

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER • ABWASSER • GEWÄSSER

Anaerobe Abwasserreinigung Grundlagen und großtechnische Erfahrung

Band 73 - Wien 1988

WIENER MITTEILUNGEN

WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER

BAND 73

ANAEROBE ABWASSERREINIGUNG - GRUNDLAGEN UND GROSSTECHNISCHE ERFAHRUNG

FORTBILDUNGSKURS DES ÖWWV
WIEN, 28.1.1988

HERAUSGEBER:
PROF. DIPL.-ING. DR. H. KROISS
TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
INSTITUT FÜR WASSERGÜTE
UND LANDSCHAFTSWASSERBAU

~~116.8137~~

~~72~~

822.406 I

VORWORT

Abwasserreinigung steht immer im Spannungsfeld zwischen der Forderung nach Minimierung der Umweltbelastung und jener nach Minimierung der Kosten, um ein gestecktes Ziel der Gewässergüte zu erreichen. Insbesondere für die Industrie stellt der Kostenfaktor einen ganz entscheidenden Punkt für die Wettbewerbsfähigkeit des Betriebes auf dem Markt dar.

Die Entwicklung der anaeroben Verfahren der Abwasserreinigung hat in den letzten 20 Jahren enorme Fortschritte gemacht, nicht zuletzt unter dem Eindruck von zwei Ölkrisen, die die Preise für Energie drastisch erhöht haben. Bei den anaeroben Verfahren der Abwasserreinigung wird die organische Verschmutzung mit Hilfe von Bakterien in ein energiereiches Faulgas (Methan und Kohlendioxid) umgewandelt, das als Ersatz für fossile Brennstoffe häufig im Produktionsprozeß eingesetzt werden kann. Auch der Biomasseanfall ist vergleichsweise sehr gering. Damit haben die anaeroben Verfahren zwei entscheidende Vorteile gegenüber den bisher praktisch ausschließlich angewendeten aeroben Verfahren der biologischen Abwasserreinigung. Einerseits wird der Energiebedarf für die Sauerstoffzufuhr eingespart, andererseits verringert sich das Problem der Schlamm Entsorgung, das zusehends Bedeutung gewinnt.

Nach bisherigen Untersuchungen ist der Beitrag anaerober Verfahren zur Verbesserung der Reinigungswirkung biologischer Abwasserreinigungsanlagen ungewiß, in einer integralen Betrachtung leisten sie jedoch einen Beitrag zum Umweltschutz, weil der Entropieverlust insgesamt vermindert wird, was sich unter anderem in der deutlichen Senkung des Energiebedarfs für die Abwasserreinigung niederschlägt. Es darf auch nicht vergessen werden, daß die Anaerobprozesse das Abwasser nicht so weit reinigen können, daß sie direkt in ein Gewässer eingeleitet werden können. Zu jeder anaeroben Abwasserreinigungsanlage gehört also gewissermaßen eine aerobe Nachreinigungsstufe, die für die Einhaltung der Anforderungen an das

Gewässer von entscheidender Bedeutung ist. Trotz der Tatsache, daß die anaeroben Verfahren zufolge intensiver Forschung und Entwicklung und zunehmender großtechnischer Erfahrung im Betrieb wesentlich sicherer geworden sind, bleibt doch der Tatbestand bestehen, daß anaerobe biologische Prozesse prinzipiell nicht die gleiche Stabilität besitzen wie die aeroben Prozesse. Damit kommt der aeroben Nachreinigung eine entscheidende Bedeutung hinsichtlich der Sicherstellung des Gewässerschutzes zu.

Weil die anaeroben Abwasserreinigungsprozesse nun schon bei einer großen Anzahl von Industriebetrieben mit Erfolg zur Abwasserreinigung eingesetzt sind und so mithelfen, die Kosten für den Umweltschutz zu reduzieren, ist es das Ziel dieses Seminares, das Wissen darüber und die damit gewonnenen Erfahrungen zu verbreiten. Im Rahmen eines eintätigen Seminares kann selbstverständlich nur ein kleiner Ausschnitt aus der Erfahrung und dem Wissen vermittelt werden, das in der Zwischenzeit auf der ganzen Welt vorhanden ist. Die Auswahl der Themen erfolgte also bis zu einem gewissen Grad willkürlich. Zweifellos war es jedoch ein Ziel, die in Österreich entwickelten und in der Praxis mit Erfolg angewendeten Verfahren mindestens auch vorzustellen. Insgesamt soll jedoch dieses Seminar dazu beitragen, einerseits das Vertrauen in die Anaerobtechnik zu verstärken, andererseits aber auch die damit verbundenen Probleme, die gelöst wie die ungelöst, ausreichend darzustellen.

Wien, im Jänner 1988

INHALTSVERZEICHNIS

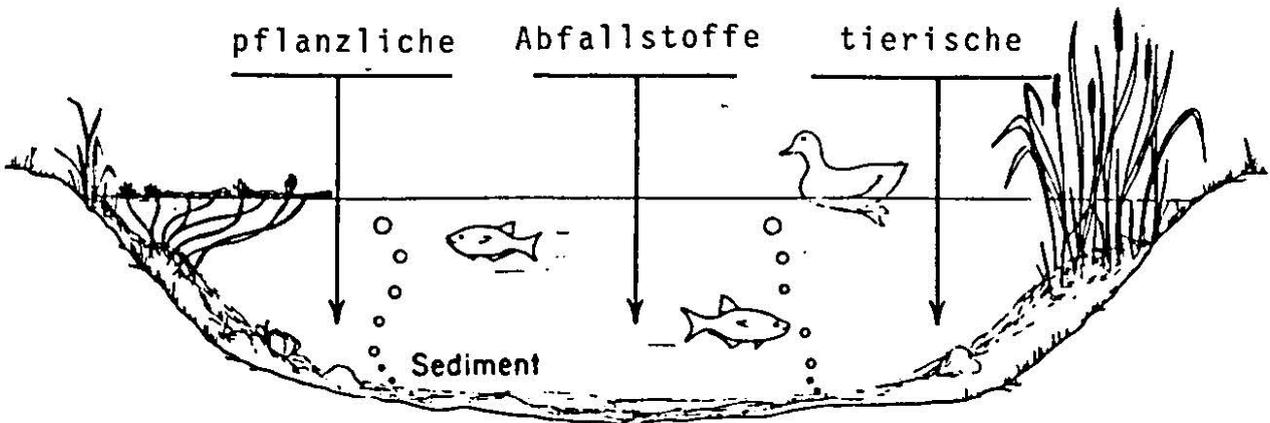
H. KROISS und N. MATSCHÉ	
Mikrobiologische und chemische Grundlagen der anaeroben Abwasserreinigung	1
G. LETTINGA, L. HULSHOFF POL	
Aufwärtsdurchströmter Schlammbettreaktor (UASB - Process)	29
H. KROISS und K. SVARDAL	
Aufwärtsdurchströmter Schlammbettreaktor mit Drehverteiler (EKJ - Reaktor)	59
M. VOGLER	
Anaerobes Belebungsverfahren, Erfahrungen in der Zellstoffindustrie	79
J. CHALUPKA	
Anaerobes Belebungsverfahren mit periodischer Durchmischung (BVT - Verfahren)	97
C.F. SEYFRIED	
Anaerober Festbettreaktor	105

MIKROBIOLOGISCHE UND CHEMISCHE GRUNDLAGEN
DER ANAEROBEN ABWASSERREINIGUNG

H. Kroiß, N. Matsché

1. EINLEITUNG

Methanbakterien sind in der Natur weit verbreitet (in Sümpfen, im Bodenschlamm der Gewässer, im Pansen, im Abwasser u.a.) und zählen zu den ältesten Lebensformen der Erde. Das "ignis fatuus" oder das falsche Feuer bildet sich durch die Entzündung des Methans über den Sümpfen und lockte den verirrtten Wanderer noch weiter in das Moor. Die anaerobe Selbstreinigung, wie sie in der Natur ohne Mithilfe des Menschen abläuft, hat eine wichtige Funktion im Kreislauf der Stoffe auf der Erde.



<u>Polymere</u>	<u>Monomere</u>	<u>Zwischenprodukte</u>	<u>Endprodukte</u>
Proteine	Aminosäuren	$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_3 \\ \text{Fettsäuren} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\}$	Acetat \rightarrow $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$
Zellulose	Zucker		$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$
Stärke	Zucker		
Pektin	Galakturonsäure		
Hemizellulose	Pentosen		$\text{SO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
Lignin	Aromatische Verb.		

Abb. 1: Natürliche anaerobe Selbstreinigung im Bodenschlamm (nach WOLFE, 1983)

In der Abwasserreinigung stellen die anaeroben Verfahren neben den mechanischen und aeroben Reinigungsverfahren einen

wichtigen Behandlungsschritt dar, dessen gezielter technischer Einsatz seit über einem Jahrhundert erfolgt (Mc CARTY, 1981). Der Einsatz der anaeroben alkalischen Schlammfäulung ermöglichte erst die Behandlung der großen Schlammengen, die bei der mechanisch-aeroben Abwasserreinigung anfallen. Dabei wird ca. die Hälfte der organischen Substanz der Schlämme in Methan und Kohlendioxid umgewandelt. Der überwiegende Teil unserer Erfahrungen und unseres Wissens über die anaeroben Vorgänge stammt aus der Geschichte der anaeroben Schlammfäulung (KROISS, 1985). Die Geschichte der anaeroben Reinigung von Industrieabwasser ist durch oftmaliges in Vergessenheit geraten und Neubeginnen gekennzeichnet und ist nicht unwesentlich von den Energiepreisen und vom Problem der Anreicherung der anaeroben Biomasse beeinflusst. Den entscheidenden Anstoß zum endgültigen Durchbruch der anaeroben Abwasserreinigung ergab schließlich die Ölkrise im Jahre 1973, die zu einem empfindlichen Anstieg der Energiepreise führte und die Verfügbarkeit von technischen Lösungen für die Anreicherung von anaerober Biomasse (STANDER, 1950, LETTINGA, 1975). Zum Verständnis der anaeroben Abwasserreinigung sind Kenntnisse über die mikrobiologischen Grundlagen und die erst in letzter Zeit erforschten ökologischen Zusammenhänge bei der Ausbildung der anaeroben Biozönosen erforderlich. In vielen Bereichen, z.B. bei der Ausbildung der Krümelstruktur bestehen noch immer beträchtliche Wissenslücken, die zukünftigen Forschungsvorhaben vorbehalten bleiben. Die vielfältigen chemischen und biochemischen Vorgänge, das Auftreten von Toxizitätsproblemen durch Stoffwechselprodukte erfordern aber auch grundlegende Kenntnisse der chemischen Zusammenhänge bei den anaeroben Verfahren. Im Folgenden soll versucht werden diese mikrobiologischen und chemischen Grundlagen zu vermitteln.

2. MIKROBIOLOGISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Anaerobe Abwasser- und Schlammbehandlung - beteiligte Mikroorganismen

Bereits um die Jahrhundertwende wurden von OMELIANSKI, 1906 Untersuchungen zum anaeroben Abbau von Zellulose vorgenommen, wobei es zur Bildung von Methan und Kohlendioxid kam. Dieses einstufige Konzept wurde von BARKER, 1956 zu einem zweistufigen Prozeßablauf erweitert. Dabei werden hochmolekulare Verbindungen wie Proteine, Kohlenhydrate und Fette in einer ersten Stufe zu flüchtigen Fettsäuren abgebaut. In der nachfolgenden zweiten Reaktionsstufe erfolgt die Umwandlung dieser Zwischenprodukte durch Methanbakterien (*M. omelianskii*) in Methan und Kohlendioxid. Ein wesentlicher Fortschritt erfolgte durch die Untersuchungen von BRYANT, 1967 in denen nachgewiesen wurde, daß es sich bei dem von Barker isolierten Methanobakterium *omelianskii* um eine Mischkultur eines Wasserstoff bildenden Bakteriums und eines Wasserstoff verwertenden Methanbakteriums handelte (dreistufiger Reaktionsablauf).

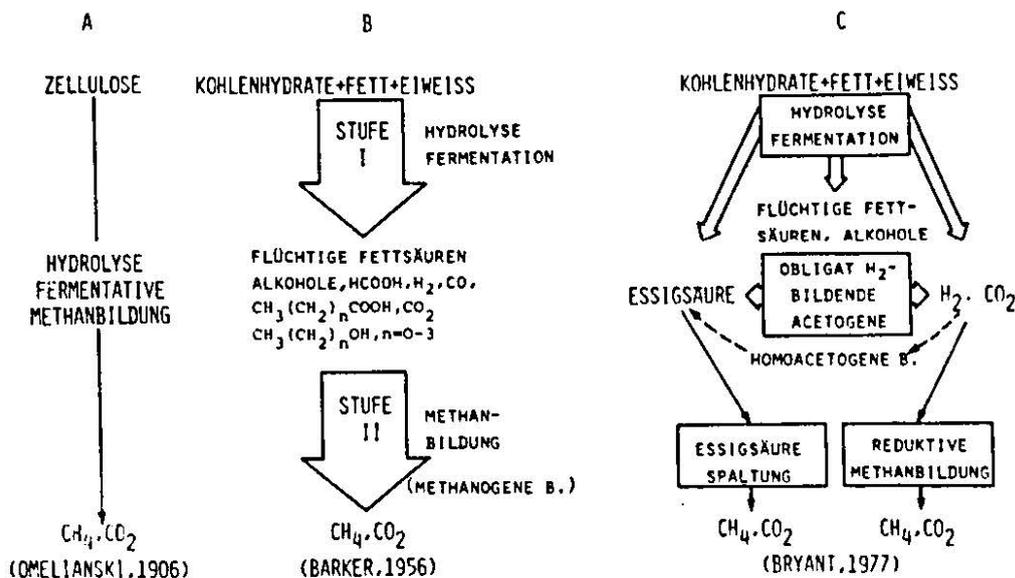


Abb. 2: Schematische Darstellung des ein-, zwei- und dreistufigen Modells der Methangärung (nach BRAUN, 1982)

Nach MUDRACK (1983) geht der Abbau polymerer organischer Stoffe (Abwasserinhaltsstoffe) zu CO_2 , Methan und Wasser (gewünschte Abbauprodukte) sowie gewissen Metaboliten nach folgendem Schema vor sich (Abb. 3):

1. Bei der Hydrolyse werden die hochmolekularen gelösten und ungelösten Stoffe durch extrazelluläre Enzyme in gelöste Bruchstücke übergeführt.
2. Die bei der Hydrolyse entstehenden Produkte (Monosaccharide, Aminosäuren, Fettsäuren) werden sodann von verschiedenen häufig fakultativen Bakterien als Substrat verwendet. Je nach Umweltbedingungen und Substrat werden unterschiedliche Abbauprodukte gebildet: in der wässrigen Phase vorwiegend niedere organische Säuren (Ameisen-, Milch-, Essig-, Propion- und Buttersäure) und Alkohole (Methanol, Äthanol); in der Gasphase CO_2 und H_2 . In der

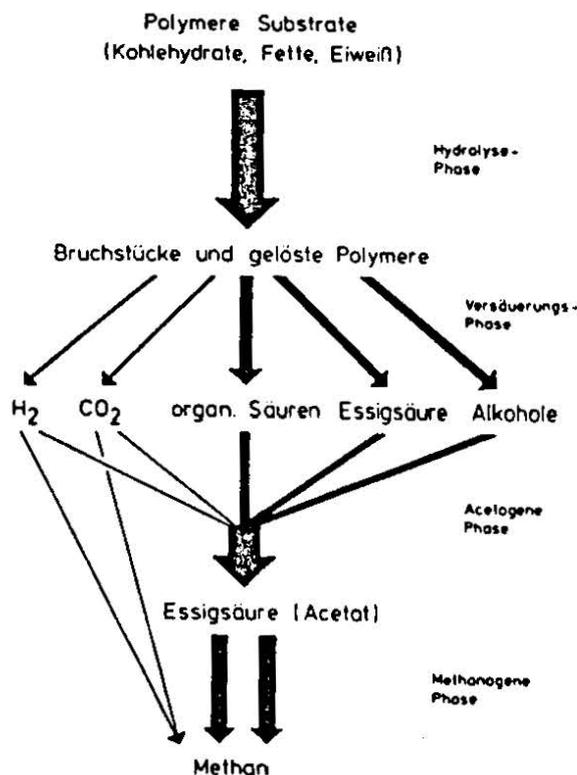
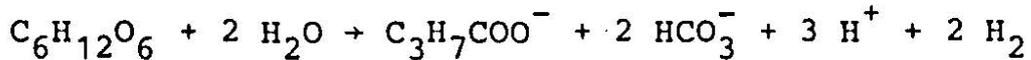


Abb. 3: Schema des anaeroben Abbaues komplexer organischer Verbindungen nach SIXT et al. (1980)

folgenden Reaktionsgleichung ist beispielhaft die Versäuerung von Glukose zu Buttersäure dargestellt:



Der als Versäuerungsphase bezeichnete Abbauschritt ist dadurch gekennzeichnet, daß sich der Energieinhalt (COD) des Abwassers (meist) nur wenig ändert, zufolge der Säureproduktion der pH-Wert sinkt und geruchsintensive Metaboliten entstehen.

3. Die Methanbakterien können als Substrat nur Essigsäure, Ameisensäure, Methanol, CO_2 und H_2 verwerten.

Die Umwandlung der bei der Hydrolyse anfallenden niedermolekularen Fettsäuren und Alkohole in für Methanbakterien verwertbare Verbindungen erfolgt von einer eigenen Organismengruppe, den Wasserstoff produzierenden acetogenen Bakterien, die Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff produzieren. Die früher als einzelner Reaktionsschritt angenommene Methanbildung wird demnach von drei unterschiedlichen Organismen durchgeführt:

I acetogene Bakterien	ΔG° (kJ)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2$	5,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 3 \text{H}_2 + \text{CO}_2$	81,9
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2$	41,7
II Methanbakterien	
a) $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 130
b) $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 28,3

Die angeführten Reaktionsgleichungen zeigen, daß die bei den acetogenen Bakterien angeführten Umwandlungen von Äthanol, Propionsäure und Buttersäure unter Standardbedingungen nur unter Energiezufuhr und damit nicht selbsttätig ablaufen. Nur durch die gleichzeitige Anwesenheit von wasserstoffoxidierenden Methanbildnern kann der Wasserstoffpartialdruck

so niedrig gehalten werden, daß die Reaktion unter Energieabgabe von selbst abläuft. Die acetogenen Bakterien müssen daher aus energetischen Gründen in einer räumlich engen Symbiose mit den Methanbakterien leben.

4. Die methanogene Phase (Methanbildung) wird von den Methanbakterien bewerkstelligt. Sie sind strikte Anaerobier. Man kann zwei Gruppen von Stämmen unterscheiden. Die erste Gruppe bildet aus H_2 , CO_2 , Ameisensäure bzw. Methanol Methan. Der Energiegewinn für die Bakterien ist relativ hoch (106 bis 145 kJ/mol CH_4), sie wachsen relativ schnell und sind vergleichsweise pH-tolerant. Die zweite, wesentlich artenärmere Gruppe bildet das Methan aus Essigsäure. Der Energiegewinn aus dieser Reaktion ist wesentlich geringer. Die Essigsäure abbauenden (acetoclastischen) Methanbakterien wurden von HENZE und HARREMOES (1983) wohl mit Recht als die Primadonnen der anaeroben Abwasserreinigung bezeichnet, weil ca. 2/3 der Methanbildung über den Essigsäureabbau verläuft. Diese Bakterien wachsen vergleichsweise langsam und sind sehr empfindlich gegenüber Veränderungen der Umweltbedingungen. Sie bestimmen in den meisten Fällen den Wirkungsgrad und die Stabilität der anaeroben Abwasserreinigungsanlagen.

2.2 Wachstumskinetik und anaerober Abbau

Die Wachstumsrate der bei den verschiedenen anaeroben Umsetzungen beteiligten Bakterien ist von einem limitierenden Substrat abhängig und gehorcht dem in Abb. 4 dargestellten Zusammenhang.

Sowohl für die säurebildenden Bakterien als auch für die Methanbakterien wurden die wichtigsten mikrobiologischen Parameter wie maximale Wachstumsrate μ_{max} , Ausbeutekoeffizient Y , die Halbwertskonzentration K_s bei verschiedenen Kulturen bestimmt. Eine Zusammenstellung der zum Teil

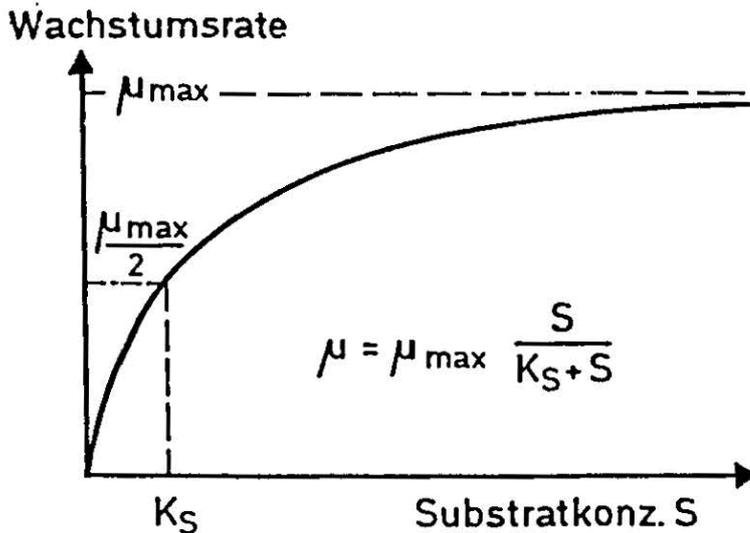


Abb. 4: Abhängigkeit der Wachstumsrate μ von der Substratkonzentration S

stark differierender Werte findet sich bei HENZE und HARREMOES (1983). Für die acetogenen Bakterien sind die entsprechenden Untersuchungen erst im Gange.

	μ_{\max} (T=25°C) d ⁻¹	Y_{\max} kg oTS/kg COD	maximale Schlammabbauleistung max ηB_{aTS^*} (T = 35° C) kg COD/kg aTS.d	K_s mg COD/l
Säurebakterien	2,0-4,0	0,15-0,30	~ 13	200-1000
Methanbakterien	0,3-0,4	0,03-0,04	~ 10	50-200

* aTS aktive Trockensubstanz

Zufolge des Verhältnisses der Wachstumsraten und der Ausbeutekoeffizienten von Säure- und Methanbakterien, ist damit zu rechnen, daß in einstufigen Anaerobreaktoren die aktive Biomasse im Verhältnis 7 : 1 aus Säure- und Methanbakterien besteht. Unter der Annahme, daß die gesamte organische Biomasse aktiv am Abbaugeschehen beteiligt ist (oTS = aTS), und maximale Wachstumsraten vorherrschen, ergibt sich beim Einstufenprozeß eine maximale Schlammabbauleistung durch Methanbildung von

$$\eta_{\text{OTS-COD}}^{\text{B}} = \frac{\max \eta_{\text{OTS}}^{\text{B}^{\text{M}}}}{7} = \frac{10}{7} = 1,4 \text{ kg COD/kg oTS} \cdot \text{d}$$

Meist ist jedoch nicht die gesamte organische Trockensubstanz auch aktiv, sodaß in der Praxis meist geringere Abbauleistungen gefunden werden ($\max \eta_{\text{OTS-COD}}^{\text{B}} = 1 \text{ kg/kg.d}$). Überschreitet man die Methanbildungskapazität der anaeroben Biomasse, so akkumulieren sich die Abbauprodukte der leistungsfähigeren Säurebakterien, was sehr rasch zu einer Hemmung der Methanbildung und damit zum Kippen des Prozesses führt.

Mit der Wachstumskinetik im Zusammenhang stehen auch die wesentlichsten Unterschiede zwischen Schlammfäulung und anaerober Abwasserreinigung. Bei der Schlammfäulung handelt es sich im Prinzip um eine kontinuierliche Fermentation. Der Schlamm wird dem Faulbehälter, der in der Regel voll durchmischt ist, zugegeben und in der gleichen Menge wieder abgezogen. Die Aufenthaltszeit der anaeroben Bakterien in dem System entspricht der Verweilzeit des Schlammes - die Wachstumsrate μ der Bakterien muß sich der hydraulischen Raumbelastung q_R (Q/V , $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{d}$) anpassen. Eine geringe Verschiebung kann durch den Abzug von Trübwasser eintreten. Steigt q_R über einen längeren Zeitraum über die maximale Wachstumsrate, so werden die betroffenen Bakterien ausgewaschen. Daneben muß noch gesagt werden, daß die Substratverwertung im Bereich der maximalen Wachstumsrate schlecht ist und hohe Ablaufkonzentrationen (unvollständige Ausfäulung) resultieren. Im Gegensatz dazu wird in Systemen mit Schlammrückführung bzw. Schlammrückhalt (z.B. Belebungsverfahren, Tropfkörper, anaerobe Verfahren mit Biomasseanreicherung) die hydraulische Aufenthaltszeit und die Verweilzeit der Biomasse entkoppelt. Die Wachstumsrate entspricht dem spezifischen Überschußschlammanfall bzw. dem reziproken Schlammalter und ist daher unabhängig von der

hydraulischen Beschickung des Reaktors.

2.3 Schlammeigenschaften

Schon bei der aeroben biologischen Reinigung mit dem Belebungsverfahren spielen die Absetzeigenschaften des belebten Schlammes eine bedeutende Rolle, obwohl das Wachstum der aeroben Bakterien vergleichsweise schnell erfolgt. Bei den anaeroben Verfahren spielt der Rückhalt des aktiven Schlammes, insbesondere der Methanbakterien eine ganz entscheidende Rolle für die Prozeßstabilität, die Reinigungsleistung und die erzielbaren Raumabbauleistungen. Im anaeroben Bereich ist nach bisheriger Erfahrung das Problem des Blähschlammes, also das massive Auftreten fadenförmiger Organismen selten aufgetreten (DE ZEEUW, 1980), häufiger dagegen das Problem mangelnder Flockenbildung. Die mitunter sehr kleinen Flocken, die meist mit hohen Konzentrationen freischwebender Bakterien gekoppelt sind, können jedoch zu ebenso geringen Sinkgeschwindigkeiten führen, wie sie bei Blähschlammbildung auftreten.

Ein Phänomen, das im aeroben Bereich bisher nicht beobachtet wurde, ist die Ausbildung von krümeligem Schlamm, wie er bei Versuchen mit aufwärtsdurchströmten Schlammbettreaktoren bei der Reinigung von Zuckerfabriksabwasser das erste Mal entdeckt und beschrieben wurde (LETTINGA, 1976). Dieser Schlamm besteht aus Krümeln von 0,5 - 5 mm Durchmesser und zeichnet sich durch sehr hohe Sinkgeschwindigkeiten aus (20 - 80 m/h) (ROSS, 1984). Obwohl seit geraumer Zeit intensiv das Problem der Krümelbildung (Granulation) erforscht wird (HÜLSHOFF - POL, 1983) sind nach wie vor viele Fragen offen geblieben. Man weiß inzwischen, daß die Krümelbildung nicht bei der Reinigung aller Abwässer auftritt, daß die Impfung mit krümeligem Schlamm die Bildung von Schlammkrümeln beschleunigt, daß sich ein entsprechender Selektionsdruck (Auswaschung des "nur" flockenbildenden Schlammes) günstig auswirkt, daß hohe Ammoniumkonzentra-

tionen die Krümelbildung verhindern, daß eine vorhandene Krümelstruktur bei Änderung der Abwasserbeschaffenheit wieder verloren gehen kann, und daß Überlastungen des Schlammes ($B_{\text{OTS}} > 1 \text{ kg COD/kg oTS.d}$) ebenfalls die Krümelbildung behindern. Von vielen elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist bekannt, daß diese Krümel vorwiegend aus stäbchenförmigen Bakterien und Kokken (ROSS, 1984) bestehen, die durch extrazelluläre Polymere verbunden sind. Es gibt Formen die gegenüber mechanischer Beanspruchung sehr resistent sind, andere wiederum, die leicht zerstört werden können. Bekannt ist auch, daß hohe Gehalte an organischen Schwebestoffen im Abwasser oder die Zugabe organischer Schlämme (z.B. Belebtschlamm) zur Auflösung der Krümelstruktur führen.

Nach neuen Untersuchungen (PALNS et al., 1987) ist die unter bestimmten Reaktionsbedingungen eintretende erhöhte Bildung von Aminosäuren in Abwesenheit von Cystein das von dem wasserstoffverwertendem Methanbakterium nicht gebildet werden kann, die Ursache für die Ausbildung der Krümelstruktur. Durch das Auftreten des krümeligen Schlammes ergibt sich im anaeroben Bereich ein fast fließender Übergang zwischen Flocken-Reaktoren (dispersed growth reactors) und Bewuchsflächen-Reaktoren (fixed film reactors).

Auch Fällungsreaktionen haben einen wesentlichen Einfluß auf die Schlammabsetzeigenschaften. Insbesondere starke Kalziumkarbonatausfällungen können die Absetzgeschwindigkeit und Eindickfähigkeit des Schlammes sehr stark verändern, aber auch starke Ausfällungen von Metallsulfiden. Wegen des hohen Schlammalters reichern sich die Fällungsprodukte im Schlamm an. Sie können einerseits als Besiedelungsflächen für die Bakterien dienen und gleichzeitig die entstehenden Flocken beschweren, was sich positiv auf den Prozeß auswirkt, andererseits besteht in allen nicht gut und vollständig durchmischten Reaktoren die Gefahr,

daß die Mischung zwischen Bakterien und Abwasser stark behindert wird.

2.4 Einfluß von Umweltfaktoren

2.4.1 Temperatur

Die Temperatur übt einen starken Einfluß auf die Wachstumsbedingungen aus. Man kann zwei Temperaturbereiche unterscheiden, die durch verschiedene Lebensgemeinschaften bzw. Bakterienstämme gekennzeichnet sind:

- mesophiler Bereich (10) 30 - 40° C
- thermophiler Bereich 50 - 70° C

Im Gegensatz zu den aeroben Bakterien wurde bisher kein Stamm von Methanbakterien gefunden, der ein Temperaturoptimum unter 30° C aufweist. Die meisten bekannten Methanbakterienstämme haben ihren optimalen Temperaturbereich zwischen 30 und 45° C.

Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit der Aktivität von der Temperatur.

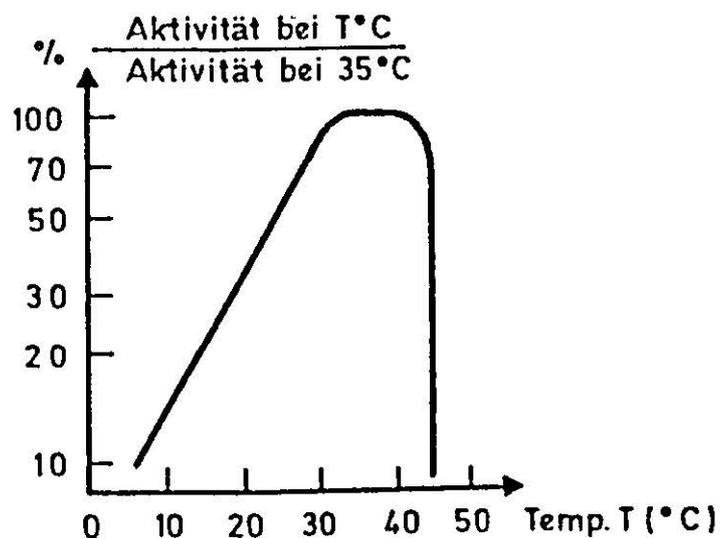


Abb. 5: Relative Aktivität der mesophilen Methanbakterien in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf Aktivität bei 35° C (= 100 %) (nach HENZE, HARREMOES, 1983)

Die Aktivitätszunahme zwischen 10 und 30° C kann aus dieser Darstellung mit ca. 10 %/°C angenommen werden, sie liegt damit etwas über dem üblichen Wert für aerobe Mischkulturen mit ca. 7 %/°C, was einer Verdoppelung der Aktivität bei 10° Temperaturerhöhung entspricht. Bei Temperaturen über 30° C bleibt dann die Aktivität konstant und fällt bei Temperaturen ab etwa 40° C rapid ab. Bei Temperaturerhöhungen über 45° C wird die Zellausbeute 0, damit kommt die Methanbildung zum Erliegen. Bei 45° C treten auch bereits irreversible Schädigungen der mesophilen Methanbakterien auf.

Der thermophile Bereich ist sowohl auf der naturwissenschaftlichen wie auf der technischen Seite wesentlich weniger untersucht worden als der mesophile. Die großtechnische Anwendung des thermophilen Prozesses wurde bisher nur in Einzelfällen, z.B. für die Schlammfäulung in Los Angeles (GARBER, 1977) eingesetzt.

Der etwa 25 - 50 % höheren maximalen Methanbildungsrate im thermophilen Bereich steht ein wesentlich geringerer Schlammzuwachs (etwa 50 % des Zuwachses bei 35° C) gegenüber. Dies verlängert die besonders labile Einfahrphase der Anaerobprozesse sowie deren Störungsanfälligkeit. Das bedeutet aber auch, daß der thermophile Prozeß nur im Bereich maximaler Wachstumsraten gefahren werden kann, also keine Substratlimitierung auftreten darf. Damit ist es nicht möglich, ebenso niedrige Ablaufkonzentrationen zu erreichen wie im mesophilen Bereich. Auch nimmt die Empfindlichkeit des Prozesses gegenüber Temperaturschwankungen im thermophilen Bereich stark zu.

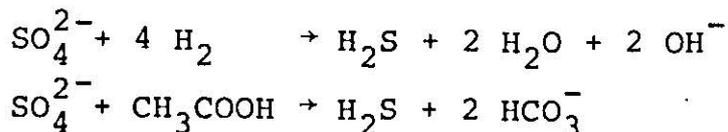
Der Einfluß der Temperatur auf die Versäuerungsphase ist noch wenig untersucht. Es wurden jedoch ähnliche Temperaturabhängigkeiten gefunden, wie sie bei den Methanbakterien auftreten.

2.4.2 pH-Wert

Der pH-Bereich, in dem eine stabile Methanbildung stattfindet, ist klein (6,8 - 7,8). Das anaerobe Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß vorwiegend schwache Säuren (Kohlensäure, flüchtige organische Säuren, Schwefelwasserstoff) und Laugen (Ammoniak) die pH-Verhältnisse im Reaktor bestimmen. Diese Verbindungen bewirken eine Pufferung des Abwassers. Dazu sind in Industrieabwässern neben den biologisch veränderbaren Substanzen häufig noch hohe Konzentrationen verschiedener Ionen vorhanden, die ebenfalls die pH-Verhältnisse beeinflussen.

Nachdem der anaerobe Prozeß sehr pH empfindlich ist, hängt seine Stabilität eng mit dem im Reaktor vorhandenen Puffersystem ab. Das Puffersystem wird einerseits von den Abwasserinhaltsstoffen, andererseits von den eingesetzten Neutralisationschemikalien bestimmt, wenn solche erforderlich sind. Die Pufferwirkung der Kohlensäure und ihrer Verbindungen und die damit im Zusammenhang stehenden Fällungsreaktionen sollen später behandelt werden.

Wird ein sulfathältiges Abwasser anaerob gereinigt, so führt die Sulfatreduktion zu einem pH-Anstieg



und es bildet sich ein neues Puffersystem (H_2S , HS^- , S^{--}) aus. Von dem gebildeten H_2S wird ein Teil mit dem Gas aus dem System ausgeschleust, der Sulfidanteil im Wasser wird bei der aeroben Nachreinigung wieder zu SO_4^{2-} oxidiert. Dies kann dort zum Absinken des pH-Wertes führen, so daß im Belüftungsbecken wiederum Neutralisationsmittel nötig werden können, insbesondere dann, wenn dort auch nitrifiziert wird.

Ein weiteres wichtiges Puffersystem im Anaerobreaktor entsteht bei vielen Abwässern durch das Ammonium, das entweder im Zulauf enthalten ist, oder durch Freisetzung aus organischen Stickstoffverbindungen entsteht. Ammoniumgehalte verschieben den pH-Bereich nach oben, was die Toxizität von z.B. H_2S , SO_3^{2-} oder der organischen Säuren vermindert, jene des Ammoniaks jedoch erhöht. Daher sind geringe Konzentrationen günstig, hohe jedoch gefährlich.

3. CHEMISCHE GRUNDLAGEN

3.1 Chemische Analytik

Nachdem bei der anaeroben Reinigung alle Vorgänge in geschlossenen Behältern ablaufen und die mikrobiologischen Zusammenhänge vergleichsweise kompliziert sind, kommt der chemischen Analytik eine weit wichtigere Bedeutung zu als bei den aeroben Anlagen.

Die folgende Aufstellung chemischer Analysenparameter erhebt nicht Anspruch auf Vollständigkeit, sondern sie ist das Ergebnis einer langjährigen Beschäftigung mit anaerober Industrieabwasserreinigung und den dabei auftretenden Problemen:

Parameter	Ort der Bestimmung	Beurteilungsmöglichkeit
COD	Rohabwasser, Ablauf HR	Energiebilanz, Abbau, Methanprod.
TC, TOC	Rohabwasser, Ablauf HR	Massenbilanz, Abbau, Gasprod.
BSB ₅	Rohabwasser, Ablauf HR	biologisch abbaubare Verschmutzung
TS _o , TS _e	Rohabwasser, Ablauf HR	Feststoffbilanz, Schlammalter
NH ₄ -N, PO ₄	Rohabwasser, Ablauf	Nährstoffversorgung
NO ₃ -N	Rohabwasser	Denitrifikation, Redoxprobleme
org N	Rohabwasser	NH ₄ -Bildungspotential
SO ₂ -S	Rohabwasser, Ablauf	Toxizität, H ₂ S-Bildungspotential
org S, SO ₄ ²⁻	Rohabwasser	H ₂ S-Bildungspotential

Parameter	Ort der Bestimmung	Beurteilungsmöglichkeit
Alkalität	Rohabwasser, Ablauf	Pufferkapazität
Ca ⁺	Rohabwasser, Ablauf	Kalkfällungspotential, Pufferkapazität
Säurespektrum	im Versäuerungsreaktor	Versäuerungsgrad
Essig) Propion) sre. Butter)	im Ablauf Methanreaktor	Stabilität der Methanbildung Überlastungserscheinungen
Sre + pH	im Methanreaktor	Toxizität
NH ₄ + pH	im Methanreaktor	Toxizität
pH	im Reaktor	Stabilität, Versäuerung
CO ₂	im Gas)	Stabilität
H ₂ S	im Gas) des Methan- reaktors	Toxizität
H ₂	im Gas)	Störung, Überbelastung

Neben den allgemeinen Problemen, die bei der Analyse sehr stark verunreinigter Wässer auftreten, soll noch ganz kurz auf einige Besonderheiten bei den Routineanalysen COD und BSB₅ hingewiesen werden, auf die man bei der anaeroben Abwasserreinigung achten sollte.

Im Ablauf anaerober Abwasserreinigungsanlagen befinden sich fast immer flüchtige organische Säuren. Diese werden bei der COD-Bestimmung nur dann vollständig erfaßt, wenn ausreichend Silber als Katalysator vorhanden ist. Häufig sind in den anaeroben Abläufen Sulfide vorhanden, weil Sulfat oder org. Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Nachdem das $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$ Gleichgewicht stark vom pH-Wert abhängt und mit dem Partialdruck des H₂S im Gas verknüpft ist, verändert sich die Sulfidkonzentration sehr rasch, wenn eine Probe aus der Biogasatmosphäre an die Luft gebracht wird (z.B. beim Filtrieren). In jedem Fall wird der in der Probe noch vorhandene Sulfidschwefel bei der COD-Bestimmung erfaßt und täuscht organische Verschmutzung vor. Der chemische Sauerstoffbedarf (Sulfidoxidation) umfaßt auch die unlöslichen Sulfide. Die COD-"Ungenauigkeit" durch Sulfide ist nur mit einigem Aufwand zu vermeiden. In der Praxis hat sich die

COD-Bestimmung für die Leistungsbeurteilung und Betriebsführung anaerober Anlagen dennoch als ausreichend erwiesen. Der chemische Sauerstoffbedarf (z.B. für die Sulfidoxidation) bereitet auch bei der BSB_5 -Bestimmung zusätzliche Probleme. Sowohl bei vielen Industrieabwässern wie auch bei anaeroben Abläufen kann eine Hemmung des aeroben Abbaues bei der BSB_5 -Bestimmung nur durch eine entsprechend hohe Verdünnung vermieden werden (z.B. Verdünnungsmethode). Der BSB_5 des Ablaufes einer Anaerobanlage ist ein gutes Maß für die biologisch abbaubare Restverschmutzung und für die Belastung (Dimensionierung) der aeroben Nachreinigungsstufe. Für die Betriebsführung ist er ungeeignet, da der Wert eben fünf Tage zu spät vorliegt.

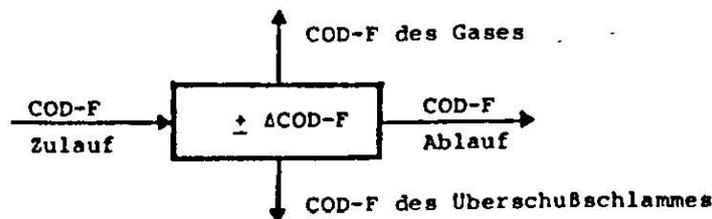
Einen sehr einfach und rasch bestimmbareren Betriebsparameter stellt das Säurespektrum im Ablauf der Reaktoren dar. Mit Hilfe der Gaschromatographie (z.B. KUNST, 1982) ist es mit geringem Aufwand möglich, die Konzentration der drei wesentlichen Komponenten Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure zu bestimmen. Sowohl die absoluten Meßwerte, als vor allem ihre Veränderung in der Zeit, ergeben einen guten Einblick in das mikrobiologische "Klima". Dies gilt für einen Versäuerungsreaktor ebenso wie für einen Methanreaktor. Insbesondere beim Methanreaktor ist z.B. das plötzliche Ansteigen der Propionsäurekonzentration im Reaktor ein sicheres Zeichen eines beginnenden Ungleichgewichtes zwischen Säureangebot und Methanisierungskapazität.

Die COD-Analytik eignet sich nicht so gut für eine solche Frühdiagnose, weil die Konzentration des biologisch nicht abbaubaren COD im Ablauf meist so hoch ist und so stark schwankt, daß man einen leichten Anstieg des abbaubaren COD nicht eindeutig als solchen erkennen kann.

3.2 Bilanzierungsmethoden

Wegen der vielen Fehlermöglichkeiten bei Probenahme und Analyse im Routinebetrieb bzw. der in der Praxis eingesetzten Meßinstrumente zur kontinuierlichen Betriebsüberwachung, ist man meist froh, wenn man durch Bilanzen eine Überprüfungs-möglichkeit besitzt. Entsprechende Bilanzen sind aber auch bei der klärtechnischen Berechnung eine große Hilfe um verschiedene Betriebsparameter zu berechnen.

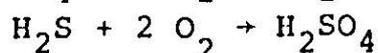
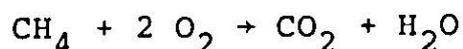
Der COD kann auch als Kennwert für den Energieinhalt interpretiert werden. Nach dem Energieerhaltungssatz muß die COD-Fracht, die in den Reaktor gelangen, gleich der COD'-Fracht sein, die den Reaktor als Restverschmutzung, Gas bzw. Überschußschlamm verläßt. Bei instationären Verhältnissen muß auch die Änderung des COD-Inhaltes des Reaktors mit berücksichtigt werden. Der Reaktor kann dabei als "black box" betrachtet werden, d.h. irgendwelche Kenntnisse der Vorgänge im Reaktor sind nicht erforderlich (KROISS, 1981).



Nachdem meist der Überschußschlammfall sehr gering ist, kann er in erster Näherung vernachlässigt werden. Unter dieser vereinfachenden Annahme gilt für stationäre Verhältnisse:

$$\text{COD-Abbau} = \text{COD des Gases}$$

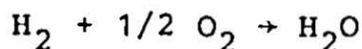
Über diese Gleichung läßt sich demnach der Methan- (+ Schwefelwasserstoff)anfall aus dem COD-Abbau berechnen. Für diese beiden Gaskomponenten gilt:



D.h. ein Mol Gas (= 22,4 N l) entspricht einer COD-Fracht von $2 \cdot 32 = 64$ g oder 1 g COD-Abbau entspricht einem Methan- (+ Schwefelwasserstoff)anteil von $\frac{22,4}{64} = 0,35$ N l.

Beim Betrieb kann eine COD-Bilanz über Meßzeiträume von mindestens einer Woche zur Überprüfung der Verlässlichkeit der COD- und Gasanalysen sowie der Abwasser- und Gasmengenmessung herangezogen werden.

Für einen Ausgleichs- und/oder Versäuerungsreaktor muß die COD-Bilanz ebenfalls gelten. Meist entsteht dort vorwiegend CO_2 und Wasserstoff als Gas, aber auch H_2S und Methan (CH_4) können gebildet werden. Für den Wasserstoff gilt folgende Reaktion für die COD-Berechnung:

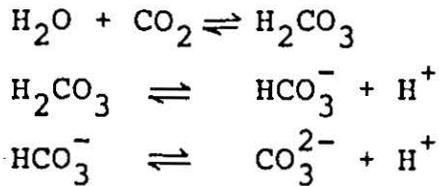


d.h., 1 Mol H_2 entspricht einem COD von $0,5 \cdot 32 = 16$ g, oder je Gramm COD-Abbau können bis zu $\frac{22,4}{16} = 1,4$ N l Wasserstoff gebildet werden. Die Überprüfung der COD-Bilanz erfordert hier also eine genaue Gasanalyse. Ganz allgemein kann jedoch mit Hilfe der COD-Bilanz keine Aussage über die CO_2 -Produktion gemacht werden, weil der COD-Wert von CO_2 Null ist.

3.3 Neutralisation, Karbonatfällung

Industrieabwässer sind im Gegensatz zu den häuslichen Abwässern häufig durch Stoffe verunreinigt, die eine Neutralisation vor der biologischen Reinigung notwendig machen. Eine Neutralisation im anaeroben Bereich ist häufig mit Problemen verbunden. Zwischen dem Ort der Zugabe des Neutralisationsmittels bis zum Einleiten des aerob nachgereinigten Abwassers in den Vorfluter werden die chemischen Gleichgewichte mehrmals drastisch geändert. Fällungsprodukte können in jeder Verfahrensstufe zu Problemen führen. Je nach Reaktortyp muß nach anderen Gesichtspunkten neutralisiert werden.

Nachdem in anaeroben Reaktoren ein hoher Partialdruck des Kohlendioxids vorhanden ist, spielt das chemische Gleichgewichtssystem der Kohlensäure eine bedeutende Rolle:



Diese Gleichgewichte werden von zwei Parametern gesteuert. Einmal steht das gelöste CO_2 im Gleichgewicht mit dem Partialdruck des CO_2 in der Gasphase (Henry'sches Gesetz), andererseits bestimmt der pH-Wert die Verteilung der einzelnen Komponenten im Wasser (Abb. 6).

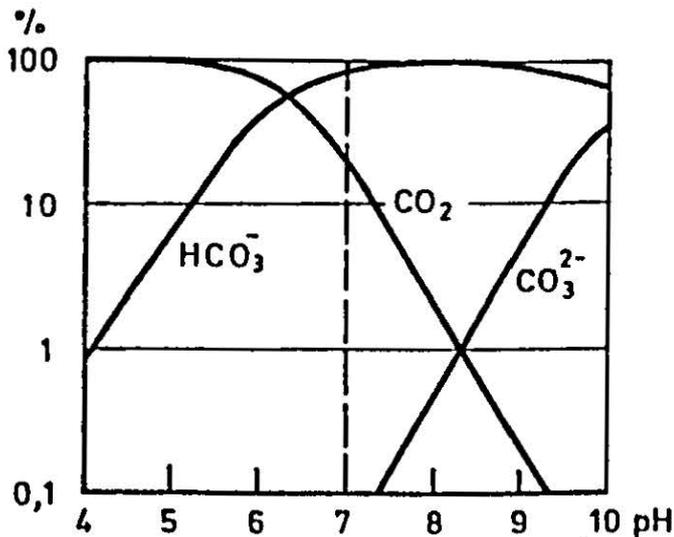
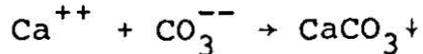


Abb. 6: Abhängigkeit des Karbonat-Bikarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes vom pH-Wert ($T = 20^\circ \text{C}$)

Diese Gleichgewichtssysteme wirken pH regulierend (Puffer). Führt man Säure (H^+ -Ionen) zu, so verschiebt sich das Gleichgewicht zum gelösten CO_2 und damit steigt der CO_2 -Gehalt des Gases, der pH-Abfall wird dadurch gemildert. Bei Laugenzugabe wird aus der Gasphase CO_2 zur Neutralisation nachgeliefert bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat; der pH-Anstieg wird dadurch verringert.

Ist im Abwasser eine entsprechende Kalziumkonzentration vorhanden, oder wird CaO bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als Neutralisations-

mittel eingesetzt, so fällt im Reaktor Kalziumkarbonat aus, sobald die Löslichkeit überschritten wird:



Die Löslichkeit von Kalziumkarbonat ist gering (Löslichkeitsprodukt $L = 0,9 \cdot 10^{-8}$). Die Fällung von Kalzium als CaCO_3 ist umso vollständiger, je höher der pH-Wert und je geringer der CO_2 -Partialdruck im Gas ist. Wegen der hohen Ionenkonzentrationen in den meisten Abwässern sind quantitative Aussagen über die Kalziumkarbonatfällung auf Grund einfacher theoretischer Berechnungen nur bedingt für die Praxis brauchbar.

Ausgefälltes Kalziumkarbonat reichert sich wegen seiner guten Absetzeigenschaften häufig im anaeroben Schlamm an, teilweise verläßt es auch das Abwasserreinigungssystem als anorganische Trübe (Schwebestoffe) des Ablaufes.

Verwendet man statt Kalk als Neutralisationsmittel Natrium (NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3), so vermeidet man das Fällungsproblem, muß aber mit den drei- bis sechsfachen Kosten gegenüber der Verwendung von Kalk rechnen.

Die Neutralisationsmittelkosten steigen stark an, wenn man den pH-Wert bei der Behandlung von Eindampfkondensat der Zellstoffproduktion im Zulauf zum Reaktor von $\sim 2,1$ auf $7,5$ statt auf nur $6,5$ anheben muß, weil dann für die Neutralisation der organischen Säuren ($3000 \text{ mg Essigsäure/l}$) viel Lauge verbraucht wird. Durch den Abbau der organischen Säuren im Reaktor wird diese Lauge wieder frei und von der entstehenden Kohlensäure neutralisiert. Damit sinkt der CO_2 -Gehalt des Gases. Der pH-Wert im Zulauf muß umso weniger angehoben werden, je besser die Mischungsverhältnisse im Reaktor sind und je besser der Abbau der organischen Säuren durch Methanbildung ist.

Überall dort, wo der Partialdruck des CO_2 sinkt (z.B. Entgasung), der pH-Wert ansteigt, oder die Temperatur sinkt, ist mit Kalziumkarbonatausfällungen zu rechnen. Dies ist z.B. bei Rohrleitungen, Überfällen von anaeroben Nachklärbecken sowie im Bereich der aeroben Nachreinigung zu beachten.

3.4 Toxizitätsprobleme

Bei der anaeroben Abwasserreinigung beruht die Effizienz des Verfahrens auf der ungestörten Methanbildung. Gerade die Methanbildner sind aber das empfindlichste Glied in der anaeroben Biozönose. Alle massiven Störungen des Stoffwechsels der Methanbakterien führen zu einem Verlust des biologischen Gleichgewichts im Reaktor, das ohne Eingriff durch den Menschen kaum wiederhergestellt wird.

Die toxischen Konzentrationen vieler Giftstoffe liegen für Methanbakterien deutlich niedriger als für die aeroben Bakterien. Die Palette der toxischen Stoffe für Methanbakterien wird aber noch um eine Anzahl mikrobieller Abbauprodukte erweitert, die beim anaeroben Abbau entstehen, von aeroben Bakterien aber rasch und zuverlässig entgiftet werden. Dies sind vor allem folgende Stoffe:

- organische Säuren (besonders Propionsäure) als Abbauprodukt der Säurebakterien (Versäuerungsstufe)
- Ammonium als Abbauprodukt N-hältiger Kohlenstoffverbindungen
- Schwefelwasserstoff als Reduktionsprodukt von Sulfat, Sulfit und organisch gebundenem Schwefel.

Toxische Konzentrationen an organischen Säuren können nur durch eine richtige Betriebsführung des Methanreaktors vermieden werden. Auf die Ammoniumbildung durch Abbau stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen kann meist kein Einfluß genommen werden. Häufig läßt sich auch eine zusätzliche

Ammoniumbelastung aus dem Produktionsbetrieb nur schwer vermeiden (Ammoniak für pH-Regulierungen und Ammoniumsalze als Nährstoffzugabe) weil keine kostengünstigen und unproblematischen Ersatzstoffe zur Verfügung stehen. Ähnliches gilt bezüglich der Sulfatreduktion; auch Sulfate (Schwefelsäure zur pH-Regelung, Sulfate für verschiedene Zwecke) sind oft schwer durch andere Produkte zu ersetzen. Die Toxizität der drei erwähnten Substanzen ist pH-abhängig, sodaß mitunter durch eine gezielte pH-Einstellung das Problem gemeistert werden kann. Leider steigt jedoch die Toxizität von organischen Säuren und von Schwefelwasserstoff mit sinkendem pH, jene von Ammonium jedoch mit steigendem.

Da eine Hemmung der Methanstufe fast immer mit einem Anstieg des Partialdruckes des Wasserstoffs gekoppelt ist, wird gleichzeitig auch die acetogene Stufe gehemmt.

Am Beispiel des Schwefels sollen die Toxizitätsprobleme näher behandelt werden. Sehr viele Industrieabwässer enthalten größere Mengen an Sulfat. Wegen der mikrobiologischen Zusammenhänge muß damit gerechnet werden, daß ein Großteil des in den Methanreaktor gelangenden Sulfates oder org. Schwefels zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Sulfatreduzierende Bakterien und Methanbakterien konkurrieren um die gleichen Substrate (Essigsäure und Wasserstoff).

So wie bei vielen anderen Stoffen, bestimmt auch beim Schwefelwasserstoff vorwiegend die undissoziierte Form die Toxizität. Das durch die Sulfatreduktion entstehende Sulfid liegt in einem Reaktor in drei Formen vor:

- als Schwefelwasserstoff im Gas (H_2S)
- als Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit (H_2S): Toxizität!
- in dissoziierter Form (HS^- , S^{--}), wobei die S^{--} -Konzentration meist vernachlässigt werden kann.

In Abb. 7 ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtes $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ vom pH-Wert dargestellt. Die Abbildung zeigt deutlich die starke Änderung des toxischen H_2S -Anteils im Bereich zwischen pH 6,0 und 8,0, der für den Betrieb von Anaerobreaktoren typisch ist. Bei pH 6,0 liegen über 90 % des Gesamtsulfids als H_2S vor, bei pH 8,0 weniger als 10 %, d.h. die Gefahr der Toxizität steigt mit

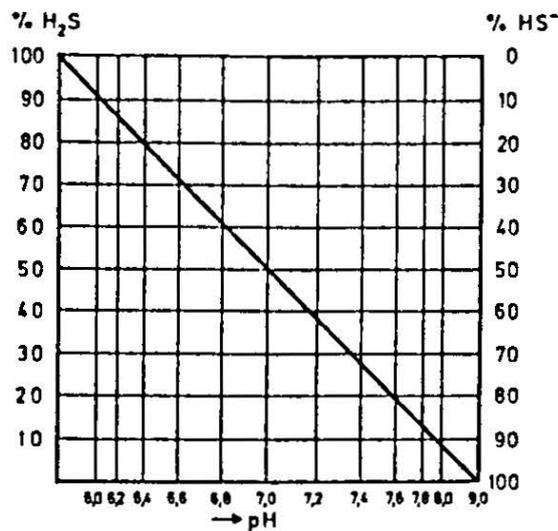


Abb. 7: Anteil von HS^- und H_2S am Gesamtsulfid in Abhängigkeit vom pH-Wert

sinkendem pH-Wert. Neben diesem vom pH-Wert bestimmten chemischen Gleichgewicht ist für die H_2S -Konzentration im Reaktor noch das physikalische Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck des Schwefelwasserstoffs in der Gasphase p_{H_2S} und der Konzentration des Schwefelwasserstoffs in der Flüssigkeit c_{H_2S} zu beachten. Der Zusammenhang wird durch das Gesetz von Henry beschrieben:

$$c_{H_2S} = p_{H_2S} \cdot c_{S,H_2S}$$

wobei c_{S,H_2S} den Sättigungswert von H_2S in Wasser bei einem Partialdruck von 760 mm Hg (= 100 %) darstellt. Dieser Wert ist von der Temperatur abhängig, er nimmt mit steigender Temperatur ab. Der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs

ist natürlich sehr stark von der sonstigen Gasproduktion ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) im Reaktor abhängig, diese wiederum von den biochemischen und chemischen Umsetzungen, die in ihm stattfinden.

Die angeführten Zusammenhänge werden in Abb. 8 erläutert.

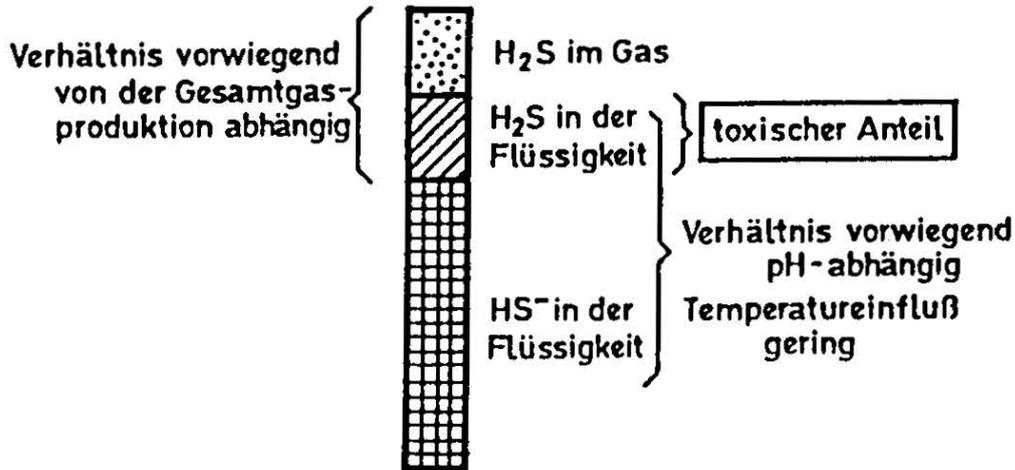


Abb. 8: Verteilung der Sulfidfraktionen auf Gas und Wasser

Für die Planung anaerober Anlagen ist die Frage von großer Bedeutung, ob die H₂S-Toxizität bei der Reinigung eines bestimmten Industrieabwassers eine Rolle spielen wird oder nicht. Am stärksten ist die H₂S-Toxizität mit dem Verhältnis abbaubarer COD/reduzierbarer Schwefel (COD_r/S_r) verknüpft. Mit Hilfe dieses Abwasserkenwertes ist es möglich, die zu erwartenden Probleme abzuschätzen:

$\text{COD}_r/\text{S}_r \geq 100$	keine Probleme durch H ₂ S zu erwarten
$15 < \text{COD}_r/\text{S}_r < 100$	anaerobe Reinigung möglich, aber H ₂ S-Probleme müssen berücksichtigt werden
$\text{COD}_r/\text{S}_r < 15$	Methanproduktion nur in Sonderfällen möglich

4. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Abschließend sollen die Vor- und Nachteile der aeroben und der anaeroben Abwasserbehandlung einander vergleichend gegenüber gestellt werden.

Aerob

Vollreinigung meist in einer Stufe möglich

Energiebedarf für Sauerstoffzufuhr

Hoher Zuwachs an aktiver Biomasse (rasche Vermehrung der Mikroorganismen), daher:

- hoher Schlammanfall (hohe Schlammbehandlungskosten)
- hoher Bedarf an Nährstoffen (N,P)
- Biomasseanreicherung meist unproblematisch
- Einfahren der Anlagen einfach

Biologischer Prozeß weist grundsätzlich Stabilität auf:



Nach der Störung stellt sich von selbst wieder das ursprüngliche Gleichgewicht ein.

Prozeßstabilität weitgehend unabhängig von der Reinigungsleistung

Keine Probleme durch natürliche Metaboliten

günstige Abwasserkonzentrationen
 $100 \text{ mg/l} < \text{BSB}_5 < 2000 \text{ mg/l}$

Feststoffgehalt des Abwassers sowie chemische Fällungsprodukte spielen nur beim Tropfkörper eine wichtige Rolle, nicht aber beim Belebungsverfahren

Blähschlamm bildung häufig, Behinderung der Wasser-Feststofftrennung durch Gasbildung nur zufolge Denitrifikation im Nachklärbecken

Anaerob

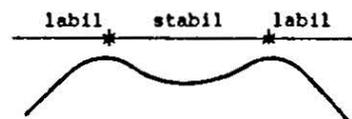
Vollreinigung nur in Verbindung mit aerober Nachreinigung

Energiegewinnung aus dem Faulgas und Einsparung an Belüftungsenergie gegenüber aerober Vollreinigung

Geringer Zuwachs an aktiver Biomasse (langsame Vermehrung der Bakterien), daher:

- geringer Schlammanfall (geringe Schlammbehandlungskosten)
- geringer Bedarf an Nährstoffen (N,P)
- Biomasseanreicherung problematisch
- Einfahren der Anlagen schwierig

Biologischer Prozeß weist grundsätzlich Instabilität auf:



Die Wiederherstellung eines stabilen Betriebes nach einer Störung ist in der Praxis schwierig und oft kostspielig.

Prozeß umso stabiler, je höher die Reinigungsleistung

Toxizitätsprobleme durch natürliche Metaboliten (organische Säuren, Sulfid, Ammonium)

günstige Abwasserkonzentrationen
 $2000 < \text{BSB}_5 < 50000 \text{ mg/l}$

Feststoffgehalt des Abwassers und chemische Fällungsprodukte (z.B. Kalk) spielen wegen ihrer starken Akkumulierung im System eine bedeutende Rolle

Blähschlamm bildung selten, Behinderung der Wasser-Feststofftrennung durch Gasentwicklung. Bei aerober Nachreinigung meist keine Blähschlammentwicklung

Aerob	Anaerob
Günstige Reaktortemperaturen 5 < T < 30° C	Günstige Reaktortemperaturen 30 < T < 40° C (mesophil) (50 < T < 60° C (thermophil))
Geruchsprobleme vergleichsweise gering	Geruchsprobleme müssen besonders beachtet werden

Beide Verfahren sind der Natur abgeschaut, und bei beiden Verfahren besteht die Chance, Abwässer zu reinigen ohne neue Stoffe (z.B. Chemikalien) in die Umwelt zu bringen. Dabei haben die anaeroben Verfahren zweifellos den Vorteil, daß beim Reinigungsprozeß nutzbare Energie in Form von Faulgas anfällt, und nur wenig biologischer Schlamm entsteht, der entsorgt werden muß. Diese Vorteile sind jedoch mit einer Reihe neuer Probleme gekoppelt. In jedem potentiellen Anwendungsfalle sind daher die Vor- und Nachteile gegeneinander abzuwägen. Dabei darf das eigentliche Ziel der technischen Maßnahmen zur Abwasserreinigung - der Umweltschutz - nie aus den Augen verloren werden.

5. LITERATUR

- BARKER H.A. (1956): Bacterial Fermentations
John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- BRAUN R. (1982): Biogas - Methangärung organischer Abfallstoffe
Springer Verlag, Wien, New York
- BRYANT M.P., WOLIN E.A., WOLFE R.S. (1967): Methanobacillus omelianskii a symbiotic association of two species of bacteria
Archiv für Mikrobiologie 59, 20
- GARBER W.F. (1977): Certain aspects of anaerobic digestion of sludge in the thermophilic range at Hyperion T.P.
Prog.Wat.Tech. 8/6
- HENZE M., HARREMOES P. (1983): Anaerobic Treatment of wastewater in fixed film reactors - A literature review
Water Sci.Tech. 15, 1-101

- HÜLSHOFF-POL L.W., WEBERS H.A.A.M., LETTINGA G. (1983):
The effect of the addition of small amounts of granular
sludge to the seed sludge on the start-up of UASB-
reactors.
Proc. of the European Symposium on Anaerobic Waste
Water Treatment (AWWT). Noordwijkerhout, NL, Nov. 1980,
pp. 383-392
- KROISS H. (1981): Anaerobe Abwasserreinigung
Österr. Wasserwirtschaft, 33, 56-64
- KROISS H. (1985): Anaerobe Abwasserreinigung
Wiener Mitteilungen, Band 62, Wien 1985 /
- KUNST S. (1982): Untersuchungen zum anaeroben Abbau poly-
merer Kohlenhydrate
Veröff. Inst.f.Siedlungswasserwirtsch., Univ. Hannover,
Bd. 54,
- LETTINGA G., JANSEN A.G.N., TERPSTRA P. (1975). Anaerobe
zuivering van bietsuiker afvalwater
H₂O, 8
- LETTINGA G., v.d. SAR, v.d. BEN (1976): Anaerobe zuivering
vom het afvalwater van de bietsuikerindustrie
H₂O, 38-43
- Mc CARTY P.L. (1981): One Hundred years of anaerobic treat-
ment Anaerobic Digestion 1981
Elsevier Biomedical Press. B.V. Hughes et al. Ed.
- MUDRACK K. (1983): Biochemische und mikrobiologische Ge-
gebenheiten bei der anaeroben Abwasser- und Schlamm-
behandlung
Münchener Beiträge, Band 36, 11-20, Oldenbourg
- OMELIANSKI W. (1906): Über Methanbildung in der Natur bei
biolog. Prozessen
Zbl. Bakteriologie, Parasitenkunde II, 15, 673-687
- PALNS S.S., LOEWENTHAL R.E., DOLD P.L., MARAIS G.R. (1987):
Hypothesis for pelletisation in an UASB reactor
Water SA 13, 69-80
- ROSS W.R. (1984): The phenomenon of sludge pelletisation
in the anaerobic treatment of maize processing waste
Water SA 10, 197-204
- SIXT H., WERNECKE S., MUDRACK K. (1980): Neuere Entwick-
lungen auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreini-
gung
Korr. Abwasser 27, 22-27

- STANDER G.J. (1950): Effluents from fermentation industries
- Part IV A new method for increasing and maintaining
efficiency in the anaerob digestion of fermentation
industries.
Journal and Proceedings, Inst. of Sewage Purification,
Stevenage
- WOLFE R.S. (1983): Fermentation and anaerobic respiration
in anaerobic digestion
Anaerobic Digestion Symposium Boston
- De ZEEUW W., LETTINGA G. (1980): Acclimation of digested
sewage sludge during start up to an UASB reactor
35th Purdue Industrial Waste Conf. pp. 39-47

Verfasser:

o.Univ.Prof.Dr. Helmut Kroiß
Univ.-Doz.Dr. Norbert Matsché
Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13
1040 Wien

AUFWÄRTSDURCHSTRÖMTER SCHLAMMBETTREAKTOR (UASB-PROCESS)

Gatze LETTINGA und Look HULSHOFF POL

Übertragung in das Deutsche: H. Fleckseder

Einleitung

Weltweit steigt die Zahl der in Betrieb befindlichen anaeroben Abwasserreinigungsanlagen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beim derzeitigen Stand der technischen Entwicklung und der grundlegenden Einsicht in die Verfahrenstechnik der anaeroben Abwasserreinigung nur einige der früher als maßgebend angesehenen Nachteile bestehen blieben, während alle - im Vergleich zu aeroben Verfahren - bestehenden Vorteile sich als richtig herausstellten (dazu siehe Tabelle 1). Verschiedene anaerobe Hochlastverfahren sind zur Zeit in ausgereifter Form am Markt. Da in diesen eine beachtliche Zahl an auch niedrig bis mittelhoch konzentrierten Abwässern gereinigt wird, wird die Zahl der an diesen Verfahren interessierten Anwendern in der kommenden Zeit noch exponentiell zunehmen.

Tabelle 1 Vor- und Nachteile der anaeroben Abwasserreinigung im Vergleich zu üblichen aeroben Verfahren .

Vorteile:

- (1) Geringerer Anfall an stabilisiertem Überschußschlamm.
- (2) Geringerer Bedarf an Nährstoffen.
- (3) Keine Energie für Belüftung erforderlich.
- (4) Es fällt verwertbare Energie (Methan) an.
- (5) In vielen Anwendungsfällen können hohe Raumbelastungen gefahren werden.
- (6) Anaerobe Schlämme verlieren ihre Aktivität nicht so rasch wie aerobe.
- (7) Wertstoffe (z.B. Ammonium-Stickstoff) bleiben erhalten und können so z.B. bei einer Bewässerung zum Tragen kommen.

Nachteile:

- (1) Anaerobe Mikroorganismen (vor allem Methanbildner) reagieren stark auf eine große Zahl hemmender Stoffe.
- (2) Die Inbetriebnahme einer anaeroben Anlage verläuft im Vergleich zu einer aeroben langsam, und zwar vor allem dann, wenn nicht genügend adaptierter Schlamm von Beginn an zur Verfügung steht.
- (3) Die anaerobe Reinigung erfordert auf jeden Fall noch eine aerobe Endreinigung (org. C, $\text{NH}_4\text{-N}$, Geruchsstoffe).
- (4) Die in der praktischen Anwendung bisher gewonnene Erfahrung ist noch als gering zu bezeichnen.

Da jedoch nicht nur angewandte Erfahrung an Hochlastanlagen vorliegt, sondern auch an den Grundlagen und der Umsetzung dieser in praktische Erkenntnisse bei diesem Verfahren geforscht wird, wird die Anwendung der anaeroben Abwasserreinigung auch aus diesem Grunde noch zunehmen. Dabei ist zu erwarten, daß Verbesserungen im Prozeß nicht nur durch Verknüpfung der Erfahrungen der an den bestehenden Anlagen gewonnenen Erkenntnisse, sondern auch durch neue Entwicklungen erfolgen werden. Dazu kommen noch die zu erwartenden Einsichten in grundlegende Fragen wie z.B. die Fähigkeit von Anaerobiern, sich an höhere Konzentrationen störender oder toxischer Komponenten anzupassen bzw. diese sogar ab- bzw. umzubauen (1).

Da die Belastbarkeit anaerober Reaktoren nicht durch die Zufuhr irgend eines Reagens - wie z.B. Sauerstoff bei aeroben Systemen - begrenzt ist, wird die Belastbarkeit anaerober Reaktoren prinzipiell durch folgende Faktoren bestimmt:

- Durch die Menge an zur Umsetzung befähigtem Schlamm, der in der Hochlastanlage zurückgehalten werden kann;
- Durch den Kontakt zwischen dem Abwasser und dem zur Umsetzung befähigten Schlamm;
- Durch die Umsetzungsraten der biologischen Prozesse.

Alle modernen anaeroben Hochlastanlagen bauen auf irgendeiner Art des Rückhaltes des die Umsetzungen ermöglichenden Schlammes auf. Tabelle 2 enthält dabei eine Beschreibung der maßgebendsten Arten für diesen Rückhalt, während Abbildung 1 schematische Darstellungen zur Verfahrensführung enthält.

Tabelle 2 Methoden zum Rückhalt des die die Umsetzungen ermöglichenden Schlammes in modernen anaeroben Hochlastanlagen

Prinzip des Rückhaltes	Anlagenart
(a) durch Anhaften des Schlammes	
1. an feste Packungen	"upflow filter"(AF) "downflow filter"(AFF)
2. an bewegliche Feststoffe	"fluidized bed reactors"(AFB) "expanded bed reactors"(AAEFB) "floating bed systems" "gas lift reactors"(AGLR)
(b) durch die Schaffung bakterieller Aggregate (Flockenbildung, Pelletbildung)	
	"upflow sludge blanket reactors" (UASB) "upflow filter"(AF) "baffled reactor"(ABF)

Um den Rückhalt des Schlammes zu verbessern werden in den Anlagen spezifische Vorrichtungen - z.B. die Gas-Feststoff-Trenneinrichtung beim UASB-Reaktor oder ähnliches beim FB-Prozeß (2) - eingebaut. In anderen FB-Verfahren muß die Bewuchsdicke durch andere spezielle Maßnahmen unter Kontrolle gehalten werden (3).

Die grundlegenden Unterschiede beim Schlammrückhalt sind nicht so groß wie sie aufs erste erscheinen. Die Bildung bakterieller Kolonien spielt nämlich sowohl bei Biofilmen als auch bei Flocken eine entscheidende Rolle. Maßgebend erscheint jedoch, ob die Anlage auf Dauer (dh. auch nach der Inbetriebnahme) eine ständige Anwesenheit bzw. Zufuhr von inertem Trägermaterial erfordert oder ob man darauf verzichten kann. Die Wahl des Trägermaterials wird

durch dessen Eigenschaften beeinflusst; dazu zählen: Größe, Form, Porosität, Dichte, Oberflächenladung u.a.m. Diese Eigenschaften dürften das Ausmaß der bakteriellen Besiedelung bestimmen. Untersuchungen dazu laufen in verschiedenen Labors; gleiches gilt auch für Untersuchungen, die Unterschiede im Haften anaerober Mikroorganismen betreffen.

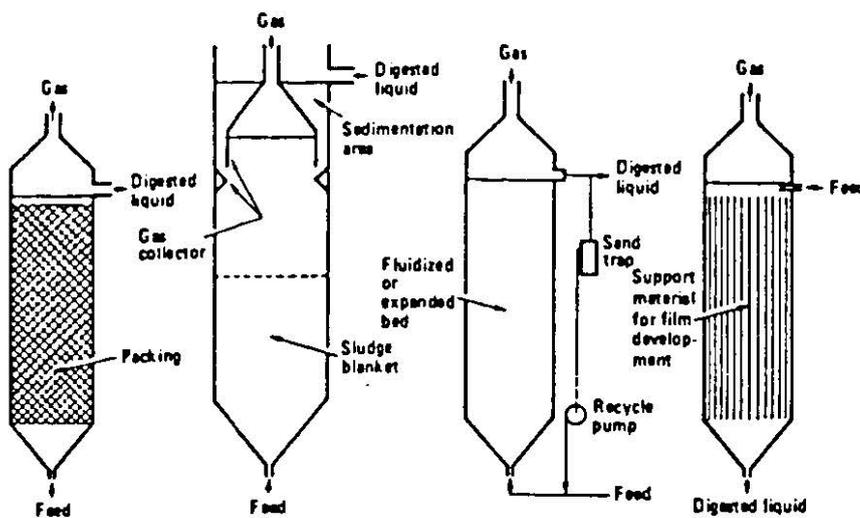


Abbildung 1 Schematische Darstellung verschiedener anaerober Hochlastverfahren für die Abwasserreinigung (Von links nach rechts: AF, UASB, FB, AFF).

Der für ein zufriedenstellendes Betriebsergebnis wahrscheinlich mit maßgebendste Faktor bezüglich der Belastbarkeit ist ein ausreichender Kontakt zwischen dem die Umsetzungen ermöglichenden Schlamm und dem zufließenden Abwasser unter nur allen möglicherweise auftretenden Betriebszuständen. Bezogen auf diese Forderung sind die AFB- (bzw. expanded beds), die AFF- und die Hochlast-UASB-Anlagen mit Schlamm pellets den mit flockigem Schlamm betriebenen AF-Anlagen gegenüber im Vorteil. Die AFB- und AFF-Anlagen weisen Verstopfungsgefahren auf, sodaß es günstiger ist, von Trägermaterialien loszukommen. Bei Schwachlast-UASB-Anlagen mit

Pellets muß ein Weg gefunden werden, die Kanalbildung innerhalb des Schlambettes zu unterbinden. Dieser Weg kann darin bestehen, Abwasser zurückzuführen, eine andere Art der Abwasserzuführung zu errichten oder einen mechanischen Mischer zur Erhöhung des Kontaktes einzubauen.

Die Vorteile des UASB-Verfahrens

Die grundlegenden Elemente des UASB-Verfahrens, die im einzelnen in (4,5,6) dargestellt wurden, können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (1) In der Anlage sind drei Phasen (fest, flüssig, gasförmig) vorhanden; diese müssen verläßlich voneinander abgetrennt werden. Dies betrifft nicht nur die Trennung fest-flüssig, sondern vor allem jene auf der Ebene flüssig-gasförmig.
- (2) Der die Umsetzungen ermöglichende Schlamm sollte eine leicht absetzbare Form aufweisen; als besonders günstig ist eine selbsttätige Pelletierung zu bezeichnen.
- (3) Der Zufluß muß so gleichmässig als nur möglich über dem Boden des Reaktors verteilt werden. Dies trifft vor allem für den Bereich niedriger Belastungen und auch niedriger Konzentrationen zu.
- (4) Bei den meisten bisher errichteten UASB-Anlagen wurde die selbstgängige Pelletierung der Schlämme dann beobachtet, wenn die bei der Inbetriebnahme eingesetzten Ausgangsschlämme die Eigenschaft zur Flockenbildung aufwiesen.

An unserer Abteilung wurden über viele Jahre hinweg sowohl unter mesophilen (7-11) als auch thermophilen (12,13) Bedingungen Fragen der Pelletierung und des Einfahrens bearbeitet. Auch an verschiedenen anderen Labors (14-19) werden zur Zeit Fragen der Pelletierung nach wie vor bearbeitet.

Die Inbetriebnahme eines UASB-Reaktors mit einem noch nicht pelletierten Schlamm, wie es z.B. ein ausgefauter Schlamm oder ein

anaerober Kuhmist ist, ist als nicht einfach zu bezeichnen. Die Pelletierung (selbsttätige Bildung von Schlamm-Granulen) ist für die Inbetriebnahme von UASB-Reaktoren, aber auch für ihren Dauerbetrieb, von entscheidender Bedeutung. In tatsächlich jedem Fall wird die Bildung von Pellets nicht vor sich gehen. Soweit bisher bekannt, ist die Bildung von Schlamm-Pellets von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, die in Tabelle 3 zusammengetragen sind.

Tabelle 3 Derzeitiger Kenntnisstand bezüglich der Inbetriebnahme von UASB-Reaktoren

(1) Impfschlamm

- Das Vorhandensein 'geeigneter' Trägermaterialien, an denen sich die die Umsetzungen vollziehenden Mikroorganismen ansiedeln können, ist für den Beginn und die Steigerungsfähigkeit der Umsetzungen wesentlich.
- Die Aktivität der Methanbildung des Impfschlammes ist von geringerer Bedeutung. Wir ziehen einen 'dicken' Schlamm, dh. TS > 6%, 'dünnen' Schlämmen vor.
- Die Zugabe einer geringen Menge an dispergierten Schlamm-pellets aus anderen Anlagen erhöht den Pelletiervorgang in der einzufahrenden Anlage.

(2) Die Betriebsart des Prozesses

Der leichtere Schlamm sollte aus der Anlage abgezogen werden, der schwerere in dieser zurückgehalten werden. Dadurch wird erreicht, daß sich der Schlammzuwachs auf den schwereren Schlammteilen vollzieht. Durch diese Betriebsweise wird folgendes erreicht:

- Ausgewaschener Schlamm sollte nicht zurückgeführt werden.
- COD-Zulaufkonzentrationen > 5.000 mg/l sollten entweder verdünnt werden oder der Ablauf sollte im Kreislauf geführt werden.
- Bei der Inbetriebnahme muß die Belastung stufenweise gesteigert werden, und zwar so, daß ein Abbau von mindestens 80% des biologisch umsetzbaren COD erreicht ist, bevor erneut gesteigert wird, was gleichbedeutend mit der Aussage

ist, daß das Einfahren bei der jeweils höchstmöglichen Schlammbelastung bei 80%iger biologischer Wirksamkeit vor sich gehen sollte.

- Die Konzentration an Azetat sollte deutlich unter 1.000mg/l liegen.
- Die Anlage sollte bei 12-15 kgoTS/m³ bei dickem Schlamm (TS > 6%) bzw. bei ca. 6 kgoTS/m³ bei dünnem Schlamm (TS < 4%) angefahren werden.

(3) Eigenschaften des Abwassers

- Konzentration. Die Bildung von Pellets ist bei niedriger Konzentration deutlich rascher als bei hoher Konzentration. Es sollten jedoch Werte für den rohen CODb (=biologisch umsetzbarer COD) von 1.000mg/l nicht unterschritten werden.
- Art der Inhaltsstoffe. Feststoffe im Zulauf können die Bildung von Pellets verzögern oder sogar verhindern.
- Abwasserzusammensetzung. Hier sind zwei Faktoren hervorzuheben:
 - Raschere Bildung von Pellets bei überwiegend gelösten Kohlehydraten im Vergleich zu überwiegend organischen Säuren, besonders unter thermophilen Verhältnissen.
 - Bei Vorhandensein von Eiweißen: Die Eiweiße sollten bei einem pH-Wert >6,5 möglichst vollständig umgewandelt werden.
- Ionenkonzentrationen. Hohe Ionenkonzentrationen (z.B. Ca²⁺, Mg²⁺) führen zu Ausfällungen (z.B. CaCO₃, CaHPO₄, MgNH₄PO₄) die wiederum zu einem hohen Aschegehalt in den pelletierten Schlämmen führen.

(4) Umweltfaktoren

- Temperatur. Für den mesophilen Bereich sind 38-40°C, den thermophilen Bereich 50-60°C vorteilhaft.
- pH-Wert. Dieser sollte stets >6,2 sein.
- Wachstumsfaktoren. Sowohl Makro- als auch Mikronährstoffe (N, P, S, Fe, Ni, Co) sollten in ausreichenden Mengen und in verfügbarer Form vorhanden sein.
- Gifte. Diese sollten ausreichend niedrig in ihren Konzentrationen liegen oder der Einfahrvorgang wird so betrieben,

daß sich der Schlamm stets an die jeweiligen Bedingungen anpassen kann.

In Zukunft werden die hier geschilderten Einfahrprobleme einfacher werden, da man statt der (langsamen) Anfangsbildung von Pellets in fast allen Fällen zu einem Einfahren mit Pellets aus schon bestehenden Anlagen übergehen wird. Derartiges wurde in der Vergangenheit schon mehrfach gemacht und war auch bei Abwässern sehr unterschiedlicher Herkunft erfolgreich. Sind die Abwässer, auf denen die Pellets wachsen (sollen), sehr unterschiedlich, dann ist besondere Vorsicht geboten und der Einsatz von Experten erscheint angebracht. Dies vor allem deshalb, da Ausfällungen, das Anwachsen voluminösen Schleims, das Auflösen der Pellets oder anderes vor sich gehen kann.

Wie schon kurz erwähnt, wird zur Zeit einige Anstrengung in die Erforschung der Vorgänge des Haftens von Mikroorganismen an Aufwuchsträgern ("Nukleierung") unternommen (20-24). Aus unserer Sicht bestehen keine wesentlichen Unterschiede zwischen einer Nukleierung auf dem Wege der Pelletbildung oder der Bildung von Biofilmen. Es liegen zur Zeit genügend Nachweise vor, daß Bakterien sich an einer großen Zahl inerter Trägermaterialien festsetzen können. Während der Anfahrphase der Pelletbildung in UASB-Reaktoren setzen sich die Bakterien ebenfalls an "Nuklei" an, sodaß zunächst ein "primärer" Nukleus wächst, der allmählich in ein Wachstum "sekundärer" Nuklei übergeht. Diese "sekundären" Nuklei werden in UASB-Reaktoren zurückgehalten, während sie in FB-Reaktoren ausgewaschen werden.

Was nun die FB-Reaktoren betrifft, so ist wenig bezüglich eines "sekundären" Einfahrvorganges bekannt. Es ist anzunehmen, daß die FB-Reaktoren ausreichend haftenden Schlamm zur Erzeugung eines gesicherten Anfahrens hervorbringen. Es ist jedoch wenig über die Stabilität derartiger Biofilme bekannt. Die bei Betrachtung eines "sekundären" Einfahrvorganges vorhandenen Phänomene beziehen sich daher auf die Frage, wie sich der Schlamm aus schon bestehenden

FB-Reaktoren beim Transport, unter Nährstoffmangel sowie nach seinem Einsatz bei unterschiedlichen Abwässern verhalten wird.

Die Anwendung des UASB-Prozesses

Die Zahl der in Betrieb befindlichen UASB-Reaktoren nimmt ständig zu. Im Juni 1986 waren über 80 Anlagen in Betrieb, wobei eine große Zahl verschiedener industrieller Abwässer gereinigt wurde. Tabelle 4 gibt dazu einen Überblick.

Tabelle 4 Mit Juli 1986 in Betrieb befindliche UASB-Anlagen

Abwasserart	Zahl der Anlagen	Staat	Auslegung * kg COD/(m ³ .d)	
(a) Zuckerrüben	17	Niederlande	8	12,5 - 17
		BRD	4	9,5 - 17
		Spanien	2	14 - 15
		Österreich	1	8 - 9
		Belgien	2	7 - 8
(b) Flüssigzucker	1	Niederlande	1	17
(c) Kartoffelver- arbeitung	12	Niederlande	9	4 - 11
		USA	1	6
		Schweiz	1	8 - 9
		Belgien	1	(24)
(d) Kartoffelstärke	3	Niederlande	2	7
		USA	1	11
(e) Weizenstärke	3	Niederlande	1	7
		Australien	1	11
		Irland	1	7
(f) Stärke aus Gerste und Mais	3	Niederlande	2	ca. 13
		Finnland	1	7 - 8
(g) Brauereien	5	Niederlande	2	5 - 8 **
		USA	1	14
		Brasilien	2	8

(h) Zuckerwerk	2	Niederlande	2	8	- 11
(i) Alkohol	20	Niederlande	1	15	- 16
		Thailand	12	15	
		USA	2	9	- 14
		Brasilien	3	15	
		BRD	2	9	- 10
(j) Hefe	2	USA	2	8	- 13
(k) Gemüsekonserven	2	Niederlande	1	6	- 8
		USA	1	11	
(l) Chemische Industrie	1	Niederlande	1	6	- 7
(m) Leinenerzeugung	1	Belgien	1	(29)	
(n) Schlächtereien	3	Belgien	2	3	- 7
		Niederlande	1	6	
(o) Papierfabriken	6	Niederlande	3	5	- 10
		UK	1	10	
		Österreich	1	10	
		Finnland	1	15	
(p) Käseverarbeitung	1	Kanada	1	14	- 15

* bei 30-35 °C ** bei 20 °C Klammern: Tatsächliche Belastung

Im allgemeinen ist die Wirkung dieser Anlagen ausgesprochen zufriedenstellend, wobei in einzelnen Fällen die tatsächlich gefahrene Belastung deutlich über der Auslegungsbelastung liegt. Die ersten Auslegungen waren deutlich unterhalb jener Raumbelastung, die im Prozeß erreicht werden kann. Der Grund für diese eher schwachen Belastungen ist in der ungenügenden Erfahrung mit Großanlagen, in beabsichtigten Produktionsausweitungen, im mangelnden Einblick in die Abwasserzusammensetzung, die Konzentration, in seine Temperatur etc. zum Zeitpunkt der jeweiligen Auslegung zu suchen.

Zur Zeit wird ein 5.500 m³ großer UASB-Reaktor bei Kartoffelstärkeabwasser bei einer Auslegungsraumbelastung von ca. 17 kg COD/(m³.d) und einer Temperatur von 30 - 35 °C betrieben. Obwohl diese Abwasserart als schwierig zu bezeichnen ist, ist das bisher

erzielte Ergebnis äußerst zufriedenstellend. Belastungen bis $20\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ werden ohne Schwierigkeit verkraftet, obwohl die Höhe des pelletierten Schlammes im Reaktor nur ungefähr 1,2 m beträgt. Ergebnisse einzelner Anlagen aus den Bereichen Brauereiabwasser, Maisstärkeabwasser, Papierfabriksabwässer und das Abwasser einer Alkoholdestillation sind in den Tabellen 5 bis 9 zusammengefasst. Die Werte in diesen Tabellen wurden direkt von den Betrieben erhalten.

Wie schon erwähnt, sind die Betriebsergebnisse der meisten Anlagen sehr zufriedenstellend, doch gibt es auch einige Ausnahmen. Es gilt hier festzuhalten, daß die Aufgabenstellung nicht nur darin besteht, eine Anlage zu errichten, sondern vor allem auch darin, sie zu betreiben. Dies setzt also voraus, daß bei Fehlen derartiger Kenntnisse beim Betreiber der Lieferant der Anlage in der Lage ist, diese Kenntnisse zur Verfügung zu stellen (Inbetriebnahme, Dauerbetrieb). Es gibt Fälle, bei denen Lieferanten vorgeben, über derartige Kenntnisse zu verfügen, obwohl dies nicht der Fall ist.

Tabelle 5 Ergebnisse mit einem UASB-Reaktor bei Brauereiabwasser
(Referenz 25)

(a) Abwassereigenschaften *

gesCOD 1.000 - 1.500 mg/l; gesBSB₅ 700 - 1.100 mg/l; gesN 20 - 30 mg/l; pH 6 - 10; TS (als COD) 200 - 300 mg/l; T 20 - 24 °C; Zufluß 6.000 m³/d.

(b) Anlagendaten

Ausgleichs- und Versäuerungsbecken $V=1.500\text{m}^3$; UASB-Reaktor $V = 1.400\text{m}^3$ bei einer Höhe von 6,5m; Auslegungsbelastung 5 - 10 kg COD/(m³.d); Lieferant: Paques BV, NL.

(c) Betriebsergebnisse

Raumbelastung 4,5 - 7 kg COD/(m³.d); COD-Umsetzung 75-80%; spezifischer Gasanfall 0,25 m³/kg COD umgesetzt; End-BSB₅ nach aerober Nachreinigung 5 mg/l, wobei diese Anlage zur Kapazitätserweiterung einer bestehenden Anlage als Vorreinigung dazugebaut wurde. Nach Errichtung des UASB-Reaktors traten in der aeroben

Reinigung keine Blähschlammprobleme mehr auf.

(d) Schlammeneigenschaften

Inoculum: Schlamm pellets einer anderen Anlage; Keine Zunahme der Masse der Pellets; die Pellets blieben intakt.

(e) Wirtschaftlichkeit

Investitionen, auf der Basis 1,- U\$ = 2,5 Gulden, 800.000 Dollar. Jährliche Einsparungen bei der Abwasserabgabe 600.000 Dollar/a.

(f) Personalbedarf

8h/d, einschließlich der aeroben Nachreinigung.

* Das Abwasser setzt sich aus Abläufen aus einer Brauerei, einer Süßgetränkeherstellung sowie einer Mälzerei zusammen.

Tabelle 6 Ein UASB-Reaktor bei einer Alkohol-Destillation
(Nedalco - Bergen op Zoom, NL)

(a) Abwassereigenschaften

ges COD 4.000 - 5.000 mg/l; keine Feststoffe im Abwasser; Zusammensetzung des COD: 50% Butane-diol, 4% Acetoin, 20% Azetate, 2% propionate, 20% höhere Alkohole und Fettsäuren, 4% andere flüchtige Säuren; pH-Wert 4 - 5 (vor der Zugabe von Kalk); T 32 - 35 °C; Zufluß 2.040 m³/d.

(b) Anlagendaten

UASB-Reaktor V = 700m³ bei H = 5m; Entwurfsraumbelastung 15,5 kg COD/(m³.d); Lieferant: Spaans, NL.

(c) Betriebsergebnisse

Raumbelastung 11,5 - 14,5 kg COD/(m³.d), mit Spitzen bis 20 kg COD/(m³.d); COD-Umsetzung 92%; Schlammmenge 200 - 400 m³; Gasanfall 0,4 m³/kg COD umgesetzt.

(d) Schlammeneigenschaften

In der Anlage sind gute Schlamm pellets entstanden.

(e) Wirtschaftlichkeit

Investitionen: 640.000 U\$, jährliche Einsparungen bei der Abwasserabgabe 800.000 U\$/a (Basis: 1,- U\$ = 2,50 Gulden).

(f) Personalbedarf

2 Mannstunden pro Tag.

(Auskunftsperson: Herr de Wit von Nedalco).

Tabelle 7 UASB-Reaktor bei einm Maisstärke-Abwasser (ZBB-Koog aan de Zaan, NL) (Referenz 26)

(a) Abwassereigenschaften *

ges COD 10.000 mg/l; pH-Wert 4,5 (vor Kalkzugabe); Temperatur 40 °C; Zufluß 1.050 m³/d; Ca²⁺-Konzentration 700 - 800 mg/l.

(b) Anlagendaten

UASB-Reaktor V = 800 m³; Entwurfsraumbelastung 10 - 11 kg COD/(m³.d) bei H = 6m; Ausgleichsbehälter V = 1.000 m³; Lieferant: Heidemij BV, NL.

(c) Betriebsergebnisse

Mittlere Raumbelastung 15 kg COD/(m³.d), mit Spitzen bis zu 20 kg COD/(m³.d); COD-Umsetzung 90 - 95%; Gasanfall 150 - 200 m³/h.

(d) Schlammeigenschaften

Entstehung ganz spezifischer Pellets: geringer Durchmesser, < 1mm in der Form von Nadeln; hoher CaCO₃-Gehalt (60-65% von TS).

(e) Wirtschaftlichkeit

Investitionen 1,2 Mio U\$, jährliche Einsparungen an Abwasserabgaben 1,24 Mio U\$/a, bei 1,- U\$ = 2,5 Gulden.

(f) Personalbedarf

2 bis 2,5 Mannstunden pro Tag.

* Das Abwasser stammt aus einer Stärkefabrik (40m³/h), aus einer Glukoseerzeugung (5 m³/h) und aus einer Anlage, in der Derivate produziert werden (4 m³/h).

Tabelle 8 UASB-Reaktor für das Abwasser einer Altpapierfabrik (Papierfabrik Roermond, Roermond, NL) (Referenz 27)

(a) Abwassereigenschaften

COD - Konzentration 3.000 mg/l, wobei der COD der TS nicht angegeben wurde; BSB₅ 1.500 mg/l; Zufluß 2.400 - 3.000 m³/d; T zwischen 30 und 40 °C; Ergänzung von N (Harnstoff) und P (Phosphorsäure) auf ein Verhältnis COD:N:P = 350:5:1.

(b) Anlagendaten

UASB-Reaktor $V = 1.000\text{m}^3$; der anaerobe Reaktor ist Teil einer anaerob-aeroben Gesamtanlage, wobei frühere Teile der aeroben Anlage als Ausgleichsbecken herangezogen wurden. Lieferant: Paques, NL.

(c) Betriebsergebnisse

COD-Umsetzung 75%; Raumbelastung $10,5\text{ kg COD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$; deutliche Verbesserung der Betriebsergebnisse der aeroben Reinigungsanlage.

(d) Schlammigenschaften

Entstehung guter Schlamm pellets in der Anlage.

(e) Wirtschaftlichkeit

Investitionen 400.000 U\$, jährliche Einsparungen 330.000 U\$/a, bei einer Umrechnung von 1,- U\$ = 2,5 Gulden. Die ausgewiesenen Einsparungen stammen aus einer Vergleichsrechnung für eine vergrößerte rein aerobe Anlage im Vergleich zur ausgeführten Variante.

(f) Personalbedarf

8 h/d, einschließlich des Aufwandes für die aerobe Anlage.

Tabelle 9 UASB-Reaktor für Papierfabriksabwasser (Industriewasser, Eerbeek, NL, dh. für ein Gruppenklärwerk mehrerer Papierfabriken)

(a) Abwassereigenschaften

Konzentrationen: ca. COD $1.000\text{ mg}/\text{l}$, ca. BSB_5 $500\text{ mg}/\text{l}$, TS ca. $16 - 60\text{ mg}/\text{l}$, organische Säuren ca. $5\text{ meq}/\text{l}$; T $26 - 28\text{ }^\circ\text{C}$; Zufluß $9.600\text{ m}^3/\text{d}$.

(b) Anlagedaten

UASB-Reaktor $V = 2.200\text{ m}^3$ bei einer Höhe von $5,5\text{m}$; Gasausnützung: Nach einer Entfernung von H_2S durch eine Laugenwäsche Anwendung in einem 150 KW -Generator, wobei bis zu $4.000\text{kWh}/\text{d}$ an elektrischem Strom erzeugt werden; Entwurfsraumbelastung $4,4 - 5,0\text{ kg COD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$; Hydraulische Aufenthaltszeit $5,5\text{h}$; T $26 - 30\text{ }^\circ\text{C}$; Lieferant: Pasques, NL.

(c) Betriebsergebnisse

COD-Umsetzung 70-72%; BSB_5 -Reduktion 75-83% (bei Raumbelastungen zwischen $4,5$ und $5,4\text{ kg COD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$); tatsächliche Temperatur $28\text{ }^\circ\text{C}$.

(d) Schlammeigenschaften

Bisher keine Ergebnisse verfügbar.

(e) Wirtschaftlichkeit

Investitionen 1,28 Mio U\$, Betriebseinsparungen 106.000 U\$/a, basierend auf 1,-U\$ = 2,5 Gulden, wobei die Einsparungen im Verbrauch elektrischer Energie der Gesamtanlage im Vergleich zum früheren Zustand als Betriebseinsparungen angesetzt wurden.

(f) Personalbedarf

0,5 - 2,0 h/d, einschließlich der Gasnutzung.

Die in den Tabellen 4 bis 9 enthaltenen Ergebnisse zeigen ganz deutlich das große Anwendungspotential der UASB-Reaktoren für eine größere Zahl unterschiedlicher industrieller Abwässer, wobei sowohl sehr günstige als auch etwas tiefere Abwassertemperaturen in diesen Fällen auftraten. Soweit wir überblicken, können UASB-Reaktoren, in denen sich Pellets bilden, im Vergleich zu anderen am Markt befindlichen Reaktortypen mit äußerst hohen Raumbelastungen betrieben werden. Dies ergibt sich daraus, daß in UASB-Reaktoren - bezogen auf das Volumen des Reaktors - der höchste Schlammrückhalt erzielt wird, wobei der Kontakt Abwasser-Schlamm dann ausgezeichnet ist, wenn höhere Raumbelastungen ($> 10 \text{ kg COD} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$) angewendet werden. Wenn jedoch vergleichsweise "dünne" industrielle Abwässer bei tieferen als den optimalen Temperaturen gereinigt werden, dann ist der Kontakt zwischen dem Abwasser und dem Schlamm weniger günstig.

Die Wahl einstufiger und zweistufiger Prozeßauslegungen

Wenn Abwässer mit einem großen Spektrum an Inhaltsstoffen - z.B. im Hinblick auf die Zusammensetzung zwischen der gelösten und ungelösten Fraktionen - vorliegen, werden oft zweistufige Lösungen vorgeschlagen. Im Falle biologisch umsetzbarer Feststoffe wird meist ein erster Reaktor für die Versäuerung (dh. die Löslichmachung) der umsetzbaren Feststoffe und ein zweiter Reaktor für die Umsetzung zu Methan vorgesehen. Es ist jedoch ziemlich

fraglich, ob zweistufige Problemlösungen praktischer und wirtschaftlicher sind als einstufige. Grundlegend zum Verständnis dieser Fragestellung ist die Tatsache, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Faulung von Feststoffen auf jeden Fall die Versäuerung dieser ist. Dies bedeutet jedoch gleichzeitig, daß die Versäuerung eben ein großes Reaktorvolumen benötigt. Obwohl die nachfolgende Methanbildungsstufe sehr klein ausfallen kann, so können die Investitionen in den Zweistufenprozeß doch jene in eine einstufige Ausbildung deutlich übersteigen. Dies gilt auch für den Fall, daß das Gesamtvolumen des Einstufenprozesses größer ausfällt als jenes des zweistufigen. In der Literatur (28, 29, 30) wird für zweistufige Ausbildungen über eine größere Prozeßstabilität berichtet als für einstufige; dies gilt auch für ausschließlich gelöstes Abwasser.

Wir sind der Auffassung, daß die vorstehenden Zitate nicht voll der Anwendungswirklichkeit entsprechen, denn aus unserer Sicht treffen diese Feststellungen nur auf eine fast konstante Ablaufzusammensetzung aus der Versäuerungsstufe zu. Dies kann jedoch im praktischen Alltag nie verlässlich eingehalten werden, da unter Betriebsbedingungen das Abwasser stets sowohl in seiner Konzentration als auch in seiner Zusammensetzung Schwankungen aufweist. Zusätzlich sind wir der Auffassung, daß für die meisten gelösten Abwässer kein Zwang für eine zweistufige Ausbildung vorliegt. Wir konnten z.B. beobachten, daß die Pelletbildung des Schlammes bei einem nur teilweise versäuerten Abwasser deutlich rascher vor sich geht als bei einem, das ausschließlich aus flüchtigen organischen Säuren bestand. Aus all diesen Gründen schlagen wir in den meisten Fällen vor, den Prozeß einstufig auszubilden und den Reaktor mit einem Volumen auszustatten, das ca. 40-50% über jenem liegt, bei dem der Prozeß zusammenbräche. Diese Feststellung bedeutet jedoch nicht, daß eine in einem gewissen Umfang durchgeführte Vorversäuerung sich nicht günstig auf den Prozeß auswirken kann. Um eine Vorversäuerung zu erreichen, muß jedoch keinesfalls ein getrennter Reaktor errichtet werden. Diese kann nämlich schon in den Zuleitungen und Stapelbehältern in ausreichendem Ausmaß

vor sich gehen. Der maßgebende Grund für uns für die Errichtung einer (Vor)versäuerungsstufe besteht in der Möglichkeit der Entfernung von den Prozeß gefährdenden oder toxischen Stoffen; dies sollte so weit als nur möglich durchgeführt werden.

Es kann nun auch der Fall eintreten, daß eine zweistufige Ausbildung - bei nur teilweise gelösten Abwasserinhaltsstoffen - deutlich wirtschaftlicher ist als eine einstufige Ausbildung. Wie schon erwähnt, sind wir der Auffassung, daß kein Zwang zur Anwendung einer zweistufigen Ausbildung besteht. Für die Umwandlung von Feststoff-COD in gelösten COD sind aus unserer Sicht folgende Wirkmechanismen maßgebend:

- (a) Ein ausreichender Rückhalt der biologisch umsetzungsfähigen Feststoffe im Reaktor;
- (b) Ein Schlammalter im Reaktor, das die vollständige Hydrolyse der rückgehaltenen Feststoffe zuläßt.

Die bei derartigen Abwässern zulässige Belastung der anaeroben Anlage wird dann durch folgende Faktoren bestimmt:

- (a) Die Wirksamkeit des Systems in bezug auf den Rückhalt der biologisch umsetzbaren Feststoffe, was durch gewisse Eigenschaften (Absetz- und Adsorptionsverhalten, Flockungseigenschaften) der Feststoffe einerseits und durch die "Anhaftmöglichkeiten" und Strömungseigenschaften der Anlage andererseits bedingt ist;
- (b) Die Hydrolysegeschwindigkeit, die einerseits von den zu versäuernden Feststoffen (Chemischer Aufbau, Form und Größe) und andererseits vom Umfang, in dem Exoenzyme für die Hydrolyse zur Verfügung stehen und nicht aus der Anlage ausgewaschen werden.

Diese Feststellungen bedeuten gleichzeitig, daß die anzuwendenden Raumbelastungen vollständig von der Abwasserzusammensetzung abhängen, aber auch vom Ausmaß, in dem eine biologische Umwandlung von Feststoffen bzw. die Stabilisierung eines Schlammes erfolgen soll. Sollen gelöste Abwasserinhaltsstoffe aus einem sowohl ge-

lösten als auch partikulären COD enthaltenden Abwasser entfernt werden, dann können auch durchaus hohe Raumbelastungen angewendet werden. Die Hauptmenge an Feststoffen wird dann nicht aus dem Abwasser entfernt werden und erfordert eine entsprechende Art der Nachreinigung.

Hochbelastete, Pellets enthaltende UASB-Reaktoren erbringen einen nur geringen Rückhalt (bzw. Umwandlung) von Feststoffen. Liegen nur teilweise gelöste Abwässer vor, dann schneidet dieser Prozeß bei Beurteilung anhand des Gesamt-COD weniger günstig ab. Dies gilt aber auch für FB-, abwärtsdurchströmte AFF- und aufwärtsdurchströmte AF-Anlagen. FB- und AFF-Anlagen halten von ihrer Verfahrenskonzeption her Feststoffe nicht zurück, während AF-Anlagen (mit Bewuchsflächen) stets die Gefahr einer Verstopfung in sich tragen.

Bei den genannten Abwässern wählen wir entweder UASB-Reaktoren mit flockendem Schlamm, der sich z.B. sehr gut beim Abwasser von Schlächtereien (ges COD 1.500 - 2.200 mg/l, ungelöster COD davon 40 - 50%) (31) bewährt hat, oder schwächer belastete pelletbildende UASB-Anlagen. Für beide gilt eine obere Belastungsgrenze von 3 kg COD/(m³.d). Die Stabilisierung (biologische Umwandlung) der in der Anlage rückgehaltenen Feststoffe hängt dann weitgehend von der in der Anlage vorhandenen Temperatur ab. Die bei der Kombination von industrieller Abwasserreinigung und Schlammfäulung mit dem UASB-Prozeß erzielten Ergebnisse bei einstufiger Ausführung belegen die vorstehende Feststellung.

Die Vorteile niedrig belasteter Pellets bildender UASB-Reaktoren im Vergleich zu solchen mit flockigem Schlamm sind folgende:

(a) Jener Anteil an flockigem Schlamm, der nicht in den Stoffwechsel der Schlammpellets eingeht, lagert sich über diesen ab und kann getrennt von den Pellets abgezogen werden. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn der biologisch umwandlungsfähige Anteil der Feststoffe gering ist. Bei Ausbildungen mit flockigem Schlamm sind diese anorganischen Bestandteile in

den flockigen Schlamm mit eingebunden.

- (b) Die Dichte der Methanbildner und ihre Aktivität ist hoch, sodaß die biologisch umsetzbaren Anteile in einem größeren Ausmaß umgewandelt werden.

In bezug auf zweistufige Ausbildungen bei nur teilweise gelösten Abwässern gilt, daß alle genannten Feststellungen vor allem auf die erste Stufe zutreffen. Die Wahl einer zweistufigen Auslegung hängt nämlich primär von der "Verflüssigung" in der ersten Stufe und von den dabei erzielten Einsparungen bei den Kosten ab. Die Wahl kann jedoch nur anhand eines gesamten Systemvergleiches (Wirksamkeit, Kosten) zwischen beiden Varianten entschieden werden.

DER ENTWURF VON UASB-REAKTOREN

Damit Anlagen gemäß den vorstehend beschriebenen Konzepten auch tatsächlich funktionieren, müssen die dem Verfahren zugrundeliegenden Bedingungen erfüllt werden. Außer dem ordnungsgemäßen Einfahren der Anlage sind dabei folgende Punkte speziell zu beachten:

- (1) Die Phasentrennung (fest-flüssig-gasförmig).
- (2) Die Abwasserzufuhr.
- (3) Die Abmessungen des Reaktors.
- (4) Der modulare Aufbau der anaeroben Anlage.
- (5) Die Ausbildung als einstufiger oder zweistufiger Prozeß.

Die Phasentrennung (fest-flüssig-gasförmig)

Diese ist vor allem deshalb erforderlich, da nur dadurch der Schlamm unter allen nur denkbaren Betriebszuständen verlässlich in der Anlage zurückgehalten wird. Einrichtungen zur Phasentrennung müssen daher nicht nur bei nur flockigen Schlämmen, sondern sollten auch stets bei Pellets bildenden Schlämmen angeordnet werden. Die Ausbildung der für diesen Zweck erforderlichen Einrichtungen kann sehr einfach sein. Einige erprobte Formen sind

im generellen Schnitt durch eine UASB-Anlage (siehe Abbildung 2) eingetragen. Der Hauptzweck der Anordnung besteht zunächst darin, das Faulgas so umfassend als nur möglich von der Schlamm-Abwasser-Mischung abzutrennen, um ein gesicherte Trennung fest-flüssig in der Absetzanlage zu erzielen.

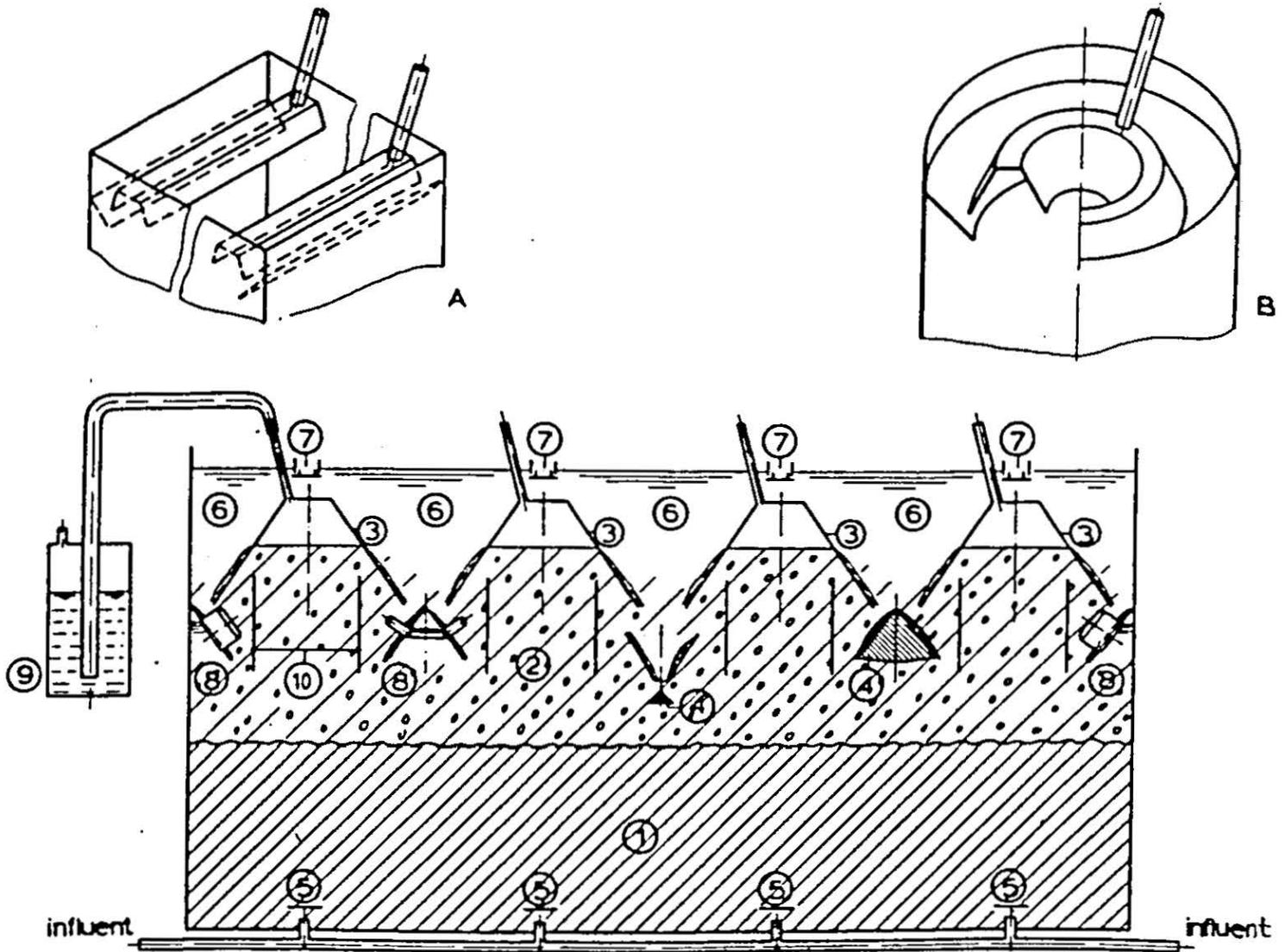


Abbildung 2 Verschiedene Ausbildungsformen von UASB-Reaktoren (A=rechteckig, B=rund, 1=Schlammbett, 2=flüssige und gasförmige Phase, 3=Gashaube, 4 und 8=verschiedene Ausbildungsformen der Strömungslenkung des Faulgases, 5=Zulaufverteilung, 6=Absetzanlage, 7=Überlauf, 9=Verschluss)

Die Gestaltung dieser Trennhilfe hängt von den Abwassereigenschaften, der Art des Schlammes im Reaktor, der vorhandenen Raumbelastung, dem erwarteten Gasanfall als auch von den Größenverhältnissen des Reaktors ab. Vor allem bei dünnen Abwässern muß der Trennung der flüssigen und gasförmigen Phasen ganz besonderes Augenmerk gewidmet werden. Spezielle Entwürfe, die dieser Forderung Rechnung tragen, stehen bereits zur Verfügung. Aber auch Abwässer mit Eiweissen und Fetten als Inhaltsstoffen bedürfen besonderer Aufmerksamkeit; diese Inhaltsstoffe haben nämlich die Tendenz, den Schlamm aufschwimmen zu lassen und tragen so zum Verlust umsetzungsfähiger Biomasse bei.

Die Zulaufverteilung

Hier gilt, daß der Kontakt zwischen dem Abwasser und den in der Anlage vorhandenen umsetzungsfähigen Mikroorganismen maximiert wird. Bei Pellets bildenden Schlämmen muß also versucht werden, jegliche Kanalbildung im pelletierten Schlambett zu unterbinden. Die Kanalbildung ist besonders bei kalten und/oder dünnen Abwässern groß, da dann die Gasbildung nicht für eine gute Durchmischung im Schlambett ausreicht. Das Risiko einer Kanalbildung steigt jedoch auch mit einer sinkenden spezifischen Zahl an Einlässen am Boden des Reaktors als auch mit einer besseren Absetzfähigkeit des Schlammes. Daraus ergibt sich, daß die aufwendigste Abwasserverteilung bei einer geringen organischen Raumbelastung bei gleichzeitig hoher hydraulischer Raumbeschickung (dünnem kaltem Abwasser) als auch einem flachen, jedoch schweren Schlambett zu erwarten ist. Die zur Verfügung stehenden Unterlagen bezüglich der flächenspezifischen Zahl der Einlässe ist beschränkt, und die Tabelle 10 kann daher nur als grobe Richtschnur aufgefaßt werden.

Tabelle 10 Flächenspezifische Zahl an Einlässen bei UASB-Anlagen

Art des Schlammes	Fläche (m ²) pro Einlaß bei
1. Schwerer, flockiger Schlamm (> 40 kg TS/m ³)	0,5-1 bei < 1 - 2 kg COD/(m ³ .d)
2. Mittelschwerer, flockiger Schlamm (20-40 kg TS/m ³)	1 -2 bei < 1 - 2 kg COD/(m ³ .d) 2 -5 bei > 3 kg COD/(m ³ .d)
3. Pellets bildender Schlamm	0,5-1 bei < 1 - 2 kg COD/(m ³ .d)

Größenverhältnisse

Die Größe (Volumen) des Reaktors wird in erster Linie durch die größte Tagesfracht festgelegt. Die Relation der Grundfläche zur Höhe des Reaktors spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Wichtiger ist jedoch die Reaktorhöhe an sich, wobei es unmöglich ist, eine generelle Richtlinie für die "optimale Reaktorhöhe" festzulegen. Es läßt sich jedoch erkennen, daß bei einer vorgegebenen Raumbelastung die Aufstiegs geschwindigkeit des Abwassers umso größer ist, je dünner dieses ist. Die maximal zulässige Aufstiegs geschwindigkeit wiederum hängt von den im Reaktor vorhandenen Schlamm eigenschaften ab, und diese wiederum von den vorliegenden Raum- und Schlamm belastungen.

Liegt ein flockiger Schlamm vor, dann können für den Entwurf Aufstiegs geschwindigkeiten von 0,5 m/h bei Raumbelastungen von 5 - 6 kg COD/(m³.d) angesetzt werden, wobei kurzzeitige Überlastungen bis 1,5 m/h möglich sind. Die passende Reaktorhöhe für diese Situation ist ungefähr 6m.

Bei pelletbildenden Schläm men können wesentlich höhere Aufstiegs geschwindigkeiten zugelassen werden, wobei sogar mehr als 10m/h verkraftet werden können. Aus diesem Grund könnten prinzipiell wesentlich höhere Reaktoren gebaut werden, und soweit absehbar, werden derartige spezielle Entwürfe auch verwirklicht werden. Für übliche Auslegungen erscheint eine Reaktorhöhe von ebenfalls 6m als durchaus zutreffend. Der höchste bisher errichtete Reaktor steht bei der Kartoffelstärkefabrik in "De Krim" (NL) und ist bei einem Volumen von 5.500m³ 10m hoch. Die bei dieser Anlage und bei

einigen 8m hohen Anlagen gewonnenen Erfahrungen zeigen, daß bei der üblichen Auslegung 6m durchaus zutreffen.

Modularer Aufbau

Eine Unterteilung des Reaktorvolumens in kleinere Untereinheiten (Module) weist aus unserer Sicht einige wesentliche Vorteile gegenüber einer einzelnen großen Einheit auf:

- (a) Die allererste Inbetriebnahme der Anlage verläuft günstiger, da eine vorgegebene Menge an Anfangsschlamm in einem einzelnen Modul deutlich besser zur Wirkung gelangt als in einem großen Becken;
- (b) Einzelne Untereinheiten können in Serie gefahren werden, was aller Voraussicht nach einen besseren Gesamtwirkungsgrad ergibt;
- (c) Die Anlage kann günstiger an den zeitlichen Verlauf von Belastungszunahmen angepasst werden, und die in der bestehenden Anlage gewonnenen Erfahrungen können günstig in die weitere Anlagenauslegung einfließen.

KÜNFTIGE ENTWICKLUNGEN

Unter optimalen Bedingungen wurden Versuche gefahren, die zeigen, daß bei gelösten Abwässern und pelletbildenden Schlämmen auch Raumbelastungen von über 60 kg COD/(m³.d) gefahren werden können. Dabei zeigte sich jedoch, daß mit steigender Raumbelastung die Schlamm pellets vermehrt aufschwammen. Um nun diesen aufschwimmenden Schlamm in der Anlage zu halten, sind ganz besondere Vorkehrungen für die Trennung der Gas- und Schlammphasen erforderlich. Die neu zu konzipierende Trenneinrichtung hat dabei die Aufgabe, sowohl den aufschwimmenden als auch den sich absetzenden Schlamm in einer hoch turbulenten Umgebung in der Anlage zurückzuhalten. Dabei sollte nichts gegen das Abtreiben dispersen Schlammes als auch gegen das Aufschwimmen der Pellets unternommen werden. Derartige Trenneinrichtungen werden zur Zeit entworfen. Derartige Höchstlast-Anlagen sollen dann als Floating-Settling granular

sludge UASB-Anlagen (FS-UASB) genannt werden. Laboruntersuchungen zeigen, daß pelletbildende Anlagen durch die Einstellung einer hohen Aufwärtsströmung auch als Fließbettanlagen ausgebildet werden können. Bei den hierbei erforderlichen hohen Raumbelastungen ergeben sich dabei interessante Anwendungsaspekte (4, 32). Diese "Expanded Granular Sludge Bed Reactors" (EGSB) sind den konventionellen FB-Anlagen sehr ähnlich, doch ist bei ihnen kein eigenes inertes Trägermaterial erforderlich. Soweit bisher überblickbar, erscheinen Aufwärtsströmungen von 5 - 15 m/h als durchaus anwendbar. Feststoffe können in derartigen Anlagen praktisch nicht zurückgehalten werden. Auch bei dieser Anlagenmodifikation können die schon beschriebenen neuen Konzepte zur Trennung von Schlamm und Faulgas angewendet werden. Die Aufwärtsströmung ist durch ein Rückpumpen einstellbar. Eine weitere Art der Erzielung einer großen Aufwärtsströmung wurde vor kurzem erfunden. Bei dieser "internen Zirkulation", dem sog. UASB-IC-Konzept, werden die dem freiwerdenden Biogas innewohnenden Kräfte zur Durchmischung und Erzielung einer Aufwärtsströmung herangezogen (33).

Aber nicht nur auf dem Sektor des Reaktorentwurfes tun sich neue Wege auf. Es zeichnet sich nämlich ab, daß nicht nur auf dem Gebiet der mesophilen Faulung, sondern vor allem auf jenem der thermophilen Umsetzungen, noch manches ungenutztes Potential schlummert. Kürzlich von WIEGANT (33) erzielte Ergebnisse zeigen, daß im thermophilen Bereich extrem hohe Raumbelastungen angewendet werden können, wobei die der thermophilen Faulung bisher zugeordnete Prozeßempfindlichkeit sich als gar nicht so groß erwies. Bevor es jedoch zu großtechnischen Anwendungen auf diesem Bereich kommen wird, werden wohl die für derartige Zustände erforderlichen Reaktoren in wiederum abgeänderter Weise zu konzipieren sein.

DIE KOSTEN ANAEROBER ANLAGEN

Wie allgemein bekannt, tragen sehr viele Faktoren zur Kostenbildung bei. Wir legen im folgenden für eine erste grobe Kostenschätzung Angaben für je einen 1.000m³ und 5.000m³ großen Reaktor vor, wobei in eine saisonale Anwendung und eine ganzjährige Anwendung bei Raumbelastungen von 10 bzw. 15 kg COD/ (m³.d) unterschieden wird. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in der Tabelle 10 dargestellt, wobei folgende Annahmen als zutreffend angesetzt wurden: Wirkungsgrad 90% COD-Umwandlung; Methan- ausbeute 0,9kg COD im Methan/kg umgewandeltem COD; Methananfall: 1.550 m³/(m³Becken.a) bei 15 kg COD/(m³.d), 1.030 m³/(m³Becken.a) bei 10 kg COD/(m³.d); Kapitaldienstfaktor 15%/a; Wartung und Reparatur 2%/a der Investitionen; Energieaufwand 10% der Methan- produktion; Investitionen: 1.000m³ zwischen 500.000 und 750.000 U\$, 5.000m³ zwischen 2 und 3 Mio U\$. Im Vergleich zu diesen Investitionssummen sei noch festgehalten, daß in den Niederlanden Reaktoren der Beckengröße von 1.000m³ für U\$ 400.000,- errichtet werden konnten, wobei darin die Inbetriebnahme und der für das Anfahren erforderliche Schlamm enthalten waren, nicht jedoch Grund und Boden, Zu- und Ableitungen sowie fallweise erforderliche Hochbauten.

Tabelle 10 Ergebnisse der Kostenschätzungen für UASB-Anlagen

Betriebskosten (Werte in 1.000 U\$)

I. Ständiger Betrieb

	1.000m ³ -Anlage	5.000m ³ -Anlage
Kapitaldienst	75 - 112,5	300 - 450
Wartung und Reparatur	10 - 15	40 - 60
Arbeit und Überwachung	15	40
Analysen und Kontrolle	15	40
Gesamtkosten	115 - 147,5	420 - 590

Umrechnung auf Netto-Methan

bei 15 kg COD/(m ³ .d)	0,08 - 0,105	0,06 - 0,085
bei 10 kg COD/(m ³ .d)	0,125 - 0,160	0,09 - 0,125

II. Saisonaler Betrieb (ständig während 3 Monaten/a)

	1.000m ³ -Anlage	5.000m ³ -Anlage
Kapitaldienst	75 - 112,5	300 - 450
Wartung und Reparatur	3 - 5	15 - 20
Arbeit und Überwachung	5	15
Analysen und Kontrolle	5	15
<hr/>		
Gesamtkosten	88 - 127,5	335 - 500

Umrechnung auf Netto-Methan

bei 15 kg COD/(m ³ .d)	0,25 - 0,36	0,19 - 0,29
bei 10 kg COD/(m ³ .d)	0,38 - 0,55	0,29 - 0,43

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die anaerobe Abwasserreinigung kann heute auf ein weites Spektrum unterschiedlicher Abwässer angewendet werden, und zwar auf sehr "dicke" als auch auf sehr "dünne" Abwässer. Dabei kann nicht nur im mesophilen bzw. im suboptimal-mesophilen Bereich, sondern auch im psychophilen Bereich gefahren werden, und der thermophile Bereich wird sich recht bald der großtechnischen Anwendung eröffnen (33). Da jedoch die anaeroben Mikroorganismen auf verschiedenste Faktoren unterschiedlich reagieren, und da jedes industrielle Abwasser seine eigene zeitlich variable Zusammensetzung (Inhaltsstoffe, Konzentration, Temperatur u.a.m.) aufweist, bedarf jeder einzelne Fall seiner ihm eigenen Lösung. Obwohl die grundlegende Technik der anaeroben Abwasserreinigung als einfach zu bezeichnen ist, so bedarf ihre Umsetzung doch der Führung durch Experten; dies gilt ganz besonders für die Inbetriebnahme solcher Anlagen.

Dank

Die Verfasser dieser Arbeit danken Industriewater B.V., Hasselt en de Koning B.V., Euroconsult, Paques B.V. und Herrn de Wit von Nedalco B.V. für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Anschriften:

Prof. Dr.G. Lettinga und Dr.L. Hulshoff Pol
Wageningen Agricultural University
Department of Water Pollution Control
De Dreijen 12
NL - 6703 BC WAGENINGEN

Univ.-Doz.Dr.H.Fleckseder
TU Wien, Wassergüte
Karlsplatz 13
A - 1040 WIEN

LITERATUR

- SPEECE, R.E. Toxicity in Anaerobic digestion. Proceedings of 4th Int. An. Digestion Symposium, 11-15 November, 515-521, 1985, Guangzhou, China
- HEIJNEN, J.J. (1983). Anaerobic Waste Water Treatment. Proceedings of the European Symp. on Anaerobic Waste Water Treatment, 23-25 Nov., Noordwijkerhout, The Netherlands.
- LI, A., P.M. SUTTON (1981). Dorr Oliver Anitron System, Fluidized Bed technology for methane production from dairy wastes. Proceedings, Whey Products Institute Annual Meeting, April 1981, Chicago, USA
- LETTINGA, G., HOBMA, S.W., HULSHOFF Pol, L.W., ZEEUW, W. de, JONG, P. de, GRIN, P. and ROERSMA, R. (1983). Design operation and economy of anaerobic treatment. Water Science and Technology Vol. 15, 177-195.
- LETTINGA, G., HULSHOFF Pol, L.W., HOBMA, S.W., KOSTER, I.W., WIEGANT, W.M., ZEEUW, W.J. de, RINZEMA, A., GRIN, P.C. and ROERSMA, R.E. (1984). High rate anaerobic waste water treatment using the UASB-reactor under a wide range of temperature conditions. Biotechnology and Genetic Engineering Reviews, Vol. 2, 253-283.
- LETTINGA, G., VELXEN, A.F.M. van, HOBMA, S.W., ZEEUW, W.J. de, KLAPWIJK, A. (1980). Use of the Upflow Sludge Blanket (USB) reactor Concept for biological waste treatment. Bio-technology & Bioengineering, 22, 699-734.
- HULSHOFF Pol, L.W., DOLFING, J., STRATEN, K. van, ZEEUW, W.J. de and LETTINGA, G. (1984). Pelletization of anaerobic sludge in upflow anaerobic sludge bed reactors on sucrose containing substrates. In: Klug, M.J., Reddy, G.A. (eds). Current perspectives in Microbial Ecology. Am. Soc. Microbiol. Washington DC, pp. 636-642.
- HULSHOFF Pol, L.W., WEBERS, H.A.A.M. and LETTINGA, G. (1983b). The effect of the addition of small amounts of granular sludge on the start-up of UASB-reactors. Proc. Eur. Symp. Anaerobic Waste Water Treatment, Nov. 1983, Noordwijkerhout, The Netherlands, pp. 383-391.
- HULSHOFF Pol, L.W., ZEEUW, W.J. de, VELZEBOER, C.T.M. and LETTINGA, G. (1983a). Granulation in UASB-reactors. Water Science and Technology, Vol. 15, 291-304.
- BRUMMELER, W. ten, HULSHOFF Pol, L.W., DOLFING, J., LETTINGA, G. and ZEHNDER, A.J.B. (1985). Methanogenesis in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor at pH 6 on a Acetate- propionate mixture. Appl. and Environm. Microbiology, Vol. 49, 6, pp. 1472-1477.

- ZEEUW, W.J. de (1984). Acclimatization of anaerobic sludge for UASB-reactor start-up. Ph.D-thesis Agricultural University Wageningen, The Netherlands.
- WIEGANT, W.M. and LETTINGA, G. (1985). Thermophilic anaerobic digestion of sugars in upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Biotechnology and Bioengineering*, 27, pp. 1603-1607.
- WIEGANT, W.M. and MAN, A.W.A. de (1986). Granulation of biomass in thermophilic upflow anaerobic sludge blanket reactors treating acidified wastewater. Accepted for publication *Biotechnology and Bioengineering*.
- DOLFING, J. (1985a). Kinetics of methane formation by granular sludge at low substrate concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 22, pp. 77-81.
- DOLFING, J. and MULDER, J.W. (1985b). Comparison of methane production rate and coenzyme F420 content of methanogenic consortia in anaerobic granular sludge. *Appl. and Environm. Microbiol.* 49, 5, pp. 1142-1145.
- DOLFING, J., GRIFFIOEN, A., NEERVEN, A.R.W. van, and ZEVENHUIZEN, L.P.T.M. (1985c). Chemical and bacteriological composition of granular methanogenic sludge. *Can. J. Microbiol.* 31, pp. 744-750.
- WU WEI-MIN, JU JI-CUI, GU XIA-SHENG. Properties of granular sludge in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors and its formation. *Proceedings 4th Int. Anaerobic Digestion Symposium 11-15 Nov. 1985, Guangzhou China*, pp. 279-301.
- ROSS, W.R. (1984). The phenomenon of sludge pelletization in the anaerobic treatment of maize processing wastewater. *Water SA*, 10, pp. 197-204.
- DUBOURGUIER, H.C., PRENSIER, G., SAMAIS, E. and ALBAGNAC, G. (1985). Granular methanogenic sludge: microbial and structural analysis. Poster-paper presented at the EEC-conference *Energy from Biomass, Venice, Italy, March 25-29, 1985*.
- BERG, L. van den and KENNEDY, K.J. (1981). Support materials for stationary fixed film reactors for high rate methanogenic fermentations. *Biotechnology Letters*, Vol. 3, 4, pp. 165-170.
- TRULAER, M.G. and CHARACKLIS, W.G. (1982). Dynamics of biofilms processes. *Journal WPCF*, 54, 9, pp. 1288-1301.
- BRYERS, J.D. and CHARACKLIS, W.G. (1982). Processes governing primary biofilm formations. *Biotechn. and Bioeng.*, 24, pp. 2451-2476.

- HUYSMAN, P., MEENEN, P. van, ASSCHE, P. van and VERSTRAETE, W. (1983). Factors affecting the colonization of non porous packing materials in model upflow methane reactors. *Bio-technology Letters*, 5, 9, pp. 643-648.
- VERRIER, D. and ALBAGNAC, G. (1985). Adhesion of anaerobic bacteria from methanogenic sludge on to inert solid surfaces. Posterpaper presented at the EEC-conference Energy from biomass, March 25-29, Venice, Italy.
- VEREIJKEN, T.L.F.M., SWINKELS, K.Th.M. and HACK, P.J.F.M. (1986). Experience with the UASB-system on brewery-wastewater. Paper to be presented at the EAWPCA-Seminar on Anaerobic Wastewater Treatment, Sept. 15-19, 1986, Amsterdam, The Netherlands.
- ZEEVALKINK, J.A., MAASKANT, W. and JANS, A.J.M. (1985). Anaerobic treatment of starch waste-waters: long-term experiences and prospects. In: Proceedings of the fourth International Symposium on Anaerobic Digestion, Nov. 11-15, 1985, Guangzhou, China.
- HABETS, L.H.A. and KNELISSEN, J.H. (1985). An analysis of the full scale combined anaerobic-aerobic effluent treatment process at Papierfabrik Roermond. *Pulp & Paper*, Vol. 5, 4, pp. 66-69.
- COHEN, A., BREURE, A.M., ANDEL, J.G. van. DEURSEN, A. van (1980) Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose. I: Maximum COD-turn-over rate during continuous operation. *Water Research* 14, 1439-1448.
- COHEN, W., BREURE, A.M., ANDEL, J.G. van, DEURSEN, A. van (1984) Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose. II: Stability and kinetic responses to shock loadings. *Water Research* 6, 499-435.
- BREURE, A.M., BEEFTINK, H.H., VERKUYLEN, J., ANDEL, J.G. van (1986). Acidogenic fermentation of protein carbohydrate mixtures by bacterial populations adapted to one of the substrates in anaerobic chemostat cultures. *Applied Microbiol. Biotechnol.* 23, 295-249.
- SAYED, S.K.I. (1987). Anaerobic treatment of slaughterhouse wastewater using the UASB process. PhO-Thesis Agricultural University of Wageningen, The Netherlands.
- RINZEMA, A. (1986). Recent results obtained at het Agricultural University, department of Water Pollution Control.
- WIEGANT, W. (1986). Thermophilic anaerobic digestion for waste and wastewater treatment. Thesis, Agricultural University, Wageningen, The Netherlands.

AUFWÄRTSDURCHSTRÖMTER SCHLAMMBETTREAKTOR MIT DREHVERTEILER (EKJ-REAKTOR)

H. Kroiß, K. Svardal

1. EINLEITUNG

Wenngleich die anaerobe Abwasserreinigung eigentlich ein uraltes Verfahren darstellt, so kann man sagen, daß der Durchbruch in Forschung, Entwicklung und schließlich großtechnischer Anwendung eigentlich in Südafrika seinen Ausgangspunkt nahm (STANDER, 1950). Dort sind die ersten Großanlagen in den fünfziger Jahren in Betrieb gegangen und diese Anlagen waren im Prinzip aufwärtsdurchströmte Schlammbettreaktoren mit darüberliegendem Schlammabscheider. Lettinga hat dann diese Idee aufgegriffen und die Krümelstruktur des Anaerobschlammes entdeckt, was zum weltweit bekannten Reaktortyp mit dem Namen UASB führte. Der große Erfolg dieser Reaktoren in der holländischen Zuckerindustrie war gewissermaßen der Startschuß für die weitere sehr stürmische Entwicklung der Anaerobtechnologie. Auch die Entwicklung des EKJ-Reaktors nahm bei den Problemen der anaeroben Reinigung von Zuckerfabriksabwasser ihren Ausgang. Die endgültige Ausformung erfolgte jedoch erst bei der Entwicklung einer anaeroben Abwasserreinigungsanlage für das Werk Pernhofen der Jungbunzlauer AG, in dem Zitronensäure produziert wird.

2. ALLGEMEINE PROBLEME BEI DER GROSSTECHNISCHEN ANWENDUNG DER ANAEROBEN BIOLOGISCHEN ABWASSERREINIGUNG

Das Wissen um die mikrobiologischen und biochemischen Zusammenhänge bei der anaeroben Abwasserreinigung ist zwar eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung in der Praxis, aber darüber hinaus gibt es dann immer noch eine Reihe technischer

Probleme, die erst den Erfolg oder Mißerfolg einer Großanlage entscheidend mitbeeinflussen. Ein ganz entscheidender Unterschied zu den aeroben Anlagen ist die Tatsache, daß anaerobe Anlagen prinzipiell gasdicht geschlossen sein müssen und jeder Eingriff von außen in den Reaktor u.a. wegen der Explosionsgefahr eine sehr lange Periode der Außerbetriebnahme mit sich bringt, die insgesamt mit sehr hohen Kosten und einer Fülle anderer Probleme verbunden ist. Dieses Problem ist naturgemäß bei Kampagnebetrieben wie in der Zuckerindustrie von geringerer Bedeutung, weil dort jedes Jahr sowieso lange Stillstandszeiten auftreten. Bei Industriebetrieben mit ununterbrochenem Abwasseranfall muß das Bestreben danach gehen, eine Reaktorausbildung zu finden, bei der über lange Zeiträume (> 5 Jahre) keine Außerbetriebnahme erforderlich ist. Bei dem UASB-Konzept gibt es zwei besondere Probleme in dieser Hinsicht, das eine ist die gleichmäßige Verteilung des Abwassers am Boden des Reaktors, das zweite die Akkumulierung von anorganischen Feststoffen im Schlammbett. Das zweite Problem kann sowohl durch mineralische Feststoffe im Rohabwasser als auch durch die Fällung von Kalziumkarbonat im Reaktor hervorgerufen werden. In beiden Fällen kann es dazu kommen, daß die Durchmischung zwischen Abwasser und Schlamm soweit gehemmt wird, daß die Reinigungsleistung stark zurückgeht.

Die grundlegenden Ideen, die zur Entwicklung des EKJ-Reaktors führten, waren demnach:

- ein Abwasserverteilsystem zu finden, das eine gute Einmischung des Abwassers in den Schlamm am Boden des Reaktors gewährleistet und jederzeit von außen überwacht und gereinigt werden kann
- eine Möglichkeit zu haben, während des vollen Betriebes Bodenschlamm mit den Sedimenten aus dem Reaktor auszutragen; dies hätte auch bei planmäßigen Außerbetriebnahmen vor allem großer Reaktoren den großen Vorteil, daß der Reaktor erst geöffnet werden muß, wenn praktisch der gesamte Schlamm entfernt ist.

Es ist bekannt, daß die Krümelstruktur des Anaerobschlammes nicht bei allen Abwässern auftritt, daher ist das Reaktor-konzept auch nicht auf diese angewiesen.

3. BESONDERE PROBLEME BEI DER REINIGUNG DES ABWASSERS AUS DER ZITRONENSÄUREPRODUKTION

Zitronensäure wird heute praktisch ausschließlich mit Hilfe eines speziellen Gärverfahrens erzeugt, bei dem unterschiedliche zuckerhaltige Rohstoffe eingesetzt werden. Das dabei entstehende Abwasser kann generell in zwei Kategorien unterteilt werden. Ein Teilstrom umfaßt die von der Zitronensäure befreite Schlempe aus der Gärung, die hoch organisch verunreinigt ist und daher der anaeroben Reinigung gut zugänglich ist. Der zweite Teilstrom ist mengenmäßig wesentlich größer, stammt von verschiedenen Produktionsstellen und ist, was die Konzentration an biologisch abbaubarer Verschmutzung anbelangt, häuslichem Abwasser ähnlich. Von der Gesamtschmutzfracht ist über 80 % in der Schlempe enthalten.

Als im Werk Pernhofen der Jungbunzlauer AG die biologische Reinigung der Abwässer untersucht wurde, stellte sich schon bei den ersten Kostenüberlegungen heraus, daß die aerobe Reinigung zwar technisch durchaus machbar, aber kostenmäßig wesentlich ungünstiger liegt als die anaerobe Vorreinigung mit aerober Nachreinigung. In der folgenden Abbildung 1 sind die Jahreskosten für die Abwasserreinigung über den Wirkungsgrad der Anaerobstufe (auf Basis des abbaubaren COD) aufgetragen.

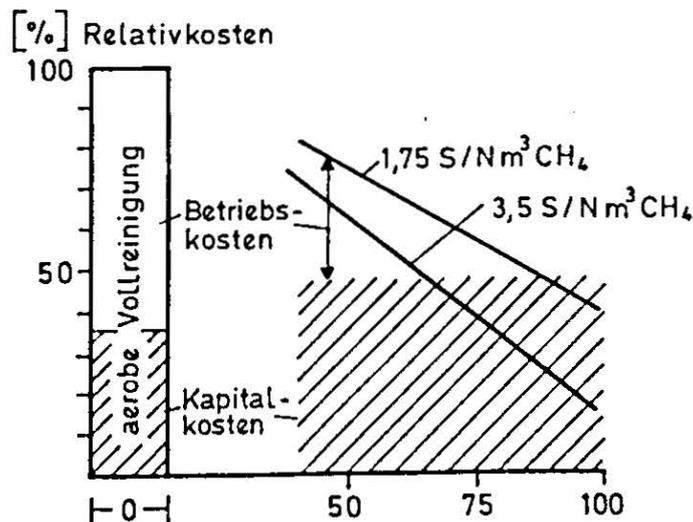


Abb. 1: Relative Jahreskosten in Abhängigkeit vom COD-Abbau der anaeroben Stufe (bezogen auf den abbaubaren COD)

Die Kostenüberlegungen sprachen zwar eindeutig für eine anaerobe Reinigung, aber es war damals nicht sicher, ob und wie ein stabiler Anaerobprozeß technisch verwirklicht werden kann. Es war also unumgänglich notwendig, ein Versuchsprogramm durchzuführen, um einerseits brauchbare Bemessungsgrößen zu erarbeiten und andererseits alle auftretenden Detailprobleme entsprechend lösen zu können. Die Durchführung von technischen Versuchen erlaubt es überdies, entsprechende Betriebserfahrung zu sammeln.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Parameter bezüglich der Abwasserbeschaffenheit zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Parameter	Dim.	Wert
COD-Konzentration	mg/l	15000 - 50000
SO ₄ -S Konzentration	mg/l	ca. 1000
TKN-Konzentration	mg/l	1000 - 1500
Ca ⁺⁺ Konzentration	mg/l	ca. 1000
pH	--	4,5 - 5,5
Temperatur	°C	50 - 60

Aus dieser Datenzusammenstellung sind eine Reihe besonderer Probleme bei der anaeroben Abwasserreinigung zu erwarten:

- starke Änderung der Konzentration und Fracht über kürzere Perioden (Wochen), dazu Schwankungen geringeren Ausmaßes von Tag zu Tag
- hoher Gehalt an Sulfat, das zu Schwefelwasserstoff reduziert werden kann; Gefahr der Toxizität für die Methanbakterien durch Schwefelwasserstoff
- hoher Gehalt an organischem Stickstoff, d. h. es kann einerseits zu einer Ammoniumtoxizität kommen, wenn der pH-Wert

zu hoch ansteigt, andererseits stellt die hohe Ammoniumkonzentration einen sehr guten Puffer im Bereich von pH 7 - 8 dar, sodaß der Einfluß der organischen Säuren vergleichsweise gering ist

- zufolge des hohen Kalziumgehaltes (gelöstes CaSO_4) ist mit einer massiven Kalziumkarbonatfällung im Reaktor zu rechnen
- der pH-Wert stellt an und für sich kein besonderes Problem dar, zumal er nicht in wesentlichem Ausmaß von anorganischen Säuren beeinflusst ist
- die Temperatur läßt sowohl eine thermophile wie eine mesophile Fahrweise des Anaerobprozesses zu.

Man kann also sagen, daß es sich um ein Abwasser handelt, das hinsichtlich der anaeroben Reinigung als sehr problembehaftet bezeichnet werden kann.

4. VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

Es kann im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail über das 4-jährige Versuchsprogramm berichtet werden, das schließlich zur Planung und Ausführung der Großanlage geführt hat. Es können lediglich einige Schwerpunkte herausgegriffen werden, die für die Praxis von entscheidender Bedeutung waren.

Das Versuchsprogramm umfaßte intensive Laboruntersuchungen mit 4 l Durchlaufreaktoren, mit denen einerseits die prinzipielle Anwendbarkeit des Anaerobprozesses (ohne Chemikaliendosierung) nachgewiesen werden konnte und andererseits ein Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Abbauleistung erarbeitet werden konnte. Wegen der Fragestellung und der Kürze der Versuchsdauer sind kaum Probleme sonstiger Art aufgetreten.

Im halbtechnischen Maßstab wurden sowohl das Kontaktverfahren als auch ein Upflow Reaktor über mehr als ein Jahr betrieben. Dabei hat der Upflow Reaktor eindeutig bessere Ergebnisse geliefert. In der Abbildung 2 ist die Upflowanlage schematisch dargestellt.

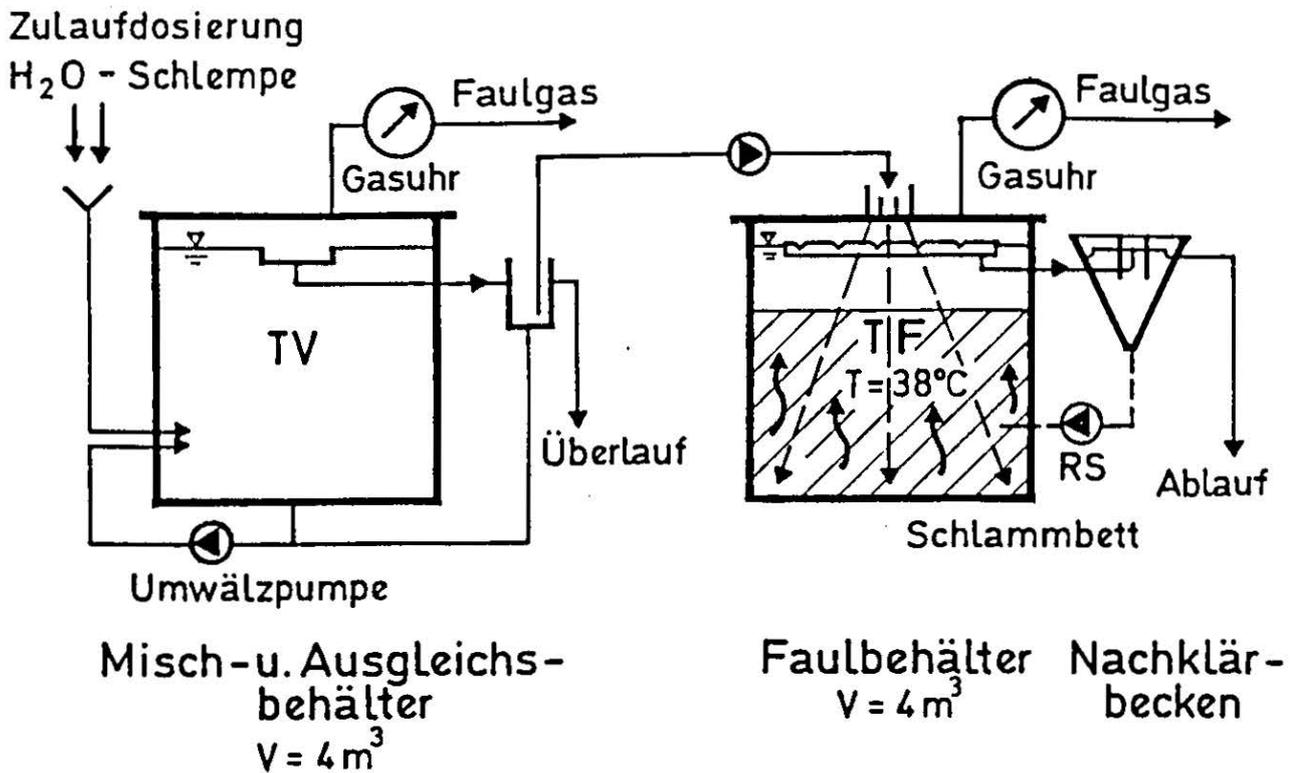


Abb. 2: Schematische Darstellung der halbtechnischen Versuchsanlage nach dem Upflow-System

Die Anlage bestand aus einem Ausgleichs- und Versäuerungsbehälter und einem Upflowreaktor mit starrer Abwasserverteilung über 8 Einzelrohre ($1 \text{ Rohr}/0,25 \text{ m}^2$). Er wurde direkt aus dem Abwasserstrom der Fabrik beschickt, um möglichst praxisnahe Verhältnisse zu erhalten. Die Abbauergebnisse fügten sich gut in die Ergebnisse der Laborversuche ein (Abb. 3).

Ungefähr ein dreiviertel Jahr nach Inbetriebnahme der oben beschriebenen Versuchsanlage begann der Abbau erst langsam, dann immer stärker zurückzugehen. Diese Erscheinung konnte zu Beginn nicht erklärt werden, dann stellte sich jedoch heraus, daß die Ursache die Kalziumkarbonatfällung war. Am Boden des Reaktors hatte sich eine etwa 20 cm hohe Schicht aus grobem "Kalksand" gebildet, in dem die aktive Biomasse eingeschlossen war. Die Gasproduktion reichte dann nicht mehr aus, um eine gute Durchmischung zwischen Abwasser und Faulschlamm herzustellen. Diese "Versteinerung" des Schlammбетtes ist ein sich selbst hemmender Prozeß, weil schlechte Durchmischung eine verringerte Gasproduktion bewirkt, dies bewirkt jedoch einen

weiteren Rückgang der Mischung.

Unter dem Eindruck dieser Versuchsergebnisse entstand schließlich am Institut für Wassergüte der TU-Wien (Vorstand Prof. v. d. Emde) das endgültige Konzept eines Drehverteilers für das Abwasser, der gleichzeitig eine kontinuierliche Räumung des Reaktorbodens bewerkstelligen kann.

In Abbildung 3 sind die COD-Abbauergebnisse aller Vorversuche zusammengefaßt, wobei auf der Abszisse die COD-Raumbelastung aufgetragen ist.

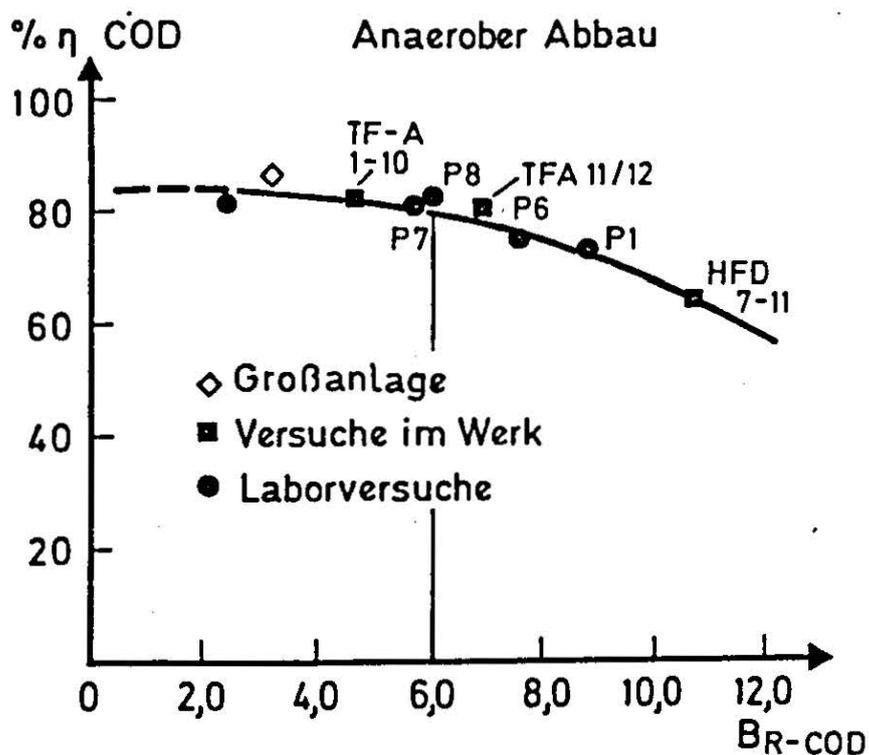


Abb. 3: Zusammenhang zwischen COD-Raumbelastung und COD-Abbau

Auf der Basis der Versuchsergebnisse wurde dann eine technische Versuchsanlage entsprechend den Planungsvorstellungen für eine Großanlage installiert und betrieben (Abb. 4).

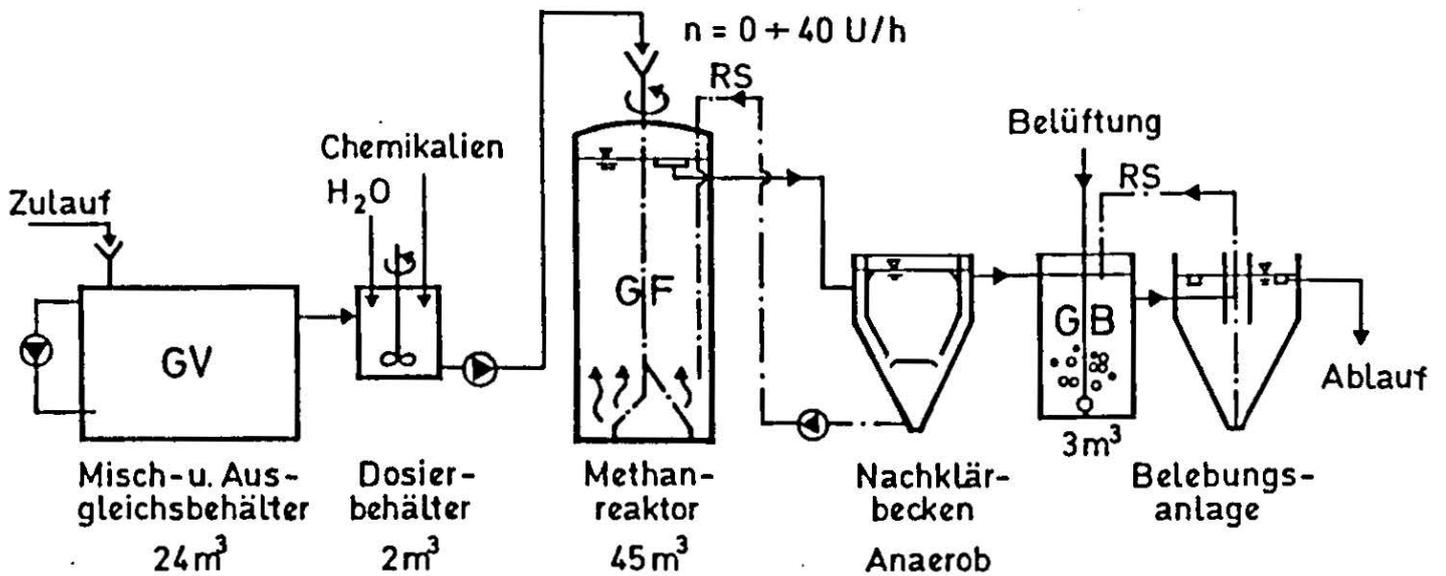


Abb. 4: Technische Versuchsanlage mit EKV-Reaktor

Mit dieser Versuchsanlage konnten die bisherigen Ergebnisse bestätigt werden, gleichzeitig wurde auch die aerobe Nachreinigung (Hochlastbelebung) untersucht. Schließlich erfolgte die endgültige Planung und dann die Errichtung der Großanlage.

5. GROSSANLAGE

Das Schema der Großanlage ist in der Abbildung 5 dargestellt, es handelt sich also nicht um eine maßstäbliche Zeichnung. Das hier verwirklichte Konzept behandelt nur die hochkonzentrierten Abwässer (Schlempe) der Fabrik.

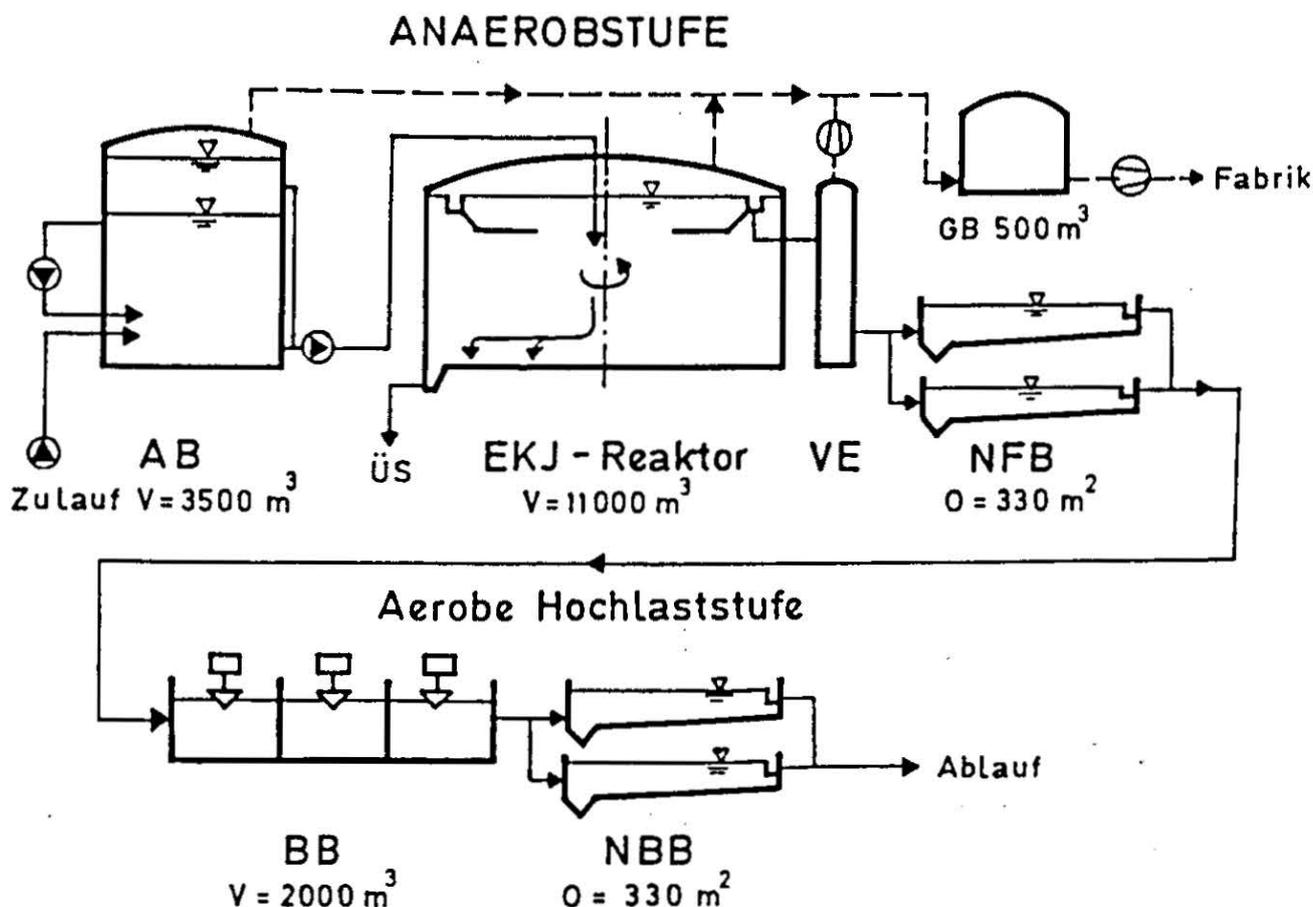


Abb. 5: Schematische Darstellung der betrieblichen Abwasserreinigung der Jungbunzlauer AG, Pernhofen

Im Einzelnen besteht die Anlage aus folgenden Bauteilen:

- Misch-, Ausgleichs- und Versäuerungsbehälter (AB): er dient dem Ausgleich der Abwasserbeschaffenheit über mindestens einen Tag sowohl der Menge wie der Konzentration nach. In diesem Behälter findet auch eine weitgehende Versäuerung der Abwasserinhaltsstoffe statt, gleichzeitig kommt es hier auch zu einer fast vollständigen Ammonifizierung des organischen Stickstoffs. Letztere führt zu einem Anstieg des pH-Wertes im Versäuerungsbehälter auf über 6. Das im Versäuerungsbehälter entstehende Gas besteht zum überwiegenden

Teil aus CO_2 , daneben enthält es auch Wasserstoff und Methan in normalerweise geringen Mengen; die Sulfatreduktion spielt kaum eine Rolle. Der Gasanfall ist starken Schwankungen unterworfen.

- Faulbehälter (EKJ-Reaktor) mit innenliegendem Schlammabscheider. In diesem Reaktor findet der überwiegende Abbau der organischen Verschmutzung zu Faulgas statt. Der innenliegende Schlammabscheider hat ein Volumen von ca. 400 m^3 , sodaß das Nutzvolumen des Reaktors ca. 10000 m^3 beträgt. In der Abb. 6 sind die wesentlichen Merkmale des EKJ-Reaktors im Schnitt dargestellt.

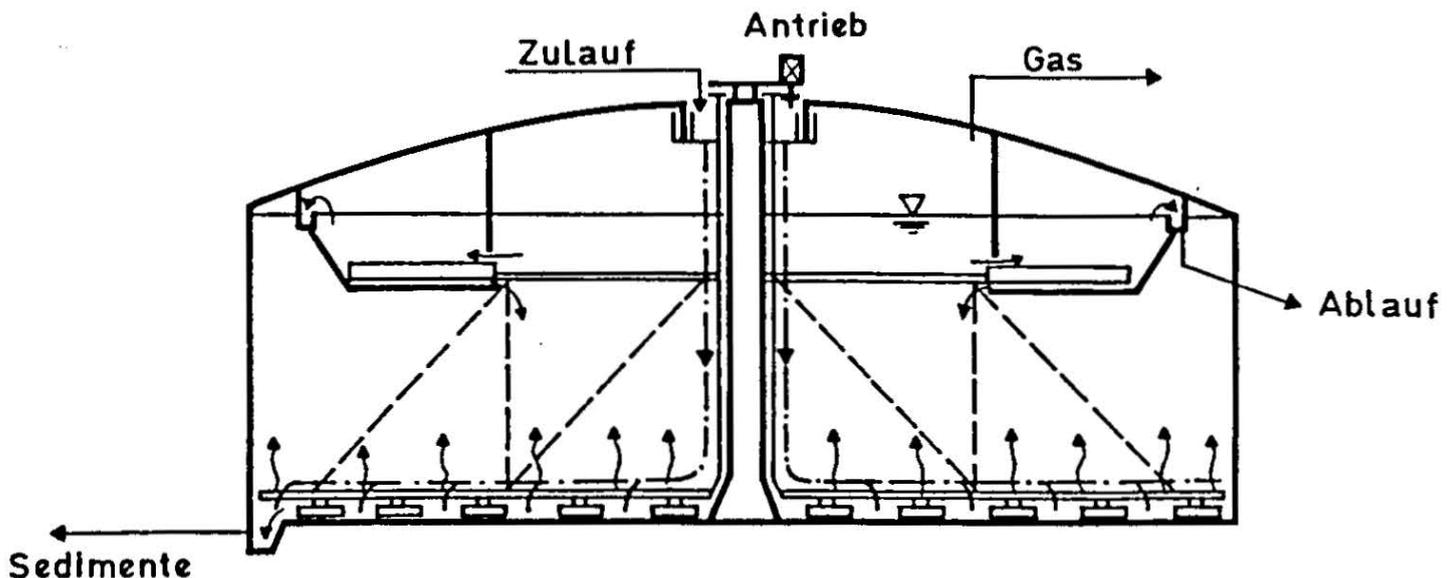


Abb. 6: Schnitt durch den EKJ-Reaktor (Pernhofen)

Der Reaktor besteht aus einem zylindrischen Stahlbehälter mit einem Durchmesser von 36 m, Grundfläche 1000 m^2 , mit ebenem Boden, einer Wassertiefe von ca. 11 m und einer zentralen Säule. Der Drehverteiler-Räumer ist auf der Säule gelagert und wird über ein Getriebe elektrisch angetrieben. Antrieb und Lagerung sind zur Gänze außerhalb des Reaktors und können daher jederzeit gewartet werden. Der Drehverteiler besteht aus

einem Rohr, das sich um die Säule dreht. In diesem Rohr sind oben ein Abwasserverteilsystem und eine Labyrinthdichtung angebracht. Von dem Verteilsystem gelangt das Abwasser über Einzelrohre (\emptyset 80 mm), die von außen gereinigt werden können, zum Behälterboden. An dem Rohr ist auch eine Räumerkonstruktion befestigt, die den Schlammräumer für den innenliegenden Schlammabscheider samt Rinnenreinigung sowie den Bodenräumarm umfaßt. Die Sedimente werden zu einem am Umfang angeordneten Sumpf transportiert. Die Verteilerrohre für das Abwasser sind so an dem Räumarm angeordnet, daß jedem Rohr eine gleich große Kreisringfläche zugeordnet ist. Das Gas verläßt den Reaktor über einen Gasdom am Behälterdach. Der gesamte Reaktor ist mit einer Wärmeisolierung ausgerüstet.

- Der Ablauf des Faulbehälters wird über eine Gassperre einem Vakuumentgaser (VE) zugeführt, wo ein schwacher Unterdruck (ca. 800 mm WS) aufgebracht wird.
- Die außenliegenden Nachklärbecken (NFB) sind als Rechteckbecken mit Bandräumern ausgeführt. Über den Nachklärbecken wird eine Luftatmosphäre aufrechterhalten. Die Abluft wird ins Belebungsbecken der aeroben Nachreinigung eingeblasen. Der abgesetzte Schlamm wird in den Faulbehälter zurückgepumpt.
- Das Gas aus dem Ausgleichsbehälter (AB) und dem EKJ-Reaktor wird gemeinsam zum Gasbehälter (GB) geleitet. Eine Verdichterstation liefert das Gas zur Verwertung in die Fabrik.
- Das anaerob vorgereinigte Abwasser gelangt in eine Hochlastbelebungsanlage mit einem als Dreierkaskade ausgebildeten Belebungsbecken (Belüftung mit Kreiseln) und zwei Nachklärbecken (NBB), die gleich wie die anaeroben (NFB) ausgeführt sind, nur über keine Abdeckung verfügen.

Weil sich das technische Konzept des ersten EKJ-Reaktors bewährt hat, wird zur Zeit der zweite Reaktor ohne wesentliche Änderungen errichtet. Damit wird die Sicherheit der anaeroben Reinigung wesentlich erhöht, weil notfalls ein Reaktor außer Betrieb genommen werden kann. Der Rest der Anlage bleibt unverändert.

6. BETRIEBSERFAHRUNG

6.1. Inbetriebnahme, Einfahrbetrieb

Wie schon erwähnt, wurde der Einfahrvorgang des Anaerobprozesses im technischen Versuchsmaßstab mehrfach untersucht. Als geeignetes Impfmateriale, das in ausreichender Menge vorhanden ist, bietet sich gut ausgefauter kommunaler Faulschlamm an. Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse zeigte sich, daß die Belastungssteigerung nicht größer als etwa 1 % pro Tag sein sollte, wenn man instabile Zustände vermeiden will. Eine zu rasche Steigerung führt zu einer Verlängerung der Inbetriebnahmephase und zu Betriebsschwierigkeiten. Der niedrige Wert von 1 %/d ist durch mehrere Faktoren bestimmt. Einerseits ist nur ein Teil der Methanbakterien in der Lage, sich an die neuen Umweltbedingungen zu adaptieren, andererseits liegt zumindest der H_2S -Gehalt im Reaktor so hoch, daß mit einer gewissen Stoffwechselhemmung (30 - 70 % Hemmung) zu rechnen ist.

Sowohl im Hinblick auf die einzuhaltenden Termine als auch als Ergebnis einer Kostenrechnung ergab sich eine günstige Impfschlammmenge von ca. 3000 m^3 .

Nach einer Funktionsprobe der Anlage mit Reinwasser wurde der Faulbehälterinhalt auf etwa 30° C aufgewärmt und danach der gesiebte Faulschlamm eingefüllt. Die COD-Konzentration wurde während des Füllvorganges (ca. 3 Wochen) durch Zugabe vom Ablauf-Ausgleichsbehälter konstant gehalten. Sofort nach dem Ende des Schlammtransportes wurde mit einer Belastungssteigerung von ziemlich genau 1 % pro Tag begonnen und im Großen und Ganzen solange beibehalten, bis das gesamte hochkonzentrierte Abwasser durchgesetzt werden konnte. Dieser Vorgang benötigte ca. 7 Monate (siehe Abb. 7), in diesem Zeitraum konnte die COD-Raumbelastung von $0,4\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ auf etwa $3\text{ kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ gesteigert werden. Der exponentielle Steigerungsvorgang mußte nur zweimal kurz unterbrochen werden, einmal wegen eines technischen Gebrechens, einmal wegen eines kurzfristigen Anstieges der organischen Säuren im Ablauf, was vermutlich auf eine Umstellung des Versäuerungs Vorganges im Ausgleichsbehälter zurückzuführen war. Sowohl von der biologischen wie von der technischen Seite kann der Einfahrvorgang als erstaunlich problem-

los bezeichnet werden. In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß trotz des sehr hohen Wirkungsgrades des COD-Abbaues H_2S -Partialdrücke bis über 4 % aufgetreten sind, weil der Gehalt an abbaubarem COD während des Einfahrvorganges vergleichsweise niedrig war ($< 20 \text{ g COD/l}$), d. h. das COD/S-Verhältnis lag unter 20 (KROISS, 1983). Während des Einfahrvorganges wurden keine Chemikalien zugesetzt, auch war keine Nährstoffdosierung für die Anaerobstufe erforderlich.

6.2. Vollbetrieb

An Hand der Betriebsergebnisse vom Ende des Einfahrbetriebes bis etwa Mitte Dezember 1987 soll nun kurz die Leistungsfähigkeit der Anlage diskutiert werden. Die wichtigsten Betriebsdaten sind in den folgenden vier Abbildungen dargestellt. Weil der Einfahrbetrieb von besonderem Interesse ist, enthalten die Abbildungen auch die Ergebnisse dieses Zeitraumes. Der Zeitpunkt, ab dem die gesamte Schlempe übernommen wurde, ist gekennzeichnet.

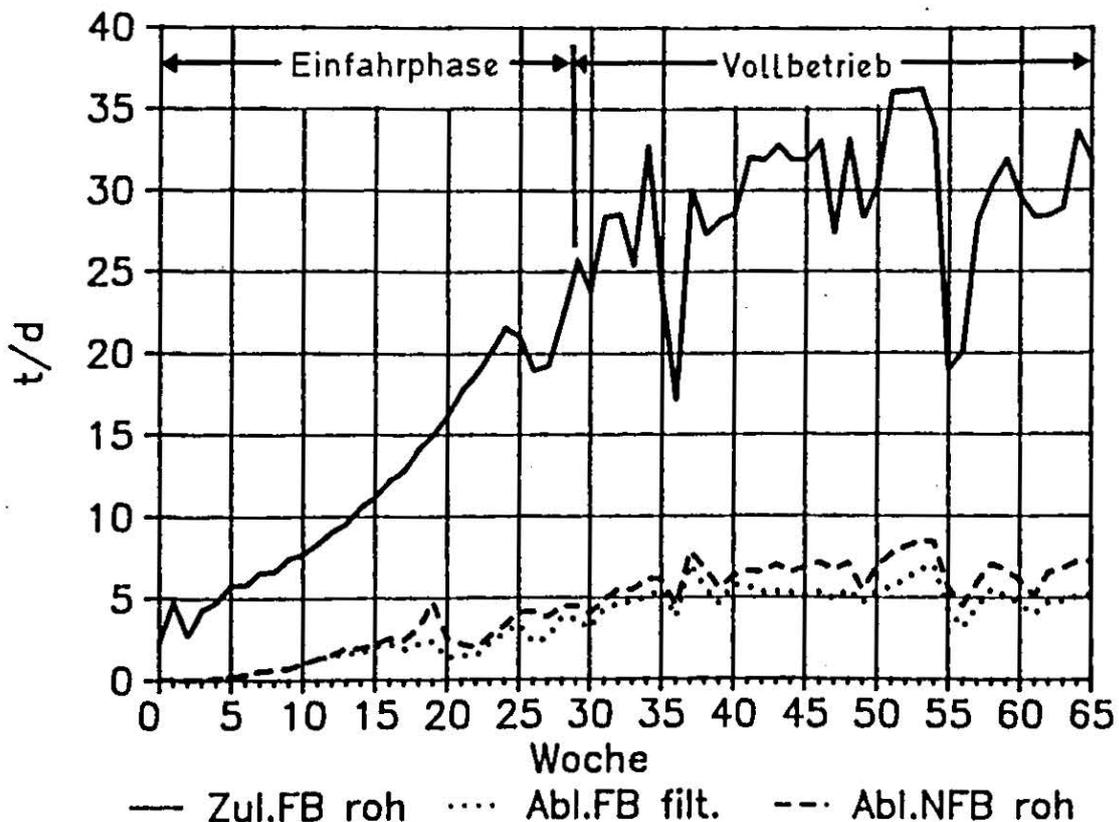


Abb. 7: COD-Abbau (Zulauf- und Ablauffrachten)

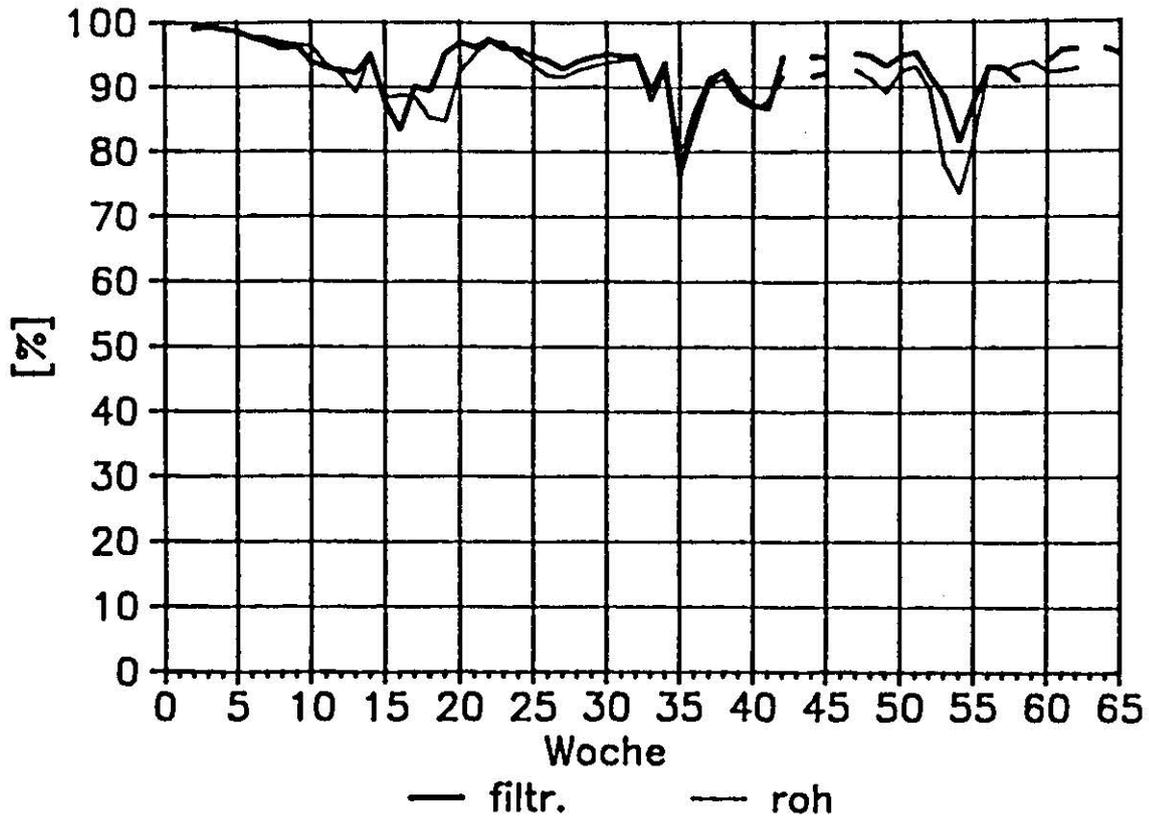


Abb. 8: BSB₅-Wirkungsgrad Faulbehälter

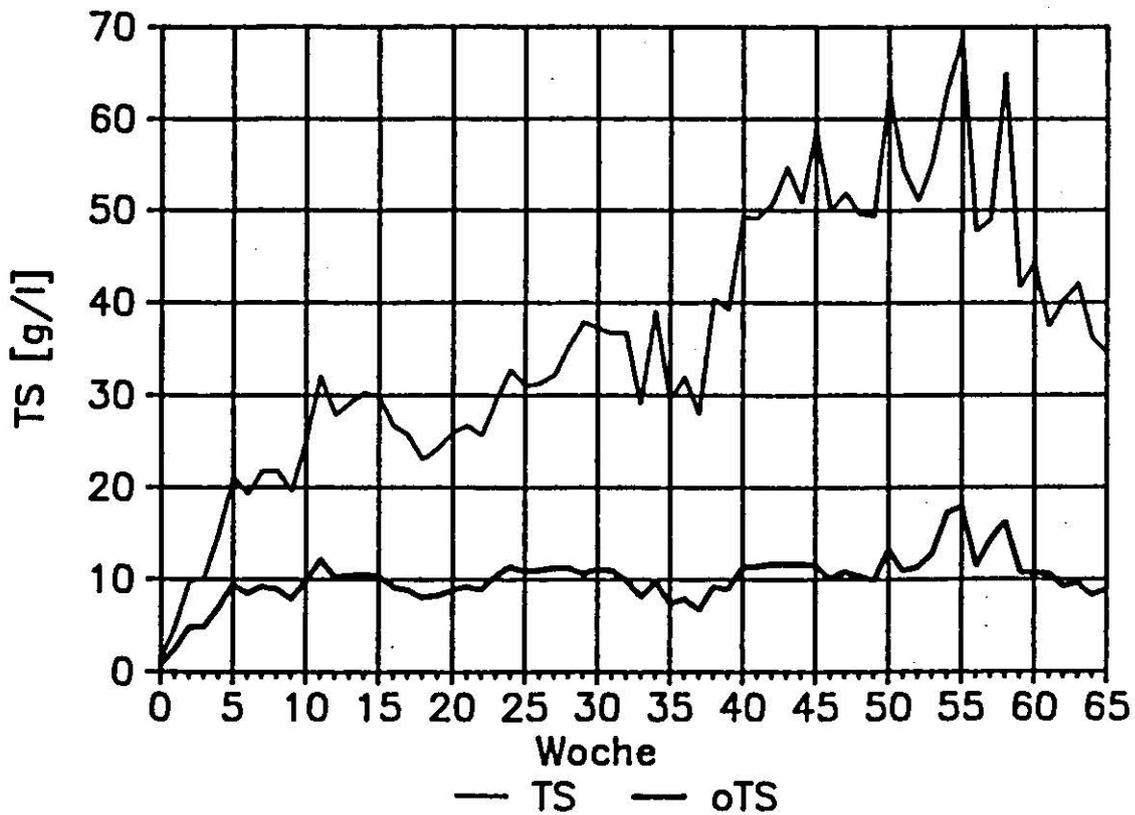


Abb. 9: Trockensubstanz und org. Trockensubstanz im Faulbehälter (3 - 9 m über Sohle)

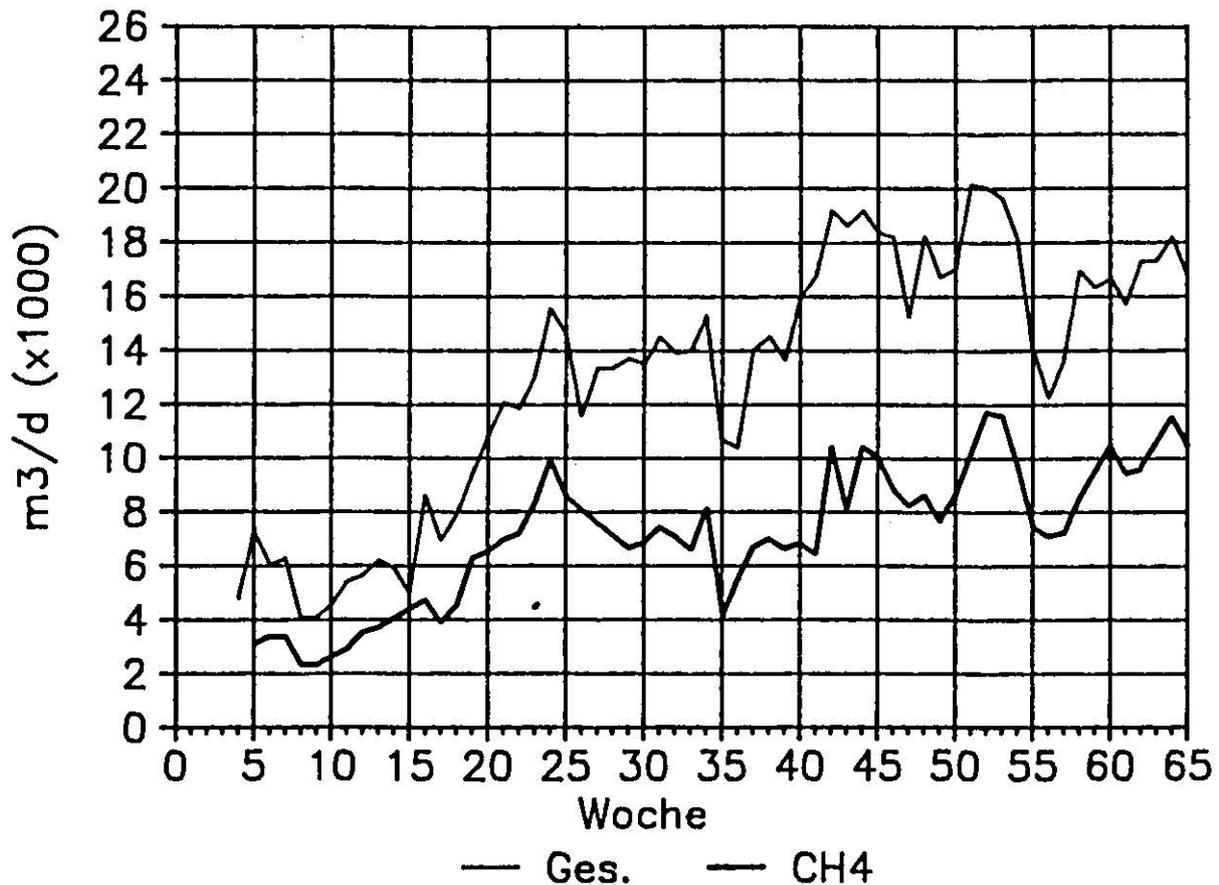


Abb. 10: Gasproduktion (Methananfall)

An Hand der angeführten Betriebsdaten kann ein weitgehend stabiler Betrieb bei hoher Reinigungsleistung abgelesen werden. Beim Vergleich mit den Ergebnissen der Versuchsanlagen zeigt sich, daß die Großanlage stabiler und besser gearbeitet hat, was zu einem großen Teil auf die höhere Verlässlichkeit aller technischen Einrichtungen im Großmaßstab zurückzuführen sein dürfte.

6.3. Überschußschlammanfall, Schlammabscheidung

Der Überschußschlammanfall setzt sich aus zwei Hauptkomponenten zusammen, dem Zuwachs an Biomasse und dem Kalziumkarbonat, das beim Anaerobprozeß ausfällt. Er wird vermindert durch den Feststoffverlust im Ablauf der Nachklärbecken (NFB). Der Zuwachs an aktiver Biomasse wird mit etwa 4 - 5 % des COD-Abbaues abgeschätzt, das sind bei ca. 30 t COD/d etwa 1,2 - 1,5 t o TS/d. Diesem Wert steht ein täglicher Anfall von ca. 3 - 3,5 t Kalziumkarbonat entgegen, der beim Anaerobprozeß entsteht und

sich im Bodenbereich ansammelt. Am Ende der Einfahrphase, während der kein Schlamm abgezogen wurde, hatte sich im Faulbehälter eine Bodenschlammschicht ausgebildet, die einen Feststoffgehalt von 150 - 200 g/l mit einem organischen Anteil von ca. 15 % aufwies. Darüber beträgt der Feststoffgehalt ziemlich einheitlich über die restliche Behälterhöhe 30 - 40 g/l mit 25 - 30 % Glühverlust. Der Schlamminhalt des Reaktors wurde zu Ende des Einfahrzeitraumes mit ca. 500 t TS und ca. 100 t o TS abgeschätzt. Um eine stärkere Ansammlung von Kalk und damit eventuell unangenehme Folgeprobleme zu vermeiden, wurde danach begonnen, täglich 20 - 30 m³ Bodenschlamm aus dem Reaktor abzuziehen. Dieser Schlamm gelangt in einen Stapelbehälter, wo er durch Belüftung geruchlos gemacht wird und dann zur Entwässerung in die Siebbandpressen. Dort erzielt man mit Hilfe organischer Flockungsmittel Feststoffgehalte im Kuchen > 50 %. Weil diese Form der Schlammentsorgung sehr einfach und günstig ist, hat man versucht, den gesamten Überschussschlamm aus der Belebungsanlage ebenfalls über diesen Weg zu entsorgen, d. h. der aerobe Überschussschlamm wurde in den Ausgleichsbehälter gepumpt. Dort hat der Belebtschlamm, der sehr stark mit fakultativen Bakterien (Säurebakterien) aus dem Ablauf der Anaerobanlage beimpft ist, zu einer Stabilisierung des Versäuerungsprozesses beigetragen. Der nur teilweise hydrolysierte Schlamm gelangt mit dem Abwasser in den Faulbehälter, wo dann Abwasserreinigung und Schlammfäulung gleichzeitig stattfinden, dies dürfte eine der Hauptursachen dafür sein, daß in letzter Zeit die Säurekonzentrationen im Ablauf angestiegen sind, ohne daß sich pH-Wert und H₂S-Gehalt im Gas geändert hätten.

Die Anlage verfügt, wie beschrieben, über ein zweistufiges Schlammabscheidesystem, wobei in der Vollbetriebphase die Oberflächenbeschickung beim innenliegenden Schlammabscheider zufolge des Rücklaufverhältnisses von ca. 100 % in der Größe von 0,4 m/h liegt, was einer Feststoffoberflächenbeschickung von 280 bis 350 kg/m².d entspricht. Der Abscheidewirkungsgrad dieses Schlammabscheiders liegt zwischen 60 und 90 %, wobei mit steigendem Essigsäuregehalt im Ablauf die Abscheidewirkung abnimmt (Nachgasen im Absetzraum).

Die anaeroben Nachklärbecken wurden unter Vollbetrieb mit einer Oberflächenbeschickung von $q_A < 0,2$ m/h belastet und haben sich bis auf einige technische Probleme mit den Bandräumern auch bewährt. Auch hier gilt, daß mit steigenden Säurekonzentrationen die Abscheidewirkung abnimmt, weil es zur Gasbildung und damit zu Flotationseffekten kommt.

Der Schlammindeks betrug über die gesamte Betriebsphase relativ konstant zwischen 20 und 30 ml/g (gilt nicht für den Bodenschlamm). Der Schlamm ist feinflockig und hat bisher nicht zur Krümelbildung geneigt, die auch bei den Versuchen nie festgestellt wurde.

7. UNGELÖSTE FRAGEN

Der bisherige Betrieb der Anlage wurde sehr eingehend analytisch überwacht, um möglichst viel Information über den Anaerobprozeß zu gewinnen. Die wissenschaftliche Auswertung dieser Fülle von Daten ist bei weitem noch nicht abgeschlossen. Für den Routinebetrieb kann man zumindest beim derzeitigen Stand des Wissens sagen, daß es zwei Betriebszustände gibt, die sich deutlich unterscheiden: einen stabilen und einen "instabilen" Zustand. Beim stabilen Zustand hat die Anlage die Tendenz zu hohem Wirkungsgrad, geringen Schwebstoffverlusten im Nachklärbecken, geringe Säurekonzentrationen im Ablauf etc. Für diesen Betriebszustand kann die Analytik sehr gering gehalten werden. Welcher Parameter oder welche Gruppe von Parametern jedoch die Gefahr für Instabilitäten a) früh genug und b) mit Sicherheit diagnostizieren lassen, ist wohl je nach Abwasser und Anlage-type verschieden und noch nicht völlig geklärt.

Bei Tendenz zu Instabilität stellt sich heraus, daß auch eine sehr detaillierte Analytik oft nicht eine eindeutige Diagnose und eine ganz gezielte Therapie ermöglicht. Dies gilt besonders für alle Langzeitercheinungen wie: Spurenelementmangel, Mischungsprobleme bei Kalkfällungsreaktionen, Einfluß anderer Feststoffe, die in den Reaktor gelangen. Besonders interessant und noch wenig durchschaut ist die Abhängigkeit der Wirkungsweise des Versäuerungsbehälters von unterschiedlichen Betriebsparametern wie: Temperatur, Abwasserzusammensetzung, Verweilzeit und Impfung

(z. B. Schlammrückführung) sowie die Auswirkungen der entstehenden Produktpalette (Säuren, Alkohole) im Ablauf des Versäuerungsbehälters auf den Methanbildungsprozeß im Faulbehälter.

Es zeigt sich weiters, daß Aktivitätsbestimmungen verschiedener Schlammproben aus dem Faulbehälter einerseits schlecht reproduzierbare Werte liefern, andererseits die Interpretation der Meßergebnisse hinsichtlich der realen Vorgänge im Faulbehälter mit Schwierigkeiten behaftet ist.

8. ZUSAMMENFASSUNG

Die größte anaerobe Abwasserreinigungsanlage Österreichs ist seit mehr als einem Jahr in Betrieb und behandelt den hochkonzentrierten Abwasserteilstrom aus der Zitronensäurefabrik in Pernhofen (Jungbunzlauer AG). In einem fast fünfjährigen Versuchsprogramm (Labor- und Pilotversuche) wurde ein Verfahren entwickelt, das einerseits die speziellen Probleme dieses Anwendungsfalles löst, aber darüber hinaus für viele andere Fälle sehr vorteilhaft erscheint. Insbesondere wurde ein neuer Weg der Abwasserverteilung am Boden des Reaktors beschritten (Drehverteiler), außerdem ist es möglich, die Bodenschlammschichte (Anreicherung von Sedimenten) gezielt während des Vollbetriebes aus dem Reaktor auszutragen. Die damit verbundenen Vorteile kommen in erster Linie im Langzeitbetrieb zum Tragen, insbesondere dann, wenn im Abwasser Feststoffe enthalten sind oder Kalk ausfällt (z.B. wenn Kalziumverbindungen zur Neutralisation eingesetzt werden). Es hat sich die Vermutung bestätigt, daß Anaerobprozesse um so stabiler laufen je höher ihr Wirkungsgrad ist, wie sich dies auch an Hand theoretischer Überlegungen ergibt. Auf Basis der Vorversuche konnte der Einfahrvorgang der Großanlage so geplant und durchgeführt werden, daß keine Probleme aufgetreten sind. Trotz intensiver Forschungsarbeit in den letzten zwei Jahrzehnten gibt es noch viele offene Fragen auf dem Sektor der anaeroben Vor- und aeroben Nachreinigung. Unser heutiges Instrumentarium zur

Behandlung von Instabilitäten erscheint zwar prinzipiell ausreichend, aber das Optimum einer Betriebsüberwachung und -steuerung im praktischen Anwendungsfall ist noch nicht gefunden. Hier liegt noch ein weites Feld für die wissenschaftliche Behandlung praktischer Fragestellungen vor uns.

Trotz vieler ungelöster Probleme hat sich gezeigt, daß auch bei an und für sich "schwierigen" Abwässern die anaerobe Abwasserreinigung mit Erfolg eingesetzt werden kann und die Gesamtkosten der Reinigung bedeutend verringert - dies ist auch ein wesentlicher Beitrag zum Gewässerschutz.

Literatur:

- Kroiss H., Plahl-Wabnegg F. (1983): Sulfide toxicity with anaerobic waste water treatment. Proceedings of the European Symposium on Anaerobic Waste Water Treatment (AWWT), Noordwijkerhout, NL, Nov. 1983, pp 58 - 72
- Lettinga G., Jansen A. G. N., Terpstra P. (1975): Anaerobe zuivering van bietsuiker avalwater, H₂O (8)
- Stander G. J. (1950): Effluents from fermentation industries, Part IV - A new method for increasing and maintaining efficiency in the anaerobic digestion of fermentation industries. Journal and Proceedings of the Institute of Sewage Purification, Stevenage.
- Stander G. J., Cillié G. G., Ross R., Baillie (1967): Treatment of wine distillery wastes by anaerobic digestion. NIWR Bellville, South Africa.

Verfasser:

o. Univ. Prof. Dr. Helmut KROISS, Dipl. Ing. Karl SVARDAL
Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau
Technische Universität Wien
Karlsplatz 13
1040 WIEN

ANAEROBES BELEBUNGSVERFAHREN,
ERFAHRUNGEN IN DER ZELLSTOFFINDUSTRIE

Martin Vogler

1. EINLEITUNG

Seit Jahrtausenden bewirken auf unserer Erde Mikroorganismen Auf- und Abbauvorgänge. Diese Vorgänge werden weitgehend durch Substratangebot, Lebensoptima und die Aktivität der Antagonisten gesteuert. Der Mensch hat von jeher versucht, durch Eingriffe in diese Kreisläufe Nutzen für sich zu gewinnen.

Die technologische Beherrschung und Optimierbarkeit mikrobiologischer Prozesse führte zwangsweise dazu, die Abwasserbeseitigung als biologische Abwasserreinigung zu verbessern.

Das anaerobe Belebungsverfahren hat seit einiger Zeit insbesondere zur Reinigung hochbelasteter Industrieabwässer an Bedeutung gewonnen, besonders dadurch, daß es die Industriebetriebe in die Lage versetzt, nicht nur das Abwasser optimal zu reinigen, sondern von der Abwasserbeseitigung zur Abwasseraufbereitung zu schreiten und dabei wichtige Stoffe zu gewinnen.

2. ANAEROBIE

Anaerobe Verfahren setzen Anaerobie voraus. Die Definition der Anaerobie mag vielfältig sein. In der Praxis hat sich gezeigt, daß Anaerobie im reduktiven Milieu entweder unter absolutem Sauerstoffausschluß oder mit verminderter Sauerstoffanwesenheit, wobei der entstehende oder vorhandene Sauerstoff durch parallel oder schneller als die Methanogenese ablaufende Reaktionen von der Schädigung der methanogenen Keime abge-

halten wird, existiert.

Dies setzt eine genaue Steuerung und konsequente Durchführung des Verfahrens voraus. Leider werden durch Ableitungen von Beobachtungen aus der Natur Verfahren als anaerob/aerob bezeichnet, die, nach dem heutigen Erkenntnisstand höchstens als anoxische Vorversäuerung mit anschließender aerober Aufreinigung bezeichnet werden müssen. Überwiegende Sauerstoffumsetzungen zeigen bezüglich des Redoxverhaltens Indifferenz an, ist also keine Anaerobie. Die Versäuerung quasi Vorbedingung der Anaerobie, müßte demnach logischerweise vom Anaerobprozeß getrennt sein. Abgesehen davon, daß sich beide Vorgänge schlecht absolut voneinander trennen lassen, hat die nicht absolute Trennung in der Praxis Vorteile, durch die Verwertung des intramolekularen oder des mitgerissenen Sauerstoffs zur Essigsäurebildung. Es ist hinreichend bekannt, daß die mikrobiologische Essigsäureherstellung unter Sauerstoffausschluß nicht zum Erfolg führt.

Außerdem zeigen Beobachtungen aus der Praxis, daß die methanogenen Keime nur durch größere proportionale Mengen die in der Minderzahl befindlichen, aber schnelleren Säurebildner im Gleichgewicht halten können. Das bedeutet, daß Säurebildung in der Anaerobie insoweit erwünscht ist, wie vorhandener Sauerstoff gebunden werden muß. Darüber hinausgehend wird die Anaerobie gestört und beginnt ins anoxische, indifferente Gebiet abzugleiten.

Nach den Untersuchungen und Entdeckungen von Lebensbedingungen der Anaerobier in Solfatarenfeldern von (STETTER K., KÖNIG H. 1983) scheinen wir erst am Anfang der Anaerobtechnik zu stehen, die uns noch viele neue und technologische interessante Aspekte liefern könnte.

2.1 Technische Anaerobie

Für die Praxis folgen aus dem Vorangesagten folgende Prämissen:
Weitgehende Ausschaltung des atmosphärischen Sauerstoffs, insbesondere ist auf Pumpen, Stoffbuchsen und ähnliche Aggregate, die "Luft ziehen" könnten, zu achten.

Beim Einfahren einer Anaerobie unter allen Umständen ein Überziehen der Leistungsfähigkeit der Anlage vermeiden. Sie ist die beste Gewähr für die Vermeidung der Entstehung schwerer abbaubarer Substanzen und für stabile pH-Werte. Die sich auf diese Weise einpendelnden pH-Werte sind für diese Anlage die optimalen. Sie sollten eingehalten werden.

Bei Einhaltung stabiler pH-Werte sind die rH-Werte weitgehend pH-unabhängig und weisen dann gut den reduktiven oder oxidativen Zustand des Systems aus. Die rH-Werte sind eine wichtige Führungsgröße zur Aufrechterhaltung der Anaerobie.

Temperaturkonstanz ist eine der wichtigsten Bedingungen überhaupt. Temperaturabfälle haben schwerwiegendere Störungen zur Folge als in gleicher Größenordnung liegende Temperaturerhöhungen. Kurzzeitige Temperaturerhöhungen können besonders beim Einfahren unter Verwendung nicht optimal versäuertem Wasser die Säurebildner in ihrer Tätigkeit bremsen.

Einhaltung von Grenzwerten für bestimmte Ionen- oder Stoffgruppen die entweder hemmend oder gar toxisch wirken können. Ein ausgeglichenes Mindestnährstoffangebot, das besonders bei den mineralarmen und einseitig zusammengesetzten Zellstoffabwässern wichtig ist.

Wegen der langsam nachwachsenden aktiven Biomasse, ist die optimale Rückhaltung im technischen Betrieb unerlässlich.

Die langen Reaktionszeiten von Anaerobanlagen (36 - 48 h), erfordern sofortiges und exaktes Erkennen von Veränderungen und deren Ausmaß. Dies macht eine schlagkräftige und präzise Analytik unumgänglich. Sie sollte sich vornehmlich an Einzelparametern, die Leitparametercharakter besitzen, orientieren, als an Summenparametern, die eine allzuweite Interpretation zulassen.

Eine Mindestbewegung im Reaktor ist sicherzustellen. Sie gewährleistet ein gleichmäßiges Substratangebot an den Mikroorganismen und verhindert, daß durch Ansammlung von Stoffwechselendprodukten die Leistungsfähigkeit der Mikroben nachläßt. Letzteres bedeutet eine bessere Gasausbeute durch ständigen Abtransport desselben, da oft der Partialdruck

des entstehenden Gases nicht ausreicht, um eine optimale Ausgasung zu gewährleisten.

Die Substratpflege trägt in der Praxis wesentlich zu einem optimalen Betrieb einer Anaerobanlage bei. Allein durch Änderungen in der Produktion und des übrigen Betriebes können gravierende Änderungen auf die Zusammensetzung des zu verarbeitenden Substrates und damit auf die Leistungsfähigkeit der Anlage auftreten.

Die Neutralisation des Substrates ist nicht erforderlich, eher sogar schädlich für die Anaerobie, da schwerer abbaubare Substanzen entstehen können.

3. DIE ANLAGE

Die Westfälische Zellstoff AG hat als Hersteller von Chemie- und Edelmetall aus Buchenholz wegen der besonderen Einleitungsstandorte (Ruhr und Weser) von jeher besonderes Augenmerk auf ihre Abwassereinleitung gelegt. Dies führte frühzeitig dazu, Überlegungen anzustellen, die Vorfluter durch entsprechende Aufbereitungsanlagen zu entlasten. So wurde in Wildshausen eine Pilotanlage und im Werk Bonaforth eine Betriebskläranlage nach dem anaerob/aerob-Prinzip gebaut. Über die Vorversuche und die einzelnen Bauabschnitte und erste Ergebnisse ist bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet worden (MASSOPUST W., VOGLER M., THRUN M. 1985).

Die Teilanlage besteht zur Zeit aus einem 10.000 m³ großen Stahlbehälter als Anaerobreaktor. Nachgeschaltet ist ein Zentrifugalentgaser sowie zwei Lamellenseparatoren mit je ca. 400 m² projizierter Abscheidefläche für den ausgetragenen Schlamm. Jeder Lamellenseparator besitzt vier Schlammabsetz- und -abzugstrichter mit Zeitschaltung für wechselnden Abzug. Schlammrücknahme mit Schneckenexzenterpumpen. Drei Propeller mit je 46 KW-Antrieben dienen zum Umwälzen mit langsamer Drehzahl.

Der Aerobteil der Anlage besteht aus dem Aerobstahlbehälter mit 2000 m³

Inhalt. Die Belüftung erfolgt über ein selbst weiterentwickeltes Bayer-Belüftungssystem. Das Luftangebot wird durch drei Gebläse mit maximal à 18.000 l Luft/min. gewährleistet.

Ein Lamellenseparator mit ebenfalls ca. 400 m² projizierter Abscheidefläche sorgt für die mechanische Nachklärung. Der Schlammabzug wird auch hier über Zeitschaltuhren aus den Schlammabscheidetrichtern abwechselnd vorgenommen.

Um Geruchsbelästigungen vorzubeugen sind die Lamellenseparatoren der Anaerobie abgedeckt. Eine Gaspumpe saugt die auftretenden Dämpfe ab und fördert sie in den Aerobbehälter, wo durch die erfolgte Belüftung eine Geruchsentsorgung vollzogen wird.

Die Biogasentnahme wird in Abhängigkeit vom Anaerobbehälterdruck durch ein Gasgebläse vorgenommen. Das Gebläse fördert das Gas bis vor den Gasbrenner im Kraftwerk. Die Verbrennung erfolgt im Rindenkessel des Kraftwerkes. Außer einer Entwässerung des Biogases findet weiterhin keine Gaskonditionierung statt. Die Förderung des Gases erfolgt direkt aus dem Behälter ohne ein Ausgleichsgasometer.

3.1 Leistungsdaten

Der tägliche Durchsatz beträgt über 1.000 m³. Zur Zeit des Einfahrens wurde anfänglich nur mit Brüdenkondensat gearbeitet und dann stufenweise steigende Mengen Bleichereiabwasser hinzugenommen. Längere Zeit wurde mit folgenden Mischungsverhältnissen gearbeitet: Brüdenkondensat 60% mit 40% Bleichereiabwasser, Brüdenkondensat und Bleichereiabwasser zu gleichen Teilen und zuletzt 40% Brüdenkondensat mit 60% Bleichereiabwasser. Bedingt durch die Abstellung der Produktpalette auf spezielle Kundenwünsche wird die Veredlung sehr unterschiedlich gehandhabt, was zu sehr unterschiedlichen Belastungen und Zusammensetzungen der Bleichereiabwasser führt, im Gegensatz zum weniger schwankenden Brüdenkondensat. Aus diesem Grunde ist verständlich, daß die tägliche Fracht stark schwanken muß. Deshalb muß der Wirkungsgrad ebenfalls mehr schwanken als gewohnt. Da die Anlage auf tägliche Abwasserreinigung

konzipiert ist, liegt der Schwerpunkt auf der Bewältigung der anfallenden Menge und nicht auf hohem Wirkungsgrad oder Gasausbeute, was proportionale Durchsatzmengensteuerung voraussetzen würde. Je häufiger die Produktion einen Stoffwechsel erforderlich macht, um so stärker ist der Wirkungsgrad im niedrigeren Bereich anzutreffen. Der Wirkungsgrad der Gesamtanlage ist stets über 90% Reinigungsleistung. Die mittlere Fracht kann mit 15 t/d angegeben werden.

Wie oben bereits erläutert, schwanken aus dem gleichen Grunde die Ablaufwerte der Belastungen nach der mechanischen Klärung nach der Aerobie. Je nachdem wieviel Ligninsubstanzen durch die Anlage mitgeschleppt werden, sind die Ablaufbelastungen hoch oder niedrig. Die Werte können zwischen 1.000 bis 2.000 mg CSB/l schwanken. Der Ablauf der biologischen Kläranlage wird nicht direkt eingeleitet, sondern wird der Betriebskläranlage zugeführt, in der die übrigen Abwässer der Fabrik aufbereitet werden.

Schwankt die Fracht bereits erheblich ist verständlich, daß die abbaufähige Fracht mindestens ebenso, wenn nicht noch mehr schwankt. Daraus ist klar ersichtlich, daß die gewinnbare Gasmenge eine große Schwankungsbreite zeigt. Der Gasgewinnungskoeffizient kann mit ca. 0,5 m³ Biogas/Kg CSB abgebaut angegeben werden. Dieser Wert gilt bevorzugt für gleiche Teile Brüdenkondensat und Bleicherabwasser. Bei höheren Anteilen Bleicherabwasser gegenüber Brüdenkondensat war im Werk Bonaforth eine leichte Erhöhung des angegebenen Wertes festzustellen. Im Werk Wildshausen dagegen konnte festgestellt werden, daß die Gasausbeute steigt, wenn mehr Essigsäure im Substrat (Brüdenkondensat) vorliegt (DÖRPER H., 1987).

Die Gaszusammensetzung kann mit folgenden Ungefährzahlen angegeben werden:

Methan 50 - 60%, Kohlendioxid 48 - 38%

und um 0,5% Schwefelwasserstoff

In der Literatur finden sich Hinweise, daß gerade bei Essigsäure als Substrat mehr als bei anderen niederen Fettsäuren der Schlammzuwachs im Anaerobreaktor äußerst gering ist (FROSTELL B., 1985). Der Hauptanteil der Belastungen im Brüdenkondensat ist Essigsäure. Geht man davon aus,

daß auch das Bleichereiabwasser bis zur Essigsäure abbaufähig wäre, wird verständlich, daß bislang kein Überschußschlamm aufgetreten ist.

4. BETRIEBSERFAHRUNGEN

Wenn von Erfahrungen die Rede ist, spielt der Stellenwert der Aussagen eine große Rolle. Die besten Erfahrungen sind die, die man selber an seiner Anlage im wahrsten Sinne des Wortes erfährt! Erfahrungen anderer bedürfen einer eingehenden Prüfung auf Brauchbarkeit für die eigenen Anlagenprobleme. Leider begegnen einem immer wieder Spekulationen auf die Dunkelziffer zwischen Theorie und Praxis, die als Erfahrungen ausgegeben werden. Unter der Voraussetzung, daß alles auf dieser Erde nach Naturgesetzmäßigkeiten abläuft, man muß sie nur erkennen, und daß es zwischen Theorie und Praxis keine Diskrepanz geben darf, sollen hier fast 15-jährige Erfahrungen an verschiedenen großtechnischen anaerob/aerob Anlagen als auch Labor- und Pilotanlagen, unter besonderer Berücksichtigung der anaeroben Zellstoffabwasseraufbereitung, dargelegt werden.

4.1 Allgemeines

Grundvoraussetzung für den optimalen Betrieb einer biologischen Anlage ist die klare Abgrenzung der Zuständigkeiten. Mikroorganismen orientieren sich nicht am Machtproporz, sondern an den sich ihnen bietenden gewollten oder ungewollten Milieubedingungen. So wichtig betriebswirtschaftliche Kalküle auch für biologische Kläranlagen sind, müssen sie sich dennoch an den Erfordernissen der Mikroben in Hinblick auf die Einhaltung der Einleitungswerte orientieren, niemals an denen der Produktion und des übrigen Betriebes, erst recht nicht am Durchsatz oder der gewünschten zu gewinnenden Biogasmenge.

Es zeigt sich immer wieder, daß Anaerobtechnik im Grunde genommen branchenunspezifisch ist. Andererseits hat sich ebenfalls in der Praxis gezeigt, daß zwei gleichgroße Fabriken, gleichen Rohstoff aus gleicher

Gegend verarbeitend, mit gleichem Produktionsverfahren und gleicher Produktionspalette als auch gleichen Wasserkreisläufen nicht das gleiche Abwasser in Menge und Zusammensetzung besitzen und allein von daher unterschiedliche Anaerobreaktoren betreiben.

4.2 Substratpflege

Spätestens beim Betreiben einer biologischen Kläranlage müssen Überlegungen angestellt werden, welches Abwasser kommt in welcher Menge und Zusammensetzung woher. Diese genaue Auflistung trägt wesentlich zur Effizienz einer Kläranlage bei, besonders wenn diese Auflistung fortgeschrieben wird. Diese Auflistung bietet die Möglichkeit, mehr Verständnis für die Kläranlage aufzubringen, als auch zu dem Bewußtsein beizutragen, nicht gedankenlos alles ins Abwasser zu schicken. Trotz leistungsfähiger Abwasseraufbereitungsanlage muß auf die Vermeidung von Abwasserentstehung hingearbeitet werden. Abwassererzeugung ist, auch wenn sie mit Biogasgewinnung entschuldigt wird, unsinnig. Vielmehr muß auf die Schließung von Kreisläufen geachtet werden. Gerade bei Spülvorgängen ist an die Wiederverwendung von schon benutztem Wasser zu denken, als zu viel wertvolles frisches Brauchwasser einzusetzen. Die Einengung von Kreisläufen darf aber nicht soweit gehen, daß Produktqualität mindernde Stoffe rezirkuliert werden. Eine gezielte produktabhängige Ausschleusung ist notwendig.

In diesem Zusammenhang ist auch an eine Wiederverwendung des biologisch gereinigten Wassers zu denken, was eine Entlastung der Frischwasseraufbereitung ermöglicht.

Auch in der Produktion sollte durch Einsatz von Alternativprodukten die spätere Abwasseraufreinigung aktiv unterstützt werden, beispielsweise statt Kalk andere Alkalien zum Neutralisieren verwenden.

4.3 Temperaturführung

Temperaturkonstanz ist für die Anaerobie eine der wichtigsten Bedin-

gungen überhaupt. Dabei ist es unerheblich ob der Reaktor bei 40 oder 35 °C gefahren wird. Entscheidend ist: Temperaturabfall von mehr als 1 °C/d führt zu Leistungseinbußen, bis zu 2 °C/d Temperaturabfall ist neben erheblicher Leistungseinbuße noch eine Erholung (ca. 2 d) schnell möglich, bei mehr als 2 °C/d Temperaturabfall stellen sich nachhaltige Störungen ein. Die Erholung für den letzteren Fall bedarf eines längeren Zeitraumes (ca. 10 d) (VOGLER M., 1984).

Temperaturerhöhungen zeigen kaum eine negative Wirkung auf die Leistung von Anaerobreaktoren. Zur Vermeidung von erzwungenen Temperaturrückgängen sollten Temperaturerhöhungen nur in Sonderfällen (Einfahren oder Instabilität) angewandt werden. Die in Bonaforth anaerob aufgearbeiteten Abwässer sind heiß. Hier bietet sich eine Wärmerückgewinnung an. Sie ist für die Maschinenwasseranwärmung vorgesehen. Bislang wird nur das Brüdenkondensat in einem Plattenwärmetauscher gekühlt.

4.4 Umwälzung im Reaktor

Nicht nur die bereits genannten Gründe sollten eine genügende Bewegung im Reaktor begründen. Die Vorstellung, daß das Gas durch Kahmhäute auf der Flüssigkeitsoberfläche im Reaktor am Austreten gehindert wird, verdeutlicht, wie gering das Bestreben des Gases ist von selbst auszugasen. Das Gas, das die Mikroben nicht loswerden, führt allein durch Verdrängung zu verminderter Substrataufnahme und dadurch zu weiterer Einschränkung des Abbaus. Bewegung muß nicht Homogenität bedeuten, die Folge wäre sonst schlechtere Schlammabscheidung und daraus resultierend gegebenenfalls sogar Sauerstoffschädigung.

Eine geringe Voredimentation im Reaktor ist von Nutzen. Sie sollte allerdings nicht soweit gehen, daß es zu einem Minderabbau im oberen Teil des Reaktors kommt. Ein langsamlaufender Schiffspropeller von 70 cm Durchmesser reichte aus, um einen 16.000 m³ Reaktor umzuwälzen. Auch bei drei Rührwerken in einem 10.000 m³-Reaktor, wie in Bonaforth, konnte eine Symbiontenstörung durch mechanische Bewegung nicht festgestellt werden. Bewegung im Reaktor dient auch zur Vorbeuge von Gaseruptionen, die erhebliche mechanische Schäden hervorrufen können.

Bei Rührwerksbetrieb haben sich normale Stopfbuchskonstruktionen nicht bewährt. Das abrasive Verhalten der Schlämme führt zum schnellen Durchschlagen der Dichtungen und zu vorzeitigem Verschleiß an den Wellen. Bewährt haben sich Sperrwasserkonstruktionen. Allerdings sollte unbedingt eine Kontrollmöglichkeit für die Sperrwasserzufuhr installiert werden, um vor unliebsamen Überraschungen sicher zu sein. Gleitringdichtungen sind noch besser geeignet, die Rührwerkswellen gegen den Behälter abzudichten und sicheren Betrieb zu gewährleisten. Die Laufzeiten betragen ungefähr 8.000 Betriebsstunden.

4.5 Nährstoffe

Bei Übernahme von Kommunalfaulschlamm ist eine ausreichende Nährstoffversorgung gesichert. Allerdings führt das Überangebot an Stickstoff zu Nitrifikations- und Denitrifikationsvorgängen in der Anaerobie als auch in der Aerobie, mit teilweise sehr störenden Auswirkungen. Harnstoff- und Phosphorsäurezugaben haben sich auch beim Zellstoffabwasser bewährt, wenn die Erfordernis und die Dosierung analytisch überwacht wird. Andere Nährstoffe konnten durch Zugabe von Asche aus dem Kessel mit Erfolg zugeführt werden, der nur mit Rinde oder Waldhackschnitzeln befeuert wird. Eine Zugabe von EisenIIchlorid zur Pufferung von Schwefelwasserstoff zeigte für das Verfahren wenig Wirkung, obwohl analytisch eine Minderung der H_2S -Werte nachgewiesen werden konnte.

4.6 Entgasung

Wie die Mikroben des Gasabtransportes bedürfen, ist eine Entgasung des Ablaufes aus dem Anaerobbehälter unumgänglich. Die Gründe hierfür sind Vermeidung von Entspannungsflotationsvorgängen in der mechanischen Nachklärung und Gewinnung des hydrostatisch festgelegten Biogases. Da die installierte Zentrifugalentgasung keine genügende Leistung erbrachte, wurden Versuche für eine bessere Entgasung angestellt. Es zeigte sich, daß eine normale Entspannung nach dem cartesischen Prinzip bessere Ergebnisse liefert, als eine Vakuumentgasung.

Die folgenden Versuchswerte mögen dies verdeutlichen:

Ablauf unbehandelt zeigte 400 ml/l Flotat, 300 ml/l Schlammvolumen und 240 ml/l absetzbare Stoffe.

10-maliges Umschütten des Ablaufes zeigte kein Flotat, 900 ml/l Schlammvolumen und 710 ml/l absetzbare Stoffe.

Ablauf vakuumbehandelt zeigte kein Flotat, 910 ml/l Schlammvolumen und 790 mg/l absetzbare Stoffe.

Ablauf umgeschüttet und vakuumentgast zeigte kein Flotat, 910 ml/l Schlammvolumen und 800 ml/l absetzbare Stoffe.

Die rapide Zunahme des Schlammvolumens und der absetzbaren Stoffe bedeutet für die Praxis, daß ungefähr die dreifache Menge an Schlamm in der Nachklärung bewältigt werden muß, wenn der Schlamm zu sehr aufgelockert wird. Entspannungsentgasung bei geringen Turbulenzen scheint hier die optimalste Lösung zu sein.

4.7 Mechanische Nachklärung

Wegen der mangelhaften Entgasung konnten die Lamellenseparatoren nicht ihre volle Wirkung entfalten. Dennoch konnte festgestellt werden, daß zur Vermeidung von Nachgasungen in der mechanischen Nachklärung kurze Durchflußzeiten erreicht werden sollten. Die Schlammabsetztrichter unterhalb der Lamellen haben sich wenig bewährt. Durch Gaseruptionen und Anbackungen schwerer Schlämme waren sie oft Anlaß zu Störungen. Überlegungen den Ablauf aus dem Reaktor unten zu entnehmen, um durch Entspannung des Biogases zur Flotation zu kommen, wurden bisher nicht realisiert. Bei Flotationsversuchen mit einer Strahldüse zeigte sich eine rapide Abnahme der Schlammaktivität, die wohl auf die starken Scherkräfte hinter der Düse zurückzuführen waren.

Der Einsatz von Flockungs- und Fällungsmitteln brachte Erfolge. Fällungen sind mit Polyaluminiumchlorid möglich. Die hohen notwendigen Einsatzmengen sind betriebswirtschaftlich nicht zu vertreten. Wird der Flockungsmittelleinsatz unter Kontrolle gehalten, kann eine Verbesserung der mechanischen Nachklärung mit Flockungsmitteln erreicht werden.

Zweimal mußte der Flockungsmiteleinsatz, bedingt durch Ionenumladung des Systems, geändert werden. Anfänglich wurden anionische, dann nichtionische und dann kationische Mittel eingesetzt. Die Einsatzmenge beträgt 0,2 ppm.

4.8 pH-Werte

Spielt in anderen Industriezweigen die Einhaltung des pH-Wertes in der Anaerobie eine untergeordnete Rolle, ist bei der anaeroben Zellstoffabwasseraufbereitung die Einhaltung eines bestimmten pH-Bereiches sehr wichtig. Es zeigte sich, daß im Bereich zwischen 6,8 und 7,3 der optimale Betriebsbereich liegt. Dies deckt sich mit den Untersuchungen von (KROISS H. 1985) und (RINZEMA A. 1986) die aussagen, daß die Schädigung der Mikroben unter 6,8 und über 7,8 stark zunehmen.

Für die Messung haben sich Gelelektroden mit offener Elektrolytöffnung statt Diaphragma bewährt. Sie hatten die längsten Standzeiten. Trotz vergleichender Doppelmessung ist wöchentliche Justierung erforderlich.

4.9 RH-Werte

Die Messung der rH-Werte liefern gute Anhaltspunkte für den praktischen Betrieb. Werte zwischen 9 und 12 zeigen eine funktionierende Anaerobie. Darüber liegt vermehrt Sauerstoff vor oder zu hohe Versäuerung. Darunter besteht der Verdacht auf SO₂-Einbruch in die Anlage. In der Aerobie können Werte zwischen 21 und 23 noch eine ausreichende Sauerstoffversorgung kennzeichnen. Darunter liegt Sauerstoffmangel vor. Werte in der Nähe von 30 lassen auf einen unnötigen Luftverbrauch schließen oder auf nicht mehr arbeitsfähigen Schlamm. Durch Redoxpotentialmessungen können Sauerstoffeinbrüche über Pumpen und andere Aggregate lokalisiert werden.

4.10 Analytik

Für den Betrieb einer biologischen Kläranlage ist eine schnelle und

exakte Analytik unerlässlich. Durch gezielte Einzelkomponentenbestimmungen können Tendenzen rechtzeitig erkannt und Änderungen genutzt oder beeinflusst werden. Summenparameter sind für die Steuerung der Anaerobie kaum geeignet, da sie Verschiebungen der Einzelkomponenten in der Summe nicht genügend oder gar nicht hervortreten lassen.

Schlammvolumen, Trockengehalt und Glühverlust sind allein durch die Inhomogenität im Reaktor und durch kaum optimal durchführbare Probenahme mit großen Fehlern behaftet. Sie haben mehr statistischen Charakter, sollten aber trotzdem täglich bestimmt werden. Auch in der Zellstoffindustrie zeigen sich im Anaerobreaktor Schlammgehaltsgradienten, die je nach Produktion (hoch- oder niederviskose Zellstoffherstellung) Änderungen in der Verteilung unterliegen. Ebenfalls ändern sich die im Reaktor umtreibenden Schlammwolken, die weder in ihrer Größe noch Dichte meßbar sind. Zur Vereinfachung der TS- und oTS-Bestimmungen werden Quarzzentrifugengläser benutzt, aus denen sich nach dem Zentrifugieren der Überstand abgießen läßt, ohne Umfüllen getrocknet, gewogen, geglüht und wieder gewogen werden kann. Der CBS sollte ebenfalls täglich bestimmt werden, obwohl als Summenparameter ihm auch mehr eine statistische Bedeutung zukommt. Die wasserdampf-flüchtigen Säuren geben trotz Summenparameter gute Hinweise auf den laufenden Betrieb. Besser geeignet ist natürlich die HPLC oder GC, um differenzierte Aussagen, gerade über den Grad der Versäuerung und über entartete Faulung und schwer abbaubare Substanzen, machen zu können.

Ebenso ist die GC hervorragend geeignet, aus dem produzierten Gas eindeutige Hinweise auf den Betrieb der Anaerobie zu geben. Störungen des Wasserstofftransfers können ebensogut erkannt werden, wie Sauerstoffeinbrüche oder verschiedene Versäuerungsabläufe (VOGLER M., 1985).

Weiterhin sollten täglich rH, Phosphat, H_2S , O_2 und bei Kommunal-schlammübernahme wenigstens Gesamtstickstoff bestimmt werden. Wegen der Beurteilung der Nitrifikation und Denitrifikation wäre eine aufgeschlüsselte Analyse in Nitrat- und Ammoniumstickstoff wünschenswert.

Zur Kontrolle von Verunreinigungen im Brüdenkondensat wird in jeder Schicht eine Brüdenkondensatprobe genommen, die photometriert wird. Der

Milliextinktionswert bei 550 nm gilt als Maßzahl für die Verunreinigung. Werte über 100 bis 120 können soviel Lauge enthalten, daß eine nachhaltige Schädigung der Anaerobie befürchtet werden muß. Störungen dieser Art benötigen bis zu 10 Tagen, um die Anaerobanlage wieder optimal arbeiten zu lassen.

Das Redoxpotential wird absichtlich nicht so angegeben, wie es in den deutschen Einheitsverfahren angegeben wird. Maßzahlen, wie die rH-Wertskala sind für das Bedienungspersonal besser verständlich und einfacher in der Handhabung.

Die pH-Messung sollte kontinuierlich erfolgen. Mit einer Doppelmessung, zumal, wenn sie abgleichbar oder gegenseitig selbst kontrollierbar ist, kann eine sichere Messung erreicht werden. Der pH-Wert zeigt die Reaktion des Reaktors insbesondere zum sauren Gebiet hin sehr deutlich. Allein aus diesem Grund ist eine Neutralisation der Zuläufe unsinnig. Wegen der geringen Dissoziation der organischen Säuren unterbleibt fast immer ein wesentlicher pH-Anstieg bei Verringerung der Säurezufuhr. Neutralisationsbemühungen erhöhen die Salzfrachten und können bei Kalk, zu erheblichen mechanischen Schwierigkeiten auf der Anlage führen. Außerdem haben Untersuchungen ergeben, daß bei der Versäuerung alkalische und neutrale Ausgangs-pH-Werte die Mikroben veranlassen schwerer abbaubare Substanzen zu synthetisieren, als wenn von saurem Milieu ausgegangen wird (VOGLER M, 1985).

Die pH-Messung sollte aber nicht überbewertet werden, da sie nicht so einfach auszuführen ist, wie die Meßanordnungen heute anmuten. So wird gerne vergessen, daß neben den bekannten auszuschließenden Meßfehlern, wichtige Dinge, wie die Ausbildung und konstante Erhaltung eines meßfähigen Gels in der Nähe des Diaphragmas und die daraus resultierenden Potentiale die Messung erheblich beeinflussen. Aus diesem Grund gehen Anströmgeschwindigkeit, Viskosität, hohe und niedrige Ionendichte in die Messung ein. Um wieviel schwieriger wird die Messung in Lösungen, die nicht nur schlecht dissoziiert sind, sondern in Form von Suspensionen noch nicht einmal als echte Lösungen angesehen werden können. In mikrobendurchsetzten Proben ist die Summe der gemessenen Potentiale so vielfältig, daß nicht mehr schlüssig die eigentliche Wasserstoffionenkonzentration konstatiert werden kann.

4.11 AOX

Seit geraumer Zeit wird in Abwässern ein besonderes Augenmerk auf Chlororganische Verbindungen gelegt. Diese Verbindungen sind im Zellstoffabwasser existent. Untersuchungen der Westfälischen Zellstoff AG, als auch an anderen Orten, sagen aus, daß die Hinweise immer deutlicher werden, daß AOX anaerob teilabbaubar ist. Da der Abbaumechanismus nicht bekannt ist, besteht die Möglichkeit, daß der Fehl-AOX allein schon durch Adsorption oder durch Umsetzungen sich dem Nachweis entzieht und als Abbau gewertet werden kann.

Literaturhinweise:

- DÖRPER H.: persönliche Mitteilung, 1987
- FROSTELL B.: Anaerobic treatment of forest industry wastewaters, Proceedings of the First IAWPRC Symposium on Forest Industry Wastewaters, Tampere, 1984
- KROISS H.: Toxizitätsprobleme bei der anaeroben Abwasserreinigung, HIT 1985
- MASSOPUST W., VOGLER M., THRUN M.: Anaerobe Behandlung von hochkonzentrierten Brüdenkondensaten und Bleichereiveredelungsabwässern aus der Zellstoffherstellung, HIT 1985
- RINZEMA A.: Anaerobic treatment of sulfate containing wastewater, Biotechnica Hannover, 1986
- STETTER K., KÖNIG H.: Leben am Siedepunkt, Spektrum der Wissenschaft, 10/1983
- VOGLER M.: Erfahrungen aus 10-jährigem Betrieb der Kläranlage in Nordstemmen
5. Erfahrungsaustausch der ATV-Kläranlagennachbarschaft - Zuckerfabriken 9/1984

VOGLER M.:

Gaschromatographische Untersuchungen zur
Beurteilung abwassertechnischer und bio-
technischer Aspekte

3. Chromatographie Workshop Kassel, 1985

VOGLER Martin Dipl.-Ing.

VGU Engineers Consultants GmbH & Co.

Umwelttechnik KG

Potsdamer Str. 98

1000 Berlin 30

ANAEROBES BELEBUNGSVERFAHREN MIT PERIODISCHER
DURCHMISCHUNG
(BVT-VERFAHREN)

Dr. Johann Chaloupka

1. ZUSAMMENFASSUNG

Das Biogasverfahren System BVT ist bereits mehrfach beschrieben worden (MANAHL, 1981/82 u. 1983, ROKITA, 1983). Ziel dieses Beitrages ist es, eine Anwendung dieses Verfahrens vorzustellen und Betriebsergebnisse zu diskutieren. Nach einer allgemeinen Verfahrensbeschreibung wird eine Anlage zur Industrieabwasserreinigung bei einer Konservenfabrik in Oberösterreich vorgestellt. Anhand von Abwasserdaten und Versuchsergebnissen werden die Entscheidungsgrundlagen für das Verfahren dargestellt. Betriebserfahrungen insbesondere während der Anfahrphase sowie Betriebsergebnisse nach Erreichen der Vollast ergänzen den Bericht.

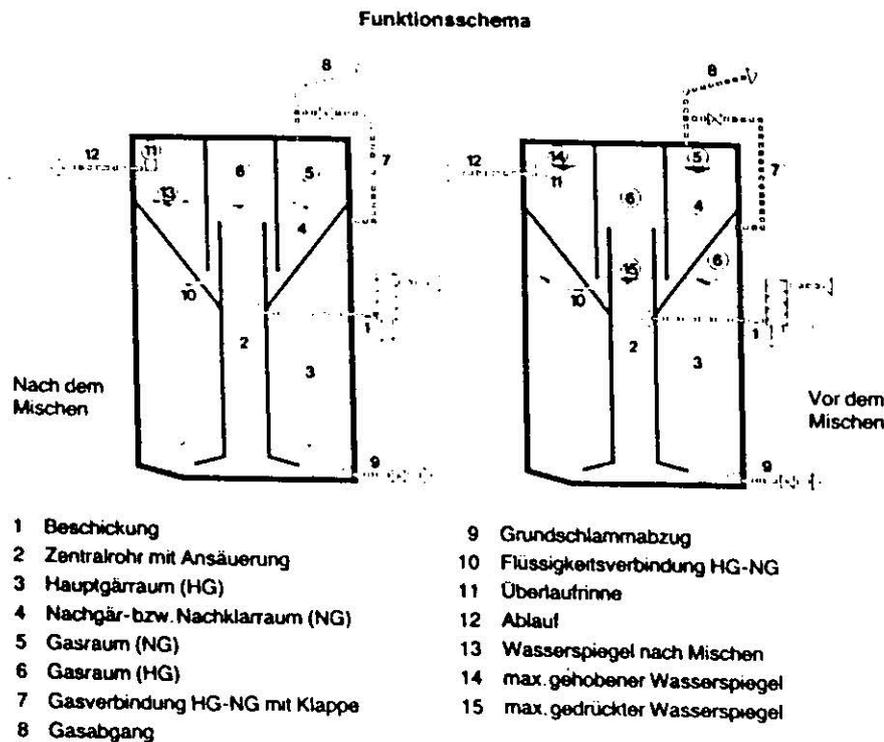
2. VERFAHRENSBESCHREIBUNG DES BVT-VERFAHRENS (siehe auch Abb. 1)

Der Biogasreaktor System BVT wurde ursprünglich für die Anwendung in der Landwirtschaft konzipiert. Mit zunehmender Bedeutung der anaeroben Abwasserreinigung wurde er dann modifiziert und für den Einsatz bei hochbelasteten Industrieabwässern optimiert. Eine dritte Variante ist für die anaerobe Stabilisierung von Klärschlamm ausgelegt.

Der Gärbehälter ist in drei Funktionsräume - das Zentralrohr, die Hauptgär- und die darüber liegende Nachgärkammer - unterteilt, welche sowohl flüssigkeits- als auch gaseitig verbunden sind. Das frische Substrat gelangt vorerst in das Zentralrohr, wo eine Vorversäuerung stattfindet. Da die Verbindungsleitung zwischen Haupt- und Nachgärkammer durch ein Magnetventil verschlossen ist, verdichtet sich das entstehende Gas und verdrängt einen Teil der Gärmasse aus der Hauptgärkammer in die darüber liegende Nachgärkammer.

Hier kann die aktive Biomasse sedimentieren und wird beim anschließenden Mischvorgang in die Hauptgärkammer zurückgespült. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung der Biomasse im Reaktor, was wiederum eine Verbesserung der Abbauleistung bewirkt und damit höhere Raumbelastungen ermöglicht. Zum Mischen wird bei Erreichen der gewünschten Druckdifferenz zwischen Haupt- und Nachgärkammer das Magnetventil in der Gasverbindungsleitung geöffnet. Es kommt zu einer plötzlichen Druckentlastung und ein Teil des Inhaltes der Nachgärkammer fließt kurzfristig in die Hauptgärkammer zurück. Eine optimierte Strömungsführung sorgt dabei für eine effiziente Einmischung des vorversäuerten Frischsubstrates und der in der Nachgärkammer abgesetzten Biomasse, aber auch allfälliger Schwimm- und Sinkschichten. Während der Einfahrphase oder zu sonstigen Zeiten niedriger Gasproduktion (z.B. bei verringertem Abwasseranfall) können der Druckaufbau in der Hauptgärkammer und damit die Mischintensität durch ein Gebläse unterstützt werden.

Abb. 1: Funktion des BVT-Anaerobreaktors



Bei dem BVT-Verfahren handelt es sich also um ein modifiziertes Kontaktverfahren, das sich von üblichen Verfahren dieser Art in folgenden Punkten unterscheidet:

- Die Nachklärung ist in den Gärbehälter integriert
- Die Durchmischung erfolgt periodisch
- Die Durchmischung erfolgt selbsttätig durch das produzierte Gas und erfordert daher außer einem automatischen Ventil keine mechanisch bewegten Teile.

Die Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens soll im Folgenden anhand einer bestehenden Anlage gezeigt werden:

3. BEISPIEL EINER BESTEHENDEN ANLAGE

3.1. Die Abwassersituation bei der Fa. EFKO-Eferding (Oberösterreich)

In dem Unternehmen, welches auf die Produktion von Obst- und Gemüsekonserven spezialisiert ist, fallen täglich 600 - 700 m³ Abwasser an. Nach einer strikten Trennung in Kühl- und Schmutzwässer verbleiben davon schließlich 200 - 400 m³ zu reinigende Abwässer.

Die Verschmutzung dieser Abwässer beträgt je nach Produktion 1.000 - 5.000 mg COD/l bzw. 500 - 3.000 mg BOD/l. Unter speziellen Bedingungen (d.h. hoher Anteil von Sauerkraut) können COD bzw. BOD über mehrere Tage auf bis zu 13.000 bzw. 7.000 mg O₂/l ansteigen. Insgesamt ergeben sich Tagesfrachten bis zu 1.000 kg BOD/d oder 17.000 EGW₆₀. Damit wäre der Betrieb der weitaus größte Abwasserproduzent dieser Region, der Anteil an der gesamten Schmutzfracht im Zulauf der neu zu errichtenden Kläranlage würde etwa 30 - 50 % betragen. Hinzu kommt noch, daß das Nährstoffverhältnis mit einem BOD:N:P-Verhältnis = 100:3,6-1,6:1,7-0,4 für eine aerobe Reinigung vor allem beim Stickstoff einen ordentlichen Mangel aufweist.

Um die zu erwartenden hohen Abwasserkosten zu reduzieren, wurde eine innerbetriebliche Vorreinigung geplant. Da einerseits genügend Abwärme verfügbar ist, um das Abwasser auf 35° C aufzuwärmen und andererseits das Nährstoffverhältnis zwar für eine aerobe Reinigung ungünstig, für eine anaerobe Reinigung jedoch günstig ist, fiel letztlich die Entscheidung für ein Anaerobverfahren.

3.2. Versuchsergebnisse und Systemwahl

3.2.1. Versuchsergebnisse (für eine Literaturübersicht sh. BRAUN 1983, MANAHL, ROKITA)

Nachdem erste orientierende Laborversuche bestätigt hatten, daß auch mit dem Abwasser aus Eferding die für solche Abwässer üblichen Abbauwerte (COD 80 %, Gas 0,4 m³/kg COD im Zulauf) erzielbar waren, wurden vor Ort weitere Versuche in einem Reaktor System BVT, Nutzvolumen 100 l, durchgeführt um mehr Erfahrungen mit diesem Abwasser zu gewinnen. Einige repräsentative Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt:

Versuchsperiode	I	II	III	IV
COD Zulauf (mg/l)	3.600	13.000	13.000	6.600
B _R (kg COD/m ³ .d)	0,54	1,54	2,7	1,25
τ (d)	6,5	8,3	4,8	5,3
η COD (%)	92	86	73	95
Y Gas (m ³ /kg COD _R)	0,47	0,51	0,41	0,59
CO ₂ (%)	43	48	48	-

Tab. 1: Versuchsergebnisse im 100 l-BVT-Reaktor

Bei noch höheren Raumbelastungen als hier angeführt, kam es insofern zu Destabilisierungserscheinungen als Produktionsumstellungen und damit Veränderungen der Abwassercharakteristik verlängerte Adaptierungsperioden benötigten und damit die Gefahr einer Überbelastung heraufbeschworen.

Aufgrund dieser Ergebnisse und Erfahrungen fiel letztlich die Entscheidung zugunsten einer niedrig belasteten Anlage, in welcher dank größerer Aufenthaltszeiten und damit höherer Verdünnungsraten bessere Voraussetzungen für die Adaptierung der Biomasse an die wechselnde Abwasserzusammensetzung je nach Produktionsart gegeben sind.

3.2.2. Das Anlagenkonzept (sh. auch Abb. 2)

Die verschmutzten Abwasserteilströme werden zunächst zur Abtrennung der Grobstoffe über ein Sieb geführt. Das Abwasser wird nun mittels der Kühlwässer auf 37° C aufgewärmt und gelangt in einen isolierten Puffertank, der auch gleichzeitig der Vorversäuerung dient, die Grobstoffe werden deponiert.

Die Biogasanlage selbst besteht aus zwei Reaktoren mit je 450 m³ Nutzvolumen. Das Gas wird in einem Gasometer gesammelt und vor Ort in einem Heißwasserkessel verbrannt. Das Heißwasser wird in den Heißwasserkreislauf der Fabrik eingespeist. Das vorgereinigte Abwasser wird derzeit in einen vorbeifließenden Bach geleitet. Nach Fertigstellung der neuen Verbandskläranlage wird es dieser mittels einer Druckleitung zur Endreinigung zugeführt.

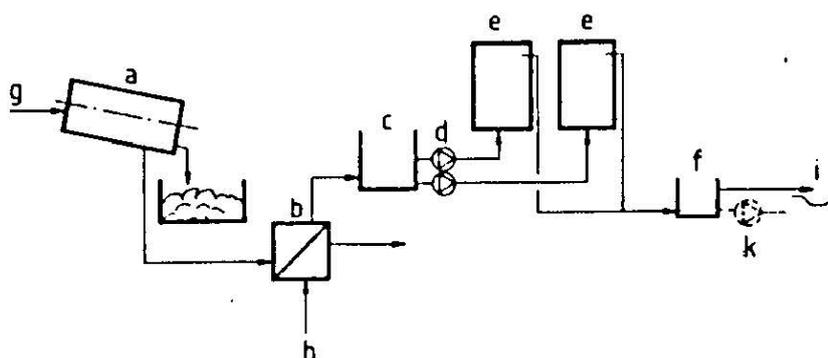


Abb. 2: Schematische Darstellung des Konzeptes der Anlage zur anaeroben Vorreinigung des Abwassers

a:	Siebanlage	g:	Abwasserzulauf
b:	Wärmetauscher	h:	Kühlwässer
c:	isoliertes Pufferbecken	i:	Vorfilter
d:	Beschickungspumpen	j:	Feststoffe
e:	Reaktoren	k:	Druckleitung (projektiert)
f:	Pumpensumpf		

3.3. Erfahrungen mit dem Betrieb der Anlage

Da die Anaerobanlage bereits seit einiger Zeit mit voller Kapazität läuft (Inbetriebnahme war Winter 1985/86), konnten sowohl während der Einfahrphase als auch im vollen Betrieb Erfahrungen gesammelt werden, über welche hier abschließend berichtet werden soll.

3.3.1. Erfahrungen während der Einfahrphase

Die Reaktoren wurden nach Fertigstellung mit kommunalem Faulschlamm beimpft. Bei einer Anfangsbeschickung von etwa 0,1 kg COD je kg organische Schlamm-Trockensubstanz und Steigerungsraten von 5 - 10 % pro Woche, war nach etwa 9 Monaten der Vollastbetrieb erreicht. Die Einfahrphase verlief unproblematisch, zwei Punkte waren dabei zu beachten:

- **Kontinuität der Beschickung:** Wegen der einfachen Handhabung wurde am Beginn das Pufferbecken gefüllt, der Inhalt "abgearbeitet", das Pufferbecken wieder befüllt, usw. Die Folge dieser Vorgangsweise war regelmäßig ein Einbruch in der Gasproduktion nach Neubefüllung des Pufferbeckens. Als Ursache hierfür nahmen wir an, daß der Übergang vom stark vorversäuerten, alten Abwasser zu frischem Abwasser eine Adaptierung der Biomasse in den Reaktoren erforderlich machte, welche so schnell nicht möglich war. Da es aus Gründen der Geruchsbelästigung nicht möglich war, das Ausgleichsbecken kontinuierlich zu durchströmen und die für die Beschickung der Reaktoren benötigte Abwassermenge zu entnehmen, wurde folgende Vorgangsweise gewählt: Die dem Pufferbecken entnommene Abwassermenge wurde täglich ergänzt. Während der übrigen Zeit wurde das Abwasser durch die bestehende alte Leitung abgeleitet. Tatsächlich konnte mit dieser Maßnahme das Problem beseitigt werden.
- **Stabilität des pH-Wertes:** Wie sich zeigte, ist die Pufferkapazität des Abwassers äußerst gering. Bei Konzentrationen von flüchtigen organischen Säuren von 3 - 4 mMol/l im Anlagenablauf war die verbleibende HCO_3^- -Konzentration unter 10 mMol/l. Aufgrund der stark schwankenden COD-Werte im Zulauf führte dies zu einer zeitweise kritischen Instabilität des pH-Wertes in den Reaktoren. Durch vorübergehende

Zugabe von NaOH in Mengen von 10 mMol je m³ Zulauf konnte hier eine wesentliche Verbesserung erzielt werden. Nach Erreichen des Vollastbetriebes wurde die Laugenzugabe wieder langsam reduziert. Heute erfolgt sie nurmehr gelegentlich im oberen Belastungsbereich.

3.3.2. Erfahrungen und Ergebnisse mit der Anlage im Vollastbereich

Die Belastungsdaten und Ergebnisse im Vollastbetrieb (d.h. bei Beschickung mit dem gesamten Abwasser) sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei fällt vor allem die ausgezeichnete Stabilität des Systems trotz extrem niedriger pH-Werte auf. Dank langer Aufenthaltszeiten und damit verbunden hoher Verdünnungseffekte tritt auch bei extremen Schwankungen der Abwasserzusammensetzung und -konzentration keine Instabilität auf.

Q (m ³ /d)	120-400
COD _{Zu} (mg/l)	1.500 - 11.000
B _R (kg COD/m ³ .d)	bis 4,0
COD _{Ab} (mg/l)	60 - 300
η COD (%)	84 - 97
γ Gas (m ³ /kg COD _{Abbau})	0,43
CH ₄ (%)	67

Tab. 2: Betriebsergebnisse der Biogasanlage

Im übrigen konnte die Fa. BVT ähnliche Betriebsergebnisse bei der Reinigung von Stärkeabwasser der Kartoffelindustrie und bei Abwasser aus einer Hefefabrik erreichen. Besonders geeignet ist das BVT-System auch bei der Vergärung von dickflüssigen Schlämmen und organischen Abfällen der Industrie. Daneben konnten im Labor bzw. bei Versuchsanlagen die Abbaufähigkeit der verschiedenen Abwässer u. Substrate getestet werden.

Literaturverzeichnis:

- BRAUN R.: Biogas-Methangärung organischer Abfallstoffe
: Stand der Technik d. anaerob. AW-Reinigung in D
MANAHL R.: (Vortrag bei Zuckertagung)
ROKITA: (Vortrag in London 1983)

Anschrift des Verfassers:

CHALOUPKA Johann, Dipl.-Ing., Dr.
B V T - Biologische Verfahrens-Technik
Ges.m.b.H., A-6900 Bregenz, Arlberg-
straße 139

ANAEROBER FESTBETTREAKTOR

C.F. SEYFRIED

1. Einleitung

Da sich mittlerweile bei der Verteilung der Abwasserableitungs- und -behandlungskosten das Verursacherprinzip immer stärker durchsetzt, wird es für die meisten Gewerbe- und Industriebetriebe betriebswirtschaftlich interessant, leistungsfähige und kostengünstige Vorbehandlungsmaßnahmen der Abwasserreinigung zu betreiben. Ist ein organisch hochbelastetes Produktionsabwasser ($C_{O,CSB} \geq 1.500 - 3.000 \text{ mg/l}$) vorzubehandeln, so bietet sich in vielen Fällen der Betrieb einer anaeroben Abwasserreinigungsanlage an.

Leider ist aber z.Z. auch der Trend festzustellen, daß oftmals durch Versuche im Labormaßstab mit sogenannten "neuen" Verfahrenstechniken immer höhere Raumbelastungen, geringere Durchlaufzeiten und höhere Faulgaserträge vorgestellt werden, die dann im Großmaßstab und in der täglichen, industriellen Praxis oftmals den "Laboraussagen" nicht mehr gerecht werden. Das liegt häufig daran, daß in Vorversuchen mit "Modellsubstraten" oder einzelnen, gut methanisierbaren Abwasserteilströmen unter Idealbedingungen gearbeitet wird und daß Betriebsparameter in der Produktion, Reinigungsarbeiten und ähnliches - die Abwasserzusammensetzung oftmals entscheidenden Faktoren - unberücksichtigt bleiben. In der aeroben Abwasserreinigung war dieser Trend zu immer höheren Raumbelastungen und immer kleineren Beckenvolumina bereits in den 60er Jahren als Modetorheit erkannt und wieder verlassen worden.

Aussagefähige Vorversuche sollten in der Regel mit halbtechnischen Pilotanlagen ($V \sim 2 - 10 \text{ m}^3$) vor Ort mit dem tatsächlich vorhandenen Abwasser "on line" und mengenäquivalent durchgeführt werden; nur dann liefern sie übertragbare Bemessungswerte für geplante Großanlagen. Besonders auch bei der anaeroben Abwasserbehandlung kommt der Optimierung der mikrobiologisch notwendigen Milieubedingungen bei allen z.Z. gebräuchlichen Verfahrenstechniken eine ausschlaggebende Bedeutung zu.

2 Mikrobiologische Rahmenbedingungen

Im Gegensatz zu aeroben Mikroorganismen, die in einem Schritt die organischen Abwasserinhaltsstoffe simultan nebeneinander zu energiearmen, anorganischen Endprodukten oxidieren, müssen beim anaeroben Stoffwechsel mehrere Mikroorganismen-Gruppen von fakultativ und obligat anaeroben Bakterien nacheinander in mehreren Abbauschritten die org. Inhaltsstoffe in ein energiereiches Endprodukt umwandeln. Das Stoffwechsel-Produkt der vorangegangenen, anaeroben Bakteriengruppe ist zugleich Ausgangssubstrat für die nachfolgende anaerobe Bakteriengruppe. Der anaerobe Prozeß verläuft daher nur dann störungsfrei bis zum erwünschten, energiereichen Endprodukt (Methan), wenn es gelingt, die jeweiligen Stoffwechsel-Schritte der verschiedenen Bakterienarten mit gleicher Geschwindigkeit nacheinander ablaufen zu lassen. Der am langsamsten ablaufende Teilschritt bestimmt bei der einstufigen Methanisierung der Gesamt-Abbaugeschwindigkeit (MUDRACK, 1982; MUDRACK/KUNST, 1985; SAHM, 1981; AIVASIDIS/WANDREY, 1985).

Dadurch, daß die anaeroben Mikroorganismen die hochmolekularen org. Inhaltsstoffe eines Abwassers wiederum in ein energiereiches Endprodukt umsetzen, steht dieser Organismenart nur eine sehr begrenzte Energie für ihren Baustoffwechsel zur Verfügung (Energie-limitierung). Diese beträgt etwa nur 1/10 der Energie, die den aeroben Bakterien für die Bildung neuer Zellsubstanz zur Verfügung steht. Daraus ist erklärlich, daß die anaeroben Mikroorganismen, in Relation zu den aeroben Bakterien, nur ein sehr geringes Wachstum ($\mu_{\max} \approx 0,1 - 7 \text{ d}^{-1}$), lange Generationszeiten ($\sim 6 \text{ h} - 15 \text{ d}$) und daher einen sehr geringen Biomassen-Ertrag ($\sim 0,03 - 0,15 \text{ kg oTS/kg CSB}_{\text{abg.}}$) haben. Der individuell ablaufende Stoffwechselprozeß ist maßgeblich von der Abwasserzusammensetzung und den vorherrschenden Milieubedingungen abhängig (HENZE/HARREMOES, 1983; MOSEY, 1981; MUDRACK, 1986).

In Bild 1 sind einige Anhaltswerte zu Generationszeiten von aeroben und anaeroben Bakterien zusammengestellt. Man erkennt daraus den extremen Unterschied zwischen aeroben, versäuernden, acetogenen und methanogenen Mikroorganismen. Da speziell die Methanbakterien oftmals

Tage und Wochen zur Verdoppelung ihrer Biomasse benötigen, sind bei der Untersuchung des anaeroben Abbaus von Industrieabwässern Versuchszeiten von mindestens 6 - 9 Monaten anzusetzen. Es gibt genügend Beispiele, daß durch zu kurze Versuchszeiten Fehlplanungen von Anaerobanlagen verursacht wurden. Auch ist zu folgern, daß dem Rückhalt der entwickelten Biomasse im System eine entscheidende Rolle zukommt; Festbettreaktoren haben sich hierfür besonders bewährt.

In früheren Beiträgen wurden von den Autoren (SEYFRIED/SAAKE, 1983, 1985, 1986) ausführliche Beschreibungen zu den Grundlagen der anaeroben Abwasserreinigung gegeben. Zusammengefaßt lassen sich einige Einflußfaktoren wie folgt beschreiben:

Temperatur-Optimum

- versäuernde, fakultativ anaerobe Organismen, T 30 - 36 °C
- methanogene, obligat anaerobe Organismen, T 33 - 38 °C

In der Regel ist auf eine gute Konstanthaltung der Temperatur zu achten. Mit einer halbtechnischen Versuchsanlage zur Vorbehandlung eines Brauerei- und eines Kartoffelchipsabwassers ist aber auch eine weiterhin gute Abbauleistung in einem Festbett-Reaktor beobachtet worden, als die Temperatur innerhalb einer Woche von 32 °C auf 25 °C herabgesetzt wurde (s. dazu Bild 2). Der parallel betriebene, durchmischte (Ausschwemm-)Reaktor zeigte in dieser Situation eine deutliche Leistungseinbuße (SAAKE, 1986).

pH-Wert-Optimum

- Versäuerung: je nach Haupt-Stoffwechselprodukt 3,5 - 6,5
- Methanisierung: 6,5 - 7,5

Sauerstoff-Empfindlichkeit

- fakultativ anaerobe Bakterien werden durch kurzzeitigen Kontakt mit Luftsauerstoff nicht geschädigt
- obligat anaerobe Bakterien (methanogene B.) sind sauerstoffempfindlich

- Mischpopulationen werden durch kurzzeitigen Kontakt mit Sauerstoff nicht auf Dauer geschädigt.

Scherkraft-Empfindlichkeit

- acetat- und methanbildende Bakterien leben in einer engen Zellsymbiose (Interspecies Hydrogen Transfer)
- hohe Turbulenzen und Scherkräfte zerstören die Zellsymbiose und verändern nicht nur das Absetzverhalten des anaerob belebten Schlammes negativ, sondern auch den Stoffwechselprozeß im Reaktor.

Nährsalz-Bedarf/toxische Stoffe

- Nährstoff/Nährsalz-Minimum CSB : N : P = 800 : 5 : 1
- relativ langsame Anpassung an hemmende oder toxische Stoffe (KROISS, 1985 und 1986; PARKIN/SPEECE, 1983; HENZE/HARREMOES, 1983).

Spurenelemente

- Das Fehlen von Spurenelementen (besonders Co, Ni, Se) im Abwasser führt zu Hemmungen im anaeroben Abbau.

3. Organische Schlammbelastung als zusätzliche Bemessungshilfe

Oftmals werden bestimmten Reaktortypen (Verfahrenstechniken) besonders hohe Raumbelastungen $B_{R,CSB}$ ($\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$) bzw. kurze Durchflußzeiten t_R (h oder d) zugeordnet. Die erreichbaren Raumbelastungen bzw. Durchflußzeiten hängen letztlich aber immer davon ab.

- wie sich die Inhaltsstoffe des zu behandelnden Abwassers zusammensetzen (Kohlenhydrate, Eiweiß, Fett, Nährsalzverhältnis, Spurenelemente, Art und Konzentration von hemmenden bzw. toxischen Stoffen)
- und ob durch die gewählte Verfahrenstechnik ein ausreichend großes Schlammalter gewährleistet wird.

Nur dann, wenn durch ausreichend bemessene Verfahren zur Schlammrückhaltung (im Reaktor) oder durch externe Systeme zur Schlammabscheidung (mit Biomassenrückführung) sichergestellt ist, daß eine ausreichend große Masse anaerob aktiver Mikroorganismen - allgemein als anaerob belebter Schlamm bezeichnet - im System verbleibt, können Anaerobanlagen hohe Raumbelastungen bei kurzen Durchflußzeiten erreichen.

In Analogie zum aeroben Belevungsverfahren erhält man aus o.g. Sachverhalt den Parameter "organische Schlammbelastung im Anaerobsystem"; $B_{OTS,CSB}$ in kg CSB/kg oTS·d. Obwohl berücksichtigt werden muß, daß die analytische Bestimmung der organischen Trockenmassenkonzentration oTS (z.B. DIN 38 414, Teil 2) keine Aussage zuläßt, wieviel Prozent der org. Trockenmasse tatsächlich anaerob aktive Biomasse darstellt, wird es in letzter Zeit mehr und mehr gebräuchlich, in Literaturangaben die Parameter "Schlammbelastung $B_{TS,CSB}$ " bzw. "organische Schlammbelastung $B_{OTS,CSB}$ " - jeweils bezogen auf den CSB - anzugeben. Außerdem ist zu beachten, daß der CSB ein fragwürdiger Maßstab für die wirklich anaerob-abbaubare Substanz im Abwasser ist.

In Bild 3 sind die Ergebnisse einer Literaturlauswertung aufgetragen. Darin ist nach Abwasserart, Untersuchungen im labor- und halbtechnischen Maßstab und nach Betriebsergebnissen großtechnischer Anlagen unterschieden worden.

Folgende generellen Aussagen können daraus abgeleitet werden:

1. In der Mehrzahl der Fälle werden unter Betriebsbedingungen geringere org. Schlammbelastungen erreicht (gefahren), als unter Idealbedingungen im labor- und halbtechnischen Maßstab (oft von Doktoranden) ermittelt worden sind (Reserven und Sicherheiten gegenüber Spitzenbelastungen und weniger aufmerksamer Betrieb in der Praxis).
2. Mit Ausnahme der Abwässer aus Zuckerfabriken und eines Wertes aus der Stärkeherstellung liegen die org. Schlammbelastungen oftmals deutlich unterhalb $B_{OTS,CSB} = 0,7$ kg/kg·d

3. Höhere org. Schlammbelastungen bis z.T. $B_{OTS,CSB} = 2,1 \text{ kg/kg}\cdot\text{d}$ können lediglich bei gut vorversäuerten, zumeist kohlenhydrathaltigen Abwässern - z.B. der Zuckerindustrie oder der Brennereiindustrie - erreicht werden, bei denen sich die CSB-Zufluß-Konzentration im wesentlichen aus gut methanisierbarer Essigsäure ergibt.

Für die Praxis bedeuten diese Feststellungen, daß schon im Planungsstadium der verfahrenstechnisch richtigen Auswahl der Reaktor-Bauart, einschließlich der Wahl des ausreichend dimensionierten Systems zur externen Schlammabscheidung bzw. internen Schlammrückhaltung (Immobilisierung der Biomasse) eine entscheidende Bedeutung zukommt (SAAKE, 1986), um schnellstmöglich eine hohe Konzentration anaerob aktiver Biomasse im Reaktor zu erreichen. Nur dadurch kann ein ausreichend großes Schlammlager, eine hohe Raumbelastung und damit kurze Durchlaufzeiten (geringes Reaktorvolumen) zur Erreichung eines CSB-Abbaugrades von η_{CSB} ca. 75 - 95 % gewährleistet werden.

4. Reaktoren mit Aufwuchsflächen

Es wurde bereits die Bedeutung des Biomassenrückhalts im Reaktor herausgestellt. Hier hat sich besonders die Bereitstellung von festen Aufwuchsflächen bewährt, wobei die unterschiedlichsten Materialien in Versuch und Praxis eingesetzt werden. Generell lassen sich die angewendeten Aufwuchsmaterialien wie folgt einteilen:

- Grobe Steinschüttungen
- Feinkörnige Mineralschüttungen, z.B. Granitsplitter, Lavakies, Blähton, poröses Glas usw.
- Feiner Quarzsand
- Schüttung aus Ringen o.ä., aus div. Kunststoffmaterial, Raschigringen usw.
- Gepackte Kunststoff-Füllelemente, meist aus Kunststofftropfkörpermaterial entwickelt (z.B. Bionet, Cloisonyle, Flocor usw.)

Für den Einsatz von Inerten Siedlungsflächen sind folgende Parameter von Bedeutung (SAAKE, 1986):

- Art und Zusammensetzung des Abwassers
- Inhaltsstoffe, die zu Verstopfungen oder Verkrustungen führen können
- verwendetes Trägermaterial
 - * geordnet gepacktes Festbett
 - * geschüttetes Trägermaterial
 - * mikroporöse Struktur
 - * makroporöse Struktur
 - * Porosität des eingebauten Materials (Durchlässigkeit)
 - * spezifische Oberfläche in bewachsenem Zustand
 - * hydrophobe/hydrophile Oberfläche
 - * Dichte
 - * Haltbarkeit, besonders gegen Abrieb
 - * spezifische Material- und Einbaukosten
- Volumenanteil des Trägermaterials am Gesamtvolumen des Reaktors
- Energiekosten für den materialspezifischen Betrieb (z.B. Kreislauf zur gleichmäßigen Substratversorgung, regelmäßige Spülung, Fluidisierung usw.)

Die Reaktortypen lassen sich wie folgt unterscheiden:

Festbett-Reaktor

Reaktor mit rd. 60 - 90 % Füllung aus geordnet gepackten oder geschütteten Aufwuchsmaterialien; ggf. mit zusätzlicher Schlammrückführung. Zur gleichmäßigen Substratversorgung des Festbettes oftmals auch mit zusätzlichem Umlauf, in den der Zulauf eingemischt wird - eine Verfahrenstechnik, die sich bei Schlammfaulbehältern seit Jahrzehnten bewährt hat.

Teilfestbett-Reaktor

Kombination aus anaerobem Belebungsverfahren und Festbett-Reaktor, 20 - 40 % des Naßvolumens sind gefüllt mit geordnet gepacktem oder geschüttetem Festbett-Material. Dieses dient im oberen Bereich des Reaktors als Siedlungsfläche und "Filter" für die anaerobe Biomasse; Durchmischung des unteren Bereiches durch Pumpen oder Rührwerke; eine Gaseinpressung kann für Spülungen des Festbett-Materials vorgesehen werden. Schlammrückführungen ggf. aus separaten, externen Absetzbecken, Lamellenabscheidern oder Flotationsanlagen.

Fließbettreaktor (expanded bed)

Reaktor mit feinkörnigem, geschüttetem Aufwuchsmaterial, welches durch einen Aufstrom "laminar" etwas in Schwebelage gehalten wird; Bettausdehnung durch den Aufstrom ca. 10 - 20 %. Bislang nur in Pilotanlagen erprobt.

Wirbelbettreaktor (fluidised bed)

Reaktor mit Inert-Material (z.B. Quarzsand 0,6 mm), welches durch die Gasentwicklung und die Aufstrombewegung des Fluids "turbulent" in Schwebelage gehalten wird (Fluidisierung), ggf. Rückführung des abgesetzten Anaerobschlammes und ausgespülten Inert-Materials. Hohe hydraulische Umwälzungsrate durch externe Pumpen, um Fluidisierung aufrechtzuerhalten (HEIJNEN, 1985).

Fast alle anderen, oftmals als "Neuentwicklung" propagierten Anaerob-Verfahren mit inerten Aufwuchsflächen, lassen sich auf diese Grund-Reaktortypen zurückführen und sind bei genauerer Betrachtung entweder Kombinationen oder leichte Modifikationen bekannter Systeme, die letztlich den bekannten und immer zu durchlaufenden anaeroben Stoffwechselprozeß von Hydrolyse, Versäuerung, Acetatbildung und Methanisierung nicht umgehen oder vereinfachen können.

Bei Inbetriebnahme eines neuen Festbettreaktors wird rauhes oder poröses Material schneller bewachsen als ein glattes. Zum anderen ist die Bewuchsgeschwindigkeit auch von der Abwasserzusammensetzung ab-

hängig. Bei Überwiegend Kohlehydraten als Substrat erfolgt eine schnellere Biofilmbildung durch Bakterien, die eine Schleimhülle erzeugen und damit eine gute Anhaftung gewährleisten; darauf können dann auch andere Mikroorganismen anwachsen (SAAKE, 1986). Die Zugabe von Flockungshilfsmitteln kann die Bildung eines Bewuchses erheblich beschleunigen.

In Analogie zu Untersuchungen mit aeroben Bewuchs dürfte eine nur ca. 1 mm starke Filmschicht aktiv an den Umsetzungen beteiligt sein (HENZE - HARREMOES, 1983). Deshalb sind porige Materialien nur bei niedrigerer Bewuchsdicke sinnvoll. Bei höheren Raumbelastungen können wegen der zumeist größeren Filmdicken von mehr als 1 mm weder filigran-geformte noch poröse Festbettmaterialien einen Vorteil gegenüber normal-glatten Materialien bringen. Glatte Materialien haben sogar den Vorteil, daß sie bei Verstopfungsgefahr leichter freigespült werden können. Bei eigenen Versuchen mit Bionet mußten die bewachsenen Blöcke zum Wiegen äußerst vorsichtig aus dem Abwasser gezogen werden, da das Eigengewicht des nassen Filmes ohne den Auftrieb im Wasser bereits genügte, um bei leichten Erschütterungen ein Abfallen des Biofilms zu verursachen.

Wichtig für die Konstruktion des Reaktors ist auch die statische Belastung durch das Festbett. Der maximale Lastfall ist dann zu erwarten, wenn nach einer langen Betriebszeit der Reaktor geleert wird. In diesem Falle sind die Netto-Gewichte des verwendeten Festbettmaterials zuzüglich der Lasten aus dem Bewuchs mit anaerob belebtem Schlamm in den Untergrund bzw. auf die Sohle des Behälters abzuleiten.

Um diese Belastungen abgrenzen zu können, wurden Stichprobenmessungen am Festbett-Material in halbtechnischen Versuchsanlagen nach längeren Betriebszeiten durchgeführt.

Nach 2 Jahren Betriebszeit betrug das Blockgewicht des Festbett-Materials (BIO-NET 150 m²/m³) aus der Versuchsanlage in der kartoffel-verarbeitenden Industrie:

Blockgewicht netto	= 45 kg/m ³
anhaftender Anaerobschlamm	= 155 kg/m ³
Brutto-Gewicht	= 200 kg/m ³ .

Es wurde ein sehr gleichmäßiger "Bewuchs" von rd. 0,8 - 1,5 mm festgestellt.

Vergleichbare Messungen mit dem Festbett-Material (BIO-NET 150 m²/m³) aus der Versuchsanlage in der Weizenstärkeindustrie ergaben:

Bockgewicht netto.	= 45 kg/m ³
anhaftender Anaerobschlamm	= 435 kg/m ³
Brutto-Gewicht	= 480 kg/m ³ .

Dieses Gewicht resultierte aus einem rd. 3 mm starken "Bewuchs" mit anaerob belebtem Schlamm.

Für eine statische Berechnung sollte bei Lastfall "Entleeren" deshalb mindestens mit rd. 500 kg Biomasse/m³ zuzüglich des Materialgewichtes gerechnet werden.

Eine Übersicht über Literaturangaben von ausgeführten Festbettreaktoren gibt Tabelle 1.

5. Betriebskläranlage der ersten deutschen kontinuierlichen Melassebrennerei

Die Melassebrennerei KWSt hatte in den Jahren 1986/87 ihren Betrieb von der üblichen diskontinuierlichen Fermentation auf kontinuierlichen Betriebsweise umgestellt. Hierbei wird die Schlempe mit den Melasseresten ebenfalls kontinuierlich eingedampft, so daß in erster Linie nur die Brüdenkondensate als Abwasser anfallen sollen. Da in der Bundesrepublik Deutschland bislang noch keine Brennerei dieser Betriebsweise existierte, konnten auch keine Vorversuche zur anaeroben Behandlung dieses Abwassers vorgenommen werden. Es lagen nur errechnete Angaben sowie einige Analyseergebnisse von einer ähnlichen holländischen Brennerei über die zu erwartende Zusammensetzung des Abwassers vor, die allerdings, wie sich später herausstellte, nur partiell zutrafen. Wegen der guten Erfahrungen mit Festbettreaktoren, die in halbtechnischen Versuchsanlagen gemacht wurden (SEYFRIED/SAAKE 1985, 1986), wurde zur Vorbehandlung des Abwassers vor Einleitung in die städtische Kanalisation eine Anaerob-aerob-Anlage mit folgenden Abmessungen erstellt (s. Bild 4):

Kläranlage:

Misch- und Ausgleichsbehälter	($V = 100 \text{ m}^3$, $t_R = 1,4 \text{ d}$) mit Natronlagedosierstation
Versäuerungsreaktor	($V = 140 \text{ m}^3$, $t_R = 2 \text{ d}$)
Festbett-Methanreaktor	($V = 140 \text{ m}^3$, davon $2/3$ Festbett., $t_R = 2 \text{ d}$)
Zwischenklärung	($A_{\text{netto}} = 4,5 \text{ m}^2$, $q_A = 0,65 \text{ m/h}$)
Belebungsbeckenkaskade	($V_{\text{ges.}} = 60 \text{ m}^3$, $t_R = 0,86 \text{ d}$)
Nachklärung	($A_{\text{netto}} = 4,50 \text{ m}^2$, $q_A = 0,65 \text{ m/h}$)
Festbettmaterial der Fa. NSW,	BIO-NET 150, spez. $A = 150 \text{ m}^2/\text{m}^3$

Abwassersituation (Kampagne von Oktober bis Dezember 1987):

Abwasser = Brüdenkondensat der eingedampften Schlempe

Abwasseranfall	:	60 - 80	m ³ /d
pH-Wert	:	3,2	
CSB	:	10.000 - 30.000 mg/l, i.M. 20.000 mg/l	
BSB ₅	:	4.000 - 9.700 mg/l, i.M. 6.000 mg/l	
TS-Gehalt	:	0	mg/l

Betriebsdaten (Oktober bis Dezember 1987):

Methanreaktor	:	$B_{R,CSB} = 7,5 - 13 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$
		$C_{e,CSB} = 2.200 - 7.000 \text{ mg/l}$
		$\eta_{CSB} = 70 - 86 \%$
		$Q_{Gas} = 450 \text{ m}^3/\text{d}$
Belebung	:	$TS_R = 3-5 \text{ g/l}; ISV_v = 130 \text{ ml/g}$
		$B_{TS} = 0,3-1,4 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS} \cdot \text{d});$ i.M. $1,0 \text{ kg BSB}_5/(\text{kg TS} \cdot \text{d})$
		$C_{e,CSB} = 1.700-3.400 \text{ mg/l}, \eta_{CSB} = 30-65 \%$
		$C_{e,BSB}_5 = 400- 900 \text{ mg/l}, \eta_{BSB}_5 = 50-90 \%$

Die starken Belastungsschwankungen, die in Bild 5 aufgetragen sind, resultieren aus einem häufigen Schlempeübertritt mit den biologisch kaum abbaubaren Melasseresten in den Abwasserstrom. Obwohl der Methanreaktor um mehr als 100 % überlastet wurde, war der Wirkungsgrad noch relativ zufriedenstellend. Die Auswertung der Analyseergebnisse hat ergeben, daß auf eine Zwischenklärung nach dem Festbett-Methanreaktor nicht verzichtet werden kann.

TS-Gehalt im Zufluß Zwischenklärung 2,0 - 2,7 g/l

TS-Gehalt im Abfluß Zwischenklärung 0,1 - 0,16 g/l

Wirkungsgrad Anaerob-Schlammrückhalt Zwischenklärung ~ 95 %.

6. Betriebskläranlage einer Weizenstärkefabrik

Die guten Versuchsergebnisse mit Festbettreaktoren (BIO-NET 150) zur Methanisierung eines Weizenstärkeabwassers, über die bereits verschiedentlich berichtet wurde (SEYFRIED/SAAKE, 1985, 1986; SAAKE 1986), führten zum Bau einer Großanlage, die seit rd. 1 Jahr in Betrieb ist. Die Abmessungen der Anlage können dem Bild 6 entnommen werden. In Tabelle 2 sind die Betriebsergebnisse denen der Versuche bzw. denen des auf den Versuchen fußenden Entwurfs gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß die Betriebsergebnisse etwas besser als die Versuchsergebnisse sind, und daß also keine "scaling-up"-Probleme aufgetreten sind.

7. Betriebsergebnisse einer Kartoffelstärkefabrik

Für eine neu-gegründete Kartoffelstärkefabrik wurde gleichzeitig mit deren Bau eine Anaerob-Anlage mit Festbettreaktoren System KWU/KFA-Jülich erstellt. Die Abmessungen der einzelnen Reaktoren können Bild 7 entnommen werden. Es wurden folgende Betriebsdaten der Bemessung zugrunde gelegt (ohne Waschwasser):

Abwasserstrom	86 m ³ /h	2060 m ³ /d
CSB \varnothing	17.000 mg/l	34.640 kg/d
BSB ₅ \varnothing	11.500 mg/l	23.080 kg/d

Die Festbettreaktoren (4 x 350 m³) sind mit Lavaschlacke ca. 20/40 mm gefüllt. Die aufgrund von relativ kurzen Pilotversuchen erwarteten Ablaufwerte sollten betragen:

CSB \varnothing	3.550 mg/l	6.900 kg/d
(Garantie)	4.600 mg/l	9.480 kg/d
BSB \varnothing	1.200 mg/l	2.470 kg/d

Die Anlage ist seit Herbst 1987 in Betrieb. Da auch die Stärkefabrik sich noch in einer Einarbeitungsphase befindet, können nur vorläufige Ergebnisse genannt werden. Die Zulaufwerte zur Anaerob-Anlage liegen im erwarteten Bereich, schwanken jedoch stark. Die Festbettreaktoren

reagieren z.Zt. äußerst empfindlich auf die Schwankungen, was bei den hohen Raumbelastungen von 20 - 30 kg CSB/m³·d einem Praktiker nicht verwundert. Der mittlere Wirkungsgrad liegt bei 50 % z.Zt. noch erheblich niedriger als der erwartete Wirkungsgrad von 70 - 80 %. Die Ablauffrachten der Anaerobanlage sind in Bild 8 dargestellt. Die kontinuierlich - rund um die Uhr - arbeitende Stärkefabrik wird schon etwa alle 10 Tage für kurze Zeit zu Reinigungs- und Reparaturzwecken abgestellt. In dieser Zeit haben die offensichtlich Überlasteten Festbettreaktoren Gelegenheit, sich zu erholen, was dann zu niedrigen Ablauffrachten führt. Diese Ergebnisse zeigen wieder einmal, daß die Regeln der Abwassertechnik auch für - mit noch so viel Vorschußlorbeeren bedachte - "neue" Verfahrenstechniken gelten.

8. Zusammenfassung

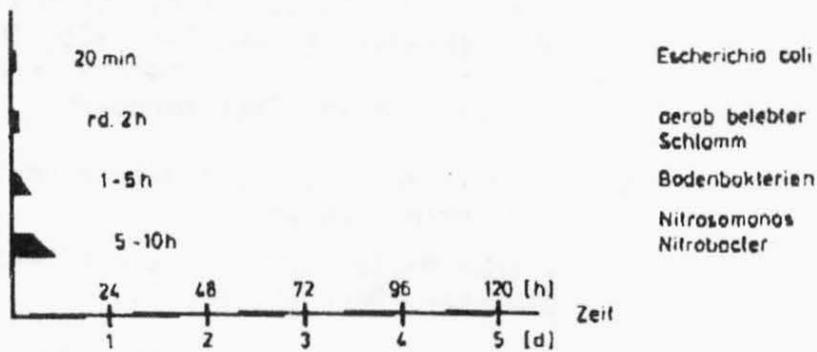
Nach kurzgefaßten Erläuterungen zu den mikrobiologischen Grundlagen und Rahmenbedingungen des anaeroben Stoffwechsels wird auf die Bedeutung der "organischen Schlammbelastung $B_{oTS, CSB}$ " als zusätzliche Bemessungs- und Auslegungsgröße für die anaerobe Prozeßtechnik eingegangen. Daraus ist zu folgern, daß dem Biomassenrückhalt im Reaktor größte Aufmerksamkeit zu schenken ist, was durch den Einsatz von festen Aufwuchsflächen gewährleistet werden kann. Die verschiedenen Festbettmaterialien und -Reaktoren werden beschrieben und die Grundbedingungen für eine Beurteilung entwickelt. Anhand von Betriebsergebnissen von drei Großanlagen wurden die Vorteile und auch die Leistungsgrenzen von Festbettreaktoren aufgezeigt. Daraus läßt sich erkennen, daß die allgemeinen Regeln der Anaerobtechnik auch für sogen. "neue" Verfahrenstechniken gelten; zaubern kann keiner.

Literaturverzeichnis

- AIVASIDIS, A.,
WANDREY, C. 1985: Biomasseatrennung in der anaeroben
Abwasserreinigung
gwf-wasser/abwasser, 126, H. 2, S. 56-65
- BEDOJNI, S.,
BREGOLI, M.,
VIGLIA, A. 1983: Full-Scale (3.000 m³) Anaerobic Filter
Digester treating Sugar-Beets Factory
Anionic Effluents
Two years operative Data on Start-Up,
Running and Re-Starting Conditions
Proceedings AWT-Symposium, November 1983,
Nordwijkerhout, Netherlands, S. 313-314
- COLLERAN, E.,
BARRY, M.,
WILKIE, A. 1982: The Application of the Anaerobic Filter
Design to Biogas Produktion from Solids
and Liquid Agricultural Wastes
Energy from Biomass and Wastes, S. 443-481
- DEMUYNCK, M.,
NYNS, E.J.,
PALZ, W. 1984: Biogas Plants in Europe, A Practical Hand-
book (included Compendium)
Solar energy R. & D. in the European
Community, Series E, Energy from Biogas,
Vol. 6, 1984, ISBN 90-277-1780-X
- GENUNG, R.K.,
HANCHER, C.W.,
RIVERA, A.L.,
HARRIS, M.T. 1982: Energy Consumption and Methane Production
in Municipal Wastewater Treatment using
Fixed-Film Anaerobic Bioreactors
Biotechnology and Bioengineering Symp., No.
12, S. 365-380
- HEINJEN, J.J. et al. 1985: Anwendung der anaeroben Wirbelschichttech-
nik in der biologischen Abwasserreinigung
gwf-wasser/abwasser, 126, H. 2, S. 81-87
- HENZE, M.,
HARREMOES, P. 1983: Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed-
Film Reactors - a Literature Review
Wat. Sci. Techn., Vol. 15, 8/9, S. 1-101
- KROISS, H. 1986: Anaerobe Abwasserreinigung
Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-
Gewässer, Band 62
- KWU 1987: Das Betriebsverhalten halbtechnischer Anla-
gen zur anaeroben Reinigung von Kartoffel-
stärkeabwasser
Informationsschrift der Fa. KWU (jetzt
Siemens)

- MJSEY, F.E. 1981: Anaerobic Biological Treatment of Food Industry Waste Waters
Wat. Pollut. Control, S. 273-289
- MUDRACK, K. 1982: Grundlagen mikrobiologischer Energieumwandlung
Korrespondenz Abwasser 29, H. 6, S. 382-384
- MUDRACK, K. 1986: Biologische Grundlagen der aeroben und anaeroben Behandlung von Industrieabwasser
Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-Gewässer, Band 65, A 1-13
- MUDRACK, K., KUNST, S. 1985: Biologie der Abwasserreinigung
Gustav-Fischer-Verlag, Stuttgart, New York, ISBN 3-437-30453-4
- PARKIN, G.G., SPEECE, R.E. 1983: Attached Versus Suspended Growth Anaerobic Reactors: Response to Toxic Substances
Wat. Sci. Techn., Vol. 15, 819, S. 261-289
- ROVEL, J.M. 1985: Methanisation of Dairy Effluent with a Fixed Culture Process; The BIOFAR
Vortrag Nr. 6, 3. Hannoversche Industrieabwasser-Tagung, Oktober 1985, Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover
- SAAKE, M. 1985: Vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Verfahrenstechniken zur anaeroben Vorbehandlung eines Brauereiabwassers
Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, H. 60, S. 178-195
- SAAKE, M. 1986: Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungsverfahren und in Festbett-Reaktoren
Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 68
- SAHM, H. 1981: Biologie der Methan-Bildung
Chem.-Ing.-Techn. 53, Nr. 11, S. 854-863
- SEYFRIED, C.F., SAAKE, M. 1983: Entwicklung in der Prozeßtechnik zur anaeroben Abwasser- und Schlammbehandlung
GWA, Heft 59, S. 735-771

Aerobe Mikroorganismen



Fakultativ und obligat anaerobe Mikroorganismen

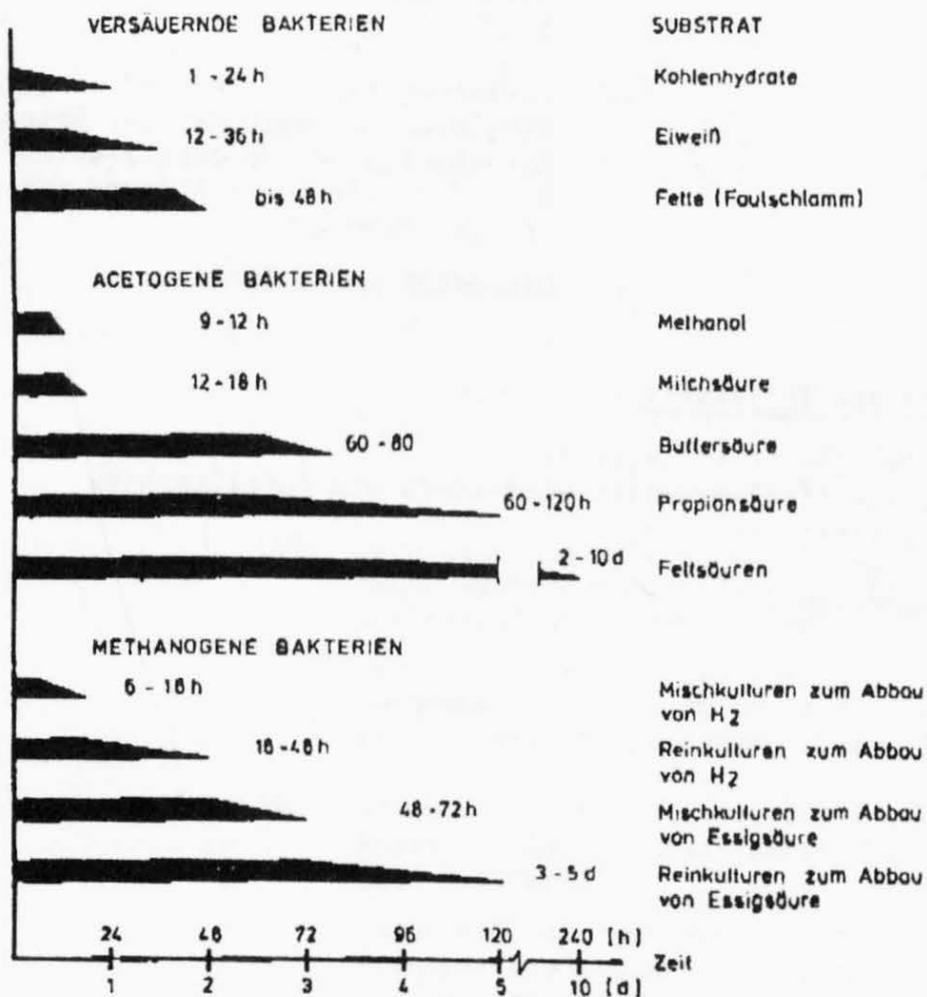


BILD 1 : GEGENÜBERSTELLUNG DER GENERATIONSZEITEN AEROBER UND ANAEROBER MIKROORGANISMEN (ANHALTSWERTE)

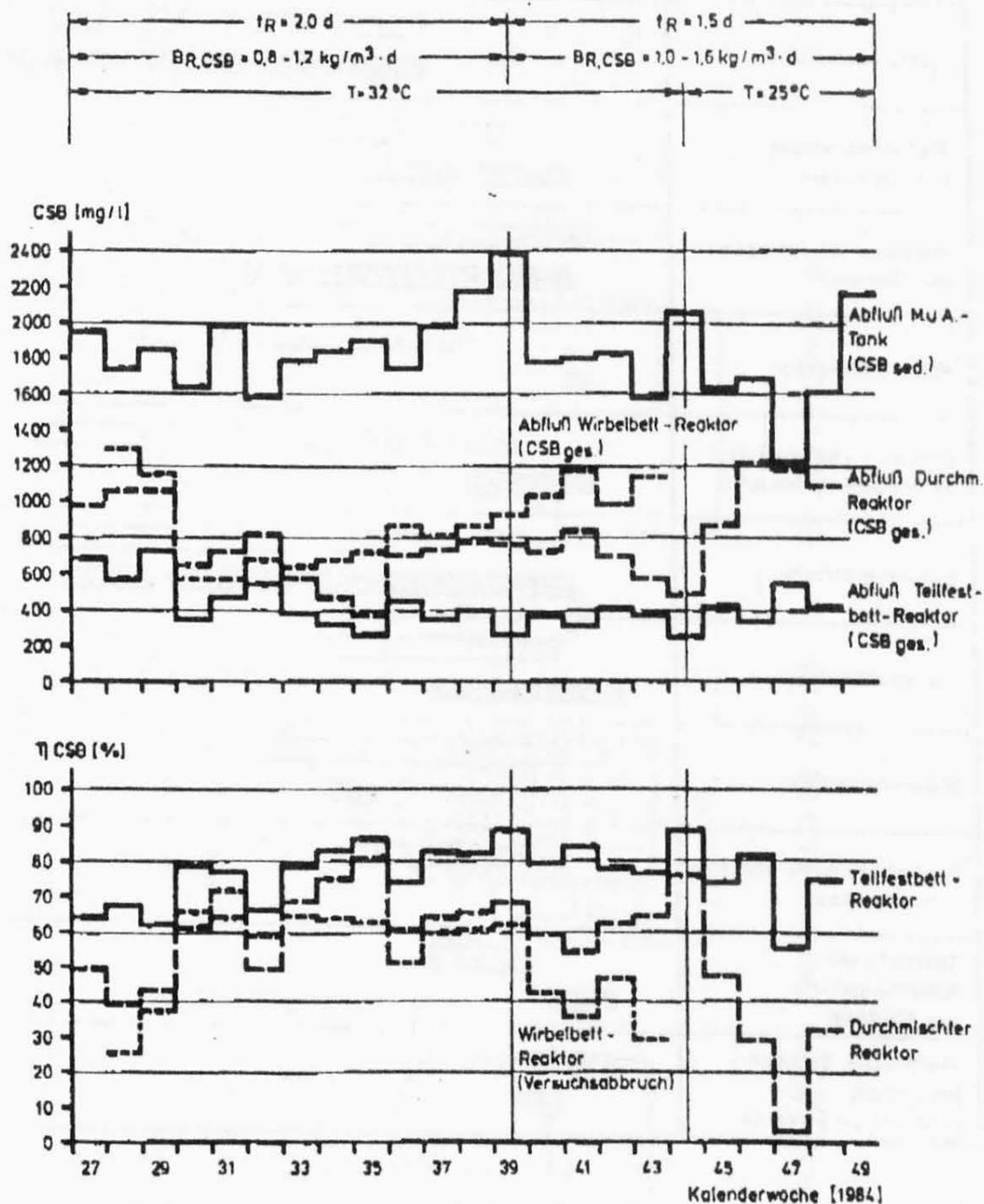


BILD 2 : EINFLUß EINER TEMPERATURABSENKUNG VON $\Delta T = 7^\circ\text{C}$ AUF DIE LEISTUNGSFÄHIGKEIT ANAEROBER REAKTOREN

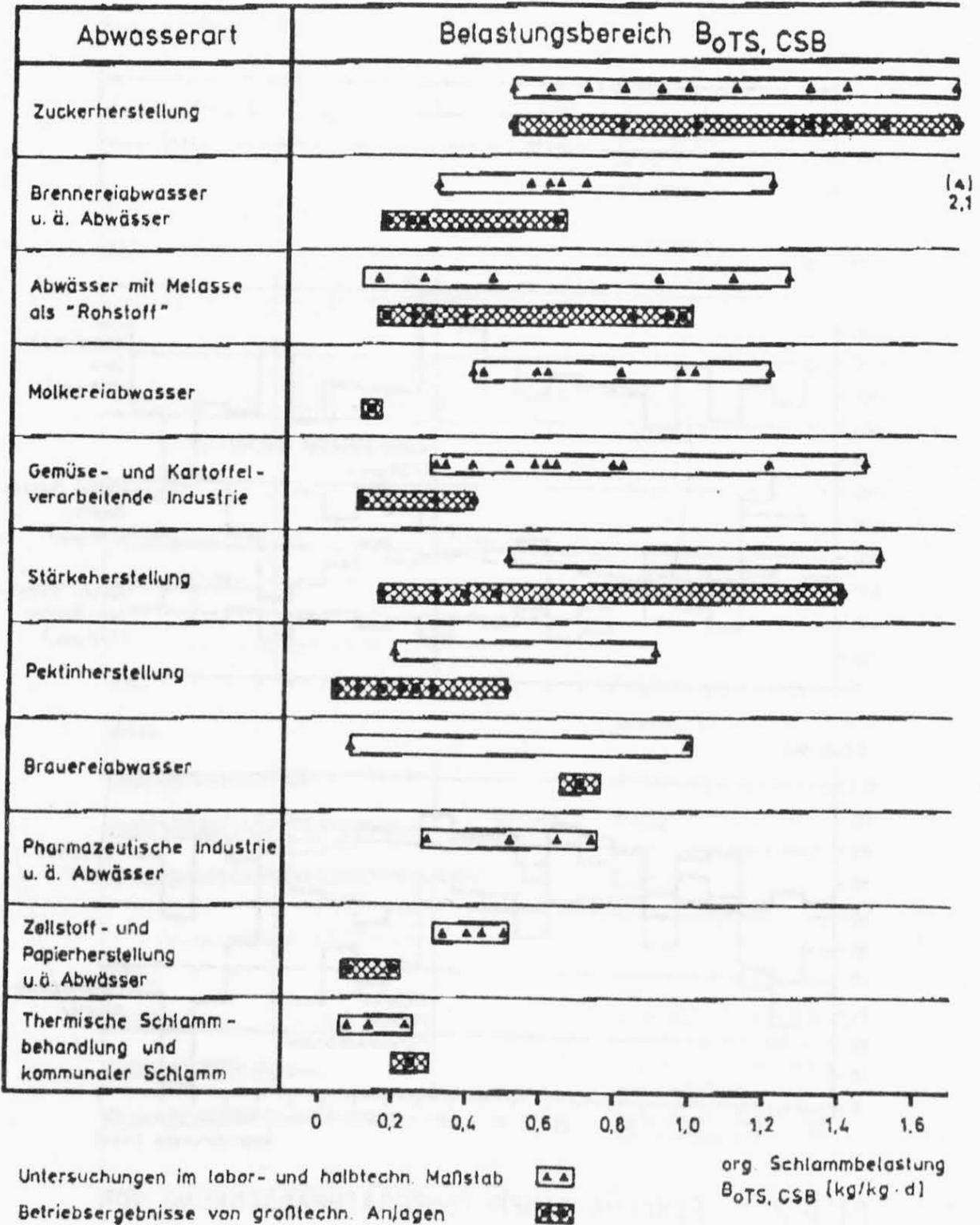


BILD 3 : GEGENÜBERSTELLUNG VON LITERATURANGABEN ZUR ORGANISCHEN SCHLAMMBELASTUNG IN HALB- UND GROBTECHNISCHEN ANAEROB-ANLAGEN, UNTERTEILT NACH DER ABWASSERART

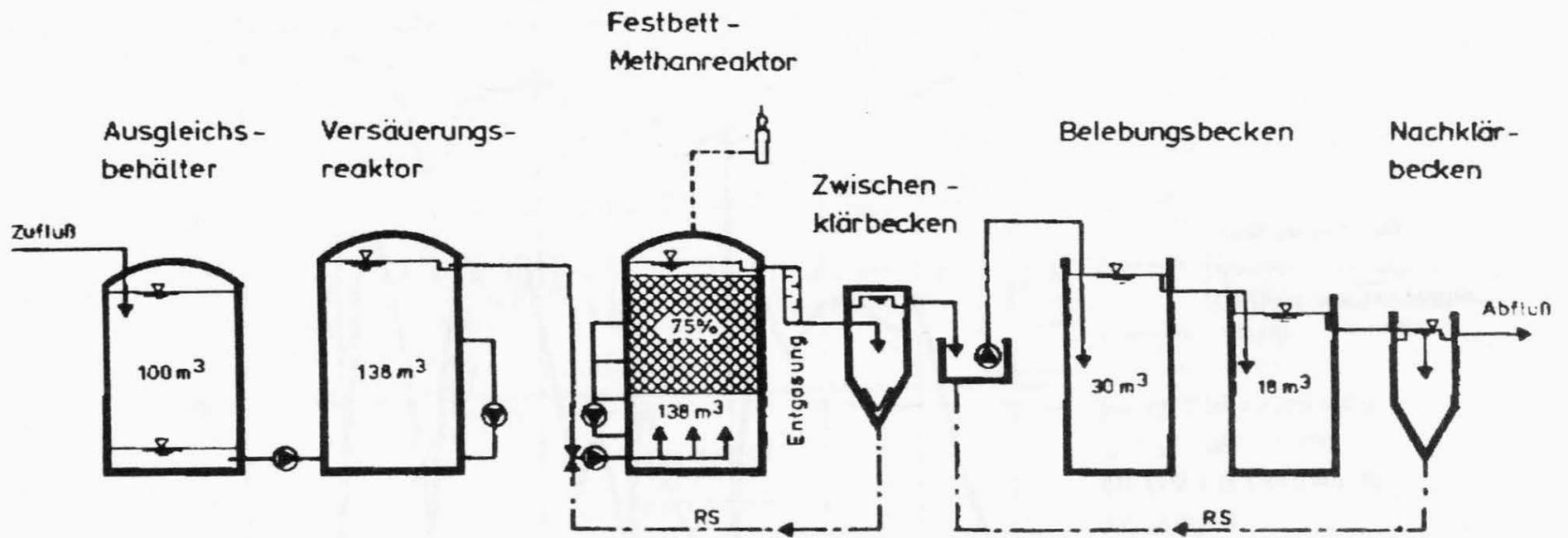


BILD 4 : BETRIEBSSCHEMA DER ANAEROB-AEROB-ANLAGE DER MELASSEBRENNEREI KWST

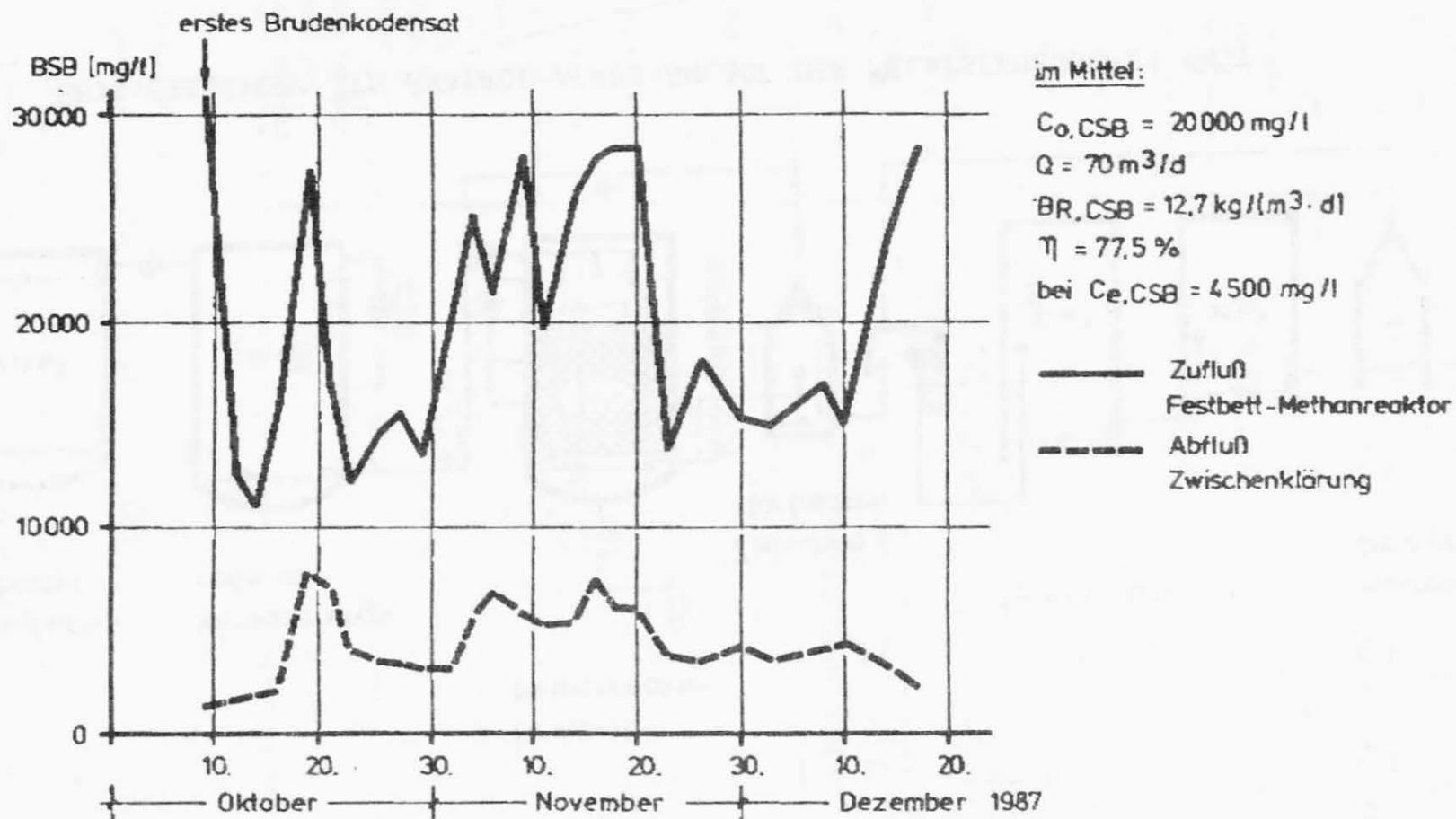


BILD 5 : BETRIEBSERGEBNISSE DES FESTBETTMETHANREAKTORS
DER MELASSEBRENNEREI KWST

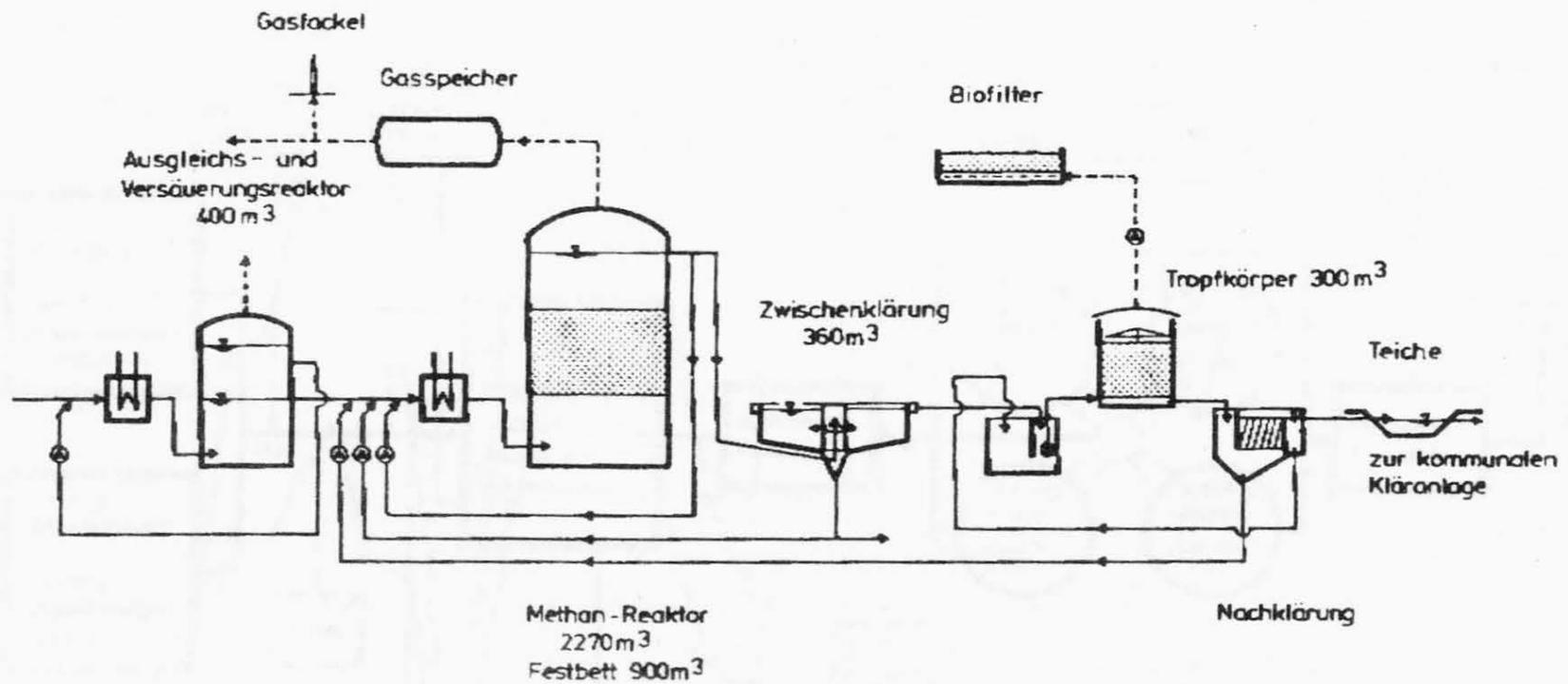


BILD 6 : BETRIEBSSCHEMA DER ANAEROB-AEROB-ANLAGE EINER WEIZENSTÄRKEFABRIK

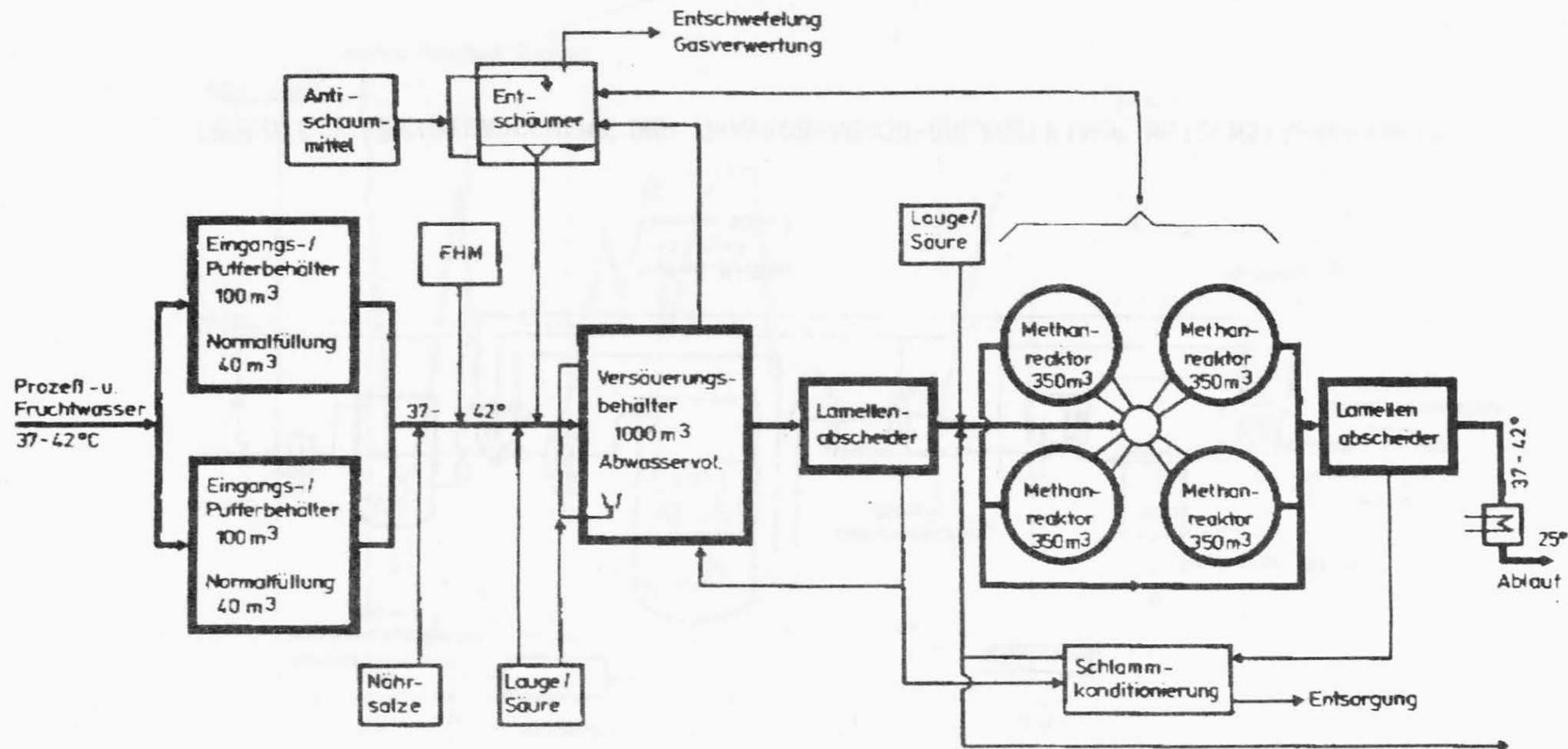


BILD 7 : BETRIEBSSCHEMA DER ANAEROB-ANLAGE EINER KARTOFFELSTÄRKEFABRIK (KWU)

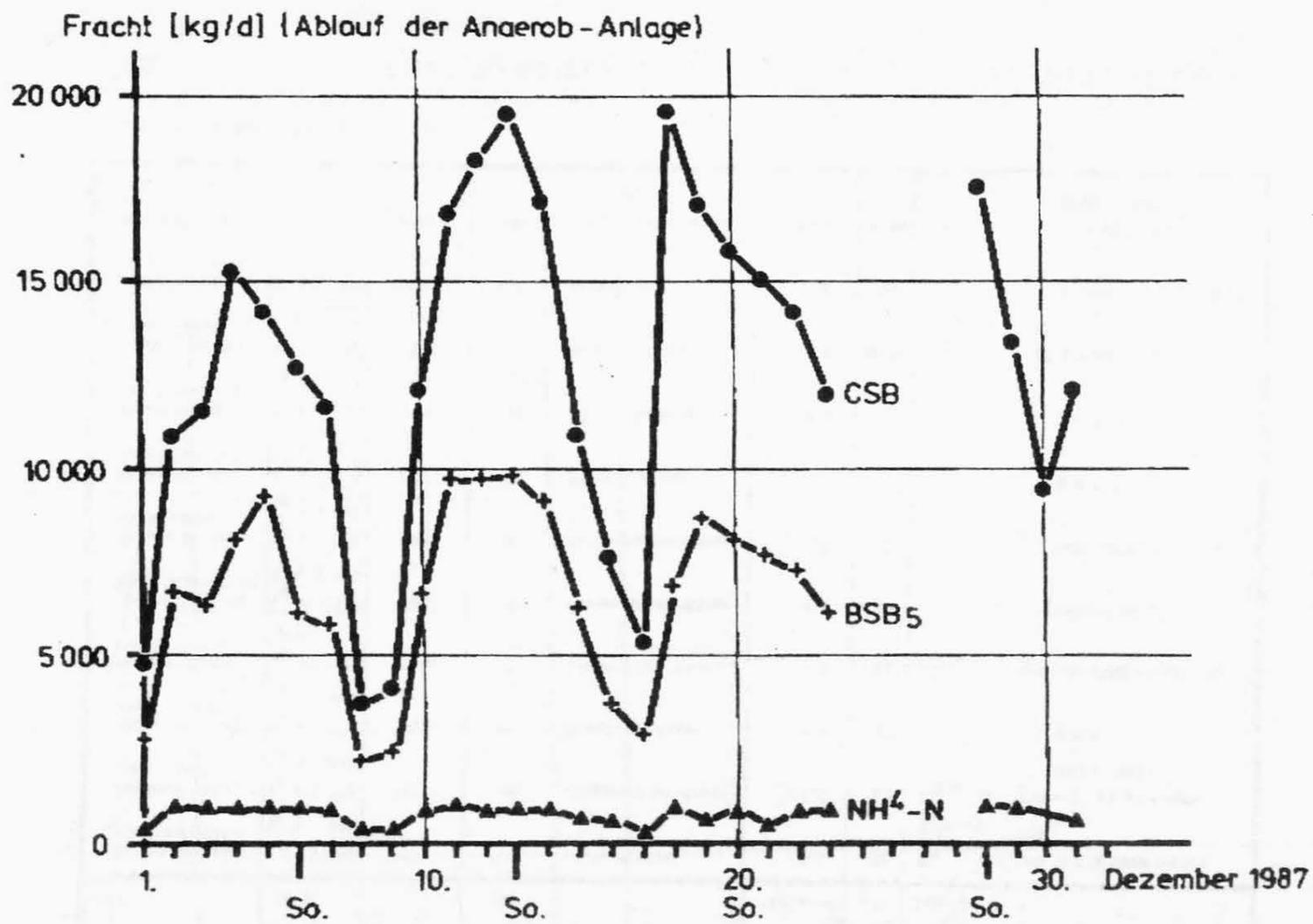


BILD 8 : BETRIEBSERGEBNISSE (ABLAUFFRACHT) DER ANAEROB-ANLAGE EINER KARTOFFELSTÄRKEFABRIK (KMU)

Abwasserart	Reaktorgröße (m³)	Inbetriebnahme	Porosität ε (%)	Füllmaterial	B _{R,CSB} (kg/m³·d)	η _{CSB} (%)	TS _{R,e} oTS _{R,e} (mg/l)	Literatur
Weizenstärkeherstellung (USA)	V _G = 1.390 V _N = 454	1971	~33	Stein-Füllung	9,5	64	TS _{R,e} = 1.400 oTS _{R,e} = 1.270	TAYLOR/BURM (1972)
Bohnenverarbeitung (USA)	V _G = 1.150 V _N = 1.093	1977	~95	Polypropylen-Ringe	15,6	65	TS _{R,e} ≤ 330	WITT et al. (1979) OKKES (1983)
Molkerei-Abwasser (Irland)	V _G = 9 V _R = 4,9	1978	~55	Granit-Splitter	5,0	82	-	D.N.P.*
Molkerei-Abwasser (Irland)	V _G = 20 V _N = 9	1979	~45	Graphit-Splitter	4,9	82	TS _{R,e} ≤ 1.000	COLLERAN et al. (1982)
Herstellung von org. Säuren (USA)	V _G = 5.700 V _N = 5.415	1981	~95	Polypropylen-Ringe	9,6	90	-	OKKES (1983)
Chemische Industrie (USA)	V _G = 5.700 V _N = 5.415	1981	~95	Polypropylen-Ringe	7,9	80	-	OKKES (1983)
Melasse-Brennerei (Irland)	V _G = 14,0 V _N = 13,3	1982	~95	Plastik-Ringe	-	-	-	D.N.P.*
Brennerei-Abwasser (Frankreich)	V _G = 20 V _N = 19	1982	~95	Flocor-Material	8,0	90	-	D.N.P.*
kommunales Abwasser (USA)	V _G = 102 V _N = 94	1982	~93	Raschig-Ringe	1,0	30-50	TS _{R,e} ≤ 62 oTS _{R,e} ≤ 52	GENUNG et al. (1982)
Zuckerherstellung (Italien)	V _G = 2.500 V _N = 1.500	1982	<60	Kalkstein	15-20	<55	-	BEDDINI et al. (1983)
Molkereiabwasser (Frankreich)	V _G = 381 V _N ≤ 362	1984	>95	Flocor-Material u. Cloisonyl	10-12	70-80	-	FISCHER (1985) ROVEL (1985)

D.N.P.* = DEMUYNCK/NIJNS/PALZ (1984)

TABELLE 1 : LITERATURANGABEN ZU GRÖßTECHNISCHEN FESTBETT-METHAN-REAKTOREN

Anaerob	Dim.	Pilotversuche	B e m e s s u n g			Betrieb Okt. 1987
Q	m ³ /d	-	195	260	325	240
C _o ,CSB	g/l	-	45	45	45	37,5
C _o ,BSB ₅	g/l	-	30	30	30	23,3
B _d ,CSB	kg/d	-	8.775	11.700	14.625	9.000
B _d ,BSB ₅	kg/d	-	5.850	7.800	9.750	5.586
B _R ,CSB	kg/m ³ ·d	5 - 7	3,9	5,2	6,4	4,0
B _R ,BSB ₅	kg/m ³ ·d	-	2,6	3,4	4,3	2,5
η CSB	%	95 - 88	90	85	80	97
η BSB ₅	%	96 - 90	95	90	85	98
C _e ,CSB	mg/l	-	4.500	6.750	9.000	1.000
C _e ,BSB ₅	mg/l	-	1.500	3.000	4.500	480
Aerob						
B _d ,BSB ₅	kg/d	-	293	780	1.463	115
B _R ,BSB ₅	kg/m ³ ·d	2,5 - 4,0	1,0	2,6	4,9	0,4
C _e ,CSB	mg/l	1.500 - 3.000	-	-	-	900
C _e ,BSB ₅	mg/l	800 - 1.500	-	-	-	235
η _{ges} ,CSB	%	-	-	-	-	98
η _{ges} ,BSB ₅	%	-	-	-	-	99

TAB. 2 : GEGENÜBERSTELLUNG VON PILOTVERSUCHEN, BE-
MESSUNGSDATEN UND BETRIEBSERGEBNISSEN BEI
EINER WEIZENSTÄRKEFABRIK

W I E N E R M I T T E I L U N G E N
W A S S E R - A B W A S S E R - G E W Ä S S E R

Eine von den Wasserbauinstituten an der Technischen Universität Wien,
dem Institut für Wasserwirtschaft der Universität für Bodenkultur u.
dem Österreichischen Wasserwirtschaftsverband
herausgegebene Schriftenreihe

Band Nr.		Preis ÖS
1	Kresser, W.: Das Wasser (1968)	vergriffen
2	Breiner, H.: Die Gesetzmäßigkeiten der stationären Flüssigkeits- strömung durch gleichförmig rotierende zylindrische Rohre (1968)	200,--
3	von der Emde, W.: Abwasserreinigung - Grundkurs (1969)	vergriffen
4	4. Seminar ÖWWV, Raach 1969 Abwasserreinigungsanlagen Entwurf-Bau-Betrieb (1969)	vergriffen
5	5. Seminar ÖWWV, Raach 1970 Zukunftsprobleme der Trinkwasserversorgung (1970)	vergriffen
6	6. Seminar ÖWWV, Raach 1971 Industrieabwässer (1971)	vergriffen
7	7. Seminar ÖWWV, Raach 1972 Wasser- und Abfallwirtschaft (1972)	vergriffen
8	Schmidt, F.: Das vollkommene Peilrohr (Zur Methodik der Grundwasserbeobachtung) (1972)	250,--
9	Doleisch, M.: Über die Auswertung von Abflußmessungen auf elektronische Rechenanlagen Pruzsinsky, W.: Über die Anwendung von radioaktiven Tracern in der Hydrologie (1972)	250,--
10	1. Hydrologie-Fortbildungskurs Hochschule für Bodenkultur (1972)	vergriffen
11	Gutknecht D.: Vergleichende Untersuchungen zur Berechnung von HW-Abflüssen aus kleinen Einzugsgebieten (1972)	vergriffen
12	8. Seminar ÖWWV, Raach 1973 Uferfiltrat und Grundwasseranreicherung (1973)	270,--
13	von der Emde W., Fleckseder H., Huber L., Viehl K.: Zellstoffabwässer - Anfall und Reinigung (1973)	vergriffen

Band Nr.		Preis ÖS
14	2. Hydrologie-Fortbildungskurs 1973 Hochschule für Bodenkultur (1973)	vergriffen
15	9. Seminar ÖWWV, Raach 1974 Neue Entwicklungen in der Abwassertechnik (1973)	vergriffen
16	von der Emde, W.: Praktikum der Kläranlagentechnik (1974)	vergriffen
17	Behr, O.: Stabilitätsuntersuchung von Abflußprofilen mittels hydraulischer Methoden u. Trendanalyse (1974)	250,--
18	3. Hydrologie-Fortbildungskurs 1975 Universität für Bodenkultur (1975)	180,--
19	1. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1976 Institut für Wasserwirtschaft, Universität für Bodenkultur (1976)	180,--
20	11. Seminar ÖWWV, Raach 1976 Abfall- und Schlammbehandlung aus wasser- wirtschaftlicher Sicht (1976)	vergriffen
21	2. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1977 Institut für Hydraulik, Technische Univ. Wien (1977)	300,--
22	12. Seminar ÖWWV, Raach 1977 Abwasserreinigung in kleineren Verhältnissen (1977)	350,--
23	Baron W., Heindl.W., Behr O., Reitinger J.: Methoden zur rechnerischen Behandlung von Grundwasserleitern (1977)	200,--
24	Begert, A.: Ein Beitrag zur Reinigung des Abwassers eines Chemie- faserwerkes eines chemischen Betriebes und einer Kokerei (1978)	vergriffen
25	Kroiss, H.: Ein Beitrag zur Reinigung von Zuckerfabriksabwasser	vergriffen
26	Gutknecht, D.: Methoden der hydrologischen Kurzfristvorhersage	300,--
27	13. Seminar ÖWWV, Raach 1978 Wasserversorgung-Gewässerschutz	350,--
28	14. Seminar ÖWWV, Raach 1979 Industrieabwasserbehandlung-Neue Entwicklungen	400,--
29	Frischherz, H.: Probleme der Uferfiltration und Grundwasseranreicherung mit besonderer Berücksichtigung des Wiener Raumes	vergriffen
30	Beiträge zur Hydraulik, Gewässerkunde und Wasser- wirtschaft: o.Univ.-Prof. DDr. Werner Kresser zum 60. Geburtstag	350,--
31	Schügerl, W.: Grundwasserzuströmungsverhältnisse zu Horizontalfilterrohrbrunnen	200,--

Band Nr.		Preis öS
32	3. Hydrologisches Seminar des ÖWWV 1980 Institut für Wasserwirtschaft, Universität für Bodenkultur	350,--
33	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (1) (1980)	vergriffen
34	15. Seminar ÖWWV, Raach 1980 Behandlung und Beseitigung kommunaler und industrieller Schlämme	350,--
35	Usrael, G.: Faktoren, die die Inaktivierung von Viren beim Belebungsverfahren beeinflussen (1980)	250,--
36	Flögl, W.: Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren (1980)	350,--
37	Ruider, E.: Ein Beitrag zur Reinigung und Geruchsfreimachung von Abwasser aus TK-Verwertungsanstalten	350,--
38	Schiller, G.: Wasserwirtschaftliche Probleme der Elektrizitätserzeugung (1981)	Restbestände
39	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (2)	400,--
40	16. Seminar ÖWWV, Raach 1981 Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung als zusammengehörige Techniken	350,--
41	Kurs 1: Filterbrunnen zur Erschließung von Grundwasser	400,--
42	Kirnbauer, R.: Zur Ermittlung von Bemessungshochwässern im Wasserbau	300,--
43	Institut für Wasserwirtschaft: Wissenschaftliche Arbeiten	350,--
44	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (3)	350,--
45	Kurs 2: Verbundwirtschaft in der Wasserversorgung	400,--
46	Stalzer, W.: Gewässerschutzplanung, deren Umsetzung und Ziel- kontrolle im Einzugsgebiet des Neusiedler Sees	350,--
47	17. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1982 Wechselwirkung zwischen Planung und Betrieb von Abwasserreinigungsanlagen. Erfahrungen und Probleme	400,--
48	Kleinwasserkraftwerke, Notwendigkeit u. Bedeutung Flußstudien: Schwarza, Kleine Ybbs, Saalach	440,--
49	Beiträge zu Wasserversorgung, Abwasserreinigung, Gewässerschutz und Abfallwirtschaft o.Univ.-Prof. Dr.-Ing. W.v.d.Emde zum 60. Geburtstag	440,--
50	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (4)	vergriffen

Band Nr.		Preis ÖS
51	18. Seminar ÖWWV Ottenstein, 1983 Sicherung der Wasserversorgung in der Zukunft	vergriffen
52	ÖWWV-Kurs 3, 1983 Thermische Beeinflussung des Grundwassers	350,--
53	Fortbildungskurs des ÖWWV 1984 "Planung und Betrieb von Regenentlastungen"	vergriffen
54	19. Seminar ÖWWV, Gmunden 1984 Sonderabfall und Gewässerschutz	vergriffen
55	Naturnahes Regulierungskonzept "Pram"	360,--
56	Fortbildungskurs des ÖWWV 1985 "Blähschlammprobleme beim Belebungsverfahren"	Restbestände 300,--
57	ÖWWV-Kurs 4, 1985 Chemie in der Wassergütewirtschaft	Restbestände 400,--
58	20. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1985 Klärschlamm - Verwertung und Ablagerung	Restbestände 400,--
59	Pelikan, B.: Wasserkraftnutzung an der Thaya	320,--
60	Seminar "Wasser - Umwelt - Raumordnung"	220,--
61	Fleckseder, H.: Gewässerschutz im Wandel der Zeit - Ziele und Maßnahmen zu ihrer Verwirklichung	300,--
62	Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung	300,--
63	Begert, A.: Kleine Belebungsanlagen mit einem Anschlußwert bis 500 Einwohnergleichwerte	300,--
64	Fortbildungskurs der ÖWWV 1986 "Belüftungssysteme beim Belebungsverfahren"	300,--
65	21. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1986 Planung und Betrieb von Behandlungsanlagen für Industrieabwasser	400,--
66	Ausspracheseminar Grundwasserschutz in Österreich (1986)	400,--
67	Kulturtechnik und Wasserwirtschaft - heute (5)	175,--
68	Schmid, B.H. Zur mathematischen Modellierung der Abflußentstehung an Hängen	300,--
69	Fortbildungskurs des ÖWWV 1987 "Nitrifikation - Denitrifikation"	300,--
70	Institut für Wasserwirtschaft: "Flußbau und Fischerei"	220,--
71	22. Seminar ÖWWV, Ottenstein 1987 Wasserversorgung und Abwasserreinigung in kleinen Verhältnissen (1987)	400,--

Band Nr.		Preis ÖS
72	Wasserwirtschaft und Lebensschutz	400,--
73	Fortbildungskurs des ÖWWV 1988 Anaerobe Abwasserreinigung - Grundlagen und großtechnische Erfahrungen	300,--

Diese Bände sind zu beziehen von:

Institut für Hydraulik, Gewässerkunde und Wasserwirtschaft
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band 2, 8, 9, 17, 21, 23, 26, 30, 31, 41, 42, 52, 66, 68

Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau
Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, A-1040 Wien

Band 12, 28, 34, 36, 37, 47, 49, 61, 62, 63, 64, 65, 69, 73

Institut für Wasserwirtschaft, Universität Bodenkultur,
Gregor Mendel-Straße 33, A-1180 Wien

Band 18, 19, 22, 27, 32, 38, 39, 40, 43, 44, 45, 46, 48,
55, 59, 60, 67, 70, 71, 72