		<i>Schälbrei</i>	
		<i>Laborversuche</i>	<i>Pilotversuche</i>	<i>Laborversuche</i>	<i>Pilotversuche</i>
		2006	2008	2006	2008
<i>CSB</i>	mg O <sub>2</sub> /L	157.500	207.000	170.600	174.000
<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>	mg O <sub>2</sub> /L	47.500	n.b.***	79.300	n.b.***
<i>TKN</i>	mg N/L	2.000	2.400	2.900	3.020
<i>TKN/CSB</i>	g N/kg CSB	12,7	11,6	17	17,4
<i>Ges. P</i>	mg P/L	200	230	460	350
<i>gesP/CSB</i>	g P/kg CSB	1,3	1,1	2,7	2,0
<i>TS</i>	g/L	130	157 / 164**	110	123 / 123**
<i>oTS</i>	%TS	94	94/93**	91	91 / 89**
<i>CSB<sub>p</sub>/oTS</i>	-	1,04	1,40	1,15	1,55
<i>CSB/TOC</i>	-	3		2,9	

Messwerte als Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum; \*-p= partikulärer CSB, \*\*Messwerte Agrana Zucker GmbH Kaposvar, \*\*\*nicht bestimmt

Das CSB/TOC-Verhältnis mit ca 3 ist typisch für kohlenhydratreiche Substrate. Wie bereits erwähnt, benötigen die Bakterien für ihr Wachstum ausgewogene Nährstoffverhältnisse im Substrat. Sowohl Pülpe als auch Schälbrei zeigen ein für die anaeroben Mikroorganismen günstiges Verhältnis an CSB:N:P von jeweils 1000:11,6-12,7:1,1-1,3 bzw. 1000:17-17,4:2,0-2,7. Die Zugabe von Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor war nicht notwendig. Es wurde auch anfangs angenommen, dass die Versorgung mit Spurenelementen sichergestellt sei.

Tabelle 15 zeigt das Säurespektrum beider Substrate.

Tabelle 15: Säurespektrum von Pülpe und Schälbrei (siliert) (% von Gesamtsäuren in mg CSB/L) (Analytik IWAG, TU-Wien)

	<i>Milchsäure</i>	<i>Essigsäure</i>	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>%v.CSB<sub>gelöst</sub></i>
	%	%	%	%	
<i>Pülpe</i>	65	16	5	3	22
<i>Schälbrei</i>	55	27	8	0,3	32

### 5.3 Zuckerrüben (ZR)

Ergänzend wurde die Abbaubarkeit von Zuckerrüben und die dabei entstehende Biogasquantität- und qualität in der Pilotanlage untersucht. Als Impfschlamm diente der in den Reaktoren befindliche Ablaufschlamm der ZPS, welcher kontinuierlich durch zerkleinerte frische ZR ersetzt wurde. Gegen Ende der Zuckerproduktion (Dezember 2007) wurden ca. 20 t ZR auf dem Vorplatz der Pilotanlage eingelagert und mit Stroh bedeckt, wovon täglich die Beschickungsmenge entnommen, gewaschen und zerkleinert wurde. Da die Qualität der ZR durch die Lagerung immer mehr abnahm (Schimmelbefall, unkontrollierte Versäuerung), wurden Ende Jänner ca. 20 t der noch am Feld befindlichen ZR händisch geerntet, gewaschen und in zwei Tiefkühlcontainern aufbewahrt, wovon in weiterer Folge der Tagesbedarf entnommen, für einige Stunden frostfrei gelagert, in angetautem Zustand geschnitten und innerhalb von 24 h der Pilotanlage zugeführt wurde. In Tabelle 16 sind die Konzentrationen der wesentlichen Parameter zur Charakterisierung der ZR (frisch, gelagert oder aufgetaut) dargestellt.

Der Zuckergehalt lag bei 14 bis 15 %. Das CSB/oTS Verhältnis in den frischen ZR betrug 1,16 bis 1,18 und entsprach dem errechneten Wert für den Abbau von Saccharose mit 1,12. In den aufgetauten ZR betrug der Wert 1,24. Es ist anzunehmen, dass durch die Tiefkühlung bereits Zellstruktur zerstört wurde und der gelöste organische Anteil zunahm.

Tabelle 16: Konzentrationen der wesentlichen Parameter zur Charakterisierung der ZR (Mittelwerte, Analytik IWAG, TU –Wien)

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>frische ZR</i>	<i>gelagerte ZR</i>	<i>aufgetaute ZR</i>
<i>CSB</i>	mgO <sub>2</sub> /L	255.300	238.100	246.800
<i>TKN</i>	mg N/L	1.815	2.065	1.810
<i>TKN/CSB</i>	g N/kg CSB	7,2	8,7	7,3
<i>Ges P</i>	mg P/L	195	215	290
<i>Ges P/CSB</i>	g P/kg CSB	0,76	0,90	1,17
<i>TS</i>	gTS/L	210 / 215	220 / 220	205 / 215
<i>oTS</i>	goTS/L	195 / 200	215 / 215	195 / 210
<i>oTS</i>	%TS	93	98	95
<i>CSB/oTS</i>	g CSB/g oTS	1,16	1,18	1,24
<i>CSB:N:P</i>		1000:7,2:0,8	1000:8,7:0,9	1000:7,3:1,2

## 6. Untersuchungsmethoden

### 6.1 Analytik

In Kap. 2.2 wurde auf die Relevanz der einzelnen chemischen und physikalischen Parameter für den Anaerobprozess bereits eingegangen. Die Analysen erfolgten vorwiegend im institutseigenen Labor nach anerkannten, normierten analytischen Methoden (Tabelle 17).

Tabelle 17: Angewendete analytische Methoden

<i>Parameter</i>	<i>Methode</i>	<i>Anmerkungen</i>
<i>CSB</i>	DIN 38409; DEV H 43-1	Kurzzeitverfahren
<i>TOC</i>	DIN 38409, Teil 3	therm., katalyt. Aufschluss mit anschließender Infrarot-CO <sub>2</sub> Bestimmung
<i>TKN, gesP</i>	DIN 19684 Teil 4; DEV H11	photometrisch
<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	DIN 38406, DEV D5-1	photometrisch
<i>PO<sub>4</sub>-P</i>	DIN 38405, DEV D11-3	photometrisch
<i>Organische Fettsäuren</i>	Aminex HPX-87H Säule, 5 mN H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Laufmittel, UV-Detektor und Messung bei 625 nm	High Performance Liquid Chromatographie
<i>Organische Fettsäuren als Essigsäureäquivalente</i>	Titrationmethode	Titration
<i>TS, oTS</i>	DIN 38409 Teil 1, DEV H1	Glühtemperatur 550°C
<i>pH-Wert</i>	DIN 38404 Teil 15; DEV C5	WTW Einstabmesskette SenTix20
<i>CO<sub>2</sub></i>	GFM 420, Fa. ISS	Infrarotmessung
<i>CH<sub>4</sub></i>	GFM 420, Fa. ISS	Infrarotmessung
<i>H<sub>2</sub>S</i>	Dräger Röhrchen, Dr. Lange Messbereich: 100-2000 ppm für H <sub>2</sub> S-Konzentrationen >250 ppm	Chemische Farbreaktion mit Blei
	Oda Log (0-250 ppm H <sub>2</sub> S)	Amperometrische Messung

In den Pilotversuchen wurde der TS- Gehalt täglich vor Ort gemessen, der oTS- Gehalt wurde an mehreren Tagen pro Woche bestimmt. Die Probenahme erfolgte aus der Umwälzleitung der Versuchsanlage. Zur Überprüfung der Messergebnisse

von Kaposvar wurden einmal pro Woche im Labor der TU-Wien neben den TS-Konzentrationen auch weitere wesentliche Parameter wie CSB, Stickstoff und Phosphor analysiert.

Der pH-Wert wurde täglich direkt in den Laborreaktoren gemessen. In der Pilotanlage wurde dieser im Vorversäuerungs- bzw. Methanreaktor nach der Probeentnahme aus der Umwälzleitung kontinuierlich aufgezeichnet.

Die Analyse der Ablaufproben sowie der Faulgaszusammensetzung der Labor- und Pilotreaktoren wurden ein- bis zweimal wöchentlich durchgeführt.

Alle Proben zur Bestimmung der gelösten Verbindungen wurden sofort zentrifugiert, falten- und membranfiltriert (0,45 µm) und bis zur Messung bei 4°C aufbewahrt.

In der Pilotanlage wurden, zur Steuerung des Prozesses auch die Konzentrationen von CSB, CSB<sub>gelöst</sub>, NH<sub>4</sub>-N, ges.N, PO<sub>4</sub>-P, ges.P mittels Dr. Lange Küvetten tests überprüft.

Neben der Bestimmung der einzelnen organischen Fettsäuren mit dem Gaschromatographen, wurden, um eine rasche, allgemeine Auskunft über die Stabilität des Prozesses zu erlangen, auch die Gesamtsäuren mit der *Titrationmethode* abgeschätzt. Wird Kohlensäure durch Ansäuern der Probe auf pH 2 und anschließendem Rühren (ca. 15 min) entfernt, entspricht der Natriumlaugebedarf zur Neutralisation im Bereich zwischen 4 und 5 hauptsächlich dem Gehalt an organischen Fettsäuren. Damit kann eine Abschätzung der Summe der organischen Säuren (Titrierbare organische Fettsäuren = TOS) erfolgen. Diese wird in der Regel als Essigsäureäquivalente ausgedrückt. Das Essigsäureäquivalent ist ein Summenparameter, bei dem für das unterschiedliche Molgewicht der Fettsäuren einheitlich das Molgewicht der Essigsäure als Grundlage berechnet wird.

$$TOS = \frac{D_{NaOH} \cdot 100}{PV} \cdot 2 \cdot m_{ES}$$

D<sub>NaOH</sub>... Verbrauch an 0,1n NaOH zwischen pH-Wert 4 und 5 (mL)

PV... Probevolumen (Lml)

m<sub>ES</sub>... Molargewicht von Essigsäure (mg/mmol)

Der Faktor 100 ergibt sich aus der Umrechnung von mL auf mmol NaOH und von mmol/mL auf mmol/L. Da für niedermolekulare organische Fettsäuren (wie z.B. Essig-, Propion-, Buttersäure) die Dissoziationskonstante (als pK<sub>S</sub>-Wert) zwischen 4,7 und 4,9 liegt (Svardal, 1991), wird durch die Neutralisierung von

pH-Wert 4 auf 5 nur die Hälfte der Konzentration erfasst. Der Laugenverbrauch muss deshalb mit 2 multipliziert werden.

Bei der Bestimmung von gelöstem CSB,  $\text{NH}_4$  und  $\text{PO}_4$  in den Versuchen mit Pülpe & Schälbrei, wurde eine abgewogene Substratprobe mit destilliertem Wasser verdünnt und für 24 h auf einen Schüttler gestellt, um die gelösten Verbindungen aus den Feststoffen zu extrahieren und danach zu analysieren.

Die Gasmenge jedes Reaktors der Pilotanlage wurde getrennt mit Balgengaszählern gemessen und Tagessummen ermittelt. Neben der Gasmenge wurde parallel dazu die Gastemperatur in den Gaszählern gemessen und aufgezeichnet und auf Normbedingungen umgerechnet. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Gases wurde, als die großtechnische Biogasanlage bereits in Betrieb war, mit dem dort installierten Gasanalysator gemessen.

## 6.2 Bilanzierung eines Anaerobreaktors

Aufgrund der vielfältigen Fehlermöglichkeiten bei Probenahme, Probebehandlung und Analyse stellt die Bilanzierung von Stoffströmen ein hilfreiches Instrument zur Überprüfung der Qualität der Messwerte (Durchfluss und Konzentration) dar. Speziell bei anaeroben biologischen Prozessen können durch die Erfassung aller Input- und Outputpfade (inklusive Faulgas), „geschlossene“ Bilanzen erstellt werden. Für einen bestimmten Bilanzzeitraum und für eine bilanzierbare Stofffracht gilt:

Die Summe aller zufließenden Frachten ( $s_0$ ) minus der Summe aller abfließenden Frachten ( $s_e$ ) ist gleich der Änderung der Stoffmenge ( $s$ ) im System.

$$\sum_1^n s_0 - \sum_1^n s_e = \frac{\Delta s}{\Delta t} \quad \text{Gl. 10}$$

$s_0$  zufließende Stofffracht ( $\text{m} \cdot \text{t}^{-1}$ )

$s_e$  abfließende Stofffracht ( $\text{m} \cdot \text{T}^{-1}$ )

$s$  Masse des Stoffes  $s$  im bilanzierten System ( $\text{m}$ )

Basis der Bilanzierung ist die Auswahl von geeigneten Stoffen, welche analytisch an den Schnittstellen von Zu- und Ablauf sowie Gasabzug leicht erfassbar sind. Ein zweites wichtiges Kriterium ist die Wahl des Bilanzzeitraums. Massenbilanzen sind am einfachsten zu erstellen und mit wenigen Unsicherheiten behaftet, wenn die Änderungen der im System vorhandenen Stoffmenge vernachlässigt werden können (stationäre Prozessbedingungen). Werden die Bilanzen für Zeiträume unter stationären Bedingungen erstellt, so gilt:

$$\frac{\Delta s}{\Delta t} = 0 \Rightarrow \sum_1^n s_0 = \sum_1^n s_e \quad \text{Gl. 11}$$

Die Summe aller zufließenden Frachten ist gleich der Summe aller abfließenden Frachten.

Die Auswahl der zu bilanzierenden Zeiträume erfolgt unter Berücksichtigung von Prozessdiskontinuitäten. Nach Änderungen in der Betriebsführung stellen sich stationäre Prozessbedingungen für die jeweiligen Stoffe erst nach mehreren Verweilzeiten ein, welche hauptsächlich von der Aktivität der Bakterien, vom Aggregatzustand der Stoffe, aber auch von der Art und dem Umfang der Umstellung abhängig sind.

Als bilanzierbare Größen beim anaeroben Abbau eignen sich für die organischen Kohlenstoffverbindungen der CSB, für die Stickstoffverbindungen der TKN bzw. ges.geb.N und für die Phosphorströme der gesP.

### 6.2.1 CSB als Bilanzierungsgröße

Bei stationären Verhältnissen ( $\Delta \text{CSB}_{\text{Reaktor}}=0$ ) muss die CSB-Fracht, die in den Reaktor gelangt, gleich der CSB-Fracht sein, die den Reaktor als Ablaufschlamm inklusive Biomasse sowie als Faulgas, Methan bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  verlässt (Abbildung 14). Ein stationärer, anaerober Prozesszustand wird je nach Reaktorsystem, Einfahrtvorgang, Substrat, Impfmateriale und angestrebter Verweilzeit erst ca. 6 Monaten nach Inbetriebnahme erreicht. Der Reaktor kann dabei als „black box“ betrachtet werden, d.h. Kenntnisse über die Vorgänge im Reaktor sind nicht erforderlich (Kroiss, 1985).

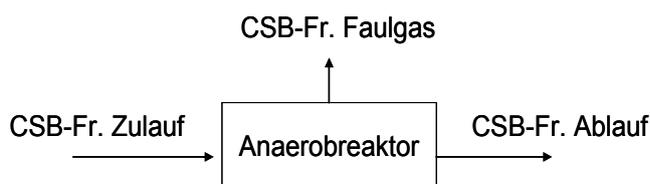


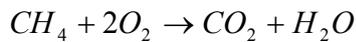
Abbildung 14: CSB-Bilanz eines Anaerobreaktors

Im Allgemeinen kann die CSB-Bilanz für einen voll durchmischten Anaerobreaktor wie folgt beschrieben werden:

$$\text{CSB}_{\text{Zulauf}} = \text{CSB}_{\text{Ablauf}} + \text{CSB}_{(\text{CH}_4+\text{H}_2\text{S}) \text{ Faulgas}} \quad (\text{kg CSB/d})$$

Kohlendioxid spielt bei der CSB-Bilanz keine Rolle, da es nicht weiter oxidiert werden kann ( $\text{CSB}_{\text{CO}_2}=0$ ). Es können sich im Zulauf Stoffe befinden, welche einen CSB bei der Analytik „vortäuschen“, wie zum Beispiel  $\text{H}_2\text{S}$ . Dieses ist gesondert zu messen und vom CSB abzuziehen. Methan ist im Wasser schlecht löslich und der Gehalt im Ablauf kann deswegen bei der Bilanz vernachlässigt werden.

Zur Überprüfung der gemessenen Gasmengen kann über die CSB-Fracht die Bilanz des abgebauten und damit die zu erwartende Methangasmenge berechnet werden:



Aus dem Verhältnis der Molgewichte ergibt sich:

$$\frac{2O_2}{CH_4} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 16}{16} \Rightarrow \frac{4gCSB}{gCH_4}$$

Nach dem Avogadro'schen Gesetz entspricht 1 Mol  $CH_4$  gleich 22,4 NL ( $0^\circ C$ , 1013mbar), daraus folgt:

$$1LCH_4 = \frac{1molCH_4}{22,4NL} = \frac{4 \cdot 16(O_2)}{22,4NL_{CH_4}} = 2,86gCSB$$

oder

$$\frac{22,4NL_{CH_4}}{64gO_2} = \frac{0,35NL_{CH_4}}{gCSB}$$

Damit kann die CSB-Fracht, welche im Methan enthalten ist und gelöst im Zuge der Probenahme, bzw. gasförmig bei der Probebehandlung den Reaktor verlässt, berechnet werden.

Die CSB-Fracht im Ablauf besteht neben dem nicht abbaubaren Substrat und der Biomasse auch aus dem gelösten Anteil an produziertem Methan (und Schwefelwasserstoff). Es ist daher bei der Bilanzierung klarzustellen, in wie weit bei der Probenahme bzw. der Messmethodik der CSB der gelösten Faulgaskomponenten miterfasst wird. Darüber hinaus muss der Anteil an gelöstem  $CH_4$  bei der Ermittlung der zu erwartenden nutzbaren Faulgasmenge berücksichtigt werden. Mit steigender CSB-Zulaufkonzentration und damit steigender methanspezifischer Faulgasproduktion wird die gasförmige Komponente allgemein geringer, da die Löslichkeit vom Partialdruck und nicht von der Substratkonzentration abhängig ist (Svardal, 1991). Im Fall des anaeroben Abbaus von ZPS, Pülpe und Schälbrei wurde in den Versuchen nachgewiesen, dass der Anteil an gelöstem Methan im Ablauf des Anaerobreaktors gering ist ( $< 0,5\%$  des produzierten Methans). Aufgrund der kaum messbaren Schwefelwasserstoffkonzentrationen im Ablauf sowie im Faulgasstrom wurde  $H_2S$  für die Bilanz vernachlässigt.

Der theoretische Wert beträgt  $0,35 NL_{CH_4}/g CSB$ . In der Praxis liegt der über die Massenbilanz errechnete spezifische Methanertrag trotz stationärer Verhältnisse, zwischen  $0,28$  und  $0,32 NL_{CH_4}/g CSB$ , da messtechnisch nicht alle Schwebstoffe und gelösten Gase im Zu- und Ablauf analytisch miterfasst werden können, selbst

wenn sich der Reaktor über einen längeren Zeitraum (mehrere Verweilzeiten) in einem stabilen Zustand befindet.

Die produzierte Biogasmenge pro CSB ( $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t CSB}_{\text{Substrat}}$ ) hängt im Wesentlichen vom Ausgangssubstrat ab. So werden fetthaltige Substrate rascher hydrolysiert und ergeben eine höhere Gasausbeute, als Kohlenhydrate oder Proteine. Um eine ausreichende Adaption der Mikroorganismen und eine stabile Gasproduktion zu erreichen, sollte darauf geachtet werden, dass die Zusammensetzung des Substrats relativ konstant bleibt. Stoßbelastungen können kurzfristig zu einer Übersäuerung des Reaktors führen. Daher sollte die Beschickung mehrmals täglich in geringen Mengen erfolgen, um die Stoßbelastungen so gering zu halten, dass erhöhte Säurekonzentrationen im Reaktor verhindert werden.

### 6.2.2 Stickstoff als Bilanzierungsgröße

Weitere Parameter zur Absicherung der gemessenen Analysewerte sind ges.geb.N und TKN. Ist im Zulauf weder Nitrit noch Nitrat enthalten, kann für die Stickstoffbilanz im Methanreaktor der TKN verwendet werden. In Abbildung 15 sind die Stoffströme der Stickstoffverbindungen dargestellt, welche den Reaktor über den Ablaufschlamm als TKN verlassen.

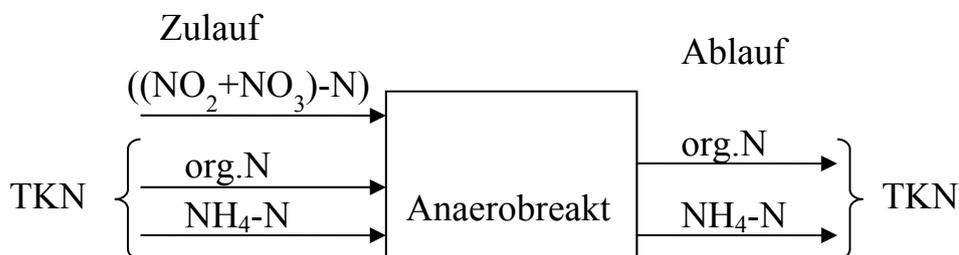


Abbildung 15: Stickstoffbilanz eines Anaerobreaktors

Im Allgemeinen kann die N-Bilanz für einen voll durchmischten Anaerobreaktor wie folgt beschrieben werden:

$$\text{TKN-Fracht}_{\text{Zulauf}} = \text{TKN-Fracht}_{\text{Ablauf}} \quad (\text{kg TKN/d})$$

Da selbst der in die Biomasse eingebaute Stickstoff wieder im Ablauf-TKN zu finden sein muss, entspricht bei richtiger Analyse und Probenahme die TKN-Fracht im Zulauf der TKN-Fracht im Ablauf.

Vom hydrolysierbaren TKN muss noch der für das Bakterienwachstum notwendige Stickstoff abgezogen werden, welcher 0,3 bis 1,5 % vom abgebauten CSB beträgt.

Die Nitrit- bzw. Nitratkonzentrationen in den Versuchen betragen im Ablauf nur ~0,04 % des ges.geb.N und wurden somit in der Bilanzierung vernachlässigt.

### 6.2.3 Phosphor als Bilanzierungsgröße

Phosphor gelangt gelöst (Ortho-Phosphat) oder organisch gebunden in den Anaerobreaktor wo die gebundene Form weiter hydrolysiert und im Schlamm gespeichert wird. Da Phosphor nicht über die Gasphase entweichen kann, ist er ein guter Parameter zur Erstellung geschlossener Bilanzen. Mit dem gesP werden sowohl die gelösten als auch die partikulären Verbindungen erfasst. Die P-Bilanz kann für stationäre Verhältnisse folgendermaßen beschrieben werden:

$$gesP\text{-Fracht}_{Zulauf} = gesP\text{-Fracht}_{Ablauf} \quad (\text{kg gesP/d})$$

## 6.3 Betrieb der Laboranlage

Als Laborreaktoren wurden, wie bereits in Kap. 3.3 beschrieben, Plexiglaszylinder mit einem Schlammvolumen von 3 L verwendet. Die Betriebstemperatur wurde in einem Wasserbad über einen Thermostaten geregelt. Das produzierte Faulgas wurde täglich abgelesen und je nach Verfügbarkeit wurde zur Gaserfassung auch eine Gasuhr eingesetzt, welche nach jeder Umdrehung einen Impuls an einen Gaszähler weitergibt, der die täglich produzierte Faulgasmenge anzeigt.

Die Reaktoren wurden einmal täglich mit Substrat beschickt und die gewünschte Verweilzeit durch Substratzugabe und Schlammabzug erreicht. Da am Wochenende keine Beschickung erfolgte, wurde an den 5 Werktagen die Zulaufmenge entsprechend eingestellt und bei der Auswertung und zur Berechnung der CSB-Raumbelastung berücksichtigt.

### 6.3.1 Betrieb der zweistufigen Laboranlage

Für die Versuche wurden zwei parallel betriebene Linien mit jeweils einem Versäuerungsreaktor LV1 bzw. LV2 (je 1,5 L Schlamm aus der Versäuerungsstufe einer Zitronensäurefabrik) und einem nachgeschalteten Methanreaktor LM1 bzw. LM2 (3 L Schlammvolumen) verwendet. LM1 wurde mit 3 L Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage (22 g TS/L) und LM2 mit 1,5 L kommunalem Faulschlamm und 1,5 L Anaerobschlamm (20 g TS/L) aus dem Faulturm einer Zitronensäurefabrik befüllt. Mit dem Einsatz verschiedener Impfschlämme sollte überprüft werden, ob sich Unterschiede bei der Adaptierung der anaeroben Biozönose sowie bei der erzielbaren Abbauleistung einstellen. In Tabelle 18 sind die wesentlichen Parameter zusammengefasst. Die Verwendung der organischen Schlammbelastung BoTS ist für anaerobe Abbauprozesse mit einem hohen Anteil an organischem, partikulärem Substrat zufolge des unbekanntem Anteils an aktiver

Biomasse im Reaktor nur eingeschränkt aussagekräftig. Die CSB-Raumbelastung (kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) kann deshalb im vorliegenden Fall, als geeigneter Parameter zur Beschreibung von Belastungssteigerungen bzw. zum Einfahren des Prozesses herangezogen werden. Befindet sich der Reaktor in der stationären Phase („steady state“), ist es sinnvoll als Parameter das Schlammalter tS (d) zu wählen, welches im Ausschwemmreaktor der hydraulischen Verweilzeit entspricht.

Die aufgetauten ZPS wiesen stark wasserabweisende Eigenschaften auf und konnten nicht gut hydrolysiert werden. Durch das „Aufquellen“ des Substrats im Versäuerungsreaktor kam es zu mechanischen Problemen mit den Rührereinrichtungen in den Laborreaktoren. Ab dem 106. Versuchstag wurden die ZPS zusätzlich mit Kochwasser behandelt und für 12 h stehen gelassen, um deren hydrophobe Oberflächeneigenschaften zu verringern und sie für den enzymatischen Angriff besser zugänglich zu machen.

Tabelle 18: Betriebsbedingungen in der zweistufigen Versuchsanlage

	<i>Versäuerungsreaktor LV1</i>	<i>Versäuerungsreaktor LV2</i>	<i>Methanreaktor LM1</i>	<i>Metahnreaktor LM2</i>
<i>Versuchstage</i>	1. - 444.	1. - 200.	1. - 78.	1. - 300.
<i>Impfmaterial</i>	Ablauf Versäuerung Zitronensäurefabrik	Ablauf Versäuerung Zitronensäurefabrik	FS aus komm. Kläranlage	FS aus komm. Kläranlage und Zitronensäure- fabrik
<i>Beschickung</i>	1-mal täglich	1-mal täglich	1-mal täglich	1-mal täglich
<i>Schlamm- volumen</i>	1,5 L	1,5 L	3 L	3 L
<i>Substrat</i>	ZPS (verdünnt 6-7%TS)	ZPS (verdünnt 6-7%TS)	Ablauf V1	Ablauf V2
<i>Verweilzeit</i>	4-5d	4-5d	20d	20d
<i>Raum- belastung</i>	14-19 kg CSB/m <sup>3</sup> .d	14-16 kg CSB/m <sup>3</sup> .d	3-3,4 kgCSB/m <sup>3</sup> .d	3-3,2 kgCSB/m <sup>3</sup> .d
<i>pH-Wert</i>	4,2-5,1	4,7-5,2	7,3-7,5	7,2-7,5

FS...Faulschlamm

Um den pH-Wert in der ersten Stufe in einem für den Prozess günstigen Bereich von ca. 5 zu halten (Verringerung der Propionsäureproduktion), musste täglich Natronlauge (NaOH) zugegeben werden. Aufgrund des hohen TS-Gehalts (15 bis 20 %) des Ausgangssubstrats musste der Zulauf mit Leitungswasser auf 6 bis 7 % TS verdünnt werden, um mechanische Probleme mit den Rühreinrichtungen zu verhindern. Die Ammoniumkonzentration wurde entsprechend der Konzentration im Methanreaktor durch Dosierung von Harnstoff auf ca. 300 mg NH<sub>4</sub>-N/L im Reaktor angeglichen. Sank die Ablaufkonzentration von Phosphor auf < 1 mg/L im Ablauf, wurde Phosphat zudosiert, um eine Konzentration von > 10 mg PO<sub>4</sub>-P/L einzuhalten. Unter diesen Bedingungen konnte davon ausgegangen werden, dass eine Hemmung durch Mangel an Nährstoffen auszuschließen ist.

Um den Prozess in den Versäuerungsreaktoren zu optimieren, wurden verschiedene Untersuchungen vorgenommen. In Tabelle 19 sind diese zusammengefasst.

Tabelle 19: Versuchsdurchführungen in der ersten Stufe

<i>Versuchstage</i>	<i>Versäuerungsreaktor LV1</i>	<i>Versäuerungsreaktor LV2</i>
70.-140.		thermophil
133.-302.	Ablaufschlamm aus M1 zur Verdünnung des Substrats	
164.-232.	Keine Laugendosierung	
196.-238.		Verweilzeit 2 d
238.-240.	Biozid-kontaminierte ZPS	

Da in der praktischen Umsetzung die tägliche Laugendosierung zusätzliche Betriebskosten verursachen würde, wurde vom 164. Bis 232. Versuchstag auf deren Zugabe im Reaktor LV1 verzichtet. Dabei sank der pH-Wert auf 4,2. Um die Pufferkapazität im Reaktor zu erhöhen wurde vom 133. bis 302. Versuchstag statt des Wassers Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor zur Verdünnung genommen (Rücklaufverhältnis: 30 %). Dadurch verringerte sich die Verweilzeit von 5 auf 4 Tage.

Um eine mögliche Intensivierung des Abbauprozesses in der Hydrolyse-/Versäuerungsstufe unter *thermophilen* Prozessbedingungen zu untersuchen,

wurde der Reaktor LV2 vom 70. Bis 140. Versuchstag bei 55°C betrieben. Die Erhöhung erfolgte innerhalb eines Tages. Zur Steigerung der Aktivität der Versäuerungs-bakterien wurde Reaktor LV2 fallweise mit Ablaufschlamm aus den Methanreaktoren LM1 bzw. LM2 beimpft. Nachdem sich während dieser Versuchsphase keine stabile thermophile Biozönose bildete, wurde der Reaktor nach 70 Versuchstagen stillgelegt.

### 6.3.2 Betrieb der einstufigen Laboranlage

#### 6.3.2.1 Einstufige Versuchsanlage mit ZPS

Reaktor LM2 wurde nach 79 Versuchstagen im zweistufigen Betrieb, Reaktor LM1 nach 300 Tagen auf die einstufige Verfahrensweise umgestellt. Gleichzeitig wurde ein dritter einstufiger, mesophiler Methanreaktor LM3 (3 L Schlammvolumen) in Betrieb genommen, um zu überprüfen, ob sich Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Budapest als Impfschlamm für die großtechnische Biogasanlage in Kaposvar eignet und mit welcher Geschwindigkeit die Belastung beim Einfahren gesteigert werden kann.

In Tabelle 21 sind die relevanten Informationen über den Betrieb der einstufigen Laborversuchsanlagen zusammengefasst.

Tabelle 20: Betriebsbedingungen in den einstufigen Laborreaktoren.

	<i>Methanreaktor LM1</i>	<i>Methanreaktor LM2</i>	<i>Methanreaktor LM3</i>
<i>Versuchsdauer</i>	133 d	355 d	70 d
<i>Impfschlamm</i>	-	-	FS aus Kläranlage Budapest
<i>Substrat</i>	ZPS unverdünnt	ZPS unverdünnt	ZPS unverdünnt
<i>Beschickung</i>	1-mal täglich	1-mal täglich	1-mal täglich
<i>Verweilzeit</i>	140-25d	105-28d	210-25d
<i>Raumbelastung</i>	1,6-10,4 kgCSB/m <sup>3</sup> .d	1,1-8,7 kgCSB/m <sup>3</sup> .d	1,4-10,3 kgCSB/m <sup>3</sup> .d
<i>pH-Wert</i>	7,2-7,5	7,1-7,4	7,1-7,4
<i>Temperatur</i>	37,1-37,7	37,1-37,7	37,0-37,9
<i>Spurenelemente</i>	Co, Ni	Co, Ni, Se, Mo, Zn, Cu	Co

Bei der Umstellung des Methanreaktors LM2 von zweistufig auf einstufig kam es zu Betriebsproblemen. Der pH-Wert im Reaktor sank auf  $< 5,5$  und konnte nur noch mit Zugabe von  $16,7 \text{ g NaHCO}_3/\text{L}$  ( $85 \text{ g/mol}$ ) stabilisiert werden.

Um eine ausreichende Umstellung der Biozönose vom zweistufigen auf das einstufige Verfahren zu ermöglichen, wurden die Reaktoren mit einer geringen CSB-Raumbelastung angefahren. In Reaktor LM1 wurde die Beschickung langsam von anfänglich  $1,6 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  um auf  $10,4 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ( $t_S = 25 \text{ d}$ ) und in Reaktor LM2 von  $1,1 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  auf  $9,9 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . ( $t_S = 28 \text{ d}$ ) gesteigert. LM3 wurde innerhalb von 7 Wochen von  $1,5$  auf  $10,3 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ( $t_S = 25 \text{ d}$ ) kontinuierlich erhöht. Ab einer Raumbelastung von  $5,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ( $t_S = 40 \text{ d}$ ) kam es in allen Reaktoren zu starker Schaumbildung. Ab  $8 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  konnten alle Reaktoren nur noch mit Zugabe eines handelsüblichen Entschäumers (Sugar UH) betrieben werden.

Nach ca. einem dreiviertel Jahr Gesamtversuchsdauer konnte die Belastung nicht mehr weiter gesteigert werden, ohne Prozessinstabilitäten zu verursachen. Es wurde vermutet, dass die im Impfschlamm gespeicherten Spurenelemente zu diesem Zeitpunkt bereits von den Mikroorganismen aufgebraucht waren. Deshalb wurde versuchsweise täglich in LM2 Co, Ni, Se, Mo, Zn und Cu, in LM1 Co und Ni und in LM3 schon mit Versuchsbeginn Co dosiert. Welche Spurenelemente für den Prozess essentiell sind, wurde in parallel verlaufenden Batchversuchen näher untersucht (Ergebnisse siehe Kap. 8.3).

Tabelle 21: Betriebsbedingungen in den einstufigen Laborreaktoren.

	<i>Methanreaktor LM1</i>	<i>Methanreaktor LM2</i>	<i>Methanreaktor LM3</i>
<i>Betriebszeitraum</i>	20.02.-12.07.07	12.07.06-12.07.07	02.04.-12.07.07
<i>Impfschlamm</i>	-	-	FS aus Kläranlage Budapest
<i>Substrat</i>	ZPS unverdünnt	ZPS unverdünnt	ZPS unverdünnt
<i>Beschickung</i>	1-mal täglich	1-mal täglich	1-mal täglich
<i>Verweilzeit</i>	140-25d	105-28d	210-25d
<i>Raumbelastung</i>	$1,6-10,4 \text{ kgCSB}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	$1,1-8,7 \text{ kgCSB}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$	$1,4-10,3 \text{ kgCSB}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$
<i>pH-Wert</i>	7,2-7,5	7,1-7,4	7,1-7,4
<i>Temperatur</i>	37,1-37,7	37,1-37,7	37,0-37,9

### 6.3.2.2 Einstufige Versuchsanlage mit Pülpe und Schälbrei

Aufgrund des hohen TS-Gehalts des Substrats Pülpe und Schälbrei ergaben sich keine wesentlichen Vorteile bei der Anwendung einer vorgeschalteten räumlich getrennten Versäuerungsstufe. Es wurde von Beginn an das einstufige, mesophile Verfahren gewählt. Die Laboranlage entsprach dem Versuchsaufbau wie in Kap. 3.3 beschrieben.

In Tabelle 22 sind die relevanten Informationen für den Betrieb der Laborreaktoren zusammengefasst.

Tabelle 22: Betriebsbedingungen der Laborreaktoren Pülpe & Schälbrei

	<i>Reaktor P</i>	<i>Reaktor SB</i>	<i>Reaktor P&amp;SB</i>
<i>Impfmateriale</i>	FS aus kartoffelverarbeitendem Betrieb	FS aus kartoffelverarbeitendem Betrieb	FS aus Reaktor P
<i>Versuchsdauer</i>	240 d	94 d	79 d
<i>Beschickung</i>	1-mal täglich	1-mal täglich	1-mal täglich
<i>Substrat</i>	silierte Pülpe	silierter Schälbrei	90% silierte Pülpe + 10% Schälbrei
<i>Verweilzeit</i>	52-22 d	52-35 d	25-22 d
<i>Raumbelastung</i>	3-7,6 kgCSB/m <sup>3</sup> .d	3,4-4,6 kgCSB/m <sup>3</sup> .d	5,7-7,6 kgCSB/m <sup>3</sup> .d
<i>pH-Wert</i>	7,4	7,6	7,4
<i>Spurenelemente</i>	Co, Ni		Co, Ni

Die Versuchsanlage bestand aus zwei Reaktoren (Schlammvolumen je 3 L) und wurde einmal täglich jeweils mit Pülpe bzw. Schälbrei beschickt. Die gewünschte Verweilzeit wurde durch Schlammabzug und Substratzugabe eingestellt. Der Faulgasanfall wurde täglich abgelesen. Als Impfmateriale wurde Schlamm aus dem Faulturn der anaeroben Abwasserreinigungsanlage des kartoffelverarbeitenden Betriebs eingesetzt (je 3 L, 13 g TS/L).

Der *Reaktor P* mit dem Substrat Pülpe (unverdünnt) wurde bei einer CSB-Raumbelastung von ca. 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) angefahren ( $t_s = 52$  d) und schrittweise, innerhalb von 13 Wochen bis auf 6,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht ( $t_s = 26$  d). Der

*Reaktor SB* mit dem Substrat Schälbrei (unverdünnt) wurde ebenfalls mit 3,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) gestartet und konnte nur bis 4,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) ( $t_s = 35$  d) gesteigert werden. Die Biozönose reagierte wesentlich sensibler auf Belastungssteigerungen als im Reaktor P. Die Prozessinstabilitäten wurden noch von massiver Schaumbildung begleitet. Nach 94 Versuchstagen war es nicht mehr möglich den Reaktor ohne Zugabe eines Entschäumers zu betreiben. Durch Dosierung des Schaumöls „Glanapon DS44“, dessen hemmende Wirkung in Batchversuchen nachgewiesen werden konnte (siehe Kap. 8.3), kam es zum Kippen des Faulprozesses und der Reaktor wurde daher stillgelegt.

Die anfallenden organischen Reststoffe im kartoffelverarbeitenden Betrieb bestehen zu 90 % aus Pülpe und zu 10 % aus Schälbrei. Um die Abbaubarkeit dieser Mischung zu untersuchen, wurde ein dritter Reaktor mit 1,5 L Ablaufschlamm aus dem Reaktor P befüllt und mit der oben erwähnten Mischung täglich beschickt.

Wie schon bei den Versuchen mit ZPS wurde auch hier nach bereits ca. 4 Monaten ein Spurenelementmangel festgestellt und mit der täglichen Dosierung von Co und Ni in beiden Reaktoren (P und P&SB) begonnen. Ab einer Raumbelastung von 5,8 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) ( $t_s = 30$  d) kam es in beiden Reaktoren zur Schaumbildung und nach Bedarfsfall wurde der Entschäumer „Sugar UH“ eingesetzt. Die Schaumentwicklung wurde vermutlich durch Zwischenprodukte, welche beim Pektinabbau entstanden, verursacht.

#### **6.4 Aktivitätstests (Batchversuche)**

Die Messung der maximalen Umsatzrate (Aktivität) von anaeroben Schlämmen anhand deren Gasproduktion kann gezielt eingesetzt werden, um Informationen über die Hemmwirkung ausgewählter Substanzen zu erhalten (Angelidaki *et al.*, 2006). Darüber hinaus kann aus Aktivitätstests das Vorliegen einer Wachstumslimitierung durch das Fehlen von, für die Anaerobbakterien, lebensnotwendigen Spurenelementen nachgewiesen werden.

Mit den Aktivitätstests im Batchversuch sollte untersucht werden, ob beim anaeroben Abbau von ZPS das Wachstum der Methanbakterien durch den Mangel an einem bzw. mehreren Spurenelementen limitiert war. Zu diesem Zweck wurde die Wirkung von Kobalt, Nickel, Molybdän, Selen, Kupfer, Zink, Eisen, Mangan, Arsen und Wolfram mit Schlamm aus der Pilotanlage Kaposvar getestet. Um eine gesicherte Versorgung zu garantieren, wurden die Spurenelemente dem Faulschlamm im Überschuss zugegeben (3.000 mg/kg zugegebene CSB<sub>Essigsäure</sub>). Laut Erfahrungen aus der Praxis soll der

Bedarf an Spurenelementen in Anaerobreaktoren bei ca. 10 mg/kg CSB<sub>abgebaut</sub> liegen (mündliche Auskunft Svoldal, 2007).

In Tabelle 23 sind die durchgeführten Aktivitätstests zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 23: Beschreibung der im Labor durchgeführten Aktivitäts- und Hemmtests

<i>Versuchsdauer</i>	<i>Biozide</i>	<i>Entschäumer</i>	<i>Spurenelemente</i>
4 d		komunaler FS Glanapon DS44, Glanapon 05-5 und Sugar UH, je 0,2 bis 1 mL/L	
11 d	kommunaler FS, Nalco, Coburon und Perestop-PDM, je 0,01 bis 0,1 mL/L		
5 d			FS Pilotanlage Kaposvar (ohne Co-Dosierung), (ohne Co-Dosierung), je 3mg/L Co, NI, Mo, Se, Cu, Zn
7 d			Co, Ni je 3 mg/L
13 d		Faulschlamm Pilotanlage Kaposvar(13.03.07) Glanapon DS44 und SugarUH, je 1 mL/L	
11 d			FS Pilotanlage Kaposvar (9mgCo/kgZPS), je 3mg/L Co, Ni, Mo, De, Cu, Zn, Ar, W
8 d			FS Pilotanlage Kaposvar (14mgCo/kgZPS), je 3mg/L Co, Ni, Mo, Se, Cu, Zn

Um zu untersuchen welche handelsüblichen Entschäumer hemmend auf Methanbakterien wirken, wurde Faulschlamm von einer kommunalen Kläranlage mit unterschiedlichen Schaumölen (Glanapon DS44, Glanapon 05-5 und Sugar UH) versetzt, da zu diesem Zeitpunkt kein „ungehemmter“ Ablaufschlamm aus der Pilotanlage Kaposvar zur Verfügung stand (Kippen des Prozesses in der Pilotanlagen).

Die Reaktoren der Labor- und Pilotanlage wurden nach 2 Monaten Versuchsdauer versehentlich mit Biozid-kontaminierten ZPS beschickt. Biozide werden in der Zuckerproduktion zur Desinfektion eingesetzt. Im Extraktionsturm kommt es aufgrund der hohen Temperaturen ( $\sim 70^{\circ}\text{C}$ ) rasch zu Schimmelbildungen auf den Zuckerrüben. Um den mikrobiellen Angriff zu verhindern, werden sie mit Bioziden behandelt. Die Chemikalien adsorbieren auch an der Oberfläche der Rübenschnitzel und gelangen so in den Anaerobprozess. Dort können sie dann hemmend auf die Methanbakterien wirken. Die Dosierung erfolgt stoßweise, damit sich die Mikroorganismen nicht an die Wirkstoffe adaptieren. Gefährlich für den Anaerobprozess sind deshalb „Stoßchargen“ mit Spitzenkonzentrationen, welche während der Produktion kurzfristig auftreten können. In den Versuchen kam es durch die kontaminierten ZPS zum plötzlichen Anstieg der organischen Säuren, zur Schaumbildung und Hemmung. Die Reaktoren der Pilotanlage musste daraufhin entleert werden. Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde die Hemmwirkung von drei handelsüblichen Bioziden (Nalco, Coburon und Perestop-PDM) mit Ablaufschlamm aus einer kommunalen Kläranlage überprüft.

Um die Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien, welche die empfindlichsten Organismen in der anaeroben Biozönose darstellen, unter Zugabe von bestimmten Spurenelementen, Entschäumern oder Bioziden untersuchen zu können, wurde Ablaufschlamm in luftdichte Plexiglasbehälter gefüllt (ca. 1 Liter Füllvolumen), 10 mg Essigsäure (1 g/L) zugegeben und mit den zu testenden Hemmsubstanzen bzw. Spurenelementen in verschiedenen Konzentrationen versetzt. Die Essigdosierung wurde zuvor über den CSB-Abbau pro Tag geschätzt. Die Zugabe der Substanzen erfolgte einmal täglich.

Um die Messung der Schlammaktivität durch die anderen Prozessbedingungen so wenig wie möglich zu beeinflussen, wurden die Temperatur und der pH-Wert jeweils bei  $36,5^{\circ}\text{C} \pm 0,5$  und  $7,2 \pm 0,1$  konstant gehalten. Alle Laborbehälter wurden mit einem Magnetstab kontinuierlich gerührt. Zu Beginn der Tests wurde in den ersten 24 Stunden ein Referenzversuch unter Zugabe von Essigsäure durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien in allen Laborbehältern gleich war.

Wird nach der Essigsäuredosierung das anfallende Faulgas in regelmäßigen Zeitabständen in Messzylindern abgelesen und als Funktion der Versuchszeit in einem Diagramm aufgetragen, ergibt sich bei Substratüberschuss eine gerade Linie (Kinetik der 1. Ordnung), deren Neigung die Substratumsatzrate der essigsäureabbauenden Methanbakterien beschreibt (Abbildung 16). Wenn das dosierte Substrat verbraucht ist, verringert sich die Gasproduktion bis zur endogenen Atmung und der Versuch kann gestoppt werden. Wird die Bakterienaktivität von einer hemmenden Substanz bzw. von einer Nährstofflimitierung beeinträchtigt, verringert sich die Faulgasproduktionsrate und somit auch die Neigung der Gerade. (Parravicini *et.al*, 2008)

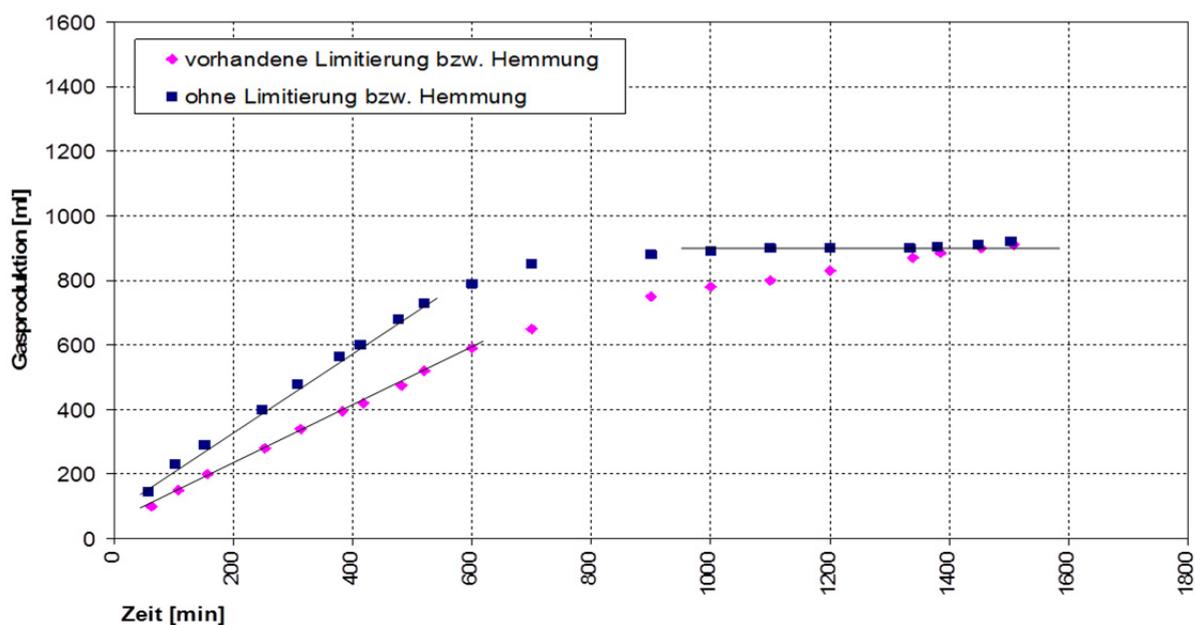


Abbildung 16: Ergebnisbeispiel eines Aktivitätstests im Batchversuch mit Ablaufschlamm beim Vorliegen einer Wachstumslimitierung bzw. Hemmwirkung im Vergleich zum Referenzschlamm

## 6.5 Versuche zur Nachbehandlung des Ablaufschlammes aus den Methanreaktoren

Allein die spezifische Methanausbeute aus organischen Reststoffen entscheidet nicht über die wirtschaftliche Effizienz einer Biogasanlage. Eine wesentliche Fragestellung ist auch die Nachbehandlung bzw. Entsorgung des anfallenden Ablaufschlammes und dessen Nutzung. In landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird im Allgemeinen der Schlamm in einem Nachfermenter gespeichert und zu gegebener Jahreszeit (15.2. bis 15.11.) und bei Vorhandensein ausreichender Flächen landwirtschaftlich genutzt. Eine weitere Möglichkeit, die vor allem auf Abwasserreinigungsanlagen angewandt wird, ist die Entwässerung des Restschlammes, wobei der Überstand dann einer aeroben Nachbehandlung

zugeführt wird und der eingedickte Schlamm kompostiert wird. Bei großen Anlagen wird dieser auch verbrannt.

In Versuchen wurde die quantitative und qualitative Charakterisierung des flüssigen, festen und gasförmigen Ablaufschlammes aus dem anaeroben Abbau von ZPS, ZR, P und SB untersucht. Insbesondere waren Auskünfte über die biologische Restaktivität (Nachfermentation), die Entwässerungseigenschaften sowie über die Zusammensetzung der gelösten Phase (Filtrat) für deren weitere Behandlung und Verwertung von großer Bedeutung. Folgende Fragestellungen wurden mit den Versuchen zur Nachbehandlung geklärt:

- Ermittlung der erreichbaren Trockensubstanzkonzentrationen mittels maschineller Entwässerung
- Hilfsstoffe und Aufwandmengen zur Verbesserung der Entwässerbarkeit
- Qualität des entwässerten Schlammes hinsichtlich einer landwirtschaftlichen Verwertung (Düngewert, Schadstoffe)
- Reinigung des Filtratwassers in einer aeroben Abwasserreinigungsanlage und Einleitung in ein Fließgewässer

### **6.5.1 Restaktivität des Ablaufschlammes von anaerob abgebauten ZPS und P&S**

Der Ablaufschlamm aus den Methanreaktoren besteht im Wesentlichen aus anaeroben Mikroorganismen und nicht abgebauten Bestandteilen der ZPS, P&S. Im Rahmen der Laborversuche wurde untersucht, in wie weit diese Restfeststoffe noch mikrobiologisch abbaubar sind und wie viel Methanpotential durch eine Nachfermentation noch zu erwarten ist. Der weitere Abbau erfolgte unter anaeroben Bedingungen, wobei die Schlammablaufproben der ZPS aus der Pilotanlage entnommen wurden, als der Prozess stationär verlief. Der Schlamm wurde in einen luftdichten Laborreaktor (3 L) gefüllt und der Versuch bei konstanter Temperatur von 37°C durchgeführt. Die wichtigsten Parameter wie CSB, oTS, N und P wurden zu Versuchsbeginn und -ende gemessen und aus der Differenz der Abbau berechnet.

Für den Versuch mit Ablaufschlamm von P und P&PS wurden 200 mL Ablaufschlamm in luftdichte Plexiglasgefäße gefüllt und bei Raumtemperatur (23°C) weiter fermentiert. Alle Reaktoren wurden ohne Zugabe von Substrat in einem Batchversuch für 35 bis 36 d anaerob stabilisiert. Die Gasmenge wurde mit Messzylindern oder einer Gaszähluhr erfasst und täglich abgelesen. Die regelmäßig gezogenen Proben wurden auf CSB, N, P, TS und oTS sowie auf

gelöste Stoffe bestimmt. Aus der Differenz konnte der Abbau rechnerisch ermittelt und grafisch dargestellt werden.

### 6.5.2 Zentrifugentests

Um die Ablaufschlämme aus den Versuchsanlagen und der großtechnischen Anlage bezüglich ihrer Entwässerbarkeit bzw. Trennbarkeit in eine flüssige und eine feste Phase zu untersuchen, wurden Zentrifugentests mit und ohne Konditionierungsmittel durchgeführt.

Die von v. d. Emde & Sadzik (1982) entwickelte Methode mit einer Laborzentrifuge hat sich zu diesem Zweck gut bewährt. Dabei werden Faulschlammproben in jeweils 4 kalibrierte Messgläser (50 mL) gefüllt und bei unterschiedlichen Drehzahlen 400/1000/1800/2400/2800/3200/3600/4000 U/min ( $z$  von 1,35 bis 3,35) in der angegebenen Reihenfolge für jeweils 2,5 min zentrifugiert.

Um die Untersuchungsergebnisse mit Messungen anderer Zentrifugen vergleichen zu können, wird bei den Auswertungen das Beschleunigungsverhältnis ( $z$ ) verwendet. Das Beschleunigungsverhältnis ( $z$ ) ist eine dimensionslose Zahl, die das Verhältnis der Zentrifugalbeschleunigung ( $b$ ) zur Erdbeschleunigung ( $g$ ) angibt. Das Beschleunigungsverhältnis steigt mit dem Quadrat der Drehzahl ( $n$ ) und ist direkt proportional dem Radius der Zentrifuge ( $r$ ):

$$z = \frac{b}{g} = \frac{\left(2\pi \times \frac{n}{60}\right)^2 \times r}{g}$$

$n$  Drehzahl ( $\text{min}^{-1}$ )

$g$  Erdbeschleunigung ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ )

$r$  Radius der Zentrifuge (m)

Das Schlammvolumen ( $SV_z$ ) in den Messgläsern der Zentrifuge wird, nach konstanter Schleuderzeit ( $t = 2,5 \text{ min.}$ ), bei steigendem Beschleunigungsverhältnis sofort abgelesen. Nach dem letzten Durchgang wird der Überstand abgossen, der eingedickte Schlamm in einen Faltenfilter gespült, getrocknet und gewogen ( $TS_{50}$ ). Die Trockensubstanz des eingedickten Schlammes ( $TS_{EZ}$ ) nach der jeweiligen Drehzahl ergibt sich aus:

$$TS_{EZ} = \frac{TS_{50}}{SV_Z} \times 1000$$

$TS_{EZ}$  Trockensubstanz des eingedickten Schlammes (g/L)

$TS_{50}$  Trockensubstanz im Zentrifugenröhrchen nach Zentrifugentest (g/L)

$SV_Z$  Schlammvolumen im Zentrifugenröhrchen (mL)

Die Schlammproben wurden nach Erreichen stabiler Prozessbedingungen sowohl aus der großtechnischen Anlage (Substrat ZPS), als auch aus der Pilotanlage (Substrat P&SB, ZR) entnommen. Versuche mit Ablaufschlamm aus der großtechnischen Biogasanlage wurden im ersten Betriebsjahr bei 45 % der Bemessungslast durchgeführt. Tests mit den ZR aus der Pilotanlage fanden bei einem  $t_s = 22$  d (11 kg CSB/m<sup>3</sup>.d) statt, jene mit P&SB bei  $t_s = 20$  d (10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)). Die Proben wurden im institutseigenen Labor mit Hilfe einer Laborzentrifuge mit Ausschwenkrotor (Typ Megafuge 1.0, Heraeus Instruments) ermittelt (Abbildung 17).

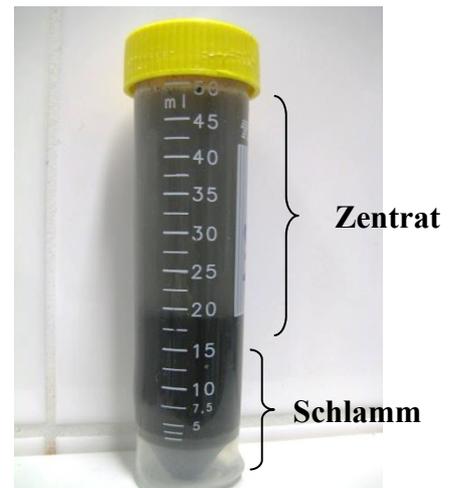


Abbildung 17: a) Laborzentrifuge mit Ausschwenkrotor b) Messglas mit Schlammprobe

Weiters wurde untersucht, ob die Zugabe von Konditionierungsmittel die Entwässerbarkeit des Schlammes verändert. In Tabelle 24 sind die eingesetzten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 24: eingesetzte Konditionierungsmittel zur Überprüfung der Entwässerbarkeit

	<i>ZPS</i>	<i>ZR</i>	<i>P&amp;S</i>
<b><i>Konditionierungsmittel</i></b>			
<i>Eisenchlorid FeCl<sub>3</sub></i>	x	x	x
<i>Polyaluminiumhydroxidchlorid „PAX18“</i>	x	x	x
<i>Kalziumhydroxid Ca(OH)<sub>2</sub> - allein bzw. in Kombination mit FeCl<sub>3</sub></i>		x	x
<i>Carbokalk CaCO<sub>3</sub> – allein bzw. in Kombination mit Ca(OH)<sub>2</sub></i>			x
<b><i>Kationische Polyelektrolyte</i></b>			
<i>VTA LC899</i>	x	x	x
<i>Reiflock M322</i>		x	x
<i>ACAT Flockstar 215L, 216L, 202L, 251L</i>			x
<i>E89LH</i>		x	
<b><i>Anionische Polyelektrolyte</i></b>			
<i>ZAFES Defloc 26CG</i>		x	x
<i>ZFT1220</i>		x	x
<i>2540TR</i>		x	

Fein suspendierte Teilchen oder Kolloide sind in einem wässrigen Medium meist negativ geladen, stoßen sich auf Grund der gleichen elektrostatischen Ladung gegenseitig ab und bilden mit den Wassermolekülen eine stabile Matrix (Frey & Schrammel, 2000). Deshalb wird bei der Eindickung bzw. Entwässerung die Trennung der Teilchen vom Wasser erschwert. Mit der Zufuhr einer entsprechenden Menge positiver Ionen (z.B. Fe<sup>3+</sup> bzw. kationischer Polyelektrolyte) erfolgt eine Entladung an den Oberflächen, gefolgt vom Zusammenlagern der Teilchen in größere Einheiten (Koagulation). Die gebildeten Flocken können schneller sedimentieren und sind besser filtrierbar.

Für die Entwässerungsversuche wurden den jeweils 200 mL Schlammproben unter ständigem Rühren (Magnetrührer) die einzelnen Konditionierungsmittel (in verdünnter Form) in unterschiedlichen Mengen zugegeben. Die Dosierung der aktiven Wirkstoffe wurde auf die Trockensubstanz der Schlammproben bezogen (kg pro Tonne TS). Die Einwirkzeit betrug ca. 30 min. Bei jeder Untersuchungsreihe wurde auch eine Probe vom unbehandelten Ablaufschlamm als Referenzprobe zentrifugiert.

Neben den üblichen chemischen Konditionierungsmittel wurde auch Carbokalk eingesetzt. Er ist ein Nebenprodukt bei der Zuckerherstellung (siehe Kap. 4.1). Um den Rohsaft von so genannten Nichtzuckerstoffen zu befreien, wird  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CO}_2$  eingebracht. Der entstandene Carbonatschlamm setzt sich vorwiegend aus  $\text{CaCO}_3$  (75% der Trockenmasse) und den entfernten organischen Verunreinigungen zusammen. Entwässert bis auf ca. 68 % TS wird er als Bodenverbesserungsmittel und Düngemittel eingesetzt. Die Zugabe von Kalk bzw. Carbokalk zum Ablaufschlamm speziell vor dem Zentrifugieren kann zusätzlich die Entwässerbarkeit verbessern.

Die Beurteilung der Wirkung der eingesetzten Konditionierungsmittel erfolgte nicht nur anhand des erzielbaren Feststoffgehaltes im Schlammkuchen (Eindickung/Entwässerung) sondern auch anhand der Qualität des Zentrats (Trennung Feststoffe/Wasser). Aus dem Überstand aller zentrifugierten Proben (Zentrat) wurde der CSB bestimmt.

In Abbildung 18 ist beispielsweise die Auswertung eines Versuchs mit einem kommunalen Faulschlamm ohne Konditionierungsmittel dargestellt. Wird das Beschleunigungsverhältnis ( $z$ ) im logarithmischen und der Feststoffgehalt des zentrifugierten Schlammes ( $\text{TS}_{\text{EZ}}$ ) im linearen Maßstab aufgetragen, so liegen nahezu alle Messergebnisse auf einer Geraden. Der Anstieg ( $k$ ) der Geraden ist ein Maß für das Eindickverhalten und ab  $z > 2$  für die Entwässerbarkeit des untersuchten Schlammes (beim Zentrifugenbetrieb). Je größer der Anstieg der Geraden, desto besser lässt sich der Schlamm entwässern und somit werden höhere Feststoffgehalte im Schlammkuchen erreicht.

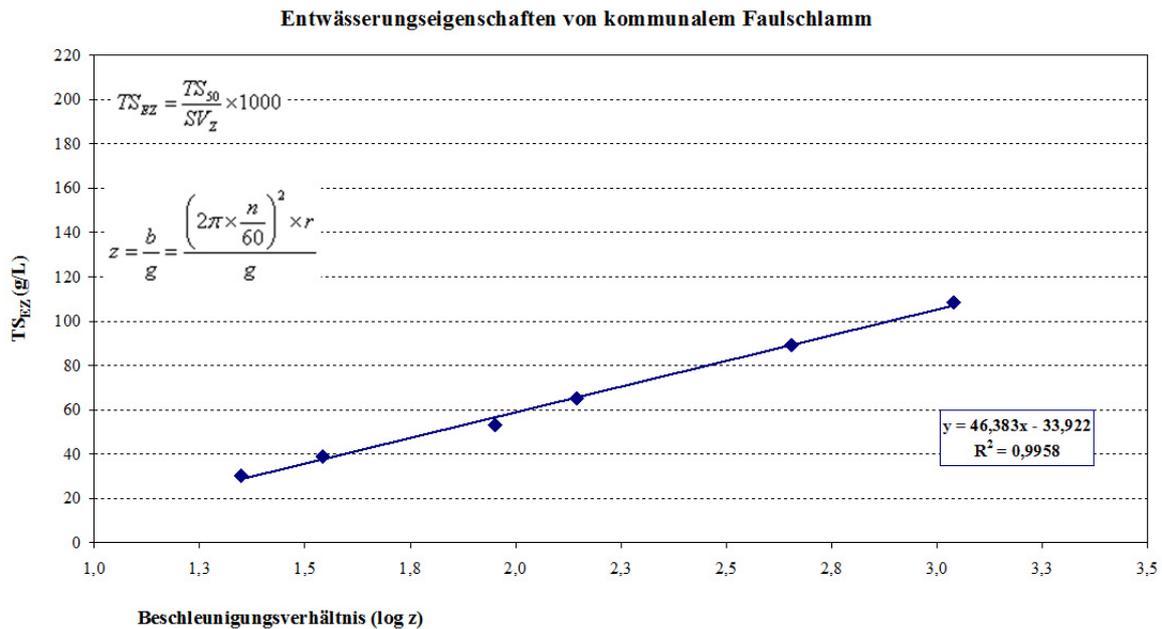


Abbildung 18: Eindickungs- und Entwässerungsverhalten von (nicht konditioniertem) kommunalem Faulschlamm beim Zentrifugentest mit einer Laborzentrifuge: Trockensubstanz ( $TS_{EZ}$ ) im Schlammkuchen in Abhängigkeit vom Beschleunigungsverhältnis ( $\log z$ ).

Die erzielten Ergebnisse im Forschungsprojekt gaben erste qualitative Informationen über die Schlammentwässerungseigenschaften und sollten für ZPS in weiterer Folge im großtechnischen Maßstab noch zusätzlich überprüft werden.

### 6.5.3 Aerobe Nachbehandlung

Die Frage der aeroben Nachbehandlung des Trübwassers aus der Entwässerung (Zentrat) ist vor allem dann relevant, wenn das Zentrat aufgrund der hohen Restkonzentrationen an gelöstem CSB ( $\sim 1.000 \text{ mg CSB}_{\text{gelöst}}/\text{L}$ ) nach der Entwässerung in eine aerobe Abwasserreinigungsanlage eingeleitet werden soll.

Während des anaeroben Abbaus organischer Substanzen können Endprodukte entstehen, die eine hemmende Wirkung auf die Nitrifikanten in einer nachgeschalteten Belebungsanlage haben. Um zu überprüfen ob der Ablaufschlamm von ZPS, ZR und P&S diese Eigenschaften aufweist, wurde dieser in einer aeroben Laborversuchsanlage für mehrere Tage entweder im Batchversuch oder in einem Durchlaufreaktor nach Beimpfung mit aeroben Belebtschlamm belüftet und der Abbaugrad sowie die Nitrifikation messtechnisch erfasst.

### 6.5.3.1 Aerober Versuch - Batchversuch

Als sich der Prozess in stationären Verhältnissen befand, wurden für den Versuch zweimal Schlammablaufproben der anaerob abgebauten ZPS aus der Pilotanlage entnommen. Um den Ablaufschlamm mit Nitrifikanten zu beimpfen, wurde dieser mit Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage im Verhältnis 1:1 gemischt und danach in zylindrische Plexiglastöpfe gefüllt. Die Schlammproben wurden bei ca. 24°C für 35 d kontinuierlich belüftet. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit Druckluft auf über 2 mg/L gehalten. Ab dem Einsetzen der Nitrifikation wurde der pH-Wert durch tägliche Zugabe von NaOH auf über 7 gehalten. Mittels Magnetrührer wurde das Zentrat-Belebtschlamm-Gemisch kontinuierlich durchmischt. Der gemessene Wasserverlust durch Verdunstung wurde täglich mit destilliertem Wasser ausgeglichen.

Der Batchversuch wurde mit Ablaufschlamm (ZPS, Kraut und Rübenbruchteile) aus der großtechnischen Biogasanlage wiederholt.

### 6.5.3.2 Aerober Versuch mit Ablaufschlamm der abgebauten P&S - Durchlaufversuch

Die Aerobversuche mit dem Ablaufschlamm der anaerob abgebauten P&S erfolgten in einem Durchlaufreaktor (Volumen 4 L), welcher in Abbildung 19 dargestellt ist. Um Verstopfungen der Schläuche der Versuchsanlage zu vermeiden, wurde hier das Zentrat des Ablaufschlammes als Zulauf verwendet. Damit die Nitrifikation rascher einsetzt und um eine mögliche Hemmwirkung zu vermeiden, wurden 500 mL Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage mit 500 mL Zentrat des Ablaufschlamm aus der Pilotanlage gemischt. Der Reaktor wurde semi-kontinuierlich über eine Schlauchquetschpumpe beschickt (~1 L/d), sodass sich eine Verweilzeit (=Schlammalter) von 5 Tagen einstellte. Die Prozesstemperatur betrug i.M. 24°C. Das Zentrat-Belebtschlamm-Gemisch wurde mittels Magnetrührer kontinuierlich gemischt. Der TS-Gehalt im Topf lag i.M. bei 5,3 g/L, der pH-Wert bei 8,0.

Die Versuchsanlage wurde intermittierend alle 30 min belüftet. Um die Stickstoffentfernung über die Denitrifikation zu begünstigen, erfolgte die Beschickung mit frischem Zentrat ausschließlich während der Belüftungspausen. Dadurch wurde eine ausreichende Kohlenstoffversorgung der heterotrophen Bakterien gewährleistet. Während der belüfteten Phase wurde die O<sub>2</sub>-Konzentration durch die automatische Steuerung der Belüftungseinrichtung auf über 1,5 mg/L gehalten, um eine Sauerstofflimitierung zu vermeiden.

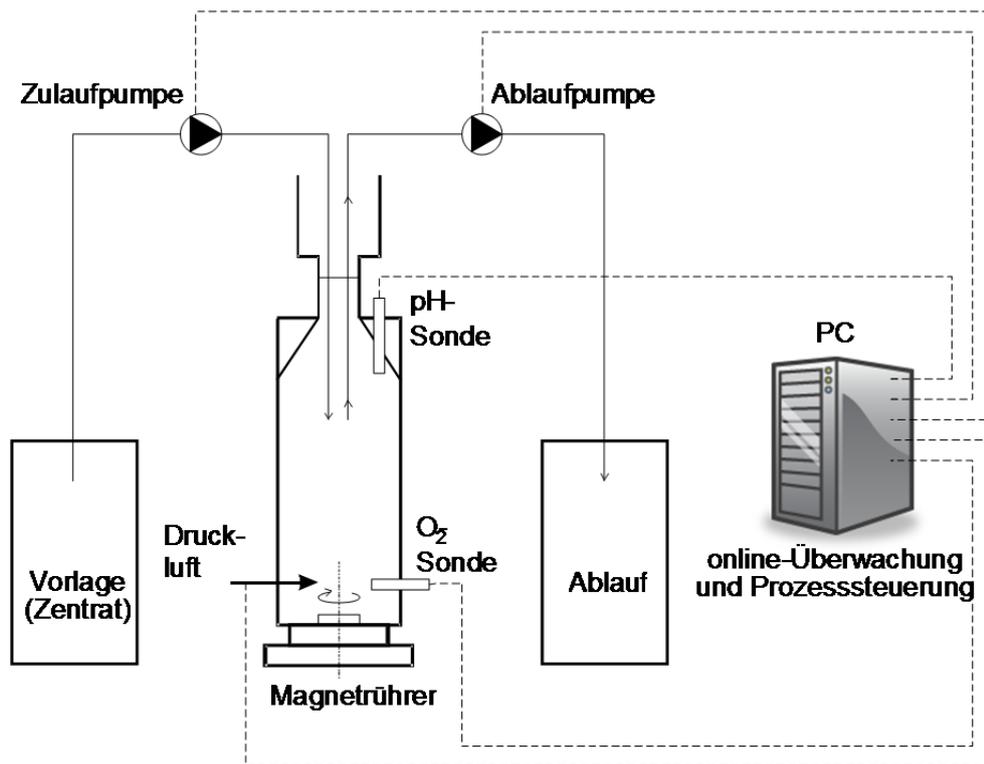


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Laborversuchsanlage zur aeroben Behandlung vom Zentrat P&S (Durchlaufversuch)

Um eine geschlossene CSB-Bilanz erstellen zu können wurde der Anteil des abgebauten CSB, über die Atmungsmessungen erfasst. Die Differenz zwischen zufließender und abfließender CSB-Fracht muss über den Energiestoffwechsel in den Sauerstoffverbrauch OVC eingehen. In nitrifizierenden und denitrifizierenden Systemen muss zusätzlich der Sauerstoffverbrauch der Nitrifikation (OVN) sowie der Denitrifikation (OVD) ermittelt werden.

Die Gesamtatmung (OV) entspricht dem Sauerstoffverbrauch für den Abbau von Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen und beschreibt die Belastung der Anlage. OV wurde im Projekt durch eine Online-Sauerstoffmessung aus der Abnahme der O<sub>2</sub>-Konzentration über die Zeit ermittelt (Abbildung 20).

Der Sauerstoffverbrauch für die Nitrifikation kann über den Laugenverbrauch, welcher durch die pH-Wert-Abnahme je nach Pufferkapazität des Abwassers entsteht, abgeschätzt werden. Bei der Bildung von 1 g NO<sub>3</sub>-N werden 4,57 g O<sub>2</sub> benötigt. Dabei entstehen 0,14 Mol H<sup>+</sup> (1 Mol NH<sub>4</sub>-N bildet 2 Mol H<sup>+</sup>). Es ergibt sich somit bei der Nitrifikation von 14 g NH<sub>4</sub>-N ein Verbrauch an Säurekapazität von 2 Molen. Die denitrifizierte Stickstofffracht wird aus der Gesamtstickstoffentfernung im System abgeleitet. Der aus der Differenz zwischen OV und OVN errechnete OVC kann gemeinsam mit dem gerechneten OVD für die Plausibilitätsprüfung der CSB-Bilanz herangezogen werden.

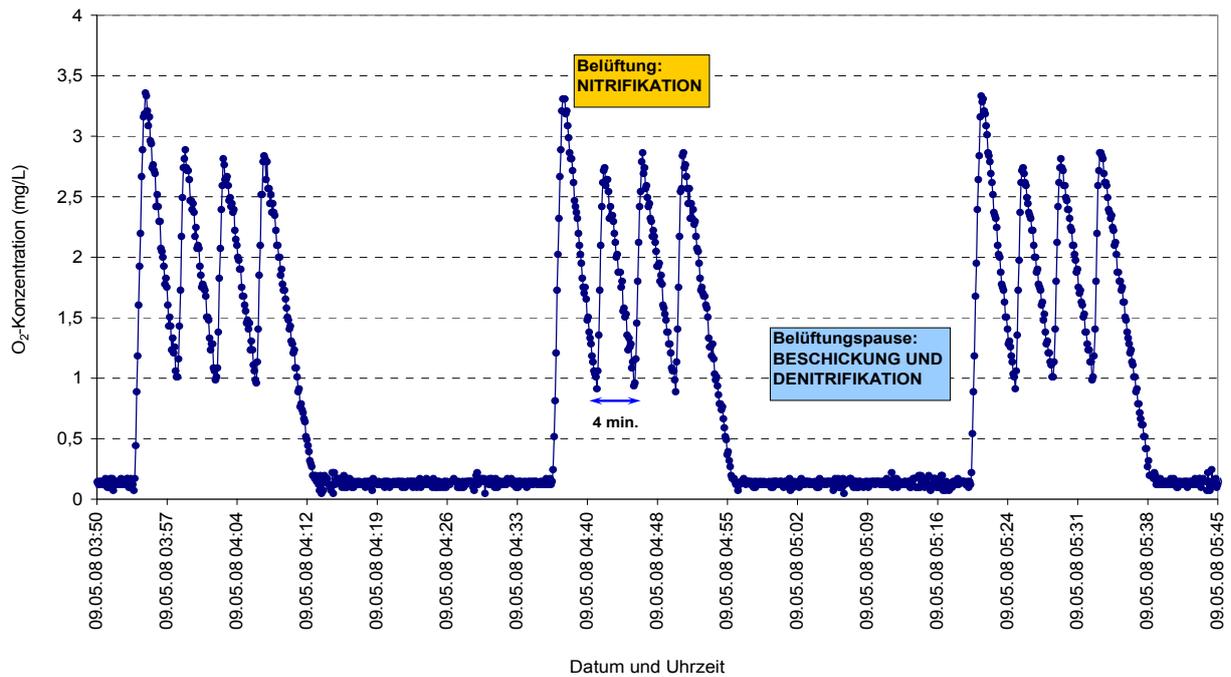


Abbildung 20: Beispiel eines Verlaufs der  $O_2$ -Konzentration in der Versuchsanlage während der belüfteten und der nicht-belüfteten Intervalle

Da nach 23 Versuchstagen noch immer keine Nitrifikation im Durchlaufbehälter einsetzte, wurde ein zusätzlicher Versuch zur weiteren Überprüfung des Hemmpotentials des Zentrats auf die Nitrifikation gestartet. Dazu wurde 1 L nitrifizierender eingedickter Belebtschlamm (5,7 g TS/L) einer kommunalen Kläranlage in einen zylindrischen volldurchmischten Behälter aus Plexiglas gefüllt und bei Raumtemperatur (i.M. 20°C) mit Zentrat beschickt (0,6 L/d), bis sich ein Volumen von ca. 3 L einstellte. Danach erfolgte die Beschickung so, dass die eingebrachte  $NH_4$ -N-Fracht die abgeschätzte Umsatzrate der Nitrifikanten im Impfschlamm nicht überschritt ( $\sim 1,3$  mg  $NH_4$ -N/g TS.h). Der gemessene Wasserverlust durch Wasserverdunstung wurde täglich mit deionisiertem Wasser ausgeglichen. Die Sauerstoffkonzentration im Behälter lag bei über 2 mg/L.

#### 6.5.4 Aerober Versuch mit Ablaufschlamm der abgebauten ZR – Batchversuch und Durchlaufversuch

Die Laboruntersuchungen zur aeroben Behandlung vom Zentrat der ZR aus der Pilotanlage wurden anfangs für drei Wochen im Batchversuch durchgeführt. Der Aufbau und Betrieb erfolgte wie in Kap. 5.12.1 beschrieben. Als Impfschlamm wurden 2 L eingedickter Überschussschlamm (6,7 g TS/L) aus einer kommunalen Kläranlage verwendet und mit 2 L Zentrat gemischt.

Aufgrund des geringen CSB-Abbaus im Batch-Versuch wurde beschlossen, die Untersuchungen in einem Durchlaufreaktor mit kontinuierlicher Beschickung und

adaptierter Biozönose weiter zu führen. Zu diesem Zweck wurden 2 L Zentrat und 2 L Schlamm aus dem Batch-Versuch in den Durchlaufreaktor gefüllt (Abbildung 19) und wie im Versuch mit P&S betrieben. Der TS-Gehalt im Topf lag bei 5,5 g/L, der pH-Wert bei 8,5. Die CSB-Raumbelastung betrug i.M. 1 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) und die Verweilzeit 5 d. Die Prozesstemperatur im Durchlaufreaktor wurde mittels Wasserbad auf durchschnittlich 31°C gehalten. Damit sollte die Temperaturerhöhung simuliert werden, welche aufgrund der hohen Konzentrationen an CSB im Zentrat durch die biogene Erwärmung im großtechnischen Maßstab (in gut isolierten Belebungsbecken) zu erwarten wäre.

Die Gesamtatmung (OV) wurde ebenfalls wie in Kap. 5.12.2 durch eine Online-Sauerstoffmessung aus dem Verlauf der O<sub>2</sub>-Konzentration über die Zeit ermittelt (Abbildung 20).

Aufgrund der hohen Pufferkapazität des Zentrats war eine pH-Wert-Regelung mittels Natronlauge während der Nitrifikationsphase nicht notwendig. Der pH-Wert lag i.M. bei 8,5. Unter diesen Bedingungen war es nicht möglich, den Sauerstoffverbrauch der nitrifizierenden Bakterien (OVN) über den Laugenverbrauch zu überprüfen. OVN konnte ausschließlich aus der Differenz von NH<sub>4</sub>-N - Zulauf- und Abauffracht abgeschätzt werden. Die NH<sub>4</sub>-N-Fracht, die beim Abbau organischer N-hältiger Verbindungen freigesetzt wird, wurde bei der Berechnung von OVN ebenfalls berücksichtigt. Der aus der Differenz zwischen OV und OVN errechnete OVC (Sauerstoffverbrauch für den Kohlenstoffabbau) wurde für die Plausibilitätsprüfung der CSB-Bilanz verwendet.

#### 6.5.4.1 Ozon-Behandlung des Ablaufs aus dem Durchlaufreaktor

Der Ablauf aus dem Durchlaufreaktor wurde ozoniert um einerseits zu untersuchen ob Ozon (O<sub>3</sub>) einen Einfluss auf die vorliegenden schwer abbaubaren organischen Kohlenstoffverbindungen hat und andererseits ob eine Reduzierung der Restkonzentration an gelöstem CSB nach der Aerobstufe möglich wäre. Der Ablauf aus dem aeroben Durchlaufreaktor wurde ozoniert und danach mit dem Zentrat des Faulschlammes aus der Pilotanlage im Verhältnis 1:1 gemischt und wieder in den Durchlaufreaktor zurückgepumpt. Dabei betrug das Rücklaufverhältnis ( $Q_{\text{Rückführung}}/Q_{\text{Zentrat}}$ ) 100 %.

Ozon ist ein bläuliches, riechbares Gas mit einer stark oxidierenden Wirkung. Es besteht aus drei Sauerstoffmolekülen und zerfällt im Wasser unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen. Die Hydroxyl-Radikale können über mehrere Reaktionsstufen langkettige Verbindungen abspalten. Dieses Phänomen wird vermehrt in der Abwasserreinigung zum „Knacken“ schwer abbaubarer organischer Verbindungen eingesetzt.

In Versuchen wurde das Verfahren zur weiteren Behandlung des Ablaufs aus dem aeroben Durchlaufreaktor ab dem 37. Versuchstag angewandt.

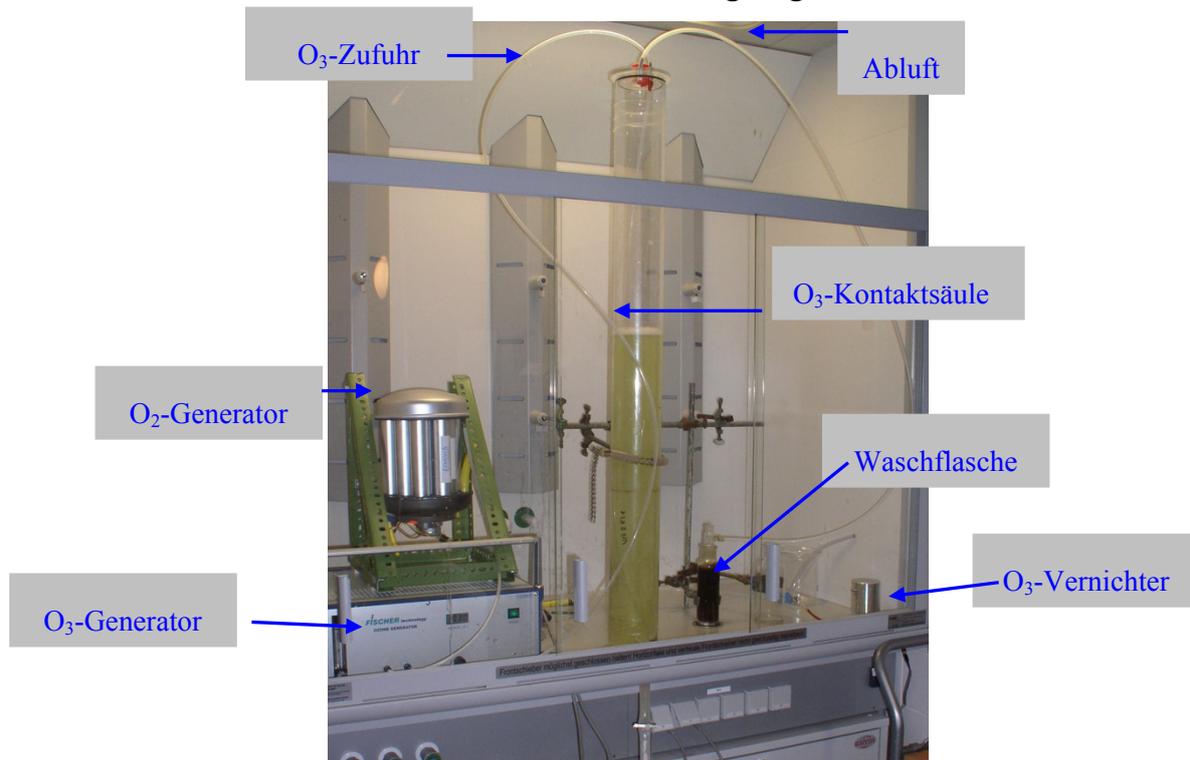


Abbildung 21: Ozonanlage: Sauerstoffgenerator (Fa. Lenntech, Typ ATF-8), Ozongenerator (Fa. Fischer, Typ OZ 500), Ozonreaktor (transparente PVC-Röhre, Höhe 124 cm, Durchmesser 10 cm), Glaswaschflasche (250 mL), Ozonvernichter.

Ozon wird überall dort gebildet, wo durch Energiezufuhr  $O_2$  in Sauerstoffatome zerlegt wird, die mit weiterem  $O_2$  zu  $O_3$  reagieren. Dies kann durch UV-Strahlung, aber auch durch elektrische Entladung geschehen. In der institutseigenen Ozonanlage wird vorerst Luft mit Sauerstoff angereichert und danach im Ozongenerator durch elektrische Entladung  $O_3$  hergestellt. Der Ozonstrom wird über einen gasdichten Schlauch in die Ozonkontaktsäule eingeblasen. Ein Belüfterstein ermöglicht den feinblasigen Eintrag des Gases in das zu behandelnde Abwasser (Zentrat) und eine ausreichende Durchmischung. Die Abluft gelangt in eine mit neutraler Kaliumjodidlösung (KJ-Lösung) gefüllte Waschflasche, wodurch das nicht verbrauchte Ozon chemisch gebunden und quantifiziert werden kann. Über die gleiche Methode kann der Ozoneintrag aus dem Ozongenerator (Luftstrom 50 L/h, Leistung 30 W) ermittelt werden. In dem vorliegenden Fall wurde die Kaliumjodidlösung vor sowie gleich nach der Ozonbehandlung 5 min lang belüftet und titriert. Aus dem Verbrauch von 0,01 N Natriumthiosulfat kann aus der Oxidation von Jodid zu Jod die  $O_3$ -Fracht im Luftstrom in mg  $O_3$ /h berechnet werden. Daraus folgend kann der Ozonverbrauch (g  $O_3$ /h), der sich aus der Differenz zwischen Zu- und Abluft- $O_3$ -Fracht über die  $O_3$ -Kontaktsäule ergibt, ermittelt

werden. Der Ozonverbrauch resultierte vorwiegend aus der Oxidation reduzierter chemischer Verbindungen in der behandelten Zentratprobe.

Einen wichtigen Parameter bei der Ozonbehandlung stellt der *Ozoneinsatz* (mg O<sub>3</sub>/L) dar, welcher der eingetragenen Ozonmenge pro Liter behandelter Zentratprobe entspricht. Der Ozoneinsatz ist proportional zur O<sub>3</sub>-Konzentration in der Probe und daher ein Maß für die Intensität der Ozon-Behandlung (Manterola *et al.*, 2006).

In Tabelle 26 sind Ozonierungszeit, Ozonverbrauch und Ozoneinsatz des Ablaufs angeführt. Aufgrund der starken Schaumbildung wurde die O<sub>3</sub>-Säule nicht vollständig befüllt. Der O<sub>3</sub>-Einsatz mit i.M. 200 mg O<sub>3</sub>/L wurde über die Ozonierungszeit in der Kontaktsäule eingestellt. Bei der zweiten ozonierten Probe wurde die Ozonierungszeit verdoppelt, um sicher zu gehen, dass das im Ablauf vorliegende Nitrit vollständig oxidiert wird.

In Tabelle 25 sind im Vergleich die Konzentrationen des ozonierten und nicht ozonierten Ablaufs dargestellt. Es zeigt sich, dass mit Verlängerung der Ozonierungszeit die Nitritkonzentration um mehr als 70 % reduziert werden konnte, Nitrat nahm gegenüber der nicht ozonierten Probe um das 35-fache zu, die Ammoniumkonzentrationen blieben gleich. Die gelösten organischen Verbindungen (CSB) konnten ebenfalls um ca. 50 % erhöht werden. Die beiden Proben wurden gemischt und für die Beschickung des Durchlaufreaktors verwendet. Ab dem 49. Versuchstag wurde die Ozonierungszeit von 10 auf 20 min erhöht, um die sinkende Leistung des Ozongenerators zu kompensieren. Dabei stieg der O<sub>3</sub>-Einsatz durchschnittlich auf 300 mg O<sub>3</sub>/L.

Tabelle 25: Vergleich der Konzentrationen an gelösten Stoffen im Ablauf aus dem Durchlaufreaktor mit unterschiedlicher Ozonierungszeit

	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>	<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	<i>NO<sub>2</sub>-N</i>	<i>NO<sub>3</sub>-N</i>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
<i>Ablauf, nicht ozoniert</i>	490	10,7	28,4	1,1
<i>Ablauf ozoniert (9min)</i>	775	10,7	10,6	25,9
<i>Ablauf ozoniert (18min)</i>	993	11,4	2,79	38,61

Tabelle 26: Ozonierung des aerob behandelten Zentrats im Labormaßstab

Datum	Ozonierungszeit min	Ablauf L	O <sub>3</sub> -Fracht im Gas		O <sub>3</sub> -Verbrauch		O <sub>3</sub> -Einsatz mgO <sub>3</sub> /L
			gO <sub>3</sub> /h	gO <sub>3</sub> /h	g O <sub>3</sub> /h	mgO <sub>3</sub> /L	
			vor	nach			
08.05.08	9	2	2,99	0,19	2,80	210	224
08.05.08	18	2	3,19	0,09	3,09	464	478
14.05.08	10	3	3,52	0,04	3,47	193	195
16.05.08	10	2,8	3,52	0,05	3,46	206	209
20.05.08	20	3,2	2,99	0,01	2,98	311	312
22.05.08	20	3	2,99	0,08	2,92	325	333
26.05.08	20	2,5	2,30	0,12	2,18	291	306
28.05.08	20	2,5	1,89	0,01	1,88	252	253

Aus dem Vergleich zwischen Ozonverbrauch (bezogen auf L Ablauf) und Ozoneinsatz wird ersichtlich, dass das eingetragene Ozon weitgehend zu fast 98 % mit dem Ablauf reagierte (Abbildung 22). Der CSB<sub>gesamt</sub> nahm mit Steigerung des O<sub>3</sub>-Einsatzes von 4.700 mg CSB/L auf 3.800 mg CSB/L ab.

Ozonverbrauch

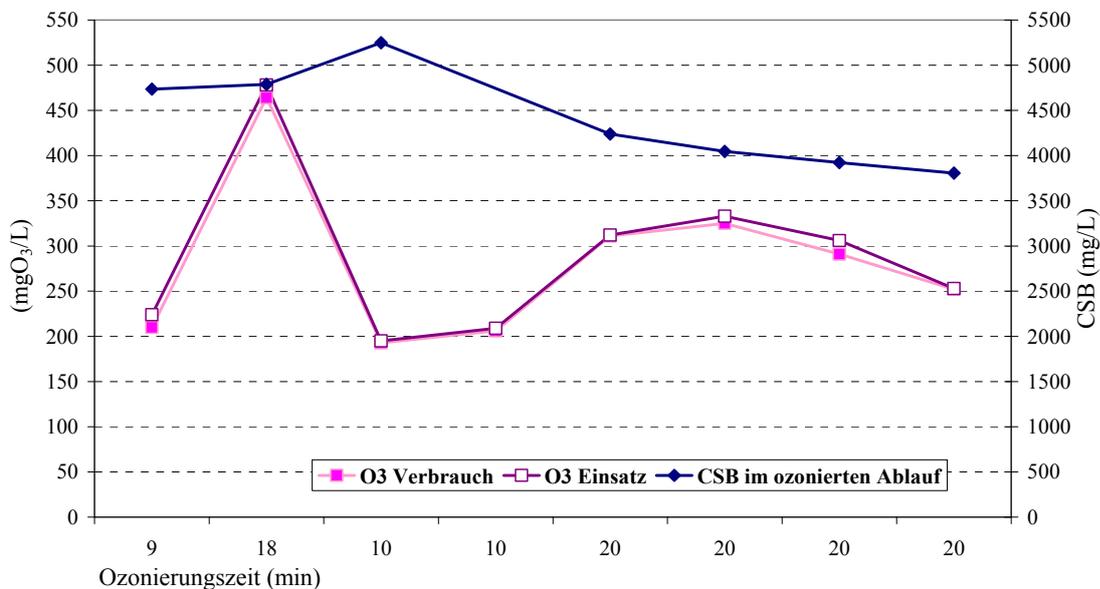


Abbildung 22: Ozonverbrauch und CSB-Konzentrationen im Ablauf in Abhängigkeit von der Ozonierungszeit

Die Auswahl des angewendeten Ozoneinsatzbereiches zwischen 200 und 300 mgO<sub>3</sub>/L beruht auf Literaturangaben sowie auf Erfahrungen des Institutes

bei der Behandlung biologisch schwer abbaubarer Industrieabwässer (Zessner *et al.*, 2007).

## 6.6 Betrieb der Pilotanlage

Der Versuchsaufbau wurde bereits in Kap. 3.3 näher beschrieben. Mit der Planung und Ausführung wurde bereits im Frühjahr/Sommer 2006 begonnen.

Die Pilotanlage wurde in einer *einstufigen (Linie 2)* und einer *zweistufigen (Linie 1) Lini* konzipiert und mesophil betrieben.

### 6.6.1 Betrieb der Pilotanlagen mit ZPS als Substrat

Da noch keine Erfahrungen für den anaeroben Abbau von ZPS vorlagen, wurden während der Versuche einige Adaptionen vorgenommen. In Tabelle 27 sind diese für den Zeitraum vom 18.10.06 bis 21.11.07 für beide Linien zusammengefasst.

Tabelle 27: Beschreibung der Betriebsweise der Pilotanlage

<i>Zeitraum</i>	<i>Linie 1</i>	<i>Linie 2</i>
18.10.2006 1. d	Inbetriebnahme mit Ablaufschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage Tulln – ZWEISTUFIG	Inbetriebnahme mit Ablaufschlamm aus der Abwasserreinigungsanlage Tulln - EINSTUFIG
30.10.-16.12.2006 13.-60. d	Rezirkulierung von Ablaufschlamm in die Versäuerungsstufe	
25.11.-10.12.2006 39.-54. d		Dosierung von Entschäumer Sugar UH
28.11.-14.12.2006 42.-58. d		Kontaminierte ZPS
14.12.2006 58. d	Dosierung Entschäumer Glanapon D44	
16.12.2006 60. d		Neustart mit kommunalem Faulschlamm und silierten ZPS
19.12.-24.12.2006 63.-68. d	Dosierung von Entschäumer Glanapon D44 u. 45	

<i>Zeitraum</i>	<i>Linie 1</i>	<i>Linie 2</i>
29.12.2006 73. d	Vorversäuerung außer Betrieb, Umstellung auf EINSTUFIG	
18.01.-25.07.2007 93.-286. d		Belastung konstant bei 180 kg ZPS/d
23.01.-05.02.2007 98.-111. d		Dosierung von Rapsöl als Entschäumer
08.02.-02.03.2007 114.-136. d	Dosierung von $\text{CoCl}_2$ am 21., 27.02. und 02.03.2007	Dosierung von $\text{CoCl}_2$ am 8., 15., 21., 24., 27.02. und 02.03.2007
06.03.-29.09.2007 140- 393. d	Beginn täglicher Dosierung von $\text{CoCl}_2$	
16.03.-22.04.2007 150.-189. d	Belastung konstant 220 kg ZPS/d	
ab 23.04.2007 191. d	bis 24.05.2007 Dosierung von $\text{NiCl}_2$	bis 02.05.2007 Dosierung von $\text{NiCl}_2$
01.06.-11.06.2007 233.-243. d	Dosierung von Zucker um ein ev. auftretendes Schaumproblem bei Umstellung von Silage auf Frischschnitzel zu testen	
09.07.2007 271. d	Start-up Versuch mit Faulschlamm aus Budapest	
26.07.-01.08.2007 288.-294. d	Start-up Versuch mit Faulschlamm aus Budapest (1:2 verdünnt)	Dosierung von Zucker um ein ev. auftretendes Schaumproblem bei Umstellung von Silage auf Frischschnitzel zu testen
01.08.2007 294. d		Start-up Versuch mit Faulschlamm aus Budapest (mit Phosphorsäure pH-Wert < 7,3 gehalten, Schlammverdünnung)

<i>Zeitraum</i>	<i>Linie 1</i>	<i>Linie 2</i>
06.08.2007 299. d	Start-up Versuch mit Faulschlamm aus Budapest (Schlammverdünnung 1:2,5; pH-Wert < 7,3)	
16.08.2007 309. d		Start-up Versuch mit Faulschlamm aus Budapest (Schlamm verdünnt, pH mit Phosphorsäure reguliert)
06.09.-08.10.2007 330.-362.d	ZPS und zerkleinerte Rübenköpfe	
29.09.-21.11.2007 353.-406. d	(Dosierung Orgavit Linie 1 ab dem 14.10.)	Beginn Dosierung Orgavit
11.-21.10.2007 364.374. d		Umstellung von silierten auf frische ZPS
18.-23.10.2007 372.-377. d	Umstellung von silierten auf frische ZPS	
08.10.-21.11.2007 362.-406. d	ZPS, Kraut und Rübenbruchstücke	

Linie 1 und 2 wurden mit Faulschlamm aus der anaeroben Abwasserreinigungsanlage der Zuckerfabrik Tulln beimpft (5,5 % TS, oTS 33 % v. TS) und bis Ende der Zuckerkampagne über 60 d täglich mit frisch anfallenden ZPS beschickt.

Da für die Versuche kein adaptierter Impfschlamm zur Verfügung stand, wurden die Reaktoren mit einer geringen CSB-Raumbelastung von ca. 0,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) angefahren. Diese wurde schrittweise bis auf die Sollbelastung erhöht. Belastungssteigerungen erfolgten ausschließlich über die Erhöhung der Beschickungsmenge (bis zu 10 %/d).

Der TS-Gehalt von ZPS liegt bei ~ 20 %. Aufgrund der hohen TS-Konzentrationen und der viskosen Eigenschaften ist das Substrat nicht pumpfähig und nur schwer mit dem Ablaufschlamm zu mischen. Deshalb wurden in der Linie 1 die ZPS in der Vorversäuerung mit Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor M1 verdünnt, um die TS-Konzentration im Vorversäuerungsreaktor zu reduzieren (Rücklaufverhältnis i.M. 270 %). Allerdings stieg der TS innerhalb der ersten 2 Betriebswochen weiter auf ca.

8 %TS an und der Betrieb in der Vorversäuerung wurde so schwierig, dass vom 23. bis 36. Versuchstag zusätzlich Leitungswasser zur Verdünnung eingesetzt werden musste (Verhältnis ZPS zu Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor: ca. 150 %). Durch die hohe Schlammrückführung kam es zu einer Volldurchmischung der beiden in Serie geschalteten Reaktoren, welche beide letztendlich einem einstufigen Prozess entsprachen. Der hohe Feststoffgehalt erschwerte weiters die Entgasung des produzierten Faulgases aus den versäuerten ZPS und verursachte Schaumprobleme, die nur durch Zugabe von Entschäumern bekämpft werden konnten.

Vom 38. bis 54. Versuchstag wurden die Reaktoren versehentlich mit einer Biozid-kontaminierten Charge aus der Zuckerfabrik in der Slowakei beschickt. Durch die toxische Wirkung der eingesetzten Biozide mussten am 56. Versuchstag beide Linien entleert und mit kommunalem Faulschlamm (3,2 %TS) neu gestartet werden. Ab der Wiederinbetriebnahme wurden beide Linien einstufig betrieben.

Eine der wesentlichen Fragestellungen war die Erreichung der maximalen Raumbelastung innerhalb kürzester Zeit unter Beibehaltung stabiler Bedingungen. Damit kann in der Praxis eine optimale Gasproduktion für den gesamten Kampagnenzeitraum gewährleistet werden. Je mehr sich jedoch die Wachstumsrate der Bakterien  $\mu_{\max}$  nähert, desto geringer wird der Spielraum für Belastungsschwankungen. Eine plötzlich erhöhte Verfügbarkeit an schnell abbaubarem Substrat kann dann die Prozessstabilität beeinträchtigen. Die silierten ZPS wurden in Ballen gelagert. Aufgrund der Gravitation floss der Sickersaft an die Ballenbasis. Vor der Entnahme wurde das Substrat nicht durchmischt, wodurch es, je nachdem von wo die ZPS entnommen wurden, zu schwankenden  $CSB_{\text{gelöst}}$  Konzentrationen im Substrat (56. bis 351. Versuchstag) kam.

In der Linie 2 wurde bereits am 89. Versuchstag die Sollbelastung von 180 kg ZPS/d erreicht (28 d Verweilzeit) und bis zum 283. Versuchstag konstant gehalten. In der Linie 1 wurde hingegen die Belastung vom 146. bis 185. Versuchstag bis auf 220 kg ZPS/d (23 d Verweilzeit) erhöht, um die maximale Belastbarkeit des Prozesses zu untersuchen.

Eines der Anzeichen für Prozessinstabilitäten ist die Schaumbildung. Sie ist ein Hinweis auf eine Überlastung der Mikroorganismen, welche den Überschuss an Substrat nicht vollständig abbauen können und in Folge schaumbildende Zwischenprodukte entstehen. Die Dosierung von Entschäumern war jedoch nur zeitweise notwendig. Wann welche Chemikalien zur Schaumbekämpfung in der Pilotanlage zugegeben wurden, ist Tabelle 27 zu entnehmen.

Mikroorganismen benötigen neben einem ausgewogenen Nährstoffverhältnis auch Spurenelemente. Im kommunalen Faulschlamm liegen diese aufgrund der heterogenen Zusammensetzung in ausreichenden Konzentrationen vor. Wegen der langen Versuchsdauer von über sechs Monaten waren die Spurenelemente bereits aufgebraucht und der Zuwachs von Bakterien ging zurück. Ab dem 136. Versuchstag wurde deshalb Cobaltchlorid-6-Hydrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dosiert. Vom 186. bis 221. Versuchstag wurde in der Linie 1 zusätzlich noch täglich Nickel als  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zugegeben. Ab dem 191. Versuchstag wurde in beiden Linien anstelle von  $\text{CoCl}_2$  ein für die Biogasanlage spezifisches Produkt (Orgavit) eingesetzt.

Je höher die Zuwachsrate der Bakterien ist, desto mehr Nährstoffe wie Phosphor und/oder Stickstoff werden benötigt. Mit der täglichen Zugabe eines P-Düngers (Triplephosphat, 19% P-Gehalt) als Phosphorquelle und Harnstoff ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ) als N-Quelle, vor allem in Zeiten hoher Wachstumsraten (Start-up Phasen), konnte ein ausgeglichenes Verhältnis geschaffen werden. Nach jeder Betriebsstörung (z.B. bei der Akkumulierung von organischen Säuren) wurde zusätzlich Natronlauge (NaOH) zugegeben, um den Anaerobprozess durch die Erhöhung des pH-Wertes auf über 7 zu stabilisieren.

Ab dem 360. Versuchstag wurde anstelle von  $\text{CoCl}_2$  ein für Biogasanlagen hergestelltes Produkt (Orgavit) eingesetzt, das die Versorgung von Anaerobakterien mit allen lebensnotwendigen Spurenelementen sicherstellen soll (Tabelle 28). Der Co-Gehalt des originalen Orgavits von 0,36 gCo/L wurde in einer für Kaposvar neu zusammengestellten Rezeptur auf 12 g/L erhöht.

Tabelle 28. Zusammensetzung von Orgavit gemäß Herstellerangaben

	Al	B	Ca	Co	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Mo	Ni	Na	Se	Zn
g/L	0,04	0,15	0,15	12,00	0,26	36,00	0,17	0,08	10,50	0,16	11,70	35,70	0,16	1,98

Kraut und Bruchteile (siehe Kapitel 5.1.1) fallen bei der Ernte der Rüben an und verbleiben im Allgemeinen auf dem Feld. Eine Überlegung im Forschungsprojekt war, diese ebenfalls mit zu fermentieren. Da es sich beim Anaerobprozess um ein sensibles System handelt, welches langsam auf Veränderungen der Parameter reagiert, wurden bereits ab dem 326. Versuchstag in der Linie 1 Rübenköpfe mitbehandelt, damit sich die Mikroorganismen an das neue Substrat adaptieren konnten. Ab dem 358. Versuchstag wurden diese durch die bei der laufenden Kampagne anfallenden Kraut und Bruchteile ersetzt.

Die silierten ZPS wurden schrittweise durch frische, direkt in der Kampagne 2007 anfallende, ersetzt. Da der höhere Zuckergehalt der frischen ZPS die Stabilität des Anaerobprozesses gefährden kann, erfolgte die Umstellung langsam, um eine Akkumulierung an organischen Säuren und Schaumentwicklung zu verhindern. Um das Risiko abschätzen zu können, wurde die Umstellung vorher durch die zusätzliche Dosierung von Zucker (i.M. 2% der CSB-Tageszulaufkraft, 1 g = 1,12 g CSB) simuliert.

### **6.6.2 Versuchsdurchführung mit Zuckerrüben (ZR) als Substrat**

Die Linie 1 wurde während der Kampagne 2007 mit einer Mischung aus frischen ZPS, Kraut und Rübenbruchstücken betrieben. Dadurch waren die Methanbakterien bereits vor Beginn der Versuche teilweise an nicht vorbehandelte Zuckerrüben adaptiert (TS/oTS-Konzentration im Reaktor: 6,2/4,1 g/L).

Vom 21.11. bis 27.11.2007 wurden die ZPS durch zerkleinerte, frische ZR ersetzt. Zur Vermeidung von Rohrleitungsverstopfungen in der Linie 1 wurden die ZR vorerst mit einem Fleischwolf ( $\varnothing$  8 mm Lochscheibe) zerkleinert. Die Beschickung der Versuchsanlage erfolgte im 2-h Rhythmus.

Basierend auf den Erfahrungen mit den ZPS wurde in diesem Versuch die Raumbelastung von 10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) innerhalb von 3 Wochen auf 12,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht. Mit der hohen Bakterienwachstumsrate und der Substratumstellung stieg auch der Bedarf an Nährstoff- und Spurenelementen. ZR weisen im Verhältnis zu den ZPS einen höheren CSB-Gehalt auf, wodurch es zu einem Ungleichgewicht an Nährstoffangebot und Bedarf kommt. (CSB<sub>ZPS</sub>:N<sub>ZPS</sub>:P<sub>ZPS</sub> ~ 1.000:15:1 bzw. CSB<sub>ZR</sub>:N<sub>ZR</sub>:P<sub>ZR</sub> ~ 1.000:8:0,9). Die Stickstoff- und Phosphordosierung wurde anhand der Ablaufkonzentrationen von NH<sub>4</sub>-N- und PO<sub>4</sub>-P bestimmt und nach Bedarf angepasst. Zur Deckung des Spurenelementedarfs wurde auch hier die speziell zusammengestellte Orgavit-Mischung (11 g/kg TS) angewendet.

### **6.6.3 Versuchsdurchführung mit Pülpe und Schälbrei als Substrat**

In der Linie 1 wurde im Anschluss an die Versuche mit den ZR ein Versuch zur Untersuchung des anaeroben Abbaus von P&S (P:SB = 90:10) gestartet (TS/oTS-Konzentration im Reaktor: 5,9/4,6 g/L). Dabei wurden die ZR kontinuierlich durch P und SB im Mischungsverhältnis 90:10 ersetzt. Bis zum 20. Versuchstag konnte die Beschickung auf 192 kg/d Pülpe und 18 kg/d Schälbrei, insgesamt 210 kg/d gesteigert werden. Die Raumbelastung lag in diesem stationären Versuchszeitraum bei 10,9 kg CSB.

## 7. Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse

Nachdem keine ausreichenden Erfahrungen bzw. Forschungsergebnisse oder Referenzanlagen zur Monofermentation von Zuckerrübenschnitzel oder Kartoffelreststoffen vorhanden waren, wurden sowohl Labor- als Pilotversuche durchgeführt.

Ziel der Versuche war die maximale Gasausbeute unter realen und stabilen Betriebsbedingungen herauszufinden. Weiters sollten technische Probleme gelöst werden, damit ein stabiler Betrieb gewährleistet ist.

Aus den *Laborversuchen* konnten folgende Informationen gewonnen werden:

- Beurteilung der Abbaubarkeit des Ausgangssubstrats und Adaptierung der Biozönosen unter verschiedenen Belastungsfällen
- Abschätzung der entstehenden Gasmenge und deren Zusammensetzung
- Wahl des Verfahrensschemas (einstufig oder zweistufig) unter welchem ein rasches Anfahren des Prozesses und ein stabiler anaerober Abbau mit hoher Gasproduktion zu erwarten ist
- Ermittlung der optimalen Prozessbetriebsbedingungen (Temperatur, pH, Verweilzeit, Spurenelemente, Nährstoffverhältnisse) um eine hohe Methanausbeute zu erzielen
- Toxizitäts- und Stabilitätsprobleme
- Charakterisierung der flüssigen und festen organischen Reststoffe nach dem anaeroben Behandlungsverfahren hinsichtlich der Entsorgung bzw. Verwertung

Auf Basis der Laborversuche wurde ab Oktober 2006 die Pilotanlage am Fabrikgelände Kaposvar in Betrieb genommen. Die Untersuchungsergebnisse bildeten die Entscheidungsgrundlage für die weitere Vorgangsweise bezüglich der technischen Realisierbarkeit und der Wirtschaftlichkeit einer großtechnischen Anlage. Es konnten folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Eignung der organischen Reststoffe (Zuckerrübenschnitzel, Schälbrei, Pülpe, Zuckerrüben) zur Monofermentation
- Einstellung der Prozessparameter (Raumbelastung, Verweilzeit, pH-Wert, Konzentration der Gesamtsäuren) für einen stabilen Prozess
- Optimierung der Biogasproduktion unter höchsten Ansprüchen an die Betriebssicherheit und Verwendung des im Großmaßstab anfallenden Rohmaterials

- Ermittlung des Bedarfs der anaeroben Biozönose an Nährstoffen (N, P) und Spurenelementen
- Entwicklung einer angepassten Mess- und Regelungstechnik, sowie der Routineüberwachung
- Entwicklung eines Konzepts zur Störfallbehebung

## **7.1 Versuchsergebnisse des zweistufigen anaeroben Abbaus von ZPS**

Mit der Annahme, dass die Hydrolyse beim Abbau von ZPS der geschwindigkeits-bestimmende Schritt sei, wurden die Laborversuche in der zweistufigen Prozesskonfiguration begonnen.

### **7.1.1 Versuchsergebnisse des zweistufigen anaeroben Abbaus von ZPS - Laborversuche**

#### **7.1.1.1 Prozessstabilität im mesophilen Versäuerungsreaktor mit pH-Wert Regelung**

Die Laborversuche starteten in der zweistufigen Konfiguration mit silierten ZPS. Das Substrat musste wegen der Funktion der Röhreinrichtungen mit Leitungswasser auf 6 bis 7 %TS verdünnt werden. Die Ammoniumkonzentration wurde entsprechend der Konzentration im Methanreaktor durch Dosierung von Harnstoff auf ca. 300 mg NH<sub>4</sub>-N/L im Reaktor angeglichen, um ein ausreichendes Puffervermögen zu schaffen. Lagen die PO<sub>4</sub>-P Konzentration im Ablauf von LV1 und LV2 unter 1 mg/L, wurde ca. 6,5 mgPO<sub>4</sub>-P/kg oTS zum Zulauf dosiert, um ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis für die Mikroorganismen zu erreichen.

Zoetmeyer (1982) fand beim Abbau von Glucose bei pH-Werten zwischen 5,7 und 6,0 die optimale Wachstumsrate für Versäuerungs bakterien und Joubert *et.al* (1986) konnte bei einem pH-Wert von 5,9 den höchsten Hydrolysegrad bei der Versäuerung von Saccharose feststellen. Yu&Fang (2002) geben an, den größten Umsatz von Kohlenhydraten, Eiweißen und Fetten in kurzkettige organische Fettsäuren eines Molkereiabwassers bei einem pH von 5,5 erreicht zu haben. Basierend auf diesen Literaturangaben und Erfahrungen aus der Praxis wurde der pH-Wert mit Zugabe von NaOH (1,5-1,8 mmol/gTS<sub>ZPS</sub>) in den Versäuerungsreaktoren auf 5,0 bis 6,0 gehalten, da in diesem Bereich der höchste Versäuerungsgrad zu erwarten ist.

Bei einer Verweilzeit von 5 d und einer CSB-Raumbelastung von i.M. 14,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (11,8 kg TS/(m<sup>3</sup>.d) bildeten sich vor allem Essigsäure (44 %),

Propionsäure (38 %) und Buttersäure (17 %) (Tabelle 29). Dieser Trend wurde auch in den Versuchen von Stoppok & Buchholz (1985), wo die Abbaubarkeit von aufgetauten ZPS im zweistufigen Verfahren bei pH-Werten zwischen 5,8 und 6,6, einer Raumbelastung von 10 bis 15 kg TS<sub>ZPS</sub>/(m<sup>3</sup>.d) und einer hydraulischen Verweilzeit von 15 bis 30 h untersucht wurde, gefunden. Zwar waren die gemessenen Konzentrationen geringer, aber als dominierende Säuren bildeten sich ebenfalls Essigsäure zu 52 bis 62 % (1.000 – 1.470 mg/L) und Propionsäure zu 33,5 bis 34 % (540 - 980 mg/L). Der Anteil an Buttersäure war gering mit 4 bis 5 %. Untersuchungen von Kunst (1982) zur Versäuerung von Stärke ergaben bei einer Raumbelastung von 7,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d), einem pH-Wert von 5,0 und einer Verweilzeit von 2 d einen Essigsäureanteil von 58 % (5.150 mg/L). Der Propionsäureanteil nahm hingegen nur 15 % (1.045 mg/L) und der Buttersäureanteil 10 % (617 mg/L) ein.

Die Versäuerung ist durch einen hohen CO<sub>2</sub>-Austrag und der Bildung kurzkettiger organischer Fettsäuren geprägt. Der Anteil an organischen Säuren an den gebildeten Produkten kann als Gradmesser für die Güte der Vorversäuerung in Hinblick auf den nachfolgenden Methanreaktor angesehen werden (Moser, 1995). Der Versäuerungsgrad ergibt sich aus:

$$\text{Versäuerungsgrad} = \frac{CSB_{VFA}}{oTS_{ZPS,verdünt}} \quad (\%)$$

VFA... Volatile fatty acids (flüchtige organische Fettsäuren)

Unter den vorherrschenden Bedingungen bestanden 75 % des gelösten CSB im Reaktor aus kurzkettigen, organischen Fettsäuren (Tabelle 29). Für die Qualität der Methanproduktion in der nachgeschalteten zweiten Stufe ist aber nicht nur die Konzentration sondern auch die Art der gebildeten organischen Säuren entscheidend. Vorteilhaft für die Methanbildung sind vor allem, aufgrund des notwendigen H<sub>2</sub> Partialdrucks, Essigsäure und Buttersäure.

Tabelle 29: Konzentration an organischen Säuren in den Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2 im bilanzierten Zeitraum (34.-48. Versuchstag, Mittelwerte).

<b>Reaktor</b>	<b>Milch- säure</b>	<b>Ameisen- säure</b>	<b>Essig- Säure</b>	<b>Propion- säure</b>	<b>Butter- Säure</b>	<b>Gesamt- Säuren</b>	<b>Versäuerungs- grad</b>	<b>pH</b>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg CSB/L	%	
<i>LV1</i>	260	0	7.265	5.890	2.550	21.480	56	5,0
<i>LV2</i>	100	0	6.785	6.190	2.730	21.570	55	5,3

In Abbildung 23 und Abbildung 24 ist der Verlauf der Säurekonzentrationen dargestellt.

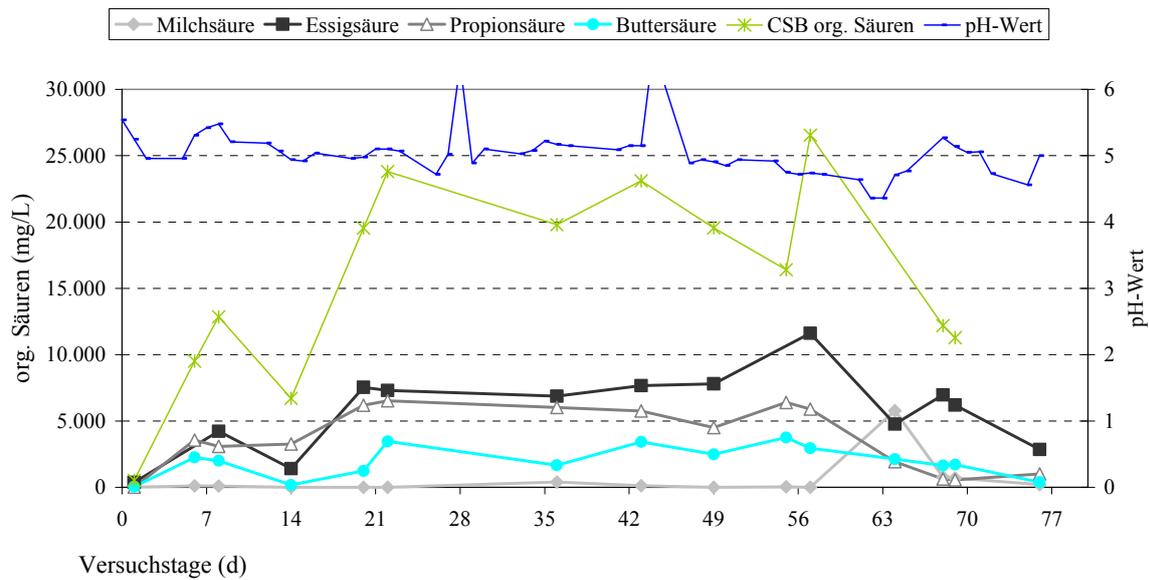


Abbildung 23: Verlauf der Säurekonzentrationen in Reaktor LV1 mit silierten, verdünnten ZPS (durchschnittliche Verweilzeit 5 d und Raumbelastung 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d))

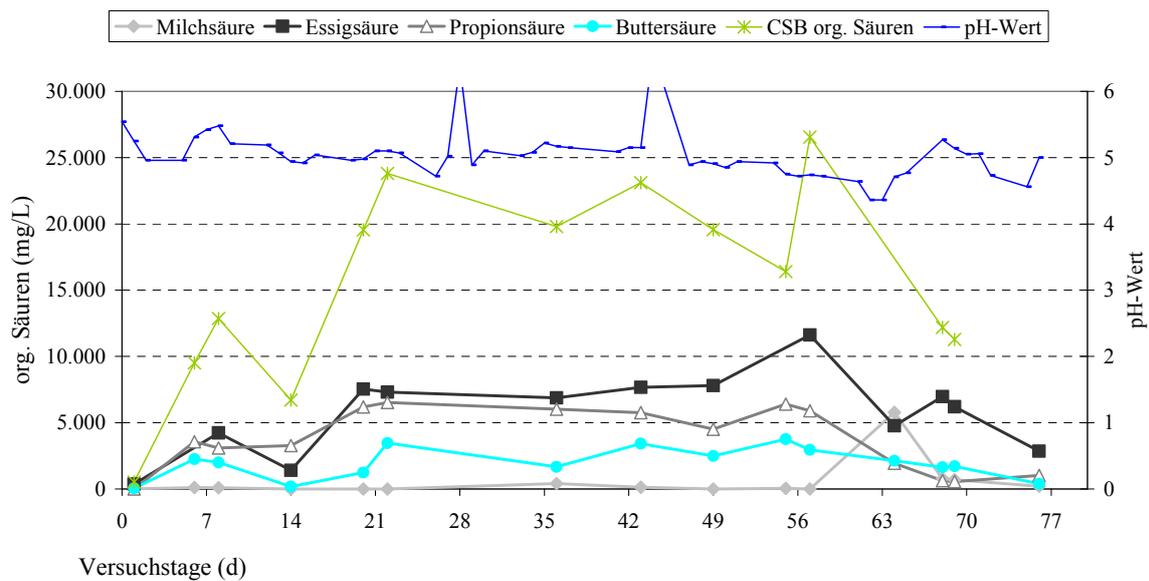


Abbildung 24: Verlauf der Säurekonzentrationen in Reaktor LV2 mit silierten, verdünnten ZPS (durchschnittliche Verweilzeit 5 d und Raumbelastung 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d))

Der Prozess verlief in beiden Versäuerungsreaktoren stabil und der oTS-Gehalt konnte i.M. um 54,5 % reduziert werden (Abbildung 25). Probleme ergaben sich gelegentlich bei der Probenahme aufgrund der unzureichenden Mischbarkeit des Substrats mit dem Leitungswasser im entsprechenden Verhältnis (ca. 6 %TS). So betrug beispielsweise die oTS-Konzentration am 20. Versuchstag 72,6 g oTS/L, im Vergleich zu i.M. 55,0 g oTS/L.

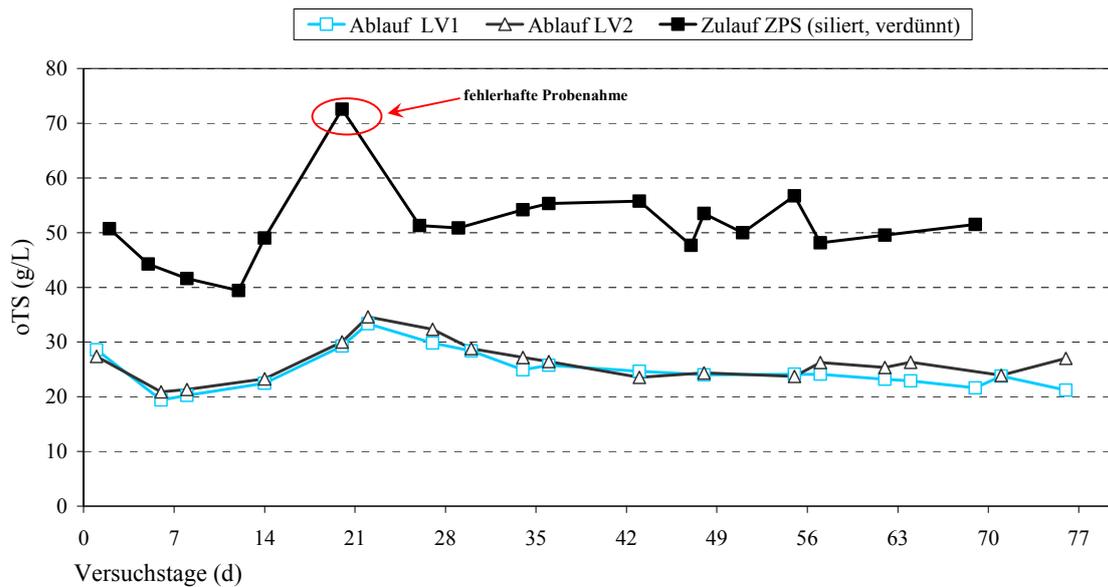


Abbildung 25: oTS-Konzentrationen im Zulauf (silierte, verdünnte ZPS) und im Ablauf der Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2

Der niedrige pH-Wert von  $\sim 5$ , das geringe Schlammalter (5d) und die hohen Konzentrationen an organischen Säuren im Versäuerungsreaktor stellten günstige Prozessbedingungen für die Versäuerungs-bakterien dar, solange keine Substrathemmung auftritt. Es ist damit garantiert, dass in diesem Milieu kaum Methanbakterien gebildet werden. Ein Indikator dafür ist die geringe Differenz zwischen CSB Zu- und Ablaufkonzentration (Abbildung 26).

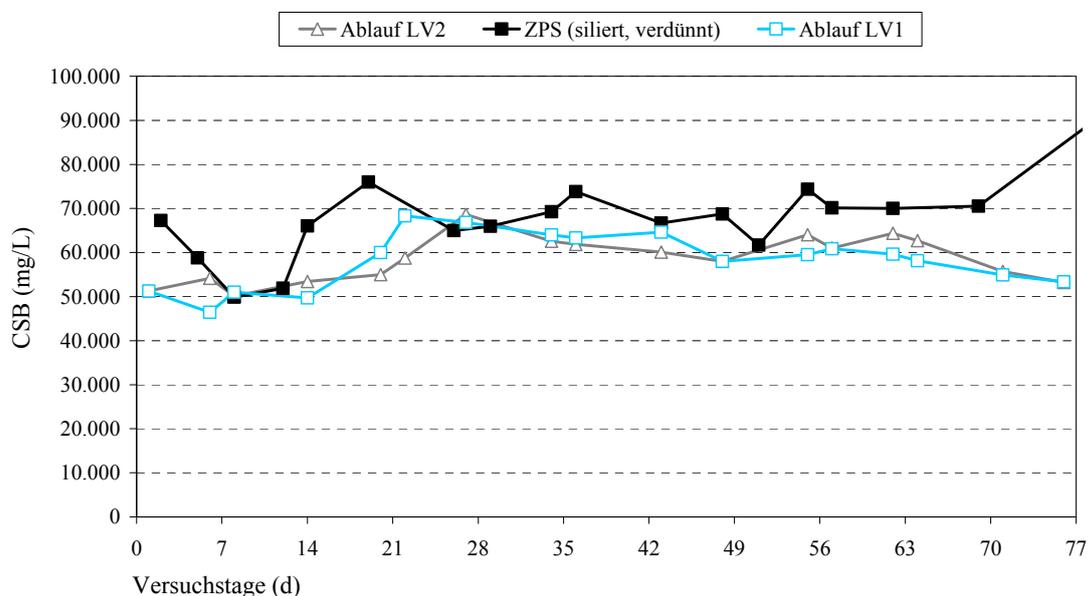


Abbildung 26: CSB-Konzentrationen im Zulauf (silierte, verdünnte ZPS) und im Ablauf der Versäuerungsreaktoren LV1 und LV2

Bei der Bilanzierung ist neben den Probenahmen, wo die meisten Ungenauigkeiten passieren können, auch die Gaserfassung als weitere mögliche

Fehlerquelle zu berücksichtigen. Erfahrungen des Instituts mit Laborversuchsanlagen (Schweighofer 1997, Nowak 1996) haben gezeigt, dass auch bei einer sorgfältigen Durchführung aller Messungen bei CSB-Bilanzen mit Bilanzabweichung von bis zu 10 % zu rechnen ist.

Die CSB-Bilanz der Versäuerungsreaktoren ergab für den ausgewerteten Zeitraum vom 36. Bis 48. Versuchstag (5 d Schlammalter) eine zufriedenstellende „Bilanzgüte“ von 93 bis 91 %. (Tabelle 30). Das entspricht einer Abweichung der gemessenen Werte von 7 bis 9 % und liegt damit im Toleranzbereich.

Tabelle 30: CSB-Bilanz und Abbaugrad in den Versäuerungsreaktoren für den 36.-48. Versuchstag

<i>Versuchstage</i>	<i>CSB<sub>zu</sub></i> ** g/d	<i>CSB<sub>ab</sub></i> g/d	<i>CSB<sub>CH4+H2</sub></i> *g/d	<i>Bilanzgüte</i> *** %	<i>CSB-Abbau</i> %	<i>oTS-Abbau</i> %
<i>LV1</i>	29,7	26,9	0,8	<b>93</b>	9	55
<i>LV2</i>	29,0	25,7	0,6	<b>91</b>	12	54

\* inkl. CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\* Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; \*\*\*  $(CSB_{Ablauf} + CSB_{CH_4, +H_2}) / CSB_{Zulauf} * 100$

Während der Versäuerung fällt vorwiegend CO<sub>2</sub> und in geringen Mengen CH<sub>4</sub> an (Tabelle 31), aber auch H<sub>2</sub> kann ebenfalls in größeren Mengen entstehen und trägt dadurch zum CSB-Abbau bei. Es konnte jedoch mit dem Handgerät der Fa. ISS nicht gemessen werden und wurde deshalb als Differenz aller Gaskomponenten rechnerisch mit i.M. 6 % ermittelt. Da während der Beschickung und der Probenahme Umgebungsluft in die Versäuerungsreaktoren gelangte, wurden ca. 3 % Sauerstoff im Faulgas gemessen. Die restlichen 18 % bestanden aus Wasserdampf (ca. 3% bei 37°C) und 15% Stickstoffgas (5-mal der Sauerstoffkonzentration).

Tabelle 31. Gaszusammensetzung in der Versäuerungsstufe vom 36.-48. Versuchstag

	<i>CH<sub>4</sub></i> Vol.%	<i>CO<sub>2</sub></i> Vol.%	<i>H<sub>2</sub>S</i> Vol.%
<i>LV1</i>	14	62	0,002
<i>LV2</i>	10	60	0,002

Als spezifische Gasmengen fielen i.M. 70 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 84 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub> an.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ähnlichkeit der Versuchsergebnisse in den parallel betriebenen, mesophilen Versäuerungsstufen

ein Hinweis auf die gute Reproduzierbarkeit der Untersuchungsmethodik war. Bei einer Verweilzeit von 5 d und einer CSB-Raubelastung von i.M. 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) bildeten sich vor allem Essigsäure (44 %), Propionsäure (38 %) und Buttersäure (17 %). Der TS konnte um 55 % reduziert werden.

#### 7.1.1.2 Prozesseinstellungen im mesophilen Versäuerungsreaktor

Mit Umstellung des Substrats von silierten auf aufgetaute ZPS ab dem 79. Versuchstag traten die erste Schwierigkeiten auf. Die aufgetauten ZPS wiesen stark hydrophobe Eigenschaften auf und ließen sich nicht ausreichend mit dem Ablaufschlamm vermischen. Das hatte zur Folge, dass der Versäuerungsgrad von 54 auf 46 % abnahm und die Gesamtsäureproduktion um 40 % auf 11.100 mg CSB/L sank. Um die hydrophobe äußere Zellstruktur zu „knacken“ und danach das Substrat besser für die Enzyme zugänglich zu machen, wurden die ZPS ab dem 108. Versuchstag mit kochendem Wasser aufgeschüttet und für 12 h stehen gelassen. Die Versäuerung konnte nicht wesentlich gesteigert werden, jedoch konnte der Prozess wieder stabilisiert werden und die Säureproduktion erzielte i.M. 20.200 mg CSB/L, vergleichbar mit jener der silierten ZPS (Tabelle 32). Gleichzeitig wurde Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor LM1 (30 % des Zulaufs in LV1) in Reaktor LV1 rezirkuliert, um dort die Pufferkapazität und die Bakterienkonzentration zu erhöhen (133.-302. Versuchstag). Die Verweilzeit verkürzte sich dadurch von 5 auf 4 Tage.

Wie bereits erwähnt, musste der pH-Wert durch Zugabe von NaOH in beiden Versäuerungsreaktoren auf ca. 5,0 eingestellt werden. Da mit dieser Maßnahme bei der Umsetzung des Prozesses in die Praxis erhebliche Mengen an Lauge notwendig wären (ca. 12 t NaOH/d für 800 t ZPS/d), würden sich die Betriebskosten deutlich erhöhen. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie der Prozess ohne pH-Wert Regelung in Hinblick auf den oTS-Abbau und die Säureproduktion verläuft. Zu diesem Zweck wurde vom 164. bis 232. Versuchstag auf die Zugabe von Lauge verzichtet, worauf der pH-Wert kontinuierlich, trotz Rezirkulierung, auf 4,2 abfiel und die Säureproduktion wieder deutlich abnahm. Das Dissoziationsgleichgewicht verschob sich zu Gunsten der undissoziierten Säureformen und verschärfte die Hemmung der Bakterienaktivität. In Abbildung 27 ist der Verlauf der Säurekonzentrationen in LV1 dargestellt. An den Gesamtsäuren ist zu sehen, dass die Rezirkulierung keine Verbesserung bewirkte. Die Untersuchungen von Pipyn *et al.* (1981) bestätigen die Beobachtung, dass bei erheblichen Veränderungen der Prozessbedingungen (hier des pH-Werts) und der damit einhergehenden erforderlichen Adaptation der Mikroorganismen häufig eine ausgeprägte, kurzfristige Milchsäurebildung auftritt.

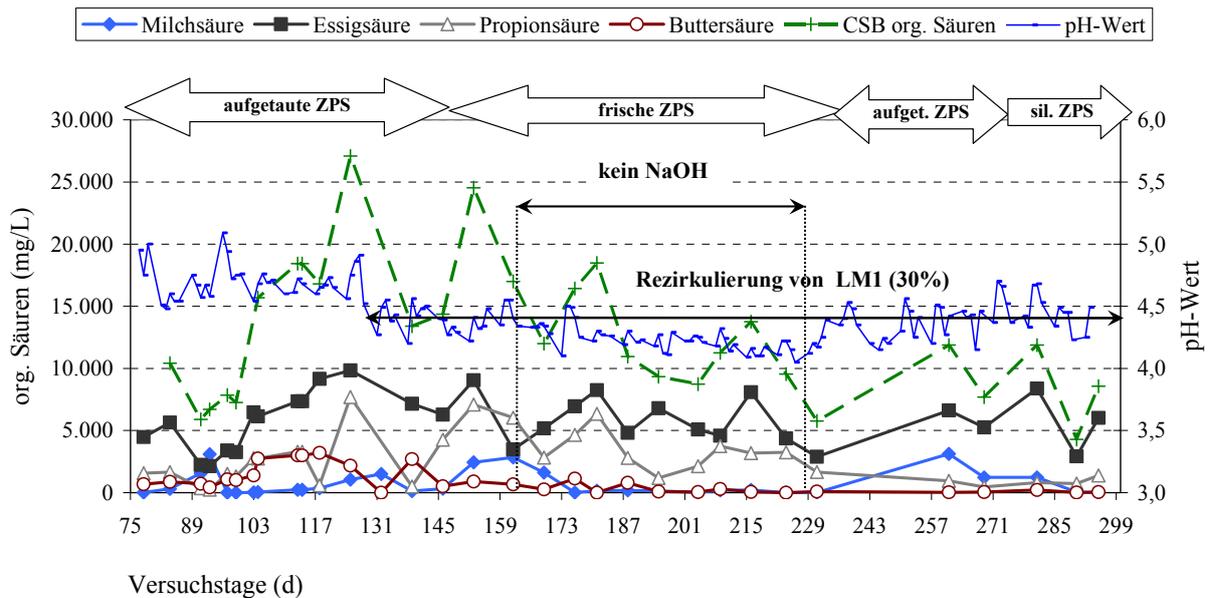


Abbildung 27: Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren in Reaktor LV1 in Abhängigkeit vom eingestellten pH-Wert mit Rezirkulierung aus LM1

In Tabelle 32 sind die Konzentrationen an organischen Säuren in den Versuchszeiträumen bei unterschiedlichen pH-Werten und Prozessbedingungen zusammengefasst. Die CSB-Raumbelastung lag zwischen 14,5 und 16,0 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d).

Tabelle 32: Veränderung der Konzentrationen an organ. Säuren bei unterschiedlichen pH-Werten im Versäuerungsreaktor LV1

<i>pH</i>	<i>Milch- säure</i>	<i>Essig- säure</i>	<i>Propion- säure</i>	<i>Butter- säure</i>	<i>Gesamt- säuren</i>	<i>Versäuerungs- grad</i>	<i>ZPS</i>
-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mgCSB/L	%	-
5,3	260	7.265	5.890	2.550	21.480	56	siliert
4,7	20	4.810	2.090	1.560	11.100	46	aufgetaut
4,7	470	8.430	3.720	2.840	20.200	47	*aufgetaut
**4,2	90	5.000	2.800	100	9.900	37	frisch
***4,9	630	10.440	2.070	60	15.030	54	siliert

\*ZPS nach Vorbehandlung, \*\*ohne NaOH, mit Rezirkulierung, \*\*\* mit Spurenelementen

Aufgrund der unzufriedenstellenden Versäuerung und des weiteren Abfalls des pH-Wertes, wurde dieser ab dem 232. Versuchstag wieder auf ~5 angehoben. Warum die Säureproduktion nicht mehr das Niveau der anfänglichen Qualität und Quantität erreichte, konnte nicht vollständig geklärt werden. Außerdem wurde schon zu diesem Zeitpunkt aufgrund der vorliegenden Versuchsergebnisse entschieden, dass die Pilot- und Großanlage in der einstufigen Verfahrensvariante

ausgeführt werden sollten. Deswegen wurde dieser Fragestellung nicht weiter nachgegangen. Es ist zu vermuten, dass durch die vermehrte Milchsäureproduktion der Versäuerungsprozess gehemmt wurde (Produkthemmung). Trotz pH-Wert Erhöhung auf i.M. knapp unter 5 konnte keine Verbesserung der Bedingungen erreicht werden. Auch Moser (2002) stellte bei einem Rückgang des pH-Wertes auf  $5 <$  in der Vorversäuerung eines Zitronensäurefabrik-Abwassers einen raschen Rückgang der Säureproduktion (vor allem Butter- und Propionsäure) fest. Um einen hohen Wirkungsgrad der Versäuerung zu erhalten, gibt er pH-Werte deutlich über 5 an.

Um zu prüfen, ob, wie schon bei den Methanbakterien, auch hier ein Mangel an Spurenelementen aufgetreten sein könnte, wurden ab dem 315. Versuchstag bis zum Versucheende täglich Co, Ni, Se, Mo, Zn und Cu (je 10 mg/kg oTS<sub>zu</sub>) dosiert. Die Säureproduktion stieg von 9.900 mg CSB/L auf 15.030 mg CSB/L und bestand vorwiegend aus Essigsäure (80 %), und Propionsäure (16 %) (Abbildung 28). Der Versäuerungsgrad lag bei 54 %. Möglich ist, dass nicht die Spurenelemente sondern der höhere pH-Wert einen größeren Einfluss auf die Biozönose hatte. Weiters könnten auch die silierten ZPS die Produktivität gefördert haben, da im silierten Substrat bereits ein höherer Anteil an leicht verfügbarem gelösten CSB vorlag. Diesen Vermutungen wurde in der Arbeit nicht weiter nachgegangen.

Wesentlich ist jedoch, dass in der Vorversäuerung nie mehr als 55 % oTS-Abbau überschritten wurden, im einstufigen Methanreaktor aber bis zu 70 % erreicht werden konnten.

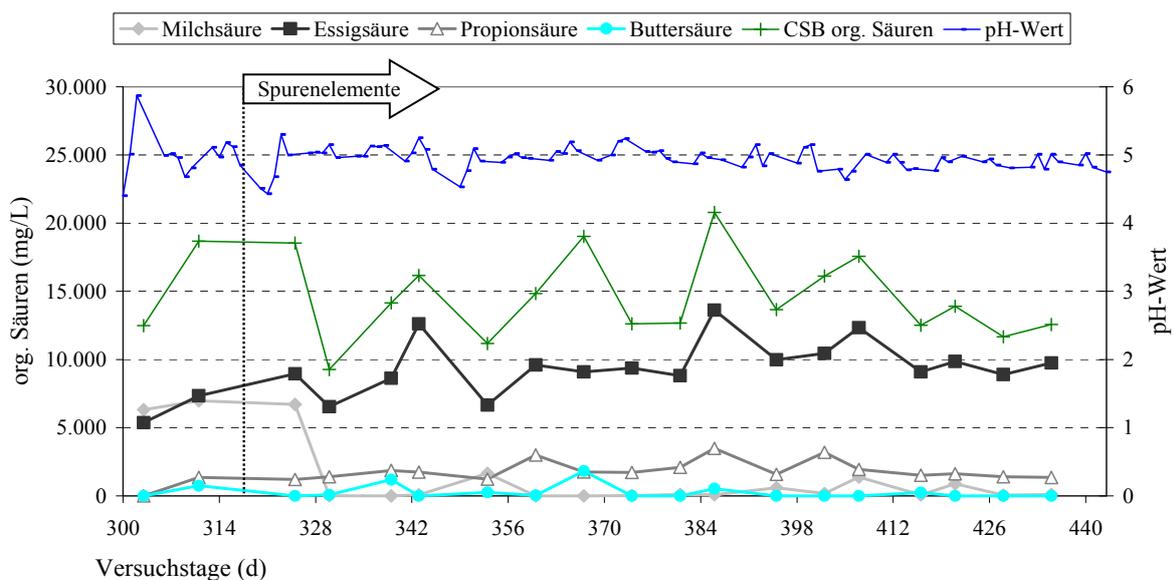


Abbildung 28: Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Reaktor LV1 mit Zugabe von Spurenelementen

Abbildung 29 stellt noch einmal zusammengefasst den Einfluss des pH-Wertes auf die Versäuerung sowie auf den oTS-Abbaugrad im Reaktor LV1 dar. Während die Produktion an flüchtigen, organischen Fettsäuren stark pH-Wert abhängig ist (37 % bei pH-Wert 4,2, 56 % bei pH-Wert 5,3), nahm die Hydrolyse trotz Anhebung des pH-Wertes gegen Ende des Versuchszeitraums stetig von 54 auf 34 % ab. Die Ursachen konnten nicht eindeutig geklärt werden.

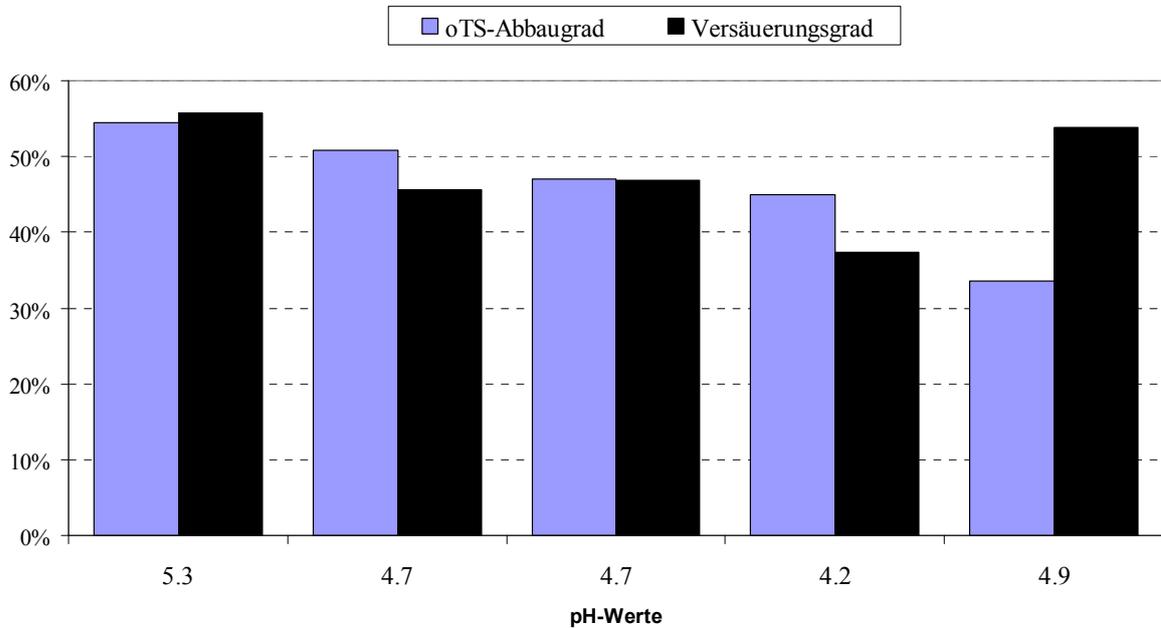


Abbildung 29: Versäuerungsgrad und oTS-Abbaugrad im Versäuerungsreaktor LV1 in Abhängigkeit vom pH-Wert (Ergebnisse aus den bilanzierten Versuchszeiträumen)

### 7.1.1.3 Einfluss von Bioziden auf die Versäuerung

Da die ZPS von Kaposvar aufgebraucht waren, wurde eine Lieferung aus einer slowakischen Zuckerfabrik zur Beschickung der Reaktoren verwendet, welche mit Bioziden kontaminiert war. Der oTS-Abbau reduzierte sich auf i.M. 34 %. Die Verschlechterung des Versäuerungsprozesses kann anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse dennoch nicht eindeutig geklärt werden. Durchgeführte Aktivitätstests mit kommunalem Faulschlamm haben gezeigt, dass die von Bioziden hervorgerufene Hemmung reversibel war (Kap. 8.1). Es kann also nicht ausgeschlossen werden, dass gebildete Zwischenprodukte der Versäuerung durch die in den vorangegangenen Versuchsmonaten höheren Substratkonzentrationen auf die Mikroorganismen hemmend gewirkt haben (Produkthemmung).

Tabelle 33: CSB- und oTS-Abbauergebnisse in Reaktor LV1 unter stabilen Prozessbedingungen mit unterschiedlichen pH-Werten.

<i>Versuchstage</i>	<i>pH</i>	<i>CSB<sub>zu</sub></i> <sup>1)</sup> g/d	<i>CSB<sub>ab</sub></i> g/d	<i>CSB-Abbau</i> %	<i>Bilanzgüte</i> <sup>2)</sup> %	<i>oTS-Abbaugrad</i> %
<sup>4)</sup> 110-128	4,7	31,7	29,3	8	93	47
<sup>5)</sup> 197-224	4,2	35,7	34,9	6	98	45
<sup>3)</sup> 405-419	4,9	39,9	38,0	5	96	34

<sup>1)</sup> Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; <sup>2)</sup>  $(CSB_{Ablauf} + CSB_{CH_4, +H_2}) / CSB_{Zulauf} * 100$ ,  
<sup>3)</sup> mit Spurenlementen, <sup>4)</sup> mit Rezirkulierung Ablaufschlamm M1, <sup>5)</sup> ohne Laugendosierung

Wie aus Tabelle 33 ersichtlich, nahm der CSB-Abbau mit sinkendem pH-Wert von 8 % bis auf 5 % ab. Das Ergebnis lässt sich zum Teil durch die höhere Plausibilität der ermittelten CSB-Frachten (niedrigere Abweichung) in diesem Zeitraum bestätigen. Zum anderen beweist der niedrigere CH<sub>4</sub>-Gehalt im Faulgas von 0,3 bis 0,8 %, dass tatsächlich weniger CSB in Methan umgewandelt wurde. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt lag bei ca. 55 %, der gerechnete H<sub>2</sub>-Gehalt bei 19 %. Die Gasproduktion im Versäuerungsreaktor lag i.M. bei 36 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub>. bzw. 44 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub>.

Resümierend kann gesagt werden, dass die Kombination Substratwechsel von silierte auf aufgetaute ZPS und dem Unterlassen der Laugendosierung sich der oTS-Abbau bis auf 34 % reduzierte und die Säureproduktion nahezu halbierte. Die neuerliche Anhebung des pH-Wertes auf 5 brachte keine deutliche Verbesserung. Die mit Bioziden kontaminierte Charge könnte ebenfalls die Aktivität der Biozönose beeinträchtigt haben.

#### 7.1.1.4 Prozessstabilität im thermophilen Versäuerungsreaktor

Im thermophilen Bereich können der mikrobielle Umsatz und die Hydrolyse der organischen Feststoffe intensiviert ablaufen. Um zu untersuchen wie sich eine Temperaturerhöhung auf die Hydrolyse der ZPS auswirkt, wurde LV2 für die Versuchsdauer von 70 d thermophil betrieben. Die Temperatur wurde innerhalb eines Tages auf 55°C angehoben. Die Verweilzeit blieb bei 5 d, ebenso wurde die Raumbelastung mit 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) nicht verändert und der pH-Wert wurde durch Laugendosierung auf i.M. 5,2 eingestellt.

Schon kurz nach der Temperaturerhöhung kam es zu Instabilitäten. Die ZPS quollen im Reaktor auf und das Substrat-Bakteriengemisch konnte mechanisch nicht mehr gerührt werden. Nach 11 Versuchstagen wurde der Reaktorinhalt

entnommen, püriert und wieder eingesetzt, um den Betrieb zu erleichtern. Ab dem 21. Versuchstag wurde ein verstärktes Rührwerk in den Reaktor eingesetzt, um die Mischungsprobleme in den Griff zu bekommen. Um die Hydrolyse mit aktiven Versäuerungs-bakterien zu versorgen, wurde der Reaktorinhalt mehrmals mit je 10 mL Ablaufschlamm aus den Methanreaktoren LM1 bzw. LM2 beimpft.

Ähnlich wie im Reaktor LV1, führte die Umstellung von silierten auf aufgetaute ZPS zur Verschlechterung der Prozessabbauleistung bei. Dieser negative Einfluss konnte durch die Vorbehandlung der ZPS mit kochendem Wasser ab dem 36. Tag eingeschränkt werden.

Der Verlauf der Säurekonzentrationen war ein guter Indikator für die Stabilität bzw. Instabilität des Versäuerungsprozesses (Abbildung 31). Unmittelbar nach der Umstellung auf die thermophile Betriebsweise sowie auf die aufgetauten ZPS reduzierte sich die Säureproduktion um 70 %, mit einem Versäuerungsgrad von nur 9%. Nach der Vorbehandlung mit Kochwasser stieg diese wieder um das 1,5-fache. Die Säurekonzentration entsprach 74 % des gelösten CSB im Ablauf von Reaktor LV2, der Versäuerungsgrad betrug 26 %. Das Säurespektrum bestand zu 57 % aus Essigsäure, 21 % Buttersäure und 14 % Propionsäure. Eine abgesicherte Bilanz konnte in dieser Zeit nicht erstellt werden, da wegen der Prozessinstabilitäten keine kontinuierliche Beschickung und Gasmessung möglich war. In Tabelle 34 sind die Konzentrationen als Mittelwerte über den gesamten Versuchszeitraum angegeben.

Tabelle 34: Konzentrationen der organischen Säuren im Versäuerungsreaktor LV2 bei thermophiler Betriebsweise mit und ohne Vorbehandlung der ZPS als Substrat

	<i>Milch- säure</i>	<i>Ameisen- säure</i>	<i>Essig- säure</i>	<i>Propion- säure</i>	<i>Butter- säure</i>	<i>Gesamt- säuren</i>	<i>Versäuerungs- grad</i>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg CSB/L	%
<i>ohne Vorbe- handlung</i>	1.360	410	1.900	930	590	6.090	9
<i>mit Vorbe- handlung</i>	480	540	7.000	1.700	2.610	15.440	26

In Abbildung 30 ist die anteilmäßige Abnahme der organischen Säuren am  $CSB_{gesamt}$  als CSB-Äquivalente bei Umstellung der Betriebsweise von mesophil auf thermophil und von silierten auf aufgetaute ZPS zu sehen.

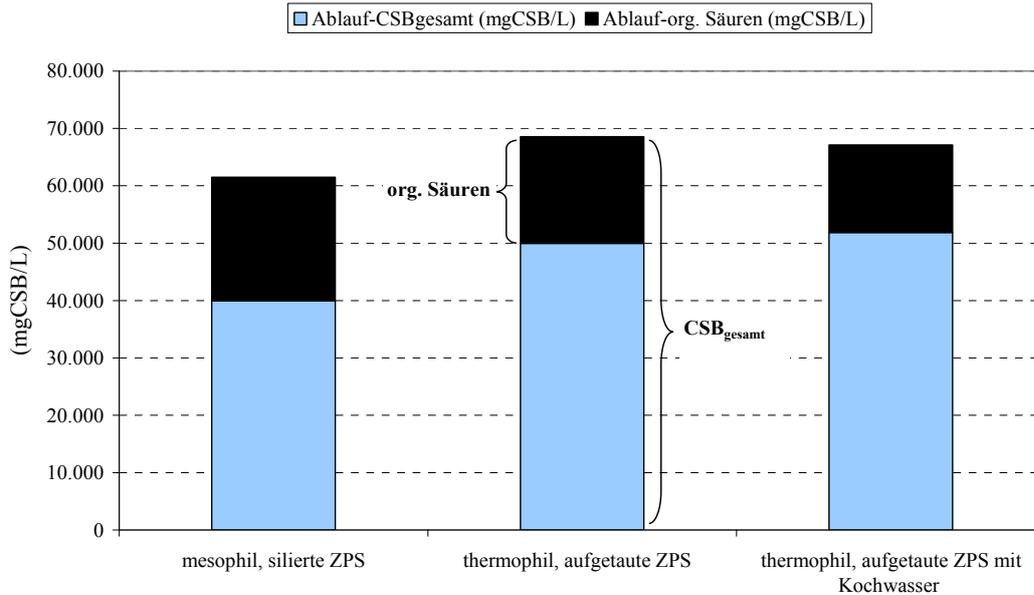


Abbildung 30: Anteil der organischen Säuren am  $CSB_{gesamt}$  im mesophilen und thermophilen Bereich im Versäuerungsreaktor LV2

Der hohe oTS-Abbaugrad unter mesophilen Bedingungen konnte im thermophilen Bereich nicht erreicht werden. Die verschlechterte Hydrolyse zeigte sich durch einen deutlichen Rückgang des oTS-Abbaugrades auf bis zu 15 % nach der Umstellung auf aufgetaute ZPS und erreichte i.M. 35 %. In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die oTS-Konzentrationen und oTS-Abbaugrade über die Zeit dargestellt.

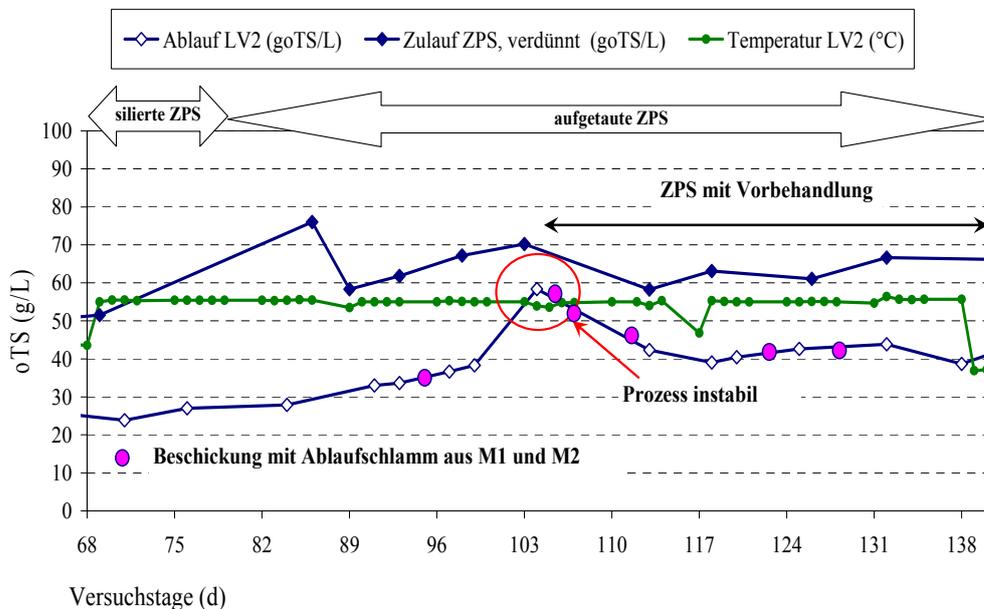


Abbildung 31: oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf von Versäuerungsreaktor LV2 in thermophiler Betriebsweise

Nachdem sich nach 70 Tagen unter den gewählten Bedingungen keine stabile Biozönose bildete, wurde der Versuch abgebrochen.

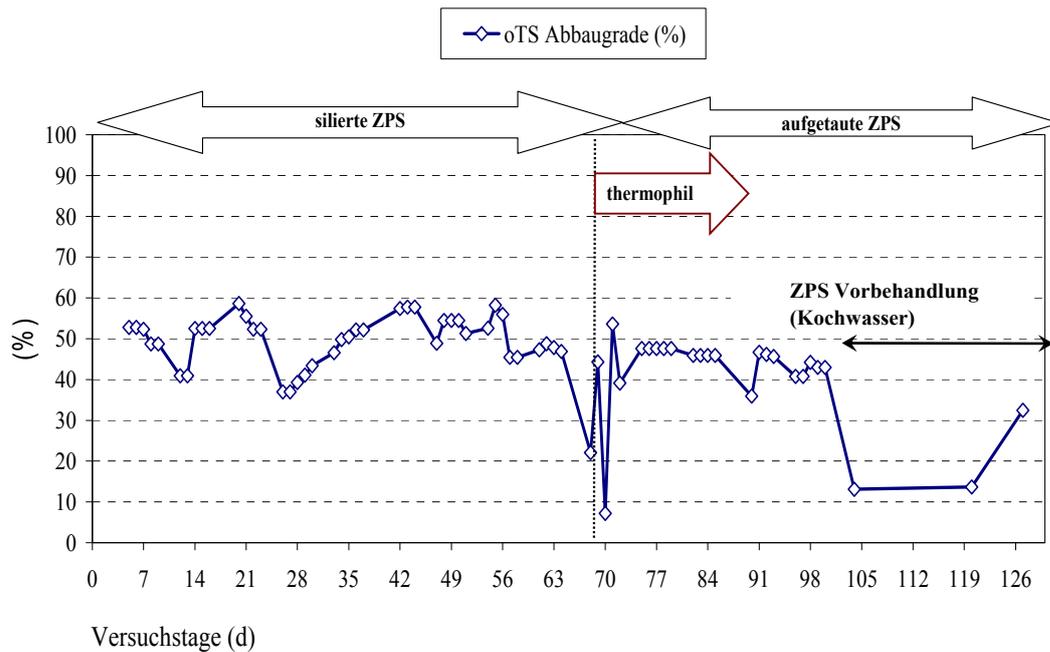


Abbildung 32: Verlauf der oTS Abbaugrade unter verschiedenen Prozessbedingungen im Reaktor LV2

Durch Erhöhung der Temperatur quollen die ZPS im Versäuerungsreaktor an und es traten mechanische Probleme auf. Eine vollständige Durchmischung von Bakterien und Substrat war nicht möglich. Auch nach längerer Versuchsdauer (70 d) konnte sich keine thermophile Biozönose bilden und der oTS-Abbau reduzierte sich auf 15 %:

#### 7.1.1.5 Prozessstabilität und Abbaugrade in den mesophilen Methanreaktoren als zweite Stufe - Laborversuche

Der Methanreaktor LM1 wurde vom ersten bis zum 270. Versuchstag mesophil als nachgeschaltete Stufe nach dem Versäuerungsreaktor LV1 betrieben. Die oTS-Konzentration lag im Mittel bei 8,7 g oTS/L. Bei Prozessstörungen, welche durch Akkumulierung von Essig- und Propionsäuren gekennzeichnet waren, wurde der pH-Wert durch Dosierung von NaOH auf über 7 gehalten, um der hemmenden Wirkung der organischen Fettsäuren entgegenzuwirken.

Der Methanreaktor LM2 wurde vom ersten bis zum 80. Versuchstag mesophil, als nachgeschaltete Stufe nach dem Versäuerungsreaktor LV2 betrieben. Die oTS-Konzentration lag bei 9,9 g oTS/L. Ab dem 81. Versuchstag wurde der Reaktor LM2 auf die einstufige Verfahrensweise umgestellt.

Die Methanreaktoren wurden täglich mit dem Ablaufschlamm aus den Reaktoren LV1 bzw. LV2 bei einer Raumbelastung von 3,0 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) beschickt. Die Methanbildung verlief bei den gewählten Prozessbedingungen (37°C, pH-Wert 7,5, Verweilzeit 20 d) stabil. Die Essigsäure- und Propionsäurekonzentrationen

lagen zwischen 40 und 300 mg/L. Diese niedrigen Werte deuten auf einen weitgehenden Abbau der Säuren in der acetogenen Phase hin (Tabelle 35).

Bei der Substratumstellung von silierten ZPS auf aufgetaute kam es aufgrund der unvollständigen Hydrolyse im Reaktor LV1 zur Akkumulierung von organischen Säuren im nachgeschalteten Methanreaktor LM1 (Abbildung 33). Weiters wurde der Abbau im Reaktor LM1 durch die kontaminierten ZPS im Reaktor LV1 negativ beeinflusst. Da die Säuren (max. > 17.000 mg CSB/L) nach Absetzen der kontaminierten ZPS weiter stiegen, wurde ein Spurenelementmangel vermutet. Erst mit der regelmäßigen Zugabe von Co und Ni konnten die Konzentrationen der organischen Säuren wieder gesenkt werden. In Kap. 8.3 wird der Zusammenhang zwischen Bakterienaktivität und Spurenelementdosierung näher beschrieben.

Der Abbau im Reaktor LM2 verlief über den gesamten zweistufigen Versuchszeitraum stabil (0.-79. Versuchstag) (Abbildung 34).

Tabelle 35: Durchschnittliche Konzentrationen an organischen Säuren in den Reaktoren LM1 und LM2 (0.-79. Versuchstag)

	<i>Milchsäure</i>	<i>Essigsäure</i>	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>Gesamtsäuren</i>	<i>pH-Wert</i>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg CSB/L	
<i>LM1</i>	20	100	85	60	360	7,5
<i>LM2</i>	25	80	95	45	335	7,4

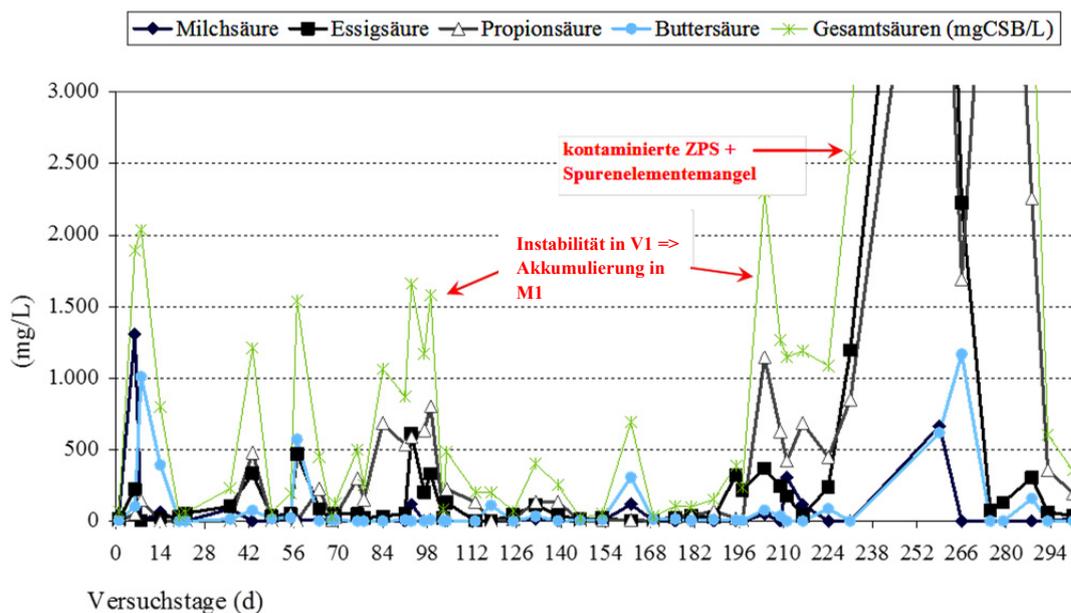


Abbildung 33: Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Methanreaktor LM1 (zweite Stufe) (bei BR= 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>\*d))

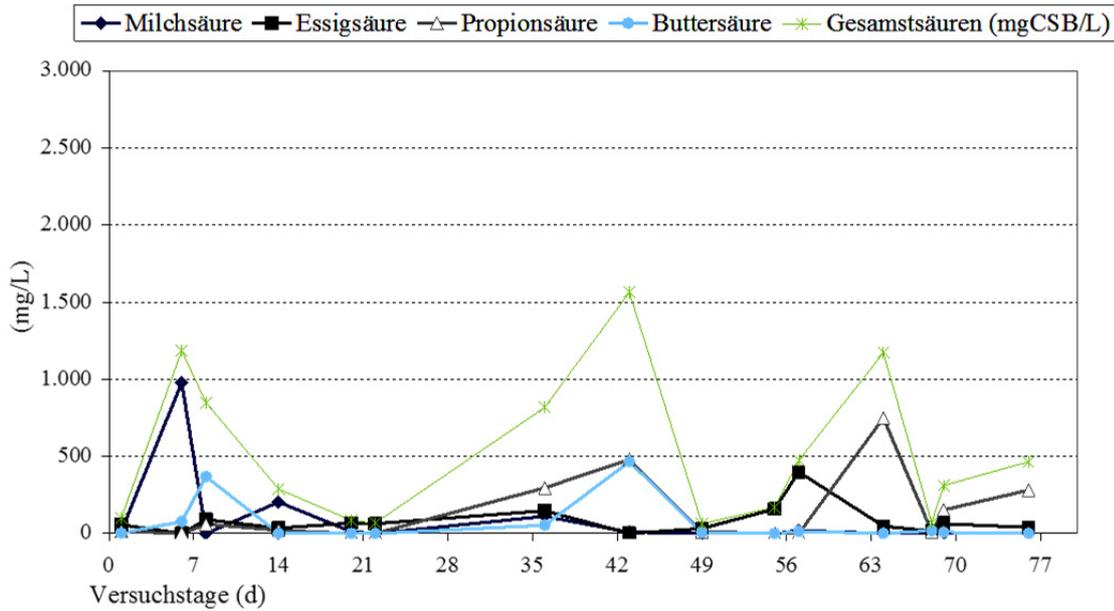


Abbildung 34: Verlauf der Konzentrationen an organischen Säuren im Methanreaktor LM2 (zweite Stufe) (bei BR= 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>\*d))

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die CSB und oTS-Ablaufkonzentrationen der Versäuerungs- und Methanreaktoren dargestellt. Es zeigt sich, dass trotz Einsatz unterschiedlicher Impfschlämme in den Reaktoren LM1 und LM2 vergleichbare Abbauergebnisse an CSB und oTS eintraten. Kommunaler Faulschlamm kann somit als Impfschlamm für den Abbau von ZPS eingesetzt werden.

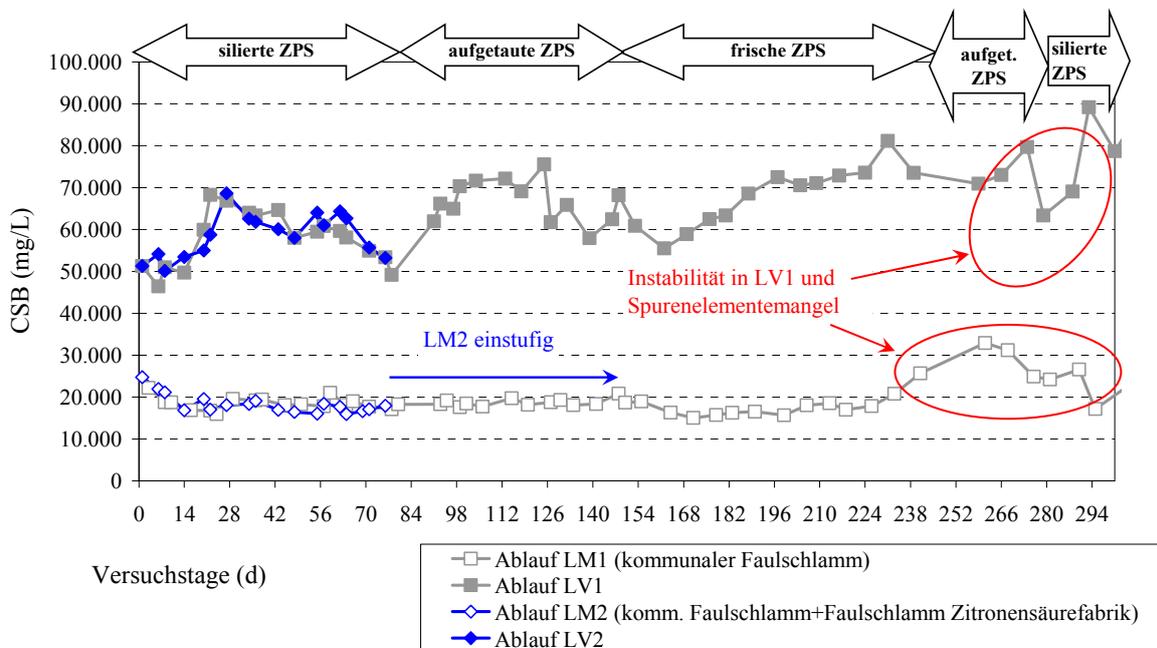


Abbildung 35: CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Methanreaktoren LM1 und LM2 (0.-301. Versuchstag)

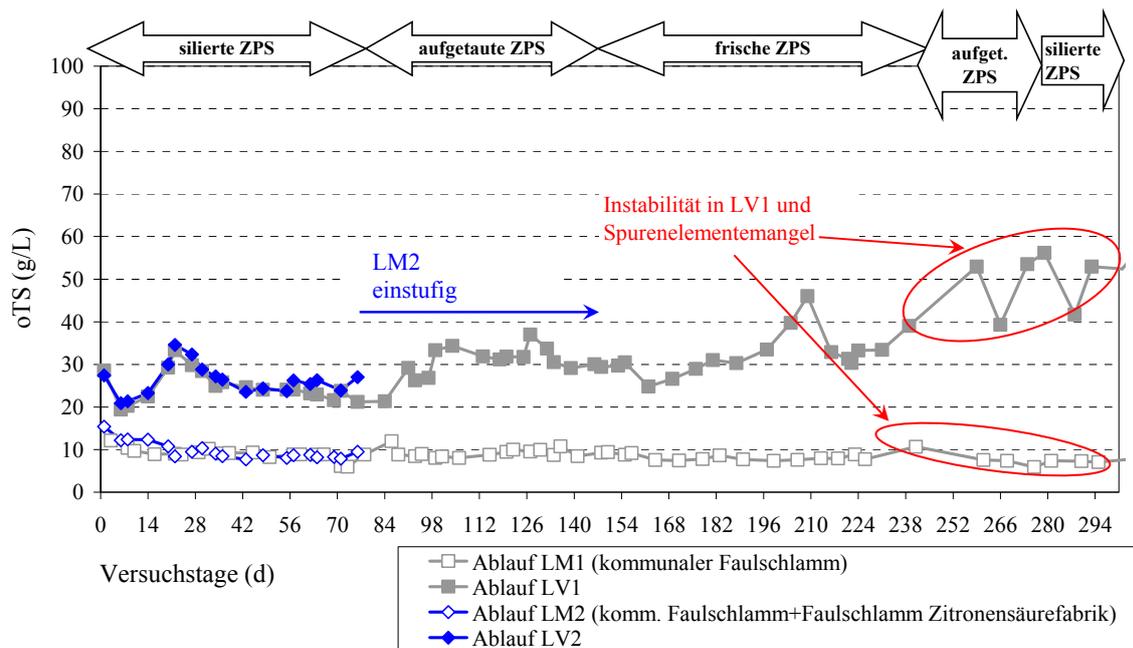


Abbildung 36: oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf der Methanreaktoren LM1 und LM2 (0.-301. Versuchstag)

Die *oTS-Fracht* konnte in LM1 und LM2 um jeweils 64 % bzw. 67 % reduziert werden. Wird die Reduktion auf die *oTS-Fracht* der silierten ZPS bezogen, so wurden zusätzlich jeweils 29 % bzw. 32 % der Feststoffe in der zweiten Stufe hydrolysiert. Über beide Prozessstufen ergab sich ein gesamter *oTS-Entfernungsgrad* von i.M. 84 %.

In Tabelle 36 sind die CSB- bzw. oTS-Abbauergebnisse für den bilanzierten Zeitraum vom 34. bis zum 47. Versuchstag unter stationären Bedingungen zusammengefasst. Die *Bilanzgüte* mit 94 % bzw. 97 % lässt auf eine zufriedenstellende Plausibilität der Messergebnisse schließen. Eine Phosphor – bzw. Stickstoffbilanz zur Absicherung der Daten wurde zu diesem Zeitpunkt nicht durchgeführt, da der Reaktorinhalt noch vom Impfschlamm beeinflusst war. Der *CSB-Abbau* in der zweiten Stufe lag zwischen 69 % und 71 %, über beide Prozessstufen ergab sich eine *Gesamt-Entfernungsrate* i.M. von 75 %. Unter Berücksichtigung, dass beim anaeroben Abbau organischer Stoffe ca. 10% des abgebauten CSB in die neue Biomasse (oTS) eingebaut werden (Svardal, 1991), lag der tatsächliche *gesamte Abbaugrad* der ZPS noch höher, bei 85 % für CSB und 94 % für oTS.

Tabelle 36: CSB-Bilanz und Abbauergebnisse (bezogen auf die CSB- bzw. oTS-Fracht im Zulauf der Methanreaktoren) vom 34.-47. Versuchstag

	<b>CSB<sub>zu</sub></b> ** (g/d)	<b>CSB<sub>ab</sub></b> (g/d)	<b>*CSB<sub>CH4</sub></b> (g/d)	<b>CSB-Abbau</b> (%)	<b>oTS-Abbau</b> (%)	<b>Bilanzgüte</b> *** (%)
LM1	12,7	3,9	8,1	69	64	95
LM2	12,8	3,7	8,8	71	67	97

\*inkl. CH<sub>4</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\*Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; \*\*\* $(CSB_{Ablauf} + CSB_{CH4}) / CSB_{Zulauf} * 100$

In Tabelle 37 sind die über den CSB-Abbau gerechneten und die gemessenen Methanmengen angegeben. Bei einem Methangehalt von 60 % bzw. 57 % (Tabelle 38) ergeben sich für die spezifische Faulgasproduktion Werte von 410 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 490 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub> in Reaktor LM1 und 440 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 525 NL CH<sub>4</sub>/ kg oTS<sub>ZPS</sub> in Reaktor LM2.

Tabelle 37: Spezifische Methanproduktion (34.-47. Versuchstag)

	<b>CSB- Raumbelastung</b> kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	<b>spez. CH<sub>4</sub>-Produktion gerechnet aus CSB-Abbau*</b> (NLCH <sub>4</sub> /kgCSB <sub>ZPS</sub> )	<b>spez. CH<sub>4</sub>-Produktion gemessen</b> (NLCH <sub>4</sub> /kgCSB <sub>ZPS</sub> )
LM1	3,0	245	220
LM2	3,0	250	240

\*theoretische spezifische Methanproduktion: 350 NL CH<sub>4</sub> pro kg CSB<sub>abgebaut</sub>

Tabelle 38: Gaszusammensetzung in den Methanreaktoren (34.-47. Versuchstag)

	<b>CH<sub>4</sub></b> Vol. %	<b>CO<sub>2</sub></b> Vol. %	<b>H<sub>2</sub>S</b> Vol. %
LM1	60	37	0,01
LM2	57	35	0,01

Im Vergleich dazu stellten Hutnan *et al.* (2001) beim zweistufigen mesophilen Abbau von getrockneten ZPS im Pilotmaßstab bei einer CSB-Raumbelastung im Methanreaktor von 10 bis 12 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) eine spezifische Gasproduktion von 400 bis 500 NL/kg TS<sub>ZPS</sub> fest, wobei der Methangehalt 60 bis 70% betrug. Der hohe CH<sub>4</sub>-Gehalt lässt auf eine starke Verdünnung schließen. Sowohl bei Hutnan *et al.* (2001) als auch bei Stoppok & Buchholz (1985), welche den mesophilen zweistufigen anaeroben Abbau von ZPS in semi-kontinuierlich beschickten Labor- bzw. Pilotanlagen untersuchten, wurden die Ablaufproben nach Sedimentation des

Ablaufschlammes gezogen und somit ist ein Vergleich der Abbauergebnisse nur bedingt möglich. Der CSB-Abbau lag (ohne Schlamm) viel höher bei 95 % bei Hutnan *et al.* (2001) (CSB-Raumbelastung: 20 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) und bei Stoppok & Buchholz (1985) (Raumbelastung: 5 bis 10 kg TS/(m<sup>3</sup>.d)).

Bei der Umstellung des Substrats von silierte auf aufgetaute ZPS wurde vermehrt Essigsäure und Propionsäure im Methanreaktor gebildet. Moser (2002) konnte ebenfalls bei der anaeroben Reinigung von Abwasser aus der Zitronensäureproduktion feststellen, dass die vermehrte Produktion an Propionsäure, die für acetoclastische Methanbakterien bereits ab wenigen mg/L hemmend wirkt, hauptsächlich auf den höheren pH-Wert im Methanreaktor zurückzuführen ist. In der Fachliteratur gibt es zahlreiche Hinweise, dass ein neutraler bis leicht alkalischer pH-Wert die Bildung von Propionsäure begünstigt (Fiebig & Dellweg, 1989; Kunst *et al.*, 1983).

Im weiteren Verlauf der Versuche zeigte sich, dass die Versäuerungsstufe den Methanbakterien keinen Schutz vor hemmenden Wirkungen bot. Bei Instabilitäten im Versäuerungsreaktor LV1 (Substratumstellung, pH-Wert Absenkung <5, Biozid-kontaminierte ZPS) kam es immer wieder zu kurzzeitigen Akkumulierungen an organischen Säuren im nachgeschalteten Reaktor LM1. Diese konnten nur durch die Reduktion der CSB-Raumbelastung sowie durch Anhebung des pH-Wertes auf über 7 behoben werden.

In Tabelle 39 sind die Konzentrationen der wesentlichen Säuren unter stationären Prozessverhältnissen im Reaktor LM1 je nach Substratzugabe von silierten, aufgetauten und frischen ZPS im Reaktor LV1 zusammengefasst. In Tabelle 40 werden die Abbaugrade je nach pH-Wert in der Versäuerung miteinander verglichen. Die Plausibilität der CSB-Bilanzen für ausgewählte Versuchszeiträume unter stationären Prozessbedingungen ergab eine zufriedenstellende *Bilanzgüte* von 91 % bis 98 %. Die *CSB-Abbauleistung* zwischen 73 % und 75 % bzw. *oTS-Abbauleistung* von 83 % zwischen 85 % ist auf die Frachten in den ZPS bezogen.

Tabelle 39: Säurekonzentrationen und Versäuerungsgrad im Methanreaktor LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen (unter stationären Prozessverhältnissen)

<i>Zeitraum</i>	<i>Milch-säure</i> mg/L	<i>Essig-säure</i> mg/L	<i>Propion-säure</i> mg/L	<i>Butter-säure</i> mg/L	<i>Gesamt-säuren</i> mg/L	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i> mgCSB/L	<i>ZPS</i>
<i>34.-47 d</i>	20	100	85	60	360	1.100	siliert
<i>108.-142 d</i>	4	40	85	30	225	800	*aufgetaut
<i>157.-195 d</i>	25	20	30	70	215	700	frisch

\*nach Vorbehandlung

Tabelle 40: CSB- bzw. oTS-Abbauleistung im Reaktor LM1 bzw. in LV1+LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen unter stationären Prozessbedingungen

<i>Zeitraum</i>	<i>pH-Wert Versäuerung</i>	<i>Raumbelastung LM1</i> kg CSB/(m <sup>3</sup> .d)	<i>pH-Wert LM1</i>	<i>oTS- Abbau LM1</i> %	<i>CSB- Abbau LM1</i> %	<i>Bilanz- güte</i> *%
<i>34.-47 d</i>	5,2	3,0	7,5	28 / **83	69 / **73	95
<i>108.-142 d</i>	4,7	3,4	7,4	38 / **85	67 / **75	91
<i>157.-195 d</i>	4,2	3,2	7,3	40 / **85	66 / **73	98

\*( $CSB_{Ablauf} + CSB_{CH_4+H_2}$ )/ $CSB_{Zulauf}$ \*100; \*\* Gesamtabbau in Versäuerungs- und Methanreaktor

Die Werte aus Tabelle 40 bestätigen die Vermutung, dass der pH-Wert in der Versäuerung Einfluss auf den Ort der Hydrolyse, nicht aber auf den Gesamtabbau hat. Der oTS-Abbau im Methanreaktor stieg bei einem pH-Wert von 4,2 in LV1 von 28 % auf 40 % an. Das bedeutet, dass in der zweiten Stufe um 40 % mehr Hydrolyse stattfand, als bei einem pH-Wert von 5,2. Damit kann gesagt werden, dass im vorliegenden Fall die Versäuerung nicht den gewünschten Erfolg erzielte. Weiters wurden im Methanreaktor noch i.M. 30 % oTS entfernt, wodurch sich keine Volumeneinsparung in der zweiten Stufe ergab. Eine zweistufige Anlage wäre nur dann sinnvoll, wenn insgesamt mehr Methan produziert worden wäre, was sich im vorliegenden Fall jedoch nicht bestätigte.

Bei einer Raumbelastung im Reaktor LM1 von i.M. 3,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) lag die spezifische Methanproduktion bei 220 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> oder 265 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS (Tabelle 41). Die *spezifische Faulgasproduktion* betrug bei einem durchschnittlichen CH<sub>4</sub>-Gehalt von 58 % 380 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> (Tabelle 42). Im Vergleich dazu geben Hutnan *et al.* (2000) beim zweistufigen Abbau von (getrockneten) ZPS eine spezifische Methanproduktion von 360 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>ZPS</sub> bzw. eine spezifische Gasproduktion von 500 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub> an.

Tabelle 41: Spezifische Methangasproduktion in LM1 in bilanzierten Versuchszeiträumen

<i>Versuchszeitraum</i>	<i>CSB- Raumbelastung LM1</i> kg CSB/(m <sup>3</sup> .d)	<i>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS</sub></i> <i>gerechnet* aus CSB-Abbau</i> NL/kg CSB	<i>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS</sub></i> <i>gemessen</i> NL/kg CSB
<i>34.-47 d</i>	3,0	245	220
<i>108.-142 d</i>	3,4	253	219
<i>157.-195 d</i>	3,2	252	221

\* theoretische spez. Methanproduktion: 350 NL CH<sub>4</sub> pro kg CSB<sub>abgebaut</sub>

Tabelle 42: Zusammensetzung des Faulgases im Methanreaktor LM1 in ausgewählten Versuchszeiträumen unter stationären Prozessbedingungen

<i>Versuchszeitraum</i>	<i>CH<sub>4</sub></i> <i>Vol.%</i>	<i>CO<sub>2</sub></i> <i>Vol.%</i>	<i>H<sub>2</sub>S</i> <i>Vol.%</i>
<i>34.-47 d</i>	58	37	0,01
<i>108.-142 d</i>	60	34	0,007
<i>157.-195 d</i>	59	35	0,005

Hutnan et.al (2000) variierte die Verweilzeiten im Versäuerungsreaktor zwischen 2 und 6 d beim anaerobe Abbau von getrockneten ZPS in einer zweistufigen Laborversuchsanlage. Er konnte in diesem Fall nachweisen, dass die besten Ergebnisse für die Versäuerung und Hydrolyse bei 4 bis 4,5 d Verweilzeit und einem pH-Wert zwischen 6 und 6,5 zu erreichen waren. Die CSB-Konzentration der organischen Fettsäuren nach 6 d Versuchsdauer betrug bei einem pH-Wert von 4 ca. die Hälfte von jenen bei pH-Werten von 6,5. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Konzentration an gelöstem CSB wurde als gering eingestuft. Dadurch ergab sich eine Raumbelastung je nach CSB-Gehalt der ZPS von 10,3 bis 15,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) oder 8,7 bis 13,5 kg TS/m<sup>3</sup>.d. Bis zu dieser Belastung konnten die Reaktoren noch ausreichend gerührt werden. Stoppok & Buchholz (1985) führten Versuche mit ZPS im zweistufigen Verfahren durch und beschickten die Versäuerungsreaktoren mit 5 bis maximal 15 kg TS/(m<sup>3</sup>.d). Höhere Belastungen verursachten eine Viskosität des Ablaufschlammes, welcher nicht mehr in den nachgeschalteten Methanreaktor gepumpt werden konnte. Diese Tatsache konnte auch in den Laborversuchen bestätigt werden, wo die aufgetauten ZPS im Versäuerungsreaktor so stark aufquollen (35 g TS/L im Reaktor, 13,5 kg TS/m<sup>3</sup>.d), dass die mechanischen Rührereinrichtungen zum Erliegen kamen.

Aus den Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass der Abbau von ZPS im zweistufigen Verfahren in so weit stabil verläuft, so lange es zu keinen Prozessstörungen in der ersten Stufe kommt. Findet eine unzureichende Hydrolyse statt, kommt es zu Akkumulierungen an organischen Säuren im nachgeschalteten Methanreaktor. Unter stabilen Bedingungen konnten insgesamt 85% oTS und i.M. 74 % CSB abgebaut werden. Die Methanproduktion betrug 220 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub>. Es wurden aber noch i.M. 30% an oTS in der zweiten Stufe abgebaut, wodurch es großtechnisch zu keiner Einsparung an Reaktorvolumen kommt.

### 7.1.2 Versuchsergebnisse des zweistufigen anaeroben Abbaus von ZPS - Pilotversuche

Die Versuche wurden mit frischen ZPS gestartet, wobei die CSB-Raumbelastung im Versäuerungsreaktor V1 schrittweise von 3 auf i.M. 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht wurden. Wie bereits in Kap. 6.6.1 beschrieben, traten schon nach 13 Versuchstagen die ersten Schwierigkeiten beim Betrieb der Beschickungspumpen auf. Durch die Quelleigenschaften des Substrats musste dieses, um den Reaktor weiter betreiben zu können, mit Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor M1 und Leitungswasser so stark verdünnt werden, dass die beiden Phasen Hydrolyse/Versäuerung und Methanstufe nicht mehr eindeutig zu trennen waren. Wie aus Abbildung 37 ersichtlich, lagen die Gesamtsäuren im Versäuerungsreaktor über den Versuchszeitraum bei i.M. 6.000 mg CSB/L, welche zu ca. einem Drittel den Laborergebnissen entsprachen. Obwohl auch hier die Hauptkomponenten Essig- und Propionsäure waren, kam die Essigsäureproduktion durch Anstieg des H<sub>2</sub>-Partialdrucks im Reaktor gegen Versuchsende völlig zum Erliegen (von 5.050 mg/L auf 11 mg/L). Stattdessen stieg die Buttersäurekonzentration bis auf 3.610 mg/L an. Die Konzentration an CSB<sub>gelöst</sub> betrug ca. die Hälfte der Laborversuche und bestand zu 34 % aus organischen Säuren, der Versäuerungsgrad betrug i.M. 3 % (Tabelle 43).

Tabelle 43: Konzentration an organischen Säuren und an gelöstem CSB im Versäuerungsreaktor V1 in ausgewählten Versuchszeiträumen (pH-Wert 5,3)

<i>Versuchstage</i>	<i>Milch-säure</i> mg/L	<i>Essig-säure</i> mg/L	<i>Propion-säure</i> mg/L	<i>Butter-säure</i> mg/L	<i>Gesamt-säuren</i> mg CSB/L	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i> mg/L	<i>Verweil-zeit</i> d
39.-45 d	24	2.600	920	380	4.900	14.000	3,7
28.-36 d	0	4.500	2.550	355	9.300	15.800	*2

\*mit Verdünnungswasser

Aufgrund der kurzen Versuchsdauer (keine stationäre Prozessbedingungen) sowie der starken Verdünnung des Reaktorinhalts mit Ablaufschlamm aus dem Methanreaktor der Linie 1 (M1) und Leitungswasser, war nur eine qualitative, aber keine repräsentative Auswertung der zweistufigen Versuchsanlage möglich. Die Ergebnisse erlauben somit keine endgültigen Aussagen über den Prozess und die erzielbaren Abbauergebnisse.

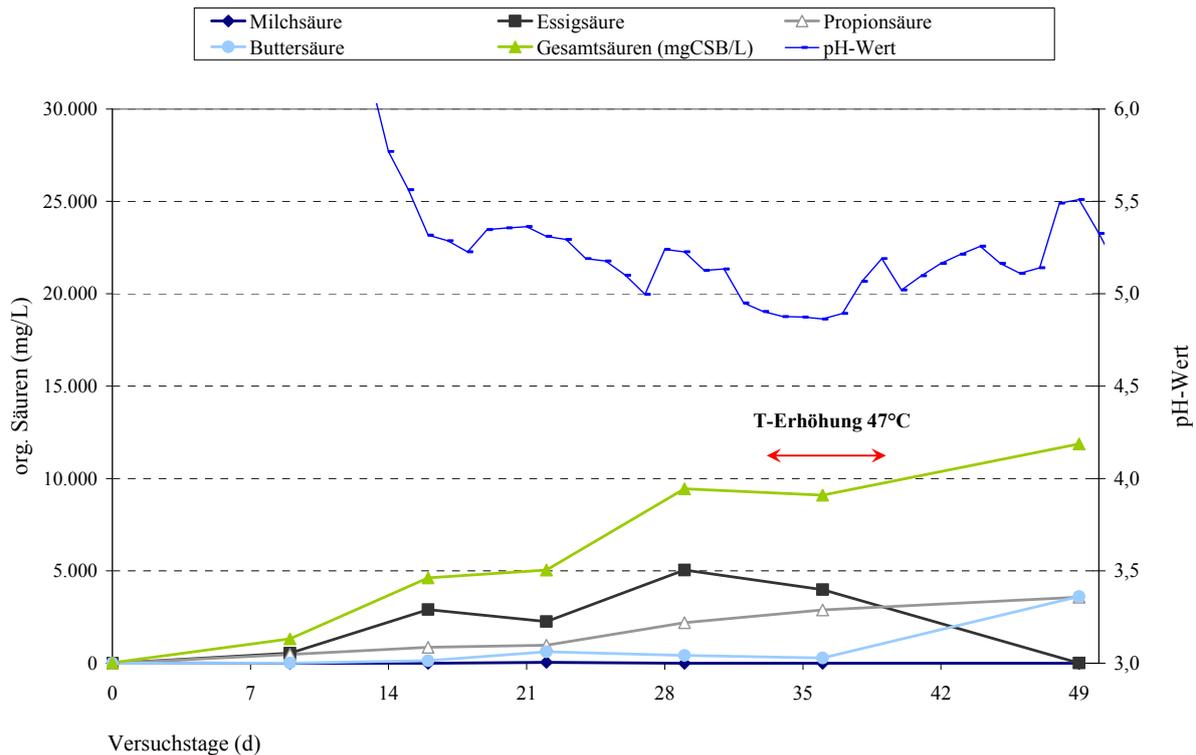


Abbildung 37: Verlauf der Konzentration an organischen Säuren sowie des pH-Wertes im Versäuerungsreaktors V1 (Pilotanlage)

Bei einer CSB-Raumbelastung von 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d), einer Verweilzeit von 3,7 d und einem pH-Wert von 5,3 lag der *oTS-Abbau* bei i.M. 26 %. Im Labormaßstab konnten unter vergleichbaren Prozessbedingungen 55% erreicht werden. Der pH-Wert im Reaktor V1 konnte ohne Zugabe von Natronlauge aufgrund des hohen Rücklaufverhältnisses (ca. 270%) aus dem Reaktor M1 stabil gehalten werden. Der *CSB-Abbau* bezogen auf die zugeführten ZPS belief sich in V1 auf 12 %, wobei bei der CSB-Bilanzgüte von 92% der Wert mit einer gewissen Toleranz betrachtet werden sollte (39.-45. Versuchstag). Die *spezifische Gasproduktion* betrug 70 bis 90 NL<sup>3</sup>/kg CSB<sub>ZPS</sub>. Das Faulgas bestand zu ca. 80% aus CO<sub>2</sub> und 8 % aus CH<sub>4</sub>.

Durch die Verdünnung mit Leitungswasser (Verweilzeit 2 d) stieg die Produktion an organischen Fettsäuren auf das Doppelte (9.300mg CSB/L, Tabelle 43). Dies lässt auf eine leichte Verbesserung des Versäuerungsprozesses deuten. Eine Quantifizierung des *oTS-Abbaus* ist in diesem Zeitraum aufgrund der instabilen Versuchsbedingungen nicht möglich.

Vom 33. bis zum 38. Versuchstag wurde auch hier die Temperatur auf 47°C angehoben, um den Prozess zu intensivieren. Der Zeitraum war zu kurz, um Aussagen über die Bildung einer thermophilen Biozönose zu treffen. Wie im Labor, wo der Versuch 70 d dauerte, konnte keine feststellbare Verbesserung der

Hydrolyseaktivität erzielt werden. Ob das veränderte Säurespektrum am 49. Versuchstag (Abbildung 37) eine spätere Folge der Temperaturerhöhung war oder ob es sich um einen Messfehler handelt, bleibt ungeklärt.

Nach Beschickung mit Biozid-kontaminierten ZPS am 59. Versuchstag, musste der Reaktor wegen der massiven Hemmung entleert werden. Zu diesem Zeitpunkt zeigten bereits die Laborversuche, dass eine Vorversäuerung für den Abbau des Substrats nicht die gewünschten Ergebnisse bringt.

Im nachgeschalteten Methanreaktor M1 konnte der CSB-Abbau über die Methanproduktion aufgrund der instabilen Prozessbedingungen nur abgeschätzt werden. Auch eine Plausibilitätsprüfung der gemessenen Werte durch eine geschlossene CSB-Bilanz war nicht möglich. Der *CSB-Abbau* lag bei einer CSB-Raumbelastung von 4,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) bei 72%. Das Ergebnis ist mit den zweistufigen Laborversuchen vergleichbar (70 % CSB-Abbau bei 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) und 20 d Verweilzeit).

Aufgrund der starken Verdünnung des Schlammes aus der ersten Stufe verursachten hier die Instabilitäten keine Akkumulierung an organischen Säuren in der Methanstufe. In Tabelle 44 sind die Konzentrationen der wesentlichen organischen Säuren in M1 angeführt. Sie sind als Mittelwerte über den gesamten zweistufigen Versuchszeitraum zu verstehen.

Tabelle 44: Konzentrationen der organischen Säuren im Methanreaktor der zweistufigen Pilotanlage

	<i>Milchsäure</i>	<i>Essigsäure</i>	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>Gesamtsäuren</i>	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mgCSB/L	mgCSB/L
<b><i>M1</i></b>	1	3	17	17	59	360

Die gemessene *Gesamtmethanproduktion* über beide Stufen schwankte zwischen 220 und 250 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 265 und 300 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub>. In den Laborversuchen wurden ebenfalls i.M. 250 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 300 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS erreicht. Der Methangehalt im Faulgas lag bei 55 bis 60 %. Als das Substrat in der Versäuerung nicht mehr mischbar war und kontaminierte ZPS in die erste Stufe gelangten, kam es zum bemerkbaren Rückgang des *CSB-Abbaus* auf 63 %. Nach mehreren technischen Problemen wurde die Linie 1 (V1+M1) nach 60 Versuchstagen auf den einstufigen Betrieb umgestellt.

In den Versuchen von Hutnan *et.al* (2001) im Pilotmaßstab im zweistufigen Verfahren mit einem volldurchmischten Versäuerungsreaktor (Volumen 5,13 m<sup>3</sup>) und einem Methanreaktor mit einem Volumen von 3,5 m<sup>3</sup> (ausgeführt als UASB

Reaktor) wurden die getrockneten ZPS aus einer slowakischen Zuckerraffinerie mit 0,8:10 Wasser verdünnt. Die Raumbelastung in der ersten Stufe betrug hier 20 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) und in der zweiten 10 bis 20 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d). Die erzielte spezifische Gasproduktion erreichte zwischen 400 und 500 NL/kg TS<sub>ZPS</sub>, welche im Bereich der im Projekt gemessenen Werte liegen. Hutnan *et.al* (2001) gibt an, einen 95 % CSB Abbau erreicht zu haben. Zieht man den CSB ab (ca. 10 %), welcher in die Biomasse eingebaut wird, so liegt der CSB-Abbau bei gleicher Gasmenge trotzdem um 10 bis 20 % höher als in den Versuchen gemessen wurde.

Nach den vorliegenden Ergebnissen kann gesagt werden, dass aufgrund der Substrateigenschaften der ZPS ein Betrieb im zweistufigen Verfahren nicht möglich ist. Um die ZPS in der ersten Stufe pumpfähig zu machen, mussten diese soweit mit Ablaufschlamm aus der zweiten Stufe und Leitungswasser verdünnt werden (270 % Rückführung), dass keine eindeutige Trennung der beiden Phasen mehr möglich war. Eine Bilanzierung war wegen der instabilen Bedingungen nicht möglich, trotzdem konnte ein 72% CSB-Abbau abgeschätzt werden.

## **7.2 Versuchsergebnisse des einstufigen anaeroben Abbaus von ZPS**

Aufgrund der ersten Ergebnisse der zweistufigen Versuche und den dabei auftretenden Schwierigkeiten wie Probleme mit den mechanischen Rührreinrichtungen, Pumpfähigkeit des Substrats und der Akkumulierung von Säuren in der Methanstufe, wurden Untersuchungen in der einstufigen Konfiguration durchgeführt.

### **7.2.1 Ergebnisse im einstufigen Betrieb - Laborversuche**

Bei der Umstellung des Reaktors LM2 am 81. Versuchstag auf den einstufigen Betrieb wurde der TS-Gehalt durch Sedimentation von 1,2 % auf 3,3 % erhöht und die Ammoniumkonzentration durch Dosierung von Harnstoff zur Pufferwirkung auf 1.000 mgNH<sub>4</sub>-N/L aufgestockt. Die Beschickung begann mit aufgetauten und unverdünnten ZPS. Dabei kam es zu Betriebsproblemen, da die Verweilzeit im Reaktor von 20 d beibehalten wurde. Dies entsprach einer CSB-Belastungssteigerung innerhalb eines Tages von 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) auf ca. 18 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d). Es bildeten sich hemmende Zwischenprodukte, die nicht mehr abgebaut werden konnten. Das hatte zur Folge, dass sich bereits nach 6 Tagen organische Fettsäuren, hauptsächlich Essig-, Propion- und Buttersäure, in hoher Konzentration akkumulierten (> 20.000 mg CSB/L). Weiters fiel der pH-Wert auf 5,5 und die Biogasproduktion kam zum Erliegen. Um der Säurehemmung entgegen zu wirken, wurde der pH-Wert mit Natronlauge von 16,7 g NaHCO<sub>3</sub>/L

(85 g/mol) wieder auf über 7 angehoben und auf diesem Niveau gehalten. Bei einer Essigsäurekonzentration von 8.900 mg/L liegen bereits 25% in undissoziierter Form vor. Nach Duarte & Anderson (1983), welche die Abhängigkeit der Hemmung von Methanbakterien von der Konzentration an undissoziierter Essigsäure untersuchten, ist bereits ab Konzentrationen von 50 mg/L eine über 90 % Hemmung zu erwarten. Als weitere Gegenmaßnahme wurde die Beschickung für 5 Tage eingestellt und Ablaufschlamm aus LM1 (0,2 L/d) täglich zur Beimpfung mit aktiven Methanbakterien zugegeben. Als die Konzentration der organischen Säuren langsam zu sinken begann (< 10.000 mg CSB/L), wurde der Reaktor mit geringer CSB-Belastung 0,8 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) wieder angefahren. Wie Abbildung 38 zu entnehmen ist, dauerte es ca. 4 Monate bis sich die Konzentrationen an organischen Säuren bei Werten um 700 mg CSB/L einpendelten. Aus den bis dahin gewonnenen Ergebnissen wurde die Annahme getroffen, dass der Prozess bei Gesamtsäuren von  $\leq 1.000$  mg CSB/L und pH-Werten um 7,5 stabil verläuft. Der pH-Wert ist nicht nur von den organischen Säuren abhängig sondern auch vom Ammoniumgehalt im Reaktor. Je höher die aktuelle Wachstumsrate der Bakterien und der Biomassegehalt im Reaktor sind, desto mehr Stickstoff wird verbraucht, wodurch die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration im Reaktor sinkt. Gleichzeitig wird dabei die Pufferkapazität reduziert und der Prozess wird anfälliger gegenüber pH-Wert Schwankungen.

Durch den Vorfall wurde ersichtlich wie wichtig eine permanente Überwachung des Prozesses und eine Kontrolle der organischen Fettsäuren und des pH-Wertes ist, um ein Kippen des Faulprozesses zu verhindern. Im großtechnischen Maßstab, wo das erzeugte Biogas für die Zuckerproduktion sofort verfügbar sein muss, würde der Stillstand eines Reaktors einen Verlust an Energieausbeute aus dem Biogas für die gesamte nur zwei bis drei Monate dauernde Zuckerkampagne bedeuten. Ein Entleeren des Reaktors, sowie die Neubeimpfung während der Kampagne sind wirtschaftlich untragbar. Zusätzlich ergäbe sich ein nicht zu vermeidendes, massives Geruchsproblem.

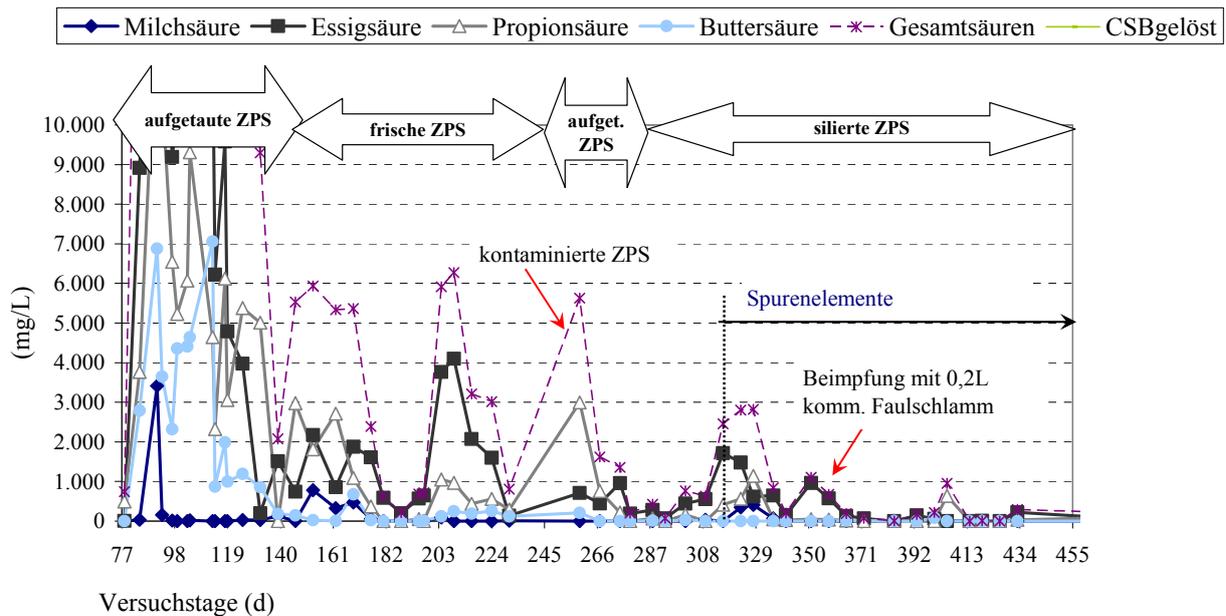


Abbildung 38: Konzentrationen der organischen Säuren im Reaktor LM2 (einstufig)

In weiterer Folge konnte die Belastung kaum ohne erneuten Anstieg der organischen Säuren gesteigert werden. Die Beschickung mit Biozidkontaminierten ZPS 160 Versuchstagen nach der Umstellung verursachte erneut eine Akkumulierung vorwiegend Propionsäure (5.630 mg/L) (Abbildung 38). Obwohl nur 1 % der Propionsäure undissoziiert (56 mg/L) vorlag, kam es hier aufgrund der hohen Konzentration zu einer fast 100 % Hemmung. Die Steigerung der CSB-Raumbelastung war daher mit nur ca. 1 % pro Tag möglich (Abbildung 39). Erst nach Einstellung eines stabilen pH-Wertes von 7,2 konnte die CSB-Raumbelastung langsam erhöht werden. Nach einem Monat lag die Belastung bei 4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 66 d).

Da die Mikroorganismen noch immer äußerst sensibel auf Veränderungen reagierten, wurde ein Spurenelementemangel vermutet. Erst mit der täglichen Zugabe von Co, Ni, Se, Mo, Zn und Cu (je 10 mg/kg oTS) ab dem 236. Versuchstag nach der Umstellung, stabilisierte sich der Prozess. Welche der Spurenelemente für den anaeroben Abbau von ZPS essentiell sind wurde in Batchtests überprüft (siehe Kap. 8.3).

Zusätzlich wurde LM2 einmalig mit 0,2 L kommunalem Faulschlamm beimpft, um die Biozönose mit aktiven Methanbakterien anzureichern. Dies führte zu einer feststellbaren Verringerung der Konzentration an organischen Säuren von ca. 2.800 mg CSB/L auf unter 100 mg CSB/L. Ob die Verbesserung auf die im Klärschlamm enthaltenen Inhaltstoffe (Spurenelemente) oder auf die Beimpfung mit frischer Biomasse zurück zuführen ist, konnte nicht geklärt werden. In der Praxis ist die Verwendung von Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage

bei auftretenden Mangelerscheinungen der anaeroben Biozönose als Impfschlamm eine gute Möglichkeit, um den Prozess zu stabilisieren und die Belastung weiter steigern zu können. Im großtechnischen Maßstab ist eine Abwägung zwischen Transportkosten oder Kosten der Spurenelementdosierung sinnvoll.

Schließlich wurde im Labor die Belastung mit 9,5 %/d von 4 bis auf 10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 26 d) angehoben. Bei diesen hohen Belastungen trat allerdings eine starke Schaumbildung auf, welche durch die Reduktion der Beschickung (30 d Verweilzeit, 8,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) behoben werden konnte.

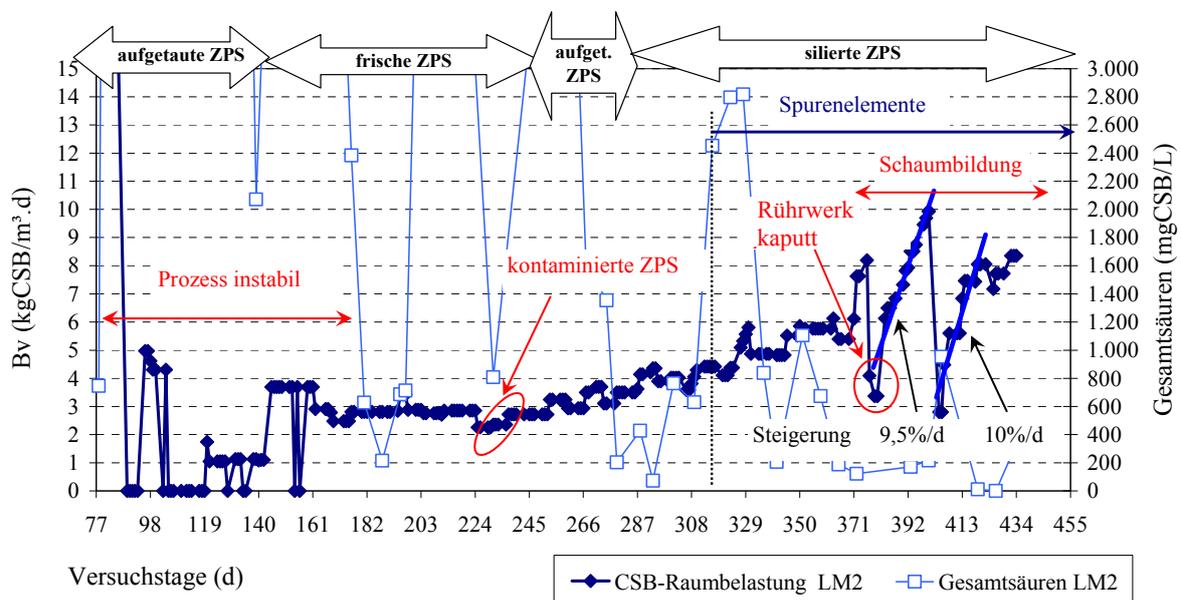


Abbildung 39: Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Gesamtsäuren im Reaktor LM2 (einstufig)

Um vergleichbare Versuchsergebnisse zu erhalten, wurde der Reaktor LM1 schrittweise und mit größerer Vorsicht von zweistufig auf einstufig umgestellt. Basierend auf den Ergebnissen der Batchversuche (Kap. 8.3) wurde hier 15 Tage nach der Umstellung mit der täglichen Dosierung von Co und Ni (je 10 mg/kg oTS) begonnen, um zu sehen, ob sich im Durchlaufbetrieb Unterschiede im Abbau und in der Belastungssteigerung im Vergleich zu Reaktor LM2 ergeben.

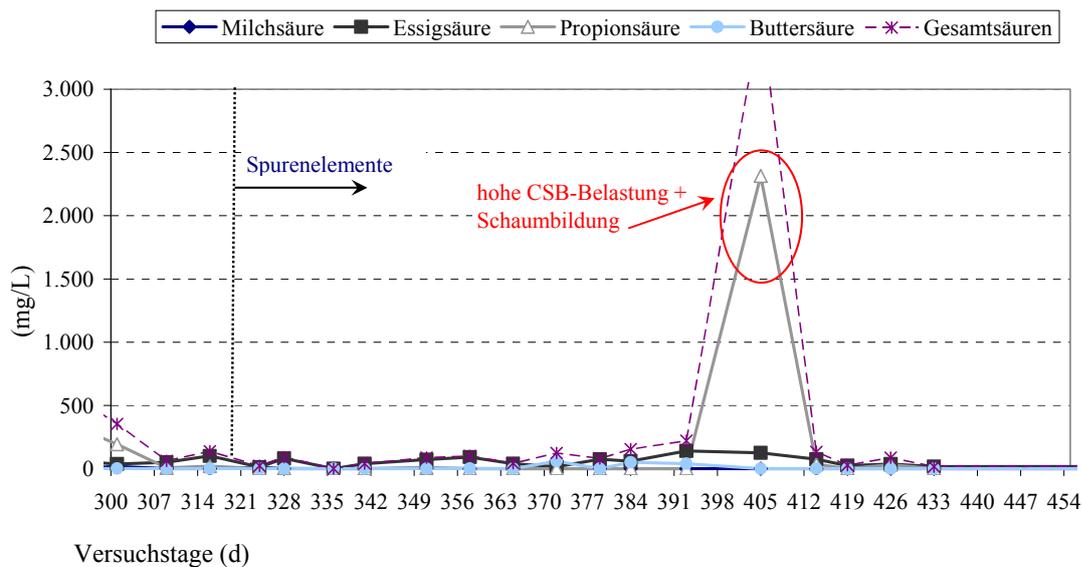


Abbildung 40: Konzentration an organischen Säuren im Reaktor LM1 (einstufig)

Die CSB-Raumbelastung in LM1 betrug anfangs 1,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 145 d) und wurde mit i.M 5 % pro Tag bis auf 10,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 25 d) am 90. Tag nach der Umstellung gesteigert. Abbildung 40 ist zu entnehmen, dass die Konzentration an organischen Fettsäuren dabei nahezu über den gesamten einstufigen Versuchszeitraum bei < 100 mg CSB/L lagen, bis zu dem Zeitpunkt der hohen Belastung (393. bis 396. Versuchstag), wo es zu einem markanten Anstieg an Propionsäure (2.315 mg/L) kam. Diese war von starker Schaumbildung und Schlammverlust im Reaktor begleitet (Abbildung 41). Außerdem stieg gleichzeitig die Viskosität des Reaktorinhalts. Daraufhin wurde der Reaktor für 5 Tage mit Schlamm aus dem Reaktor LM2 beschickt, um den Schlammverlust auszugleichen und die Belastung mit 3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) reduziert, um nach 24 d (Steigerung i.M. 4,7 %/d) auf 8,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 30 d) zu kommen. Wie an den niedrigen Konzentrationen der organischen Säuren zu sehen ist, muss die Belastungssteigerung kleiner als die maximale Zuwachsrates der acetogenen und methanogenen Bakterien sein, um den Prozess stabil zu halten.

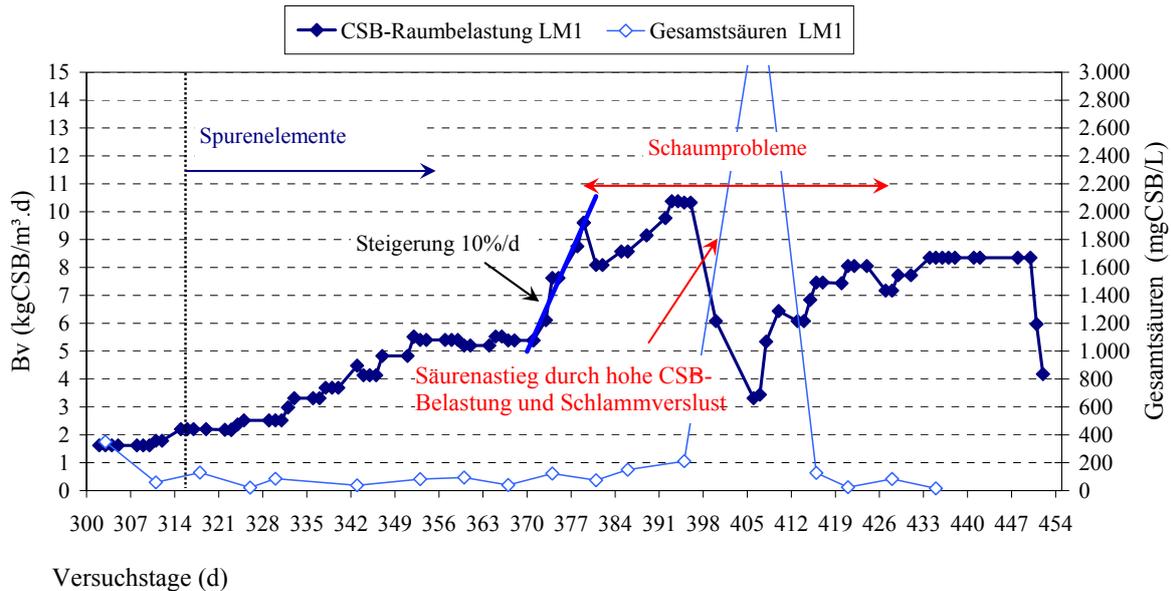


Abbildung 41: Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Gesamtsäuren im Reaktor LM1 (einstufig, mit silierten ZPS)

In beiden einstufigen Laborreaktoren trat ab einer CSB-Raumbelastung von 5,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) starke Schaumbildungen durch Zwischenprodukte auf, die von den vorhandenen Mikroorganismen nicht ausreichend abgebaut werden konnten. Ab 9 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) konnte der Normalbetrieb der Laboranlage nicht mehr aufrecht erhalten werden und es musste täglich ein Entschäumer auf Mineralölbasis (Sugar UH) zugegeben werden.

Die optimale CSB-Raumbelastung mit hoher Methanbildung lag in den Laborversuchen bei einer Verweilzeit von 30 d (8,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)), ohne den stabilen Abbau zu gefährden. Zu bedenken ist, dass die Stabilität des Prozesses aufgrund der diskontinuierlichen Beschickung mit ZPS im Labormaßstab und der daraus resultierenden täglichen „Stoßbelastungen“ beeinträchtigt wurde, wodurch es zu kurzzeitigen Hemmungen kam und dadurch die Zuwachsrate geringer war, als im Pilot- bzw. großtechnischen Maßstab mit kontinuierlicher Zugabe.

Bei Instabilitäten konnte, wie bereits im zweistufigen Verfahren, ein Anstieg der Propionsäurekonzentrationen von über 3.000 mg/L beobachtet werden (pH-Wert im Reaktor ~ 7,2). Der undissoziierte Anteil beträgt dabei ca. 15 mg/L (~0,5 %), wo bereits Hemmungen zu erwarten sind.

Tabelle 45 zeigt zusammengefasst die durchschnittlichen Säurekonzentrationen in LM1 und LM2 in ausgewählten Versuchszeiträumen unter stationären Prozessverhältnissen. Die niedrigen Konzentrationen deuten auf ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der Umsatzrate der Versäuerungs bakterien

und der Methanbakterien hin. Der Anteil an gelöstem Ablauf-CSB, welcher den organischen Säuren zuzuordnen war, nahm mit zunehmenden stationären Versuchsbedingungen ab (bis 3%). In Klammer ist der berechnete Anteil der undissoziierten Säuren angegeben.

Tabelle 45: Konzentration an organischen Säuren in den Reaktoren LM1 und LM2 in ausgewählten Versuchszeiträumen (einstufig) mit silierten ZPS als Substrat

<i>Versuchstage</i>	<i>CSB-Raum- belastung</i> kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	<i>Milch- säure</i> mg/L	<i>Essig- säure</i> mg/L	<i>Propion- säure</i> Mg/L	<i>Butter- säure</i> mg/L	<i>Gesamt- säuren</i> mgCSB/L
<b>LM2</b>						
365-371 d	5,6	0	130 (0,3 %)*	15 (0,4 %)	15 (0,3 %)	190
426-440 d	8,2	0	60 (0,4 %)	10 (0,6 %)	0	75
<b>LM1</b>						
421-442 d	8,0	0	40 (0,4 %)	20 (0,5 %)	0	65

\*undissoziierter Anteil

Da die Umstellung von zweistufig auf einstufig mit unverdünnten ZPS sehr langsam erfolgte und die Verweilzeit dementsprechend hoch war, dauerte es mehrere Monate bis sich ein stabiler Prozess mit repräsentativen Ablaufkonzentrationen (stationäre Prozessbedingungen) einstellte. Abbildung 42 zeigt die CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf aus den Reaktoren LM1 und LM2. Bei einer CSB-Raumbelastung von 5,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 45 d) und den vorliegenden Prozessbedingungen (pH-Wert 7,3, 37°C) stellte sich im Reaktor LM2 ab dem 288. Tag nach der Umstellung ein stabiler *CSB-Abbau* von 77 % ein (Bilanzgüte 97 %). Der Abbau blieb auch nach der Verminderung der Verweilzeit vom 349. bis zum 363. Versuchstag nach der Umstellung auf ca. 30 d (8,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) unverändert. Ähnliche Abbauergebnisse wurden im Reaktor LM1 bei vergleichbarer Verweilzeit und Prozessbedingungen (pH-Wert 7,3; 37°C) erzielt (Abbildung 42 und Abbildung 43). Der *oTS-Abbau* betrug in beiden Reaktoren 80 % (Tabelle 46).

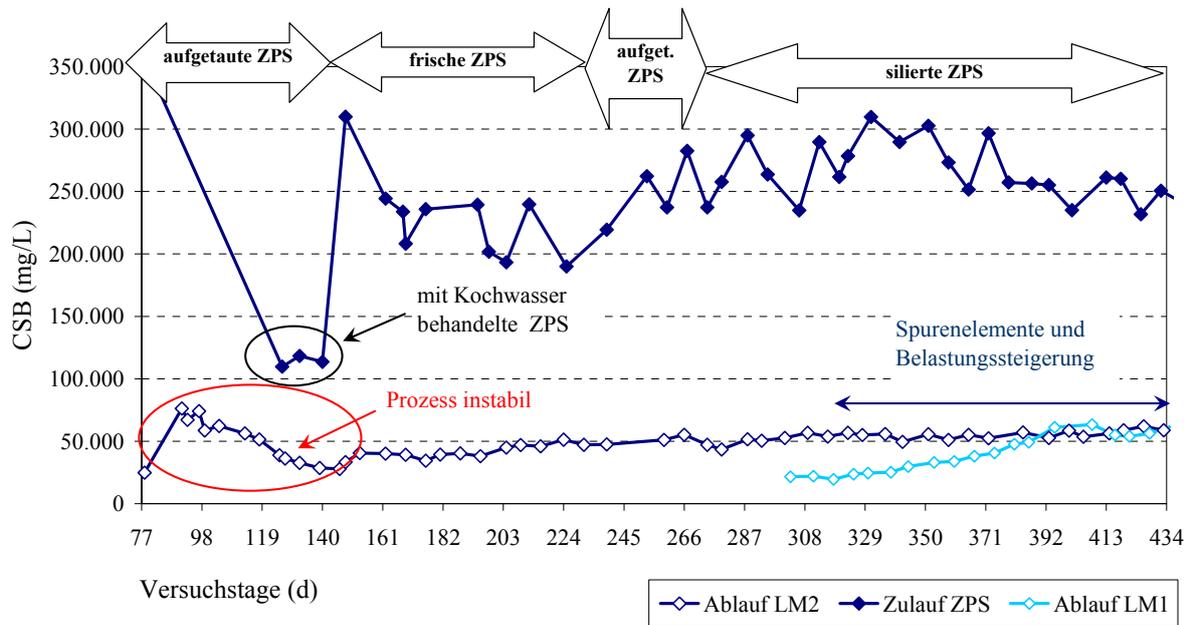


Abbildung 42: Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf in den Reaktoren LM1 und LM2 (einstufig)

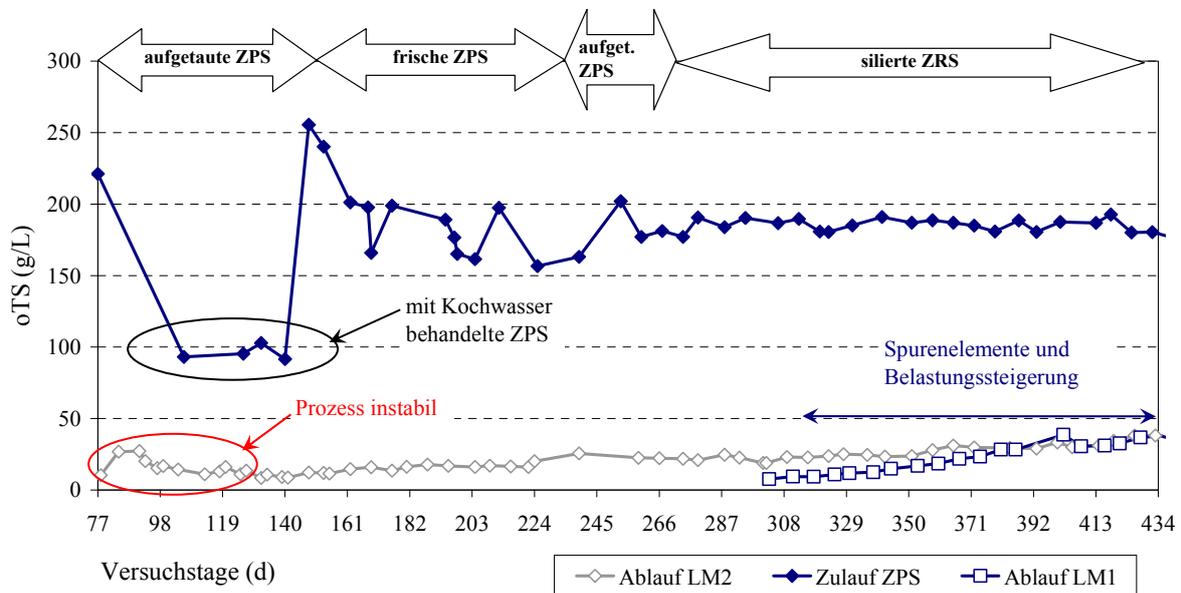


Abbildung 43: Verlauf der oTS-Konzentrationen im Zu- und Ablauf in den Reaktoren LM1 und LM2 (einstufig)

Die niedrigen Anfangskonzentrationen im Reaktor LM1 sind auf die langsam steigenden Zulauffrachten zurückzuführen.

Tabelle 46: CSB-Bilanz und CSB-Abbauergebnisse in den Reaktoren LM1 und LM2 für ausgewählte Versuchszeiträume unter stationären Prozessbedingungen (einstufig)

<i>Versuchstage</i>	<i>CSB<sub>zu</sub></i> ** (g/d)	<i>CSB<sub>ab</sub></i> (g/d)	<i>*CSB<sub>CH4</sub></i> (g/d)	<i>Bilanzgüte</i> *** (%)	<i>CSB- Abbau</i> (%)	<i>oTS- Abbau</i> %
<b>LM2</b> + Co, Ni, Zn, Se, Mo, Cu						
365-371 d	23,4	5,3	17,4	97	77	83
426-440 d	34,3	8,3	24,5	96	76	79
<b>LM1</b> + Co, Ni						
421-442 d	33,7	7,6	24,8	96	78	81

\*inkl. CH<sub>4</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\*Durchschnittliche CSB-Frachten für die ausgewerteten Versuchszeiträume; \*\*\* $(CSB_{Ablauf} + CSB_{CH_4}) / CSB_{Zulaufl} * 100$

In Tabelle 47 ist die spezifische Methanproduktion für ausgewählte Versuchszeiträume im einstufigen Betrieb der Reaktoren LM1 und LM2 zusammengefasst. Unter stabilen Prozessbedingungen und einer Verweilzeit von 30 d wurde eine spezifische Methanproduktion von ca. 270 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 325 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>ZPS</sub> errechnet. Die spezifische Gasproduktion im einstufigen Prozess lag bei 520 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 625 NL/kg oTS<sub>ZPS</sub>. Der Methangehalt im Biogas belief sich auf 52 bis 53 % (Tabelle 48). Die zusätzliche Dosierung der Spurenelemente Zn, Se, Mo und Cu in LM2 brachte keine wesentlichen Verbesserungen der Abbaugrade.

Die erhöhte H<sub>2</sub>S-Konzentration im Faulgas bei der einstufigen im Vergleich zur zweistufigen Verfahrenskonfiguration (i.M. 0,007 Vol.%) lässt sich auf die Beschickung mit unverdünnten ZPS zurückführen.

Tabelle 47: Spezifische Methanproduktion in den Reaktoren LM1 und LM2 für ausgewählte Versuchszeiträume (einstufig)

<b>Versuchstage</b>	<b>CSB-Raumbelastung</b> Kg CSB/(m <sup>3</sup> .d)	<b>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS</sub></b> gerechnet* aus CSB-Abbau NL/kg CSB	<b>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS</sub></b> gemessen NL/kg CSB
<b>LM2</b>			
365-371 d	5,6	271	257
426-440 d	8,2	265	249
<b>LM1</b>			
421-442 d	8	272	256

\*350 NL CH<sub>4</sub> pro kg CSB<sub>abgebaut</sub>

Tabelle 48: Gaszusammensetzung in den Reaktoren LM1 und LM2 im einstufigen Betrieb unter stationären Verhältnissen

	<b>CH<sub>4</sub></b> Vol.%	<b>CO<sub>2</sub></b> Vol.%	<b>H<sub>2</sub>S</b> Vol.%
<b>LM2</b>	53	42	0,03
<b>LM1</b>	52	40	0,02

In Abbildung 44 werden die CSB- und oTS - Entfernungsgrade im einstufigen und zweistufigen Verfahren miteinander verglichen. Im zweistufigen Verfahren (Zulauf verdünnte ZPS) lag der *Abbau* von *CSB<sub>gesamt</sub>* bei 75 % (Verweilzeit im Methanreaktor 20 d) (Bilanzgüte 95%) und der *oTS-Abbau* bei 84 %. Im Vergleich dazu betrug der *Abbau des CSB<sub>gesamt</sub>* einstufig *i.M.* 77 % und der *oTS-Abbau* 81 %.

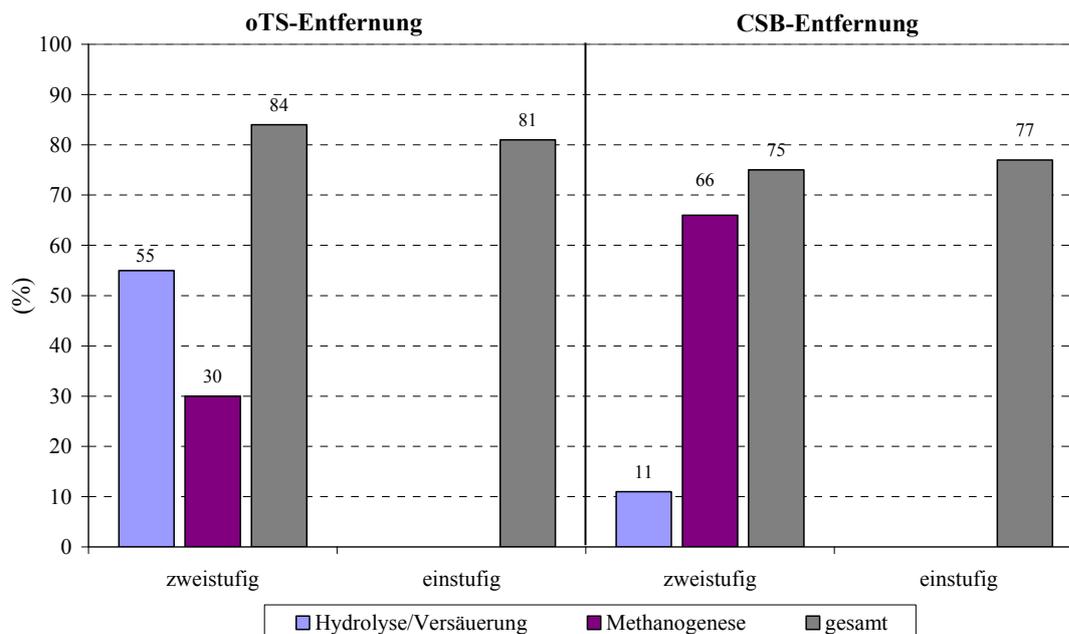


Abbildung 44: oTS- und CSB-Abbaugrade im Vergleich einstufig-zweistufig

Generell kann gesagt werden, dass einstufige Prozesse in der Praxis günstiger in der Errichtung und einfacher zu betreiben sind. Zweistufige Verfahren werden normaler Weise nur dort eingesetzt, wo die Stoffströme starken Mengen- und Konzentrationsschwankungen unterworfen sind, wie zum Beispiel in der Industrieabwassereinigung. Durch Chargenausfälle oder Fehler in der Verarbeitung können plötzlich mehrere Tonnen an erhöhten CSB-Abwasserströmen anfallen. Diese Stöße werden dann in der ersten Stufe, welche als Ausgleichsbehälter betrieben werden, aufgefangen, damit die Beschickung der nachgeschalteten Methanstufe weiter kontinuierlich und ohne Schwankungen erfolgen kann. Dadurch werden eine Überlastung des Prozesses und ein Absinken des pH-Wertes verhindert. Nach Moser (1993) kann der Versäuerungsprozess durch pH-Wertregelung, Änderungen der Verweilzeit und der Raumbelastung optimiert werden, damit ein möglichst hoher Anteil an leicht methanisierbarem Substrat (Essig- und Buttersäure) in der ersten Stufe entsteht.

Anders als in der Abwasserreinigung, wo die Konzentrationen im Ablauf gesetzlichen Grenzwerten unterworfen sind, wird hier bei der Verwertung der organischen Reststoffe aus der Zuckerproduktion versucht den Prozess so einzustellen, dass die Stoffströme gesteuert werden können und eine maximale Gasgewinnung erzielt werden kann. Dadurch ändern sich die Substratinhaltsstoffe nur wenig und plötzliche Spitzenbelastungen können vermieden werden. Somit können die Reaktoren im großtechnischen Maßstab auf eine bestimmte maximale Kapazität ausgelegt und betrieben werden. Muss die Entsorgung des Ablaufschlammes aus den Reaktoren zu jeder Zeit gesichert werden, was derzeit

noch nicht der Fall ist, dann werden die Anforderungen an die Biogasproduktion gleich jener der Abwasserreinigung.

### 7.2.2 Ergebnisse im einstufigen Betrieb - Pilotversuche

Die Linie 2 (Reaktor M2) wurde ab Beginn der Pilotversuche einstufig betrieben und konnte wesentlich schneller als die Reaktoren im Labormaßstab, mit 7 %/d (entspricht der  $\mu_{\max}$  der Methanbakterien) angefahren werden. Bereits nach 40 d konnte die vorgesehene Sollbelastung von 10,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 23 d) erreicht werden. Die Konzentration der organischen Säuren als Kontrollparameter lagen i.M. bei 23 mg CSB/L bei einem pH-Wert von i.M. 7,1. Die Abbauleistung verschlechterte sich zusehends, als vom 41. bis 57. Versuchstag Biozid-kontaminierte ZPS in den Reaktor gelangten. Der Prozess wurde instabil und die organischen Säuren stiegen auf ~3.300 mg CSB/L (Abbildung 46), begleitet von starker Schaumbildung. Zur Schaumbekämpfung wurden die Entschäumer Glanapon 05-5 und Glanapon DS44 eingesetzt, welche, wie sich später in Batchversuchen herausstellte, hemmend auf die Biozönose wirkten. Auf das Risiko von Biozideinsätzen in der Extraktion der Zuckerfabrik sowie von Entschäumern wird in Kap. 8.1 und 8.2 eingegangen.

Schließlich wurde der Reaktor am 59. Versuchstag entleert und mit Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage neu gestartet. Nach der Wiederinbetriebnahme mit silierten ZPS konnte die Belastung innerhalb von 33 Tagen mit 7 %/d auf 11 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht werden. Durch die Umstellung des Substrats von silierten auf frische ZPS kam es um den 308. Versuchstag zu einem leichten Anstieg der Säuren in der Linie 2 (Reaktor M2).

Die Linie 1 (Reaktor M1) wurde ab dem 59. Versuchstag einstufig geführt, wobei es bei den Umbauarbeiten zu Sauerstoffeinträgen und in Folge zu starker Schaumbildung im Reaktor kam. Auch hier wurden die Entschäumer Glanapon DS 44 und Glanapon DS 05 in großen Mengen eingesetzt. Eine Überdosierung (ca. 0,9 mL/L<sub>Reaktor</sub>) bewirkte eine langfristige Hemmung, welche zur Akkumulierung von organischen Säuren, hauptsächlich Essig- (540 mg/L), Propion- (675 mg/L) - und Buttersäure (200 mg/L) führte. Erst mit Beimpfung von 1,5 m<sup>3</sup> aktivem Schlamm aus der Linie 2 am 106. Versuchstag begann sich der Prozess wieder zu stabilisieren und die Beschickung konnte mit 4,6 %/d bis auf 14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 18 d) gesteigert werden. Vom 231. bis 241. Versuchstag wurden täglich ca. 2 % der CSB-Fracht in Form von Zucker zugegeben, um die Biozönose an die Substratumstellung von silierten auf frische ZPS zu gewöhnen. Eine Erhöhung der Beschickung auf 18 d Verweilzeit (14 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) führte zu einer starken Übersäuerung des Prozesses, welche

nur mit einer drastischen Reduzierung der Beschickung gegengesteuert werden konnte. Die Wachstumsrate lag nahe bei  $\mu_{\max}$  ( $\sim 6\%/d$ ).

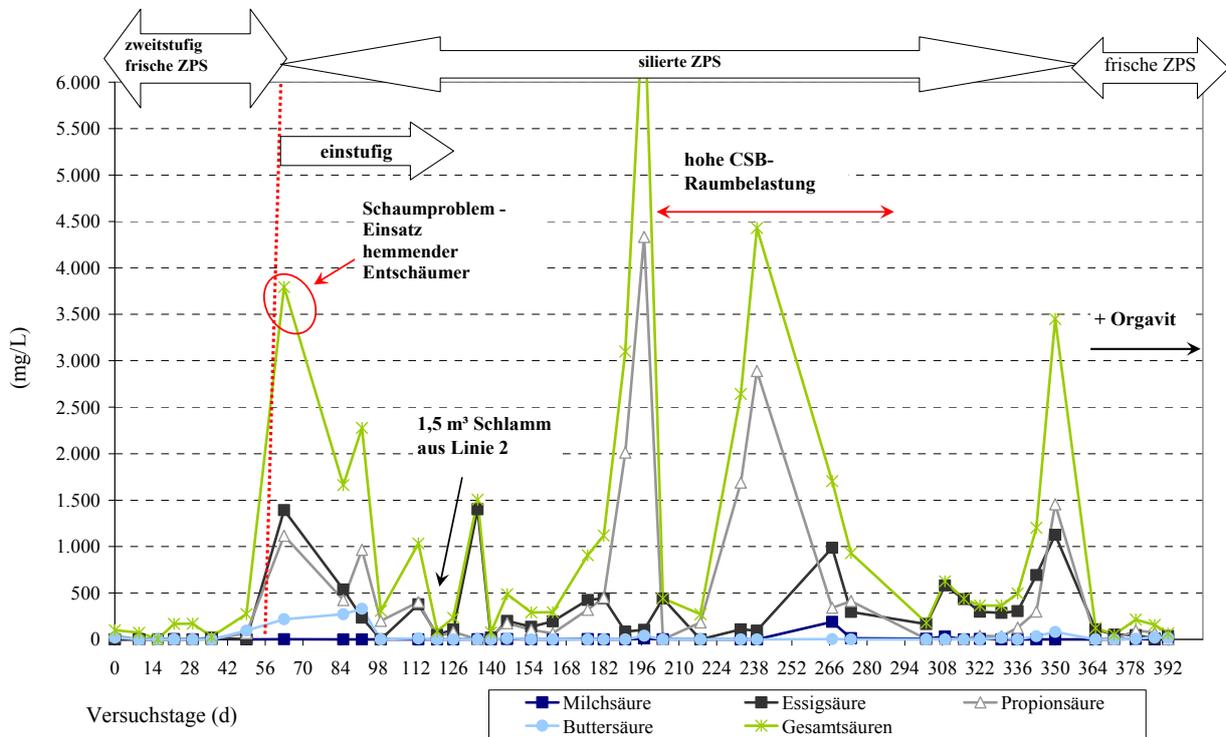


Abbildung 45: Konzentration der organischen Säuren in der Linie 1 (M1) (einstufig)

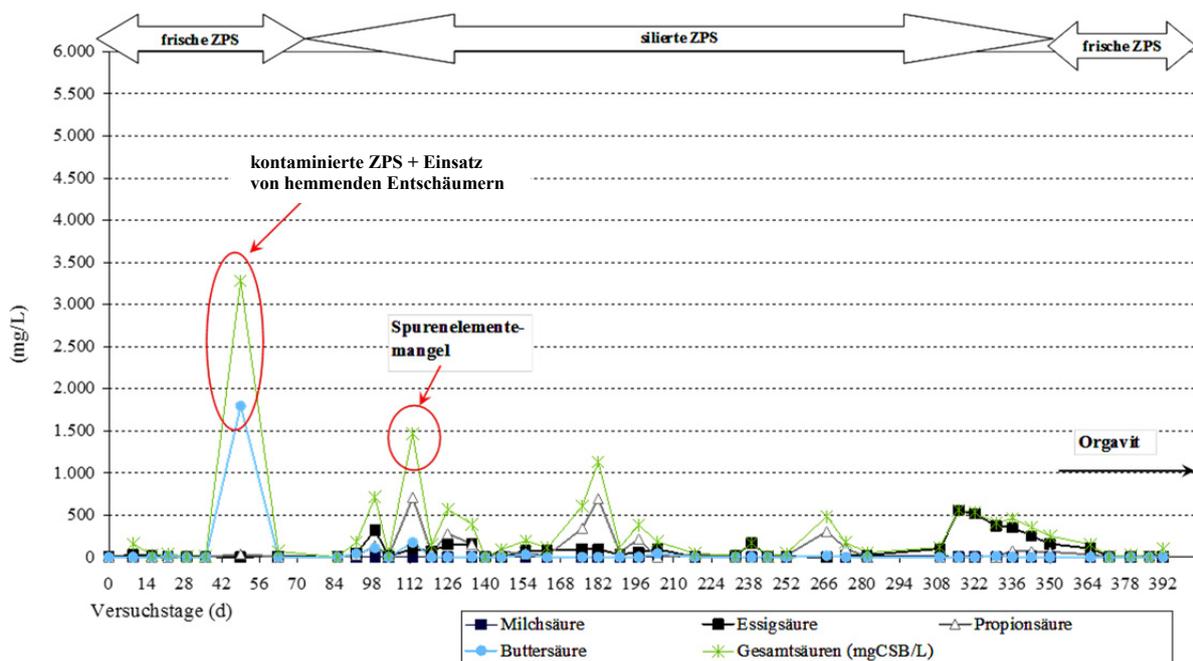


Abbildung 46: Konzentration an organischen Säuren in der Linie 2 (M2) (einstufig)

Aufgrund der rascheren Steigerung der Belastung im Vergleich zu den Laborversuchen stieg auch der Bedarf der Mikroorganismen an Spurenelementen an. Deswegen kam es hier bereits ab dem 110. Versuchstag zu Mangelercheinungen. Mit der täglichen Dosierung von Co (51 mg/kg oTS<sub>zu</sub>) konnte die Prozessstabilität ab dem 139. Versuchstag wieder hergestellt werden. Eine zusätzliche Dosierung von Nickel für einen Monat brachte keine wesentliche Verbesserung des Prozesses, obwohl in der Literatur Hinweise auf Ni als essentielles Spurenelement zu finden sind (Kunst, 2005).

In Abbildung 47 a-c und Abbildung 48 a,b sind die Belastungssteigerungen und der Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in Linie 1 und Linie 2 dargestellt. Es ist zu erkennen, wie sensibel das System auf zu schnelle Belastungssteigerungen durch einen Anstieg der Säurekonzentrationen reagiert und wie die Zugabe von Spurenelementen zur Stabilität des Prozesses beiträgt.

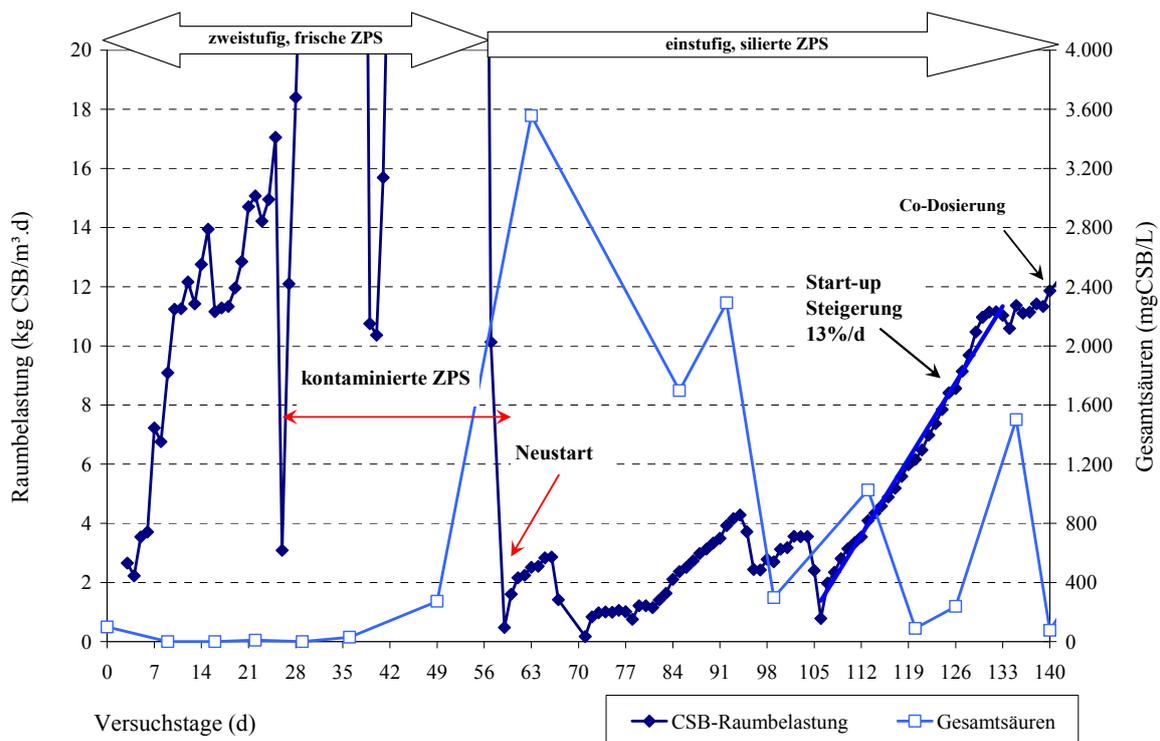


Abbildung 47a: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in Linie 1 (Reaktor M1) mit ZPS als Substrat (1.-140. Versuchstag)

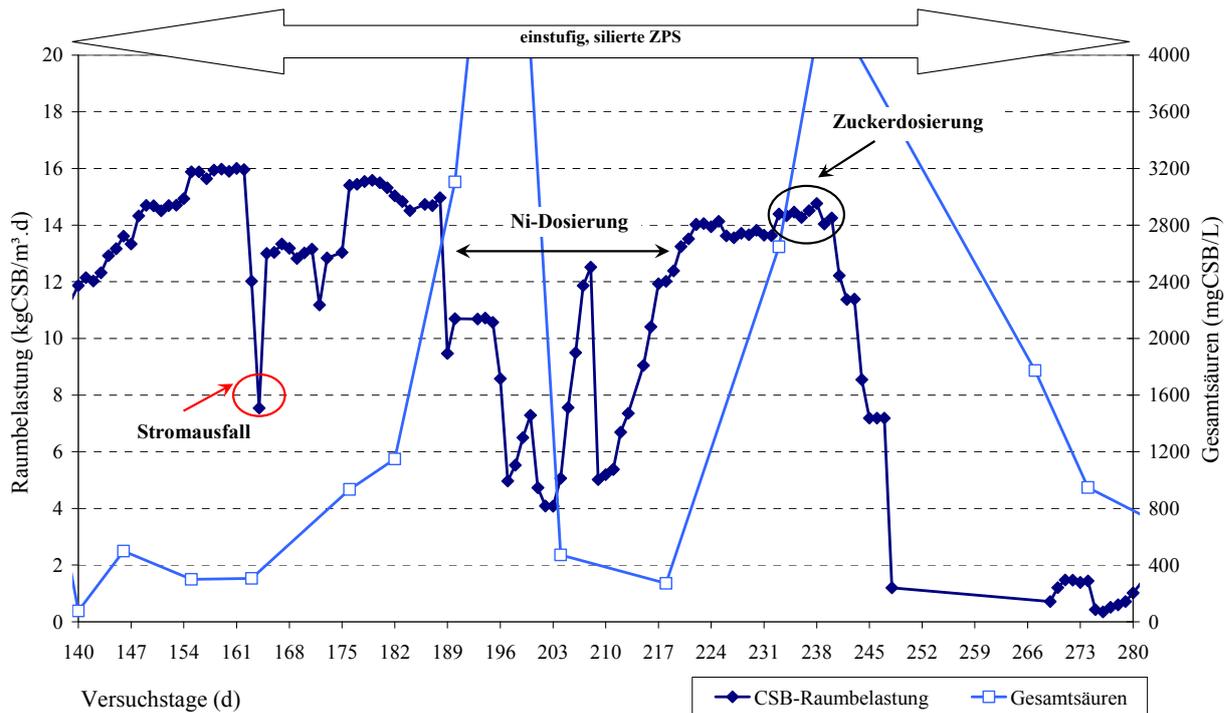


Abbildung 47b: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in Linie 1 (Reaktor M1) mit ZPS als Substrat (140.-280. Versuchstag)

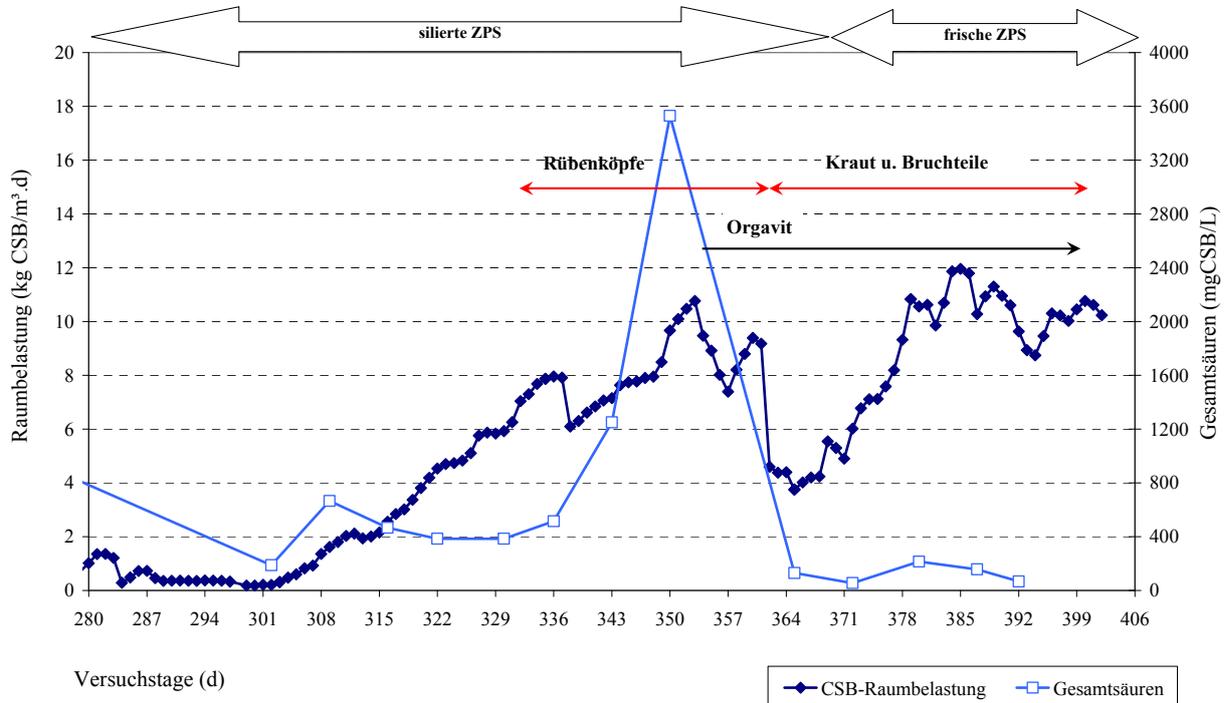


Abbildung 47c: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in Linie 1 (Reaktor M1) mit ZPS als Substrat (280.-406. Versuchstag)

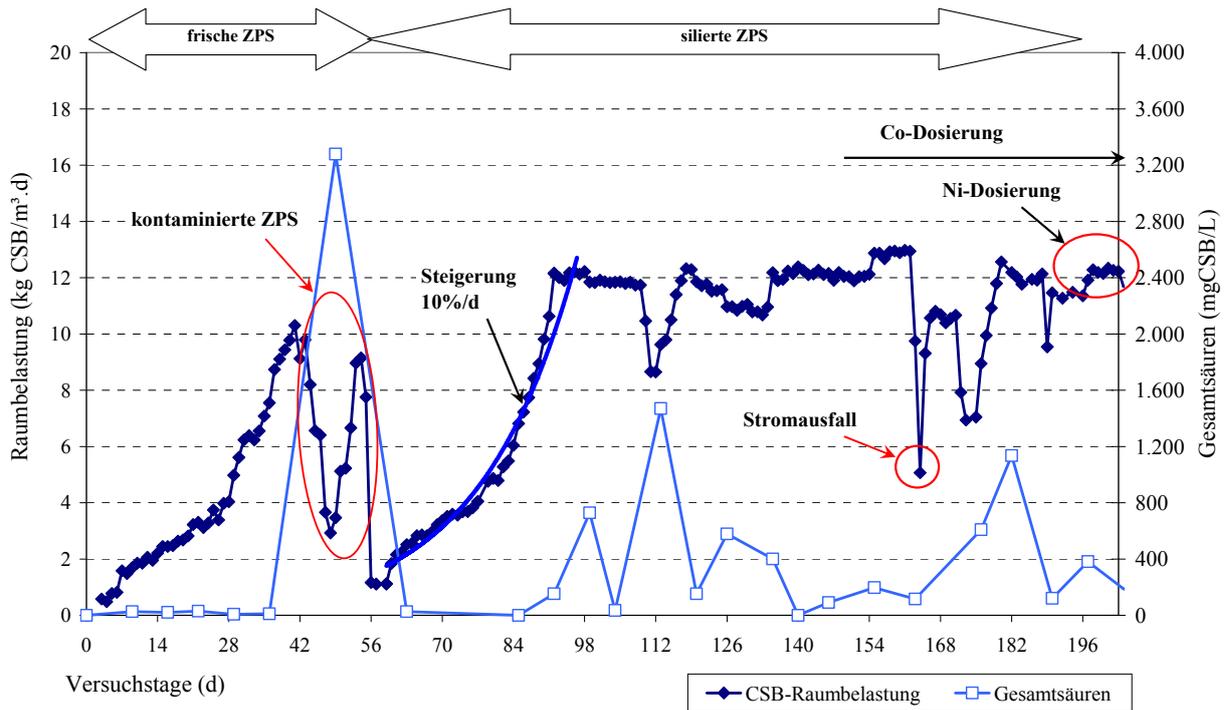


Abbildung 48a: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen im Methanreaktor Linie 2 mit ZPS als Substrat (0.-203. Versuchstag)

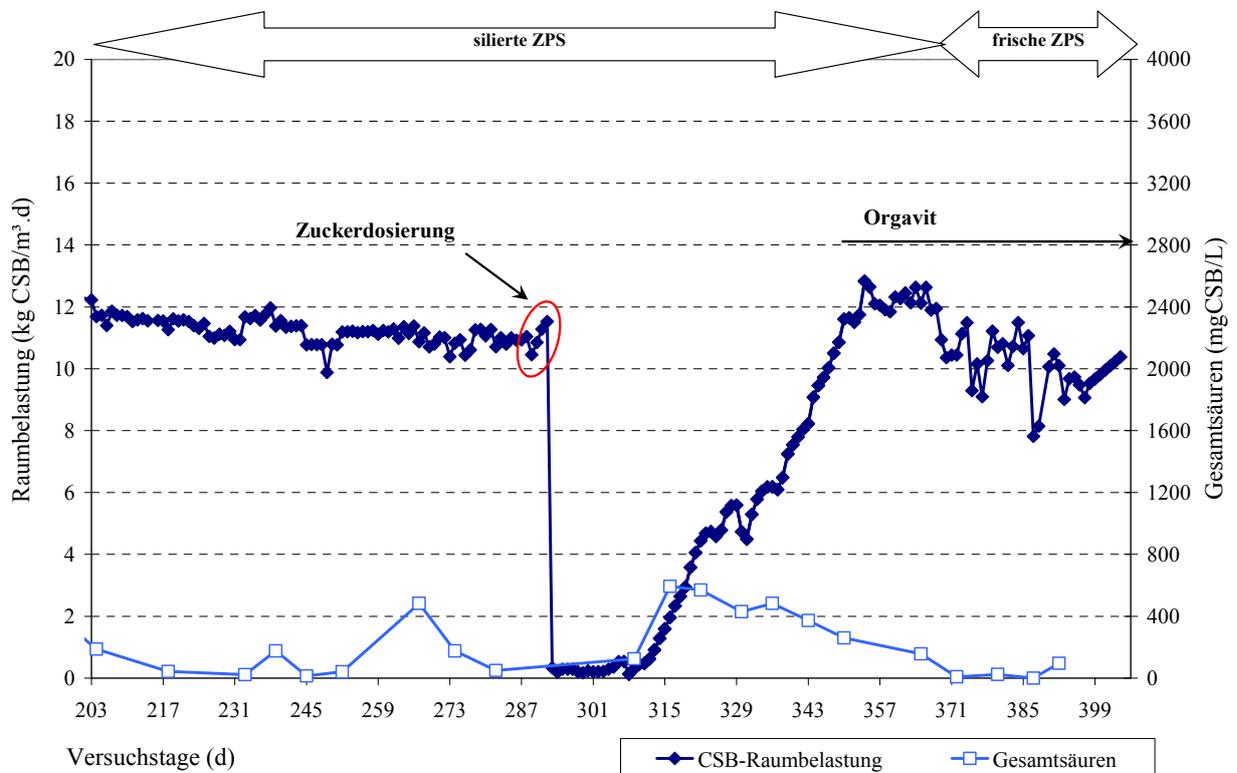


Abbildung 48b: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen im Methanreaktor Linie 2 mit ZPS als Substrat (203.-406. Versuchstag)

Unter stationären Bedingungen betrug die Konzentration der Gesamtsäuren in beiden Linien zwischen 55 und 650 mg CSB/L, davon i.M. 38 % Essigsäure und 58 % Propionsäure. Der hohe Wert von 650 mg CSB/L in der Linie 1 trat bei den hohen CSB-Raumbelastungen von 14,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) auf (Tabelle 50). Das entspricht einem Schlammalter bzw. einer Verweilzeit von 20 d. Es ist zu vermuten, dass bei dieser Belastung die maximale Wachstumsrate sowohl der methanogenen als auch der acetogenen Bakterien erreicht oder überschritten wurde. Unter diesen Bedingungen könnte der anaerobe Abbauprozess noch stabil betrieben werden, allerdings bestünde dann keinerlei Pufferkapazität bei Überlastungen bzw. Hemmungen. Es kann daraus der Schluss gezogen werden, dass die Reaktoren bei einer CSB-Raumbelastung von ca. 10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) stationär betrieben werden können.

Tabelle 49: Durchschnittliche Konzentration an organischen Säuren in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2) in bilanzierten Versuchszeiträumen (Mittelwerte) (pH-Werte 7,02-7,06)

	<b>CSB-Raum- belastung</b> kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	<b>Milch- säure</b> Mg/L	<b>Essig- säure</b> mg/L	<b>Propion- säure</b> mg/L	<b>Butter- säure</b> mg/L	<b>Gesamt- säuren</b> mgCSB/L	<b>CSB<sub>gelöst</sub></b> mgCSB/L
<b>Linie 1 (M1)</b>							
157-188 d Silierte ZPS, + Co	14,2	1	300	235	2	650	3.080
394-404 d Frische ZPS + Orgavit	10,2	0	23	37	19	110	1.180
<b>Linie 2 (M2)</b>							
218-285 d Silierte ZPS, + Co	11	1	41	65	2	135	1.370
373-401 d Frische ZPS + Orgavit	9,9	0	25	20	0	55	1.220

In Abbildung 49 und Abbildung 50 sind die Verläufe der CSB-Zulauf- und Ablaufkonzentration in Linie 1 und Linie 2 in einstufiger Betriebsweise abgebildet. Es ist zu sehen, dass ab dem 240. Versuchstag die Ablaufkonzentrationen deutlich sinken (von ca. 80.500 mg CSB/L auf 14.400 mg CSB/L), sich die Bakterien also gut an die silierten ZPS adaptierten.

Die Annahme wird durch den Verlauf der oTS-Konzentrationen in Abbildung 50 bestätigt.

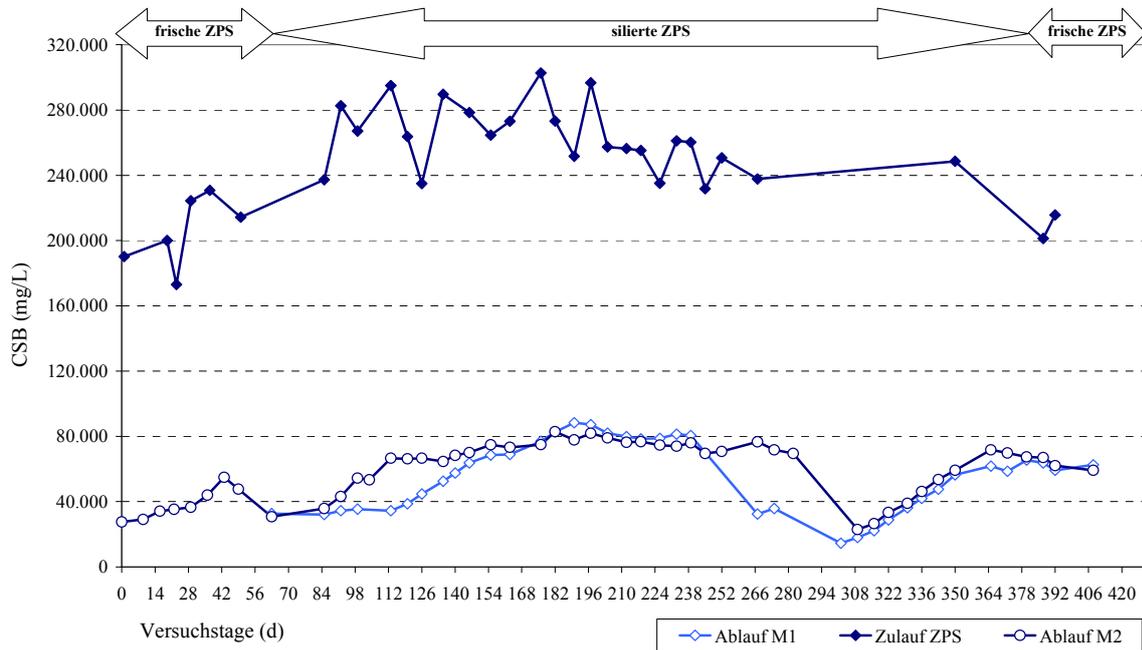


Abbildung 49: Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2)

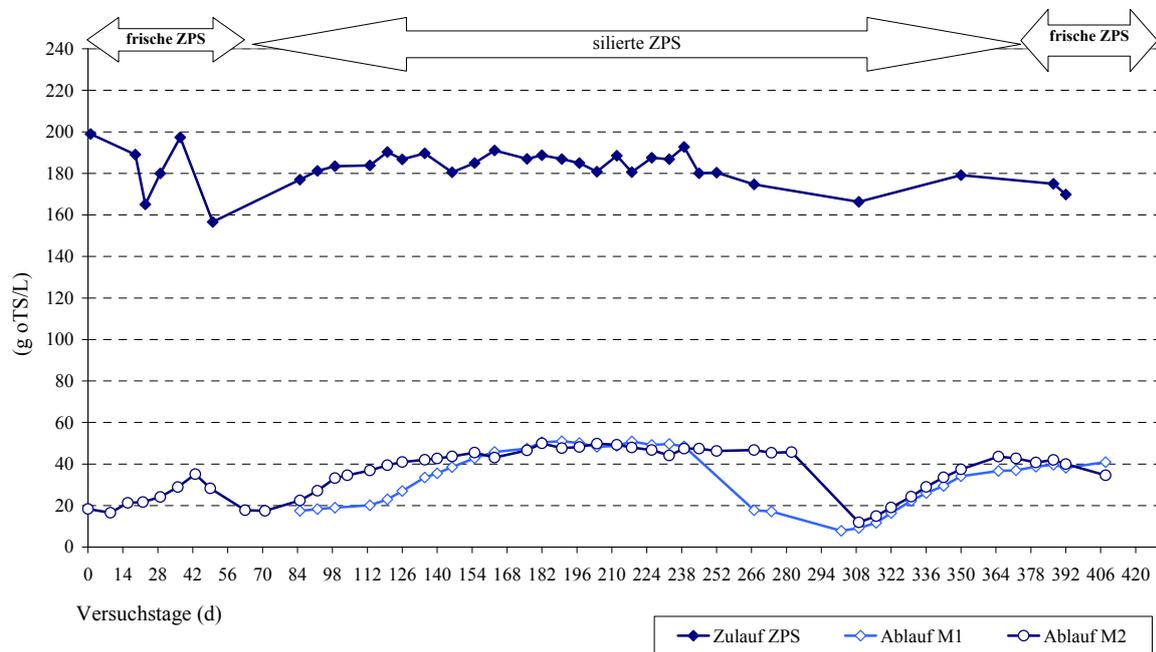


Abbildung 50: Verlauf der oTS-Konzentration in Zu- und Ablauf in Linie 1 (M1) und Linie 2 (M2)

Tabelle 50: CSB-Bilanz und CSB-Abbauergebnisse unter stationären Prozessbedingungen in den Linien 1 und 2 (Reaktoren M1 und M2)

<b>Versuchstage</b>	<b>CSB-Raum- belastung</b> kgCSB/m <sup>3</sup> .d	<b>t<sub>S</sub></b>	<b>CSB<sub>zu</sub></b> **kg/d	<b>CSB<sub>ab</sub></b> kg/d	<b>*CSB<sub>CH4</sub></b> kg/d	<b>Bilanz- güte</b> ***%	<b>CSB- Abbau</b> %	<b>oTS- Abbau</b> %
<b>Linie 1 (M1)</b>								
Silierte ZPS, Schlamm aus Wr. Neustadt, mit Co 155-158 d	14,2	19	59,6	16,4	39,2	93	<b>72</b>	<b>75</b>
Silierte ZPS, Schlamm aus Wr. Neustadt, mit Co 220-231 d	13,7	19	58,9	17,4	37,8	93,7	<b>71</b>	<b>73</b>
Frische ZPS u. Kraut/Bruchteile Schlamm aus Budapest 394-404 d	10,2	21	41,9	11,6	26,9	92	<b>72</b>	<b>75</b>
<b>Linie 2 (M2)</b>								
121-140 d Silierte zerklei- nerte ZPS, Schlamm aus Wr. Neustadt, mit Co	11,4	23	47,3	11,9	33,1	95	<b>75</b>	<b>78</b>
Silierte ZPS, Schlamm aus Wr. Neustadt, mit Co 142-162 d	12,4	22	48,9	13	33,4	95	<b>73</b>	<b>76</b>
Silierte ZPS, Schlamm aus W. Neustadt, mit Co 220-284 d	11	23	47,1	13,1	32	96	<b>72</b>	<b>75</b>
Frische ZPS, Schlamm aus Budapest 373-401 d	10	26	40	11,8	25	92	<b>71</b>	<b>76</b>

\*inkl. CH<sub>4</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\* Durchschnittliche CSB-Frachten für die ausgewerteten Versuchszeiträume; \*\*\* (CSB<sub>Ablauf</sub>+CSB<sub>CH4</sub>)/CSB<sub>Zulaufl</sub>\*100

Tabelle 50 fasst die Ergebnisse der oTS- und CSB-Bilanzen für ausgewählte Versuchszeiträume zusammen. Anders als in den Laborversuchen sind hier die CSB- und die oTS Abbauleistungen bei unterschiedlicher Raumbelastung von 10 bis 14,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) relativ konstant. Sie lagen im Durchschnitt jeweils bei 75 % bzw. 72 %. Die etwas geringere CSB-Bilanzgüte (91 bis 94 %) im Pilotversuch im Vergleich zu den Laboruntersuchungen ist zum Großteil auf die erschwerten Randbedingungen der Probenahme zurückzuführen. Die eingesetzten Schlämme zum Starten des Prozesses – Faulschlamm aus Wiener Neustadt bzw. aus Budapest – erzielten vergleichbare Abbauergebnisse.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Abbauleistung des anaeroben Prozesses von der Qualität der ZPS (frisch bzw. siliert) kaum beeinflusst wurde.

Durch die Co-Fermentation von Krautresten und Bruchteilen in Linie 1 während der ersten Kampagne kam es zu keiner wesentlichen Veränderung hinsichtlich der CSB - bzw. oTS-Abbauleistung (72 % bzw. 75 %).

In Abbildung 51 ist der oTS-Abbau aus den bilanzierten Zeiträumen der Labor- und Pilotversuche in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt. Obwohl die lineare Interpolationskurve der oTS-Abbauergebnisse keine hohe Korrelation zeigt ( $R^2 = 0,747$ ), ist die Tendenz zu erkennen, dass mit Erhöhung der Verweilzeit eine leichte Zunahme der oTS-Abbauleistung einhergeht.

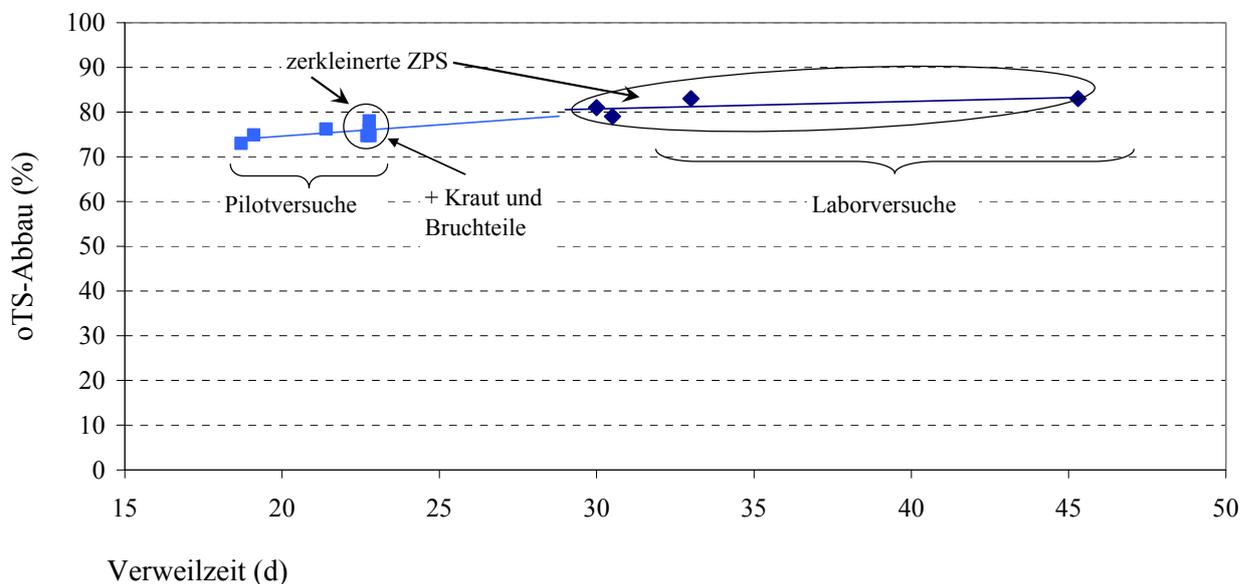


Abbildung 51: oTS-Abbau beim einstufigen Betrieb der Labor- und Pilotversuche in Funktion der Verweilzeit

In den Laborversuchen wurden ausschließlich mit Fleischwolf zerkleinerte ZPS verwendet. Aufgrund der Ergebnisse kann aus Abbildung 51 der Schluss gezogen werden, dass nicht die Zerkleinerung sondern die höhere Verweilzeit in den

Laborreaktoren den höheren Abbaugrad begünstigt hat, da dadurch mehr oTS abgebaut werden konnte und in Folge mehr Biogas produziert wurde.

In den Laborversuchen verursachten Verweilzeiten  $< 30$  d ( $8,5$  kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) einen Anstieg der Säuren und Schaumbildung. Im Pilotmaßstab hingegen konnte die Verweilzeit auf bis zu 18 d ( $14$  kg/(m<sup>3</sup>.d)) ohne nennenswerten Anstieg der Säuren reduziert werden.

In Tabelle 51 sind die spezifischen Gasmengen angeführt. Der gemessene Methangehalt betrug 47 bis 48 % (Tabelle 52). Der geringere CH<sub>4</sub>-Gehalt ist auf den etwas niedrigeren pH-Wert in der Pilotanlage von 7,1 (Labor 7,4) zurückzuführen, weil die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> mit sinkendem pH-Wert abnimmt. Da die Summe der gemessenen bzw. berechneten Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Wasserdampf bei 100 bis 103% liegt, kann der Verdacht einer fehlerhaften Gasanalytik ausgeschlossen werden. Bei der Berechnung der spezifischen Faulgasproduktion wurde berücksichtigt, dass die Gaszusammensetzung direkt im Methanreaktor gemessen wurde, während die Faulgasmenge nach der Gasabkühlstrecke und somit ohne Wasserdampf erfasst wurden.

Tabelle 51: Spezifische Methanproduktion für ausgewählte Versuchszeiträume

<i>Versuchstage</i>	<i>CSB-Raubelastung</i> kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	<i>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS*</sub></i> (NL/kgCSB) <i>gerechnet</i>	<i>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS**</sub></i> (NL/kgCSB) <i>gemessen</i>
<b><i>M1</i></b>			
155-188 d Silierte ZPS, Schlamm Wr. Neustadt, mit Co	14,2	250	230
394-404 d Frische ZPS u. Kraut/Bruchteile, Schlamm Budapest	10,2	255	220
<b><i>M2</i></b>			
121-140 d Silierte zerkleinerte ZPS, Schlamm Wr. Neustadt, mit Co	11,4	260	245
373-401 d Frische ZPS, Schlamm Budapest	10	245	225

\*gerechnet aus CSB-Abbau mit 350 NL CH<sub>4</sub> pro kg CSB<sub>abgebaut</sub> \*\*gemessen

Der H<sub>2</sub>S-Gehalt lag ähnlich wie im Laborversuch bei 0,023 bis 0,024 %. Um die SO<sub>2</sub>-Abgaswerte in der Kesselanlage einzuhalten, muss der H<sub>2</sub>S-Gehalt im Biogas auf 0,01 % reduziert werden. Das geschieht am wirtschaftlichsten durch Dosierung von FeCl<sub>3</sub>. Durch die Dosierung von 0,6 L FeCl<sub>3</sub>-Lösung (40 %) pro Tonne ZPS konnte der H<sub>2</sub>S-Gehalt auf i.M. 0,002 % reduziert werden.

Tabelle 52: Gaszusammensetzung im Methanreaktor (Mittelwert aus den bilanzierten Zeiträumen)

	<i>CH<sub>4</sub></i> Vol.%	<i>CO<sub>2</sub></i> Vol.%	<i>H<sub>2</sub>S</i> Vol.%
<i>M1</i>	47	45	0,024
<i>M2</i>	48	43	0,023

### 7.3 Ergebnisse zum anaeroben Abbau von ZR im einstufigen Betrieb - Pilotversuche

Der Versuchsablauf beim anaeroben Abbau von ZR war durch das Detektieren des erforderlichen Nährstoff- und Spurenelementedarfs gekennzeichnet. So kam es aufgrund von Mangelercheinungen immer wieder zu Prozessinstabilitäten und die Dosierungen mussten fortwährend angeglichen werden. Bereits am 12. Versuchstag kam es zu einem starken Anstieg der Säuren. Die Beschickung musste von 180 kg/d bis auf 60 kg/d zurückgenommen und die Dosis an Spurenelementen erhöht werden. Nach dem sich der Prozess wieder stabilisierte, wurde die Beschickung bis zu einer Raumbelastung von ca. 11 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 23 d) erhöht. Ab 23. Versuchstag kam es aufgrund von Spurenelementemangel wieder zur Instabilität des Prozesses und die Orgavit-Dosis wurde schrittweise bis auf 360 mL/d erhöht. Die Säuren begannen kurz danach wieder zu steigen und die hellgraue Farbe des Ablaufschlammes ließ auf einen Eisenmangel vermuten, weshalb ab dem 42. Versuchstag mit der Dosierung von 83 g FeCl<sub>3</sub>/kg CSB<sub>ab</sub> begonnen wurde. Der Prozess stabilisierte sich danach bei einer Raumbelastung von ca. 7 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d). Zusätzlich waren die regelmäßig gemessenen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen im Gas sehr niedrig (i.M. 7 ppm H<sub>2</sub>S) und ließen deshalb auf einen Schwefelmangel schließen. Ab dem 56. Versuchstag wurde deshalb Eisensulfat statt Eisenchlorid zugegeben. Durch die folgende höhere Umsatzrate der Methanbakterien entstand allerdings wieder ein Nährstoffmangel. Um eine ausreichende Versorgung zu garantieren, wurde deshalb Phosphat als P-Dünger (i.M. 24 g/kg CSB<sub>zu</sub>) und Stickstoff in Form von Harnstoff (i.M. 33 g/kg CSB<sub>zu</sub>) zudosiert.

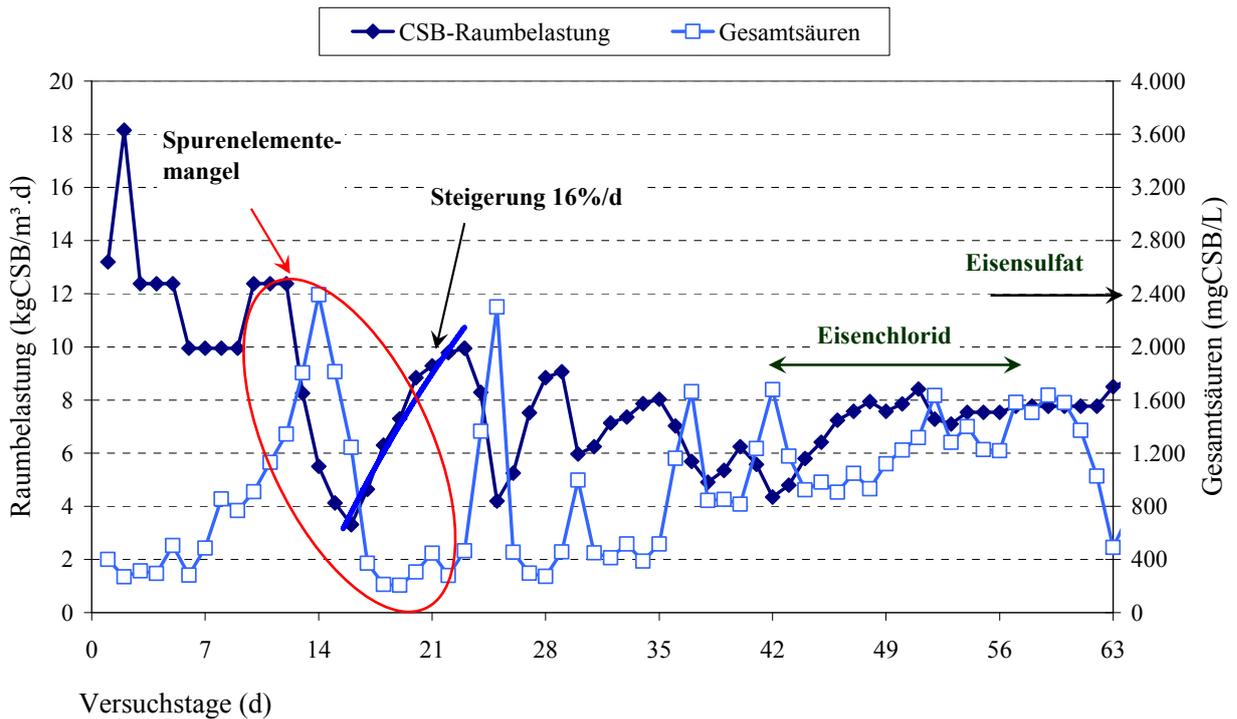


Abbildung 52a: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in der Linie 1 (Reaktor M1) der Pilotanlage mit ZR als Substrat (0.-63. Versuchstag)

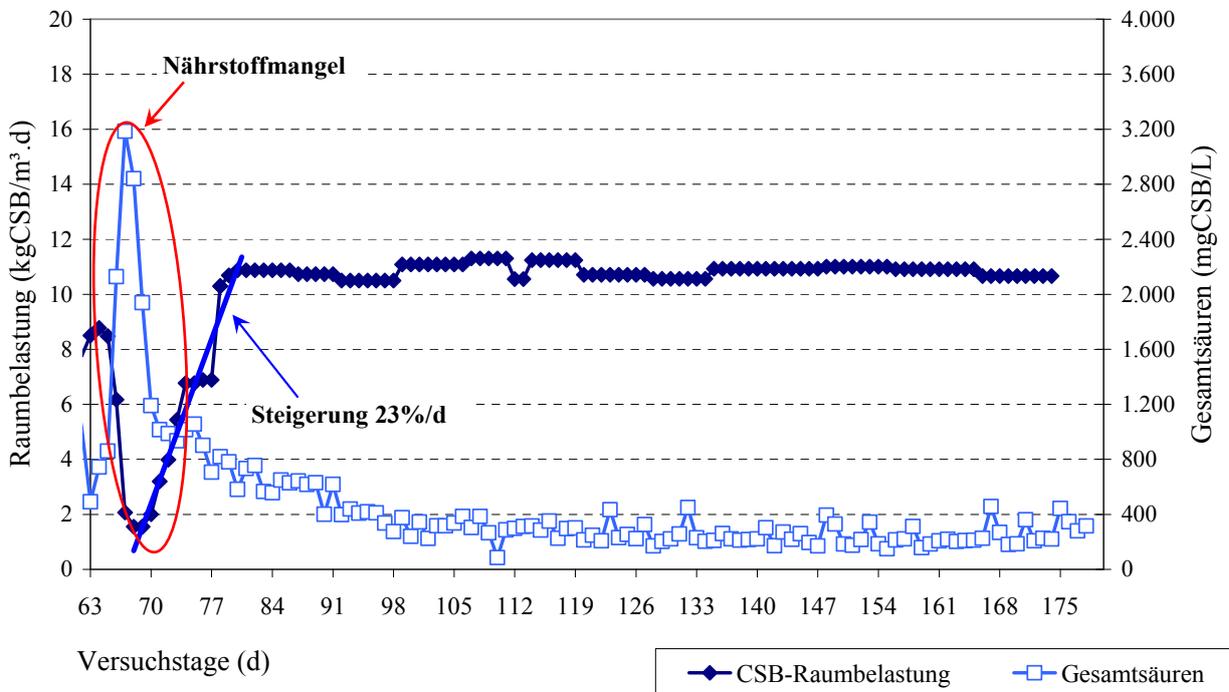


Abbildung 52b: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen in der Linie 1 (Reaktor M1) der Pilotanlage mit ZR als Substrat (63.-175. Versuchstag)

Schließlich konnte ein stationärer Verlauf des Abbaus mit einer konstanten Beschickung von 180 kg/d frischer ZR bei einer Verweilzeit von 23 d (11,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) bis zum Ende der Versuche aufrechterhalten werden. Die Säuren waren ein sehr guter Indikator für die Betriebssicherheit bzw. Prozessstabilität und sanken auf i.M. < 150 mg CSB/L. (Abbildung 52b).

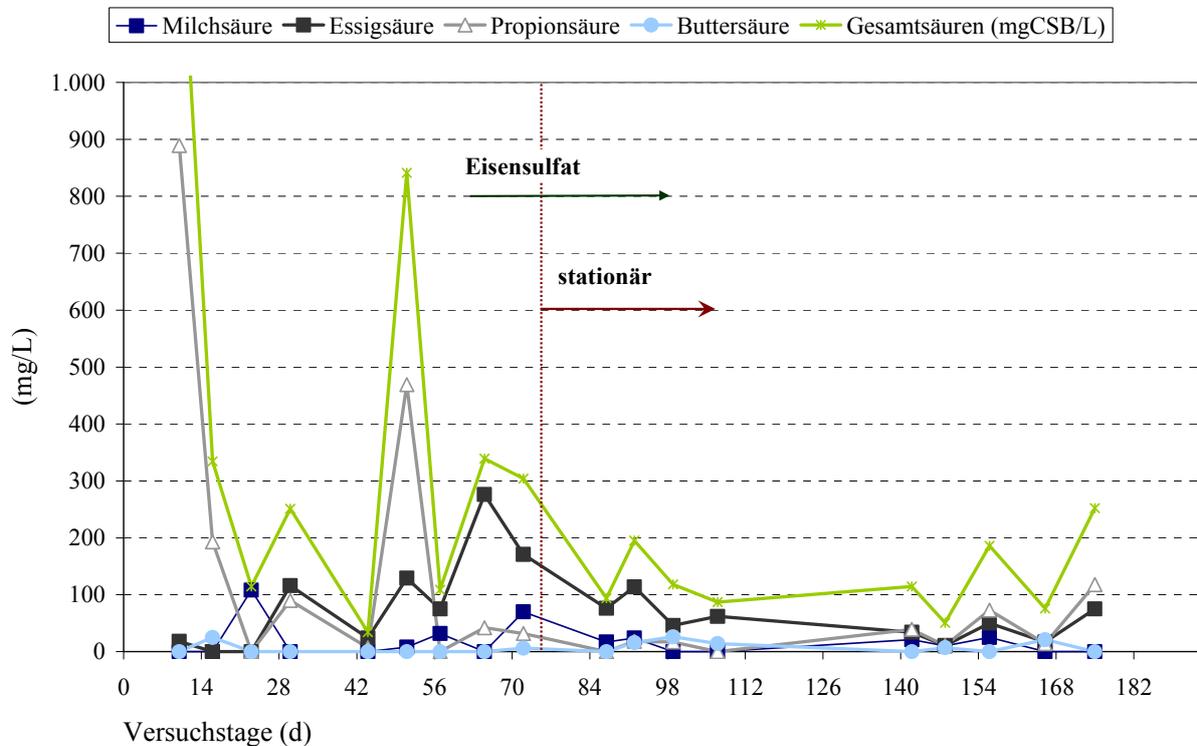


Abbildung 53: Konzentration der organischen Säuren in Linie 1 (Reaktor M1) mit Substrat ZR

Bei einer Verweilzeit von i.M. 23 d (11,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) konnten unter stationären Bedingungen 76 % CSB und 80 % oTS (Bilanzgüte 96 %) entfernt werden. Die spezifische Methanproduktion betrug 273 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> oder 340 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>zu</sub>. Das Faulgas setzte sich i.M. aus 49 % CH<sub>4</sub>, 46 % CO<sub>2</sub>, 0,4 % O<sub>2</sub>, 2 % N<sub>2</sub> (gerechnet) und ca. 3 % Wasserdampf zusammen. Im Vergleich dazu wurden beim Abbau der ZPS bei gleicher CSB-Raumbelastung 245 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> erreicht. Die höhere Methanproduktion ergibt sich durch den höheren Zuckergehalt in den Rüben, welcher vollständig abgebaut werden konnte (Tabelle 53 und Tabelle 54).

Weiland (1993) verglich die Abbauleistung mehrerer landwirtschaftlicher Nebenprodukte, darunter auch Pülpe aus einer Kaltextraktion von Zuckerrüben, im einstufigen und zweistufigen Verfahren. Der Überstand des abgesetzten Ablaufs aus der Versäuerung wurde zur Verdünnung des Substrats verwendet (7-15 %TS). Als Reaktoren dienten volldurchmischte, konische Behälter. Bei einer Belastung von 10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) in der Versäuerung (Verweilzeit 6 d) und

6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) in der Methanstufe (Verweilzeit 7 d) wurden 65 % des CSB abgebaut und 230 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 377 NL /kg CSB<sub>ZPS</sub> produziert. Der geringere Abbau ist auf die niedrige Verweilzeit zurückzuführen.

Für einen stationären Betrieb ist nach Erfahrungswerten auf der Pilotanlage im gegebenen Fall eine NH<sub>4</sub>-N-Konzentration von mindestens 100 bis 120 mg/L erforderlich, um auch noch eine ausreichende Pufferkapazität zu gewährleisten. Bei einer NH<sub>4</sub>-N-Konzentration unter 30 mg/L trat eine Limitierung vor allem im Versäuerungsprozess auf. Unter 100 bis 120 mg NH<sub>4</sub>-N/L wurde aufgrund der fehlenden Pufferkapazität der pH-Wert instabil und musste durch Zugabe von Natronlauge auf über 6,9 gehalten werden. Bei Konzentrationen > 120 mg NH<sub>4</sub>-N/L stellte sich ein stabiler pH-Wert von 6,9 bis 7,0 ein.

Im Versuchsbetrieb lag die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration im Ablaufschlamm über 20 mg/L. Aus den Versuchen mit den ZPS war bereits bekannt, dass die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration > 5 mg/L liegen muss, um einen stationären Prozess zu betreiben.

Tabelle 53: CSB- und oTS-Abbau und Methanproduktion unter stationären Prozessbedingungen beim Abbau von ZR

<i>CSB-Raum- belastung</i>	<i>t<sub>s</sub></i>	<i>Bilanzgüte</i>	<i>CSB- Abbau</i>	<i>oTS- Abbau</i>	<i>CH<sub>4</sub>/CSB<sub>ZPS</sub>**</i>
kgCSB/m <sup>3</sup> .d		***%	%	%	(NL/kgCSB) <i>gemessen</i>
11,3	23	<b>93</b>	76	80	273

Tabelle 54: Gaszusammensetzung beim Abbau von ZR unter stationären Prozessbedingungen (Mittelwert aus den bilanzierten Zeiträumen)

<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>S</i>
Vol.%	Vol.%	Vol.%
49	46	0,0007

## 7.4 Ergebnisse beim anaeroben Abbau von Pülpe und Schälbrei im einstufigen Betrieb

### 7.4.1 Versuchsergebnisse im Labormaßstab

Parallel zu den Versuchen mit den ZPS erfolgten mesophile, einstufige Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Reststoffen aus der Kartoffelproduktion. Anfangs wurden zwei getrennte Reaktoren mit einerseits Schälbrei andererseits Pülpe betrieben.

Auffallend war, dass die Biozönose im Reaktor Schälbrei äußerst sensibel auf Belastungssteigerungen (ca. 0,5 %/d) reagierte. Die organischen Säuren stiegen sofort an (Abbildung 54). Ab einer Verweilzeit von 36 d (4,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) kam es zur Schaumbildung im Reaktor. Schälbrei ist reich an Eiweiß (~ 3.000 mg TKN/kg Schälbrei), welches durch seine hydrophilen Eigenschaften die Schaumbildung fördert.

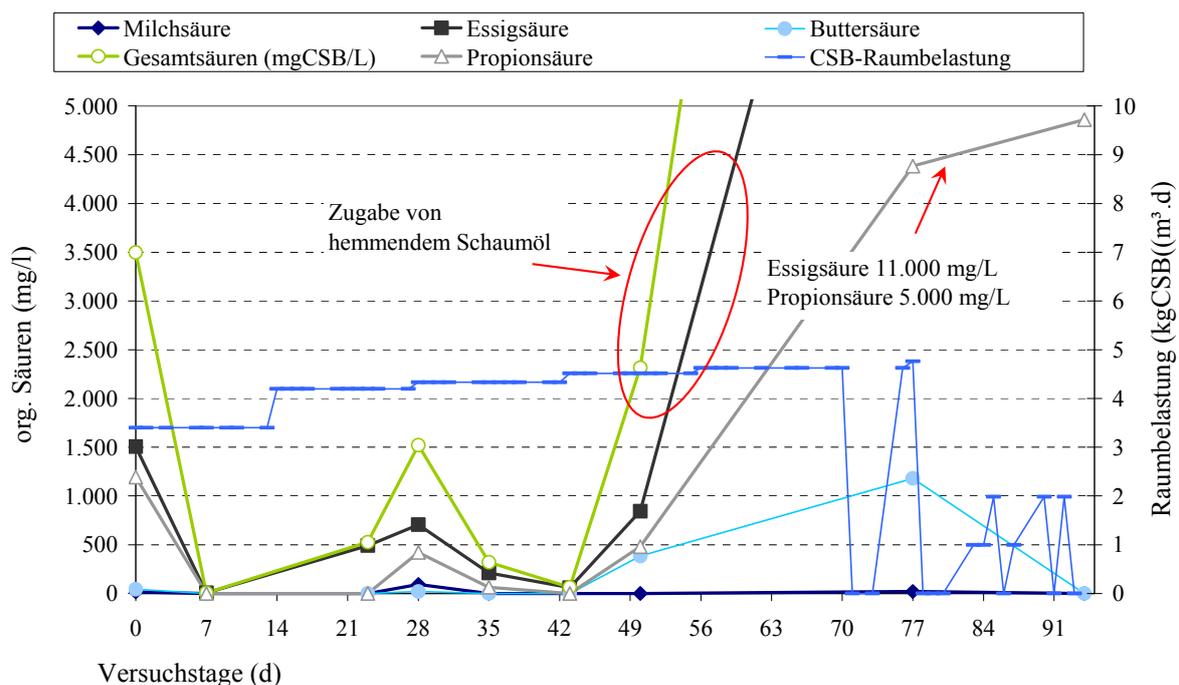


Abbildung 54: Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Schälbrei

Bei 4,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 32 d) war die Schaumbildung so stark, dass dieser in die Gasschläuche stieg und zu mechanischen Problemen führte. Da bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Kenntnisse bzw. Erfahrungen über Entschäumer, auch in den Versuchen mit den ZPS, vorlagen, wurde Glanapon DS44 zur Bekämpfung eingesetzt, welches sich allerdings hemmend auf die Biozönose auswirkte (siehe Kap. 8.2). Der Reaktor wurde schließlich nach weiteren

erfolglosen Versuchen den Prozess durch Reduktion der Beschickung und Wahl eines anderen Entschäumers zu stabilisieren, am 93. Versuchstag außer Betrieb genommen. Gegen Ende der Versuche stiegen die Säuren auf 21.590 mg CSB/L, wovon 11.150 mg/L Essigsäure (davon 112 mg/L undissoziiert) und 4.380 mg/L Propionsäure (davon 44 mg/L undissoziiert) ausmachten. Wegen des instabilen Verlaufs konnte keine repräsentative Bilanz erstellt werden. Bei einer Verweilzeit von 39 d (4,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) betrug der *CSB-Abbau* 83 % und der *oTS-Abbau* 81 %. Die Gasproduktion betrug 197 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> (Bilanzgüte 74 %). Das Faulgas setzte sich zu 55 % aus CH<sub>4</sub>, 38 % CO<sub>2</sub>, 0,07 % H<sub>2</sub>S, 3 % Wasserdampf, 1 % O<sub>2</sub> und 5 % N<sub>2</sub> (gerechnet) zusammen.

Im Reaktor Pülpe wurde die Raumbelastung innerhalb von 43 d schrittweise (2,4 %/d) von 3 bis auf 4,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit von 52 d auf 32 d) erhöht (Abbildung 52). Der Prozess verlief anfangs stabil und die niedrige Restkonzentration an organischen Säuren im Ablauf des Reaktors deutete auf einen weitgehenden Abbau von den in der Versäuerung bzw. Acetogenese gebildeten Zwischenprodukten hin. Die Essigsäurekonzentration lag bei 30 mg/L, die Propionsäurekonzentration bei 10 mg/L (Abbildung 55). Die in der silierten Pülpe enthaltene Milchsäure wurde weitgehend abgebaut (10 mg/L). Danach wurde die Belastung alle 7 Tage um ca. 10 % angehoben, worauf es zu Instabilitäten kam. Die Gesamtsäuren erreichten 440 mg CSB/L, mit 65 % Propionsäure. Auch hier wurde der Betrieb durch Schaumbildung ab dem 42. Versuchstag beeinträchtigt. Die Prozessstörung verschärfte sich am 62. Tag, als der pH-Wert durch die Akkumulierung an organischen Säuren von i.M. 7,3 auf 6,9 sank.

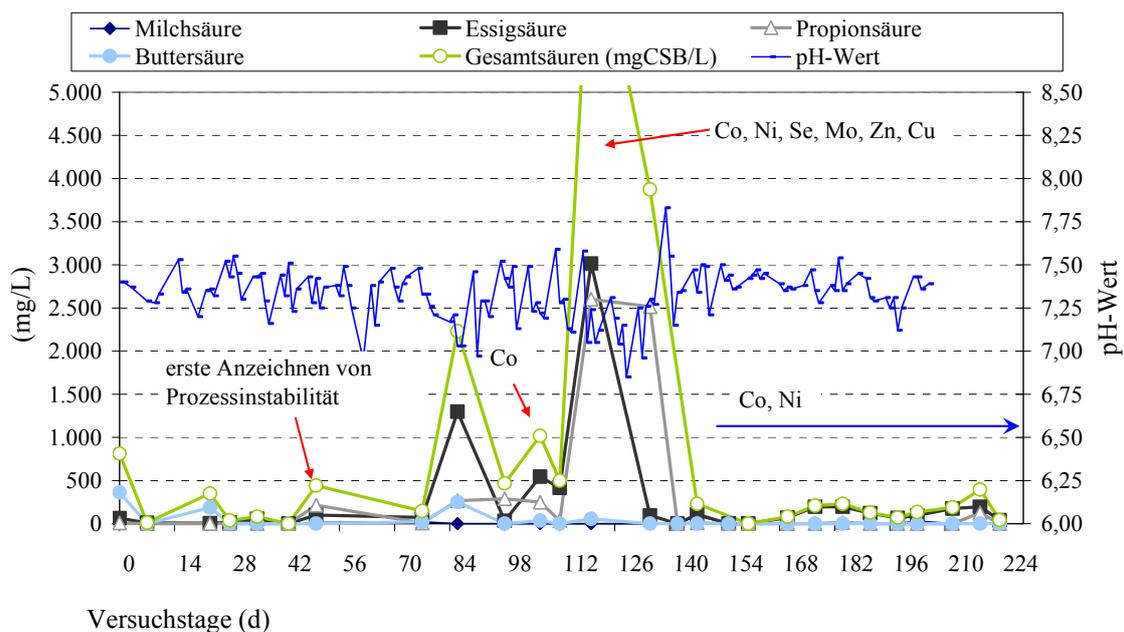


Abbildung 55: Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Pülpe

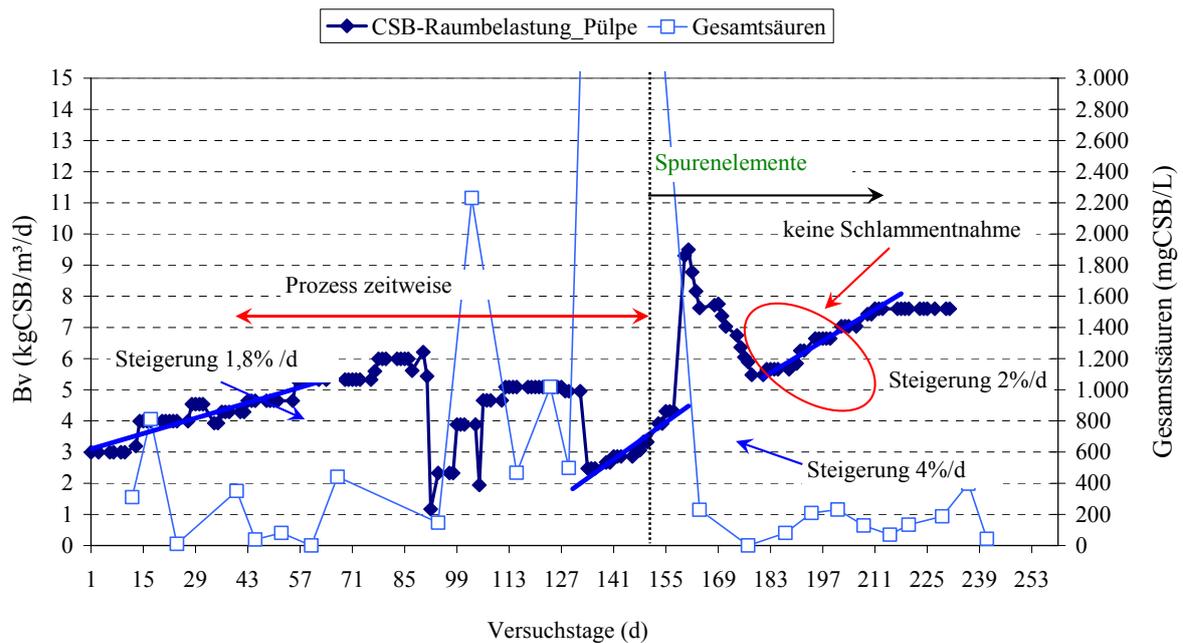


Abbildung 56: Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Konzentration an organischen Säuren im Reaktor Pülpe

Nach Reduzierung der Beschickung und der täglichen Dosierung von Co und Ni (je 7,7 mg/kg CSB<sub>zu</sub>) ab dem 134. Versuchstag, konnten stationäre Prozessbedingungen mit einer Verweilzeit von 22 d (7,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erreicht werden. Der CSB-Abbau betrug für den bilanzierten Zeitraum 75 % und der oTS-Abbau 83 % (209.-220. Versuchstag). Die spezifische Methanproduktion betrug 260 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub>. Das Faulgas bestand zu 55 % aus CH<sub>4</sub>, 38 % CO<sub>2</sub>, 0,15 % H<sub>2</sub>S, 0,6 % O<sub>2</sub>, 3 % Wasserdampf und 3 % N<sub>2</sub> (gerechnet). Die Bilanzgüte lag bei 94 %, welche unter Berücksichtigung der Inhomogenität der analysierten Proben und der kaum vermeidbaren Gasverluste in der Laboranlage zufriedenstellend war.

Am 177. Versuchstag wurde ein Laborreaktor mit Rührwerk (3 L Schlammvolumen) mit 1,5 L Ablaufschlamm aus dem Reaktor Pülpe befüllt und mit einer Mischung aus 90 % Pülpe und 10 % Schälbrei (im weiteren Reaktor P&SB) bis auf 3 L ohne Schlammernahme beschickt. Dieses Mischungsverhältnis entspricht den anfallenden Reststoffen am Standort der Stärkefabrik Agrana Gmünd. Durch die tägliche Dosierung von Co und Ni wurde eine ausreichende Versorgung der Mikroorganismen mit Spurenelementen sicher gestellt und die CSB-Raumbelastung konnte innerhalb von 22 d von 5,7 auf 7,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht werden (2 %/d). Der Abbauprozess verlief über den gesamten Versuchszeitraum stabil. Die Essigsäurekonzentration lag im Durchschnitt bei 50 mg/L, Propionsäure war nicht nachweisbar. Die Gesamtsäurekonzentrationen lagen unter 600 mg CSB/L. Die Schaumbildung war

ebenfalls geringer als in den Reaktoren Pülpe oder Schälbrei und war nur nach einer Belastungssteigerung zu erkennen. Ab 5,9 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) musste regelmäßig Entschäumer zudosiert werden.

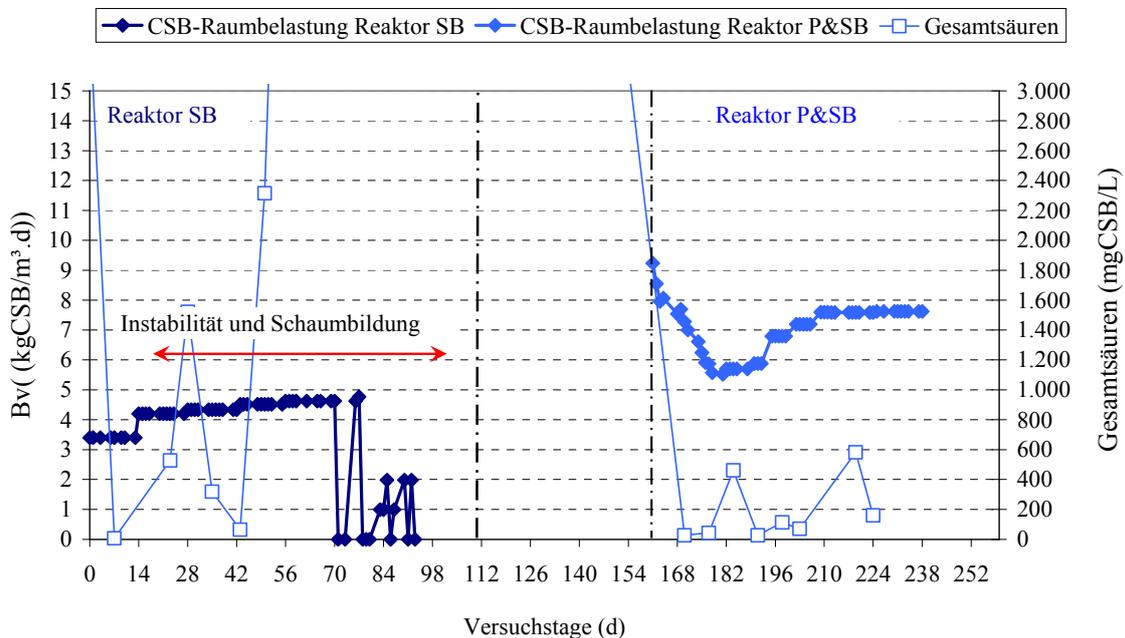


Abbildung 57: Verlauf der CSB-Raumbelastung und der Gesamtsäuren im Reaktor SB und Reaktor P&SB

Der *CSB-Abbau* erreichte unter stationären Bedingungen bei einer Verweilzeit von 22 d (7,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) 76 % und der *oTS-Abbau* 84 % (Bilanzgüte 99 %), ähnlich wie beim Abbau von reiner Pülpe bei gleicher Raumbelastung (75 % CSB-Abbau, 83 % oTS-Abbau). Die spezifische Methanproduktion betrug 260 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> oder 350 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>zu</sub>. Das Faulgas bestand zu 51 % aus CH<sub>4</sub>, 43 % CO<sub>2</sub>, 0,1 % H<sub>2</sub>S, 0,5 % O<sub>2</sub> und 2,5 % N<sub>2</sub> und 3 % Wasserdampf.

In Tabelle 55 werden die Abbaugrade der drei Versuchsreihen gegenübergestellt.

Tabelle 55: Vergleich der CSB- und oTS-Abbaugrade unter stationären Prozessbedingungen und der spezifischen Methanproduktion von Pülpe, Schälbrei, P&SB (Mittelwerte)

<i>Reaktor</i>	<i>CSB-Abbau</i> %	<i>Bilanzgüte</i> %	<i>oTS-Abbau</i> %	<i>Verweilzeit</i> d	<i>NLCH<sub>4</sub>/kgCSB<sub>zu</sub></i>
<i>Schälbrei</i>	83	74	81	39	197
<i>Pülpe</i>	75	94	83	22	260
<i>P&amp;SB</i>	76	99	84	22	260

Tabelle 56: Gaszusammensetzung beim anaeroben Abbau im Reaktor P&SB  
(Mittelwerte)

<i>Reaktor</i>	<i>CH<sub>4</sub></i> %	<i>CO<sub>2</sub></i> %	<i>H<sub>2</sub>S</i> %
<i>Schälbrei</i>	55	38	0,07
<i>Pülpe</i>	55	38	0,15
<i>P&amp;SB</i>	51	43	0,1

#### 7.4.2 Versuchsergebnisse im Pilotmaßstab

Als Substrat für die Versuche in der Pilotanlage wurde eine Mischung aus 90 % Pülpe und 10 % Schälbrei eingesetzt. Die Pülpe wurde in „big bags“ gelagert, wo sich aufgrund der fortschreitenden Silage Flüssigkeit am Boden absetzte. Das Substrat konnte vor der Entnahme nicht durchmischt werden und so kam es trotz konstanter Beschickung zu erheblichen Schwankungen der CSB-Zulauffrachten um bis zu 25 %.

Der pH-Wert im Reaktor lag zwischen 7,2 und 7,4. Orgavit wurde von Beginn an in den Reaktor dosiert, um einen Spurenelementemangel sicher zu vermeiden.

Ab dem 40. Versuchstag kam es zu Instabilitäten im Prozess, bemerkbar durch den Anstieg der Gesamtsäurekonzentration. Die Beschickung wurde daraufhin von 11,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 20 d) auf 9,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 23 d) reduziert und danach schrittweise angehoben. Die Propionsäurekonzentration lag in der Umstellungsphase von ZR auf P&SB (bis zum 5. Versuchstag) bei ca. 80 mg/L und konnte im späteren Versuchsverlauf praktisch nicht mehr nachgewiesen werden. Der Prozess konnte schließlich bei einer Raumbelastung von ca. 10,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 21 d) bis zum Versuchsende stabil betrieben werden.

Unter stationären Bedingungen lagen die organischen Fettsäuren i.M. zwischen 50 bis 100 mg/L. Milch-, und Buttersäure waren kaum nachzuweisen (< 1 mg/L). Die Gesamtsäuren lagen zwischen 45 bis 755 mg CSB/L (Abbildung 58).

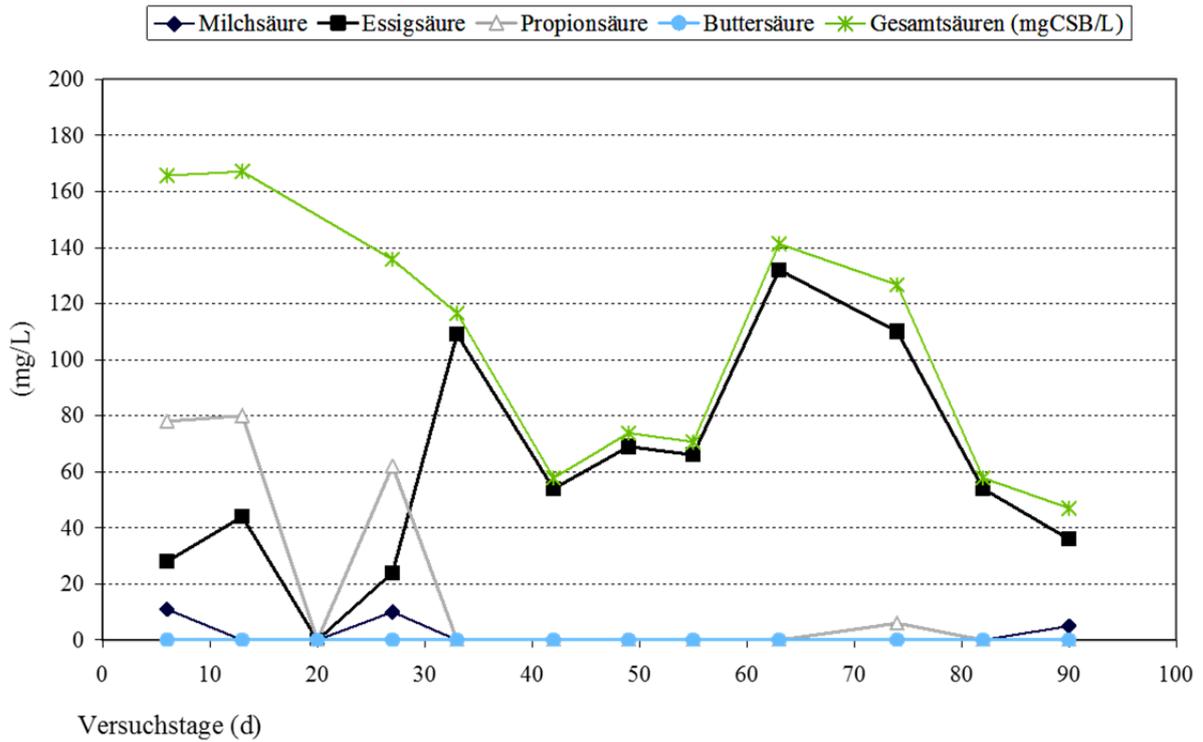


Abbildung 58: Konzentration der organischen Säuren im Reaktor P&SB (Pilotversuch)

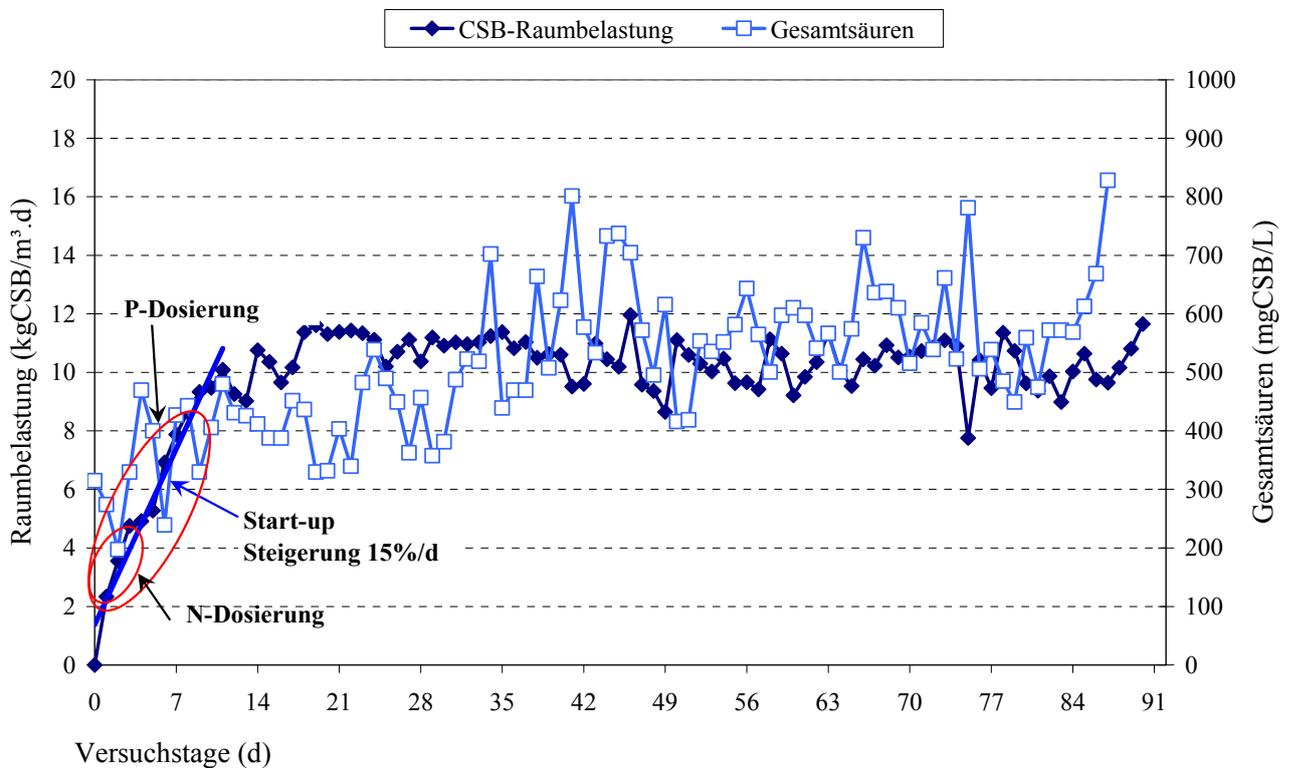


Abbildung 59: Steigerung der CSB-Raumbelastung und Verlauf der Gesamtsäurekonzentrationen im Reaktor P&SB

Der *CSB-* bzw. *oTS-Abbau* betrug unter stationären Prozessbedingungen bei einer Verweilzeit von 21 d (10,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) i.M. 79% bzw- 80% (Bilanzgüte 96%). Die spezifische Methanproduktion war 265NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> bzw. 370 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>zu</sub>. Das anfallende Faulgas setzte sich zu 49 % aus CH<sub>4</sub>, 46 % aus CO<sub>2</sub>, 0,5 % aus O<sub>2</sub>, 2,5 % aus N<sub>2</sub> (gerechnet), 0,04 % aus H<sub>2</sub>S und 2 % Wasserdampf zusammen.

Stickstoff und Phosphor waren im Substrat ausreichend vorhanden. Nach Erreichen stationärer Bedingungen lag die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration bei 400 bis 450 mg/L und die PO<sub>4</sub>-P-Konzentration bei 70 bis 100 mg/L.

Tabelle 57: CSB- und oTS-Abbau, Methanproduktion unter stationären Bedingungen beim Abbau von P&SB im Pilotmaßstab

<i>Reaktor</i>	<i>Raum- belastung</i>	<i>CSB- Abbau</i>	<i>Bilanz- güte</i>	<i>oTS- Abbau</i>	<i>Verweil- zeit</i>	<i>NL<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kgCSB<sub>zu</sub></i>
	kg CSB/(m <sup>3</sup> .d)	%	%	%	d	
<i>P&amp;S</i>	10,2	79	96	80	21	265

Tabelle 58: Gaszusammensetzung beim Abbau von P&SB im Pilotmaßstab

<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>S</i>
%	%	%
49	46	0,04

## **8. Untersuchungen zur Hemmung der Methanbakterien**

Wie bereits im Kap. 2.1.4 beschrieben, kann die anaerobe Biozönose durch verschiedene Arten der Hemmungen in ihrer Stoffwechselaktivität eingeschränkt sein. Diese hängen immer von den Eigenschaften der Substanzen und von ihrer Konzentration bzw. Dosis ab.

Im folgenden Kapitel werden die Versuche zur Hemmwirkung einzelner Substanzen auf die anaerobe Biozönose beschrieben. Der Versuchsaufbau und die Methodik wurden bereits in Kap. 6.4 erläutert. Es sei darauf hingewiesen, dass nur die Aktivität bzw. Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien untersucht wurde, da sie die Empfindlichsten sind. Daher wurde zur Erreichung der maximalen Umsatzrate der Schlamm vor Beginn der Versuche mit je 1 g/L Essigsäure versetzt.

### **8.1 Hemmwirkung von Bioziden**

In der Zuckerindustrie werden bei der Produktion an mehreren Stellen Biozide als Desinfektionsmittel eingesetzt. Die ausgelaugten ZPS nach der Extraktion können Biozide enthalten (siehe Kap. 4.1). Während der Pilotversuche wurde unbeabsichtigt eine Charge eingesetzt, welche im Laufe der Rübenverarbeitung mit den Desinfektionsmitteln Nalco und Coburon behandelt wurden. Dies bewirkten eine Hemmung der Biozönose und schließlich ein Kippen des Prozesses.

In Österreich werden vorwiegend Desinfektionsmittel aus natürlichen Rohstoffen wie Hopfen Rapsöl oder Harze eingesetzt. Gegen Ende der Kampagne, nach langer Lagerung der Rüben, ist es oft notwendig erhöhte Konzentrationen an Desinfektionsmittel zu verwenden, um dadurch den Abbau des Zuckers durch den Bakterienbefall zu verhindern. Reichen natürliche Biozide nicht mehr aus, können auch hochwirksame Chemikalien zum Einsatz kommen. Werden natürliche Hilfsmittel über einen längeren Zeitraum zugegeben, beginnt sich die Biozönose zu adaptieren, da die Inhaltsstoffe meist leicht abbaubar sind und das Mittel seine Wirkung verliert.

Während der Kampagne werden die Biozide in der Extraktion üblicherweise in Konzentrationen von 2 bis 40 mL/L eingesetzt (mündliche Auskunft Agrana Austria). Biozide haben die Eigenschaft vorwiegend in die lösliche Phase über zu gehen und nicht an Feststoffen (= ZPS) zu adsorbieren. Welche Wirkung dann bei welcher Konzentration auftritt, ist eine stoffspezifische Eigenschaft. Deshalb

wurden den Schlämmen versuchsweise Dosierungen in der Höhe von 0,01 bzw. 0,1 mL/L zugegeben, um zu sehen ab welchem Bereich es zu Störungen der Stoffwechselaktivität kommt.

Um die Hemmwirkung von handelsüblichen Bioziden wie Nalco 77451, Coburon 900 und Perestop-PDM auf die anaerobe Biozönose zu untersuchen, wurden Aktivitätstests durchgeführt. Dazu wurde kommunaler Faulschlamm verwendet, da der Schlamm in der Pilotanlage wegen der Hemmung nicht geeignet war.

Bei der höheren Dosierung von 0,1 mL/L nahm die maximale Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien mit Perestop-PDM i.M. um 93 %, mit Nalco 77451 um i.M. 70 % und mit Coburon 900 um i.M. 86 % ab (Abbildung 54). Auch die niedrigere Dosierung von 0,01 mL/L verursachte eine ausgeprägte Hemmung von 57 bis 93 % bei allen 3 Mitteln, wobei nach 5 h wieder ein Anstieg der Aktivität zu erkennen war (Abbildung 62).

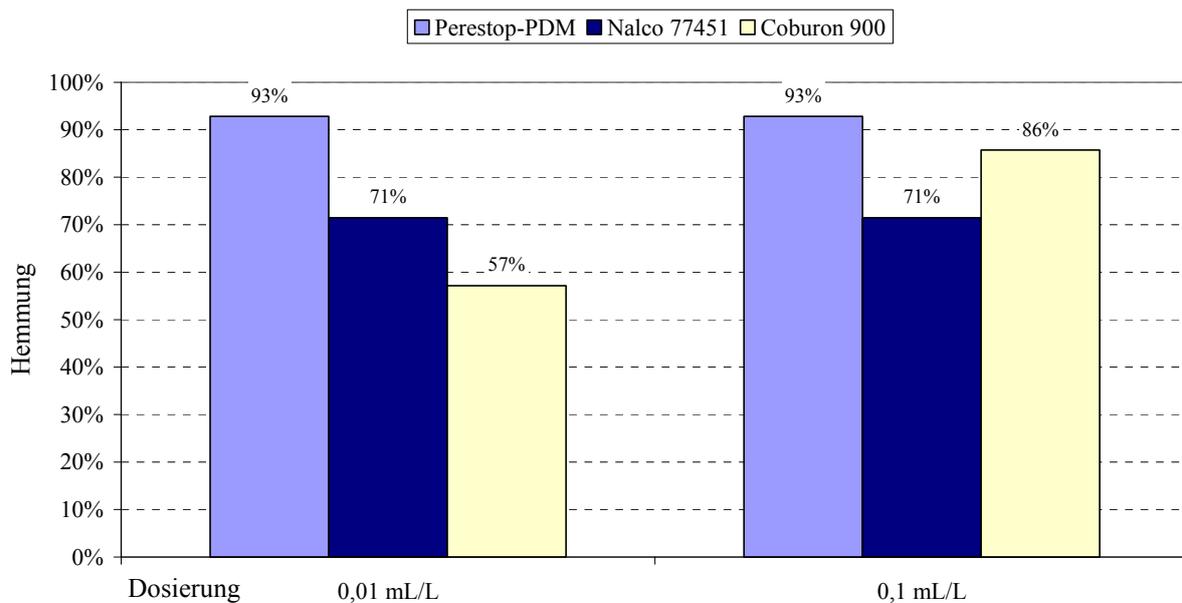


Abbildung 60: Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien durch Zugabe der Biozide Perestop-PDM, Nalco und Coburon bei unterschiedlicher Dosierung

In Abbildung 61 und Abbildung 62 ist der Verlauf der acetoclastischen Methanbakterien als spezifische Gasproduktion bei unterschiedlichen Dosierungen dargestellt. Es zeigt sich in beiden Fällen eine deutliche Hemmung durch Perestop-PDM.

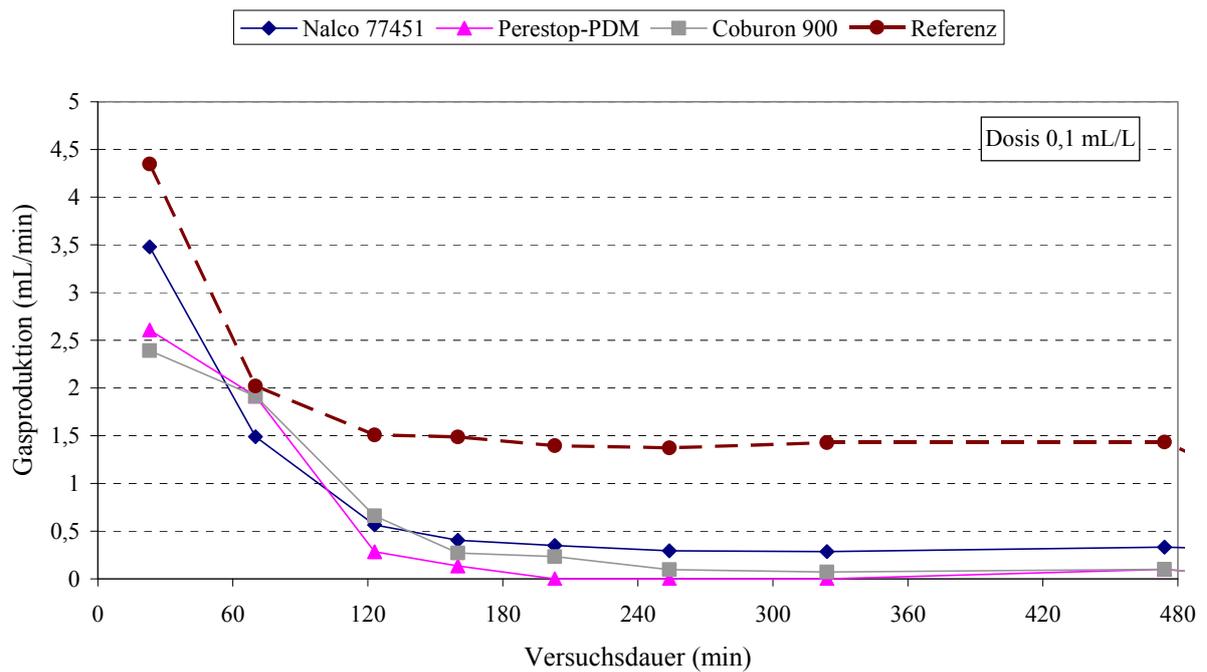


Abbildung 61: Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien in mL/min bei Anwendung der Biozide Nalco, Coburon und Perestop-PDM (Dosierung 0,1 mL/L)

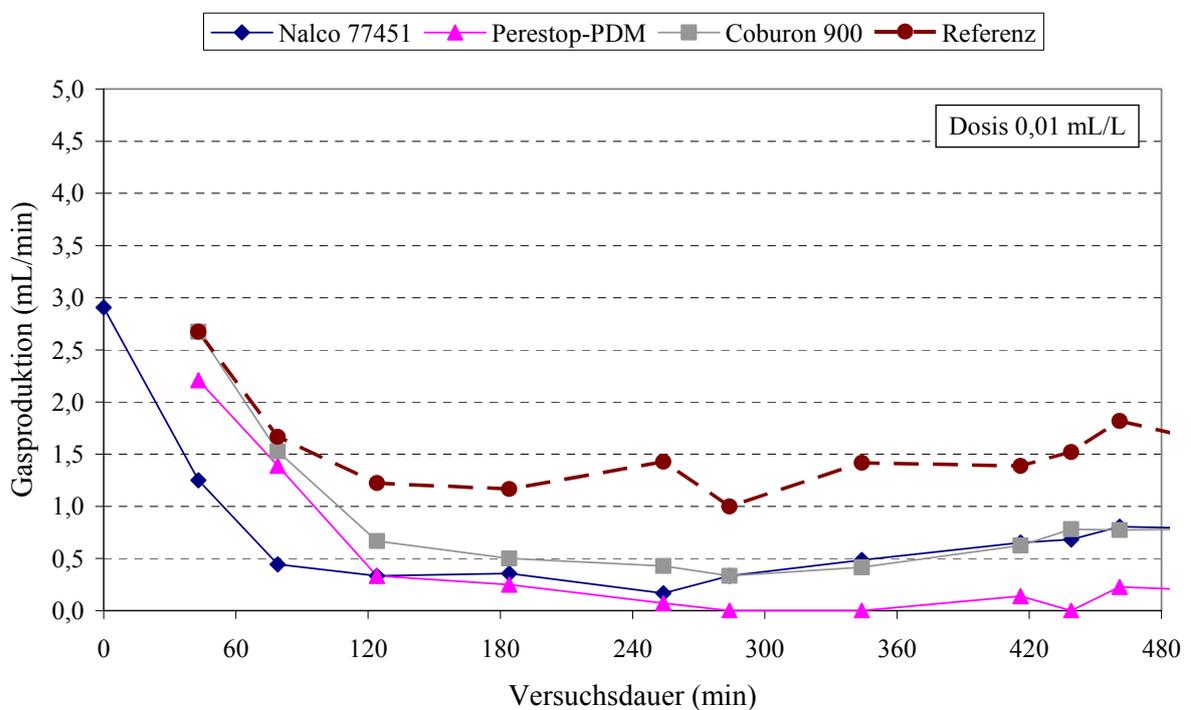


Abbildung 62: Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien bei Anwendung der Biozide Nalco, Coburon und Perestop-PDM (Dosierung 0,01 mL/L)

In der Pilotanlage wurden die Reaktoren über mehrere Tage mit kontaminierten ZPS beschickt. In der Praxis ist dies nicht der Fall, da Biozide nicht kontinuierlich sondern stoßweise nach Bedarf dosiert werden und somit die Biogasanlage nicht über längere Zeit belasten. Welche Spitzenkonzentrationen im praktischen Betrieb in den Reaktoren auftreten, konnte nicht abgeschätzt werden.

Werden ZPS als Substrat für eine Biogasanlage verwendet, ist auf jeden Fall vorher abzuklären, welche Chemikalien während der Produktion in welcher Dosierung und wo eingesetzt werden, um Hemmungen im Anaerobprozess zu verhindern. Ist die Wirkung einer Chemikalie auf die anaerobe Biozönose nicht bekannt, sind vorab Aktivitätstests durchzuführen.

## **8.2 Hemmwirkung von Entschäumern**

Beim Abbau von organischen Reststoffen kann es zur Schaumbildung in den Reaktoren kommen. Während der Versuche war diese zeitweise so stark, dass ein normaler Betrieb nicht mehr aufrechterhalten werden konnte. Daraufhin wurde einer der gängigen Entschäumer der Nahrungsmittelindustrie, Glanapon DS 44, zugegeben, welches zu einer starken Hemmung der Methanbakterien führte.

Um die Wirkung handelsüblicher Entschäumer auf die Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien zu untersuchen, wurde kommunaler Faulschlamm mit Glanapon DS44, Glanapon 05-5 und Sugar UH von 0,2 bis 1 mL/L versetzt. Die Dosierung mit 0,2 mL/L führte zu keiner Hemmung. Bei 0,4 mL/L war die Aktivität der Bakterien um 14 % geringer als im Referenzschlamm. Die Zugabe von 1 mL/L Glanapon DS44 bewirkte eine Reduzierung im kommunalen Faulschlamm um 73 % und im Faulschlamm (Verweilzeit 23 d, entspricht der maximalen Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien) aus der Pilotanlage Kaposvar um 80 %. Glanapon DS44 in der Dosierung von 1 mL/L setzt die Umsatzgeschwindigkeit so herab, dass die acetoclastischen Methanbakterien auch noch nach 6 Tagen zu 50 % gehemmt waren (Abbildung 63).

In Abbildung 64 und Abbildung 65 sind die Gasproduktionen gegen die Versuchsdauer aufgetragen und es ist auch hier deutlich die Hemmwirkung von Glanapon DS44 zu erkennen. Glanapon 05-5 und Sugar UH wirkten bei keiner der Versuche hemmend auf die Aktivität der Methanbakterien.

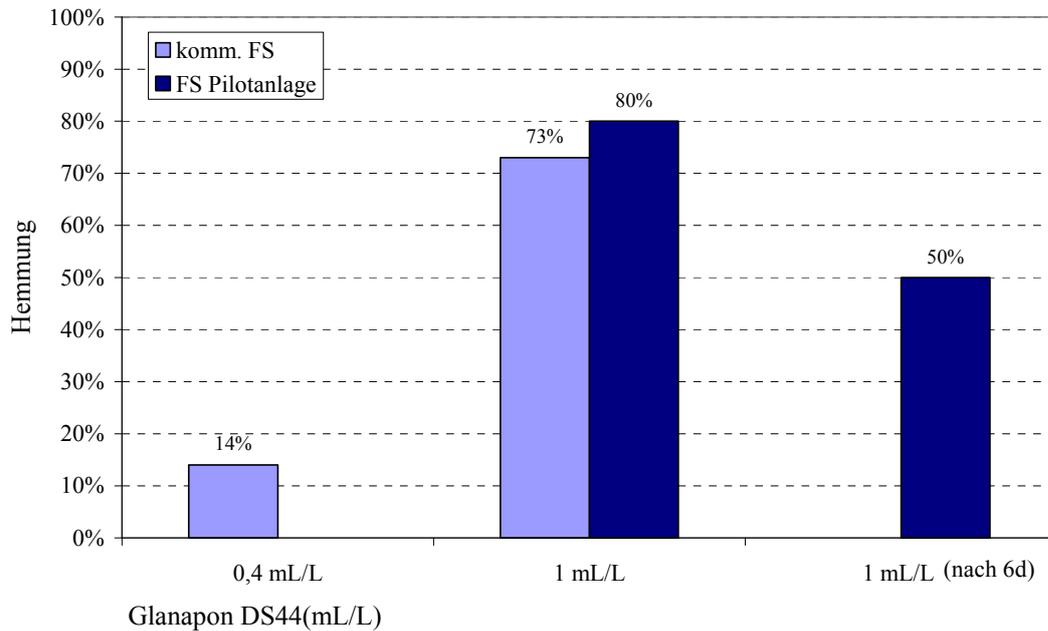


Abbildung 63: Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien im kommunalen Faulschlamm und Faulschlamm aus der Pilotanlage Kaposvar bei unterschiedlicher Dosierung des Entschäumers Glanapon DS44

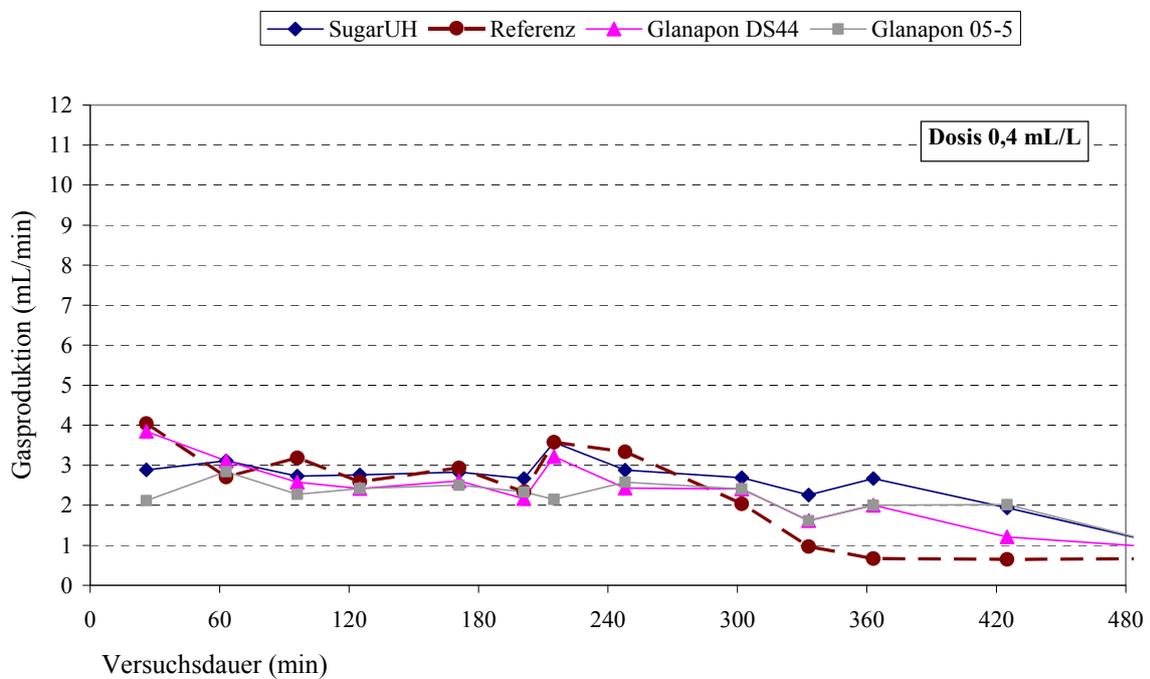


Abbildung 64: Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit den Entschäumern Sugar UH, Glanapon DS44 und Glanapon 05-5 (Dosierung: 0,4 mL/L)

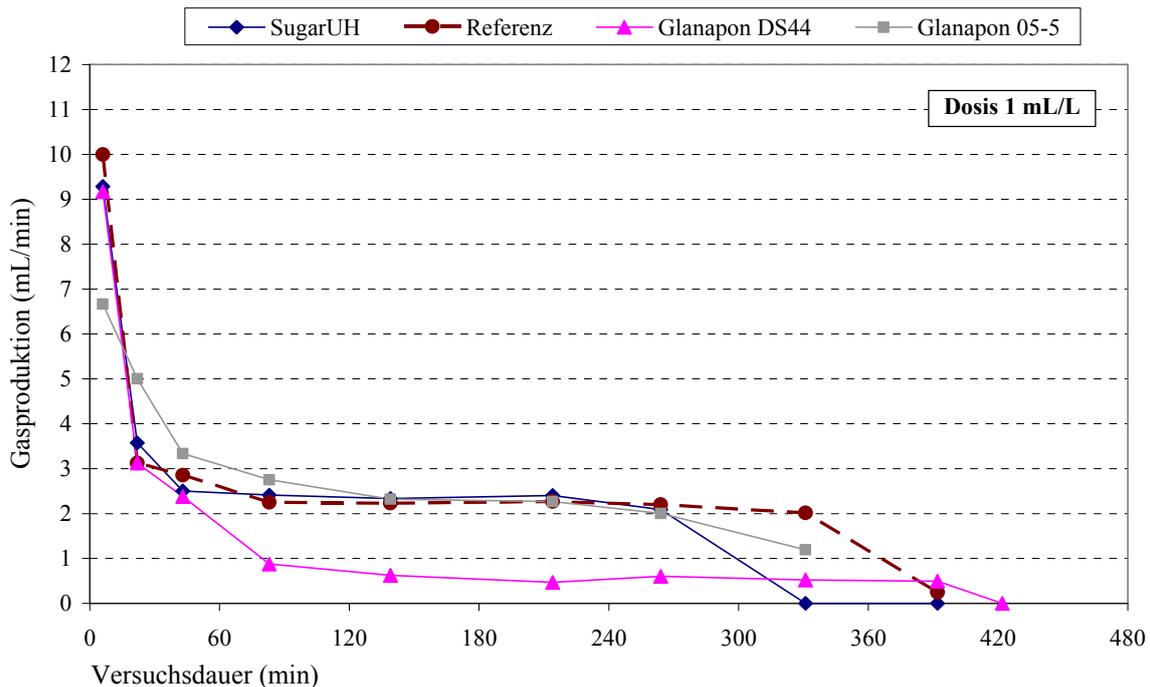


Abbildung 65: Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit den Entschäumern Sugar UH, Glanapon DS44 und Glanapon 05-5 (Dosierung: 1 mL/L)

Während der Pilotversuche kam es bei der Umstellung des Substrats von silierten auf frische ZPS aufgrund des höheren Zuckergehalts zur Schaumbildung. Auch bei beginnender Instabilität des Prozesses lief die Akkumulierung von organischen Säuren parallel zur erhöhten Schaumentwicklung in den Reaktoren. Diese Phänomene sind auch in der großtechnischen Anlage zu erwarten und können als Indikator verwendet werden. Der Nachweis eines ursächlichen Zusammenhangs wäre in weiteren Untersuchungen noch zu erbringen.

Zwar liegt die wirksame Dosis von Entschäumern in Biogasanlagen um eine Zehner-Potenz niedriger als der Schwellenwert von 1 mL/L, trotzdem ist es ratsam auf die Verwendung von Glanapon DS44 zu verzichten, da zum Beispiel bei Überdosierung oder Sensibilität der Methanbakterien gegenüber den Inhaltsstoffen mit einer längerfristigen Hemmung zu rechnen ist. Alternativ zu Glanapon 05-5 oder Sugar UH können auch natürliche Entschäumer eingesetzt werden.

Rapsöl hat sich in den Pilotversuchen zum Beispiel gut bewährt. Durch den höheren CSB-Eintrag kommt es nebenbei auch noch zu einer höheren Methanproduktion.

### **8.3 Limitierung durch Spurenelementemangel (Batchversuch)**

Nach ca. einem dreiviertel Jahr kontinuierlicher Beschickung konnte die Raumbelastung in den Reaktoren der Labor- und Pilotanlagen nicht mehr weiter gesteigert werden, weil die Bakterien in ihrem Wachstum begrenzt waren. Es wurde vermutet, dass ein im Impfschlamm bis dahin gespeichertes, essentielles Spurenelement zu diesem Zeitpunkt bereits aufgebraucht war. Um diese Mangelercheinung zu beheben, wurden die in der Literatur angeführten Spurenelemente zur Steigerung der Umsatzrate von acetoclastischen Methanbakterien (Co und Ni) dosiert. Zur Ermittlung, ob auch andere Schwermetalle für die Aktivität der Methanbakterien zum Abbau der ZPS notwendig sind und welche limitierend wirken können, wurden Tests mit Schlamm aus der Pilotanlage in Batchversuchen durchgeführt. Der Schlamm wurde zu Beginn mit Essigsäure und den entsprechenden Schwermetallen in gelöster Form versetzt und die produzierte Gasmenge regelmäßig gemessen. Der Versuchsaufbau ist in Kap. 6.4 näher beschrieben.

Auf Basis von Erfahrungswerten aus vorangegangenen Laborversuchen am Institut wurden die Schwermetalle mit je 3 g/kg  $CSB_{\text{Essigsäure}}$  dosiert. In der ersten Versuchsreihe wurden die Schlammproben mit Co+Ni, Cu+Zn und Mo+Se versetzt. Es zeigte sich, dass die Umsatzrate der acetoclastischen Methanbakterien durch die Zugabe von Kobalt und Nickel um i.M. 50 % höher lag als im Referenzschlamm (Abbildung 66). Ob die Gasproduktion durch die Kombination der beiden Elemente oder durch Co alleine stieg, wurde nicht nachgeprüft. In den Pilotversuchen konnte die Umsatzrate mit der Zugabe von Co und Ni gegenüber der alleinigen Dosierung von Co nicht gesteigert werden. Es ist aber zu bedenken, dass aufgrund des Zeitdrucks während der Versuche die Zugabe nur für 10 Tage ausprobiert wurde. Um Aussagen im Pilotmaßstab treffen zu können, wären längere Untersuchungen notwendig gewesen.

Die Dosierungen von Cu+Zn sowie von Mo+Se führten zu keiner nachweisbaren Erhöhung der Schlammaktivität. Ähnliche Schlussfolgerungen zeigten sich bei der Betriebsoptimierung der einstufigen Laborreaktoren, wo in Reaktor LM1 nur Co+Ni und in Reaktor LM2 sowohl Co, Ni, Mo, Cu, Zn und Se dosiert wurden.

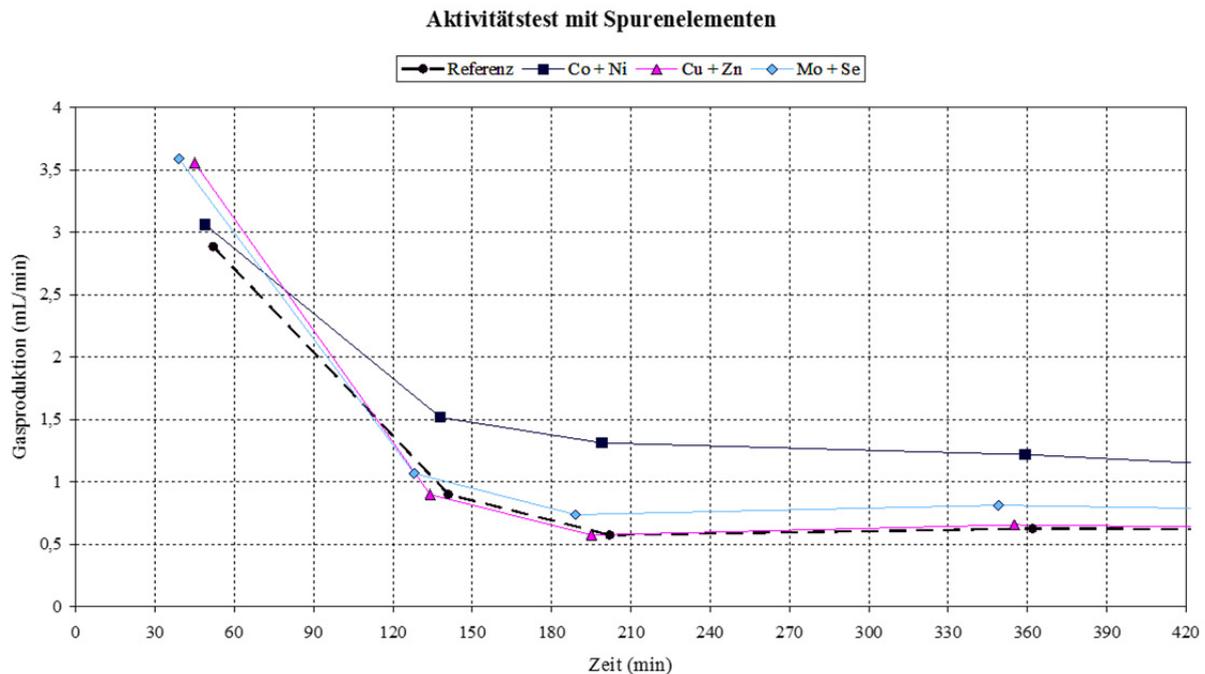


Abbildung 66: Verlauf der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit Co+Ni, Cu+Zn und Mo+Se

Wiederholungen der Tests bestätigten die ersten Ergebnisse, wonach die Umsatzrate mit der Dosierung von Co um i.M. 50 % im Vergleich zum Referenzschlamm erhöht werden konnte. Daraus kann geschlossen werden, dass vorwiegend Kobalt für die Umsatzrate der Methanbakterien notwendig ist und ein Fehlen des Elements eine Limitierung bedeutet. Dies wurde im Rahmen der Pilotuntersuchungen bestätigt. Versuche allein mit Nickel brachten keine Erhöhung der Gasproduktion (Abbildung 67).

Weitere Aktivitätstests der Schlammproben aus Kaposvar nach Einführung der täglichen Co-Dosierung von i.M. 44 mg Co/kg oTS<sub>ZPS</sub> zeigten, dass eine höhere Dosierung von Kobalt keine weitere Steigerung der Umsatzrate bewirkte. Dies deutet auf eine ausreichende Verfügbarkeit der eingestellten Co-Dosierung hin. Verglichen mit Werten aus der Praxis (ca. 10 mg Co/kg CSB<sub>abgebaut</sub>), liegt diese Dosierung jedoch höher.

Die zusätzliche Dosierung von Mangan, Eisen, Arsen und Wolfram (je 3 mg/L) zeigte keine Wachstumssteigerung wie sie z.B. Kunst (bei Böhnke 2005) angibt.

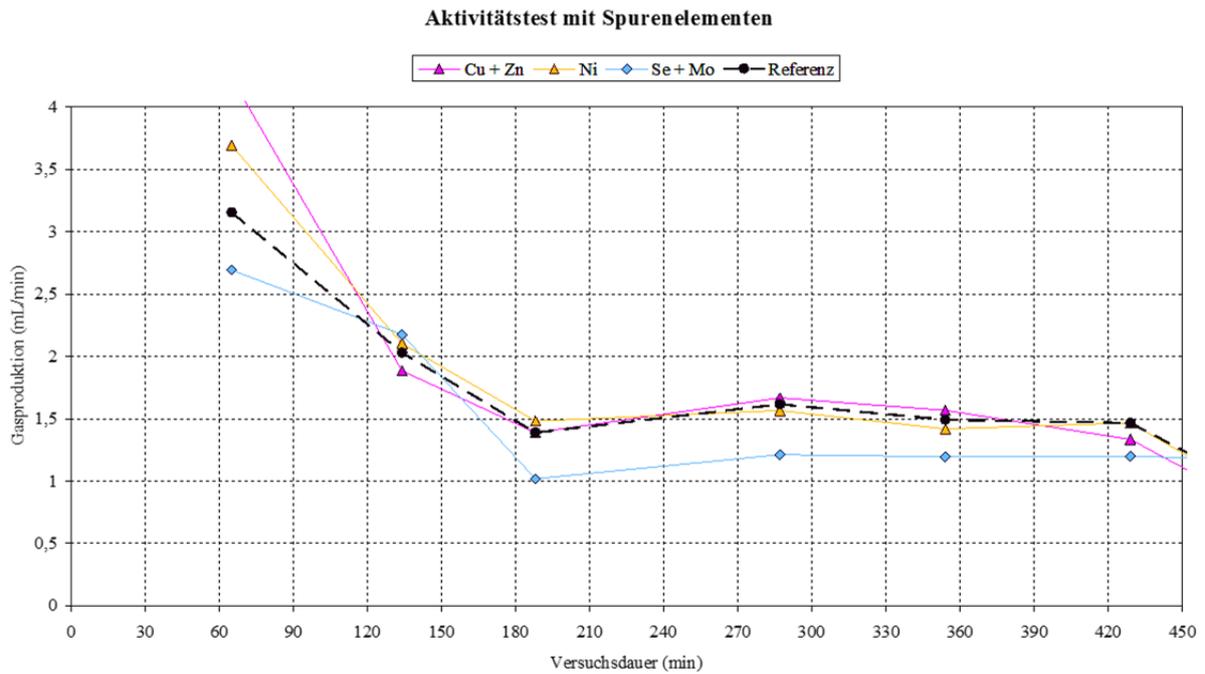


Abbildung 67: Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit Cu+Zn, Ni, Se+Mo

Ähnliche Ergebnisse ergaben die Versuche mit ZPS (7 g CSB/L) statt Essigsäure als Substrat. Damit sollte die Aktivität aller am Abbau beteiligten Bakterien getestet werden. Die Schlammproben wurden mit mehreren Spurenelementen und einem handelsüblichen Dünger (1 mL/L) versetzt (Abbildung 68). Der Dünger bestand zu 32 g NH<sub>4</sub>-N/L und 18 g PO<sub>4</sub>-P/L.

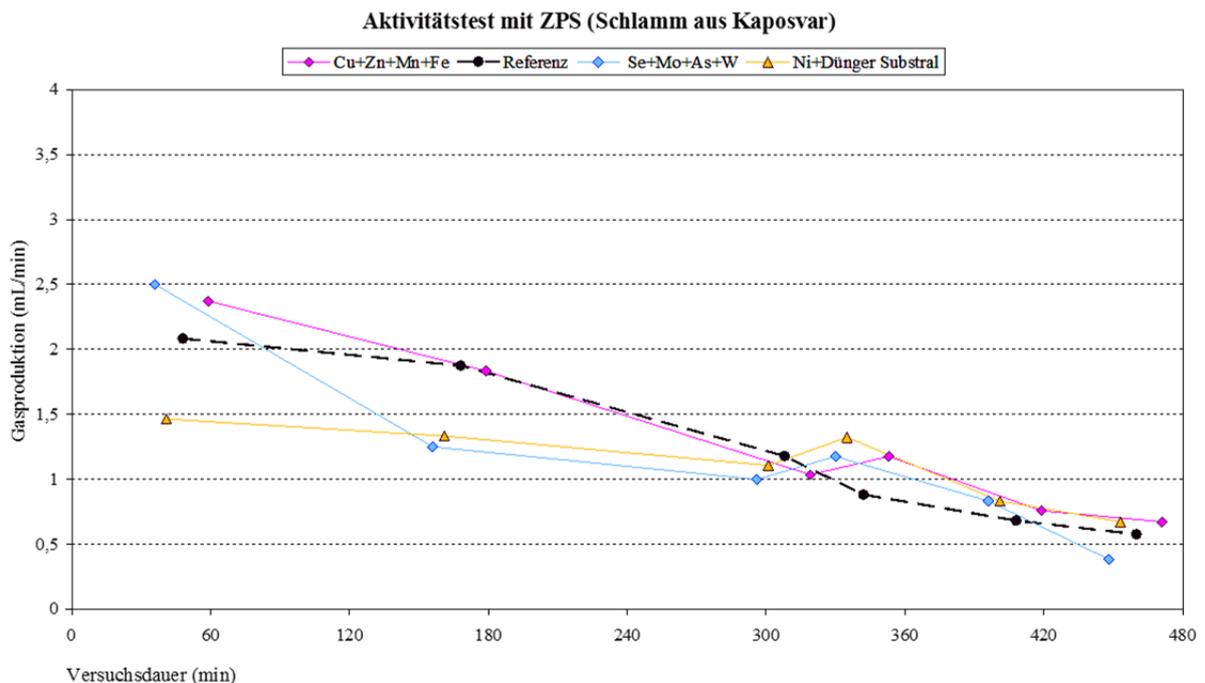


Abbildung 68: Entwicklung der Gasproduktion im Referenzschlamm und in den Schlammproben mit ZPS als Substrat (7 g CSB/L)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass vor allem Kobalt für die Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien essentiell ist. Die Notwendigkeit von Nickel, wie bei Speece *et.al* (1982) angegeben, konnte in diesem Fall nicht nachgewiesen werden.

In der Pilotanlage richtete sich die Dosierung von Co nach der Stabilität in den Reaktoren. Konnte die Belastung ohne Anstieg der organischen Säuren nicht weiter erhöht werden, wurde eine Limitierung vermutet und die Co-Dosierung angehoben. Abbildung 69 zeigt die spezifische Methanproduktion in Abhängigkeit der Co-Zugabe. Es ist deutlich zu sehen, dass die Umsatzrate mit steigender Co-dosierung (bis ca 70 mg Co/kg CSB<sub>ZPS</sub>) korrelierte. Mit einer höheren Dosierung flachte die Steigerung der Produktivität wieder ab. Durch den Einsatz von Orgavit (12g Co/L) konnte die Menge ohne Limitierung auf i.M. 3 mg Co/kg CSB<sub>ZPS</sub> reduziert werden. Es ist nicht auszuschließen, dass in dem Mix auch andere Spurenelemente enthalten sind, welche die Aktivität der Bakterien fördern.

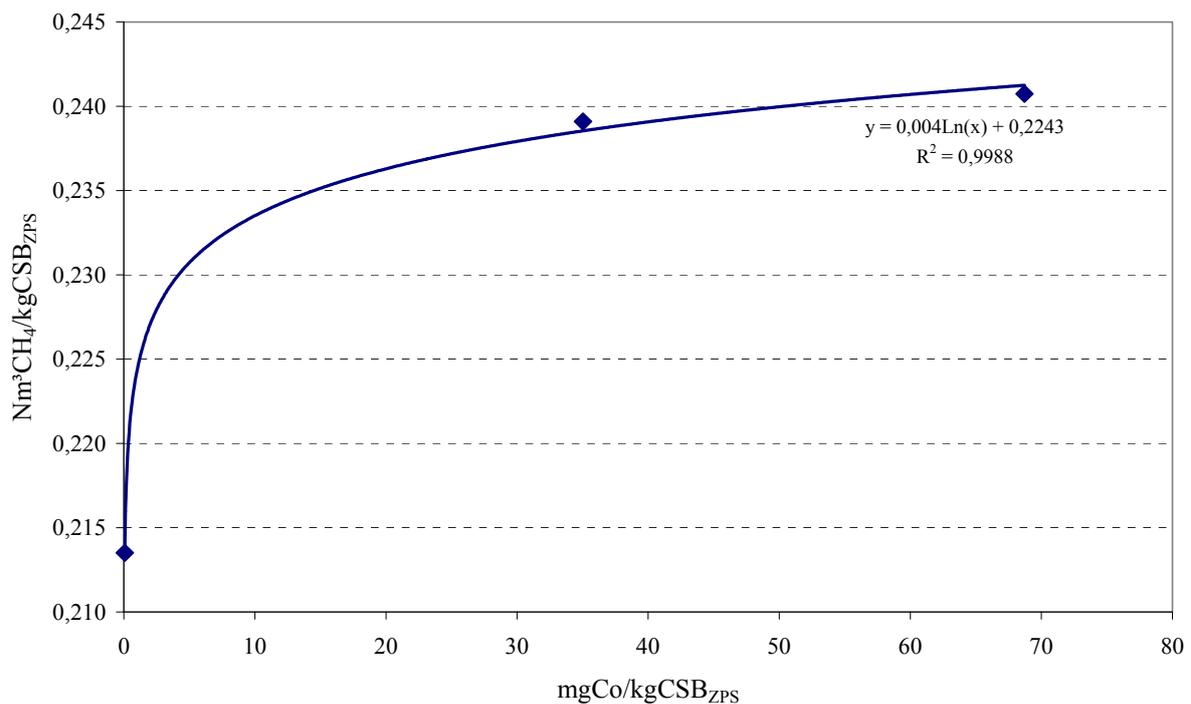


Abbildung 69: Spezifische Methanproduktion in Abhängigkeit von der Co-Dosierung, Pilotanlage, Schlammalter 23 d

## 8.4 Limitierung durch Mangel an Nährstoffen beim anaeroben Abbau von ZPS

Fehlt beim anaeroben Abbau den Methanbakterien ein essentieller Nährstoff, so können die vorhandenen Zwischenprodukte (organische Fettsäuren) aufgrund der eingeschränkten Umsatzrate nicht vollständig umgesetzt werden. Diese beginnen sich zu akkumulieren und der Prozess wird gehemmt. Deswegen muss bei Nutzung einer hohen Wachstumsrate der Bakterien ( $\mu$  nahe  $\mu_{\max}$ ) eine ausreichende Versorgung mit Nährstoffen jederzeit sichergestellt werden. Dies ist sowohl beim Einfahrbetrieb, als auch beim Normalbetrieb ( $1/t_S$  nahe  $\mu_{\max}$ ) besonders wichtig.

Während der Versuche erfolgten die Dosierungen experimentell.

Gemäß den Literaturangaben wurde vorerst angenommen, dass das Verhältnis in den ZPS von i.M. CSB:N:P = 1000:13,7:0,8) ausreichend sei (siehe Kap. 2.1.3). Doch schon bald konnte in den Pilotversuchen die Raumbelastung nicht weiter gesteigert werden, das Bakterienwachstum ging zurück und die organischen Fettsäuren konnten nicht mehr ausreichend abgebaut werden. Anders als in den Laborversuchen musste die Biozönose in der Pilotanlage vor allem in der Start-up Phase und in Zeiträumen hoher CSB-Raumbelastung (11,5-12,9 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) mit Stickstoff (als Harnstoff) und Phosphor (Phosphorsäure) versorgt werden. In Abbildung 70 und Abbildung 71 ist zu sehen, wie rasch die NH<sub>4</sub>-N- und PO<sub>4</sub>-P-Konzentrationen im Ablauf bei höheren Raumbelastungen abnahmen. Um einen stationären Versuchsbetrieb zu erhalten, wurde experimentell die P-Dosierung variiert. Es zeigte sich, dass bei Ablaufkonzentrationen  $\geq 20$  mg PO<sub>4</sub>-P/L die besten Ergebnisse erzielt wurden. Die Ammoniumkonzentration sollte nicht geringer als 200 mg NH<sub>4</sub>-N/L im Ablauf sein, um eine ausreichende Pufferkapazität im Reaktor zur gewährleisten. Bei Konzentrationen  $< 50$  mg NH<sub>4</sub>-N/L wurden beginnende Instabilitäten festgestellt. Die Dosierungen beruhen auf reinen Erfahrungswerten für den gegebenen Fall und wurden nicht wissenschaftlich nachgeprüft. Mit Inkludierung der Harnstoff- und Phosphordosierung ergab sich i.M. ein Nährstoffverhältnis im Zulauf von CSB:N:P = 1000:14,4:4,4, unter welchem der Prozess stabil verlief.

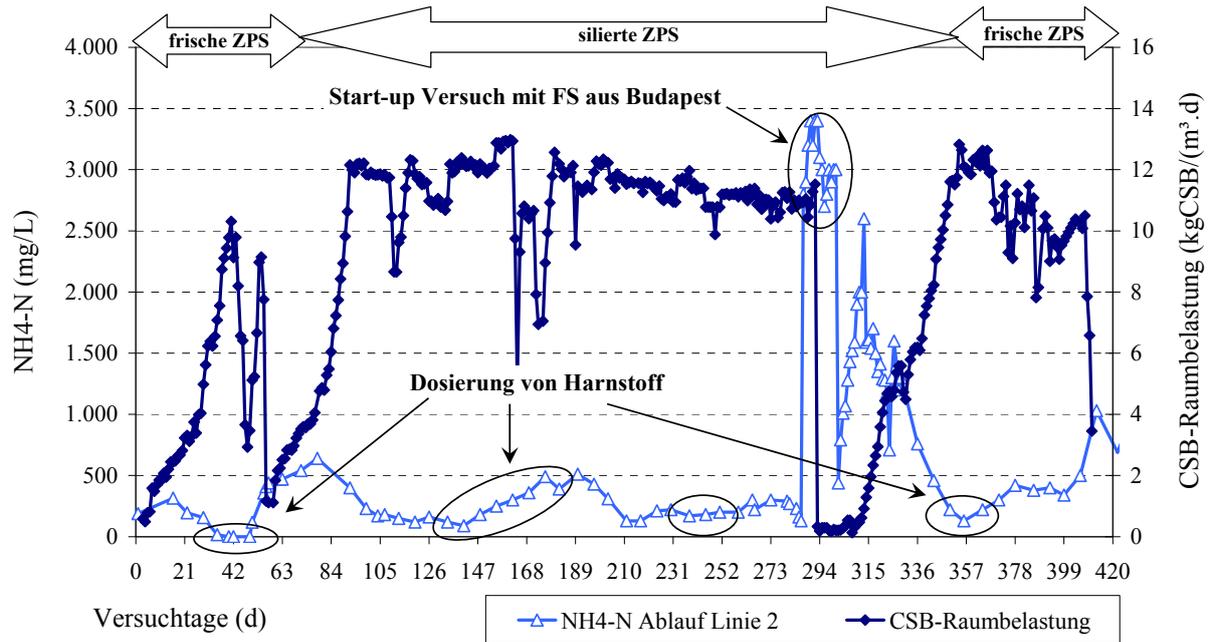


Abbildung 70:  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Ablauf von Linie 2 in Abhängigkeit mit den CSB-Raumbelastungssteigerungen

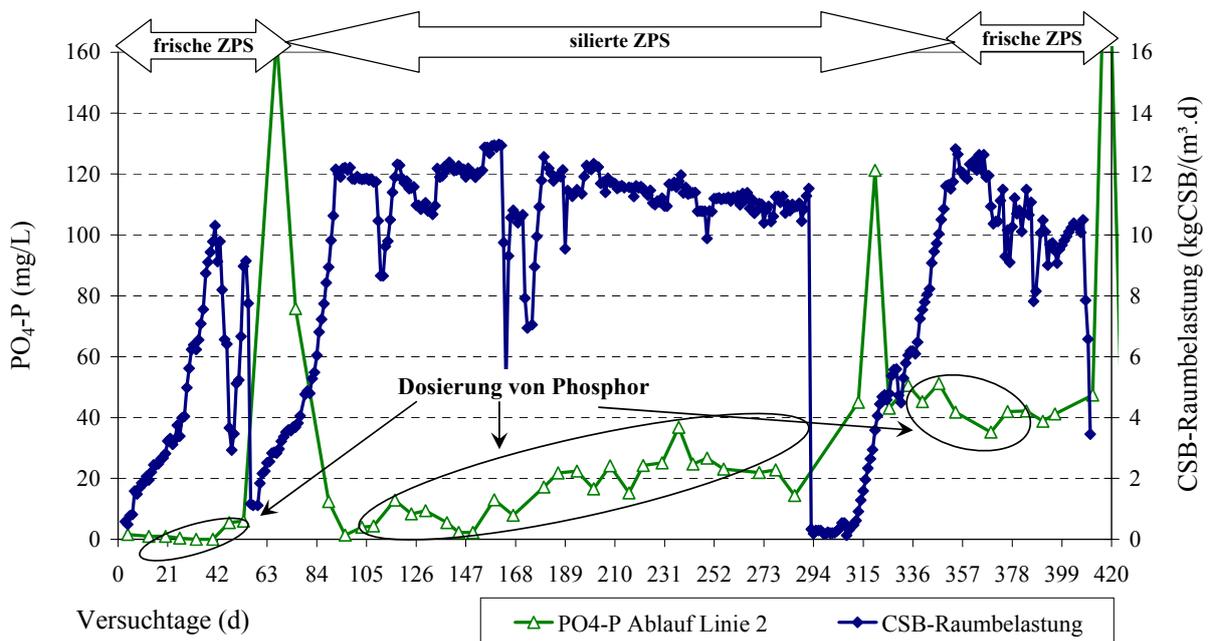


Abbildung 71:  $\text{PO}_4\text{-P}$ -Konzentrationen im Ablauf von Linie 2 in Abhängigkeit mit den CSB-Raumbelastungssteigerungen.

Der Zuwachs an anaerober Biomasse geht sehr langsam vor sich und ist vom Schlammalter (bei Ausschwemmreaktoren entspricht diese der Verweilzeit) abhängig. Der Ausbeutekoeffizient in einem System wird als Yield (Y) bezeichnet. Unter der Annahme, dass das Substrat (Glucose) nahezu vollständig abbaubar ist, ließ sich der Biomassezuwachs über den Stickstoffverbrauch ( $\text{TKN}_{\text{Substrat}} - \text{NH}_4\text{-N}_{\text{Ablauf}}$  (mg/L)) ermitteln. Die Biomasse ( $\text{g/L}_{\text{Substrat}}$ ) wurde mit 8 % des  $\text{CSB}_{\text{abgebaut}}$  angenommen.

Das Verhältnis zwischen Biomasse und abgebautem CSB ergibt den Biomassezuwachs als Gramm pro Gramm abgebauten CSB ( $\text{g/g CSB}_{\text{abgebaut}}$ ). In Abbildung 72 ist die Abnahme des Zuwachses korrelierend mit dem Schlammalter im gegebenen Fall dargestellt. Mit höherem Schlammalter nimmt dieser ab.

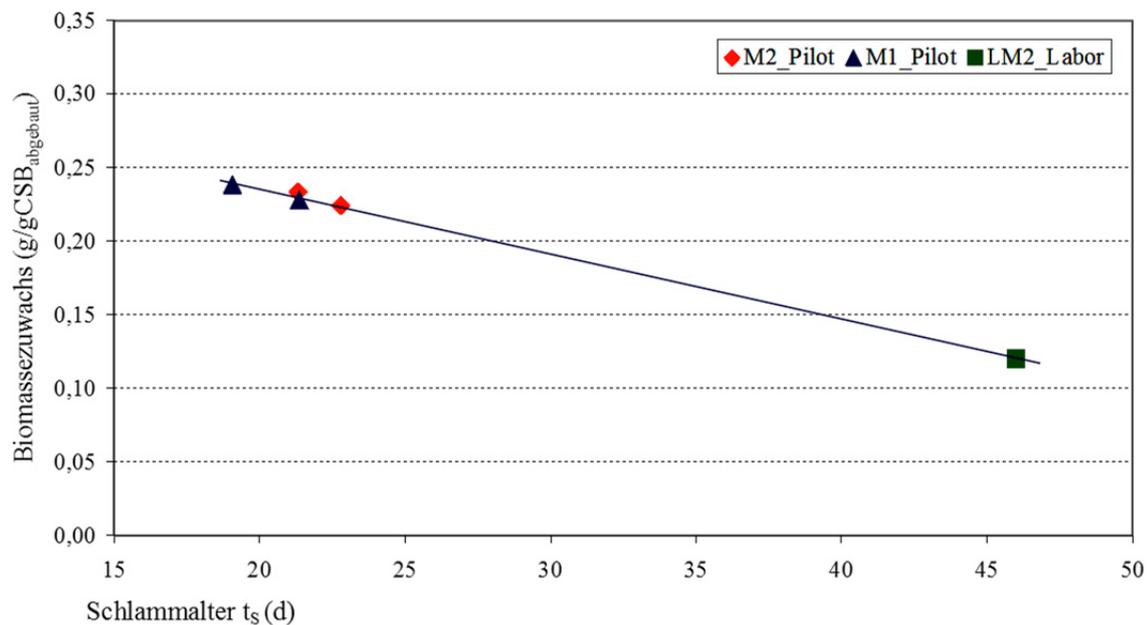


Abbildung 72: Yield (Biomasseertrag) in den Biozönosen der Labor- und Pilotreaktoren in Abhängigkeit vom Schlammalter

In Tabelle 59 ist der Stickstoffbedarf und Y bei unterschiedlichem Schlammalter angeführt. Die geringe Zuwachsrates im Laborreaktor beruht auf der Tatsache, dass die Beschickung hier nur einmal pro Tag erfolgte und es so zu einer stoßweisen Belastung mit kurzzeitiger Hemmung der Biozönose kam. Dadurch spielte auch hier die Sterberate der Bakterien eine wesentlichere Rolle als in den Pilotreaktoren mit kontinuierlicher Zugabe des Substrats.

Tabelle 59: Stickstoffbedarf und Yield der Anaerobbakterien in den Labor- und Pilotanlagen bei unterschiedlichem Schlammalter

	<i>Schlammalter</i> d	<i>Biomassezuwachs</i> g /g CSB <sub>abgebaut</sub>
<i>M1_Pilot</i>	19	0,24
	21	0,23
<i>M2_Pilot</i>	21	0,23
	23	0,22
<i>LM2_Labor</i>	46	0,12

Der Biomassezuwachs betrug, ohne Berücksichtigung der Sterberaten, 0,12 bis 0,24 g Biomasse/g CSB<sub>abgebaut</sub>. (bei 1,3 kg CSB<sub>zu</sub>/kg oTS<sub>zu</sub>) und lag somit im Bereich der von Anderson & Duarte (1980) und Andrews & Pearson (1965) angegebenen Yields zwischen 0,19 und 0,21 (bei 1-1,5 kg CSB<sub>zu</sub>/kg oTS<sub>zu</sub>.d). Der Biomassertrag (Y) beim Abbau von Glucose liegt deutlich höher als beim Säureabbau (für z.B. Acetat zwischen 0,02 und 0,05 g Biomasse/g CSB<sub>abgebaut</sub>).

Durch Vergleich der Ergebnisse mit den Literaturangaben kann geschlossen werden, dass die Dosierungen während der Pilotversuche ausreichend waren.

## 8.5 Limitierung durch Mangel an Nährstoffen beim anaeroben Abbau von Zuckerrüben

ZR besitzen aufgrund des höheren Zuckergehalts im Verhältnis zu den ZPS einen leichter verfügbaren und höheren CSB-Anteil von CSB:N:P = 1000:7,5:0,9. Deshalb muss bei der höheren Umsatzraten ( $\mu$  nahe  $\mu_{\max}$ ) mehr N und P zugegeben werden. Die Ablaufkonzentrationen sollten 120 mg NH<sub>4</sub>-N/L und 20 mg PO<sub>4</sub>-P/L nicht unterschreiten, um den Prozess stabil zu halten.

Durch die geringen Konzentrationen an H<sub>2</sub>S im Gas (< 5 ppm) wurde der Schluss gezogen, dass die maximale Wachstumsrate auch durch Mangel an Schwefel verursacht wurde. Deshalb wurde ab dem 57. Versuchstag Eisensulfat in einer Dosierung von 5,8 g/kg CSB<sub>zu</sub> zugegeben (Abbildung 73). Bei dieser hohen Konzentration sollte der möglicherweise auftretende Überschuss an S als Sulfid ausfallen. Da die Mikroorganismen mit den notwendigen Spurenelementen ausreichen versorgt waren, kam es zum Anstieg der Umsatzrate und somit zu einem erhöhten N-Bedarf. Erst mit Anhebung der Dosierungen auf

14,2 g N/kg TS<sub>ZR</sub> und 4,2 g P/kg TS<sub>ZR</sub> stabilisierte sich der Prozess und die CSB-Raubelastung konnte auf i.M. 11 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) gesteigert werden. Mit Einbeziehung der N- und P Dosierungen ergab sich bei einem Schlammalter von 34 d ein erforderliches Nährstoffverhältnis im Zulauf von CSB:N:P = 1000:13:3,4. Es kann gesagt werden, dass sich der Bedarf aus zwei Teilen zusammensetzt, nämlich erstens aus den N- und P Konzentrationen in der Biomasse und zweitens aus dem Überschuss, um die erforderliche Konzentration (Michaelis-Menten-Kinetik) sicher zu stellen. Daher steigt der Bedarf an N, P, S und Spurenelementen überproportional mit sinkendem Schlammalter.

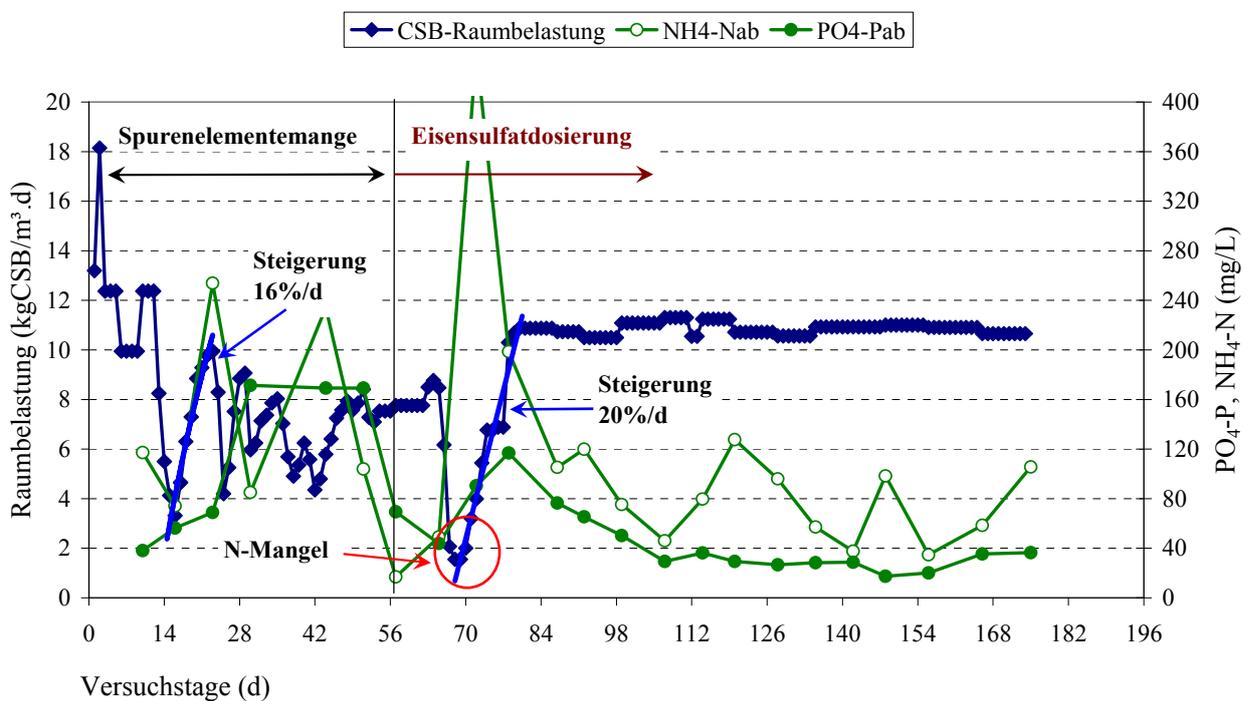


Abbildung 73: Verlauf der CSB-Raubelastung in Abhängigkeit der Dosierung von Spurenelementen und Nährstoffen (Pilotanlage, ZR als Substrat)

## **9. Start-up Versuche und Abbauergebnisse im einstufigem Verfahren mit Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Budapest**

Wird eine Biogasanlage in der Zuckerproduktion eingesetzt, um Einsparungen an fossilen Brennstoffen zu bewirken, muss der Prozess möglichst sicher und rasch vor Kampagnenbetrieb gestartet werden, um so Personal- und Lagerkosten gering zu halten.

Da diesbezüglich noch keine Erfahrungen aus der Praxis vorlagen, wurden Start-up Versuche im Labor- und Pilotmaßstab mit Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Budapest durchgeführt, um zu prüfen, ob sich der Schlamm für einen Start des Prozesses eignet. Weiters sollte in den Versuchen getestet, werden wie schnell sich die Reaktoren nach dem Stillstand außerhalb der Kampagne mit silierten ZPS wieder hochfahren ließen. Die Kläranlage Budapest wurde deshalb gewählt, weil sie vom Standort der Zuckerfabrik nicht weit entfernt liegt (200 km) und über ausreichende Faulschlammengen verfügt, um die großtechnische Biogasanlage bei Betriebsbeginn zu befüllen.

### **9.1 Start-up Versuche im Labormaßstab**

Um einen Start-up Versuch simulieren zu können, wurde ein voll durchmischter, zylindrischer Laborreaktor LM3 (Schlammvolumen 3 L) mit Faulschlamm befüllt, mesophil bei i.M. 37°C betrieben und einmal täglich mit kontinuierlich steigender Menge an silierten ZPS (290 g CSB/L, 200 g TS/L, 190 g oTS/L) beschickt. Das produzierte Faulgas wurde über gasdichte Schläuche in getauchten Messzylindern gesammelt und täglich abgelesen. (Beschreibung des Versuchsaufbaus siehe Kap. 3.3.2) Der Faulschlamm aus Budapest ist durch die Co-Fermentation von Schlachtabfällen je nach deren Anteil im Zulauf mit einer hohen Ammoniumkonzentration von ~ 1.700 bis 3.000 NH<sub>4</sub>-N/L vorbelastet. Nach der Anlieferung wurde der Schlamm analysiert (Tabelle 60) und die Aktivität der acetoclastischen Methanbakterien mit jenen im Schlamm aus der Pilotanlage verglichen. Dazu wurden beide Schlämme in gerührte, 1 L Reaktoren gefüllt, mit 1 g Essigsäure/L versetzt und die produzierte Gasmenge regelmäßig abgelesen. Die Aktivität des Faulschlammes aus Budapest war um i.M.70 % geringer (Abbildung 74) als die des Schlammes aus der Pilotanlage. Vermutlich kam es während des Transports des Faulschlammes zu CO<sub>2</sub>-Ausgasungen, was einen Anstieg des pH-Wertes und in der Folge eine Hemmung der Bakterien

verursachte. Die Anfangskonzentration von Ammonium lag zu Versuchsbeginn bei 1.740 mg NH<sub>4</sub>-N/L. Mit einem pH-Wert von 7,4 im Reaktor liegen bei diesen Konzentrationen 98 % dissoziiert als NH<sub>4</sub>-N und 2 % (35 mg/L) undissoziiert als NH<sub>3</sub>-N vor. Dabei wäre nach Kroiss *et.al* (1983) bereits mit einer ca. 35 %-igen Hemmung der acetoclastischen Methanbakterien zu rechnen.

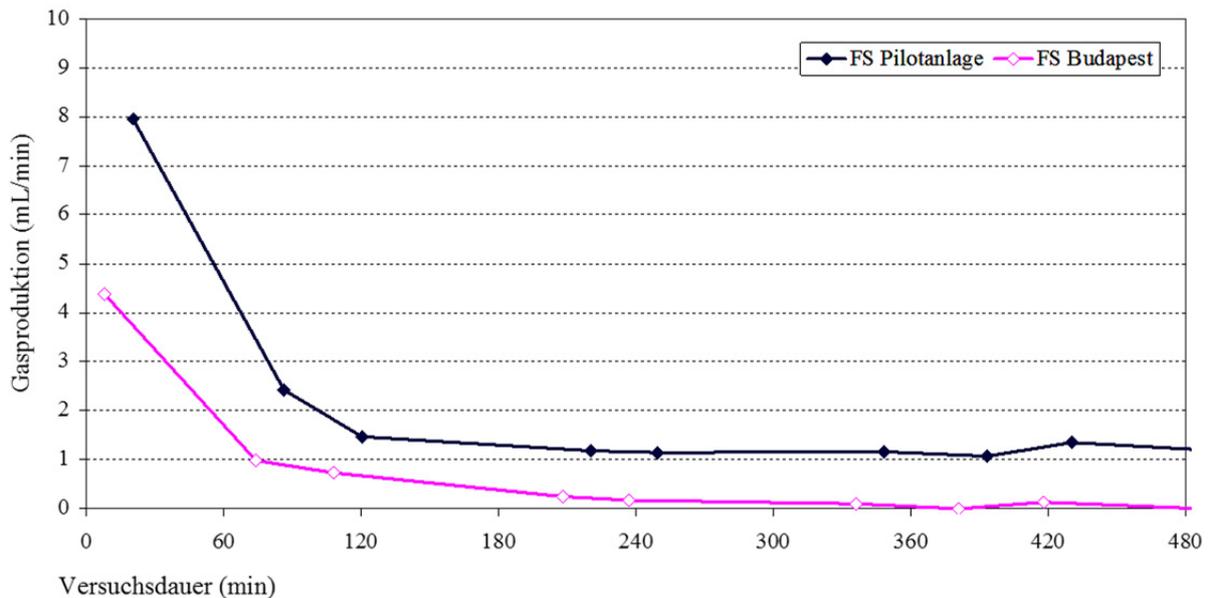


Abbildung 74: Aktivitätstestvergleich der Faulschlämme aus Budapest und aus den Reaktoren der Pilotanlage

Tabelle 60: Zusammensetzung des kommunalen Faulschlammes aus Budapest als Impfschlamm zu Beginn der Start-up Versuche im Labormaßstab

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>Konzentration</i>
<i>CSB</i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	19.700
<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	620
<i>TKN</i>	(mg N/L)	2.520
<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	(mg NH <sub>4</sub> -N/L)	1.740
<i>ges. P</i>	(mg P/L)	660
<i>TS</i>	(g/L)	17,2
<i>oTS</i>	%TS	71

Aufgrund der hohen Ammoniumbelastung und der nicht adaptierten Biozönose des kommunalem Faulschlammes an die ZPS, wurde der Reaktor mit einer geringen CSB-Raumbelastung von 1,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) gestartet (Verweilzeit 210 d). Die Beschickung wurde in den ersten vier Versuchswochen schrittweise

von 1,4 auf 6,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (25 d Verweilzeit) angehoben (Abbildung 75). Danach wurde die Belastung um 7 %/d gesteigert, bis nach 53 Versuchstagen 10,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erreicht wurden. Um eine Limitierung durch Spurenelementmangel zu verhindern, wurden ab dem 16. Versuchstag Co und ab dem 25. Versuchstag Ni täglich mit je 7,7 mg/kg CSB<sub>zu</sub> dosiert.

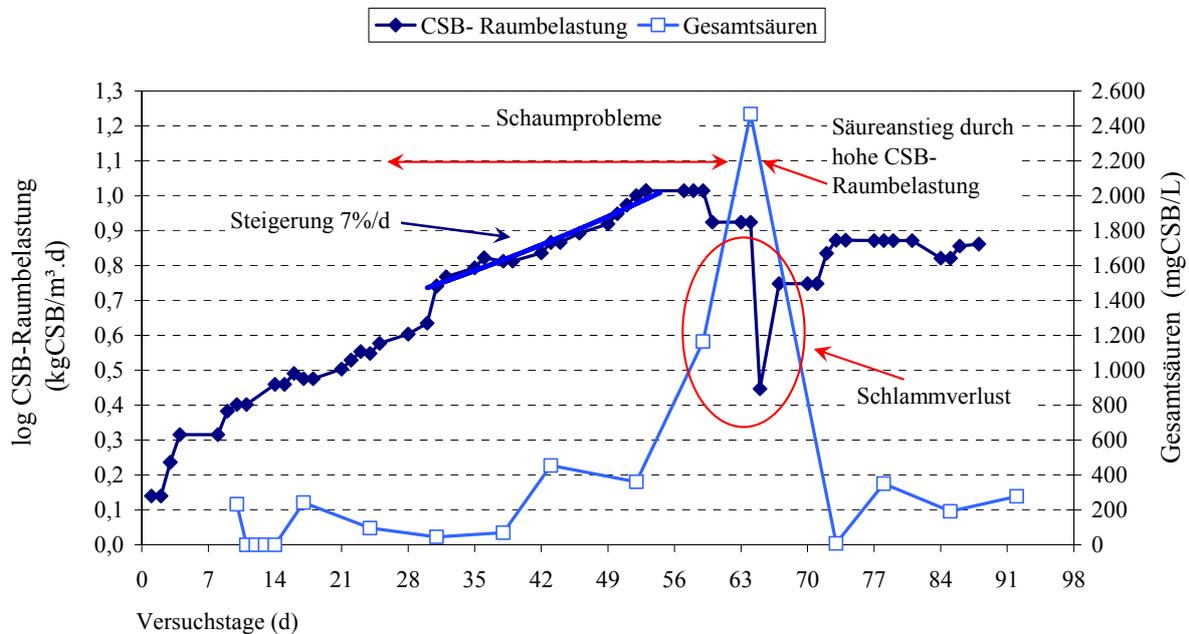


Abbildung 75: Verlauf der eingestellten CSB-Raumbelastung und der Gesamtsäuren im Reaktor LM3 im halblogarithmischen Maßstab

Die Belastungssteigerung und der anaerobe Abbau im Reaktor LM3 verliefen bis zu einer Raumbelastung von 8 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) stabil. Danach kam es zur Akkumulierung von Essigsäure (430 mg/L) und Propionsäure (520 mg/L) (Abbildung 76). Die ersten Schaumprobleme traten schon ab einer CSB-Raumbelastung von ca. 5,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 54d) auf. Ab 6,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 40 d) konnte der Reaktor nur noch mit der täglichen Zugabe eines Entschäumers betrieben werden und bei 10,3 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 25 d) kam es neben der Akkumulierung an organischen Säuren und starker Schaumbildung auch zu Schlammverlusten. Um wieder stationäre Verhältnisse zu erreichen, wurde die CSB-Raumbelastung auf 7,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 33 d) gesenkt. Der Versuch mit Budapestester Faulschlamm zeigte, dass während des Laborversuchs ein störungsfreier Betrieb bei einer höchst anwendbaren CSB-Raumbelastung von 8,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) möglich war.

Um eine qualitative Aussage über die maximale CSB-Raumbelastung treffen zu können war die Versuchsdauer zu kurz.

Eine Einfahrphase von 7 Wochen ist aus Sicht der Betreiber von Zuckerfabriken aus Kostengründen (Personalkosten, höherer Lageraufwand der ZPS) zu lange. Zeiträume zwischen zwei bis drei Wochen wären vor allem aus ökonomischen Gründen erstrebenswert.

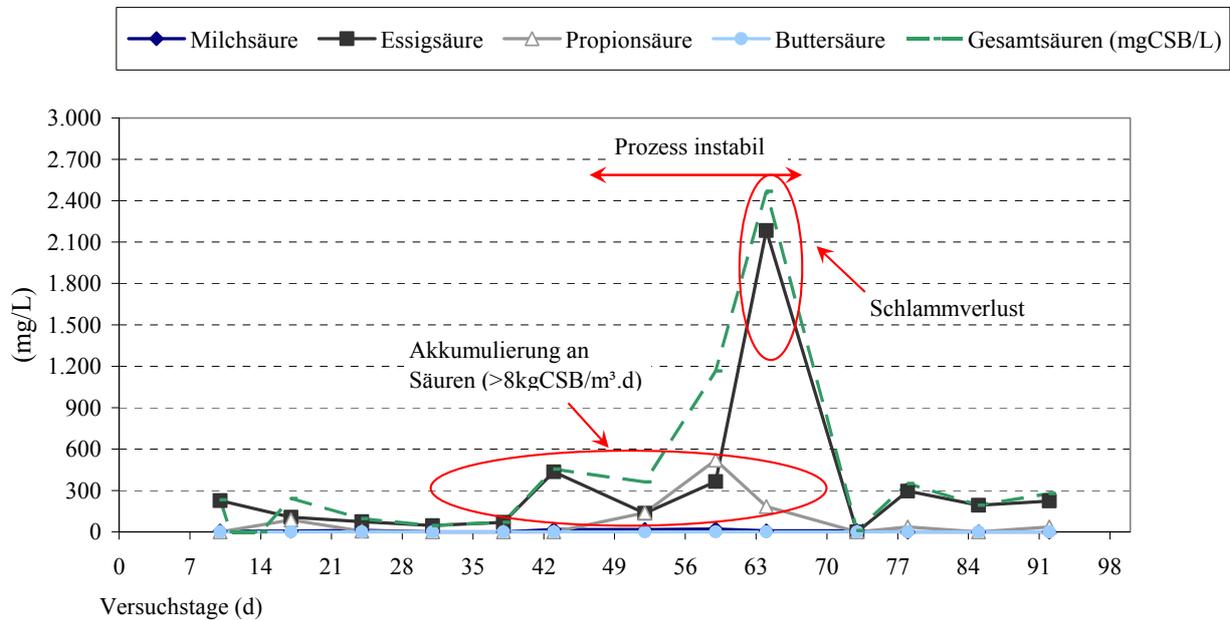


Abbildung 76: Konzentration an organischen Säuren im Ablauf des Reaktors LM3

In Tabelle 61 sind die durchschnittlichen Konzentrationen an organischen Säuren unter stabilen Prozessverhältnissen während der Laborversuche bei einer Raumbelastung von 7,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) angeführt. Die Konzentration an organischen Säuren entsprach ca. 10 % des gelösten CSB und lag i.M. bei 235 mg/L, mit 91 % Essigsäure. Die organischen Säuren waren hier vergleichsweise höher als in den Laborreaktoren LM1 und LM2, welche zu Betriebsbeginn mit wenigen % pro Tag gesteigert wurden und erst nach mehreren Monaten stationäre Verhältnisse mit Belastung in dieser Höhe erreichten. Bei einer ähnlichen Raumbelastung unter stationären Prozessbedingungen lagen die Konzentrationen zwischen 65 und 190 mg CSB/L.

Tabelle 61: Konzentration an organischen Säuren und gelöstem CSB unter stationären Prozessverhältnissen im Labormaßstab

<i>Milchsäure</i>	<i>Essigsäure</i>	<i>Propionsäure</i>	<i>Buttersäure</i>	<i>Gesamtsäuren</i>
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg CSB/L
0	210	20	0	235

Abbildung 77 und Abbildung 78 sind die Zu – und Ablaufkonzentrationen von CSB und oTS zu entnehmen. Nach 73 Versuchstagen stellten sich bei einem Schlammalter von 35 d ( $7,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ) stationäre Bedingungen ein.

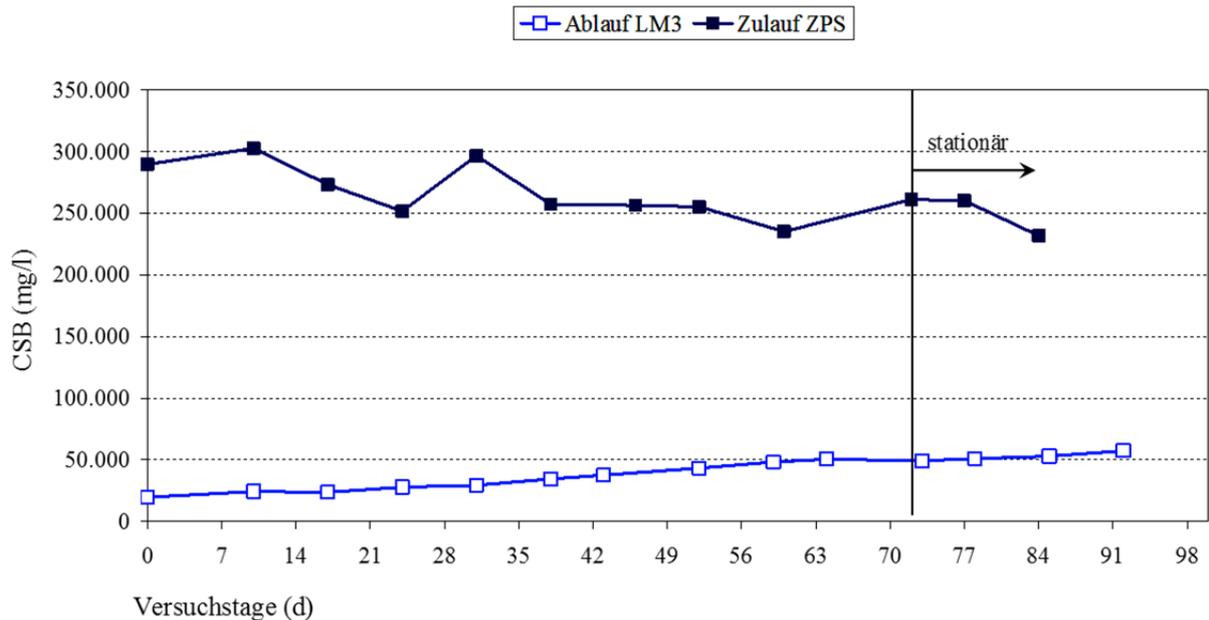


Abbildung 77: Verlauf der CSB-Konzentration im Zu – und Ablauf von Reaktor LM3

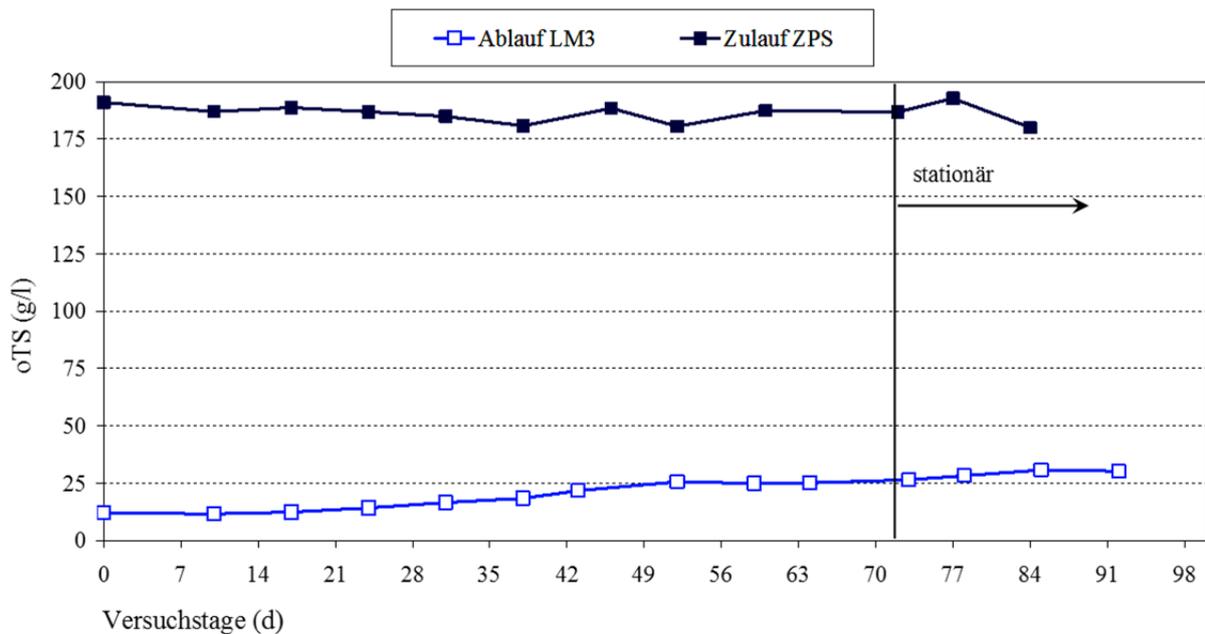


Abbildung 78: Verlauf der Konzentration an org. Trockensubstanz im Zu- und Ablauf von Reaktor LM3

Die CSB-Bilanz ergab für den ausgewählten Versuchszeitraum (79. bis 93. Versuchstag) mit einer „Bilanzgüte“ von 95% ein zufriedenstellendes Ergebnis (Tabelle 62). Bei einer Raumbelastung von  $7,4 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  lag der CSB-

Abbau bei 77 % und der *oTS*-Abbau bei 83 %. Bei ähnlichen Belastung konnten in LM1 und LM2 i.M. 77 % der CSB- und 80 % der *oTS*-Fracht reduziert werden.

Tabelle 62: CSB- und *oTS*-Abbauergebnisse unter stationären Prozessbedingungen nach dem Start-up, Versuch mit kommunalem Faulschlamm im Labormaßstab

<b>CSB- Raumbelastung</b>	<b>CSB<sub>zu</sub></b>	<b>CSB<sub>ab</sub></b>	<b>*CSB<sub>CH4</sub></b>	<b>Bilanzgüte</b>	<b>CSB- Abbau</b>	<b><i>oTS</i>-Abbau</b>
kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	**g/d	g/d	g/d	***%	%	%
7,1	31,2	7,1	22,7	<b>95</b>	77	83

\*inkl. CH<sub>4</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\*Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; \*\*\* $(CSB_{Ablauf} + CSB_{CH4}) / CSB_{Zulauf} * 100$

Die gemessene spezifische Methanproduktion betrug 255 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 340 NL CH<sub>4</sub>/kg *oTS*<sub>ZPS</sub> und lag in derselben Größenordnung wie in den Laborreaktoren LM1 und LM2. Bei einem Methangehalt von i.M. 51% (CO<sub>2</sub> 42%) ergab sich eine spezifische Gasproduktion von 500 NL/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 665 NL/kg *oTS*<sub>ZPS</sub> (Tabelle 63).

Tabelle 63: Gaszusammensetzung im Reaktor LM3

<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
Vol.%	Vol.%	Vol.%
51	42	0,08

Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass der Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Budapest trotz der hohen Ammoniumkonzentrationen von ~1.800 mg NH<sub>4</sub>-N/L als Impfschlamm für den anaeroben Abbau von ZPS geeignet ist und keine Hemmung der acetoclastischen Bakterien bewirkte. Nach der Adaption der Bakterien an das Substrat, konnte der Reaktor nach 50 Versuchstagen problemlos hochgefahren werden. Bei Vorliegen einer Ammoniak-Hemmung wäre die hohe Steigerungsrate von 7 % pro Tag nicht möglich gewesen.

Durch das rasche Bakterienwachstum wurde der Stickstoff in die neu gebildete Biomasse aufgenommen und die NH<sub>4</sub>-Konzentration reduzierte sich während des Versuchsverlaufs auf 750 mg NH<sub>4</sub>-N/L.

Bei einem Schlammalter von 30 d ergab sich im bilanzierten Zeitraum ein NH<sub>4</sub>-N-Bedarf von 2.127 mg/L (gerechnet aus  $TKN_{Substrat} - NH_4-N_{Ablauf}$ ). Der Biomassezuwachs betrug, ohne Berücksichtigung der Sterberate, 0,14 g Biomasse/g CSB<sub>abgebaut</sub>.

(bei 1,3 kg CSBzu/kg oTSzu), also im Bereich der von Anderson & Duarte (1980) und Andrews & Pearson (1965) angegebenen Zuwächse.

## 9.2 Start-up Versuche im Pilotmaßstab

Um Informationen über die Eigenschaften und Aktivität des Faulschlammes aus Budapest im halbtechnischen Maßstab zu erfahren, wurden Start-up Versuche in der Pilotanlage durchgeführt. Es sollte näher untersucht werden, welche maximale Belastungssteigerung erreicht werden kann und ab welchen  $\text{NH}_4$ -Anfangskonzentrationen im Faulschlamm es zu Hemmungen und damit zu Instabilitäten kommen kann. Als Substrat wurden silierte ZPS (i.M. 240 g CSB/L, 3.170 mg TKN/L, 190 gTS/L und 175 g oTS/L) verwendet.

Zur Zeit der Start-up Versuche wies der Faulschlamm folgende Zusammensetzung auf:

Tabelle 64: Zusammensetzung des kommunalen Faulschlammes aus Budapest zu Beginn der Start-up Versuche im Pilotmaßstab

<i>Parameter</i>	<i>Einheit</i>	<i>Konzentrationen</i>
<i>CSB</i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	32.340
<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>	(mg O <sub>2</sub> /L)	4.500
<i>TKN</i>	(mg N/L)	4.770
<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	(mg NH <sub>4</sub> -N/L)	3.440
<i>ges. P</i>	(mg P/L)	1.170
<i>TS</i>	(g/L)	32
<i>oTS</i>	%TS	54

Die Anfangskonzentrationen unterschieden sich deutlich von jenen zu Beginn der Laborversuche (Tabelle 60). Der CSB war um das 1,6-fache höher,  $\text{NH}_4$ -N um das Doppelte, ebenso der TS-Gehalt. Der Faulschlamm weist somit, je nach Anteil der Schlachtabfälle im Zulauf, starke Konzentrationsschwankungen auf. Die für den anaeroben Abbauprozess wesentlichen  $\text{NH}_4$ -N-Konzentrationen sollten deshalb schon vor Ort bestimmt werden.

Der erste Start-up Versuch erfolgte mit unverdünntem Impfschlamm. Während der Lieferung von der Kläranlage zur Zuckerfabrik wurde durch den offenen Transport und den damit entstandenen Druckverlusten  $\text{CO}_2$  ausgegast, worauf der pH-Wert im Schlamm anstieg. Die Kombination von hoher Ammoniumkonzentration und pH-Werten  $\sim 8$  im Reaktor führten zu einer

Hemmung der Methanbakterien, deshalb musste der Versuch abgebrochen werden. Bei einer Konzentration von 4.770 mg NH<sub>4</sub>-N/L liegen 6 %, also bereits 285 mg NH<sub>3</sub>-N/L undissoziiert vor. Beim nächsten Versuch wurde der Faulschlamm noch vor dem Transport mit Wasser im Verhältnis 1:2,5 verdünnt und mit Phosphorsäure versetzt (pH-Wert ~ 7,3), um ein Ausgasen zu verhindern. Die Phosphorsäure diente neben der Neutralisation gleichzeitig auch zur P-Versorgung der Anaerobbakterien während der Einfahrphase.

In den Versuchen mit verdünntem Impfschlamm, Ausgangskonzentrationen wie in den Laborversuchen mit 1.285 mg NH<sub>4</sub>-N/L und einem pH-Wert von 7,4 (siehe Kap. 9.1), konnte die Belastung in der Pilotanlage innerhalb von 36 d von 0,3 auf 8,0 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Steigerung 10 %/d) angehoben werden (Abbildung 79). Nach 55 Versuchstagen kam es zu einem massiven Anstieg an organischen Säuren (3.530 mg CSB/L, pH-Wert 7,1). Diese bestanden zu 62 % aus Propionsäure und zu 34 % aus Essigsäure und lagen fast vollständig undissoziiert vor.

Es wird vermutet, dass die Hydrolyse bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht voll eingesetzt hat und es so zur Akkumulierung an Substrat kam, welches durch das beginnende Wachstum der Versäuerungsbakterien plötzlich abgebaut wurde. Da die Methanbakterien langsamer wachsen, konnten sie das versäuerte Substrat nicht sofort umsetzen.

Zur Absicherung sollte bei Start-up Versuchen regelmäßig eine CSB-Bilanz erstellt werden, um zu überprüfen, wie viel von der zugeführten CSB-Fracht tatsächlich auch in Gas umgesetzt wird und wie viel wieder über den Ablauf aus dem System hinausgeht.

Weiters könnten die bisher dosierten Spurenelemente (34 mg Co/kg CSB<sub>ZPS</sub>, ~35 mg Ni/kg CSB<sub>ZPS</sub>) nicht ausgereicht haben, um den Bedarf der Methanbakterien während der Wachstumsphase zu decken. Dieser Umstand könnte ebenfalls die einsetzende Hemmung gefördert haben.

Als erste Maßnahme wurde die Belastung auf 7,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) zurückgenommen. Danach wurde mit der täglichen Zugabe eines für den Prozess spezifischen Spurenelementemix (Orgavit mit 12 g Co/L) begonnen. In einem wiederholten Versuch konnte der Reaktor innerhalb von 19 d von 3,75 auf 11,9 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) hochgefahren werden. Die Gesamtsäuren nahmen auf i.M. < 120 mg CSB/L, bei einem pH-Wert im Reaktor von 7,2 ab. (Abbildung 80).

Unter gleichen Ausgangsbedingungen konnte in der Linie 2 (M2) die Belastung des Reaktors innerhalb von 13 d von 0,3 auf 4,0 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erhöht werden, was einer Steigerung von 20 %/d entspricht (Abbildung 81). Die Gesamtsäuren betragen i.M. < 450 mg CSB/L (96 % Essigsäure), bei einem pH-Wert von 7,2.

Nach einer weiteren schrittweisen Erhöhung und der regelmäßigen Dosierung von Orgavit konnte schließlich die Belastung problemlos von 5,8 auf 12,8 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) gesteigert werden. Die Säuren sanken auf i.M. < 60 mg CSB/L.

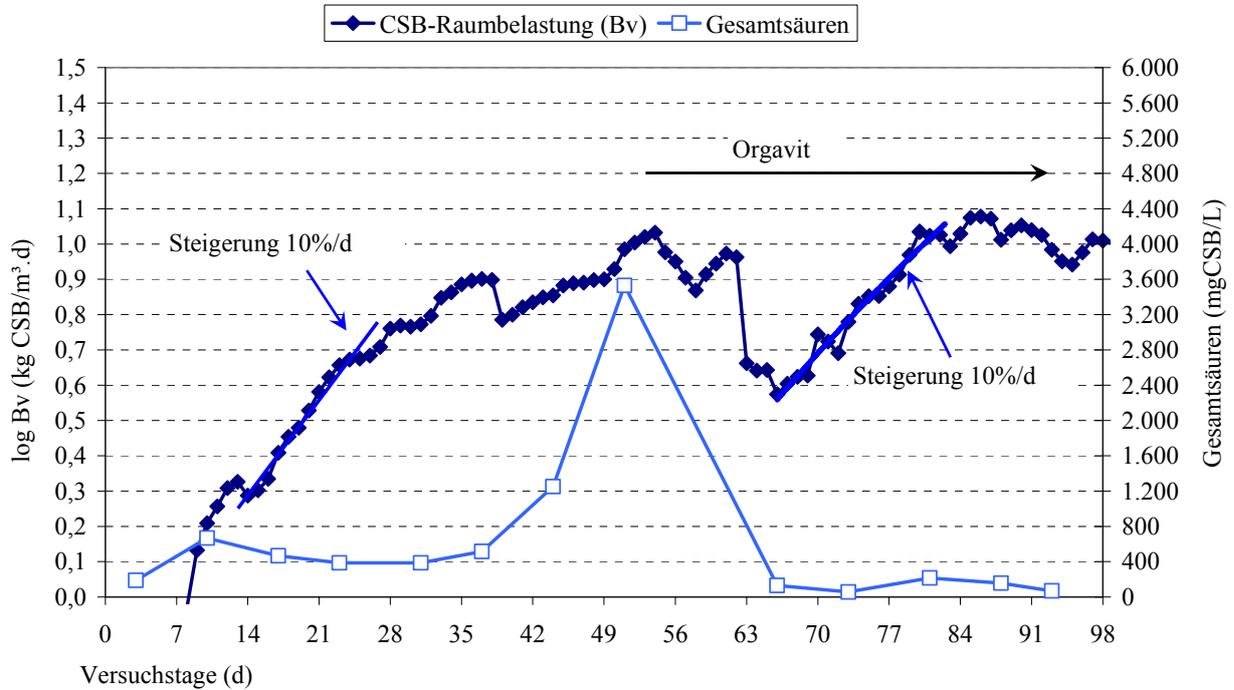


Abbildung 79: Start-up Versuche in der Pilotanlage, Reaktor M1 mit kommunalem Faulschlamm im halblogarithmischen Maßstab

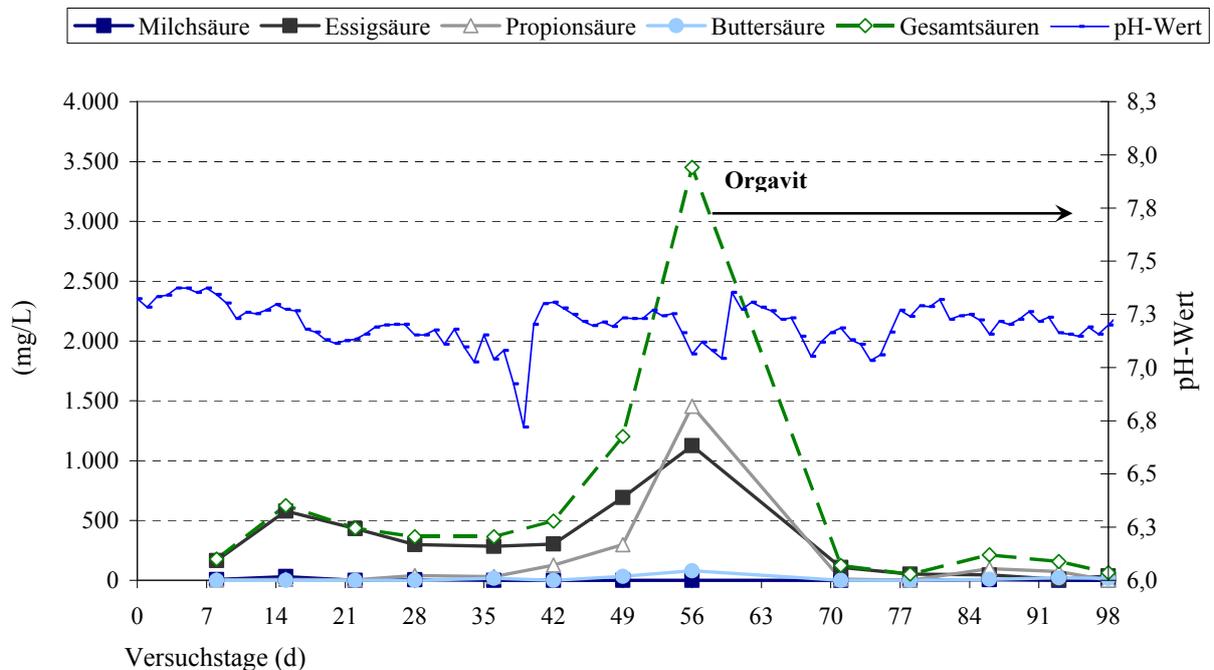


Abbildung 80: Verlauf der Säurekonzentrationen während der Start-up Versuche im Reaktor M1

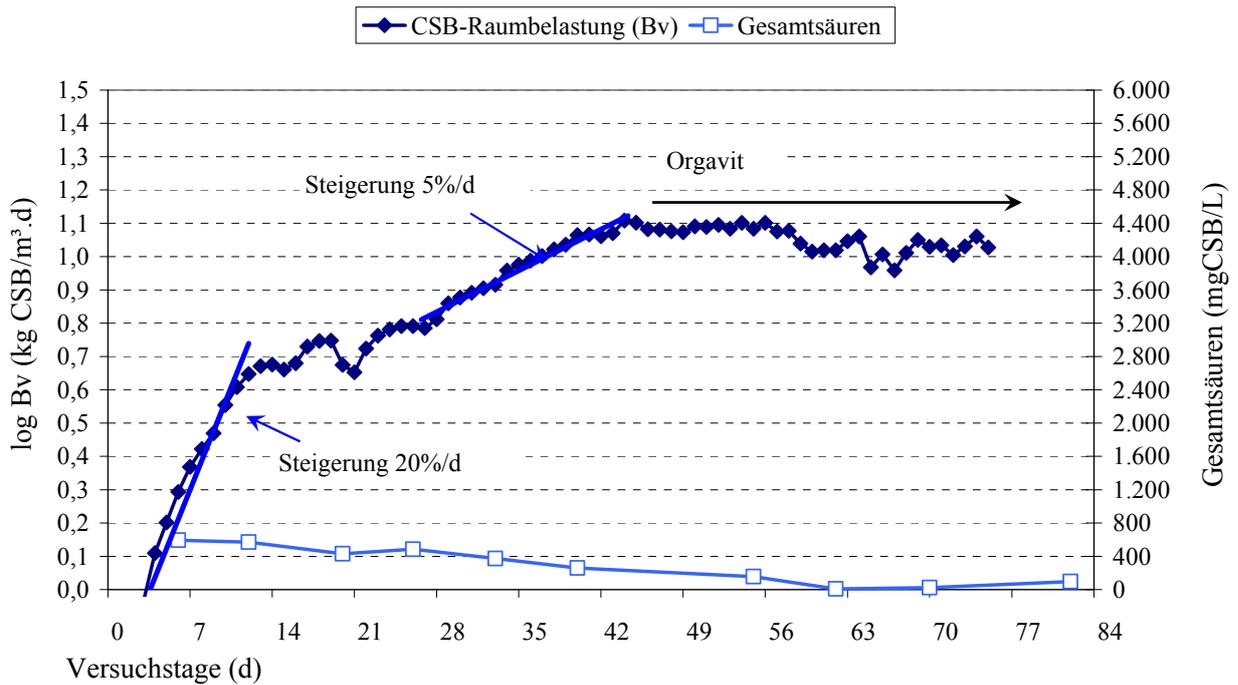


Abbildung 81: Start-up Versuche in der Pilotanlage, Reaktor M2 mit kommunalem Faulschlamm im halblogarithmischen Maßstab

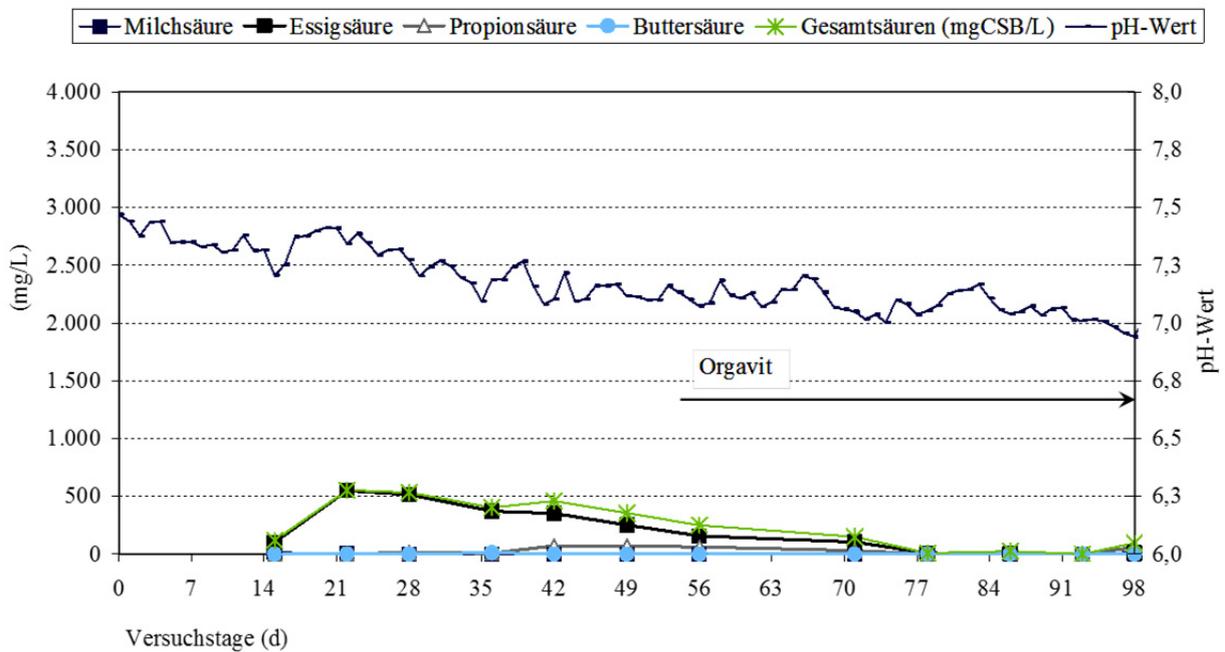


Abbildung 82: Verlauf der Säurekonzentrationen während den Start-up Versuche im Reaktor M2

Nach Erreichen von stationären Prozessbedingungen konnte über die CSB-Bilanz der CSB- und oTS- Abbau (Tabelle 65) und die Gasproduktion ermittelt werden.

Die spezifische Methanproduktion betrug in Reaktor M1  $255 \text{ NL CH}_4/\text{kgCSB}_{ZPS}$  bzw.  $405 \text{ NL CH}_4/\text{kgoTS}_{ZPS}$  und in Reaktor M2  $245 \text{ NL CH}_4/\text{kgCSB}_{ZPS}$  bzw.  $400 \text{ NL CH}_4/\text{kgoTS}_{ZPS}$ . Aus dem Methangehalt von i.M. 47 % bzw. 48 % ( $\text{CO}_2$  45 bzw. 43 %%) ergab sich eine spezifische Gasproduktion von  $540 \text{ NL/kg CSB}_{ZPS}$  bzw.  $860 \text{ NL/kg oTS}_{ZPS}$  in Reaktor M1 und  $510 \text{ NL/kg CSB}_{ZPS}$  bzw.  $830 \text{ NL/kg oTS}_{ZPS}$  in Reaktor M2 (Tabelle 66).

Tabelle 65: CSB- und oTS-Abbauergebnisse unter stationären Prozessbedingungen nach den Start-up Versuchen mit kommunalem Faulschlamm im Pilotmaßstab

	<b>CSB-Raumbe- lastung</b> kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	<b>CSB<sub>zu</sub></b> ** g/d	<b>CSB<sub>ab</sub></b> g/d	<b>*CSB<sub>CH4</sub></b> g/d	<b>Bilanzgüte</b> ***%	<b>CSB- Abbau</b> %	<b>oTS- Abbau</b> %
M1	10,2	41,9	11,6	26,9	92	72	75
M2	10,0	40,0	11,8	25,0	92	71	76

\*inkl.  $\text{CH}_4$  im Ablauf (CSB von  $\text{H}_2\text{S}$  im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\* Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; \*\*\*  $(\text{CSB}_{\text{Ablauf}} + \text{CSB}_{\text{CH}_4}) / \text{CSB}_{\text{Zulauf}} * 100$

Tabelle 66: Gaszusammensetzung in den Reaktoren M1 und M2 der Pilotanlage nach den Start-up Versuchen

	<b>CH<sub>4</sub></b> Vol.%	<b>CO<sub>2</sub></b> Vol.%	<b>H<sub>2</sub>S</b> Vol.%
M1	47	45	0,024
M2	48	43	0,023

Tabelle 67: Konzentration der organischen Fettsäuren in Reaktor M1 und M2 während stationärer Prozessbedingungen

	<b>Milchsäure</b> Mg/L	<b>Essigsäure</b> mg/L	<b>Propionsäure</b> mg/L	<b>Buttersäure</b> mg/L	<b>Gesamtsäuren</b> mg CSB/L	<b>CSB<sub>gelöst</sub></b> mg CSB/L
M1	0	23	37	19	110	1.180
M2	0	25	20	0	55	1.220

### **9.3 Hochfahrversuche der Reaktoren nach einer Betriebspause**

Ist das primäre Ziel der Anlagenbetreiber, dass die Biogasanlage während der Zuckerkampagne (Sept.-Dez.) den fossilen Energiebedarf der Zuckerproduktion durch Biogas substituiert, ergibt sich eine mehrere Monate dauernde Phase ohne Substratzufuhr. Vor der nächsten Kampagne muss die Biogasanlage wieder auf volle Leistung gebracht werden. Es ist zwar nicht zu erwarten, dass bei Temperaturen unter 20°C die Anaerobbakterien in großem Umfang absterben, aber doch mit einem relevanten Aktivitätsverlust zu rechnen.

Da keine Erfahrungswerte vorliegen wie rasch die Methanbakterien nach einer Betriebspause wieder ihre volle Aktivität aufnehmen und in welchem Zeitraum der Reaktor auf volle Kapazität gebracht werden kann, wurden zu dieser Fragestellung Labor –und Pilotversuche durchgeführt.

#### **9.3.1 Hochfahrversuche im Labormaßstab**

Um die Betriebsbedingungen auf der großtechnischen Anlage zu simulieren, wurde der Laborreaktor LM3 (mesophil, voll durchmischt, 3 L Schlammvolumen) nach ca. 6 Monaten "Stillstand" mit silierten ZPS und der täglichen Zugabe von Co wieder hochgefahren. Die Beschickung erfolgte einmal täglich. Versuchsweise wurde, basierend auf den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen, anfangs eine CSB-Raumbelastung von 3,6 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 62 d) gewählt. Zur Gewährleistung eines stabilen Prozesses wurde laufend der pH-Wert überwacht und durch Zugabe von Lauge (NaOH) auf über 7,1 gehalten. Weiters wurden die Konzentrationen der organischen Säuren jeden zweiten Tag durch die Titrationsmethode bestimmt. Wie anhand der titrierten Säuren in Abbildung 83 zu sehen ist, reagierten die Mikroorganismen anfangs äußerst sensibel auf Steigerungen der Beschickung. Die CSB-Belastung musste nach 3 Tagen auf 1,7 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) reduziert werden, da die organischen Säuren bei einem pH-Wert von 7,2 im Reaktor auf über 7.250 mg/L (Essigsäureäquivalente) angestiegen und zu 77 % in undissoziierter Form vorlagen (Abbildung 84). Erst nach 20 d war der Prozess so weit stabil, dass mit einer neuerlichen Erhöhung von 9 %/d begonnen werden konnte. Am 50. Versuchstag wurde eine maximale Raumbelastung von 7,8 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) erreicht, diese musste erneut aufgrund der starken Schaumbildung und dem Anstieg der Säuren auf i.M. 5,7 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) reduziert werden.

Es hat sich gezeigt, dass der Laborreaktor mit einem vorsichtigen Start bei einer Anfangsbelastung von ~1,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) innerhalb von 4 Wochen auf (8,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) gebracht werden konnte. Es war jedoch nicht möglich, den Prozess bei dieser Belastung stabil zu halten.

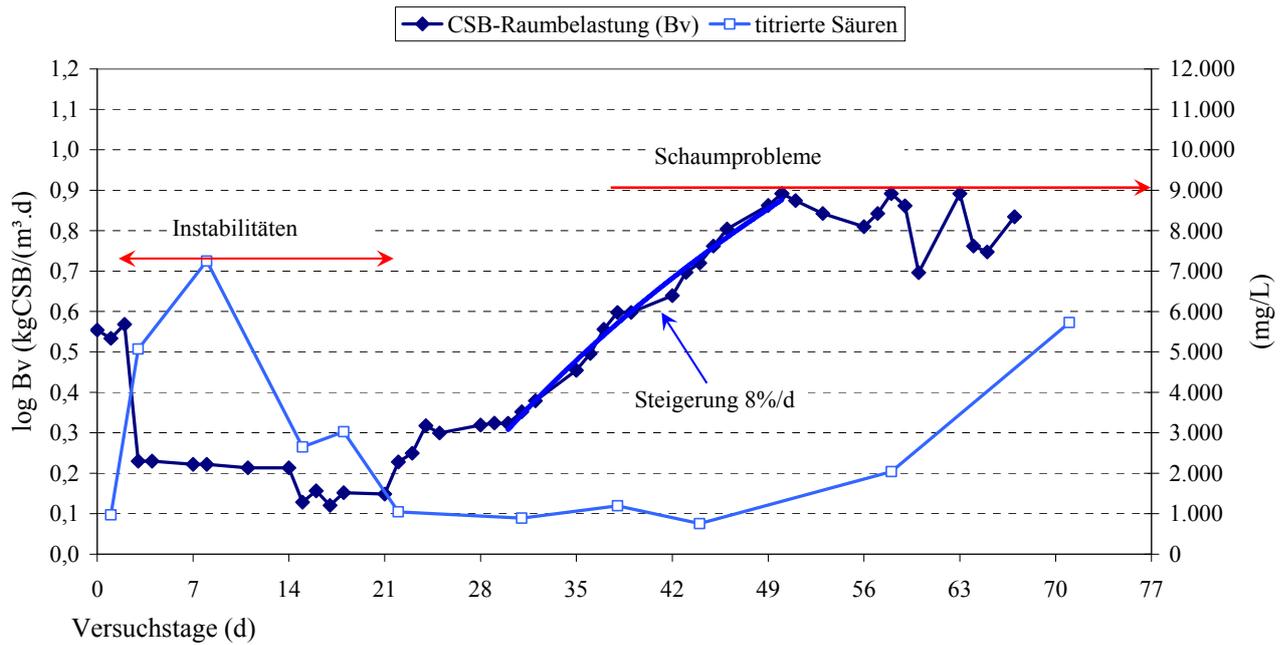


Abbildung 83: CSB-Belastungssteigerung und Konzentration der organischen Säuren während der Hochfahrphase in LM3 (halblogarithmischer Maßstab)

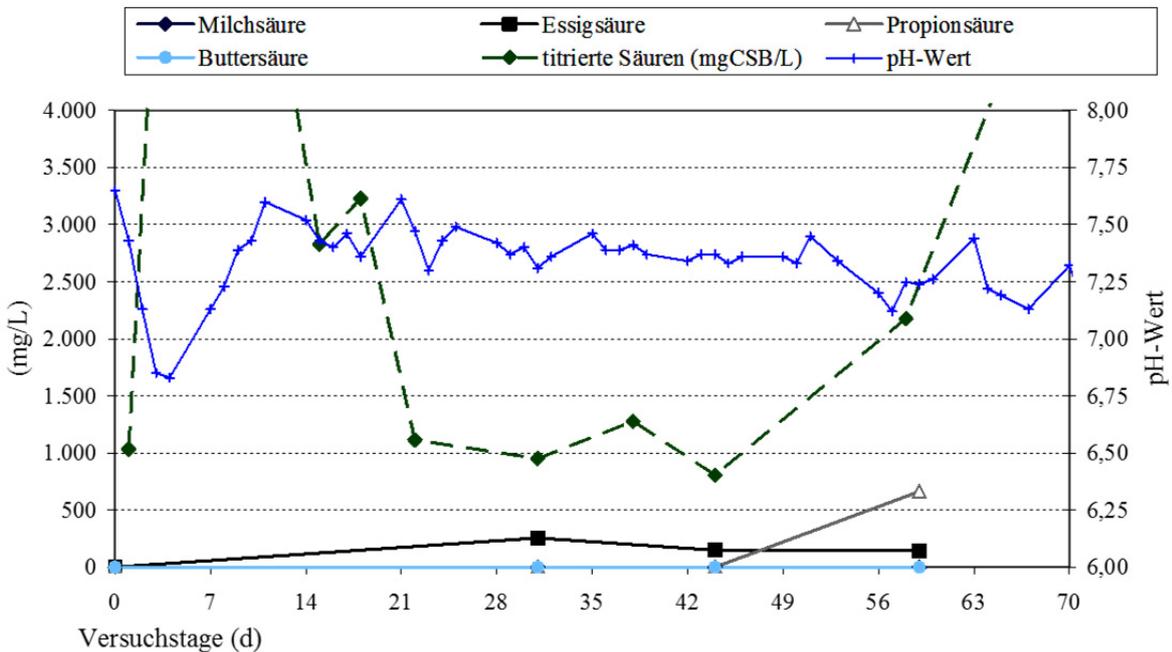


Abbildung 84: Verlauf der Konzentration der organischen Säuren während des Hochfahrversuchs im Reaktor LM3

Aufgrund der Instabilitäten und der kurzen Versuchszeiträume konnten keine einfachen Bilanzen erstellen werden. In Tabelle 68 und Tabelle 69 sind die CSB- und oTS-Abbauergebnisse für einen stabilen Zeitraum (zehn Tage) sowie die Gaszusammensetzung dargestellt.

Tabelle 68: CSB- und oTS Abbauergebnisse während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen Im Reaktor LM3

<b>CSB-Raumbe- lastung</b>	<b>CSB<sub>zu</sub></b>	<b>CSB<sub>ab</sub></b>	<b>*CSB<sub>CH4</sub></b>	<b>Bilanzgüte</b>	<b>CSB- Abbau</b>	<b>oTS-Abbau</b>
kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	** g/d	g/d	g/d	***%	%	%
7,08	23,1	6,8	14,9	94	71	86

\*inkl. CH<sub>4</sub> im Ablauf (CSB von H<sub>2</sub>S im Gas sowie im Ablauf vernachlässigbar); \*\*Durchschnittliche CSB-Frachten für den ausgewerteten Versuchszeitraum; \*\*\* (CSB<sub>Ablauf</sub>+CSB<sub>CH4</sub>)/CSB<sub>Zulauf</sub>\*100

Die spezifische Methanproduktion betrug in dieser Zeit 225 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>ZPS</sub> bzw. 250 NL CH<sub>4</sub>/kg oTS<sub>ZPS</sub>.

Tabelle 69: Gaszusammensetzung im Reaktor LM3 während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen

<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
Vol.%	Vol.%	Vol.%
51	41	n.b.

Der Rest des Gases bestand aus 1 % O<sub>2</sub>, 5 % N<sub>2</sub> (gerechnet) und 2 % Wasserdampf (angenommen).

### 9.3.2 Hochfahrversuche im Pilotmaßstab

Nach mehrwöchigem Stillstand der Pilotanlage wurde der Reaktor M2 mit Schlamm aus der großtechnischen Biogasanlage befüllt und ein neuerlicher Start des Anaerobprozesses mit silierten ZPS unternommen. Der Faulschlamm wurde vier Monate nach Ende der ersten Kampagne (Schlammalter 35 d) der großtechnischen Biogasanlage entnommen. Die Anfangskonzentration von Ammonium lag relativ hoch bei 1.500 mg NH<sub>4</sub>-N/L. Es ist zu vermuten, dass es während des Stillstandes zu Rücklösungen durch Sterbevorgänge im Reaktor kam. Um die Bakterien mit genügend Nährstoffen und Spurenelementen während der Wachstumsphase zu versorgen, wurden täglich Phosphor als P-Dünger (i.M. 13 g P/kg CSB<sub>zu</sub>) und Co (12 mg Co/kg CSB<sub>zu</sub>) zugegeben. Der pH-Wert nahm ohne Zugabe von Lauge während des Versuchs mit Erhöhung der Beschickung von 7,54 auf 6,95 ab. Die Raumbelastung konnte innerhalb von 34 d von 0,31 auf 14,7 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 17 d) gesteigert werden (Abbildung 85). Die aus den vorangegangenen Versuchen erreichbare maximale Raumbelastung von ≤ 12 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) wurde nach 25 d erreicht. Die

Gesamtsäuren wurden mittels Titrationsmethode bestimmt und lagen i.M. bei 190 mg CSB/L, der pH-Wert bei 7,2. Das Ammonium wurde wie bereits im Laborversuch (Kap. 9.3.2) von den Bakterien aufgenommen und die Endkonzentration lag bei 130 mg/L (Abbildung 86).

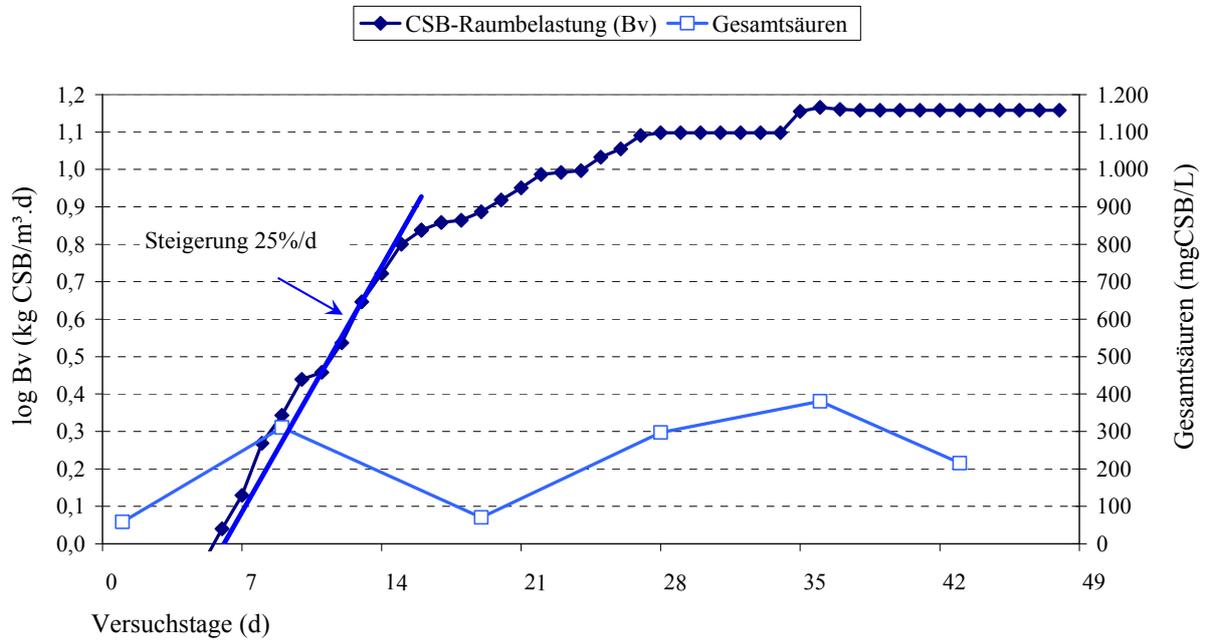


Abbildung 85: CSB-Raumbelastung während des Hochfahrversuchs in der Pilotanlage, Reaktor M2 mit Schlamm aus der großtechnischen Biogasanlage (halblogarithmischer Maßstab)

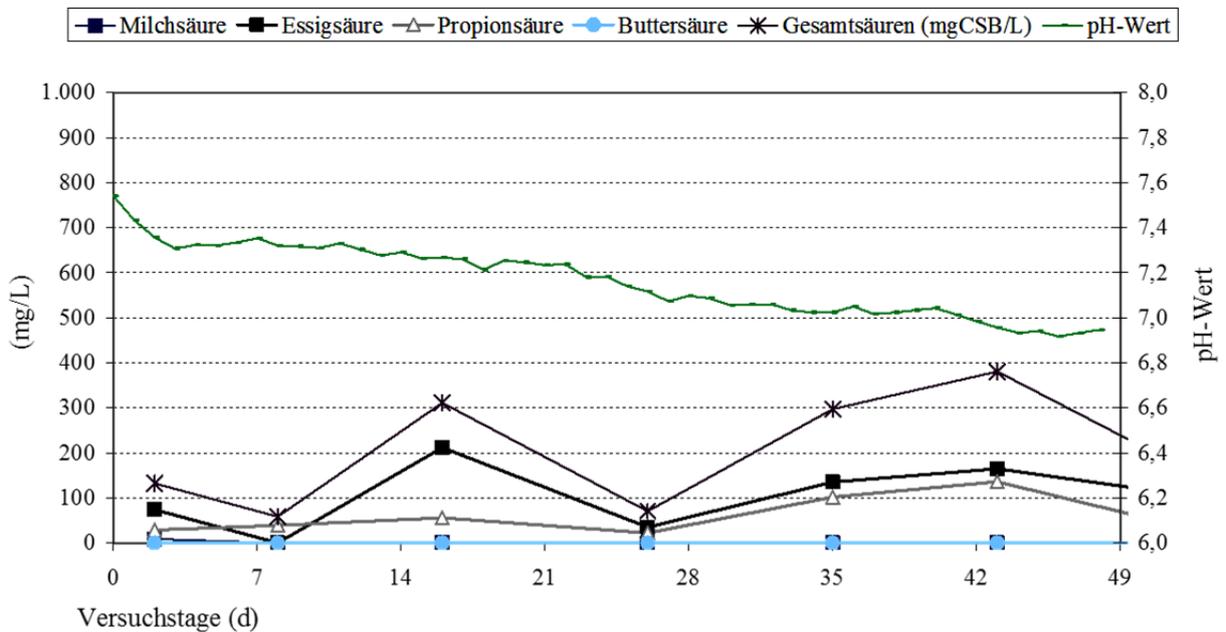


Abbildung 86: Verlauf der Konzentration der organischen Säuren während des Hochfahrversuchs im Reaktor M2

Gegen Ende des Versuchs betrug unter stabilen Verhältnissen die Raumbelastung 14,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) und das Schlammalter 17 d. Dabei konnten 74 % des CSB und 75 % des *oTS* entfernt werden (Tabelle 70).

Tabelle 70: CSB- und *oTS* Abbauergebnisse während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen im Reaktor M2

<b>CSB-Raumbe- lastung</b>	<b><i>t<sub>S</sub></i></b>	<b><i>CSB<sub>zu</sub></i></b>	<b><i>CSB<sub>ab</sub></i></b>	<b>*<i>CSB<sub>CH4</sub></i></b>	<b><i>Bilanzgüte</i></b>	<b><i>CSB- Abbau</i></b>	<b><i>oTS- Abbau</i></b>
kgCSB/(m <sup>3</sup> .d)	d	**g/d	g/d	g/d	***%	%	%
14,4	17	59,2	15,5	39,0	92	74	75

Als spezifische Methanproduktion wurden 230 NL CH<sub>4</sub>/kg *CSB<sub>zu</sub>* bzw. 340 NL CH<sub>4</sub>/kg *oTS<sub>zu</sub>* gemessen. Der Methangehalt betrug in diesem Zeitraum nur 44 %. Es ist zu vermuten, dass durch die pH-Wertverschiebung das gespeicherte CO<sub>2</sub> im Reaktor freigesetzt wurde. Die spezifische Gasproduktion betrug 520 NL /kg *CSB<sub>zu</sub>* bzw. 770 NL/kg *oTS<sub>zu</sub>*. Der Rest des Gases bestand zu 2 % aus O<sub>2</sub>, 9 % N<sub>2</sub> (gerechnet aus O<sub>2</sub>) und 2 % Wasserdampf (Tabelle 71).

Tabelle 71: Gaszusammensetzung im Reaktor M2 während des Hochfahrversuchs unter stabilen Prozessbedingungen

<b><i>CH<sub>4</sub></i></b>	<b><i>CO<sub>2</sub></i></b>	<b><i>H<sub>2</sub>S</i></b>
Vol.%	Vol.%	Vol.%
44	44	0,020

### 9.3.3 Zusammenfassung der Start-up -und Hochfahrversuche

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich der Faulschlamm von der kommunalen Kläranlage Budapest, trotz der zeitweise hohen Ammoniumkonzentrationen als Impfschlamm für den Start der Biogasanlage eignet, solange die Anfangskonzentration in einem Bereich um 1.700 mg NH<sub>4</sub>-N/L bei pH-Werten zwischen 7,0 - 7,5 liegt. Bei höheren Konzentrationen ist auf jeden Fall eine Verdünnung vorzunehmen, um so eine Hemmung der Biozönose zu verhindern. Durch die angestrebte hohe Wachstumsrate der Bakterien ergibt sich ein hoher Bedarf an Nährstoffen und Spurenelementen, der gesichert abgedeckt werden muss.

Es sollte auf jeden Fall die Methanmenge errechnet werden um zu überprüfen, ob die täglich eingebrachte CSB-Fracht das System auch wieder über die Gasphase und den Ablauf verlässt oder sich im Reaktor akkumuliert. In den Versuchen kam

es nach mehreren Tagen zu einem plötzlichen Säureanstieg, da die Hydrolyse bis zu diesem Zeitpunkt noch nicht voll eingesetzt hatte und danach eine rasche Umsetzung des Substrats durch die Versäuerungs Bakterien erfolgte. Da die Methanbakterien langsamer wachsen, konnten diese die Säuren nicht rasch genug abbauen. In solchen Fällen sollte dann auf jeden Fall, bis zum Einsetzen der Hydrolyse, die Beschickung zurückgenommen werden. Bei einer Überbelastung ist, wie die Versuche zeigten, mit einer Zeitverzögerung von 2 Wochen zu rechnen, um den Reaktor wieder in einen stabilen Zustand zu bringen.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen kontinuierlichen Durchlaufversuchen im Labor- und Pilotmaßstab, reagierte der pH-Wert mit Faulschlamm aus Budapest als Impfschlamm wesentlich später auf auftretende Instabilitäten. Es ist anzunehmen, dass die hohen Ammoniumkonzentrationen eine gewisse Pufferwirkung hatte.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen zeigt sich, dass es sinnvoll ist, die Reaktoren möglichst rasch auf volle Kapazität zu bringen. Wenn man daher die max. Wachstumsrate der Bakterien ausnützen möchte, besitzt der Prozess allerdings keinerlei Puffer gegenüber Überlastungen. Kommt es jedoch zu Instabilitäten während des Hochfahrens, haben die Versuche gezeigt, dass mit Zeitverlusten von bis zu 2 Wochen zu rechnen ist. Es ist deshalb ratsam, mit dem Start des Prozesses in der großtechnischen Biogasanlage so zeitig zu beginnen, dass Instabilitäten mit großer Sicherheit vermieden werden können. Aus den Versuchen kann ein Zeitraum von ca. einem Monat empfohlen werden.

Wie Abbildung 87 zeigt, konnte die großtechnische Biogasanlage im ersten Betriebsjahr bereits auf 10,4 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) hochgefahren werden. Im zweiten Jahr wurden die Reaktoren innerhalb von vier Wochen von 0 auf 9,7 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 27 d) gesteigert, die maximale Belastung betrug 12 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) (Verweilzeit 24 d). Als Hilfsstoffe wurden Orgavit und ein P-Dünger (jeweils 2,5 g /kg CSB<sub>zu</sub> im ersten Jahr) zugegeben. Stickstoffzugabe war aufgrund der hohen Ammoniumkonzentrationen des Impfschlammes aus Budapest (~ 1.000 mg NH<sub>4</sub>-N/L) nicht notwendig. Im zweiten Jahr konnte die Dosierung an Nährstoffen und Spurenelemente durch die Verwendung von Phosphorsäure auf 0,5 g P/kg TS<sub>Substrat</sub> und Co auf 1,6 g/kg TS<sub>Substrat</sub> reduziert werden, ohne dass Limitierungen auftraten. Schaumbildung trat kaum auf.

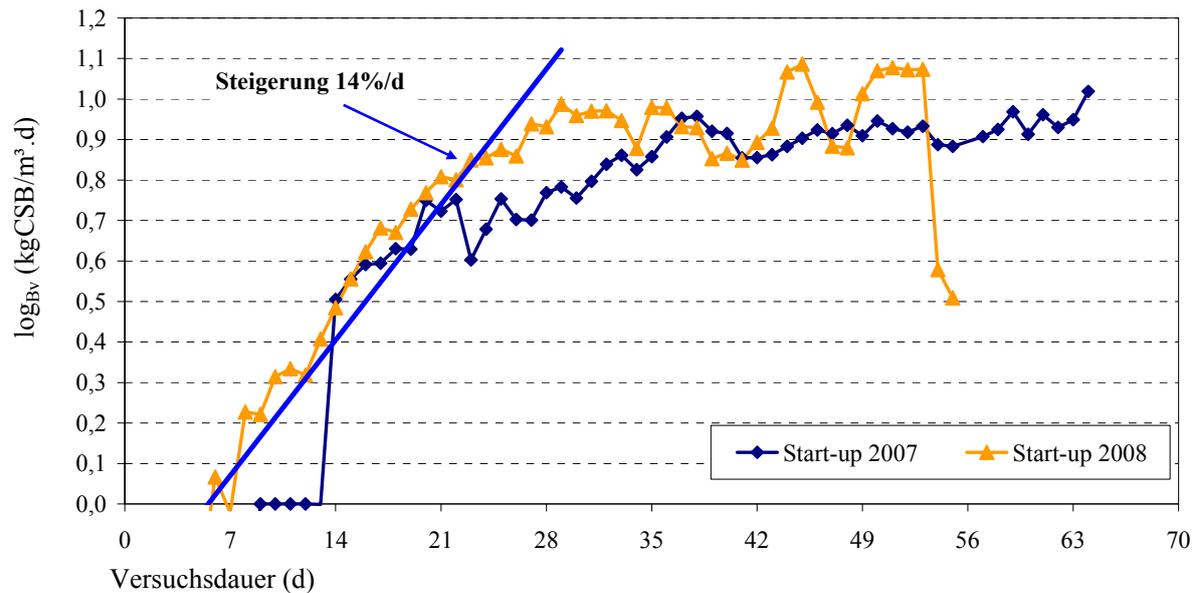


Abbildung 87: Start-up der großtechnischen Biogasanlage im ersten und zweiten Kampagnenjahr

Die 14 %/d Steigerung entspricht einem Schlammalter von  $t_s = 1/0,14 = 7$  d. Aus der Literatur ist bekannt, dass die maximale Wachstumsrate der Methanbakterien bei ca. 7 %/d liegt. Im Regelbetrieb sollten jedoch 20 d nicht unterschritten werden. Es kann gesagt werden, dass die maximale Steigerungsrate zwei Komponenten enthält, nämlich a) die maximale Wachstumsrate der langsamsten Bakterienart (acetoclastische Methanbakterien) und b) die Aktivierung der „schlafenden“ Bakterien, die erst allmählich ihre volle Leistung erreichen.

Mit einem niedrigeren Schlammalter  $t_s$  ist in der Einfahrphase ergibt sich zwangsweise ein höherer Schlammanfall auf der Anlage, der entsorgt werden muss. Neben der zusätzlichen Schlammmenge spielt auch die größere Restaktivität (oTS-Abbau) hinsichtlich der Verwertung und Lagerung eine Rolle (Kap. 10)

## 10. Charakterisierung des Restmaterials (Ablaufschlamm) aus dem anaeroben Abbau organischer Substrate

Eine wesentliche Fragestellung mit sehr relevanten ökonomischen und ökologischen Folgen auf welche bei dem derzeitigen Trend der Biogasgewinnung aus nachhaltigen Roh- bzw. Reststoffen oft nicht näher eingegangen wird, ist jene der Entsorgung bzw. Verwertung des anfallenden Ablaufschlammes aus den Methanreaktoren.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen hinsichtlich der quantitativen und qualitativen Charakterisierung des flüssigen, festen und gasförmigen Restmaterials aus dem anaeroben Abbau der organischen Reststoffe dargestellt. Wesentliche Eigenschaften in Hinblick auf die Verwertung und/oder Entsorgung sind die biologische Restaktivität, die Entwässerungseigenschaften des Ablaufs aus den Methanreaktoren und der Düngewert der Feststoffe.

### 10.1 Nachbehandlung des Ablaufschlammes anaerob abgebauter ZPS

#### 10.1.1 Biologische Restaktivität der anaerob abgebauten ZPS

Im Rahmen der Laborversuche wurde untersucht, in wie weit die organischen Inhaltsstoffe im Ablaufschlamm der ZPS mikrobiologisch noch weiter abbaubar sind (Restaktivität). Dazu wurde zweimal Faulschlamm aus der Pilotanlage entnommen, als sich diese unter stationären Prozessbedingungen befand. Dabei betrug die Verweilzeit in der Pilotanlage 23 d und die Raumbelastung 11,3 bzw. 11,9 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d). Der Schlamm (i.M. 60 g TS/L, 43 g oTS/L) wurde in einen 3 L Laborreaktor gefüllt und für weitere 19 bzw. 35 d bei 37°C ohne Substratzugabe anaerob stabilisiert. Die Gasproduktion wurde täglich abgelesen. Der Versuchsaufbau ist in Kap. 6.5 beschrieben.

Die Gasproduktion ist in Abbildung 88 dargestellt. Sie nahm in den ersten 6 Tagen um i.M. 64 % ab und stabilisierte sich nach 15 Tagen auf einem konstant niedrigen Wert (endogene Atmung) bei i.M. 600 NmL/d in Versuch 1 und 400 NmL/d in Versuch 2. Der CSB-Gehalt lag zu Beginn i.M. bei 70.000 mg/L und reduzierte sich auf i.M. 59.000 mg/L. Aus der anfallenden Methanmenge konnte ein *zusätzlicher CSB-Abbau* von 11 % bezogen auf die CSB-Fracht der anaerob abgebauten ZPS erreicht werden. Wird der Abbaugrad auf das Substrat bezogen, ergibt sich eine *Erhöhung des gesamten CSB-Abbaus* der ZPS von ca. 3 %. Das Ergebnis wurde durch die CSB-Bilanz bestätigt. Der *oTS-Abbau* lag bei

ca. 13 %. Um zu sehen, ob eine längere Nachfermentationszeit einen höheren CSB-Abbau bewirkt, wurde der Versuch 2 noch weitere 15 d betrieben. Wie Abbildung 89 zu entnehmen ist, brachte dies keine wesentliche Veränderung.

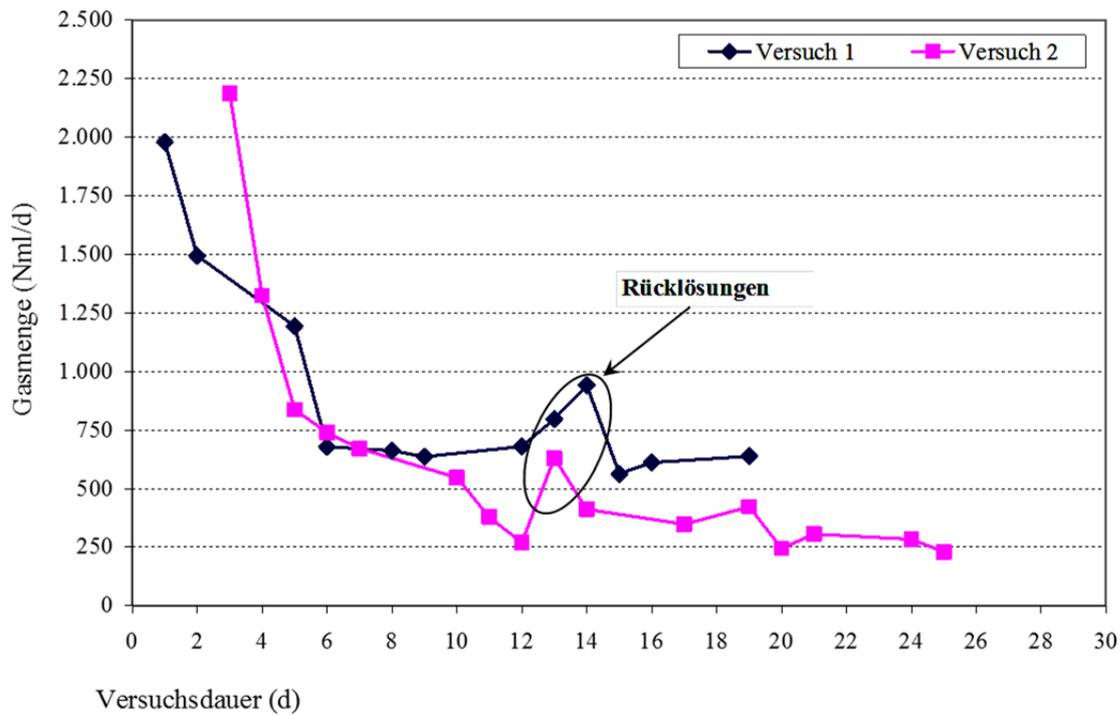


Abbildung 88: Verlauf der Gasproduktion während der anaeroben Nachstabilisierung der abgebauten ZPS

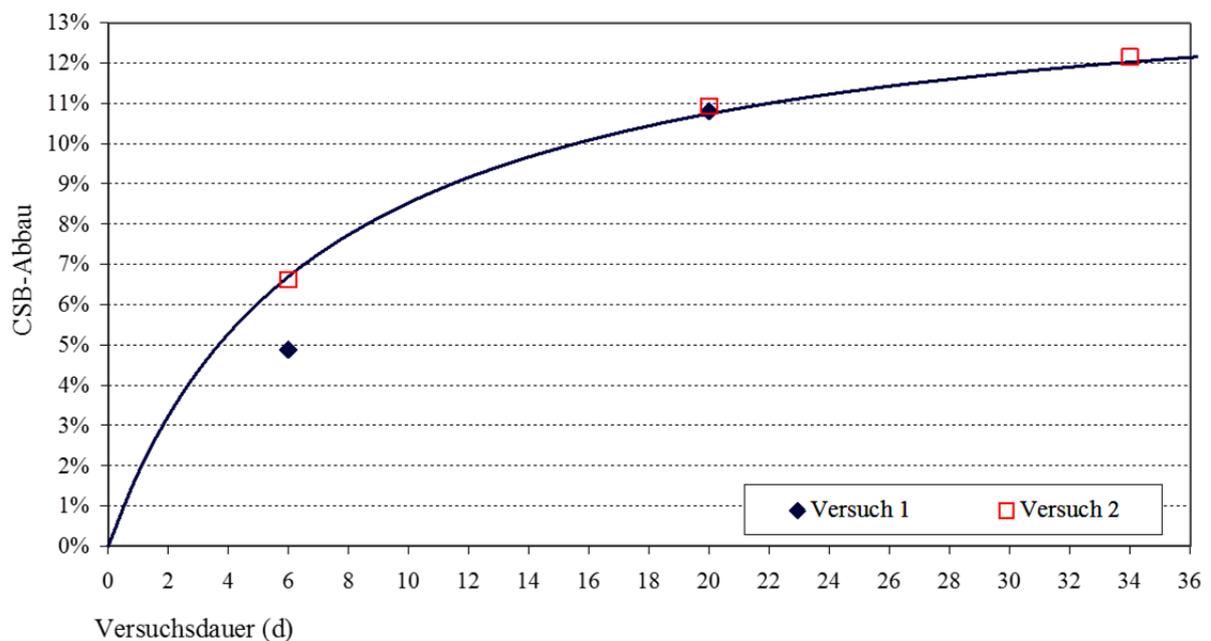


Abbildung 89: CSB-Abbau der anaerob abgebauten ZPS bei der Nachstabilisierung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Der Kurvenverlauf in Abbildung 88 zeigt einen deutlichen Anstieg innerhalb der ersten 14 Tage und flacht danach ab. Daraus wird ersichtlich, dass in dieser Zeit noch abbaubares Substrat vorhanden war. Danach folgt eine Phase des „Ungleichgewichts“ zwischen bereits absterbender Biomasse und Substratabbau, bemerkbar durch die Rücklösungen um den 15. Versuchstag. Der Effekt wird durch die Ammoniumkonzentration bestätigt, welche von i.M. 215 auf 1.008 mg NH<sub>4</sub>-N/L gegen Versuchsende anstieg. Durch die weitere Hydrolyse in der Nachstabilisierung wird der gebundene Stickstoff in NH<sub>4</sub>-N umgewandelt, wobei im vorliegenden Versuch pro Gramm abgebautem CSB ca. 0,075 g NH<sub>4</sub>-N freigesetzt wurden (errechneter Wert). Wird berücksichtigt, dass anaerobe Bakterien bezogen auf den CSB etwa 8 bis 9 % Stickstoff benötigen, in den ZPS hingegen nur i.M. 1,3 % enthalten sind, deutet das Ergebnis auf einen vermehrten Abbau zerfallender anaerober Mikroorganismen während der Nachstabilisierung hin. Es ist zu vermuten, dass sich ab der dritten Versuchswoche die endogene Atmung einstellte, die schätzungsweise 23 mg CSB/d entsprach:

$$mgCSB / d = \frac{250NmL / d}{30d}$$

Um den anaeroben Abbauprozess während des Volllastbetriebs (CSB-Belastung ca. 10 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) stabil zu halten, ist im Reaktor eine Ammonium-Konzentration von 120 mg NH<sub>4</sub>-N/L notwendig. Wird der Ablaufschlamm (z.B. vor der Entwässerung) mehrere Tage in einem Stapelbehälter gelagert, ist mit einer Rücklösung von Ammonium im Ausmaß von ca. 10 % (~ 1.000 mg NH<sub>4</sub>-N/L) bezogen auf den oTS-Abbau zu rechnen. Dieser Aspekt sollte vor allem während des Stillstandes der Biogasanlage außerhalb der Kampagne berücksichtigt werden. Durch Ausgasungen von CO<sub>2</sub> aus dem Stapelbehälter kann es zu einem weiteren Anstieg des pH-Wertes kommen. Dadurch wird die hemmende Wirkung von zu hohen NH<sub>4</sub>-N-Konzentrationen durch die Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes zu Gunsten des toxischen Ammoniaks (NH<sub>3</sub>) noch verstärkt. Dieser Effekt ist beim Hochfahren des Prozesses vor Kampagnenbeginn unbedingt zu beachten, um eine mögliche Hemmungen der acetoclastischen Methanbakterien zu vermeiden.

Wenn der Ablauf der Faulbehälter mit dem Schwemmwasser der Zuckerfabrik in Erdkassetten gelagert wird, erfolgt eine zusätzliche Beimischung des gelagerten Erdmaterials mit Methanbakterien. Damit wird der Abbau geruchsintensiver Versäuerungsprodukte (z.B. organische Fettsäuren) in dem Schwemmwasser-Ablaufschlamm-Gemisch begünstigt, was die Problematik der Geruchsemissionen entschärft. Anders verhält es sich mit dem Methanbildungspotential des Ablaufschlammes. Obwohl die CH<sub>4</sub>-Fracht, die von

den Erdkassetten in die Umwelt abgegeben wird, relativ gering ist, ist sie aus Sicht des Klimaschutzes bezüglich Einsparung von CO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> Äquivalenten auf jeden Fall zu berücksichtigen (siehe Kap 10.3).

### 10.1.2 Aerobe Abbaubarkeit der anaerob abgebauten ZPS

Während des anaeroben Abbaus organischer Substanzen können Produkte entstehen, welche bei einer nachfolgenden aeroben Behandlung, insbesondere der flüssigen Phase, hemmend im biologischen Reinigungsprozess wirken. Diese könnten bei gemeinsamer Lagerung der ZPS in den Erdkassetten und der Reinigung des Überlaufs in belüfteten Stapelteichen entstehen. Daher wurde der Fragestellung im Labormaßstab nachgegangen. Weiters konnte so zusätzlich die aerobe Abbaubarkeit der Restfeststoffe im Ablaufschlamm untersucht werden.

Als sich die Pilotanlage unter stationären Prozessbedingungen befand, wurde Faulschlamm entnommen, mit Belebtschlamm einer nitrifizierenden kommunalen Abwasserreinigungsanlage gemischt und für 35 d kontinuierlich belüftet (O<sub>2</sub>-Konzentration > 3 mg/L). Ab dem Einsetzen der Nitrifikation wurde der pH-Wert durch die tägliche Zugabe von NaOH über 7 gehalten. Die Ergebnisse konnten in einem zweiten Versuch bestätigt werden.

Ähnlich wie bei der anaeroben Nachstabilisierung wurde auch hier der höchste *CSB-Abbaugrad* mit 47 % innerhalb der ersten 15 Versuchstage festgestellt. Danach setzte die endogene Phase ein. Insgesamt konnte der *CSB-Gehalt* um i.M. 60 % reduziert werden (Abbildung 90). Bezogen auf die CSB-Fracht in den ZPS entsprach dies einer Erhöhung des Abbaus um ca. 13 %. Im Vergleich dazu wurden in der anaeroben Nachstabilisierung nur 3 % erreicht. Es kann daher angenommen werden, dass die Restinhaltsstoffe der abgebauten ZPS leichter von aeroben Mikroorganismen aufgeschlossen werden können, als von Anaeroben. Die Ergebnisse werden durch Versuche von Parravicini *et.al* (2004) bestätigt, bei denen durch eine aerobe Nachstabilisierung von ausgefaultem, kommunalem Klärschlamm ( $t_s > 30$  d) 20 % mehr an oTS abgebaut werden konnte, als im anaeroben Milieu.

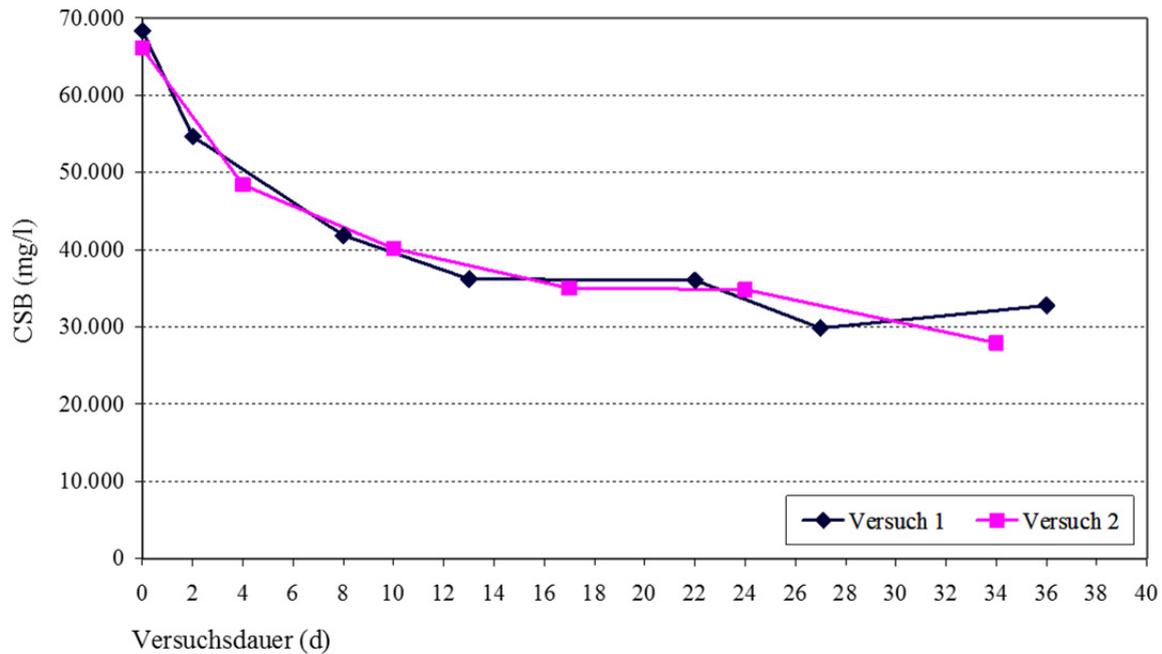


Abbildung 90: CSB-Abbau der abgebauten ZPS in der aeroben Nachbehandlung

Abbildung 91 zeigt, dass unter den gegebenen Bedingungen der gelöste Stickstoff bereits ab dem vierten Versuchstag vollständig nitrifiziert wurde. Da in Kaposvar der Ablaufschlamm aus der Biogasanlage noch zusätzlich durch das Schwemmwasser in den Stapelteichen auf das Vier- bis Fünffache verdünnt wird, kann das Risiko einer Nitrifikationshemmung als nicht relevant eingestuft werden.

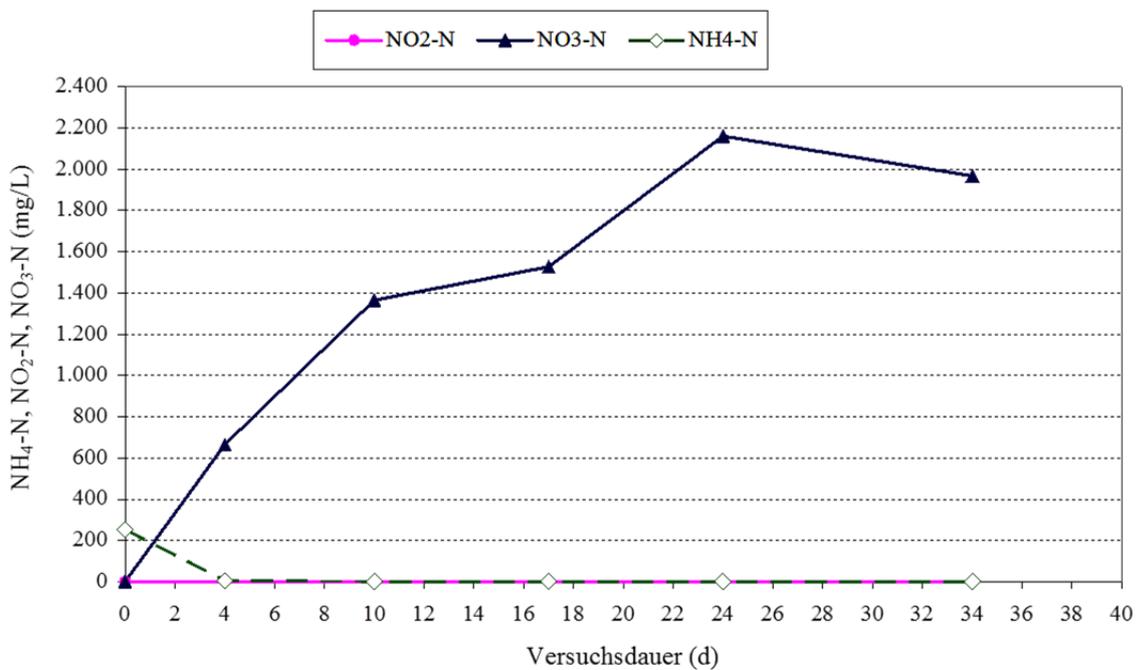


Abbildung 91: Verlauf der Konzentration von Ammonium, Nitrit und Nitrat während der aeroben Nachstabilisierung von anaerob abgebauten ZPS

### 10.1.3 Entwässerbarkeit des Ablaufschlammes aus den Anaerobreaktoren

Bei der Entsorgung und Verwertung der anaerob abgebauten ZPS ist oft die Entwässerung von wesentlicher Bedeutung, weil durch die Trennung in eine feste und eine flüssige Phase z.B. Volumen zur Speicherung und beim Transport eingespart werden kann. Die feste Phase kann auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht werden und neben der Funktion als Dünger auch zur Verbesserung der Bodenstruktur beitragen. Die flüssige Phase kann nach der Reinigung direkt in den Vorfluter oder wenn möglich auch in ein Kanalnetz eingeleitet werden.

Die Entwässerbarkeit lässt sich im Labormaßstab mit der Methode von v. d. Emde & Sadzik (1982) gut simulieren (siehe Kap. 6.5.2). Sie liefert quantitative Kennwerte, deren Übertragbarkeit in den großtechnischen Maßstab allerdings weiter zu überprüfen ist.

Repräsentative Ergebnisse können erst nach mehreren Versuchsmonaten (mehrere Schlammalter) erhalten werden, wenn der Ablauf nicht mehr vom Impfschlamm (kommunaler Faulschlamm, 22 g TS/L) beeinflusst ist.

In Abbildung 92 sind die Entwässerungseigenschaften der Anaerobschlämme aus den Laborreaktoren LM1 und LM2 dargestellt. Anhand des Kurvenverlaufs des Ablaufschlammes von Reaktor LM2 nach 2,5 Monaten und nach 8,5 Monaten ist zu sehen, dass sich die Entwässerungseigenschaften verschlechterten. Es zeigt sich eine signifikante Zunahme des Feststoffgehalts im Faulschlamm des Reaktors LM2 ab einer Beschleunigungszahl von 2,44. Die Feststoffkonzentration bei  $\log_z 3$  betrug 70 g TS/L.

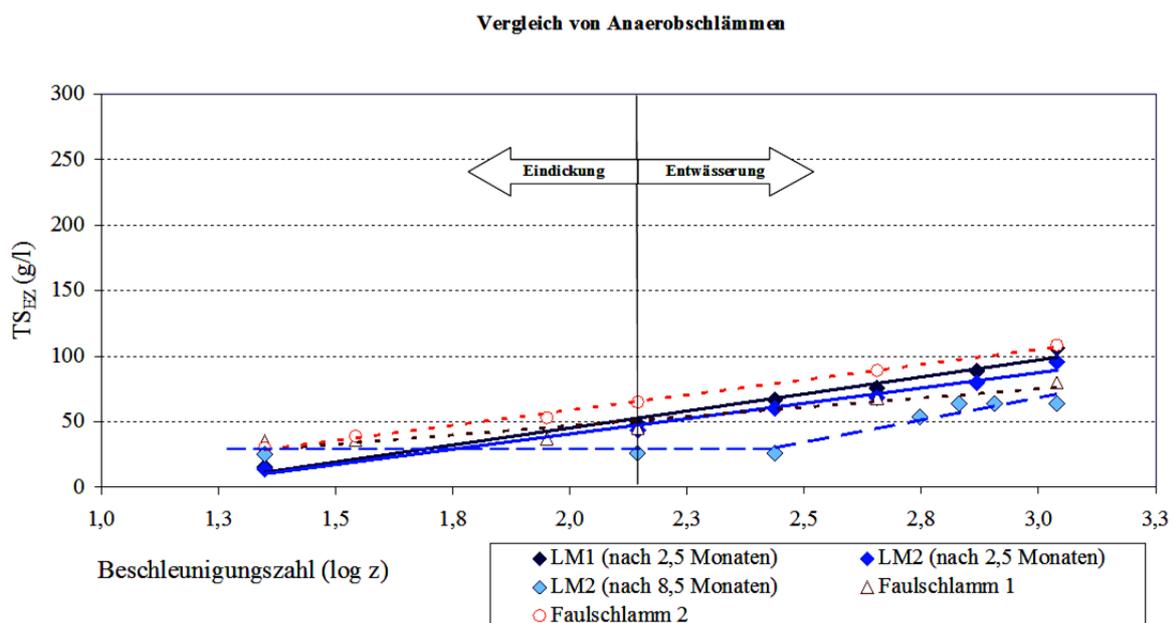


Abbildung 92: Vergleich der Entwässerbarkeit von Faulschlamm aus kommunalen Kläranlagen und Ablaufschlamm der abgebauten ZPS aus den Reaktoren LM1 und LM2

Weitere Tests mit gelagerten Schlammproben (8,5 Monate) aus der Labor- sowie aus der Pilotanlage zeigten eine bessere Entwässerbarkeit ab  $\log_z > 3$  (Abbildung 93). Der TS-Gehalt erreichte Werte über 20 % TS (200 g TS/L). Es wird vermutet, dass sich die gelagerten Schlammproben aufgrund des Abbaus von negativ beeinflussenden Substanzen wie Kolloiden besser entwässern lässt als der frischer Schlamm. Zentrifugentests zum Vergleich mit frischen Proben wurden nicht durchgeführt.

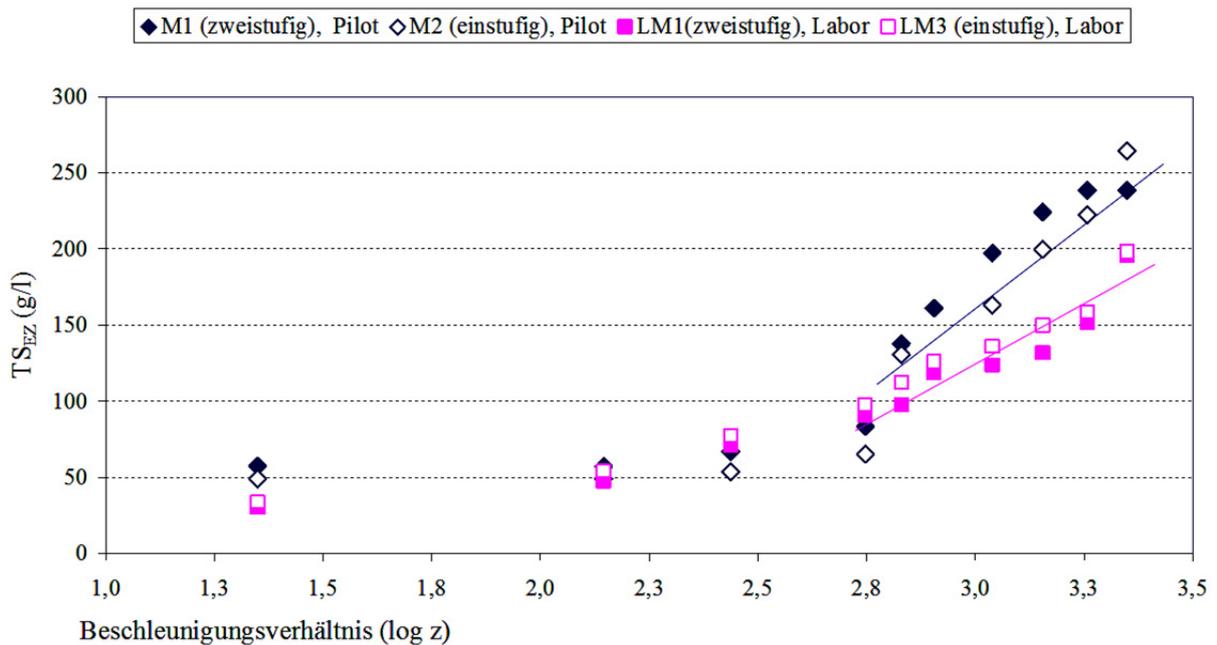


Abbildung 93: Entwässerungskurve der Anaerobschlämme aus dem Laborreaktoren (LM1, LM3) und aus den Reaktoren der Pilotanlage (M1, M2)

Die Schlämme der anaerob abgebauten ZPS weisen im Gegensatz zu kommunalen Faulschlamm kaum Strukturmaterial auf. Mit einem Glühverlust ( $\sigma$ TS/TS) von ca. 70 % (GV bei kommunalem Faulschlamm ca. 50 %) bestehen sie hauptsächlich aus Biomasse und sind deswegen schlechter eindickfähig.

#### 10.1.4. Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der großtechnischen Biogasanlage

Die Bestimmung der Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage wurde am Ende der ersten Kampagne durchgeführt.

Wie schon in den vorangegangenen Untersuchungen weist auch dieser Schlamm ein anderes Verhalten als kommunaler Faulschlamm auf. Der Glühverlust beträgt 65 % und bestätigt einen hohen Biomasseanteil. Eine signifikante Eindickung trat erst ab  $\log_z > 2,2$  auf (Abbildung 94). Ab  $\log_z > 2,2$  nimmt der Feststoffgehalt der ZPS linear zu und erreicht bei  $\log_z 3,35$  einen TS-Gehalt von 15,7 % TS (157 g TS/L).

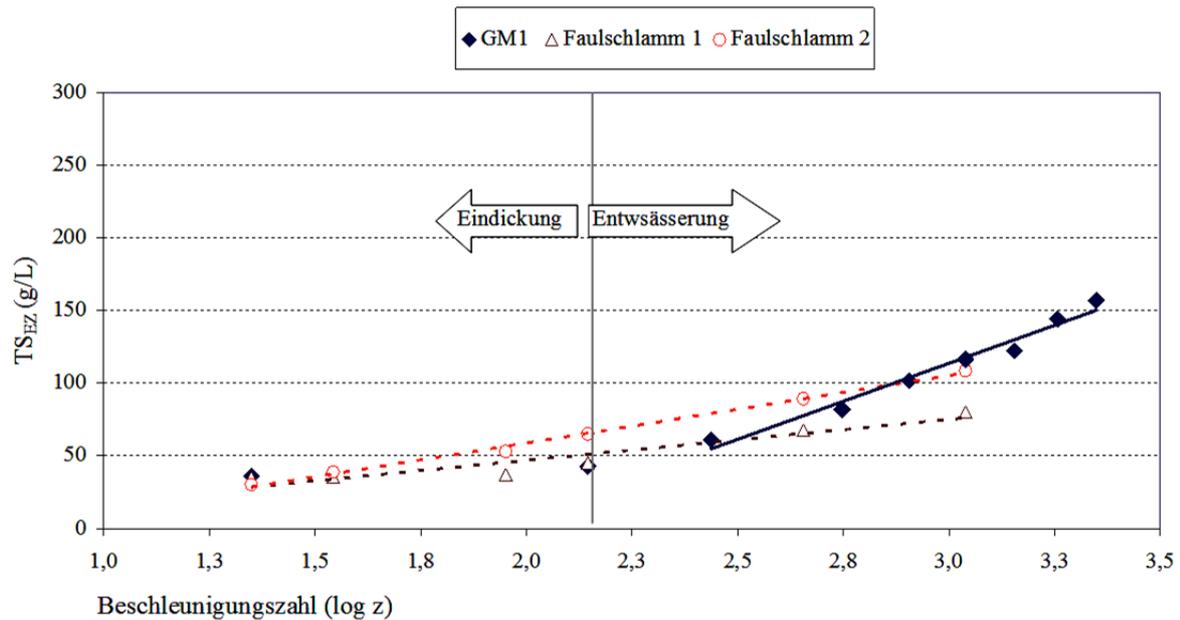


Abbildung 94: Entwässerungsverhalten des Ablaufschlammes aus der großtechnischen Biogasanlage im Vergleich zu kommunalen Faulschlämmen

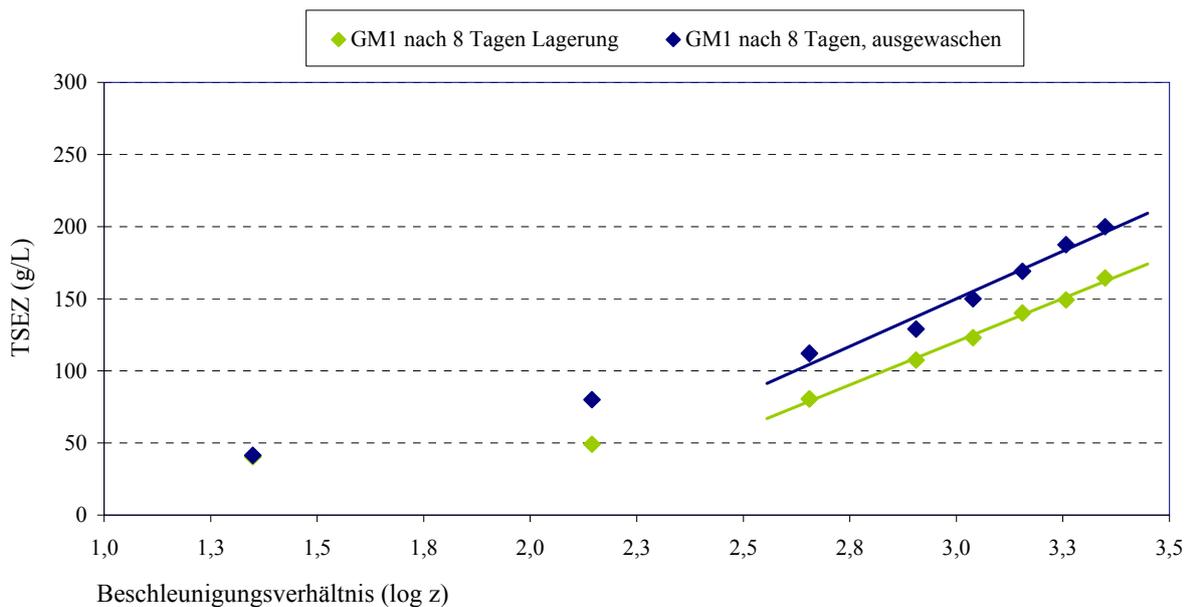


Abbildung 95: Entwässerungsverhalten des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage, im Vergleich unbehandelte Probe mit ausgewaschener Probe

Es wurde angenommen, dass die Ursache für die schlechten Eindick- und Entwässerungseigenschaften der Einfluss von Kolloiden sein könnte, welche das Absetzen der Festmasse erschweren. Um die Wirkung dieser Annahme zu bestätigen, wurden 400 mL Schlamm mit 1600 mL Wasser vermischt, 6 h abgesetzt und der Überstand abgezogen (1600 mL). Damit sollten die Kolloide ausgewaschen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 95 dargestellt. Der TS-Gehalt bei  $\log_z$

2,14 konnte auf das 1,6-fache (80 g TS/L) erhöht werden konnte. Die Entwässerung des ausgewaschenen Schlammes betrug bei  $\log_z 3,35$  200 g TS/L. Verglichen mit dem TS-Gehalt des unbehandelten Schlammes (165 gTS/L bei  $\log_z 3,35$ ), konnte die Entwässerung im Vergleich mit den Ergebnissen des „ungewaschenen Schlammes“ um 22 % gesteigert werden. Die Anwendung dieser Methode mit Vorbehandlung erscheint in der Praxis allerdings als zu aufwändig, da das TS-hältige Waschwasser ebenfalls entsorgt werden müsste.

Zur Speicherung des anfallenden Ablaufschlammes wurde die Überlegung angestellt, großtechnisch einen Nachfermenter zu errichten. Damit sollten die Gasgewinnung erhöht, eine Entgasung erreicht und die Entwässerungseigenschaften gefördert werden. In einem weiteren Test wurde der Einfluss der Nachfermentation auf die Entwässerungseigenschaften untersucht. Dazu wurde Schlamm aus der großtechnischen Biogasanlage in Containern für mehrere Wochen bei Raumtemperatur ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) gelagert. Danach wurden Zentrifugentests durchgeführt. Die Ergebnisse in Abbildung 96 zeigen, dass sich die Entwässerungseigenschaften nach 6, 14, 21 oder 28 Tagen Lagerzeit nicht unterschieden. Alle Proben erzielten bei  $\log_z 3,35$  158 g TS/L.

Die Nachfermentation hat somit bezüglich der Verbesserung der Eindick-eigenschaften keinen Einfluss. Dennoch wird empfohlen, vor der Entwässerung mit einer großtechnischen Zentrifuge einen Nachfermenter einzuplanen, um eine weitgehende Entgasung des Schlammes zu erreichen und so die potentielle Beeinträchtigung der Entwässerung durch die Gasproduktion zu vermeiden.

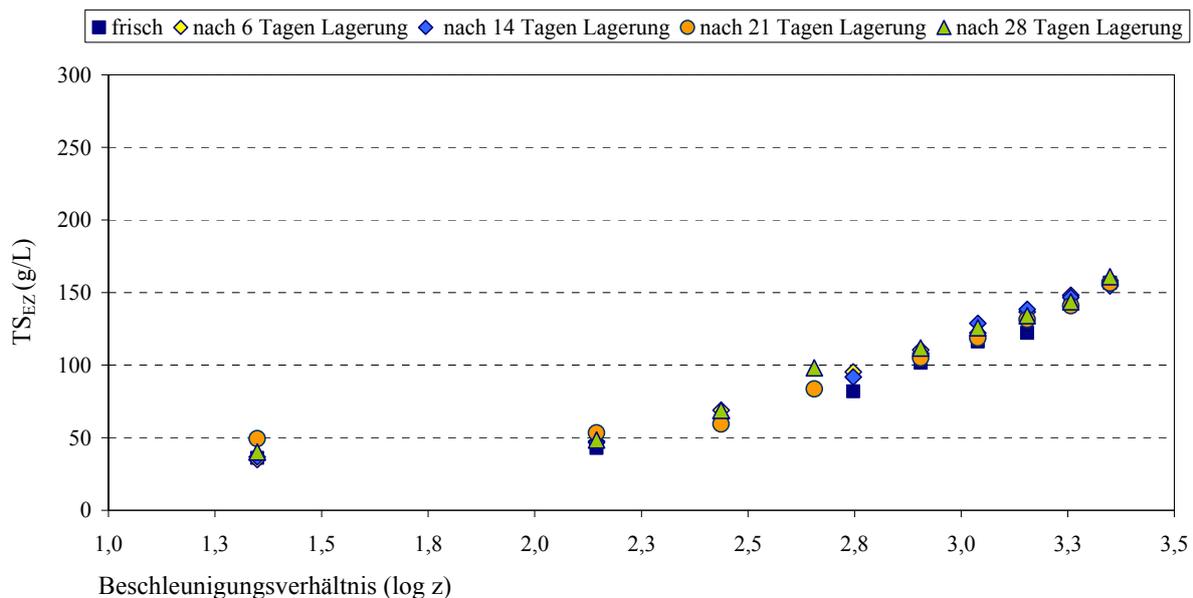


Abbildung 96: Einfluss der Nachfermentation auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage

In Tabelle 72 sind noch einmal die TS-Konzentrationen bei  $\log_z$  3,4 zusammengefasst angeführt. Es ist zu sehen, dass die Schlämme der anaerob abgebauten ZPS zwar ein anderes Entwässerungsverhalten aufweisen, im Vergleich zum kommunalen Faulschlamm aber bei der Entwässerung höhere Feststoffkonzentrationen erreichen.

Tabelle 72: TS-Konzentrationen des entwässerten Ablaufschlammes aus der Labor-, Pilot- und großtechnischen Anlage

<i>Schlamm</i>	<i>Behandlung</i>	<i>TS bei <math>\log_z</math> 3,4</i> g/L
<i>Kommunaler FS 1</i>		80
<i>Kommunaler FS 2</i>		109
<i>Biogasanlage</i>		157
	6d Lagerung	158
	14d Lagerung	154
	21d Lagerung	156
	28d Lagerung	161
	8d Lagerung	164
	8d Lagerung, ausgewaschen	200
<i>Pilotanlage</i>		
<i>1-stufig</i>		264
<i>2-stufig</i>		238
<i>Laboranlage</i>		
<i>1-stufig</i>		198
<i>2-stufig</i>		195

Bei den Ergebnissen ist zu beachten, dass die Untersuchungen des Schlammes aus der großtechnischen Biogasanlage bei ca. 45 % der CSB-Schlammbelastung erfolgten, da zu dieser Zeit der Reaktor noch nicht auf Volllast betrieben wurde.

### **10.1.5 Verbesserung der Entwässerbarkeit des Ablaufschlammes aus den Anaerobreaktoren mit Konditionierungsmittel**

Durch die meist negative Ladung der Kolloide im wässrigen Medium stoßen sich die Teilchen aufgrund der gleichen elektrostatischen Ladung gegenseitig ab und bilden so mit den Wassermolekülen eine stabile Matrix (Frey & Schrammel, 2000). Dadurch kommt es bei der Eindickung bzw. Entwässerung zu einer

erschweren die Trennung von fester und flüssiger Phase. Mit der Zugabe einer entsprechenden Menge positiver Ionen (Konditionierungsmittel wie z.B.  $\text{Fe}^{3+}$  bzw. kationischer Polyelektrolyte) erfolgt eine Entladung an den Oberflächen der Kolloide und ein Zusammenschluss zu größeren Einheiten (Koagulation) wird ermöglicht. Die gebildeten Flocken können schneller sedimentieren und sind besser filtrierbar.

Um zu überprüfen, ob sich die Entwässerbarkeit des Ablaufschlammes mit Konditionierungsmitteln verbessert, wurde dieser mit einem kationischen Polyelektrolyt (VTA LC899) in der Dosierung von 10 bis 13 kg Wirkstoff/t TS, Eisenchlorid ( $\text{FeCl}_3$ ) mit 85 bis 170 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /t TS und Polyaluminiumhydroxidchlorid „PAX18“ mit 40 bis 80 kg PAX/t TS versetzt (Versuchsaufbau siehe Kap. 6.5). Die gewählten Dosierungen richten sich nach Erfahrungswerten von kommunalen Kläranlagen und liegen eher im oberen Bereich. Üblicherweise werden z.B. für Polyelektrolyte 6 bis 12 kg Wirkstoff/t TS eingesetzt (Frey & Schrammel, 2000).

Mit VTA LC899 (10 kg Wirkstoff/t<sub>TS</sub>) wurden bereits in Kaposvar bei Entwässerungsversuchen mit einer Großzentrifuge bei einer Beschleunigungszahl von  $\log_z 3,9$  sehr gute Entwässerungsergebnisse mit i.M. 27 % TS erzielt.

In den Labortests hat sich gezeigt, dass VTA LC899 die Entwässerungseigenschaften des Schlammes positiv beeinflusst. Wird in Abbildung 97 die Entwässerungskurve bis  $\log_z 3,9$  linear extrapoliert, lässt sich der erzielbare TS-Gehalt im großtechnischen Betrieb bei 270 g TS/L ablesen. Dieser Wert stimmt mit dem gemessenen Wert der Großzentrifuge in Kaposvar sehr gut überein, wo 271 g TS/L erreicht wurden. Aus dem Vergleich der Ergebnisse im Labor und im großtechnischen Maßstab konnte nachgewiesen werden, dass die Untersuchungsmethode mittels Laborzentrifuge nach v. d. Emde & Sadzik (1982) in dem vorliegenden Fall nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Abschätzung der Entwässerungseigenschaften der abgebauten ZPS aus der Biogasanlage liefert. Die Daten sind auf die Anwendung in der Praxis übertragbar.

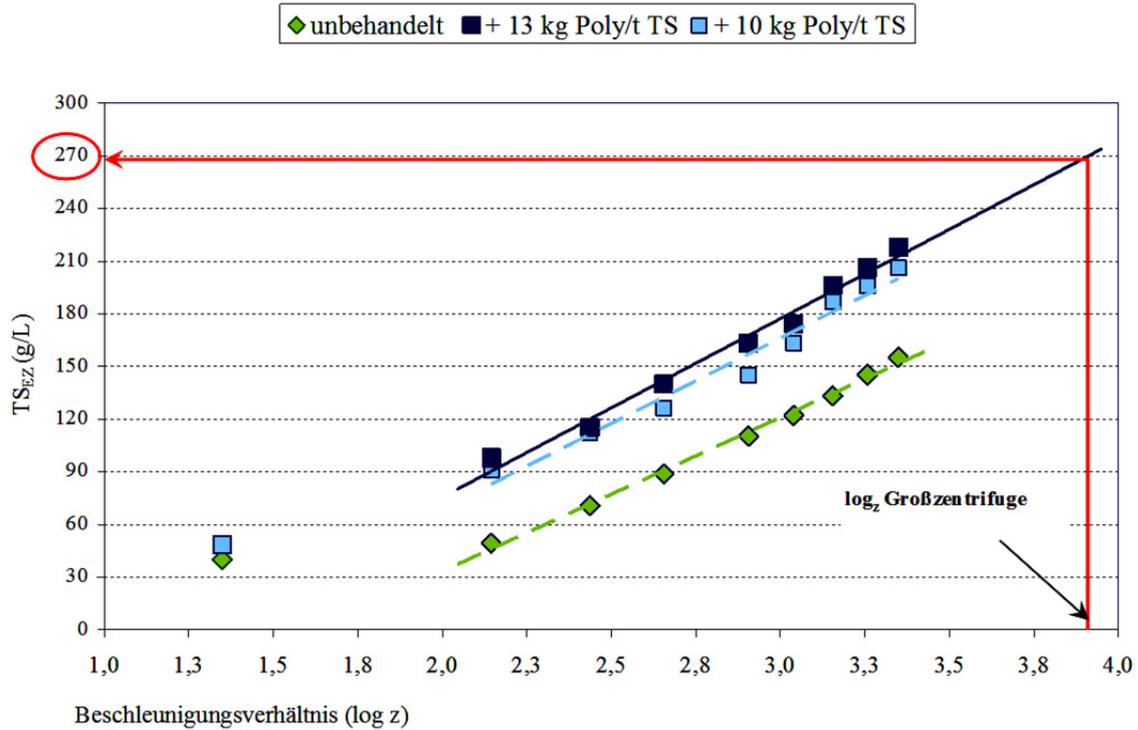


Abbildung 97: Einfluss vom kationischen Polyelektrolyt auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage mit VTA LC899 (kationisches Polyelektrolyt)

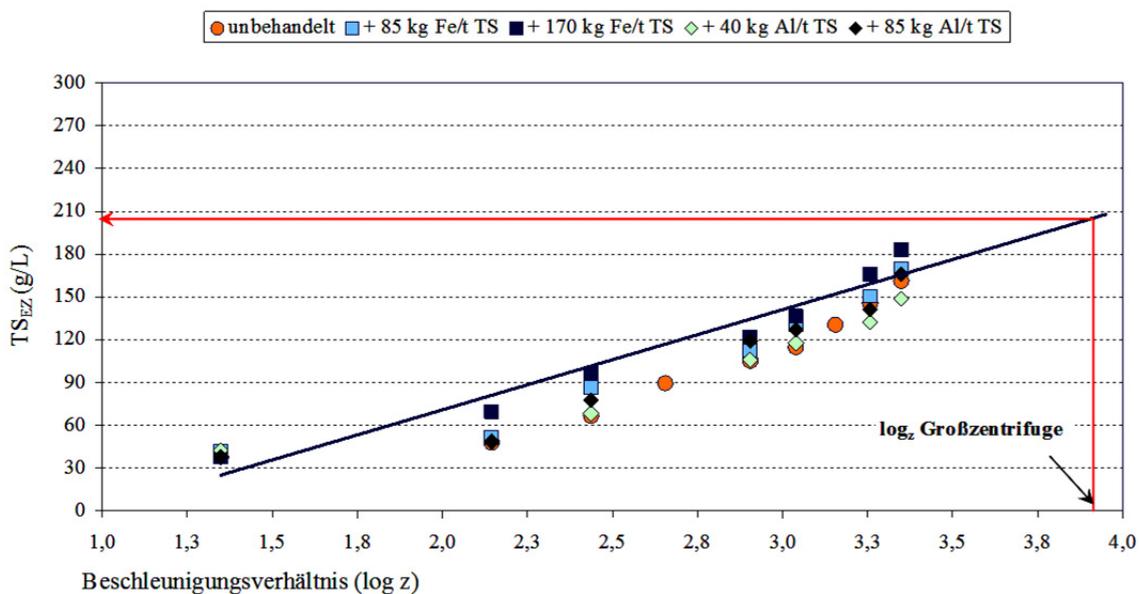


Abbildung 98: Einfluss von  $FeCl_3$  und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage

Wie Abbildung 98 zu entnehmen ist, bewirkte die Schlammkonditionierung mit Eisenchlorid ( $FeCl_3$ ) bzw. Polyaluminiumhydroxidchlorid (PAX18) keine Verbesserung der Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes verglichen

mit den Polyelektrolyten.  $\text{FeCl}_3$  zeigte im Vergleich zu PAX18 einen geringfügig höheren TS-Gehalt um 10 %. Aufgrund der stark vernetzenden Eigenschaften von PAX18 wäre eigentlich bereits bei einer niedrigeren Dosierung eine bessere Entwässerung gegenüber  $\text{FeCl}_3$  zu erwarten.

Bezieht man die Ergebnisse der Zentrifugentests auf den Originalschlamm indem man rechnerisch die Ausfällungen der anorganischen Feststoffe bei Zugabe von Eisen und PAX mitberücksichtigt, so ergibt sich eine Verschiebung des aTS/TS Verhältnisses im Schlamm. So erhöhte sich z.B. bei der Dosierung von 170 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /t TS der TS-Gehalt durch die Bildung von Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (die Fällung als  $\text{FePO}_4$  ist durch die niedrige  $\text{PO}_4$ -Konzentration im Zentrat vernachlässigbar) um ca. 33 % (=60 g TS/L). Zieht man diese zusätzliche TS-Entstehung durch die Zentrifugentests ( $\log_z 3,35$ ) von den erzielten 183 g TS/L ab, ergibt sich ein TS-Gehalt von 123 g TS /L, welcher niedriger ist, als jener in der unkonditionierten Schlammprobe (160 g TS/L).

Für die Entsorgung des Faulschlammes ist die Zusammensetzung des Zentrats von Bedeutung, je nachdem ob dieses direkt oder indirekt in einen Vorfluter nach der Behandlung eingeleitet werden soll. In Tabelle 73 sind die Konzentrationen des CSB und des TS des Zentrats angeführt. Stickstoff wurde in dieser Versuchsreihe nicht analysiert.

Tabelle 73: CSB-Konzentration im Zentrat des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage nach den Entwässerungsversuchen mit den Konditionierungsmitteln VTA L899, PAX18 und  $\text{FeCl}_3$

	<i>Wirkstoff</i>	<i>TS</i> (g/L)	<i>TS bei <math>\log_z 3,4</math></i> (g/L)	<i>CSB<sub>Zentrat</sub></i> (mg/L)	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i> (mg/L)	<i>CSB-Reduktion</i> (%)
<i>unbehandelt</i>	kg/t TS	42	161	5.100	820	-
<i>VTA L899</i>	10 kg/t TS		206	3.100	970	39
	13 kg/t TS		218	3.600	1.550	29
<i>FeCl<sub>3</sub></i>	85 kg $\text{Fe}^{3+}$ /t TS		170	770	-	85
	170 kg $\text{Fe}^{3+}$ /t TS		183	940	-	82
<i>PAX18</i>	40 kg Al/t TS		149	950	-	81
	85 kg Al/t TS		166	590	-	88

Bei der Verwendung von VTA L899 konnte der CSB bis zu 42 % aus dem Zentrat entfernt werden. Die etwas höhere Konzentration an  $\text{CSB}_{\text{gelöst}}$  im Zentrat bei der Dosierung von VTA L899 mit 13 kg Wirksubstanz/t TS im Vergleich zum unkonditionierten Zentrat, weist auf eine Überdosierung hin, wobei das

Polyelektrolyt nicht nur im eingedickten Schlamm sondern auch zum Teil im Zentrat vorlag.

Mit  $\text{FeCl}_3$  bzw. PAX18 konnten bereits in niedrigen Dosierungen 81 bis 84 % des CSB aus dem Zentrat entfernt werden (Tabelle 73). Bei der höheren Dosierung wurde bei  $\text{FeCl}_3$  eine leichte Verschlechterung der Zentrat-Qualität festgestellt (CSB-Entfernung  $\sim 81\%$ ), welche durch Teilrücklösungen der Schlammmatrix aufgrund der pH-Wert-Reduktion auf  $< 3$  bei Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  verursacht wurde.

Soll der Ablaufschlamm zukünftig zentrifugiert werden, empfiehlt es sich für die Praxis die Konditionierung mit  $\text{FeCl}_3$  vorzunehmen, da dieses kostengünstiger ist und die gleiche Wirkung wie PAX18 erzielt. Zusätzlich hat Eisenchlorid den Vorteil, vorhandenen Schwefelwasserstoff durch Fällung zu entfernen und damit Geruchsprobleme zu vermeiden.

## **10.2 Abschätzung der Stoffströme aus dem anaeroben Abbau von ZPS am Standort Kaposvar**

Durch den anaeroben Abbau der ZPS kommt es in der Zuckerfabrik zu einem zusätzlichen Schlammanfall, der entsorgt werden muss. Um abschätzen zu können inwiefern eine gemeinsame Behandlung und Beseitigung mit dem Zuckerfabrikabwasser (Rübenschwemme, usw.) möglich ist, wurden Massenbilanzen für ausgewählte Parameter (TS, oTS, CSB,  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) über die Biogasanlage und über die bestehenden Erdkassetten der Fabrik durchgeführt.

Derzeit wird das Abwasser der Zuckerfabrik in drei in Serie geschaltete Erdkassetten (je  $31.300 \text{ m}^3$ ,  $57.900 \text{ m}^3$  und  $39.000 \text{ m}^3$ ) geleitet. Der Überlauf gelangt in einen Abwasserteich, dann in einen gerührten Zwischenstapelteich ( $76.755 \text{ m}^3$ ) und fließt dann in einen Oxidationsgraben ( $46.409 \text{ m}^3$ ) und schließlich in ein Absetzbecken ( $63.459 \text{ m}^3$ ). Zwischen den drei Becken gibt es die Möglichkeit der Rückführung. Die Rückführung erfolgt solange, bis die wasserrechtlich genehmigten Grenzwerte der maßgebenden Parameter eingehalten werden. Genaue Angaben über Konzentrationen, Frachten und Zu- und Ablaufmengen liegen nicht vor. Pro Tonne Rübe fallen 550 L Abwasser an. Bei einer Kampagnendauer von 100 d mit  $7.500 \text{ t/d}$  ergeben sich  $412.500 \text{ m}^3$  Abwasser pro Kampagne.

In Abbildung 99 sind die Massenströme der oTS- und TS Frachten ausgehend vom Substrat (ZPS) als Inputpfad über die Methanreaktoren bis zum Verlassen der Erdkassetten schematisch dargestellt. Weiters sind die prognostizierten Gasmengen in Abhängigkeit von den organischen Substratinhaltsstoffen

angeführt. Abbildung 100 veranschaulicht die Massenströme für TS, oTS, CSB<sub>gelöst</sub> und NH<sub>4</sub>-N, welche in den Erdschlamm und ins Abwasser (zum Abwasserteich) gelangen, wenn die Rübenerde, das Schwemmwasser, usw. aus der Zuckerproduktion und der Ablaufschlamm aus den Methanreaktoren gemeinsam behandelt werden.

Die Annahmen zur Berechnung der Massenbilanz sind in Tabelle 74 zusammengefasst. Die Abschätzung des Eindickungsgrades und des oTS-Abbaus im Erdschlamm erfolgten auf Basis von Erfahrungswerten aus der Abwasserbehandlung von Zuckerfabrikabwasser. Das gleiche gilt für den angenommenen Abbau des gelösten CSB und die Reduktion der NH<sub>4</sub>-N-Konzentration in den Erdkassetten.

Tabelle 74: Annahmen für die Bilanzierung ausgewählter Stoffströme über die Biogasanlage bzw. über die Erdkassetten am Standort Kaposvar

<i>Eingabewerte Abwasser</i>		<i>Eingabewerte Biogas</i>	
Kampagnedauer	90 d	Beschickung mit Schnitzel	950 t/d
Rübenverarbeitung	7.000 t/d	TS-Schnitzel	22%
Abwasser auf Rübe	55%	CSB/oTS	1,1 g/g
Erданhang	5% auf Rübe	oTS/TS	96%
oTS-Rübenerde	8% auf Erde	Spez. CH <sub>4</sub> -Produktion	350m <sup>3</sup> /tCSB <sub>abgebaut</sub>
CSB <sub>gelöst</sub> - Schwemmwasser	3 kg/t Rübe	CH <sub>4</sub> -Gehalt	52%
NH <sub>4</sub> -N - Schwemmwasser	0,07 kg/t Rübe	Spez. Biogasproduktion	673m <sup>3</sup> /tCSB <sub>abgebaut</sub>
TS-Eindickung in Erdkassetten	*70% / **45%	oTS-Abbau Biogasanlage	80%
oTS-Abbau Erd- bzw. Anaerob- Schlamm in Erdkassetten	50% / 20%	CSB <sub>gelöst</sub> Ablauf Biogasanlage	1.500 mg/L
CSB <sub>gelöst</sub> -Abbau in Erdkassetten	50%	NH <sub>4</sub> -N-Ablauf Biogasanlage	200 mg/L
NH <sub>4</sub> -Entfernung pro CSB <sub>gelöst</sub> - abgebaut	1,2%	Abscheidegrad Erdkassette	90%

\* nur Rübenerde; \*\* mit Ablaufschlamm aus der Biogasanlage

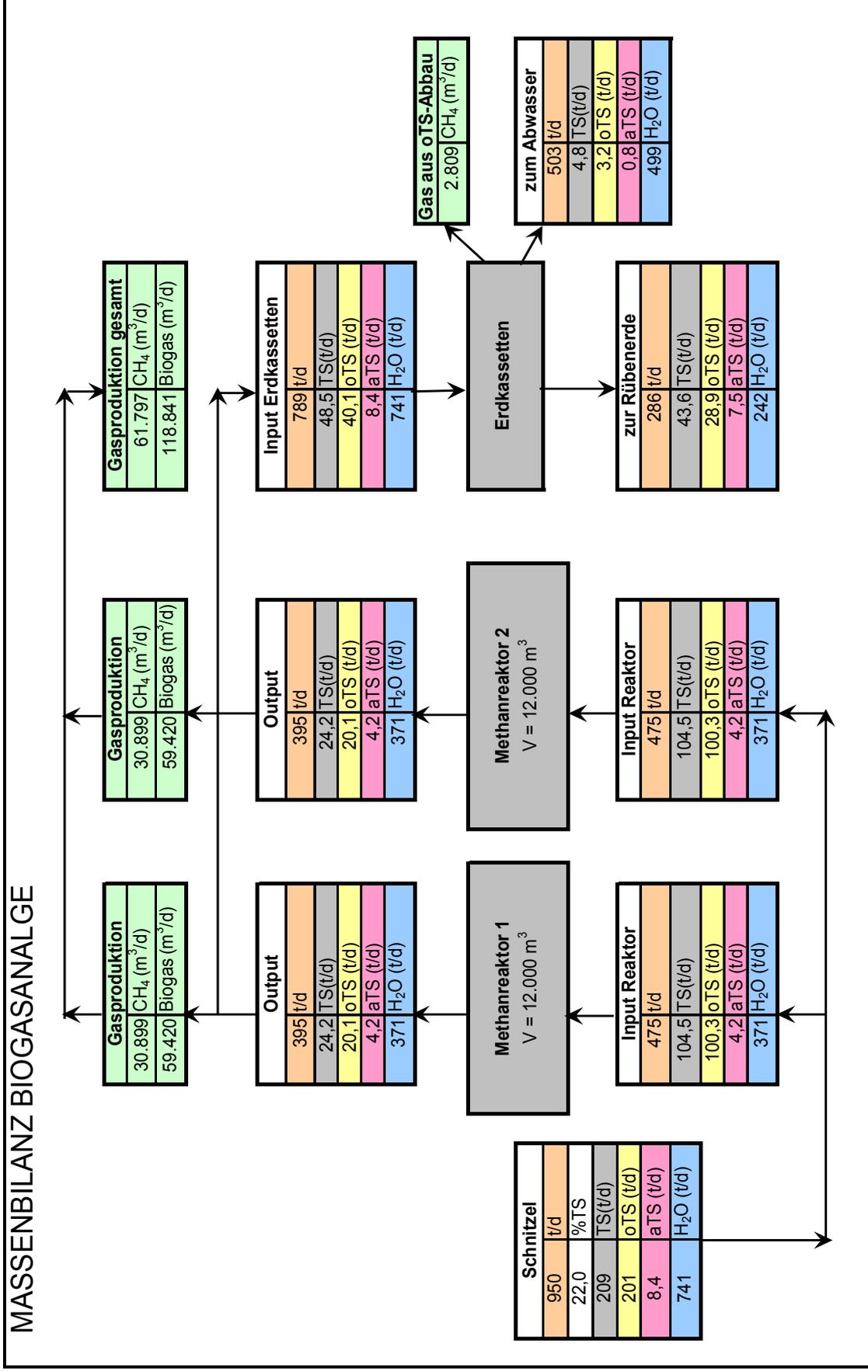


Abbildung 99: Schematische Darstellung der Stoffströme (Mengen, TS, oTS) über die geplante Biogasanlage und über die Erdkassetten am Standort Kaposvar

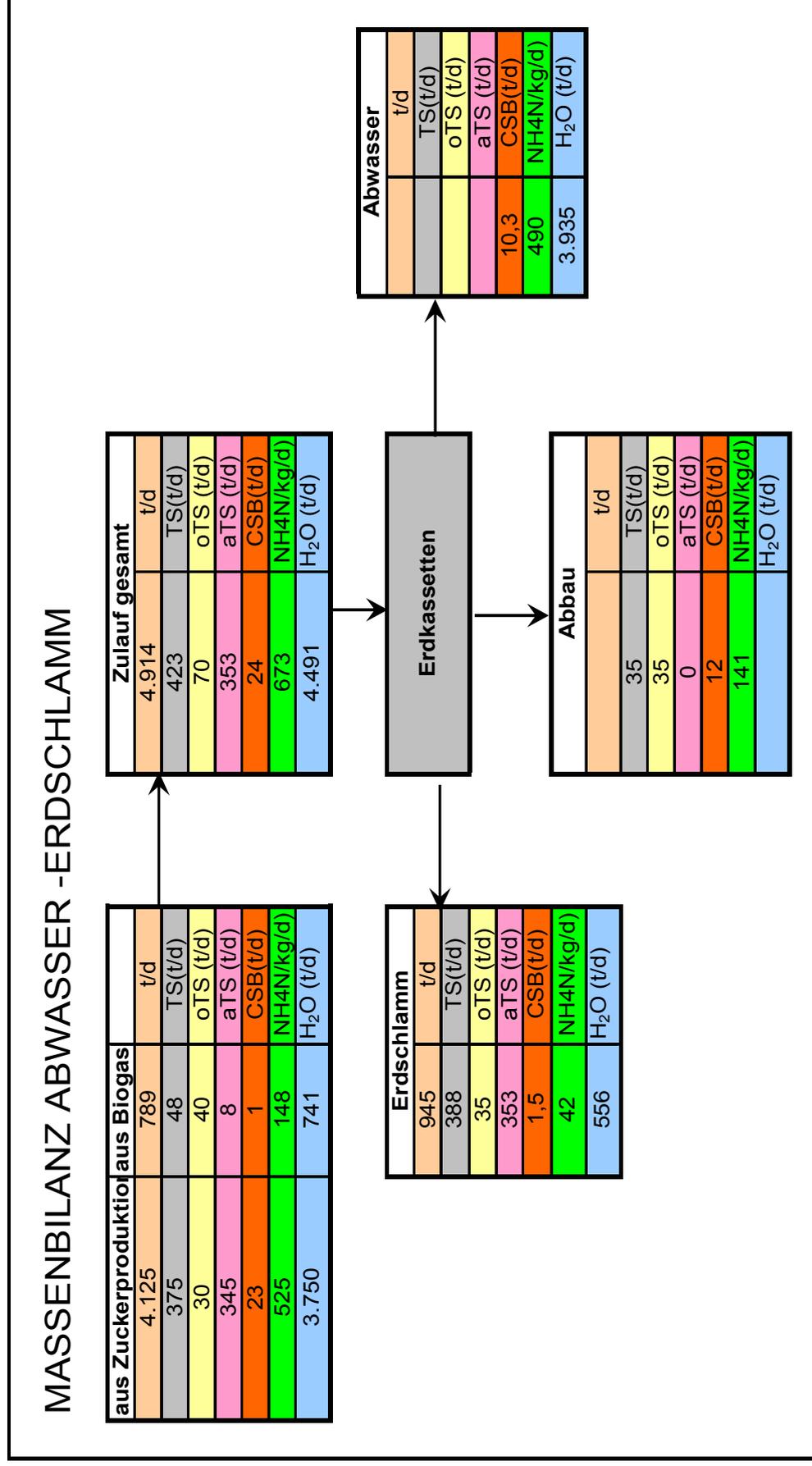


Abbildung 100: Massenbilanz über die Erdkassetten bei Einleitung des Abwassers aus der Rübenschwemme sowie des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage am Standort Kaposvar

Aufgrund der getroffenen Annahmen stellen die Ergebnisse der Massenbilanzen nur eine Abschätzung der Veränderungen durch den Betrieb der Biogasanlage dar. Die CSB- bzw. oTS-Abbauergebnisse im Ablauf der Biogasanlage, die bei der Berechnung der Frachten eingesetzt wurden, sind für einen stabilen Betrieb des Anaerobprozesses repräsentativ.

Die Beimischung des Ablaufschlammes aus der Biogasanlage würde zu einer Erhöhung der *TS-Frachten* von den Erdkassetten um ca. 20 % führen. Der oTS-Gehalt des Erdschlammes würde sich von 4 auf 12 % erhöhen. Mit der Annahme aus den Versuchen zur biologischen Restaktivität (Kap. 9.1.1) ist mit einem *oTS-Abbau* von 20 % zu rechnen. Da der Ablaufschlamm stabilisiert ist, sollte es bei der gemeinsamen Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen zu keinen Geruchsproblemen kommen. Es wäre durch die Beimpfung des Erdschlammes mit anaeroben Bakterien eher ein weiterer Abbau der organischen Säuren und somit eine Intensivierung der biologischen Abbauvorgänge im Erdschlamm zu erwarten.

Folgende Annahmen zur Berechnung der Massenbilanzen wurden nach Prendl (2009, mündliche Auskunft) getroffen:

Der höhere oTS-Gehalt des Mischschlammes lässt eine Verschlechterung der Eindickeigenschaften in den Erdkassetten erwarten. Bei den Berechnungen wurde angenommen, dass sich der TS-Gehalt des Erdschlammes von 70 % auf 45 % verringert. Damit würde sich die aus den Erdkassetten auszutragende Schlammmenge – je nach tatsächlich erzielter Eindickung - um 50 bis 70 % erhöhen.

Es kann näherungsweise angenommen werden, dass 50 % der gelösten CSB-Fracht im gesamten Abwasser (Erdschlamm + Biogasanlage) in den Erdkassetten abgebaut wird. 6 % verbleiben im Erdschlamm, die restlichen 44 % fließen mit dem Abwasser in die Stapelteiche. Die Mitbehandlung der anaerob abgebauten ZPS würde somit keine wesentliche Erhöhung der mittleren CSB-Fracht im Abwasser (Zulauf Stapelteiche) verursachen. Durch die angenommene Verschlechterung der Eindickeigenschaften des Schlammes in den Erdkassetten verbleibt mehr Wasser im Erdschlamm und somit fließt weniger gelöster CSB in die Abwasserteiche. Die Stickstofffracht würde dagegen um ca. 30 % zunehmen. Die Konzentration an gelöstem N im Ablauf der Abwasserreinigungsanlage würde von ca. 105 auf 120 mg NO<sub>3</sub>-N/L steigen. Dadurch würde auch der Energieverbrauch für den Sauerstoffeintrag der Abwasserreinigungsanlage steigen. Die Phosphorfracht im Erdschlamm wird sich bei optimaler Dosierung von Triplephosphat in der Biogasanlage (Ablaufkonzentration  $\leq$  20 mg PO<sub>4</sub>-P/L) nicht ändern.

### 10.3 Abschätzung der ökologischen Folgen durch die Biogasanlage

CO<sub>2</sub>, als Hauptverursacher des Treibhauseffektes, gelangt durch die Verbrennung fossiler Energieträger und durch großflächige Entwaldungen in die Atmosphäre. Die Landwirtschaft (Reisanbau) und Viehwirtschaft (Massentierhaltungen) verursachen ebenfalls Ausgasungen bedeutender Treibhausgase wie Methan oder Lachgas und tragen wesentlich zur globalen Erwärmung bei.

Im Jahr 2000 wurden von den gesamt ausgestoßenen Gasen 78 % CO<sub>2</sub>, 14 % CH<sub>4</sub> und 7 % N<sub>2</sub>O durch anthropogene Tätigkeiten emittiert (CAIT, 2009). Im Jahr 2007 gelangten weltweit 36,7 Gt von Menschen produzierte CO<sub>2</sub>-Äquivalente in die Atmosphäre, davon 8,5 Gt durch fossile Energien und 1,5 Gt durch Entwaldungen und andere Landnutzungsveränderungen (Canadell *et.al*, 2008). Das verursachte eine Steigerung um 10 % gegenüber 2006 (Canadell *et.al*, 2007, Raupach *et.al*, 2007).

Das CO<sub>2</sub>-Äquivalent gibt an, wie viel eine festgelegte Menge eines Treibhausgases zum Treibhauseffekt beiträgt, wobei als Vergleichswert Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>e) dient. Der Wert beschreibt die mittlere Erwärmungswirkung über 100 Jahre. Das CO<sub>2</sub>-Äquivalent für Methan beträgt bei einem Zeithorizont von 100 Jahren 25. Das bedeutet, dass ein Kilogramm Methan 25-mal stärker zum Treibhauseffekt beiträgt als ein Kilogramm CO<sub>2</sub>, für N<sub>2</sub>O beträgt es 298.

Durch die Energiegewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen (ZPS) werden die Betreiber der Zuckerfabrik einerseits unabhängig vom globalen Energiemarkt, andererseits tragen sie zur Einsparung fossiler Brennstoffe und somit zur Reduktion des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bei (Tabelle 75).

Tabelle 75: Abschätzung der Reduktion an CO<sub>2</sub>-Emissionen durch die Nutzung von Biogas als Energieträger

<b>CO<sub>2</sub>-Einsparung pro Kampfgänge</b>		
max. CH <sub>4</sub> -Produktion aus ZPS	6.200.000	m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /a
Mol CH <sub>4</sub>	260.000.000	mol CH <sub>4</sub>
Molgewicht	16	g/mol
Tonnen CH <sub>4</sub>	4.160	t CH <sub>4</sub> /a
CO <sub>2</sub> aus Verbrennung von CH <sub>4</sub>	2,75	t CO <sub>2</sub> /t CH <sub>4</sub>
<b>Einsparung</b>	<b>11.440</b>	<b>t CO<sub>2</sub>/a</b>

Ein Problem, das allerdings bei der Energiegewinnung aus Biogas generell oft übersehen wird, ist die CH<sub>4</sub>-Ausgasung von abgelagertem Ablaufschlamm in

z.B. nicht abgedeckten Nachfermentern. Auch in den Erdkassetten ist bei der gemeinsamen Behandlung von Zuckerfabrikabwasser und Ablaufschlamm mit CH<sub>4</sub>-Entweichungen direkt in die Atmosphäre zu rechnen. In Tabelle 76 ist das geschätzte Rest-Methanbildungspotential angeführt. Die Emission an CO<sub>2</sub>-Äquivalenten aus den Erdkassetten durch den zusätzlichen oTS-Abbau im Ablaufschlamm betragen immerhin ca. 40 % von dem, was durch die Substitution von Erdgas durch Biogas erreicht werden könnte. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass das Treibhausgaspotential von CH<sub>4</sub> aufgrund seiner langen Persistenz in der Atmosphäre 25 mal höher ist, als jenes von CO<sub>2</sub>. In diesem Sinn sollten auf jeden Fall CH<sub>4</sub>-Verluste aus den Methanreaktoren sowie aus dem Gasspeicher vermieden werden. Bereits ein CH<sub>4</sub>-Verlust von 3 % der gesamten Methanproduktion während einer Kampagne verursacht eine Emission an ca. 3.900 t CO<sub>2</sub>-Äquivalenten. Das entspricht 30 % der erzielbaren CO<sub>2</sub>-Einsparung.

Tabelle 76: Abschätzung der Emission an CO<sub>2</sub>-Äquivalenten durch die zusätzliche CH<sub>4</sub>-Produktion aus der Umsetzung vom Gärrückstand in den Erdkassetten

<b>CO<sub>2</sub> Emission pro Kampagne</b>		
Schlamm aus Biogasanlage	4.000	t oTS/Kampagne
davon abbaubar 20%	800	t oTS/Kampagne
CH <sub>4</sub> aus Abbau	336.000	m <sup>3</sup> /Kampagne
Mol CH <sub>4</sub>	15.000.000	mol CH <sub>4</sub>
Molgewicht CH <sub>4</sub>	16	g/mol
Tonne CH <sub>4</sub>	240	t CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> -Äquivalente von CH <sub>4</sub>	21	t CO <sub>2</sub> /t CH <sub>4</sub>
<b>CO<sub>2</sub> Emission</b>	<b>5.040</b>	<b>t CO<sub>2</sub>/Kampagne</b>

Aus den Ergebnissen der Labor- und Pilotversuche wird ersichtlich, dass die Nutzung von Biogas aus ZPS sehr wohl einen energetischen Vorteil bringt. Aus Sicht des Klimaschutzes ist diese Aussage nur eingeschränkt gültig, so lange die CH<sub>4</sub>-Emissionen aus der Gesamtanlage nicht weitgehend erfasst werden.

Das Bildungspotential von Lachgas wurde hier nicht untersucht. Nach Untersuchungen von Parravicini *et.al* (2007), bei denen ausgefaulteter, kommunaler Faulschlamm belüftet wurde, um Stickstoff zu entfernen, entsteht N<sub>2</sub>O als Zwischenprodukt bei der Denitrifikation. Es kommt aber auch dann zur Bildung von Lachgas, wenn durch ungünstige Prozessbedingungen die N<sub>2</sub>O-

Reduktion langsamer erfolgt als dessen Produktion. Dies ist dann der Fall, wenn:

- die  $O_2$ -Konzentration in einer biologischen Abwasserreinigungsanlage  $< 0,5 \text{ mgO}_2/\text{L}$  liegt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Nitrifikation und Denitrifikation hauptsächlich über Nitrit.
- die Abwesenheit von leicht abbaubarem Substrat im Faulschlamm dazu führt, dass die Denitrifikation auf Kosten von intrazellulären Substratspeichern erfolgt.

Vor allem im Abwasserteich der Zuckerfabrik sind während der Wintermonate im Oxidationsgraben ungewollt anaerobe Bedingungen durch Überlastung der Anlage zu erwarten, welche dann zu Lachgasemissionen führen können. Um das zu verhindern, ist ein Ausbau und eine Prozessoptimierung der Abwasserreinigungsanlage unbedingt erforderlich.

Einen positiven Aspekt der Biogasproduktion stellt die Nutzung des Ablaufschlammes als Dünger dar. Dadurch werden entnommene Nährstoffe dem Boden wieder rückgeführt und der Stoffkreislauf wird geschlossen. So steht auch Phosphor, der eine wertvolle und begrenzte Ressource darstellt, wieder den Pflanzen zur Verfügung. Begrenzender Faktor hierbei sind die Transportentfernungen. Generell kann gesagt werden, dass die Ausbringung des Schlammes innerhalb eines Radius bis max. 20 km um die Anlage erfolgen sollte, anderen Falls erscheint eine Rückführung sowohl ökologisch als auch ökonomisch nicht mehr sinnvoll.

Ob der Schlamm gemeinsam mit dem Erdschlamm oder separat nach der Entwässerung auf landwirtschaftliche Flächen aufgebracht werden soll, kann erst nach genauer Betrachtung aller wesentlichen ortsspezifischen, ökologischen und ökonomischen Aspekte entschieden werden. Werden Konditionierungsmittel eingesetzt, so ist darauf zu achten, dass die Qualität des Schlammes als Dünger nicht beeinträchtigt wird (z.B. durch Schwermetalle). Bei zu hohen Dosierungen von PAX18 kann es zu Salz- bzw. Schwermetallanreicherungen im Boden kommen.

## **11. Entsorgung des Restmaterials nach anaerobem Abbau von ZR und P&SB**

Anschließend an die Versuche mit den ZPS erfolgten Untersuchungen zum anaeroben Abbau von ZR und Nebenprodukten aus der Kartoffelverarbeitung (P&SB) in der Pilotanlage. Für beide Substrate ist neben dem Methanbildungspotential die Fragestellung der Quantität und Qualität des Restmaterials (Ablaufschlamm) von entscheidender Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage.

Bei der Verwertung von ZR steht die Fragestellung des maximalen Methanbildungspotentials im Vordergrund. Zukünftig sollte das erzeugte Biogas gewinnbringend ins öffentliche Netz eingespeist werden können. Als potentieller Standort für eine reine Biogasanlage ohne Zuckerproduktion wurde eine stillgelegte Zuckerfabrik, ohne Stapelteiche, weit ab von der nächstgelegenen Kläranlage ausgewählt. Daher musste geklärt werden, ob die flüssige Phase nach der Trennung (Zentrifuge) direkt in den Vorfluter eingeleitet werden kann. Dafür sind die Ablaufkonzentrationen der gelösten Stoffe entscheidend.

Für die anfallenden Nebenprodukte aus der Kartoffel- und Stärkefabrik wurde wiederum die Biogasanlage als vorteilbringende Entsorgungsschiene gesehen. Zwar sind die Landwirte in der unmittelbaren Umgebung verpflichtet Nebenprodukte zurückzunehmen, sie können als Viehfutter verwendet werden, doch geht die Viehhaltung in der Region kontinuierlich zurück. Der Absatz von Pülpe und Schälbrei ist deswegen stark abhängig von der Situation am Futtermittelmarkt. Soll der Ablaufschlamm als Dünger verwertet werden, sind die Entwässerungseigenschaften wesentlich. Die flüssige Phase könnte in die betriebseigene Kläranlage eingeleitet werden. Da dort bei der biologischen Reinigung ohnedies Stickstoff dosiert werden muss, wäre eine Mitbehandlung im entsprechenden Verhältnis aufgrund der hohen Ammoniumkonzentrationen des Ablaufschlammes (i.M. 310 mg NH<sub>4</sub>-N/L) vorteilhaft.

Um den oben genannten Fragestellungen nachzugehen, wurden die Ablaufschlämme mit verschiedenen Konditionierungsmitteln versetzt und mit Zentrifugentests die Entwässerbarkeit untersucht. Zur Überprüfung der aeroben Abbaubarkeit wurden Durchlaufversuche in belüfteten Reaktoren durchgeführt. Die Schlammproben wurden aus der Pilotanlage unter stationären Bedingungen, bei Volllastbetrieb entnommen.

## 11.1 Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebauten Zuckerrüben

Ziel in den folgenden Versuchen war es zu untersuchen, wie sich der Schlamm der abgebauten ZR in feste und flüssige Phasen trennen lässt. Der erste Zentrifugentest mit unbehandelten Proben zeigt, dass kommunale Faulschlämme und auch anaerob abgebaute ZPS sich besser eindicken bzw. entwässern lassen, als der Schlamm der anaerob abgebauten ZR (Abbildung 101). Eine signifikante Entwässerungsleistung ist erst ab  $\log_z > 2,7$  zu erkennen. Der erzielbare TS-Gehalt beträgt bei  $\log_z 3,35$  nur 107 g TS/L, bei ZPS dagegen 158 g TS/L. Der Überstand in den Zentrifugenröhrchen war trüb und reich an Schwebstoffen. Eine Einleitung in Gewässer wäre schon alleine aufgrund des hohen Schwebstoffanteils nicht zu empfehlen.

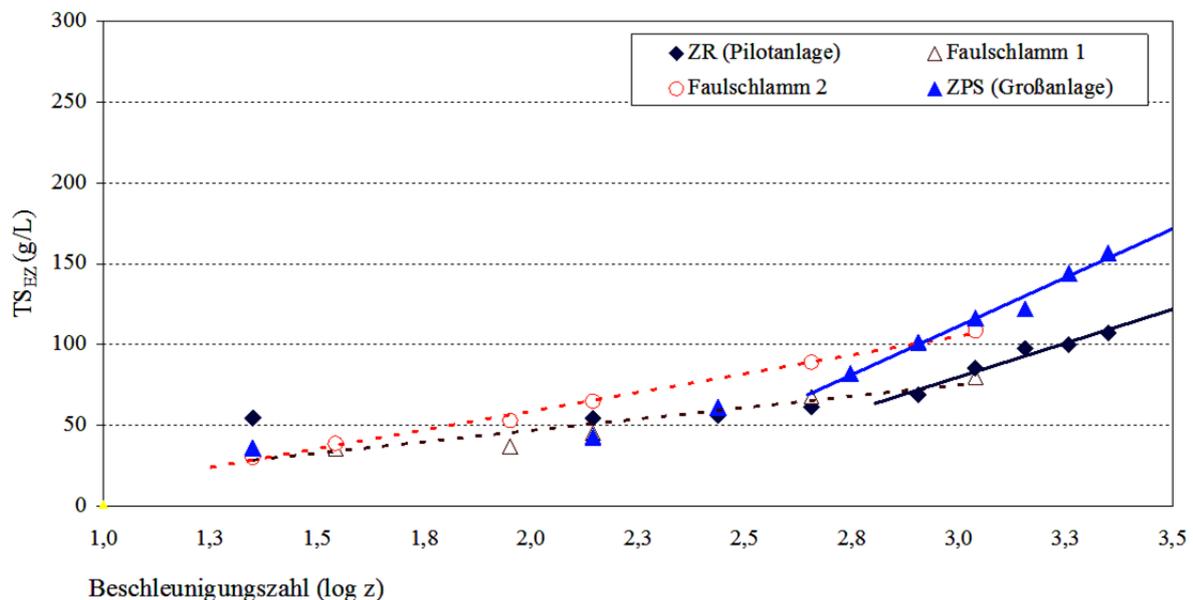


Abbildung 101: Entwässerungsverhalten des Restmaterials von anaerob abgebauten ZR im Vergleich zum Restmaterial von anaerob abgebauten ZPS und kommunalen Faulschlammern

Um die Entwässerbarkeit zu verbessern, wurden Tests mit kationischen und anionischen Polyelektrolyten bei einer Dosierung von  $\sim 10$  kg Wirkstoff/t TS durchgeführt. Diese zeigten aber keine Verbesserungen hinsichtlich der Entwässerungsergebnisse.

Trotz der guten Ergebnisse mit den Konditionierungsmitteln  $\text{FeCl}_3$  und PAX18 (Abbildung 102) sind auch hier die anorganischen Ausfällungen im Schlamm zu berücksichtigen. Der TS-Gehalt erhöhte sich mit  $\text{FeCl}_3$  um ca. 19 % (= 33 g TS/L). Zieht man diese zusätzliche TS am Ende der Zentrifugentests ( $\log_z 3,35$ ) von den 170 g TS/L ab, wird ersichtlich, dass durch die erzielte Verbesserung der Entwässerungseigenschaften der TS-Gehalt im unkonditionierten Zentrat tatsächlich von  $\sim 115$  g TS/L auf 137 g TS/L zunahm. Mit der großtechnischen

Zentrifuge wäre durch die Konditionierung ein TS-Gehalt von ca. 225 g TS/L erzielbar. Der Überstand in den Röhrchen war ungetrübt.

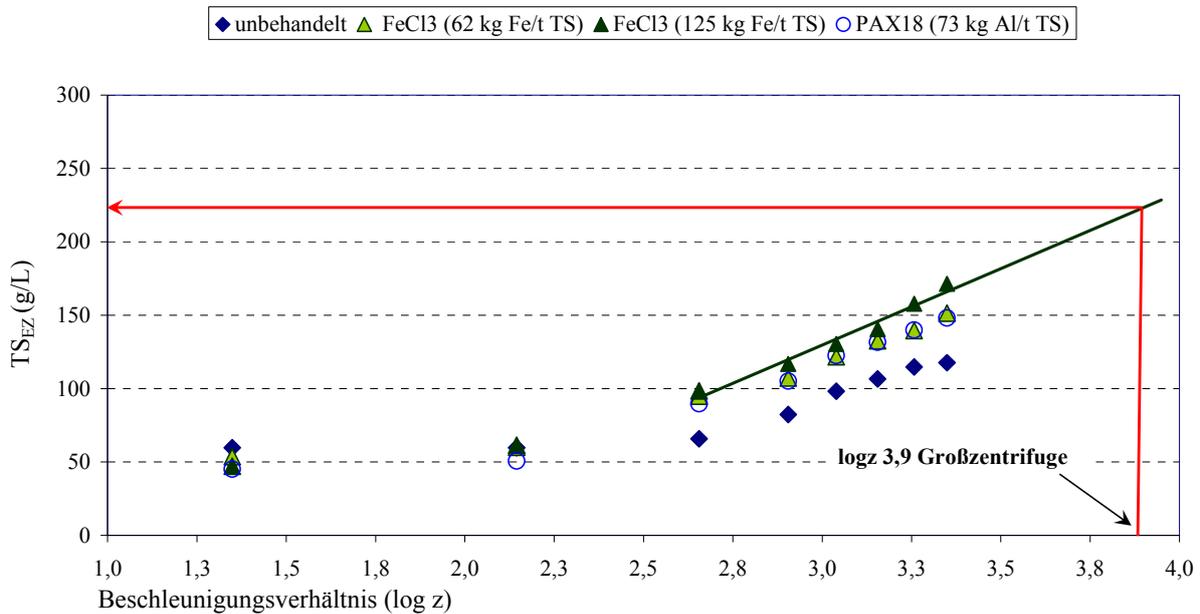


Abbildung 102: Einfluss von  $\text{FeCl}_3$  und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Zentrats von anaerob abgebauten ZR

Die Tests mit Kalk ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) als Konditionierungsmittel erreichten, umgelegt auf die Großzentrifuge einen maximalen TS-Gehalt von 260g TS/L, also um 16 % mehr als mit Eisen oder PAX18. Die Kombination mit  $\text{FeCl}_3$  brachte keinen höheren TS-Gehalt (Abbildung 103).

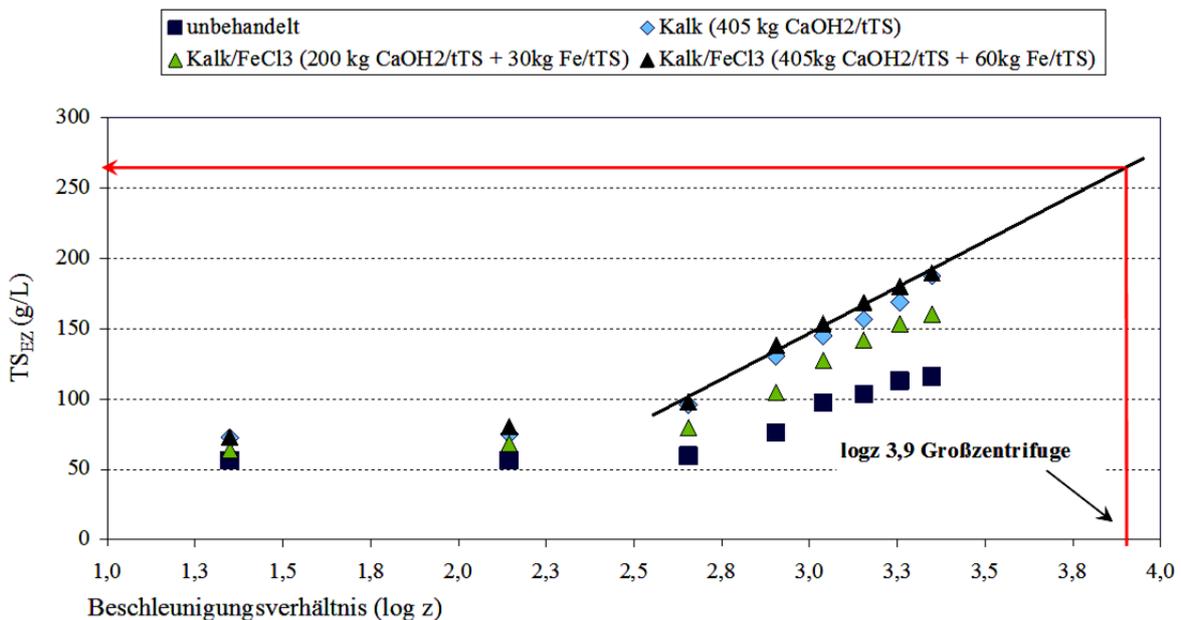


Abbildung 103: Einfluss von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{FeCl}_3$  auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebauten ZR

Auf kommunalen Kläranlagen werden für die Konditionierung von Faulschlamm mit einer Kammerfilterpresse 200 bis 400 kg  $\text{Ca(OH)}_2$  in Kombination mit 30 bis 60 kg  $\text{FeCl}_3$  (entspricht 10 bis 20 kg  $\text{Fe}^{3+}$ ) pro Tonne TS verwendet (Frey & Schrammel, 200). Somit liegt die Dosierung von Kalk zur Konditionierung des Zentrats von anaerob abgebauten ZR durchaus in einem für die Praxis üblichen Bereich. Die  $\text{FeCl}_3$ -Dosierung wurde auf Basis der Ergebnisse mit ZPS höher als im Klärschlamm gewählt. Mit einer großtechnischen Zentrifuge wäre durch die Konditionierung mit Kalk bzw. Kalk/Eisen bei den angewandten Dosierungen ein TS-Gehalt von 260 g TS/L erzielbar.

Werden die anorganischen Fällprodukte durch Zugabe von Kalk miteinbezogen, so ergibt sich bei der Dosierung von 405 kg  $\text{Ca(OH)}_2$  /t TS ein TS-Gehalt im Restmaterial von ~115 g TS/L. Somit verbesserten sich die Entwässerungseigenschaften des Anaerobschlammes durch die Kalkdosierung nur geringfügig.

In Tabelle 77 sind die TS-Gehalte der entwässerten Proben mit unterschiedlichen Konditionierungsmitteln zusammengefasst. Die Kombination mit Kalk und Eisen zeigt die besten Ergebnisse. Hinsichtlich der optischen Beurteilung des Überstandes (flüssige Phase) waren die Proben mit der Konditionierung mit  $\text{FeCl}_3$  und PAX18 ungetrübt, was mit den anderen Mitteln nicht erzielt werden konnte. Bei Aufbringung auf landwirtschaftliche Flächen kann durch den Kalk die Bodenstruktur verbessert werden. Allerdings steigt damit auch der pH-Wert und Stickstoffverluste durch Ausgasung von Ammoniak sind wahrscheinlich.

Tabelle 77: Erzielbare TS-Konzentrationen im Ablaufschlamm der anaerob abgebauten ZR mit den Konditionierungsmitteln  $\text{FeCl}_3$ , PAX18 und  $\text{Ca(OH)}_2$  nach den Zentrifugentests

	<i>Wirkstoff</i>			<i>TS</i> (g/L)	<i>TS bei log<sub>z</sub> 3,4</i> (g/L)
	kg $\text{Fe}^{3+}$ /tTS	kg $\text{Al}^{3+}$ /tTS	kg $\text{Ca(OH)}_2$ /t TS		
<i>Faulschlamm1</i>					109
<i>Faulschlamm2</i>					87
<i>unbehandelt</i>				61,7	113
<i>mit FeCl<sub>3</sub></i>	62				151
	125				171
<i>PAX18</i>		73			148
<i>Kalk Ca(OH)<sub>2</sub></i>			405		188
<i>Ca(OH)<sub>2</sub>+FeCl<sub>3</sub></i>	30		200		160
	60		405		190

### 11.1.1 Zentrategie des entwässerten Ablaufschlammes der anaerob abgebauten Zuckerrüben hinsichtlich der Entsorgung

Wird gereinigtes Abwasser in den Vorfluter geleitet, so sind Emissionsgrenzwerte einzuhalten. Da es im gegebenen Fall ein Bestreben ist, das Zentrat des Ablaufschlammes der anaerob abgebauten ZR direkt einzuleiten, wurden nach den jeweiligen Zentrifugentests die CSB-Konzentrationen im verbleibenden Zentrat (flüssige Phase) analysiert, um zu überprüfen, ob diese den gesetzlichen Grenzwerten des gegebenen Landes entsprechen.

Wie aus Tabelle 78 ersichtlich ist, konnten die besten Ergebnisse mit  $\text{FeCl}_3$  bzw. PAX18 erreicht werden, wo 52-83 % des CSB aus dem Zentrat entfernt wurden. Die Konzentrationen des gelösten CSB lagen dennoch mit 730 mg/L beim Zehnfachen des Wertes der für eine Direkteinleitung zulässig wäre.

Tabelle 78: CSB-Konzentration im Zentrat der abgebauten ZR nach Einsatz der Konditionierungsmittel  $\text{FeCl}_3$ , PAX und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{FeCl}_3$

	<i>Wirkstoff</i>			<i>CSB</i> (mg/L)	<i>CSB<sub>gelöst</sub></i> (mg/L)	<i>CSB-Veränderung</i>	
	kg $\text{Fe}^{3+}$ /tTS	kg $\text{Al}^{3+}$ /tTS	kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /t TS			CSB %	CSB <sub>gelöst</sub> %
<i>unbehandelt</i>				5.100	590		
<i>FeCl<sub>3</sub></i>	62			820	730	84	-24
	125			2.330		54	
<i>PAX18</i>		73		1.520	1.350	70	-129
<i>unbehandelt</i>				4.870	670		
<i>Ca(OH)<sub>2</sub></i>			405	14.610		-200	
<i>Ca(OH)<sub>2</sub>+ FeCl<sub>3</sub></i>	30		200	10.300		-111	
	60		405	4.350	3.340	11	

Bei der Konditionierung mit Kalk wurde eine höhere CSB-Konzentration im Zentrat als in der unbehandelten Probe festgestellt. Dies kann durch den partiellen Aufschluss der Schlammmatrix aufgrund der pH-Wert-Erhöhung auf > 11 erklärt werden. Der Einsatz von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Konditionierungsmittel würde eine Verdreifachung der CSB-Konzentration hervorrufen und somit zu einer viel höheren CSB-Fracht im zu behandelten Zentrat führen.

Wird Kalk zur Konditionierung eingesetzt, ist nicht nur mit einer weitgehenden Entfernung von Phosphat sondern auch mit einem  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Verlust durch Verschiebung des pH-Wertes im Boden in den alkalischen Bereich (Entweichung von  $\text{NH}_3$ ) zu rechnen.

## 11.2 Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebautem P&SB

Der Ablaufschlamm des anaerob abgebautem P&SB soll in der unmittelbaren Umgebung landwirtschaftlich verwertet werden. Dafür sind die Entwässerungseigenschaften maßgeblich. Je höher der TS-Gehalt im Schlamm, desto mehr Lagervolumen kann eingespart werden und desto geringer werden die Transportkosten.

Im Zentrifugentest mit unbehandeltem Ablaufschlamm bei  $\log_z 3,35$  wurden nur 85 g TS/L erreicht und war somit deutlich geringer als bei den ZPS und ZR. Eine deutliche Entwässerung setzte erst ab  $\log_z > 2,7$  ein (Abbildung 104). Auffallend war hier jedoch die Entstehung zweier unterschiedlicher Schlammschichten im eingedickten Schlamm. Am Boden der Zentrifugenröhrchen setzte sich eine hellere Schicht aus schwer abbaubaren Kartoffelschalenresten ab und darüber lagerte sich, ab einer Beschleunigungszahl  $\log_z > 3$ , der fein disperse schwarze Anaerobschlamm ab. Die Mikroskopbilder in Abbildung 105 zeigen die unterschiedliche Zusammensetzung der zwei gebildeten Schlammschichten. Um welche Mikroorganismen es sich hier im speziellen Fall handelt, wurde nicht untersucht.

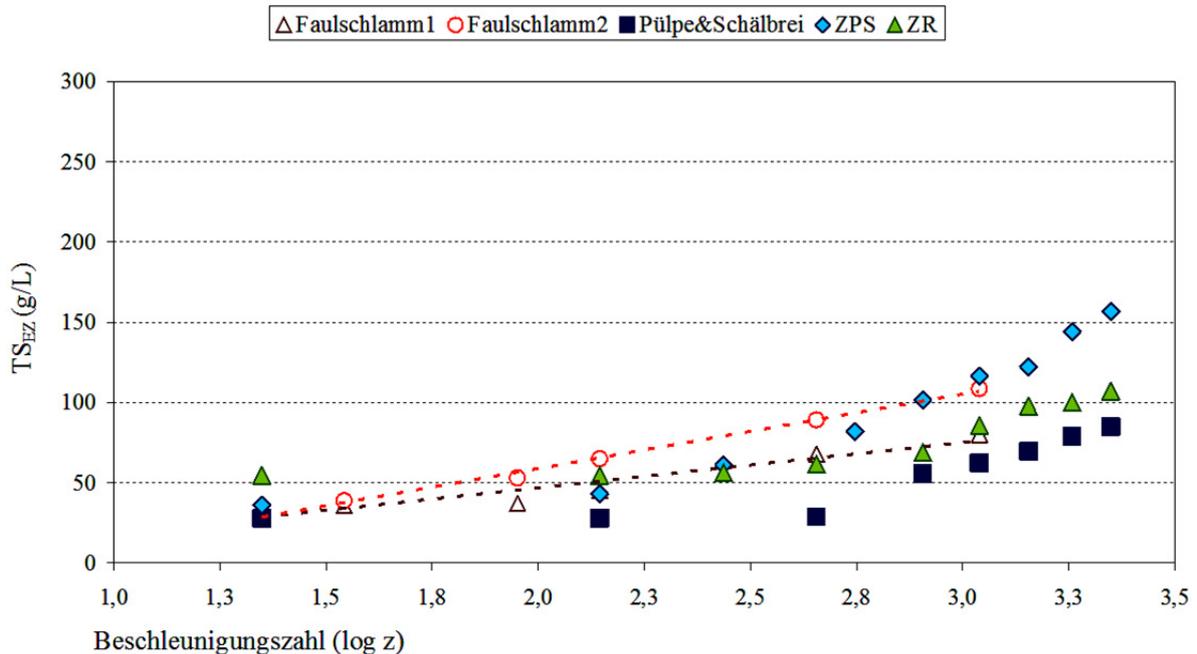
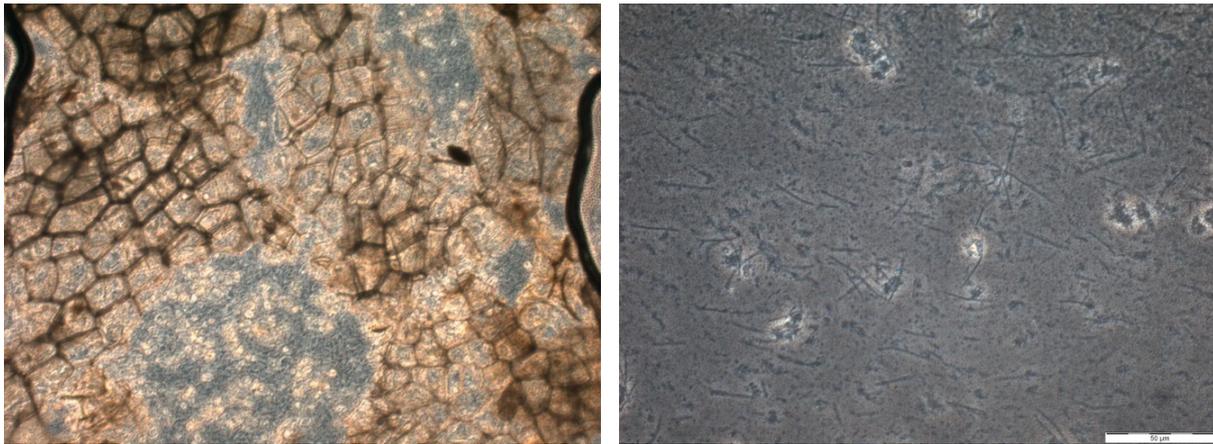


Abbildung 104: Entwässerungsverhalten des Zentrats von anaerob abgebautem P&SB aus der Pilotanlage im Vergleich zu Faulschlämmen von kommunalen Kläranlagen in Abhängigkeit von der Beschleunigungszahl



a)

b)

Abbildung 105: Mikroskopbilder der unteren (a, Kartoffelschalenreste) sowie der oberen (b, anaerobe Mikroorganismen) Schlammschicht im zentrifugierten Ablaufschlamm des anaerob abgebauten P&SB

Auch bei diesem Schlamm wurden die Konditionierungsmittel  $\text{FeCl}_3$  und PAX18 eingesetzt, um zu sehen, ob sich das Entwässerungsverhalten des Schlammes verbessert.

Abbildung 106 veranschaulicht die Ergebnisse, wo bei  $\log_z$  3,35 118 g TS/L erreicht werden konnten. Durch Verlängerung der Interpolationskurve bis  $\log_z$  3,9 können die erreichbaren Werte mit der Großzentrifuge abgeschätzt werden, welche im gegebenen Fall 155 g TS/L betragen.

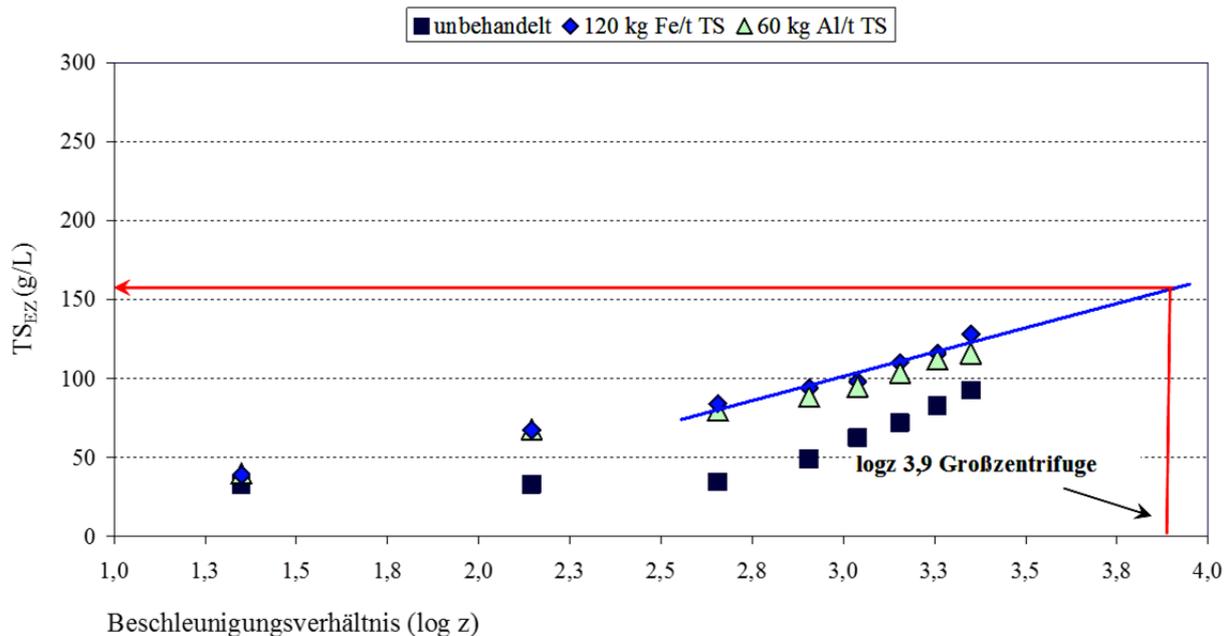


Abbildung 106: Einfluss von  $\text{FeCl}_3$  und PAX18 auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebautem P&SB

Durch die stark vernetzende Wirkung zeigte PAX18 mit der Hälfte der eingesetzten Dosis die gleiche Wirkung wie  $\text{FeCl}_3$ . Aufgrund der geringeren Kosten ist aber  $\text{FeCl}_3$  zu bevorzugen. Bei der Auswertung der Entwässerungsergebnisse mit  $\text{FeCl}_3$  bzw. PAX18 ist zu berücksichtigen, dass die TS-Konzentration im Schlamm durch die zusätzlich gebildeten anorganischen Feststoffe (Fällungs- bzw. Flockungsprodukte) erhöht wird. Bei der Dosierung von 120 kg Fe/t TS steigt der TS-Gehalt im eingedickten Schlamm durch die Fällung von  $\text{Fe}^{3+}$  vorwiegend als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  um ca. 20 % an. Dies entspricht einer tatsächlichen Erhöhung des TS-Gehaltes bei  $\log_z$  3,35 von 82 gTS/L im unkonditioniertem eingedickten Schlamm auf 95 gTS/L. Die tatsächliche Verbesserung der Entwässerung wurde von 95 auf 120 gTS/L erzielt. Ähnliche Berechnung können für PAX18 durchgeführt werden.

Zu beachten ist, dass bei diesen hohen Dosierungen es bei landwirtschaftlicher Nutzung zu Salz- und Schwermetallanreicherungen im Boden kommen kann.

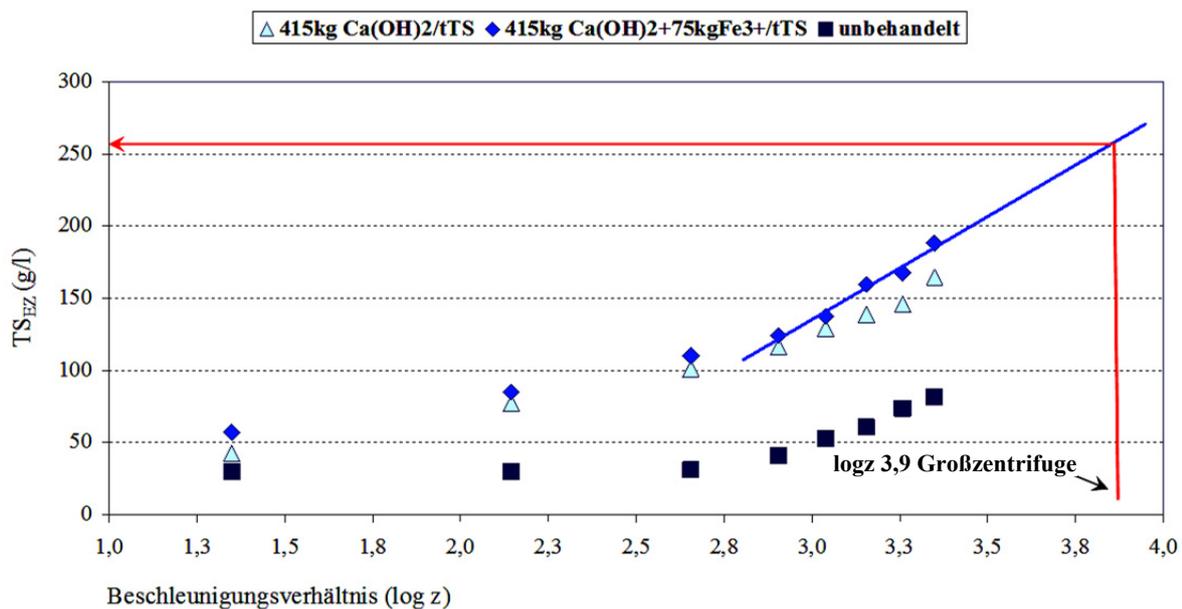


Abbildung 107: Einfluss von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw. von  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{FeCl}_3$  auf die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes von anaerob abgebautem P&SB

In Abbildung 107 sind die Entwässerungsergebnisse der Zentrifugentests mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{FeCl}_3$  dargestellt. Die besten Ergebnisse brachte die Konditionierung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{FeCl}_3$ . Die Entwässerung mit Kalk alleine brachte tendenziell etwas schlechtere Ergebnisse. Durch anorganische Ausfällungen erhöht sich bei  $\log_z$  3,35 der TS-Gehalt im eingedickten, konditionierten Schlamm durch die Zugabe von 415 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  um 36 % und in Kombination mit 75 kg  $\text{Fe}^{3+}$ /t TS um 41 %. Die tatsächliche Verbesserung der

Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes betrug bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 20$  g TS/L und bei  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{FeCl}_3 + 29$ g TS/L.

Carbokalk ( $\text{CaCO}_3$ ) ist ein Nebenprodukt bei der Zuckerherstellung und deshalb relativ günstig. Deshalb wurde im vorliegenden Forschungsprojekt untersucht, inwiefern sich die Entwässerungseigenschaften des Ablaufschlammes bei der Zugabe änderten. Die Zentrifugentests erzielten bei der höchsten Dosierung und  $\log_z 3,35$  einen TS-Gehalt von 200 g/L (Abbildung 108). Auch hier ist der Feststoffanteil des Karbonats zu berücksichtigen, welcher bei der Dosierung von 550 kg  $\text{CaCO}_3$ /t TS im eingedickten Schlamm um 42 % ansteigt. Das entspricht einer Erhöhung von 85 g TS/L im unkonditionierten Schlamm auf 169 g TS/L nach der Konditionierung. Die tatsächliche Verbesserung der Entwässerung betrug daher 30 g TS/L.

Abbildung 108 ist zu entnehmen, dass lediglich durch die Extrapolation bei  $\log_z 3,9$  in der Großzentrifuge 255 g TS/L erreicht werden können. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Entwässerungsergebnissen mit Kalk und Eisenchlorid (415 kg  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 75$  kg  $\text{Fe}^{3+}$ /tTS) als Konditionierungsmittel, bei denen ebenfalls 250 g TS/L erzielt wurden.

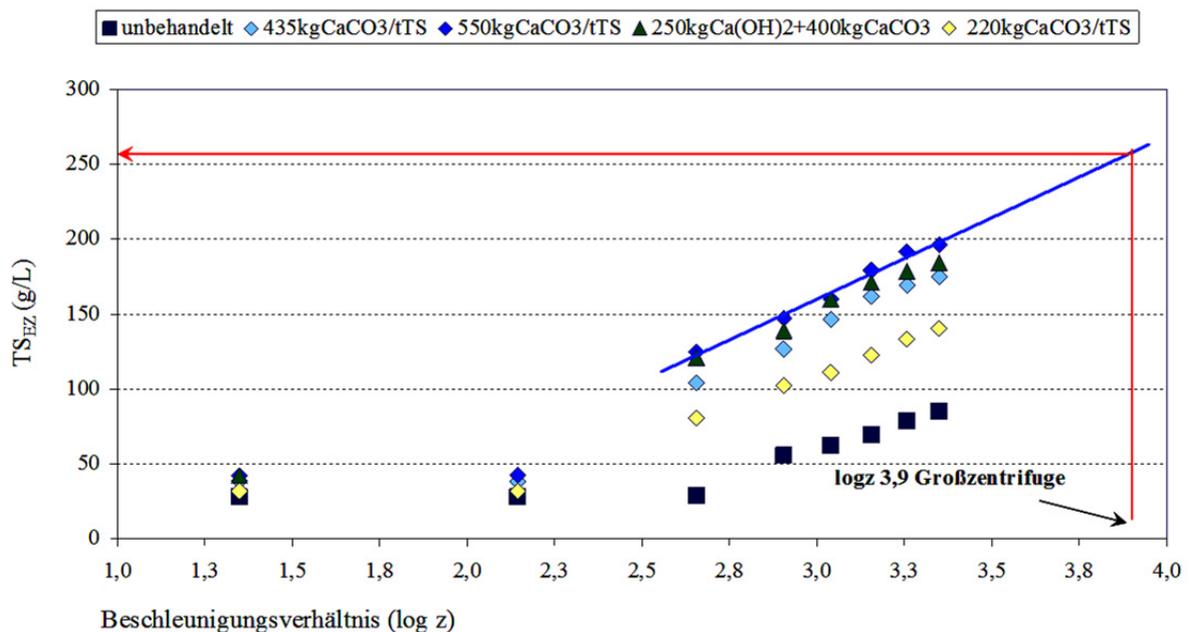


Abbildung 108: Einfluss von  $\text{CaCO}_3$  auf die Entwässerungseigenschaften des Zentrats von anaerob abgebautem P&SB

Carbokalk allein scheint als Strukturmaterial für den Schlamm einen positiven Einfluss auf die Entwässerungseigenschaften zu haben. In Kombination mit Kalk konnte keine wesentliche Verbesserung festgestellt werden.

In Tabelle 79 sind die erzielten TS-Konzentrationen des entwässerten Schlammes mit unterschiedlichen Konditionierungsmitteln zusammengefasst.

Tabelle 79: Erzielbare TS-Konzentrationen im Ablaufschlamm des anaerob abgebauten P&SB mit den Konditionierungsmitteln FeCl<sub>3</sub>, PAX18, Ca(OH)<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> nach den Zentrifugentests

	TS (g/L)	Wirkstoff (kgWirkstoff/tTS)				TS bei log <sub>z</sub> 3,4 (g/L)
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Al	
unbehandelt	39					85
CaCO <sub>3</sub>			550			196
			435			175
			220			141
Ca(OH) <sub>2</sub> +CaCO <sub>3</sub>		250	400			184
unbehandelt	40,8					82
Ca(OH) <sub>2</sub>		415				165
Ca(OH) <sub>2</sub> +FeCl <sub>3</sub>		415		77		188
FeCl <sub>3</sub>				120		128
PAX18					60	116

### 11.2.1 Zentrategieigenschaften des entwässerten Ablaufschlammes des anaerob abgebauten P&SB hinsichtlich der Entsorgung

Für die flüssige Phase (Zentrat nach Entwässerung) vom Ablaufschlamm des P&SB ist es vorgesehen, diese auf der betriebseigenen Kläranlage mitzubehandeln. Dabei ist es von Interesse, mit welchen zusätzlichen CSB-Frachten zu rechnen ist. Wie bei den Versuchen mit den ZR wurde auch hier nach jedem Zentrifugentest die Konzentration des CSB im Zentrat analysiert.

Die Konzentrationen mit den verschiedenen Konditionierungsmitteln sind Tabelle 80 zusammengefasst. Bei der Konditionierung mit Kalk wurde auch in diesem Fall eine höhere CSB-Konzentration als im Zentrat der unbehandelten Probe gemessen. Dies kann durch den partiellen Aufschluss der Schlammmatrix aufgrund der pH-Wert-Erhöhung auf > 11 im Ablaufschlamm bei Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> erklärt werden. Die Teilrücklösung der organischen Feststoffe wird zusätzlich durch die erhöhte Konzentration an gelöstem CSB bestätigt. Der Einsatz von Kalk als Konditionierungsmittel würde Vorteile hinsichtlich der

verbesserten Entwässerbarkeit des Ablaufschlammes bringen, im Zentrat ist allerdings mit einer um 30 bis 40 % höheren CSB-Konzentration und dadurch mit einer höheren CSB-Fracht für die aerobe Nachreinigung zu rechnen. Mit Kalk und Eisen als Konditionierungsmittel würden 0,22 t CSB/d aus dem Dekanter zur Kläranlage gelangen, mit Polyelektrolyten wären es 0,45 t CSB/d.

Die besten Entfernungsraten wurden wie schon bei den Versuchen mit den ZR mit FeCl<sub>3</sub> und PAX18 erzielt. Es konnten 90 bzw. 95. % des CSB<sub>gelöst</sub> entfernt werden.

Tabelle 80: CSB-Entfernung aus dem Zentrat des anaerob abgebauten P&SB nach Konditionierung mit FeCl<sub>3</sub> bzw. PAX 18, CaCO<sub>3</sub> und Ca(OH)<sub>2</sub>

Schlamm	TS (g/L)	Wirkstoff (kgWirkstoff/tTS)				CSB (mg/L)	CSB <sub>gelöst</sub> (mg/L)	CSB- Veränderung	
		Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup>	Al			CSB <sub>ges</sub>	CSB <sub>gelöst</sub>
unbehandelt	37,1					10.810	985		
CaCO <sub>3</sub>			550			10.000	1.110	7%	-13%
			435			10.470	1.335	3%	-36%
			220			10.335		4%	
Ca(OH) <sub>2</sub> + CaCO <sub>3</sub>		250	400			12.935	2.045	-20%	-108%
unbehandelt	40,8					11.660	1.460		
Ca(OH) <sub>2</sub>		415				14.580	3.980	-25%	-173%
Ca(OH) <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>		415		77		1.470	1.230	87%	16%
FeCl <sub>3</sub>				120		1.110	780	90%	47%
PAX18					60	630	500	95%	66%

### 11.3 Ergebnisse der aeroben Nachbehandlung

Das Zentrat der entwässerten Schlämme wies einen CSB von 5.100 mg CSB/L in P&SB und bis zu 14.600 mg CSB/L in ZR auf. Um zu prüfen wie weit der CSB abbaubar ist und ob die Nitrifikation durch Hemmwirkungen beeinträchtigt wird, sollte in einer nachgeschalteten aeroben Reinigungsstufe getestet werden. Die Versuche wurden in einem belüfteten Durchlaufreaktor mit den beiden unbehandelten (ohne Konditionierungsmittel) Zentraten durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Kap. 6.5.3 beschrieben.

### 11.3.1 Ergebnisse der aeroben Nachbehandlung der anaerob abgebauten ZR im Durchlaufversuch

#### 11.3.1.1 CSB-Abbau

Zu Beginn wurde Ablaufschlamm mit Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage im Verhältnis 1:1 verdünnt und für 28 Tage bei Raumtemperatur in einem Plexiglasgefäß im Batchversuch belüftet. Die Nitrifikation setzte nach 4 Versuchstagen ein und verlief vollständig. Der CSB konnte zwar um 69 % reduziert werden, jedoch betrug die Restkonzentration (inklusive Verdünnung) nach 28 d noch immer 2.400 mg CSB/L.

Um zu simulieren, ob sich das Zentrat der anaerob abgebauten ZR in einer aeroben Belebung abbauen lässt, wurde dieses mit dem bereits adaptierten Schlamm aus dem Batchversuch gemischt und bei 31°C Prozesstemperatur im Durchlaufreaktor betrieben (siehe Kap. 6.5.3).

Obwohl sich nach ca. 4 Versuchswochen stationäre Prozessbedingungen einstellten, konnte die Konzentrationen des CSB auch unter diesen Bedingungen nur geringfügig reduziert werden (i.M. 20 %). Sie betragen i.M. noch immer 4.350 mg CSB/L. Deswegen wurde ab dem 38. Versuchstag der Ablauf ozoniert, mit Zentrat als Zulauf 1:1 gemischt und in den Durchlaufreaktor zurückgepumpt.

Durch die Ozonierung sollten schwer abbaubare organische Verbindungen geknackt und im Durchlaufreaktor leichter abgebaut werden können. Der Ozoneinsatz betrug zwischen 200 und 480 mg O<sub>3</sub>/L.

Wie Abbildung 109 zu entnehmen ist, schwankten die CSB-Zulaufkonzentrationen im Zentrat der Nachfermentation bis zum 28. Versuchstag zwischen 5.000 und 8.000 mg CSB/L und dementsprechend auch die Ablaufkonzentrationen zwischen 3.000 und 6.000 mg CSB/L. Diese sind auf die unterschiedlichen Prozessbedingungen in der Pilotanlage zurückzuführen.

Der CSB-Abbau betrug vor der Ozonierung i.M. 24 %. Dieser wurde über die CSB-Fracht (OVC) in einer CSB-Bilanz überprüft. Trotz des Schlammalters von 5 d im Durchlaufbetrieb bei 31°C Betriebstemperatur konnten offensichtlich schwer abbaubare Substrate von den Mikroorganismen nicht abgebaut werden. Dies wird auch durch den Verlauf der Konzentration des CSB<sub>gelöst</sub> bestätigt, wo die Zulaufkonzentrationen i.M. bei 590 mg/L und die Ablaufkonzentrationen bei i.M. 540 mg/L lagen (Abbildung 110).

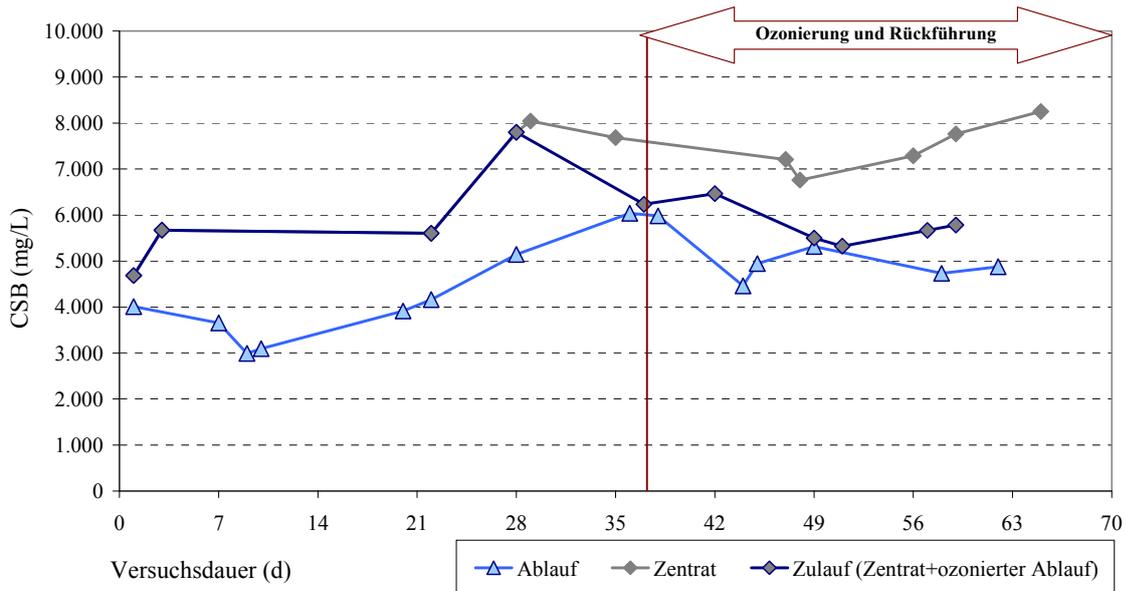


Abbildung 109: Verlauf der Konzentration an CSB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors zur aeroben Behandlung des Zentrats der anaerob abgebauten ZR, mit und ohne Ozonierung

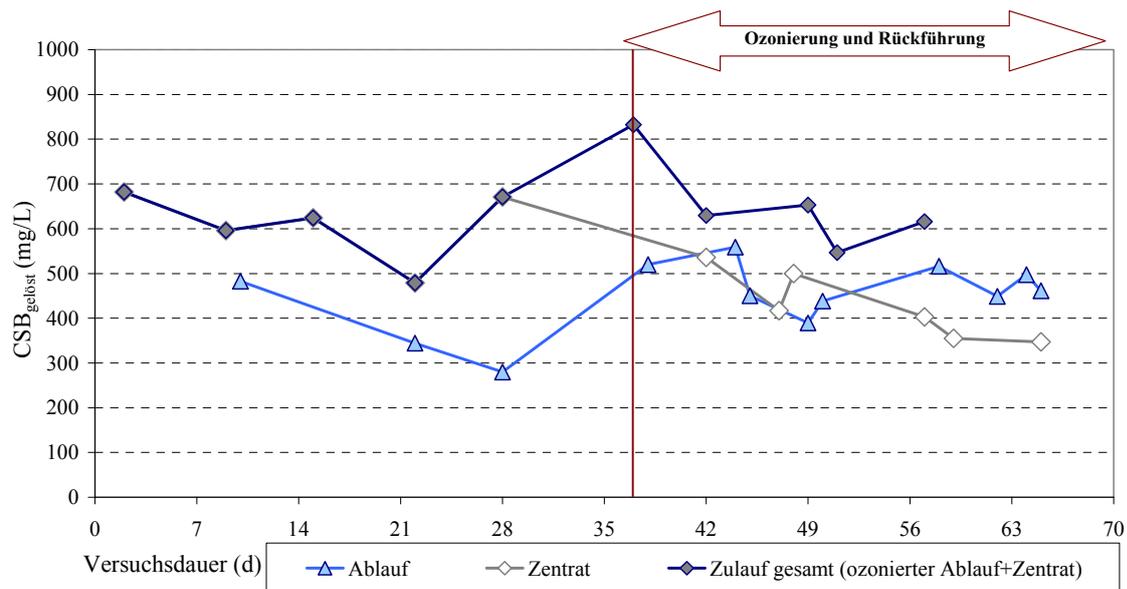


Abbildung 110: Verlauf der Konzentration an gelöstem CSB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors zur aeroben Behandlung des Zentrats der anaerob abgebauten ZR, mit und ohne Ozonierung

Mit der Ozonierung und Rückführung des Ablaufs (Rücklaufverhältnis 100 %) konnte der CSB-Abbau um i.M. 32 % erhöht werden.

Tabelle 81: CSB-Bilanz über die aeroben Durchlaufversuche in ausgewählten Zeiträumen unter stationären Prozessbedingungen.

	<i>Zeitraum</i>	<i>CSB<sub>zu</sub></i> g/d	<i>CSB<sub>ab</sub></i> g/d	$\Delta$ <i>CSB</i> mg/d	<i>OVC</i> mgO <sub>2</sub> /d	<i>CSB-Entf.</i> %	<i>Bilanzgüte</i> %
<i>ohne Ozon</i>	34.-38. d	8,7	6,6	2,1	1,6	<b>24</b>	94
<i>mit Ozon</i>	49.-62. d	9,0	6,1	2,9	2,5	<b>32</b>	95

\*Bilanzgüte:  $(CSB_{Ablauf} + OVC) / CSB_{Zulauf} \times 100$

Ab dem 48. Versuchstag nahmen die Konzentrationen an gelöstem CSB im Zentrat kontinuierlich ab. Wird berücksichtigt, dass ab dem 42. Versuchstag kein frischer Ablaufschlamm mehr angeliefert wurde, da die Pilotanlage bereits stillgelegt war, so ist anzunehmen, dass es im gelagerten Zentrat zu Flockungs- bzw. Fällungsreaktionen kam.

Der Belebtschlamm aus dem Durchlaufreaktor wies wenig Flockenstruktur auf. Wird das Zentrat nicht mit kommunalem Abwasser gemischt (Indirekteinleitung), muss in der Nachklärung mit Absetz- und Eindickproblemen des Schlammes gerechnet werden.

Es ist vor Ort zu überprüfen, welche Ablaufkonzentrationen der gelösten Stoffe regional und immissionsseitig zulässig sind.

#### Schaumproblematik während der Versuche

Es ist allgemein bekannt, dass Saccharide durch ihre Eigenschaften die Oberflächenspannung herabsetzen und die Schaumbildung begünstigen. Saccharide sind langkettige, polare Moleküle, die einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil besitzen. Wird Luft eingetragen, so lagern sich diese um den hydrophoben Teil zwischen den Monomeren an und es kommt zur Schaumbildung. Durch die Ozonierung werden die chemischen Bindungen zwischen den Monomeren geknackt und die Polysaccharide zerfallen zu Monosacchariden.

Durch den höheren Gehalt an Sacchariden (Zucker, nichtionischen Tenside) in den ZR im Vergleich zu den ZPS, kam es bei der aeroben Behandlung des Zentrats durch den Lufteintrag zu einer erheblichen Schaumproduktion. Diese konnte durch die Ozonierung so weit verringert werden, dass sich der Durchlaufreaktor ohne Probleme betreiben ließ.

Stichprobenartige Messungen ergaben, dass die Oberflächenspannung im Zentrat, mit der Ozonierung von 63 auf 65 mN/m zunahm. Die geringe Veränderung brachte schon eine Reduktion der Schaumbildung, obwohl diese noch immer viel niedriger liegt, als z.B. im Wiener Trinkwasser mit 72,7 mN/m (20°C).

#### 10.3.1.2 Nitrifikation

Wie bereits erwähnt, wurde im Batchversuch innerhalb von vier Tagen eine volle Nitrifikation erreicht. Zu bedenken ist aber, dass durch die Mischung Ablaufschlamm mit Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage die Anfangskonzentrationen bei 70 mg NH<sub>4</sub>-N/L lagen.

Anders verhielt es sich beim Durchlaufversuch. Hier betrug die Konzentrationen im Zulauf vor der Ozonierung bei 390 mg NH<sub>4</sub>-N/L und konnten danach zweitweise auf 98 mg NH<sub>4</sub>-N/L reduziert werden.

Zur Zeit der Durchlaufversuche wurde die Pilotanlage mit einem Nachfermenter ausgestattet. Während der Umbauarbeiten betrug die Verweilzeit des Ablaufschlammes aus den Methanreaktoren im Nachfermenter 5 d und wurde nach Fertigstellung auf 2 d reduziert. Durch die verkürzte Verweilzeit kam es im Schlamm zu weniger Rücklösungen und die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration im Zentrat sank von 385 auf 165 mg NH<sub>4</sub>-N/L. Ab dem 29. Versuchstag stellte sich deshalb ein stabilerer Verlauf der Nitrifikation ohne Akkumulierung von Nitrit ein. (0,6 mg NO<sub>2</sub>-N/L).

Wie aus Abbildung 111 ersichtlich, erfolgte zu Beginn des Versuchs die Umsetzung des Ammoniums nur bis zum Nitrit mit i.M. 125 mg NO<sub>2</sub>-N/L (17 mg NO<sub>3</sub>-N/L). Es ist anzunehmen, dass aufgrund der hohen NH<sub>4</sub>-N-Konzentrationen im Zulauf und dem pH-Wert im Bereich von 8,5 die Nitritoxidierer gehemmt wurden. Als die Verweilzeit im Nachfermenter verringert wurde, sanken die NH<sub>4</sub>-N-Ablaufkonzentration von i.M. 80 auf 10 mg NH<sub>4</sub>-N/L. Der Stickstoff konnte vorwiegend über die Denitrifikation unter stabilen Bedingungen um ca. 60 % reduziert werden.

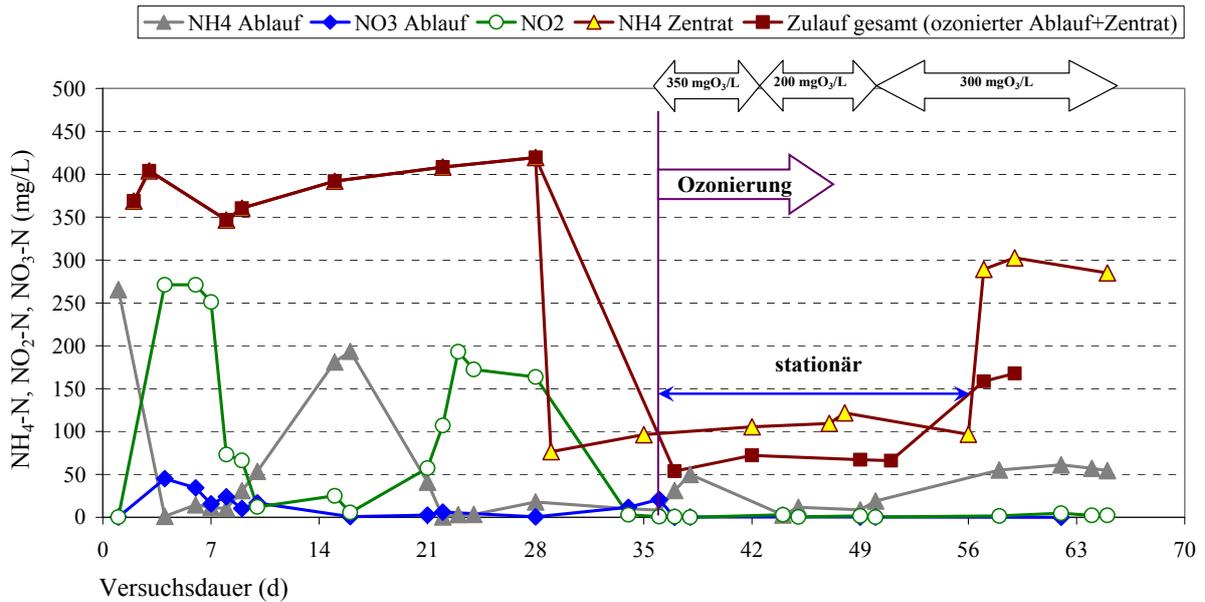


Abbildung 111: Konzentrationen von NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N und NO<sub>3</sub>-N im Zu- und Ablauf des Zentrats von anaerob abgebauten ZR im aeroben Durchlaufreaktor

Mit Beginn des Ozoneinsatzes und der Rückführung des Ablaufs verkürzte sich das aerobe Schlammalter von 5 auf 2,5 d. Die Ammoniumkonzentrationen im Ablauf stiegen wieder auf i.M. 35mg NH<sub>4</sub>-N/L an und die Nitrifikation kam nahezu zum Erliegen (nur 0,2 mg NO<sub>3</sub>-N/L).

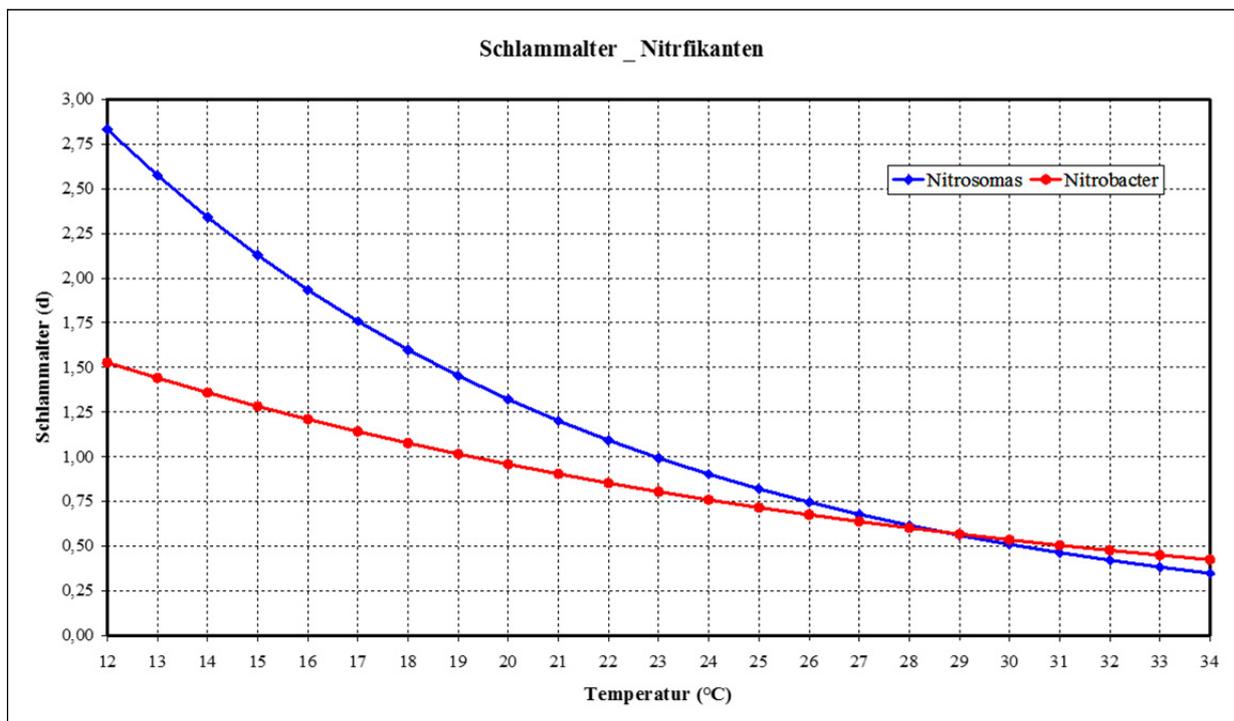


Abbildung 112: Notwendiges Schlammalter für eine vollständige Nitrifikation in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur

In Abbildung 112 ist erkennbar, dass bei einer Betriebstemperatur von 31°C für die Umsetzung von Nitrit zu Nitrat durch die Nitrobacter ein aerobes Schlammalter von einem halben Tag ausreicht. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Verweilzeit nicht der limitierende Faktor war sondern die Ozonierung wesentliche Organismen abtötete.

Wie in Tabelle 82 angeführt, wurde während der Ozonbehandlung Nitrit zu Nitrat oxidiert, Ammonium hingegen blieb unverändert. Diese Erfahrungen widersprechen den Angaben von Lin & Wu (1996) wonach das undissoziierte NH<sub>3</sub>-N vor allem bei pH-Werten > 8 mit O<sub>3</sub> gut zu entfernen sei.

Tabelle 82: NH<sub>4</sub>-N, NH<sub>3</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N und NO<sub>2</sub>-N Konzentrationen des Ablaufs vor und nach der Ozonierung bei unterschiedlichem Ozoneinsatz

	NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N* (mg/L)	NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	pH-Wert
<i>Ablauf aerobe Stufe</i>	11	1,9	28,5	1	8,5
<i>ozonierter Ablauf (480 O<sub>3</sub>mg/L)</i>	11,5	2	2,8	38,5	
<i>Zulauf</i>	53,8	9,1	1,4	19,3	
<i>Ablauf aerobe Stufe</i>	41	8,2	0,1	0,2	8,6
<i>ozonierter Ablauf (200 O<sub>3</sub>mg/L)</i>	39	7,8	0,3	0,5	
<i>Zulauf</i>	7,22	1,4	0,1	0,3	
<i>Ablauf aerobe Stufe</i>	12,7	2,5	1,6	0,3	8,6
<i>ozonierter Ablauf (300 O<sub>3</sub>mg/L)</i>	22	4,4	0,5	2,5	
<i>Zulauf</i>	67,2	13,4	0,2	1,6	

\*gerrechnet

Sobald die NH<sub>4</sub>-N-Konzentration im Zentrat ab dem 57. Versuchstag wieder auf 300 mg NH<sub>4</sub>-N/L zunahm, stieg diese auch im Ablauf auf i.M. 57 mg NH<sub>4</sub>-N/L und die Nitritkonzentration erhöhte sich auf 2,5 mg NO<sub>2</sub>-N/L. Trotz Ozoneinsatz kam es zu kurzfristigen Nitritakkumulierungen bei Prozessstörungen bzw. Schwankungen der Zentratqualität. Neben Nitrit ist auch die Ammonium-Ablaufkonzentration für die direkte Einleitung des gereinigten Zentrats in ein Oberflächengewässer unzulässig hoch. Die Grenzwerte liegen in Österreich und Deutschland emissionsseitig für kommunale Kläranlagen bei 10 mg NH<sub>4</sub>-N/L. Welche Konzentrationen tatsächlich ökologisch vertretbar sind, ist vor Ort zu überprüfen.

In der Biogasanlage fallen bei der anaeroben Behandlung von 1000 t/d Zuckerrüben ca. 840 kg Ablaufschlamm mit rund 6 % TS an. Wird dieser auf 20 % TS entwässert, entstehen ca. 540 m<sup>3</sup> Zentrat pro 1000 Tonnen Zuckerrüben. Um diese Menge zu ozonieren, wäre ein Ozongenerator mit einer Leistung von 0,1 MW notwendig. Mit einer Annahme des Energieverbrauches inkl. aller Aggregate von 15 kWh/kg O<sub>3</sub>, wären je nach O<sub>3</sub>-Dosis zwischen 108 und 260 kWh notwendig. Das entspricht ca. 1 bis 2 % des Energieverbrauchs (elektrisch), der vom produzierten Biogas abgedeckt wird.

### 11.3.2 Ergebnisse der aeroben Nachbehandlung des anaerob abgebauten P&SB im aeroben Durchlaufversuch

#### 11.3.2.1 CSB-Abbau

Mit dem aeroben Versuch wurde überprüft, ob es bei einer Einleitung des Zentrats in ein Belebungsverfahren zur Hemmung der Nitrifikanten kommt und ob der CSB noch weiter abgebaut werden kann.

Tabelle 83: Zusammensetzung des Zentrats als Zulauf nach der Entwässerung ohne bzw. mit Konditionierungsmitteln

		<i>Zentrat</i>	<i>mit FeCl<sub>3</sub></i>	<i>mit Polyelektrolyt 202L</i>
<i>CSB</i>	mg/L	13.000	4.830	5.260
<i>TS</i>	g/L	16,0	6,4	7,1
<i>oTS</i>	%	50	30	35
<i>CSB<sub>gelöst</sub></i>	mg/L	1.260	680	935
<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	mg/L	400	570	680
<i>CSB/TS</i>		0,81	0,75	0,74

Der Durchlaufreaktor wurde mit einem Gemisch aus Zentrat und Belebtschlamm (1:1) befüllt und kontinuierlich bei Raumtemperatur beschickt. Die Verweilzeit (entspricht dem Schlammalter) betrug 5 d. Als Zulauf wurde Zentrat des unkonditionierten Ablaufschlammes aus der Pilotanlage verwendet. Aufgrund bald auftretender technischer Probleme (Verstopfung der Pumpschläuche) wurde ab dem 13. Versuchstag der Schlamm vor dem Zentrifugieren mit FeCl<sub>3</sub> (~50 kg Fe<sup>3+</sup>/tTS) und ab dem 31. Versuchstag mit dem Polyelektrolyt 202L (~15 kg Wirkstoff/tTS) konditioniert, um die Konzentration an fein suspendierten Stoffen im Zentrat zu verringern und somit die Verstopfungsgefahr zu reduzieren. In Tabelle 83 ist die Zusammensetzung des Zentrats mit bzw. ohne Konditionierungsmittel angegeben.

Mit Beginn der Schlammkonditionierung konnte der Reaktor regelmäßig beschickt werden und nach ca. 4 Wochen Versuchsdauer stellten sich stationäre Prozessbedingungen ein. Die CSB-Ablaufkonzentration stabilisierte sich dabei auf i.M. 3.300 mg/L, unabhängig vom eingesetzten Konditionierungsmittel (Abbildung 113).

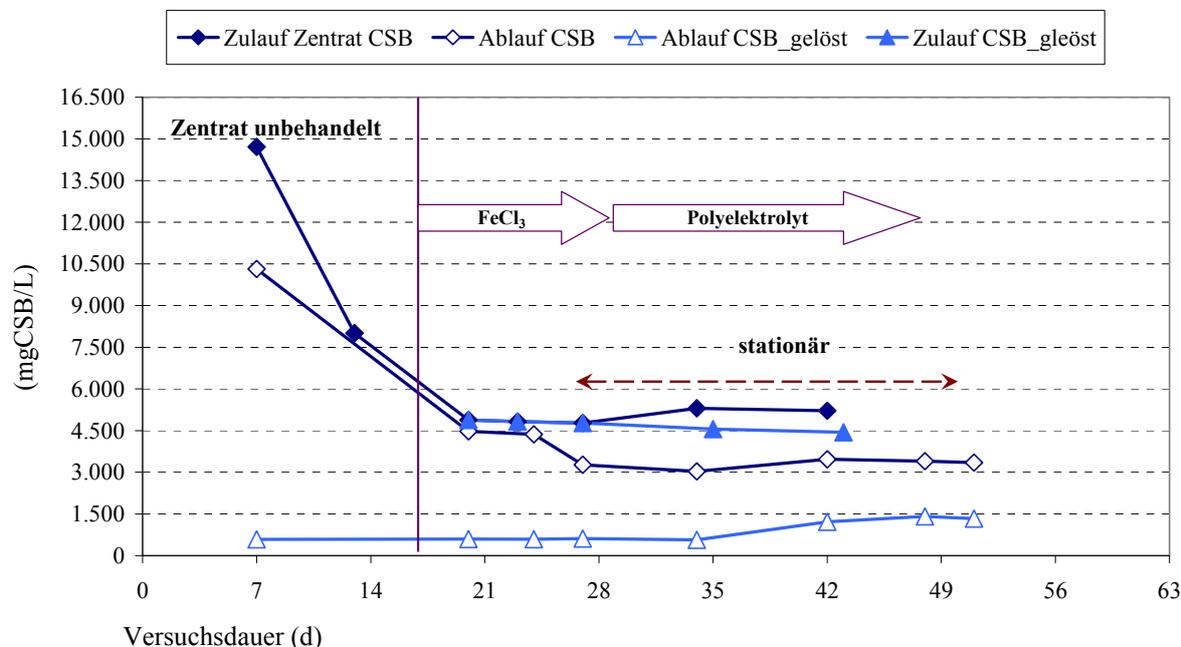


Abbildung 113: Verlauf der CSB-Konzentration des Zentrats des abgebauten P&SB im Zu- und Ablauf des Durchlaufreaktors

In Tabelle 84 sind die Ergebnisse des CSB-Abbaus angeführt. Da zur Zeit der angeführten Bilanzen noch keine Nitrifikation im Reaktor stattfand, entsprach die gemessene Gesamtatmung OV dem Sauerstoffverbrauch OVC. Die veratmete CSB-Fracht stimmte mit der über die Zu- und Ablauf-Fracht ermittelte abgebaute CSB-Fracht gut überein. Die *Bilanzgüte* betrug ~ 95 %.

Tabelle 84: CSB-Bilanz für ausgewählte Zeiträume unter stationären Prozessbedingungen im Durchlaufreaktor

	Zeitraum	CSB <sub>Zulauf</sub> mg/d	CSB <sub>Ablauf</sub> mg/d	ΔCSB mg/d	OVC mgO <sub>2</sub> /d	CSB-Entf. %	Bilanzgüte %
Zentrat+FeCl <sub>3</sub>	27.-30. d	3.930	2.700	1.230	1.025	31	95
Zentrat+202L	34.-38. d	4.310	2.760	1.550	1.230	36	94

\*Bilanzgüte:  $(CSB_{Ablauf} + OVC) / CSB_{Zulauf} \times 100$

### 11.3.2.2 Nitrifikation

Wie bereits erwähnt, startete der Versuch mit einem Gemisch aus Zentrat und kommunalem Belebtschlamm. Es wurde angenommen, dass dadurch, wie schon bei dem Versuch mit ZR, ausreichend Bakterien zur Nitrifikation zur Verfügung standen.

Es zeigte sich aber, dass trotz ausreichender Belüftung und Schlammalter (5 d) keine Nitrifikation einsetzte. Die  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen im Ablauf blieben unverändert bei i.M. 330 mg/L und es wurde nahezu kein Nitrit oder Nitrat produziert (0,3 bzw. 0,2 mg/L). Daraufhin wurden am 15. Versuchstag 500 mL Schlamm aus dem Reaktor mit kommunalem Belebtschlamm ersetzt, um die Biozönose mit Nitrifikanten anzureichern. Trotz der Beimpfung setzte keine Nitrifikation ein (Abbildung 114).

Ursachen für die Hemmung könnten die hohen Ammoniumkonzentrationen im Zentrat vom i.M. 680 mg  $\text{NH}_4\text{-N/L}$  und der relativ hohe pH-Wert von 8 im Reaktor sein. Unter diesen Bedingungen liegen bereits 40 mg/L als undissoziiertes  $\text{NH}_3\text{-N}$  vor. Nach Antonisien *et al* (1976) kann es bereits ab Konzentrationen von 8-120 mg  $\text{NH}_3\text{-N/L}$  zu Hemmungen kommen.

Erst nach 5 Wochen war die Biozönose soweit adaptiert, dass sich Ammoniumoxidierer bilden konnten. Unter stationären Bedingungen wurde  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Zulauf nahezu vollständig zu Nitrit mit i.M. 590 mg  $\text{NO}_2\text{-N/L}$  umgesetzt. Der Fragestellung ob die Nitrifikation auch von anderen im Zentrat vorliegenden Hemmstoffen beeinträchtigt wurden, wurde nicht nachgegangen.

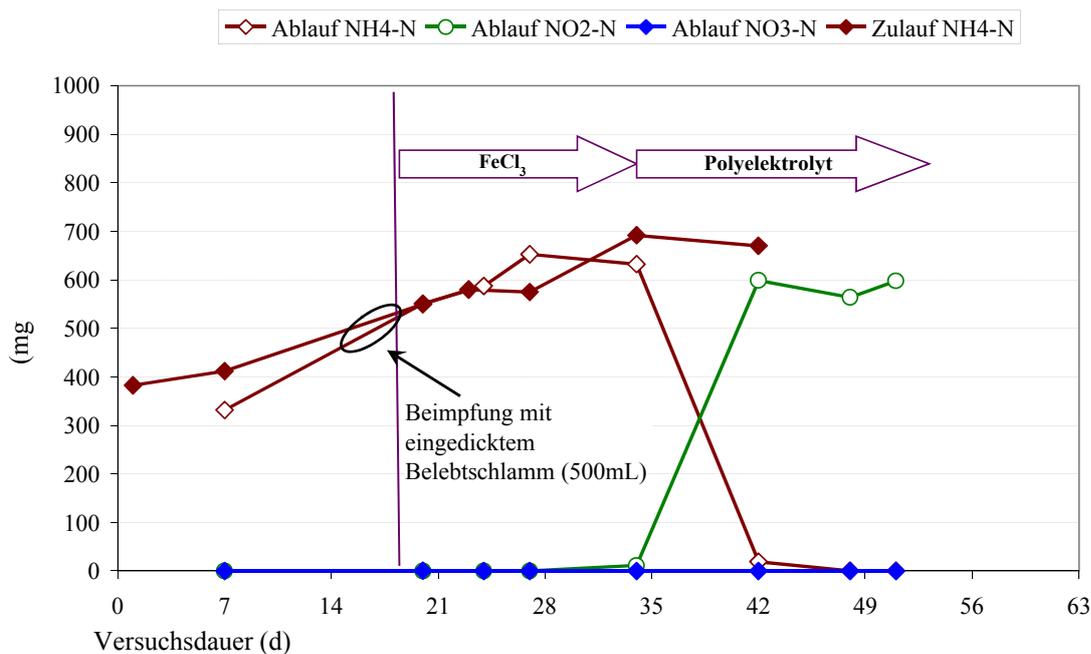


Abbildung 114: Konzentrationen von  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Zu- und Ablauf des Zentrats des anaerob abgebauten P&SB

### 11.3.2.3 Verdünnungsversuche

In der Praxis würde das Zentrat des Ablaufschlammes gemeinsam mit dem Abwasser aus der Kartoffelverarbeitung im Verhältnis 1:20 der aeroben Belebungsanlage zugeleitet werden.

Um zu überprüfen, ob auch bei einer Verdünnung die Nitrifikanten weiter gehemmt sind, wurde ein Durchlaufversuch gestartet, wo 0,5 L Zentrat mit 0,5 L nitrifizierendem Belebtschlamm gemischt und in einem Behälter weiter belüftet wurde. Die Beschickung mit Zentrat wurde so eingestellt, dass die eingebrachte  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht die abgeschätzte Umsatzrate der Ammoniumoxidierer im Impfschlamm nicht überschritt. Diese wurde durch Messungen der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Atmung in  $\text{mg NH}_4\text{-N}/(\text{L}\cdot\text{h})$  ermittelt. Der pH-Wert wurde mit Laugenzugabe auf  $> 7$  gehalten. Unter diesen Bedingungen verlief die Nitrifikation bis zu Nitrat, allerdings mit einer  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Restkonzentration im Ablauf von i.M.  $80 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$  (Abbildung 115). Durch Reduktion der Zulaufmenge vom  $0,6 \text{ L/d}$  auf  $0,1 \text{ L/d}$  konnte die  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Ablaufkonzentration nicht weiter gesenkt werden. Die eingeschränkte Nitrifikationskapazität des Impfschlammes bestätigt die Vermutung einer Hemmung der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -oxidierenden Bakterien.

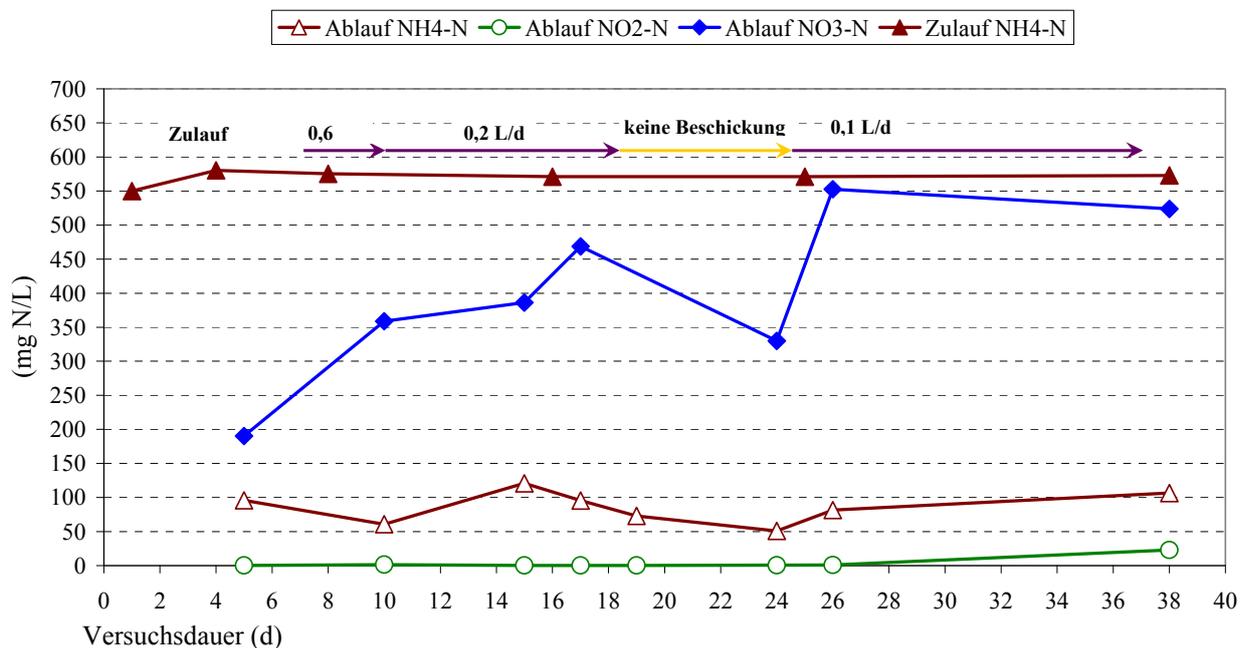


Abbildung 115: Ablaufkonzentrationen von  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  und  $\text{NH}_4\text{-N}$  im Nitrifikationsversuch

Die Hemmung wurde in „Verdünnungsversuchen“ weiter untersucht. Dabei wurden zwei Schlammproben aus dem Behälter mit deionisiertem Wasser 1:2 und 1:4 verdünnt, mit  $40 \text{ mg NH}_4\text{-N/L}$  aufgestockt und weiter belüftet. Die Umsatzrate der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -oxidierenden Bakterien wurde in den unverdünnten

sowie in den verdünnten Schlammproben über die Abnahme der Ammoniumkonzentration analytisch ermittelt. In Tabelle 85 sind die Ergebnisse des Versuchs zu entnehmen. Bei einer Verdünnung von 1:2 war die  $\text{NH}_4\text{-N}$  - Umsatzrate um 30 % höher ( $\text{mg NH}_4\text{-N}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ), als die Messung der unverdünnten Probe ergab. Durch die Verdünnung würde sich die Umsatzrate der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -oxidierenden Bakterien im unverdünnten Schlamm von 1,06 auf 0,53 halbieren, in der verdünnten Probe lag sie allerdings höher bei 0,69. Bei der Verdünnung von 1:4 war die Differenz noch ausgeprägter. Die Wiederholung des Versuchs bestätigte die Ergebnisse.

Tabelle 85: Abschätzung der Umsatzrate der  $\text{NH}_4\text{-N}$ -oxidierenden Bakterien im verdünnten bzw. unverdünnten Zentrat+Belebtschlamm-Gemisch

		<i>Dauer</i> h	<i>unverdünnt</i> mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$	<i>verdünnt 1:2</i> mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$	<i>verdünnt 1:4</i> mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$
		0,0	88,4	40,3	37,8
		6,5	81,5	35,8	33,2
<i>gemessene</i> <i>Atmung</i>	mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$		1,06	0,69	0,71
<i>erwartete</i> <i>Atmung</i>	mg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{L}$			0,53	0,27
<i>Zunahme</i>	%			30	162

Es ist nicht zu erwarten, dass es auf der betriebseigenen Kläranlage mit Beimischung des Zentrats (1:20) bei der aeroben Reinigung zur Hemmung der Nitrifikanten kommt.

## 12. Wirtschaftliche Betrachtung der großtechnischen Biogasanlage

### 12.1 Einsparung an Kosten für fossile Energie

Die großtechnische Biogasanlage in Kaposvar ist mittlerweile seit zwei Kampagnen in Betrieb. Im ersten Jahr wurde diese mit max. 950 t/d ZPS und im zweiten Jahr bereits mit max. 1.050 t/d beschickt.

Werden die ZPS anaerob abgebaut, so ist eine Reduktion der organischen Fracht um 75 bis 80 % erreichbar. Bei einem CSB-Abbau von durchschnittlich 72 % können während der Kampagne (100 d) max. 76.960 Nm<sup>3</sup> CH<sub>4</sub>/d produziert werden (Abbildung 99). Unter der Berücksichtigung, dass 1 m<sup>3</sup> Erdgas am Standort Kaposvar 0,3 € kostet (Auskunft vom Betriebsleiter der Zuckerfabrik, 2007), errechnet sich ein maximales Einsparungspotential für den Betrieb von:

Tabelle 86: Eckdaten der ersten beiden Betriebsjahre

		<i>1. Betriebsjahr</i>	<i>2. Betriebsjahr</i>
<i>Start-up Phase</i>	Wochen	7	2,5
<i>max. CSB-Raubelastung</i>	kgCSB/m <sup>3</sup> .d	9,3	12,2
<i>ZPS</i>	t/d	950	1050
<i>max. Biogasproduktion (52%CH<sub>4</sub>)</i>	Nm <sup>3</sup> /d	125.000	148.000
<i>max. Methanproduktion</i>	Nm <sup>3</sup> /a	6.500.000	7.696.000
<i>Thermische Energie</i>	MWh <sub>thermisch</sub> /a	65.000	76.960
<i>Einsparung fossiler Energieträger</i>	%*	44	50
<b><i>Einsparung</i></b>	<b>€/a</b>	<b>1.950.000</b>	<b>2.308.800</b>

\*vom Jahresverbrauch

### 12.2 Zusätzliche Einnahmen durch den Verkauf von Emissionszertifikaten

Seit der Klimakonferenz in Kyoto (1997) gibt es den sogenannten Handel mit Emissionszertifikaten. Es ist ein Instrument der Umweltpolitik mit dem Ziel, die Treibhausgase mit möglichst geringen volkswirtschaftlichen Kosten zu reduzieren. Entsprechend einer Obergrenze, welche regional festgelegt ist, werden Umweltzertifikate ausgegeben, die zur Emission einer bestimmten

Menge berechtigen. Produziert ein Betrieb weniger an Treibhausgasen als die festgelegte Grenze, so kann die Differenz anderen Unternehmen verkauft werden, die voraussichtlich einen größeren Ausstoß verursachen werden. Da diese Zertifikate frei handelbar sind, wird der Preis durch die Nachfrage bestimmt. Die aktuellen Tageskurse sind unter [www.pointcarbon.com](http://www.pointcarbon.com) oder [www.bluenext.net](http://www.bluenext.net) abrufbar. Mit einem durchschnittlichen Preis von € 14,40/t CO<sub>2</sub> (Stand März, 2010) könnten die eingesparten Emissionen der Biogasanlage um folgende Summen weiterverkauft werden:

Tabelle 87: Abschätzung der Reduktion an CO<sub>2</sub>-Emissionen durch die Nutzung von Biogas als Energieträger

<b><i>CO<sub>2</sub>-Einsparung pro Kampfgange</i></b>		
<i>Max. CH<sub>4</sub> Produktion aus ZPS</i>	7.696.000	m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /a
<i>Mol CH<sub>4</sub></i>	343.571.429	mol CH <sub>4</sub>
<i>Molgewicht</i>	16	g/mol
<i>Tonnen CH<sub>4</sub></i>	5.497	t CH <sub>4</sub> /a
<i>CO<sub>2</sub> aus Verbrennung von CH<sub>4</sub></i>	2,75	t CO <sub>2</sub> /t CH <sub>4</sub>
<b><i>Einsparung</i></b>	<b>15.117</b>	<b>t CO<sub>2</sub>/a</b>
<b><i>Verkauf an Emissionszertifikaten</i></b>	<b>217.685</b>	<b>€/a</b>

In der Berechnung in Tabelle 87 sind die Methanemissionen auf der Biogasanlage nicht berücksichtigt.

### 12.3 „Break even point“ zwischen Investitions- und Betriebskosten

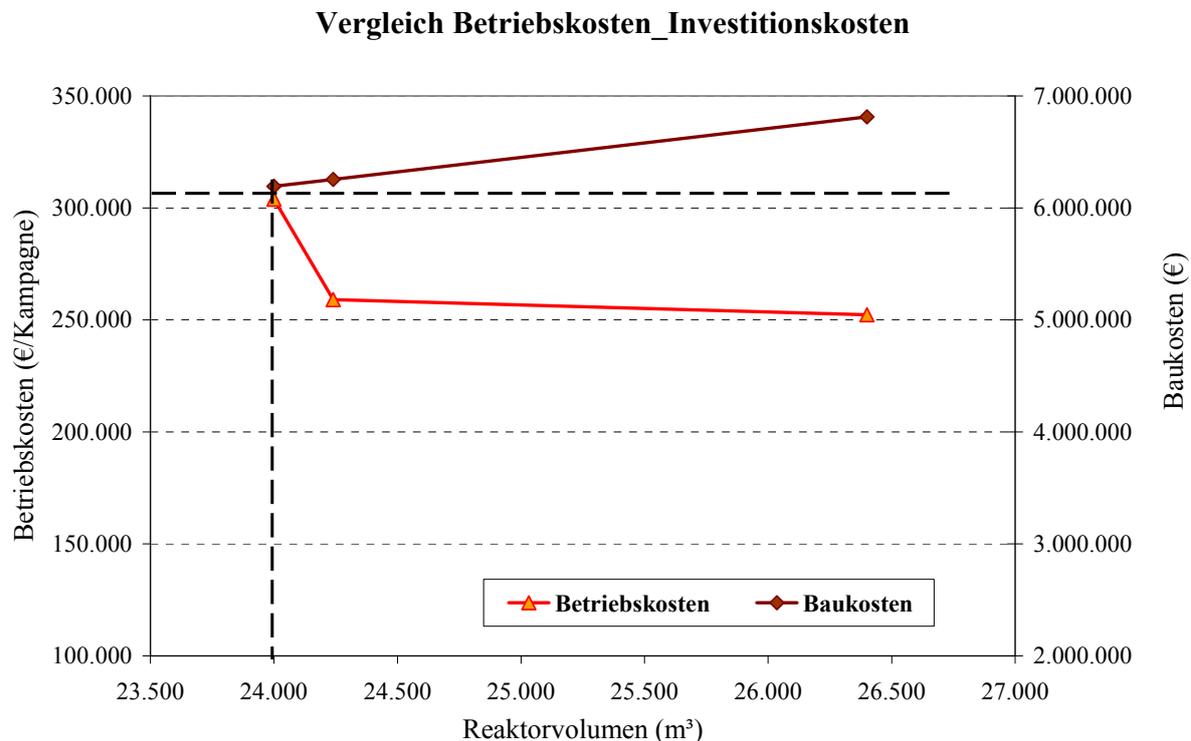


Abbildung 116: „Break even point“ zwischen Betriebskosten und Baukosten

In Abbildung 116 sind die Betriebskosten gegen die Baukosten aufgetragen. Die Betriebskosten inkludieren hier die Personalkosten, den Stromverbrauch, die Kosten für Nährstoffe und Spurenelemente und die Instandhaltungskosten pro Kampagne. Dort wo sich die Kurvenverläufe der Baukosten und Betriebskosten schneiden ist der „break even point“ erreicht. Das bedeutet, dass mit einer gleichbleibenden Zulaufmenge von 1.000 t ZPS/d das tatsächliche Reaktorvolumen mit der momentanen Nährstoff- und Spurenelementedosierung die Anlage am effizientesten betrieben wird.

Der tatsächlich benötigte Bedarf der Methanbakterien an Nährstoffen wurde im Rahmen des Forschungsprojekts nicht untersucht. Für die Darstellung wurden Werte aus bilanzierten Versuchszeiträumen der Pilotanlage entnommen, wobei bei dem Fall ohne Nährstoffdosierung die Aktivität um 11 % zurückgeht und dementsprechend das Reaktorvolumen vergrößert werden müsste.

Aus theoretischen Überlegungen und Literaturangaben erscheint es prinzipiell möglich den gesamten Bedarf an fossiler Energie über die Biogasgewinnung aus den ZPS zu substituieren. Aus wirtschaftlichen Überlegungen und spezifischen lokalen Bedürfnissen wurde jedoch für die Entwicklungsarbeit nur eine 50 % Substitution angestrebt.

### 13. Zusammenfassung

Bei der Zuckerproduktion aus Zuckerrüben und in kartoffelverarbeitenden Betrieben fallen Nebenprodukte an, die derzeit siliert bzw. getrocknet und als Futtermittel vermarktet werden. Steigende Kosten für fossile Energieträger, Preisschwankungen auf dem Futtermittelmarkt und auch die Öffnung des EU-Zuckermarktes bewegen die europäischen Unternehmen nach energetisch und wirtschaftlich günstigeren Alternativen zur Behandlung bzw. Entsorgung der organischen Reststoffe zu suchen.

Kernstück der vorliegenden Dissertation war es, ein Verfahren zu entwickeln, das zur Entlastung des Energiebedarfs für die Zuckerproduktion und der Entsorgungskosten von Zuckerrübenschnitzel (ZPS), einem Nebenprodukt bei der Erzeugung von Zucker aus Zuckerrüben, führt. ZPS enthalten ~ 220g CSB/L, 180 g oTS/L, mit CSB:N:P = 1000:14:0,9. Dazu wurde das Anaerobverfahren zur Gewinnung von Biogas aus den Schnitzeln gewählt. Der Prozess muss aus wirtschaftlichen Überlegungen großtechnisch so stabil verlaufen, dass während der nur ca. 3 Monate dauernden Zuckerkampagne die fossile Energie, die zur Zuckerproduktion benötigt wird, substituiert werden kann. Weiters muss der Prozess vor Beginn der Kampagne so schnell hochgefahren werden können, sodass sich die Investitionskosten der großtechnischen Biogasanlage innerhalb von 4 Jahren amortisieren.

Da noch keine großtechnische Erfahrung auf diesem Gebiet vorhanden war, wurden vorab Versuche im Labormaßstab durchgeführt, um feststellen zu können, unter welchen Bedingungen (Verfahrensschema, pH-Werte, Schlammalter, Temperatur, Nährstoff- und Spurenelementbedarf) der Prozess stabil verläuft und welche maximale Methanausbeute erzielt werden kann. Die Versuche fanden in vollaufgemischtem Ausschwemmreaktoren (3 L) unter mesophilen Bedingungen statt. Kommunaler Faulschlamm wurde erfolgreich als Impfschlamm eingesetzt. Die Reaktoren wurden einmal täglich mit, saisonal abhängig, frischen oder silierten ZPS beschickt. Die Ergebnisse der chemischen Analysen für die wichtigsten Parameter (CSB, TS, oTS, N, P) wurden durch Massenbilanzen abgesichert. Als Kontrollparameter für den Betrieb bewährten sich der pH-Wert und die Konzentration an organischen Säuren.

Im zweistufigen Verfahren (erste Stufe Versäuerung, zweite Stufe Methanisierung) konnten unter stationären Prozessbedingungen über beide Stufen 75 % des CSB und 84 % der oTS in Biogas umgewandelt werden. Die spezifische Methanproduktion betrug i.M. 230 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub>, mit i.M. 59 % CH<sub>4</sub> im Gas. Die Konzentration der organischen Säuren im Ablauf der zweiten

Stufe betrug bei einem pH-Wert von 7,4 i.M. 350 mg CSB/L. Das Schlammalter wurde in der ersten Stufe auf 5 d und in der zweiten auf 20 d eingestellt. Damit die ZPS in der ersten Stufe gut hydrolysiert und versäuert werden, ist ein pH-Wert von 5 bis 6 günstig, welcher nur durch Zugabe von Lauge erreicht werden konnte. Ohne Lauge fiel der pH-Wert auf 4,2, der oTS-Abbaugrad nahm von 54 bis auf 34 % ab und die Konzentration der organischen Säuren als CSB-äquivalent sank von 21.500 auf 9.900 mg CSB/L. Die Erhöhung der Temperatur in der ersten Stufe auf i.M. 55°C führte zu keiner Beschleunigung der Hydrolyse. Nach mehr als 60 d Versuchsdauer entwickelte sich keine thermophile Biozönose.

Instabilitäten in der ersten Stufe bewirkten eine unzureichende Hydrolyse und Akkumulierung an organischen Säuren (vor allem Propionsäure) in der Zweiten. Auch unter stationären Bedingungen wurden 30 % der ZPS erst im Methanreaktor versäuert. Deswegen wurden im Labormaßstab Versuche im einstufigen Verfahren durchgeführt, welche ähnliche Abbauergebnisse brachten wie in der zweistufigen Konfiguration. Unter stationären Bedingungen, bei einem Schlammalter von 30 d (8,2 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) wurden 77 % des CSB und 81 % der oTS, bei einer spezifischen Gasproduktion von 250 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> abgebaut. Um den Prozess stabil zu halten, war allerdings die Zugabe eines Entschäumers notwendig. Bei niedrigerem Schlammalter war die Schaumbildung in den Reaktoren so stark, dass diese nicht mehr betrieben werden konnten.

Parallel zu den Laborversuchen fanden Untersuchungen im Pilotmaßstab direkt auf dem Gelände einer Zuckerfabrik statt. Die einstufigen, vollaufmischenden, mesophilen Ausschwemmreaktoren (4 m<sup>3</sup> Schlammvolumen) wurden während der Kampagne direkt mit den vor Ort anfallenden ZPS kontinuierlich beschickt, um die Biogasproduktion unter den höchsten Ansprüchen der Betriebssicherheit zu testen. 20 % des Zulaufs machten während der Kampagne Kraut und Rübenbruchstücke aus. Diese beeinflussten die Abbaurate nicht. Außerhalb der Kampagne wurden silierte ZPS verwendet. Die Abbauergebnisse wurden von der Art der ZPS nicht beeinflusst. Unter stationären Prozessbedingungen konnten hier bei einem Schlammalter von 23 d (11 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d)) 72 % CSB und 75 % oTS abgebaut werden. Die spezifische Methanproduktion betrug 260 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub>. Die Konzentrationen an organischen Säuren im Ablauf betrug i.M. 100 mg CSB/L. Das geringste Schlammalter, unter dem der Prozess noch stabil verlief, lag bei 18 d. Der Prozess besitzt aber dann kaum noch Pufferkapazitäten und reagiert gegenüber geringen Schwankungen der Betriebsparameter sehr sensibel. Aufgrund der Versuche im Pilotmaßstab ist es anzuraten, ein Schlammalter von 23 d nicht zu unterschreiten. Schaumprobleme

stellten sich vor allem bei der Änderung des Zulaufs von silierten auf frische ZPS und bei Instabilitäten des Prozesses ein. Diese konnten durch Zugabe von Entschäumern und Besprühen der Schlammoberfläche beherrscht werden.

Zu achten ist auf die Wahl des Entschäumers. Wie Batchversuche in 1 L Laborreaktoren mit dem handelsüblichen Entschäumer Glanapon DS44 zeigten, bewirkt dieser ab einer Dosierung von 1 mL/L eine 80 %-ige Hemmung der acetogenen Methanbakterien, welche auch 6 Tage nach der Zugabe kaum zurückging. Die Produkte Sugar UH und Glanapon 05-5 zeigten keine negative Wirkung. Bewährt hat sich der Einsatz von Rapsöl als Entschäumer, wobei es zu keinen Hemmungen kommt und als Nebeneffekt durch den CSB-Gehalt auch noch eine höhere Methanproduktion zu erwarten ist.

In der Zuckerindustrie werden Desinfektionsmittel an mehreren Stellen in der Produktion eingesetzt, um einen Befall von Mikroorganismen auf den Rüben zu verhindern. Wird ein Mittel im Extraktionsturm verwendet, so ist zu erwarten, dass dieses durch Diffusionsvorgänge in die ZPS und somit in die Anaerobanlage gelangt. Im Batchversuch wurden handelsübliche Chemikalien auf ihre Wirkung getestet. Es zeigte sich, dass Perestop-PDM zu 70 % und Nalco und Coburon zu jeweils 50 % die acetogenen Methanbakterien bereits bei der geringen Dosierung von 0,01 mL/L hemmen. Auch zwei Tage nach der Zudosierung waren die Methanbakterien durch Perestop-PDM noch zu 55 % in ihrer Aktivität eingeschränkt.

Um eine maximale Methanausbeute zu erreichen, müssen ausgeglichene Nährstoffverhältnisse von CSB:N:P im Zulauf herrschen und es darf kein Spurenelementemangel vorliegen. Zum Starten des Prozesses wurde kommunaler Faulschlamm verwendet, welcher sich gut bewährte. Ca. neun Monate nach der Inbetriebnahme mit kommunalem Impfschlamm traten sowohl in den Labor -als auch Pilotversuchen Mangelerscheinungen auf, die sich in einer deutlichen Verringerung der maximalen Wachstumsrate der Bakterien auswirkten. Die im Impfschlamm vorhandenen Spurenelemente waren zu diesem Zeitpunkt bereits aufgebraucht und die Raumbelastung konnte nicht weiter gesteigert werden. In Batchversuchen wurde nachgewiesen, dass vor allem Kobalt als Spurenelement für die Aktivität der Methanbakterien essentiell ist. In der Pilotanlage konnte die höchste Gasausbeute von 240 NL CH<sub>4</sub>/kg CSB<sub>zu</sub> bei einem Schlammalter von 23 d mit einer Dosierung von 70 mg Co/kg CSB<sub>zu</sub> erreicht werden.

Mit Einsatz eines speziellen Spurenelementemix konnte die Co-Dosierung von i.M. 50 auf 6 mg Co/kg CSB<sub>zu</sub> reduziert werden und der Prozess in den Pilotreaktoren innerhalb von zwei Wochen auf eine Raumbelastung von 4,4 auf 12,5 kg CSB/(m<sup>3</sup>.d) hochgefahren werden (Steigerung ca. 20 %/d). Vor allem in

diesen Phasen war die Zugabe von Stickstoff und Phosphor aufgrund des raschen Bakterienwachstums notwendig. Die Dosierung wurde nach den Konzentrationen im Ablauf eingestellt. Diese sollten 120 mg NH<sub>4</sub>-N/L zur Pufferung des pH-Wertes und 20 mg PO<sub>4</sub>-P/L nicht unterschreiten, um den Prozess stabil zu halten. In den Laborversuchen waren N und P nicht limitierend. Die optimalen Dosierungen müssen noch untersucht werden.

Im Großmaßstab wurden zwei einstufige, vollaufgemischte Ausschwemmreaktoren mit einem Gesamtvolumen von 24.000 m<sup>3</sup> errichtet. Schon in der zweiten Kampagne konnten bereits 50 % des Bedarfs an fossiler Energie für die Zuckerproduktion durch das Biogas ersetzt werden. Bei durchschnittlich € 0,3/m<sup>3</sup> Erdgas und einer maximalen Biogasproduktion von 148.000 m<sup>3</sup> ergibt sich eine Reduktion der Kosten für fossile Energie von max. € 2.310.000/a. Gleichzeitig wurden 12.140 t CO<sub>2</sub>/a eingespart, welche als Emissionszertifikate um ca. € 220.000/a weiter verkauft werden könnten.

Derzeit wird der Ablaufschlamm in Erdkassetten mit dem Schwemmwasser aus der Zuckerproduktion gestapelt. Der Überstand gelangt in belüftete Abwasserteiche. Zwar hat der Schlamm bei einem Schlammalter von 23 d eine geringe Restaktivität - Nachstabilisierungsversuche ergaben einen weiteren CSB Abbau von 3 % bezogen auf den Zulauf - jedoch stellen die unkontrollierten Methanabgasungen ein ökologisches Problem dar. So ergeben sich nach Berechnungen der Massenströme der gesamten Biogasanlage Entweichungen in die Atmosphäre von ca. 5.000 t CO<sub>2</sub>/a. Das sind immerhin 30 % der durch den anaeroben Abbau gewonnenen Einsparungen.

Zusätzlich wurden Versuche zum anaeroben Abbau von Zuckerrüben und organischen Resten (Pülpe und Schälbrei) aus einem kartoffelverarbeitenden Betrieb im Pilotmaßstab durchgeführt. Die Abbauergebnisse waren mit jenen der ZPS vergleichbar. Die Entsorgung der Reststoffe ist jedoch problematisch.

## 14. Literaturverzeichnis

- Amon T., Kryvoruchko V., Bodiroza V., Machmüller A., Bauer A., Amon B. (2006). „Optimierung der Biogaserzeugung aus Zuckerrübenschnitel“. Bericht des Department für nachhaltige Agrarsysteme, Institut für Landtechnik, Universität für Bodenkultur Wien
- Anderson G.K., Duarte A.C. (1980). Research and application of anaerobic processes, *Environmental Technology Letters*, Vol.1, 484-493.
- Andrews J.F. (1969). Dynamic Model of Anaerobic Digestion Process, *Journal of Sanitary Engineering Division, ASCE*, Vol. 35, 95-116
- Angelidaki I, Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos L., Guwy A., Jenicek P., Kalyuzhnyi S., Van Lier J. (2006). Final report of the task group on “Anaerobic Biodegradation, Activity and Inhibition (ABAI)”, 9-10 October 2006 in Prague, published 2007 by Institute of Environment and Resources, Technical University of Denmark, Lyngby.
- Arntz H.-J., Stoppok E., Buchholz K. (1985). Anaerobic hydrolysis of beet pulp: discontinuous experiments. *Biotechnology Letters*, Vol. 7, Nr. 2, 113-118.
- ATV-DKVWK Arbeitsbericht Nr.7 der IG 5.1 (2009). Anaerobe Reaktoren und ihre Einsatzbereiche, *Korrespondenz Abwasser und Abfall*, Jg. 56, 11/09
- Bauer C., Korthals M., Gronauer A., Lebuhn M. (2008). Methanogens in biogas production from renewable resources – a novel molecular population analysis approach, *Wat.Sci.Tech.* Vol. 58 (7), p. 1433-1439
- Bhattacharya S.K., Madura R.L., Walling D.A., Farrell J.B. (1996). Volatile solids reduction in two-phase and conventional anaerobic sludge digestion, *Water Research*, vol. 30, No. 5, pp. 1041-1048
- Besgen S., Kempkens K. (2004). Energie- und Stoffumsetzung in Biogasanlagen – Ergebnisse messtechnischer Untersuchungen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Rheinland, Abschlussbericht, Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen
- Binder C., Lebuhn M., Gronauer A. (2009). Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, *Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft*, Vol. 12
- CAIT database (Climate Analysis Indicator tool) (2009), (<http://cait.wri.org/login-main.php?log=7&postlogin=cait>)
- Canadell P., Le Quéré C., Raupach M. (2007). Contributions to accelerating atmospheric CO<sub>2</sub> growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks, in: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 20. November, Vol. 104, No. 47, p. 18866–18870
- Canadell P., Ciais P., Conway T. (2008). Carbon Budget 2007, Bericht des Global Carbon Project ([http://www.globalcarbonproject.org/global/pdf/GCP\\_CarbonBudget\\_2007.pdf](http://www.globalcarbonproject.org/global/pdf/GCP_CarbonBudget_2007.pdf))
- Chen Y., Cheng J.J., Creamer K.K. (2007). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technol.*, doi: 10.1016/j.biortechh.2007.01.057
- Diekert G., Konheiser U., Piechulla K., Thauer R.K. (1981). Nickel requirement and factor F430 content of methanogenic bacteria, *J.Bact.* 148, 459-464

- Duarte A.C., Anderson G.K. (1982). Inhibition modelling in anaerobic digestion. *Wat.Sci.Tech.* Vol. 14, pp. 749-763
- Fiebig R., Dellweg H. (1989). Anaerobe Behandlung von Abläufen der Melassebrennerei. *Gwf Wasser/Abwasser* 130 Nr. 9, 28-34.
- Frey W., Schrammel A. (2000). Maschinelle Ausrüstung der Schlammbehandlung. ÖWAV/TU-Wien Workshop: Klärschlamm: Schlammbehandlung und Entsorgung, Wien, 26.-27.Sept. 2000, Wiener Mitteilungen Bd 177b, S. 77-124, Institut für Wassergütwirtschaft, Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement, TU Wien
- Gonzalez-Gil G., Kleerebezem R., Lettinga G. (1999). Effects of nickel and cobalt on kinetics of methanol conversion by methanogenic sludge as assessed by on-line CH<sub>4</sub> monitoring. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 1789-1793
- Gujer W., Zehnder A.J.B. (1983). Conversion process in anaerobic digestion. *Wat.Sci.Tech.*, Vol. 15, S. 127-167
- Henze M., Harremoes P. (1983). Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. *Wat.Sci.Tech.*, Vol. 15, pp 1-101
- Hutnan M., Drtil M., Mrafkova L. (2000). Anaerobic biodegradation of sugar beet pulp, *Biodegradation*, Vol. 11, pp. 203-211
- Hutnan M., Drtil M., J. Derco, Mrafkova L., M. Hornak, S. Mico (2001). Two-step anaerobic biodegradation of sugar beet pulp, *Polish Journal of Environmental Studies*, Vol. 10, No. 4, pp. 237-243
- Jansen S., Gonzalez-Gil G., van Leeuwen H.P. (2007). The impact of Co and Ni speciation on methanogenesis in sulfidic media – Biouptake versus metal dissolution, *Enzyme a. Mirco.Techn.*, 40,pp. 823-830
- Joubert, W.A., Britz T.J. (1986). The effect on pH and temperature manipulation on metabolite composition during acidogenesis in a hybrid anaerobic digester, *Appl. Microbiol. Biotechnology*, Vol. 24, pp. 253-258
- Kroiss H., Plahl-Wabnegg F. (1983). Testing method to characterize anaerobic sludge and anaerobic removal of substrates, *Anaerobic Digestion Conference*, Boston
- Kroiss H. (1985). Anaerobe Abwasserreinigung, *Wiener Mitteilungen*, Bd 62 (Habilitationsschrift), Institut für Wassergütwirtschaft, Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement, TU Wien
- Kroiss H., Svardal K., Fleckseder H. (1985a). Anaerobic treatment of sulfite pulp mill effluents, *Wat.Sci.Techn.*, 17, 1, 231-239.
- Kroiss H., Svardal K. (1988). Aufwärtsdurchströmter Schlammbedreaktor mit Drehverteiler (EKJ-Reaktor), *Wiener Mitteilungen*, Bd. 73, 59-77, Institut für Wassergütwirtschaft, Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement, TU Wien
- Kroiss H. (1993). Bemessungsgrundlagen und Grundlagen der Bemessung für Anlagen zur Stickstoffentfernung, *Wiener Mitteilungen*, Bd. 110, D1-D29 Institut für Wassergütwirtschaft, Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement, TU Wien
- Kroiss H., Svardal K. (2005). Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge in Böhnke, *Anaerobtechnik*, 2. Auflage 2005, Verlag Springer, 49-86
- Kunst S. (2005). Mikrobiologische Grundlagen in Böhnke, *Anaerobtechnik*, 2. Auflage 2005, Verlag Springer, 23-48
- Lawrence A.W., McCarty P.L. (1965). The role of sulphide in preventing heavy metal toxicity on anaerobic treatment. *J. Water Pollut. Control Fed.* 37, 392-405

- Lebuhn M., Bauer C., Gronauer A. (2008). Probleme der Biogasproduktion auch nachwachsenden Rohstoffen im Langzeitbetrieb und molekularbiologische Analytik, VDLUFA-Schriftenreihe 64, S. 118-125
- Lettinga G., Hulshoff Pol L.W. (1991). UASB-process design for various types of wastewaters. *Wat. Water Sci&Tech.*, Vol. 24, No. 8, pp. 87-107
- Lin C.Y., Chen C.C. (1999). Effect of heavy metals on the methanogenic UASB granule. *Water Res.*, 33, 409-416
- Lin S.H., Wu C.L. (1996). Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonisation and ion exchange. *Water Research*, 30(8), 1851-1857
- Manterola G., Uriarte I., Sancho L. (2006). Evaluation of operational parameters of sludge ozonisation in semi-industrial scale plant: Effect of organic and nitrogenous compounds. IWA Specialized Conference: Sustainable sludge management: state of the art, challenged and perspectives. 29.-31. May 2006, Moscow, Russia. Proceedings 410-416.
- McCarty P.L. (1982). One hundred years of anaerobic treatment in: Huges et.al, *Anaerobic Digestion 1981*, Elsevier Biomedical Press B.B, Amsterdam, 3-22.
- Meyer H. (2004). Leistungsfähigkeit anaerober Reaktoren zur Industrieabwasserreinigung, Dissertation, Universität Hannover, Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik
- Meyer H., Lange R., Rosenwinkel K.-H., Austermann-Haun U., Temper U., Carozzi A., Saake M., Möbius C., Demel I., Buismann C., Eggert W. (2005). *Anaerobe Abwasserbehandlung in Böhnke, Anaerobtechnik*, 2. Auflage 2005, Verlag Springer, 283-531
- Moser D. (1995). *Anaerobe Abwasserreinigung: Beeinflussende Faktoren der Versäuerung eines Zitronensäurefabriksabwassers*, Untersuchungen im Labormaßstab und auf einer Großanlage. Dissertation, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Mosey F.E., Hughes D.A. (1971). The toxicity of heavy metal ions to anaerobic digestion. *Water Poll. Control* 74, 18-39
- Niehoff H.-H. (2005). *Einrichtungen zur Nutzung / Verwertung von Faulgas in Böhnke, Anaerobtechnik*, 2. Auflage 2005, Verlag Springer, 23-48
- Nowak O. (1996). Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgebenden Industrieabwassereinfluss, *Wiener Mitteilungen*, Bd. 135, Institut für Wassergütwirtschaft, Abfallwirtschaft und Ressourcenmanagement, TU Wien
- Ottow J.C.G., Bidlingmaier W. (1997). *Umweltbiotechnologie*, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart Jena Lübeck, Ulm
- Palmowski L., Müller J., Schwedes J. (2000). Zerkleinerung organischer Feststoffe zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit, *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 5, S. 483-486, Verlag Wiley-VCH, Weinheim
- Parawira W., Murto M., Zvauya R., Mattiasson B. (2004) Anaerobic batch digestion of solid potato waste alone and in combination with sugar beet leaves, *Renewable Energy*, Vol. 29, pp. 1811-1823
- Parawira W., Read J.S., Mattiasson B., Björnsson L. (2008) Energy production from agricultural residues: high methane yields in pilot-scale two-stage anaerobic digestion, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 32, pp. 44-50

- Parravicini V., Svardal K., Kroiss H. (2004). Further stabilisation of digested sewage sludge under anaerobic and aerobic conditions, Conference Proceeding 4th IWA World Water Congress and Exhibition, Marrakech, Morocco
- Parravicini V. (2005). Anaerobe biologische Sulfatentfernung aus Industrieabwässern, Dissertation, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Parravicini V., Svardal K., Kroiss H. (2007). Abschätzung der Veränderung der klimarelevanten Gase CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O am Standort der Regionalkläranlage Linz-Asten durch den Betrieb der Schlammbelüftungsanlage, Endbericht, , Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Parravicini V., Brooks L., Svardal K. (2008). Biogasproduktion beim anaeroben Abbau von Nebenprodukten aus der Zuckerverarbeitung, Endbericht, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Prendl L., Parravicini V. (2008). Bericht über die Versuche zur Produktion von Biogas aus Kartoffelpulpe und Schälbrei in der halbtechnischen Versuchsanlage in Kaposvar, Endbericht, Ingenieurbüro DI.Dr. Prendl, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Prendl L., Parravicini V. (2008). Berichte über die Versuche zur Produktion von Biogas aus Zuckerrüben in der halbtechnischen Versuchsanlage in Kaposvar, Endbericht, Ingenieurbüro DI.Dr. Prendl, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Pipyn P., Verstraete W. (1981). Lactate and ethanol as intermediates in two-phase anaerobic digestion. *Biotech. Bioeng.* 23, 1145-1154.
- Primavesi E. (2005). Von der Rübe zum Wiener Zucker, Broschüre der Agrana Beteiligungs-AG, Wien
- Raupach M., Marland G., Ciais P. (2007). Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 12. Juni, Vol. 104, No. 24, S. 10288-10293
- Saake M. (1986). Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungsverfahren und in Festbett-Reaktoren, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik, Universität Hannover, Heft 68.
- Schlegel H.G. (1976). *Allgemeine Mikrobiologie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Auflage
- Schweighofer P. (1997). Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung, *Wiener Mitteilungen*, Bd. 138, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft, Technische Universität Wien
- Siemann-Herzberg M., Reuss M. (2009). Absatzweise Kultivierung im Bioreaktor, Praktikum, Institut für Bioverfahrenstechnik, Universität Stuttgart
- Silveira R.G., Kakizono T., Takemoto S., Nishio N., Nagai S. (1991). Medium optimization by an orthogonal array design for the growth of *Methanosarcina barkeri*. *J. Ferment. Bioeng.* 72, 20-25
- Spanguolo M. Crecchio C., Pizzigall M., Ruggiero P. (1997). Synergetic effects of cellulotic and pectinolytic enzymes in degrading sugar beet pulps, *Biores. Technology*, Vol. 60, pp. 215-222

- Speece R.E., Parkin G.F., Gallagher D. (1982). Nickel simulation of anaerobic digestion. *Water Res.* 17, 677-683
- Speece R.E., McCarty P.L. (1964). Nutrient requirement and biological solid accumulation in anaerobic digestion, *Advances in water pollution research*, 2, Pergamon Press, Oxford, 305-322.
- Stoppok E. Buchholz K. (1985). Continuous anaerobic conversion of sugar beet pulp to biogas, *Biotechnology Letters*, Vol. 7, No. 2, pp. 119-124.
- Voss S. (2006). Charakterisierung von Stoffen hinsichtlich ihres Gasertrages bei anaerober Behandlung durch die Parameter Kohlenhydrate, Fett und Eiweiß. Schriftenreihe des Lehrstuhls für Abfallwirtschaft und Siedlungswasserwirtschaft, Bd.17, 7. Jahrgang, Bauhaus-Universität Weimar
- Weiland P. Thomsen H., Wulfert K. (1988). Entwicklung eines Verfahrens zur anaeroben Vorreinigung von Brenneischlempen unter Einsatz eines Festbettreaktors, Reprints Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen und biologischen Abwasserreinigung
- Weiland P. (1993). One- and two-step anaerobic digestion of solid agro industrial residues, *Water Res.* 27, pp. 145-151
- Winter J.U., Wolfe R.S. (1980). Methane formation from fructose by syntrophic associations of *Acetobacterium woodii* and different strains of methanogens. *Arch.Microbiol.*, 124, 73-79.
- Yu H.Q, Fang H.H.P. (2002). Acidogenesis of dairy wastewaters at various pH levels, *Water Sci&Tech.*, Vol. 45, No. 10, pp. 201-206
- Zessner M., Wegracht U., Ruzicka K., Delgado L., Svardal K., Kroiss H., Wesner W., Diamant A., Schrammel B., Unterberger M (2007). Nachhaltige Wassergütwirtschaft Raab - Untersuchungen zur weitergehenden Reinigung von Lederfabriksabwasser, Endbericht, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft, TU Wien
- Zhang Y. Zhang Z., Suzuki K. Maekawa T. (2002). Uptake and mass balance of trace metals for methane producing bacteria, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 25, pp. 427-433
- Zoetmeyer R.J., van den Heuvel J.C., Cohen A. (1982). pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester, *Water Research*, Vol. 16. pp. 303-311

# WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Eine von den Wasserbauinstituten an der Technischen Universität Wien, den Instituten für Wasserwirtschaft der Universität für Bodenkultur und dem Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsverband herausgegebene Schriftenreihe

Band Nr		Preis €
1	<b>Das Wasser (1968)</b> Kresser W.	vergriffen
2	<b>Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeitsströmung durch gleichförmig rotierende zylindrische Rohre (1968)</b> Breiner, H.	vergriffen
3	<b>Abwasserreinigung - Grundkurs (1969)</b> von der Emde, W.	vergriffen
4	<b>Abwasserreinigungsanlagen - Entwurf-Bau-Betrieb (1969)</b> 4. ÖWWV-Seminar, Raach 1969	vergriffen
5	<b>Zukunftsprobleme der Trinkwasserversorgung (1970)</b> 5. ÖWWV-Seminar, Raach 1970	vergriffen
6	<b>Industrieabwässer (1971)</b> 6. ÖWWV-Seminar, Raach 1971	vergriffen
7	<b>Wasser- und Abfallwirtschaft (1972)</b> 7. ÖWWV-Seminar, Raach 1972	vergriffen
8	<b>Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik der Grundwasserbeobachtung) (1972)</b> Schmidt, F.	vergriffen
9	<b>Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in der Hydrologie (1972)</b> Pruzinsky, W. <b>Über die Auswertung von Abflußmengen auf elektronischen Rechenanlagen</b> Doleisch, M.:	18
10	<b>1. Hydrologie-Fortbildungskurs (1972)</b>	vergriffen

Band Nr		Preis €
11	<b>Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von HW-Abflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972)</b> Gutknecht, D.	vergriffen
12	<b>Uferfiltrat und Grundwasseranreicherung (1973)</b> 8. ÖWWV-Seminar, Raach 1973	vergriffen
13	<b>Zellstoffabwässer-Anfall und Reinigung (1972)</b> von der Emde W., Fleckseder H., Huber L., Viehl K.	vergriffen
14	<b>Abfluß - Geschiebe (1973)</b> 2. Hydrologie-Fortbildungskurs 1973	vergriffen
15	<b>Neue Entwicklung in der Abwassertechnik (1973)</b> 9. ÖWWV-Seminar, Raach 1974	vergriffen
16	<b>Praktikum der Kläranlagentechnik (1974)</b> von der Emde W.	vergriffen
17	<b>Stabilitätsuntersuchung von Abflußprofilen mittels hydraulischer Methoden und Trendanalyse (1974)</b> Behr, O.:	18
18	<b>Hydrologische Grundlagen zur Speicherbemessung (1975)</b> 3. Hydrologie-Fortbildungskurs 1975	vergriffen
19	<b>Vorhersagen in der Wasserwirtschaft (1976)</b> 1. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1976	10
20	<b>Abfall- und Schlammbehandlung aus wasserwirtschaftlicher Sicht (1976)</b> 11. ÖWWV-Seminar, Raach 1976	vergriffen
21	<b>Zur Theorie und Praxis der Speicherwirtschaft (1977)</b> 2. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977	22
22	<b>Abwasserreinigung in kleineren Verhältnissen (1977)</b> 12. ÖWWV-Seminar, Raach 1977	vergriffen
23	<b>Methoden zur rechnerischen Behandlung von Grundwasserleitern (1977)</b> Baron W., Heindl W., Behr O., Reitingner J.	vergriffen
24	<b>Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemiefaserwerkes, eines chemischen Betriebes und einer Molkerei (1978)</b> Begert A.	vergriffen

Band Nr		Preis €
25	<b>Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser (1978)</b> Kroiss H.	vergriffen
26	<b>Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage (1978)</b> Gutknecht D.	vergriffen
27	<b>Wasserversorgung-Gewässerschutz (1978)</b> 13. ÖWWV-Seminar, Raach 1978	vergriffen
28	<b>Industrieabwasserbehandlung - Neue Entwicklungen (1979)</b> 14. ÖWWV-Seminar, Raach 1979	vergriffen
29	<b>Probleme der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Raumes (1979)</b> Frischherz H.	vergriffen
30	<b>Beiträge zur Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft (1979)</b> o. Univ.-Prof. DDr. Werner Kresser zum 60. Geburtstag	vergriffen
31	<b>Grundwasserströmungsverhältnisse bei Horizontalfilterrohrbrunnen (1980)</b> Schügerl W.	vergriffen
32	<b>Grundwasserwirtschaft (1980)</b> 3. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1980	25
33	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1) (1980)</b>	vergriffen
34	<b>Behandlung und Beseitigung kommunaler und industrieller Schlämme (1980)</b> 15. ÖWWV-Seminar, Raach 1980	vergriffen
35	<b>Faktoren, die die Inaktivierung von Viren beim Belebungsverfahren beeinflussen (1980)</b> Usrael G.	vergriffen
36	<b>Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren (1980)</b> Flögl W.	vergriffen
37	<b>Ein Beitrag zur Reinigung und Geruchsfreimachung von Abwasser aus Tierkörperverwertungsanstalten (1980)</b> Ruider E.	vergriffen
38	<b>Wasserwirtschaftliche Probleme der Elektrizitätserzeugung (1981)</b> Schiller, G.:	vergriffen

Band Nr		Preis €
39	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1981)</b> Teil 2	vergriffen
40	<b>Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung als zusammengehörige Techniken (1981)</b> 16. ÖWWV-Seminar, Raach 1981	vergriffen
41	<b>Filterbrunnen zur Erschließung von Grundwasser (1981)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1981	29
42	<b>Zur Ermittlung von Bemessungshochwässern im Wasserbau (1981)</b> Kirnbauer R.	22
43	<b>Wissenschaftliche Arbeiten, Zeitraum 1977 bis 1981 (1981)</b>	25
44	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1981)</b> Teil 3	25
45	<b>Verbundwirtschaft in der Wasserversorgung (1982)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1982	29
46	<b>Gewässerschutzplanung, deren Umsetzung und Zielkontrolle im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees (1982)</b> Stalzer W.	vergriffen
47	<b>Wechselwirkung zwischen Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen, Erfahrungen und Probleme (1982)</b> 17. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1982	vergriffen
48	<b>Kleinwasserkraftwerke - Notwendigkeit und Bedeutung (1982)</b> Flußstudien: Schwarza, kleine Ybbs, Saalach	vergriffen
49	<b>Beiträge zur Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft (1982)</b> o. Univ.-Prof. Dr.-Ing. W. v.d. Emde zum 60. Geburtstag	vergriffen
50	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1982)</b> Teil 4	vergriffen
51	<b>Sicherung der Wasserversorgung in der Zukunft (1983)</b> 18. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1983	vergriffen
52	<b>Thermische Beeinflussung des Grundwassers (1983)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1983	vergriffen

Band Nr		Preis €
53	<b>Planung und Betrieb von Regenentlastungsanlagen (1984)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1984	vergriffen
54	<b>Sonderabfall und Gewässerschutz (1984)</b> 19. ÖWWV-Seminar, Gmunden 1984	vergriffen
55	<b>Naturnahes Regulierungskonzept "Pram" (1984)</b>	26
56	<b>Blähschlamm beim Belebungsverfahren (1985)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1985	vergriffen
57	<b>Chemie in der Wassergütewirtschaft (1985)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1985	vergriffen
58	<b>Klärschlamm - Verwertung und Ablagerung (1985)</b> 20. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1985	vergriffen
59	<b>Wasserkraftnutzung an der Thaya (1985)</b> Pelikan B.	23
60	<b>Seminar "Wasser - Umwelt - Raumordnung" (1985)</b>	16
61	<b>Gewässerschutz im Wandel der Zeit Ziele und Maßnahmen zu ihrer Verwirklichung (1985)</b> Fleckseder, H.	vergriffen
62	<b>Anaerobe Abwasserreinigung (1985)</b> Kroiss H.	vergriffen
63	<b>Kleine Belebungsanlagen mit einem Anschlußwert bis 500 Einwohnerequivalente (1985)</b> Begert A.	vergriffen
64	<b>Belüftungssysteme beim Belebungsverfahren (1986)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1986	vergriffen
65	<b>Planung und Betrieb von Behandlungsanlagen für Industrieabwässer (1986)</b> 21. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1986	vergriffen
66	<b>Ausspracheseminar Grundwasserschutz in Österreich (1986)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1986	29
67	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (5) (1986)</b>	vergriffen

Band Nr	Preis €
<b>68</b> <b>Zur mathematischen Modellierung der Abflusstehung an Hängen (1986)</b> Schmid B.H.	22
<b>69</b> <b>Nitrifikation - Denitrifikation (1987)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1987	vergriffen
<b>70</b> <b>Flußbau und Fischerei (1987)</b>	vergriffen
<b>71</b> <b>Wasserversorgung und Abwasserreinigung in kleinen Verhältnissen (1987)</b> 22. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1987	vergriffen
<b>72</b> <b>Wasserwirtschaft und Lebensschutz (1987)</b> Wurzer E.	vergriffen
<b>73</b> <b>Anaerobe Abwasserreinigung Grundlagen und großtechnische Erfahrung (1988)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1988	vergriffen
<b>74</b> <b>Wasserbau und Wasserwirtschaft im Alpenraum aus historischer Sicht (1988)</b>	22
<b>75</b> <b>Wechselbeziehungen zwischen Land-, Forst und Wasserwirtschaft (1988)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1988	vergriffen
<b>76</b> <b>Gefährdung des Grundwassers durch Altlasten (1988)</b> 23. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1988	vergriffen
<b>77</b> <b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (6) (1987)</b>	vergriffen
<b>78</b> <b>Wasserwirtschaftliche Planung bei mehrfacher Zielsetzung (1988)</b> Nachtnebel, H.P.	25
<b>79</b> <b>Hydraulik offener Gerinne (1989)</b> Symposium, 1989	vergriffen
<b>80</b> <b>Untersuchung der Fischaufstiegshilfe bei der Stauhaltung im Gießgang Greifenstein (1988)</b> Jungwirth M., Schmutz S.	vergriffen
<b>81</b> <b>Biologische Abwasserreinigung (1989)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs, 1989, TU-Wien	vergriffen
<b>82</b> <b>Klärschlamm Entsorgung (1989)</b> 24. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1989	vergriffen

Band Nr		Preis €
83	<b>Viruskontamination der Umwelt und Verfahren der Kontrolle (1990)</b> 2. Symposium	18
84	<b>Schadstofffragen in der Wasserwirtschaft (1989)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1989, TU-Wien	29
85	<b>Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Trinkwasseraufbereitung mit Ultraschall, Projekt Abschnitt I (1989)</b> Frischherz H.; Benes E.; Ernst J.; Haber F.; Stuckart W.	18
86	<b>Umfassende Betrachtung der Erosions- und Sedimentationsproblematik (1989)</b> Summer W.	25
87	<b>Großräumige Lösungen in der Wasserversorgung (1990)</b> 25. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1990	vergriffen
88	<b>Revitalisierung von Fließgewässern (1990)</b> Beiträge zum Workshop Scharfling, 1989	vergriffen
89	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1990)</b> Teil 9	vergriffen
90	<b>A Study on Kinematic Cascades (1990)</b> Schmid B.H.	18
91	<b>Snowmelt Simulation in Rugged Terrain - The Gap Between Point and Catchment Scale Approaches (1990)</b> Blöschl G.	18
92	<b>Dateninterpretation und ihre Bedeutung für Grundwasserströmungsmodelle (1990)</b> Blaschke A.P.	nicht erschienen
93	<b>Decision Support Systeme für die Grundwasserwirtschaft unter Verwendung geografischer Informationssysteme (1990)</b> Fürst J.	18
94	<b>Schlußbericht zum Forschungsvorhaben Trinkwasseraufbereitung mit Ultraschall; Projekt-Abschnitt 1990 (1990)</b> Frischherz H., Benes E., Stuckhart W., Ilmer A., Gröschl M., Bolek W.	18
95	<b>Anaerobe Abwasserreinigung - Ein Modell zur Berechnung und Darstellung der maßgebenden chemischen Parameter (1991)</b> Svardal K.	22

Band Nr		Preis €
96	<b>EDV-Einsatz auf Abwasserreinigungsanlagen (1991)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1991, TU-Wien	29
97	<b>Entfernung von Phosphorverbindungen bei der Abwasserreinigung (1991)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1991, TU-Wien	25
98	<b>Auswirkungen der Wasserrechtsgesetznovelle 1990 auf Behörden, Planer und Betreiber kommunaler Abwasserreinigungsanlagen - aus technischer, rechtlicher und wirtschaftlicher Sicht (1991)</b> 26. ÖWWV-Seminar, Ottenstein 1991	36
99	<b>Geruchsemissionen aus Abwasserreinigungsanlagen (1991)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1991,	22
100	<b>Anpassung von Kläranlagen an den Stand der Technik (1992)</b> ÖWWV-Fortbildungskurs 1992, TU-Wien	vergriffen
101	<b>Umweltbezogene Planung wasserbaulicher Maßnahmen an Fließgewässern (1992)</b> Pelikan B.	18
102	<b>Erfassung hydrometeorologischer Elemente in Österreich im Hinblick auf den Wasserhaushalt (1992)</b> Behr O.	i.V.
103	<b>Wasser- und Abfallwirtschaft in dünn besiedelten Gebieten (1992)</b> 27. ÖWWV-Seminar Ottenstein 1992	36
104	<b>Virus Contamination of the Environment (1992)</b> Methods and Control	vergriffen
105	<b>Fließgewässer und ihre Ökologie (1993)</b> ÖWAV-Fortbildungskurs 1992, TU-Wien	22
106	<b>Festlegung einer Dotierwassermenge über Dotationsversuche (1992)</b> Mader H.	22
107	<b>Wasserrechtsgesetznovelle 1990 und neue Emissionsverordnungen (1992)</b> Vorträge anlässlich der UTEC 1992	29
108	<b>Chemische Analytik für einen zeitgemäßen Gewässerschutz (1992)</b> Vorträge anlässlich der UTEC 1992	29
109	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (1994)</b> Teil 10 - Beiträge zum Seminar an der Universität für Bodenkultur im November 1994	i.V.

Band Nr	Preis €
<b>110 Bemessung u. Betrieb von Kläranlagen zur Stickstoffentfernung (1993)</b> ÖWAV-Seminar 1993, TU-Wien	36
<b>111 Wasserreserven in Österreich -            Schutz und Nutzung in Gegenwart und Zukunft (1993)</b> 28. ÖWAV-Seminar Ottenstein 1993	vergriffen
<b>112 Contamination of the Environment by Viruses and Methods of Control (1993)</b>	18
<b>113 Wasserkraft ()</b> O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. S. Radler anlässlich seiner Emeritierung	vergriffen
<b>114 Klärwärter-Grundkurs (1994)</b> 2. Auflage 1994	vergriffen
<b>115 Beitrag zur Reduzierung der Abwasseremissionen der Bleicherei beim            Sulfatverfahren (1994)</b> Urban W. ISBN 3-85234-001-2	22
<b>116 Eigenüberwachung von Abwasserreinigungsanlagen            für den Gewässerschutz (1994)</b> ÖWAV-Seminar 1994, TU-Wien ISBN 3-85234-002-0	25
<b>117 Abwasserreinigungskonzepte -            Internationaler Erfahrungsaustausch über neue Entwicklungen (1995)</b> ÖWAV-Seminar 1994, TU Wien ISBN 3-85234-003-9	25
<b>118 3 Jahre WRG-Novelle (1994)</b> 29. ÖWAV-Seminar: Ottenstein 1994 ISBN 3-85234-004-7	19
<b>119 Landeskulturelle Wasserwirtschaft (1994)</b> anlässlich der Emeritierung von o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. H. Supersperg	vergriffen
<b>120 Gewässerbetreuungskonzepte - Stand und Perspektiven (1994)</b> Beiträge zur Tagung an der BOKU 1994 ISBN 3-85234-010-1	32
<b>121 Generelle Entwässerungsplanung im Siedlungsraum (1996)</b> ÖWAV-Seminar 1995, TU Wien ISBN 3-85234-011-X	29

Band Nr	Preis €
<b>122</b> <b>Bedeutung von geowissenschaftlicher Zusatzinformation für die Schätzung der Transmissivitätsverteilung in einem Aquifer (1994)</b> Kupfersberger H.	18
<b>123</b> <b>Modellierung und Regionalisierung der Grundwassermengenbildung und des Bodenwasserhaushaltes (1994)</b> Holzmann, H.	22
<b>124</b> <b>Pflanzenkläranlagen - Stand der Technik, Zukunftsaspekte (1995)</b> ÖWAV-Seminar, BOKU Wien ISBN 3-85234-014-4	22
<b>125</b> <b>Abwasserreinigung - Probleme bei der praktischen Umsetzung des Wasserrechtsgesetzes, (1995)</b> ÖWAV-Seminar 1995, TU-Wien ISBN 3-85234-015-2	32
<b>126</b> <b>Konfliktfeld Landwirtschaft - Wasserwirtschaft (1995)</b> 30. ÖWAV-Seminar, Ottenstein 1995 ISBN 3-85234-016-0	29
<b>127</b> <b>Alte und neue Summenparameter (1995)</b> ÖWAV-Seminar 1995, TU-Wien ISBN 3-85234-017-9	29
<b>128</b> <b>Viruskontamination der Umwelt und Verfahren der Kontrolle (deutsch oder englisch) (1995)</b> 4. Symposium Univ.Prof.Dr. R. Walter ISBN 3-85234-019-5	0
<b>129</b> <b>Einfluß von Indirekteinleitungen auf Planung und Betrieb von Abwasseranlagen (1996)</b> ÖWAV-Seminar 1996, TU-Wien ISBN 3-85234-020-9	vergriffen
<b>130</b> <b>Zentrale und dezentrale Abwasserreinigung (1996)</b> 31. ÖWAV-Seminar, Ottenstein 1996 ISBN 3-85234-021-7	36
<b>131</b> <b>Methoden der Planung und Berechnung des Kanalisationssystems (1996)</b> ÖWAV-Seminar 1996, BOKU-Wien ISBN 3-85234-022-5	29

Band Nr	Preis €
<b>132 Scale and Scaling in Hydrology (1996)</b> Blöschl G. ISBN 3-85234-023-3	vergriffen
<b>133 Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (11) (1996)</b> Integrale Interpretation eines zeitgemäßen Gewässerschutzes ISBN 3-85234-024-0	12
<b>134 Ein Beitrag zur Charakterisierung von Belüftungssystemen für die biologische Abwasserreinigung nach dem Belebungsverfahren mit Sauerstoffzufuhrmessungen (1996)</b> Frey W. ISBN 3-85234-025-X	22
<b>135 Nitrifikation im Belebungsverfahren bei maßgebendem Industrieabwassereinfluß (1996)</b> Nowak O. ISBN 3-85234-026-8	36
<b>136 1. Wassertechnisches Seminar (1996)</b> Nebenprodukte von Desinfektion und Oxidation bei der Trinkwasseraufbereitung ISBN 3-85234-027-6	i.V.
<b>137 Modellanwendung bei Planung und Betrieb von Belebungsanlagen (1997)</b> ÖWAV - Seminar 1997, TU-Wien ISBN 3-85234-028-4	32
<b>138 Nitrifikationshemmung bei kommunaler Abwasserreinigung (1997)</b> Schweighofer P. ISBN 3-85234-029-2	25
<b>139 Ein Beitrag zu Verständnis und Anwendung aerober Selektoren für die Blähschlammvermeidung (1997)</b> Prendl L. ISBN 3-85234-030-6	22
<b>140 Auswirkungen eines Kläranlagenablaufes auf abflußschwache Vorfluter am Beispiel der Kläranlage Mödling und des Krottenbaches (1997)</b> Franz A. ISBN 3-85234-031-4	25
<b>141 Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik (1997)</b> ÖWAV - Seminar 1997, TU-Wien ISBN 3-85234-032-2	36

Band Nr		Preis €
142	<b>Kulturtechnik und Wasserwirtschaft heute (11) (1997)</b> Abfallwirtschaft und Altlastensanierung morgen ISBN 3-85234-033-0	18
143	<b>Abwasserbeseitigung und Wasserversorgung in Wien (1997)</b> Eine ökonomische Beurteilung der Einnahmen, Ausgaben und Kosten Kosz M. ISBN 3-85234-034-9	22
144	<b>Raum-Zeitliche Variabilitäten im Geschiebehaushalt und dessen Beeinflussung am Beispiel der Drau (1997)</b> Habersack H. ISBN 3-85234-035-7	29
145	<b>Fortbildungskurs: Biologische Abwasserreinigung (1998)</b> ÖWAV - Seminar 1998, TU-Wien ISBN 3-85234-036-5	40
146	<b>2. Wassertechnisches Seminar (1998)</b> Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung ISBN 3-85234-037-3	i.V.
147	<b>Eigenüberwachung und Fremdüberwachung bei Kläranlagen (1998)</b> 32. ÖWAV-Seminar , Linz 1998 ISBN 3-85234-038-1	36
148	<b>Grundwasserdynamik (1998)</b> ISBN 3-85234-039-C	36
149	<b>Die Tradition in der Kulturtechnik (1998)</b> Kastanek F. <b>Simulationsanwendung bei der Störung durch poröses Medium (1998)</b> Loiskandl W. ISBN 3-85234-040-4	22
150	<b>Auswirkungen von Niederschlagsereignissen und der Schneeschmelze auf Karstquellen (1998)</b> Steinkellner M. ISBN 3-85234-041-1	36
151	<b>Experiences with soil erosion models (1998)</b> ISBN 3-85234-042-X	29

Band Nr	Preis €
<b>152 Ein Beitrag zur Optimierung der Stickstoffentfernung in zweistufigen Belebungsanlagen (1998)</b> Dornhofer K. ISBN 3-85234-043-8	25
<b>153 Hormonell aktive Substanzen in der Umwelt (1998)</b> ÖWAV / UBA Seminar 1998, BOKU Wien ISBN 3-58234-044-6	vergriffen
<b>154 Erfassung, Bewertung und Sanierung von Kanalisationen (1998)</b> ÖWAV Seminar 1999, BOKU Wien ISBN 3-8523-045-4	29
<b>155 Nährstoffbewirtschaftung und Wassergüte im Donauraum (1999)</b> ÖWAV - Seminar 1999, TU-Wien ISBN 3-85234-046-2	32
<b>156 Der spektrale Absorptionskoeffizient zur Bestimmung der organischen Abwasserbelastung (1999)</b> UV-Seminar 1998, Duisburg ISBN 3-85234-047-0	22
<b>157 Bedeutung und Steuerung von Nährstoff- und Schwermetallflüssen des Abwassers (1999)</b> Zessner M. ISBN 3-85234-048-9	25
<b>158 Entwicklung einer Methode zur Bewertung von Stoffbilanzen in der Abfallwirtschaft (1999)</b> Rechberger H. ISBN 3-85234-049-7	vergriffen
<b>159 Sicherheit und Gesundheitsschutz auf Abwasseranlagen und deren Evaluierung (2000)</b> ÖWAV – Seminar 2000, TU-Wien ISBN 3-85234-050-0	22
<b>160 Auswirkungen von Klimaänderungen auf die Hydrologie alpiner Einzugsgebiete (2000)</b> Hebenstreit K. ISBN 3-85234-051-9	25

- 
- |     |  |            |
|-----|--|------------|
| 161 | <b>Innovative Messtechnik in der Wasserwirtschaft (2000)</b><br><b>Präsentation eines Forschungsprojektes</b><br>ÖWAV – Seminar 2000, BOKU – Wien<br>ISBN 3-85234-052-7                            | vergriffen |
| 162 | <b>Sickerwasser und Oberflächenabdichtung auf Reaktordeponien (2000)</b><br>ÖWAV - Seminar 2000, Wirtschaftskammer Wien<br>ISBN 3-85234-053-5  | 25         |
| 163 | <b>Abfall- und Abwasserentsorgung in kleinen Verhältnissen (2000)</b><br>ÖWAV - Seminar 2000, Ottenstein<br>ISBN 3-85234-054-3   | 25         |
| 164 | <b>Niederschlag-Abfluss-Modellierung – Simulation und Prognose (2000)</b><br>ÖWAV-Seminar 2000, TU Wien<br>ISBN 3-85234-055-1  | i.V.       |
| 165 | <b>Mehrdimensionale Abflussmodellierung am Beispiel der Lafnitz (2000)</b><br>Habersack, H. / Mayr, P. / Girlinger, R. / Schneglberger, St.<br>ISBN 3-85234-056-x                                  | 25         |
| 166 | <b>Anpassung von Kläranlagen – Planung und Betrieb (2001)</b><br>ÖWAV-Seminar 2001, TU Wien<br>ISBN 3-85234-057-8  | 40         |
| 167 | <b>Bepflanzte Bodenfilter zur weitergehenden Reinigung von Oberflächenwasser und Kläranlagenabläufen (2001)</b><br>Laber J.<br>ISBN 3-85234-058-6  | 25         |
| 168 | <b>Kanalbetrieb und Niederschlagsbehandlung (2001)</b><br>ÖWAV-Seminar 2001, BOKU Wien.<br>ISBN 3-85234-059-4  | 29         |
| 169 | <b>Development of a Simulation Tool for Subsurface Flow Constructed Wetlands (Entwicklung eines Simulationsmodells für bepflanzte Bodenfilter) (2001)</b><br>Langergraber G.<br>ISBN 3-85234-060-8 | 25         |
| 170 | <b>Simulation von Niederschlagszeitreihen mittels stochastischer Prozess-modelle unter Berücksichtigung der Skaleninvarianz (2001)</b><br>Bogner<br>ISBN 3-85234-061-6                             | i.V.       |
| 171 | <b>Sewage Sludge Disposal – Sustainable and/or Reliable Solutions (2001)</b><br>ÖWAV / EWA Workshop 2001, TU-Wien<br>ISBN 3-85234-062-4  | 25         |

Band Nr		Preis €
172	<b>Stickstoffentfernung mit Biofiltern (2002)</b> Nikolavcic B. ISBN 3-85234-063-2	30
173	<b>Anaerobe Abwasserreinigung: Beeinflussende Faktoren der Versäuerung eines Zitronesäurefabrikabwassers (2002)</b> Moser D. ISBN 3-85234-064-0	20
174	<b>Gewässerschutz bei Entlastungsbauwerken der Mischkanalisation (2002)</b> Fenz R. ISBN 3-85234-065-9	25
175	<b>Wechselwirkung von physikalischen, chemischen und biotischen Prozessen in aquatischen Systemen (2002)</b> Kreuzinger N. ISBN 3-85234-066-7	i.V.
176	<b>Benchmarking in der Abwasserentsorgung (2002)</b> ÖWAV Workshop Februar 2002, TU-Wien ISBN 3-85234-067-5	30
177	<b>Klärschlamm (2002)</b> <b>Möglichkeiten und Verfahren zur Verwertung / Entsorgung ab 2004</b> ÖWAV Seminar April 2002, Wirtschaftskammer Österreich <b>Schlammbehandlung und Entsorgung</b> ÖWAV / TU – Workshop September 2000, TU-Wien ISBN 3-85234-068-3	30
178	<b>Arzneimittel in der aquatischen Umwelt (2002)</b> ÖWAV Seminar 2002, BOKU Wien ISBN 3-58234-069-1	30
179	<b>Untersuchungen zur Entfernung natürlicher radioaktiver Stoffe aus Trinkwasser und Überblick zu deren Verbreitung in Österreich (2002)</b> Staubmann, K. ISBN 3-85234-070-5	25
180	<b>Zum Fließwiderstandsverhalten flexibler Vegetation (2002)</b> Stephan, U. ISBN 3-85234-071-3	30
181	<b>Understanding and Estimating Floods at the Regional Scale (2002)</b> Merz, R. ISBN 3-85234-072-1	30

Band Nr	Preis €
<b>182 Kanalmanagement - Neues Schlagwort oder alte Herausforderung ? (2003)</b> ÖWAV Seminar 2003, BOKU Wien ISBN 3-85234-073-X	30
<b>183 Fortbildungsseminar Abwasserentsorgung (2003)</b> ÖWAV Seminar Februar 2003, TU-Wien ISBN 3-85234-074-8	40
<b>184 Klärschlamm (2003)</b> ÖWAV Seminar November 2003, TU-Wien ISBN 3-85234-075-6	30
<b>185 Nachhaltige Nutzung von Wasser (2003)</b> Endbericht zu Modul MU11 im Rahmen des Forschungsschwerpunktes „Nachhaltige Entwicklung österreichischer Kulturlandschaften“ ISBN 3-85234-076-4	30
<b>186 Inspektion von Kanalisationen (inkl. Umsetzung ÖNORM EN 13508-2)</b> ÖWAV-Informationsveranstaltung 2004, BOKU Wien ISBN 3-85234-077-2	30
<b>187 Datengewinnung, -verwaltung und -nutzung in der Wassergütwirtschaft (2004)</b> ÖWAV Seminar März 2004, TU-Wien ISBN 3-85234-078-0	40
<b>188 CSB-Elimination in höchstbelasteten Belebungsstufen und ihre Auswirkung auf            die Stickstoffelimination von zweistufigen Anlagen unter dem Gesichtspunkt            der mathematischen Modellierung (2004)</b> Haider, S. ISBN 3-85234-079-9	30
<b>189 Beitrag zum Benchmarking von Abwasserreinigungsanlagen (2004)</b> Lindtner, S. ISBN 3-85234-080-2	25
<b>190 Öffentlichkeitsarbeit auf Kläranlagen (2004)</b> ÖWAV Seminar Juni 2004, St. Pölten ISBN 3-85234-081-0	30
<b>191 Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen            Abwasserreinigung (2004)</b> Clara, M. ISBN 3-85234-082-9	25

Band Nr		Preis €
192	<b>Chemie in der Wassergütewirtschaft (2005)</b> ÖWAV Seminar Februar 2005, TU Wien ISBN 3-85234-083-7	45
193	<b>Three dimensional numerical modelling of turbulent river flow using polyhydral finite volumes (2005)</b> Tritthart, M. ISBN 3-85234-084-5	30
194	<b>Abwasserentsorgung im ländlichen Raum (2005)</b> ÖWAV Seminar November 2005, BOKU Wien ISBN 3-85234-085-3	Preis auf Anfrage
195	<b>Betriebserfahrungen moderner Kläranlagen (2006)</b> ÖWAV Seminar Februar 2006, TU-Wien ISBN 3-85234-086-1	40
196	<b>Kanalmanagement 2006 – Praxisberichte und Projektergebnisse (2006)</b> ÖWAV-Informationsveranstaltung 2006, BOKU ISBN 3-85234-087-X	30
197	<b>Methoden der hydrologischen Regionalisierung (2006)</b> ÖWAV-Seminar 2006, TU Wien ISBN 3-85234-088-8	30
198	<b>Process based regionalisation of low flows (2006)</b> Laha, G. ISBN-10 3-85234-089-6 ISBN-13 978-3-85234-089-0	30
199	<b>Hochwasservorhersage – Erfahrungen, Entwicklungen &amp; Realität (2006)</b> ÖWAV-Seminar 2006, TU Wien ISBN-10 3-85234-090-X ISBN-13 978-3-85234-090-6	30
200	<b>Scale and stream network structure in geostatistical hydrological analyses (Geostatistische hydrologische Analysen unter Berücksichtigung von Skalenaspekten und Gewässernetzstruktur) (2007)</b> Skøien, J. O. ISBN-10 3-85234-091-8 ISBN-13 978-3-85234-091-3	i.V.

---

<b>201</b>	<b>Der kombinierte Ansatz, das Wechselspiel zwischen Emission und Immission - Neue Herausforderungen bei Abwasserentsorgung und Gewässerschutz (2007)</b> ÖWAV Februar Seminar 2007, TU-Wien ISBN-13 978-3-85234-093-7	45
<b>202</b>	<b>Betrieb von Kläranlagen - Grundkurs</b> Neuaufgabe 2013 ISBN-13 978-3-85234-123-1	80
<b>203</b>	<b>Kanalmanagement 2007 – Unterirdische Kanalsanierung (2007)</b> ÖWAV Infoveranstaltung 17. April 2007 an der BOKU Wien ISBN-13 978-3-85234-095-1	30
<b>204</b>	<b>Leitungskataster für Trink - und Abwassernetze (2007)</b> ÖWAV Infoveranstaltung 30. Mai 2007, Wien ISBN-13 978-3-85234-096-8	30
<b>205</b>	<b>Geruchs- und Korrosionsprobleme in der Kanalisation (2007)</b> ÖWAV-Seminar 2007, TU Wien ISBN 978-3-85234-097-5	35
<b>206</b>	<b>Extreme Abflussereignisse: Dokumentation – Bedeutung – Bestimmungsmethoden (2007)</b> ÖWAV-Seminar 2007, TU Wien ISBN 978-3-85234-098-2	30
<b>207</b>	<b>1. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2007)</b> ÖWAV-Seminar 2007, BOKU ISBN 978-3-85234-099-9	30
<b>208</b>	<b>Biologische Abwasserreinigung - Aktuelle Entwicklungen (2008)</b> ÖWAV Februar Seminar 2008, TU-Wien ISBN 978-3-85234-100-2	45
<b>209</b>	<b>Kanalmanagement 2008 – Betrieb und Mischwasser (2008)</b> ÖWAV Infoveranstaltung 27. März 2008 an der BOKU Wien ISBN 978-3-85234-101-9	30
<b>210</b>	<b>2. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2008)</b> ÖWAV-Seminar 2008, BOKU ISBN 978-3-85234-102-6	30

Band Nr		Preis €
211	<b>Zur Kenntnis der Schwefelwasserstoffbildung und -vermeidung in Abwasserdruckleitungen (2008)</b> Saračević E. ISBN 978-3-85234-103-3	30
212	<b>Neue Herausforderungen an die Wassergütwirtschaft (2009)</b> ÖWAV Februar Seminar 2009, TU-Wien ISBN 978-3-85234-104-0	vergriffen
213	<b>Hochwasserentstehung in der nördlichen Grauwackenzone Beobachtung - Messung – Modellierung (2009)</b> Endbericht für Forschungsprojekte im Zeitraum 1990 bis 2008 ISBN: 978-3-85234-105-7	30
214	<b>Linking Land Use to Stream Pollution: Pollutant Dynamics and Management Implications (2009)</b> Yillia, Paul T. ISBN 978-3-85234-106-4	25
215	<b>Kanalmanagement 2009 – Hauskanäle - Von der Planung bis zur Sanierung (2009)</b> ÖWAV-Seminar 2009, BOKU ISBN 978-3-85234-107-1	30
216	<b>Hochwässer – Bemessung, Risikoanalyse und Vorhersage (2009)</b> ÖWAV-Seminar 2009, BOKU ISBN 978-3-85234-108-8	30
217	<b>Einsatz der Managementmethode „Benchmarking“ in der Wasserversorgung - spezifische Aspekte der Implementierung, Anwendbarkeit und Folgewirkungen (2009)</b> Neunteufel, R. ISBN 978-3-85234-109-5	30
218	<b>3. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2009)</b> ÖWAV-Seminar 2009, BOKU ISBN 978-3-85234-110-1	30
219	<b>Abwässer aus Gewerbe und Industrie Indirekt- und Direkteinleiter (2010)</b> ÖWAV Februar Seminar 2010, TU-Wien ISBN 978-3-85234-111-8	vergriffen
220	<b>Kanalmanagement 2010 – Grundlagen der Sanierungsplanung (2010)</b> ÖWAV Seminar 1.6.2010, Wien ISBN 978-3-85234-112-5	50

Band Nr	Preis €
<b>221    Anwendungsbezogene Aspekte der operationellen Durchflussvorhersage (2010)</b> Drabek, U. ISBN 978-3-85234-113-2	50
<b>222    4. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2010)</b> ÖWAV Seminar 2010, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-114-9	30
<b>223    Kanalmanagement 2011 – Pumpstationen, Mischwasserbehandlung &amp; Vorstellung des ÖWAV-Regelblattes 42 „Unterirdische Kanalsanierung – Hauskanäle“ (2011)</b> ÖWAV Seminar 2.2.2011, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-116-3	40
<b>224    Monitoring auf Kläranlagen</b> <b>„Daten erfassen, auswerten und anwenden“ (2011)</b> ÖWAV Februar Seminar 2011, TU-Wien ISBN 978-3-85234-117-0	50
<b>225    Kanalmanagement 2012 – Inspektion und Generelle Sanierungsplanung von Kanalisationen (2012)</b> ÖWAV Seminar 1.2.2012, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-118-7	40
<b>226    Standortbestimmung in der Wassergütwirtschaft (2012)</b> ÖWAV Februar Seminar 2012, TU-Wien ISBN 978-3-85234-119-4	50
<b>227    5. Österreichischer Kleinkläranlagentag (2012)</b> ÖWAV Seminar 2012, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-120-0	30
<b>228    Flussgebietsmanagement und Nährstoffe (2013)</b> ÖWAV Februar Seminar 2013, TU-Wien ISBN 978-3-85234-121-7	vergriffen
<b>229    Kanalmanagement 2013 – Betrieb von Kanalisationen - Präsentation des ÖWAV-Regelblattes 22 (2013)</b> ÖWAV Seminar 9.4.2013, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-122-4	40
<b>230    Abwasserreinigung - Werte erhalten, Effizienz steigern und Ressourcen schonen</b> ÖWAV Februar Seminar 2014, TU-Wien ISBN 978-3-85234- 124-8	50

Band Nr		Preis €
231	<b>Kanalmanagement 2014 (2014)</b> ÖWAV Seminar 24.4.2014, BOKU Wien ISBN 978-3-85234-125-5	40
232	<b>NEW: Nährstoffe – Energie – Wasser</b> ÖWAV Februar Seminar 2015, TU-Wien ISBN 978-3-85234- 126-2	45
233	<b>Kanalmanagement 2015 (2015)</b> ÖWAV Seminar 21.4.2015, Wien ISBN 978-3-85234-127-9	40
234	<b>Biogasproduktion aus organischen Reststoffen aus der Lebensmittelindustrie (2015)</b> Brooks, L. ISBN 978-3-85234-128-6	30
235	<b>Schlammfaulung mit erhöhtem Feststoffgehalt – Chancen, Grenzen, Herausforderungen (2015)</b> Reichel, M. ISBN 978-3-85234-129-3	30
236	<b>Optimierung und Umsetzung des AOP-Verfahrens mit Ozon und Wasserstoffperoxid für eine kleine Einheit der Trinkwasseraufbereitung (2015)</b> Bletterie, U. ISBN 978-3-85234-130-9	in Vorbereitung
237	<b>Geruchsemissionen aus Abwasseranlagen</b> ÖWAV Seminar 2015, TU-Wien ISBN 978-3-85234- 131-6	30

**Die Bände sind zu beziehen bei:**

[www.wau.boku.ac.at/wienmit.html](http://www.wau.boku.ac.at/wienmit.html)

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft  
der Technischen Universität Wien  
Karlsplatz 13/226, A-1040 Wien, Email: [ihager@iwag.tuwien.ac.at](mailto:ihager@iwag.tuwien.ac.at)

Band: 12, 15, 16, 20, 28, 34, 35, 36, 37, 47, 49, 53, 54, 56, 57, 58, 61, 62, 63, 64, 65, 69, 73, 81, 82, 84, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 105, 107, 108, 110, 114, 116, 117, 121, 125, 127, 129, 130, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 141, 143, 145, 147, 152, 153, 155, 156, 157, 158, 159, 161, 162, 166, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 183, 184, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 195, 201, 202, 205, 208, 211, 212, 214, 219, 224, 226, 228, 230, 232, 234, 235, 236, 237

Institut für Wasserbau und Ingenieurhydrologie  
der Technischen Universität Wien  
Karlsplatz 13/222, A-1040 Wien, Email: [sekr223@hydro.tuwien.ac.at](mailto:sekr223@hydro.tuwien.ac.at)

Band: 1, 2, 8, 9, 17, 21, 23, 26, 30, 31, 41, 42, 52, 66, 68, 74, 90, 91, 92, 102, 122, 132, 148, 164, 180, 181, 193, 197, 198, 199, 200, 206, 213, 216, 221

Institut für Wasserwirtschaft, Hydrologie und konstruktiven Wasserbau  
der Universität für Bodenkultur,  
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: [christina.mayer@boku.ac.at](mailto:christina.mayer@boku.ac.at)

Band: 18, 19, 32, 38, 43, 44, 45, 48, 50, 55, 59, 60, 70, 75, 78, 86, 89, 93, 101, 106, 109, 113, 123, 144, 160, 165, 167, 169

Institut für Siedlungswasserbau, Industrierwasserwirtschaft und Gewässerschutz  
der Universität für Bodenkultur,  
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: [sig-office@boku.ac.at](mailto:sig-office@boku.ac.at)

Band: 22, 29, 39, 40, 46, 67, 71, 72, 76, 77, 80, 83, 85, 87, 88, 94, 103, 112, 115, 118, 120, 124, 126, 128, 131, 133, 136, 142, 146, 150, 154, 163, 167, 168, 169, 178, 179, 182, 185, 186, 194, 196, 203, 204, 207, 209, 210, 215, 217, 218, 220, 222, 223, 225, 227, 229, 231, 233

Institut für Hydraulik und landeskulturelle Wasserwirtschaft  
der Universität für Bodenkultur  
Muthgasse 18, A-1190 Wien, Email: [dietmar.fellner@boku.ac.at](mailto:dietmar.fellner@boku.ac.at)

Band: 119, 149, 151, 170