

**WIENER MITTEILUNGEN**  
**WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER**

H. KROISS

**ANAEROBE ABWASSERREINIGUNG**

**BAND 62 - WIEN**

# **WIENER MITTEILUNGEN**

## **WASSER · ABWASSER · GEWÄSSER**

**BAND 62**

**H. KROISS**

### **ANAEROBE ABWASSERREINIGUNG**

**HERAUSGEBER :**

**PROF. DDR.-ING. W.v.d.EMDE**

**INSTITUT FÜR WASSERGÜTE UND  
LANDSCHAFTSWASSERBAU**

**TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN**

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	
1. Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 Anwendung und Stellung der anaeroben Abwasserreinigung im Rahmen des Gewässerschutzes	4
1.3 Einsatz der anaeroben Abwasserreinigung in Österreich	8
2. Mikrobiologie und chemische Analytik	12
2.1 Allgemeines	12
2.2 Mikrobiologie	12
2.3 Chemische Analytik	18
2.4 Bilanzierungsmethoden	21
3. Einzelprobleme der anaeroben Abwasserreinigung	26
3.1 Einführung	26
3.2 Abwasseranfall und -beschaffenheit	26
3.3 Hydrolyse, Versäuerung	31
3.4 Temperatur	34
3.5 pH-Wert, Karbonatfällung, Neutralisation	42
3.6 Toxizitätsprobleme	51
3.6.1 Allgemeines	51
3.6.2 Schwefelverbindungen	54
3.6.3 Organische Säuren	61
3.6.4 Ammonium	65
3.6.5 Schwermetalle	68
3.7 Schlammeigenschaften	69
3.8 Schlammrückhalt, Gas-Wasser-Feststofftrennung	72
3.9 Gasanfall, Gasverwertung	76
3.9.1 Gaszusammensetzung	76
3.9.2 Nutzbarer Gasanfall	78
3.9.3 Gasverwertung	82
3.10 Einfahren von Methanreaktoren	84
3.11 Nährstoffbedarf, Spurenelemente	91
3.12 Mischungsvorgänge im Anaerobreaktor	93
3.13 Aerobe Nachreinigung	95
3.14 Schlammanfall	100
4. Verfahrensvarianten der anaeroben Abwasserreinigung	104
4.1 Einführung	104
4.2 Einstufigkeit - Mehrstufigkeit	104
4.3 Verfahrensvarianten	107
4.4 Bewertungskriterien für Verfahrensvarianten (Reaktorsysteme)	109

	Seite
5. Planung und abwassertechnisches Versuchswesen	112
5.1 Dimensionierungsparameter, Begriffsbestimmungen	112
5.2 Versuchswesen	115
5.3 Kostenrechnung	119
5.3.1 Investitionskosten	120
5.3.2 Betriebskosten	121
5.3.3 Gesamtkosten	122
6. Ausblick	124
Verzeichnis der verwendeten Literatur	127



## Vorwort

Die Frage nach dem Verhältnis von Technik und Wissenschaft hat im Laufe der Geschichte unterschiedliche Antworten erfahren, und es erscheint daher berechtigt, sie auch in Hinblick auf das Fachgebiet des technischen Umweltschutzes zu stellen.

Als eine Aufgabe der Wissenschaft zum Schutze der Umwelt erscheint es, trotz beschränkter Kenntnis der vielfältigen Zusammenhänge überprüfbare Zielvorsstellungen (z.B. des Gewässerschutzes) zu erarbeiten. Gleichzeitig müssen aber auch Methoden entwickelt werden, die das Erreichen der Zielvorstellungen ermöglichen (z.B. Verfahren der Abwasserreinigung). Die Folgen dieses Denkens und Handelns müssen in der Praxis (z.B. in den Gewässern) überprüft, und die Ergebnisse dieser Prüfung in das weitere Denken eingebaut werden.

Zu den wissenschaftlichen Aufgaben im Bereich der Wassergütwirtschaft können aufgeführt werden:

- die naturwissenschaftlichen Erkenntnisse der Chemie, Mikrobiologie, Physik usw., für den Gewässerschutz nutzbar zu machen;
- die naturwissenschaftlichen Methoden der Theorienbildung und des Experiments vorrangig zum Verständnis und nicht zur Beherrschung der Natur einzusetzen;
- wo es geht, die in der Natur angelegten Selbstreinigungsvorgänge zu nützen (biologische Abwasserreinigung), weil in ihnen die Erfahrung von Millionen von Jahren Entwicklungsgeschichte enthalten ist, unser Wissen dagegen jung und lückenhaft ist;
- weitere Methoden zu entwickeln, mit deren Hilfe gesichertes Wissen und verlässliche Erfahrung gewonnen werden können, damit die Aufgaben der Planung, Errichtung und des Betriebes technischer Gewässerschutzanlagen zureichend gelöst werden können;

- Wissen und Erfahrung so zu ordnen und aufzubereiten, daß sie von Fachleuten richtig angewendet werden können;
- alle technischen und organisatorischen Maßnahmen laufend an den Bedürfnissen der betroffenen Menschen und am Nutzen für die betroffene Natur zu prüfen, weil Mensch und Umwelt eine Einheit darstellen.

## 1. Einleitung

### 1.1 Allgemeines

Betrachtet man die Geschichte der anaeroben biologischen Abwasserreinigung, so kann man zwei Aspekte unterscheiden. Einerseits gibt es die Naturgeschichte der Mikroorganismen, andererseits die Geschichte der Nutzung der naturgegebenen Vorgänge in technischen Anlagen.

Jene Mikroorganismen, die im sauerstofffreien Milieu - also unter anaeroben Bedingungen - den Abbau von organischem Material zu anorganischen Produkten (Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Ammonium etc.) und Methan bewerkstelligen, gehören zum Teil zu den ältesten Lebewesen der Evolutionsgeschichte. Nach heutigem Wissen geht ihre Entwicklung auf eine Zeit zurück, da auf der Erde noch eine sauerstofffreie Atmosphäre geherrscht hat. Es mutet wirklich erstaunlich an, daß insbesondere die Methanbakterien trotz ihrer Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, ihrer hohen Spezialisierung auf ganz wenige Substrate und trotz ihrer hohen Ansprüche an die Umweltbedingungen, bis heute überleben konnten. Es war dies offenbar nur möglich, weil sich Lebensgemeinschaften mit fakultativen Bakterien entwickelt haben, welche die Aufbereitung hochmolekularer Nahrung für sie besorgen, und weil die Methanbakterien bei widrigen Umweltbedingungen ihren Stoffwechsel einstellen und so auch lange Zeiträume ohne Substratzufuhr überleben können, ohne wesentlich an Aktivität zu verlieren. Die evolutionsgeschichtlich später entstandenen aeroben, an das Vorhandensein von Sauerstoff gebundenen, Mikroorganismen sind ihnen in vieler Hinsicht überlegen. Die Selbstreinigungsprozesse in den Fließgewässern laufen fast ausschließlich im aeroben Bereich ab, d.h. die Mineralisierung der gelösten und suspendierten Stoffe im Wasser wird in der Natur vorwiegend von den aeroben Mikroorganismen durchgeführt. In den Sedimenten dagegen, also beim Abbau ungelöster organischer Substanz verläuft die

Mineralisierung häufig über die anaeroben Abbauege, weil nur dort anaerobe Bedingungen entstehen. Wenn man die Prozesse der natürlichen Selbstreinigung in technischen Anlagen in intensivierter Form einsetzen will, so erscheint es richtig, die aeroben Verfahren zur Abwasserreinigung, und die anaeroben Verfahren zur Mineralisierung (Stabilisierung) von Feststoffen einzusetzen.

In der Geschichte der Menschheit sind seit dem Entstehen von städtischen Kulturen auch beide Verfahren angewandt worden, die aeroben Verfahren der Abwasserlandbehandlung und Versickerung und das anaerobe Verfahren der Schlammfäulung in den Senkgruben. Erst im 19. Jahrhundert begann die Geschichte der technischen Anlagen zur biologischen Abwasserreinigung. Durch die Entwicklung der städtischen Ballungsräume und die Industrialisierung wurde es aus hygienischen Gründen notwendig, die Abwässer zur Gänze aus den Siedlungsgebieten abzuleiten. Dies führte jedoch zur massiven Verunreinigung der Gewässer, zu Geruchsbelästigungen und Fischsterben und zur Suche nach neuen Abwasserbehandlungsmethoden (EMDE, 1984). Durch die Erfindung des Tropfkörperverfahrens im 19. Jahrhundert und des Belebungsverfahrens zu Beginn unseres Jahrhunderts kann seitdem das Problem der Reinigung der kommunalen und vieler industrieller Abwässer zufriedenstellend gelöst werden. Bei beiden Verfahren fallen große Mengen von organischem Schlamm an. Für die Bewältigung des Schlammproblems wurde ebenfalls erst in unserem Jahrhundert die anaerobe alkalische Schlammfäulung gezielt eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird etwa die Hälfte der organischen Substanz der Schlämme in Methan und Kohlendioxid umgewandelt. Es entsteht also einerseits ein Energieträger, das Faulgas, andererseits ein lagerfähiger, stabilisierter Schlamm. Der überwiegende Teil unserer Erfahrung und unseres Wissens über die anaeroben Vorgänge stammt aus der Geschichte der anaeroben Schlammfäulung. Die Geschichte der anaeroben Reinigung organisch verschmutzter Industrieabwässer ist zwar nicht viel



jünger als jene der Schlammfäulung, sie ist jedoch gekennzeichnet durch oftmaliges Neubeginnen, in Vergessenheit geraten und Wiederaufleben. Es gab mehrere Gründe, die die Anwendung des Belebungsverfahrens begünstigten, so z.B. die niedrigen Energiepreise nach dem 2. Weltkrieg, dann die Tatsache, daß damit in einer Verfahrensstufe eine Vollreinigung des Abwassers erzielt werden kann. Das anaerobe Verfahren dagegen bewerkstelligt immer nur eine Teilreinigung. Vielleicht hat auch die Tatsache eine Rolle gespielt, daß Forschungsarbeiten im anaeroben Bereich viel mühsamer und zeitraubender sind als im aeroben. Für den eigentlichen Durchbruch der Anwendung des anaeroben Verfahrens zur Reinigung organisch verschmutzter Industrieabwässer dürften zumindest zwei Ursachen maßgebend verantwortlich sein. Einmal das durch die erste Ölkrise beschleunigte Bewußtwerden, daß die Energiekosten in Zukunft nur steigen können, weil die Reserven an fossilen Brennstoffen begrenzt sind. Zum anderen die zufriedenstellende Lösung des Problems der Biomasseanreicherung das vermutlich in Südafrika zum ersten Mal konsequent in technischen Anlagen angewandt wurde (STANDER, 1950). Für Europa sollen stellvertretend für viele Forscher zwei Persönlichkeiten genannt werden, die maßgeblich diesen Durchbruch beeinflusst haben. KOLLATSCH war es, der den anaeroben Weg der Abwasserreinigung während des Erfolgslaufes der aeroben Verfahren immer wieder in Erinnerung rief und so das Interesse daran wach hielt. LETTINGA; angeregt durch die Erfolge in Südafrika, hat das Problem der Biomasseanreicherung erkannt und eine sehr erfolgversprechende Lösung dafür gefunden und eine Welle der Erforschung und Entwicklung anaerober Reinigungsverfahren eingeleitet. Die europäische Entwicklung kann jedoch nicht ohne die Beiträge aus Amerika z.B. von MCCARTHY, ANDREWS, VAN DEN BERG, nur um einige zu nennen, verstanden werden. Jedenfalls erfordert die Lösung der Probleme bei der anaeroben Abwasserreinigung, mehr noch als bei der aeroben, eine intensive Zusammenarbeit von Mikrobiologen, Chemikern und

Ingenieuren, die sich in den letzten zwei Jahrzehnten sehr bewährt hat.

Trotz großer Erfolge in der Erforschung der mikrobiologischen und chemischen Zusammenhänge, trotz erfolgversprechender Lösungen für die großtechnische Anwendung der anaeroben Abwasserreinigung, wachsen die offenen Fragen schneller als die gesicherten Antworten. Der planende Ingenieur ist nun in der mißlichen Lage, auch dort Lösungen finden zu müssen, wo gesichertes Wissen noch nicht vorhanden ist. So kommt es zu einer dauernden Befruchtung zwischen Wissenschaft und Praxis. Der Leser dieses Buches möge sich immer vor Augen halten, daß es von einem Ingenieur für Ingenieure geschrieben wurde. Die Triebfeder für den Versuch, einen ingenieurwissenschaftlichen Beitrag zu dem gewählten Thema zu leisten, war die immer wieder auftretende Unsicherheit, die einem bei der Lösung der komplexen Problemstellung in der Praxis überkommt. Häufig gelingt es nicht, eine einwandfreie Ursache-Wirkung-Beziehung zu finden und jede technische Lösung bleibt auch ein künstlerischer Akt. Wenn man der Wirklichkeit Vorrang vor der Theorie einräumt, und das unterscheidet den Naturwissenschaftler vom Ingenieurwissenschaftler, dann sind Einfachheit und Klarheit zwar Mittel, aber nicht die Ziele der Darstellung.

#### 1.2 Anwendung und Stellung der anaeroben Abwasserreinigung im Rahmen des Gewässerschutzes

Nachdem sich herausgestellt hat, daß die meisten organisch verunreinigten Abwässer aerob gereinigt werden können und auch in vielen großtechnischen Anlagen bereits seit geraumer Zeit gereinigt werden, ist es verständlich, anaerobe Verfahren an den aeroben zu messen. Wie schon erwähnt, kann man bei entsprechender Dimensionierung z.B. mit dem einstufigen Belebungsverfahren einen Ablauf erzielen, der,

zumindest was die biologisch abbaubaren Stoffe anbelangt, direkt in ein Gewässer eingeleitet werden kann. Die Betriebssicherheit ist sehr hoch, weil sich nach Störungen der stationären Verhältnisse von selbst wieder stabile Zustände einstellen. Damit ergibt sich die Sicherheit, eine geringe Restverschmutzung des gereinigten Abwassers einzuhalten. Dies ist eine unverzichtbare Forderung des Gewässerschutzes. Eine solche prinzipielle Stabilität ist bei der anaeroben Abwasserreinigung nicht gegeben, außerdem enthält der Ablauf meist höhere Konzentrationen an sauerstoffzehrenden Metaboliten (organische Säuren, Sulfide etc.). Normalerweise kann daher die anaerobe Stufe nur zur Vorreinigung der Abwässer eingesetzt werden. Bevor das gereinigte Abwasser einem Vorfluter übergeben werden kann, muß es aerob nachgereinigt werden. Dieser Umstand muß bei allen Überlegungen der Planung und Kostenrechnung im Auge behalten werden.

Nachdem es nur wenige Abwasserinhaltsstoffe gibt, die anaerob wesentlich rascher und besser abgebaut werden als im aeroben Bereich, steht nicht der Gewässerschutz sondern die Wirtschaftlichkeit an oberster Stelle der Kriterien für die Anwendung der anaeroben Verfahren. Von dieser Seite kommt auch die Haupttriebfeder für die Forschung und Entwicklung auf diesem Sektor. Die anaeroben Verfahren ersetzen also nicht die bisher vorwiegend angewandten aeroben Verfahren, sondern sie sind eine sinnvolle Ergänzung.

In der folgenden Übersicht werden die Hauptmerkmale der anaeroben Abwasserreinigung jenen der aeroben Verfahren gegenübergestellt, wobei betriebliche und wirtschaftliche Aspekte im Vordergrund stehen:

Aerob

Vollreinigung meist in einer Stufe möglich

Investitionskosten daher geringer

Energiebedarf für Sauerstoffzufuhr

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

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

Biologischer Prozeß weist grundsätzliche Stabilität auf:



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

Prozeßstabilität weitgehend unabhängig von der Reinigungsleistung

Scherkräfte (Pumpen, Mischaggregate) beeinflussen praktisch nur die Flockungs- und Absetzeigenschaften des Schlammes

Keine Probleme durch natürliche Metaboliten

günstige Abwasserkonzentrationen  
100 mg/l < BSB<sub>5</sub> < 2000 mg/l

Anaerob

Vollreinigung nur in Verbindung mit aerober Nachreinigung

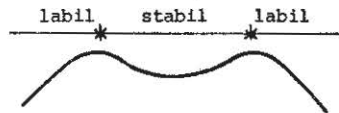
Investitionskosten daher meist höher

Energiegewinnung aus dem Faulgas und Einsparung an Belüftungsenergie gegenüber aerober Vollreinigung

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

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

Biologischer Prozeß weist grundsätzliche 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

Biozönose (acetogene + methanogene Bakterien) ist empfindlich gegenüber hoher Scherbeanspruchung des Schlammes

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

günstige Abwasserkonzentrationen  
2000 < BSB<sub>5</sub> < 50000 mg/l



Aerob

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

Günstige Reaktortemperaturen  
 $5 < T < 30^{\circ}\text{C}$

Geruchsprobleme vergleichsweise gering

-

Voruntersuchungen häufig nur in kleinem Maßstab und über kurze Zeiträume erforderlich, vergleichsweise geringe Kosten

Viel Erfahrung und Wissen ist bereits vorhanden (viele Großanlagen sind seit langer Zeit in Betrieb)

Anaerob

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

Günstige Reaktortemperaturen  
 $30 < T < 40^{\circ}\text{C}$  (mesophil)  
 $(50 < T < 60^{\circ}\text{C}$  (thermophil))

Geruchsprobleme müssen besonders beachtet werden

Durch Gasnutzung können Abluftprobleme entstehen (z.B.  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SO}_2$ )

Gründliche Voruntersuchungen für Planung von Großanlagen notwendig, sie sind kostenintensiv und zeitraubend

Wissen und Erfahrung sind noch gering (wenige Großanlagen sind erst seit kurzer Zeit in Betrieb)

Vor allem sind es zwei der angeführten Besonderheiten der anaeroben Verfahren, die ihre Anwendung bei der Reinigung organisch hoch verunreinigter Industrieabwässer besonders begünstigen, nämlich:

- hohe Abwasserkonzentration
- hohe Abwassertemperatur

Besonders günstig auch hinsichtlich anderer Probleme sind die Abwässer der Nahrungs- und Genussmittelindustrie. Jedenfalls nahm die Entwicklung von dort ihren Ausgang: Vinasse in Südafrika (ROSS, 1981), Zuckerfabriken (LETTINGA, 1975; HUSS, 1978) in Europa. Inzwischen sind bei fast allen

organisch verschmutzten Industrieabwässern zumindest Laborversuche zur anaeroben Reinigung durchgeführt worden, eine entsprechende Literaturübersicht findet sich bei HENZE, HARREMOES (1983).

In letzter Zeit wurde auch die anaerobe Vorreinigung von häuslichem Abwasser untersucht (LETTINGA, 1982; MATSCHÉ, RUIDER, 1981), eines vergleichsweise sehr dünnen Abwassers mit geringer Temperatur (10 - 20° C). Es ist heute daher schwer abzuschätzen, für welche Abwässer sich die großtechnische Anwendung der anaeroben Vorreinigung durchsetzen wird. Dabei können die klimatischen Bedingungen eine bedeutende Rolle spielen. Für die vielen Entwicklungsländer in den heißen Zonen der Erde kann das anaerobe Verfahren möglicherweise sehr vorteilhaft auch für die Behandlung der kommunalen Abwässer eingesetzt werden.

### 1.3 Einsatz der anaeroben Abwasserreinigung in Österreich

Die Anwendung der anaeroben Abwasserreinigung steht in Österreich noch in den Anfängen. Nur wenige großtechnische Anlagen sind in Betrieb, einige im Voruntersuchungs- und Planungsstadium. Wenn man die Anwendungsfälle erwägt, so kann man drei unterschiedliche Größenordnungen unterscheiden:

- Vorreinigung der Abwässer von industriellen und gewerblichen Betrieben mit hoher organischer Schmutzfracht (Großanlagen)
- Vorreinigung der Abwässer von mittleren und kleineren industriellen und gewerblichen Betrieben im Entwässerungsgebiet kommunaler Abwasserreinigungsanlagen (mittlere Anlagen)
- Kleinkläranlagen (Kleinanlagen)

Vom Gewässerschutz her betrachtet steht die Errichtung von

Großanlagen im Vordergrund, weil beim Einsatz der anaeroben Verfahren vor allem die Betriebskosten für die Abwasserreinigung stark gesenkt werden können. Damit sollte es möglich sein, die noch ausständige Reinigung bei den industriellen Großverschmutzern (Zellstoff-, Papier-, Fermentationsindustrie) wirtschaftlich attraktiver zu machen. Jeder Betrieb stellt in vieler Hinsicht einen Einzelfall dar. Für jeden Betrieb müssen entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt und die Planung ganz auf die lokale Situation abgestimmt werden. Die meisten der hier betroffenen Abwässer sind arm an Nährstoffen, zumindest an Phosphor, sodaß nicht nur bei den Energiekosten sondern auch bei den Nährstoffen deutliche Einsparungen gegenüber einer aeroben Vollreinigung zu erwarten sind. Auch das Schlammbehandlungsproblem wird stark reduziert. Es ergeben sich mehrere Vorteile, wenn die aerobe Nachreinigung zusammen mit häuslichem Abwasser erfolgt.

Bei den mittleren bis kleinen Anlagen ist es vermutlich finanziell nicht tragbar, lange und gründliche Voruntersuchungen durchzuführen. Hier wäre es notwendig, für die in Frage kommenden Produktionssparten gewisse Standardlösungen mit hoher Betriebssicherheit und Anpassungsfähigkeit zu entwickeln, die an vielen Stellen eingesetzt werden können. Auf diesem Gebiet ist noch wenig Vorarbeit geleistet worden. Es sollte durch den Einsatz der anaeroben Vorreinigung in den einzelnen Betrieben zu einer fühlbaren Entlastung der kommunalen Abwasserreinigungsanlagen kommen. Ein noch nicht eindeutig gelöstes Problem stellt die Frage dar, unter welchen Bedingungen oder nach welchen Vorbehandlungsschritten das anaerob vorgereinigte Abwasser in ein öffentliches Kanalnetz eingeleitet werden kann, ohne daß es zu Geruchsbelästigungen und Gefährdung durch Gasentwicklung kommt.

Bei den Kleinkläranlagen ist es das Ziel, durch den Einsatz der anaeroben Vorreinigung sowohl die Betriebskosten zu senken, als auch die Betriebssicherheit zu erhöhen. Während

die gewerblichen und industriellen Abwässer häufig höhere Temperaturen aufweisen oder genügend Niedertemperaturabwärme zur Aufheizung vorhanden ist, stellen die niedrigen Temperaturen im Winter in unserem Klima ein besonderes Problem dar, d.h., man muß in dieser Zeit mit einer reduzierten Abbauleistung in der anaeroben Stufe rechnen. Im Gegensatz zu den vorher erwähnten Anlagengrößen ist hier eine Nutzung des Faulgases nicht sinnvoll.

Die Entwicklung und Anwendung der anaeroben Verfahren in Österreich, außer bei den konventionellen Faulanlagen für kommunale Klärschlämme, ist noch relativ jung. Vergleichsweise früh hat die Entwicklung von Biogasanlagen für die Landwirtschaft eingesetzt. Dort geht es in erster Linie um die Vergasung der festen und flüssigen Abgänge aus der Viehhaltung und die Nutzung des Biogases in kleinen einfachen Anlagentypen. Es hat sich gezeigt, daß bei den derzeitigen Energiepreisen die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen nur bei größeren landwirtschaftlichen Betrieben gegeben ist. Hier wirkt sich der Umstand ungünstig aus, daß die Viehwirtschaft in Österreich vorwiegend im gebirgigen westlichen Teil des Landes dominiert, wo die landwirtschaftlichen Betriebe eher klein sind. Auf dem Biogas-Statusseminar in Graz im Jahre 1982 wurden eine Reihe von Projekten und Anlagentypen für diesen Zweck vorgestellt.

Die Entwicklung und Errichtung von anaeroben Abwasserreinigungsanlagen für die Industrie befindet sich noch in einem Anfangsstadium. Es sind erst wenige Großanlagen in Betrieb und Langzeiterfahrung fehlt noch zur Gänze. Trotz eines zweifellos begrenztem Anwendungspotentials für anaerobe Abwasserreinigungsanlagen für die Vorreinigung von Industrieabwasser ist hier die volkswirtschaftliche Bedeutung sicher



größer als bei den Biogasanlagen für die Landwirtschaft. Sollte auch in Österreich in Zukunft die Biotechnologie vermehrt in der Industrie eingesetzt werden, kann angenommen werden, daß auch das Anwendungspotential für die anaeroben Verfahren zunimmt.

## 2. Mikrobiologie und chemische Analytik

### 2.1 Allgemeines

Ohne die Erkenntnis der Mikrobiologie und Chemie ist ein Verständnis der anaeroben Abwasserreinigung nicht möglich. Es soll jedoch hier nur versucht werden in knapper Form die für Planung und Betrieb wichtigen mikrobiologischen Zusammenhänge aufzuzeigen und die chemische Analytik in Hinblick auf ihre praktische Anwendung zu untersuchen. Dabei sollen auch die Grenzen der Übertragung theoretischer Grundlagen auf die Wirklichkeit kurz beleuchtet werden.

### 2.2 Mikrobiologie

Das Wissen um die mikrobiologischen Zusammenhänge bei der anaeroben Abwasserreinigung hat in den letzten Jahrzehnten sprunghaft zugenommen (BRAUN 1982). Dies war eine der wichtigsten Voraussetzungen für die technische Anwendung der Verfahren zur Vorreinigung von Industrieabwässern.

Nach MUDRACK (1983) geht der Abbau polymerer organischer Stoffe (Abwasserinhaltsstoffe) zu  $\text{CO}_2$ , Methan und Wasser (gewünschte Abbauprodukte) sowie gewissen Metaboliten nach folgendem Schema vor sich (Abb. 1):

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,

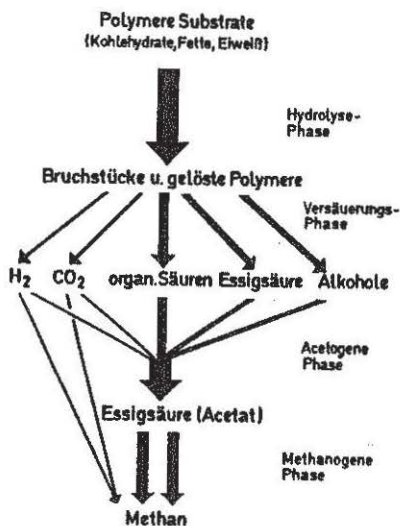
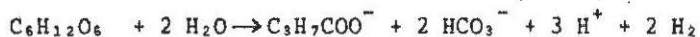


Abb. 1: Schema des anaeroben Abbaues komplexer organischer Verbindungen nach SIXT et al. (1980)

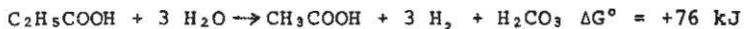
Äthanol); in der Gasphase  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . In den folgenden Reaktionsgleichungen ist beispielhaft die Versäuerung von Glukose zu Buttersäure dargestellt (PIPYN et al., 1979)



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.

- Die Methanbakterien können als Substrat nur Essigsäure, Ameisensäure, Methanol,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  verwerten, die Umwandlung der höheren organischen Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu Essigsäure erfolgt in der sogenannten acetogenen Phase. Die acetogenen Bakterien müssen aus energetischen Gründen in räumlich enger Symbiose mit

den Methanbakterien (oder Sulfatreduzenten) leben. Der Abbauschritt von der Propion- bzw. Buttersäure zu Essigsäure, wie er in den folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt ist, kann nur dann stattfinden, wenn das Reaktionsprodukt  $H_2$  laufend aus der Umgebung entfernt wird, also ein konstant niedriger Partialdruck des Wasserstoffs aufrechterhalten wird:



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 Abbauschritt ist in der folgenden Reaktionsgleichung dargestellt



Der Energiegewinn aus dieser Reaktion ist also wesentlich geringer als aus dem Abbau der oben erwähnten Substrate. 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.

McCARTY (1981) hat versucht, den Energiefluß beim anaeroben Abbau komplexer Substrate stark vereinfacht darzustellen, wobei er so wie KASPAR et al. (1978) den COD



als Meßgröße verwendet:

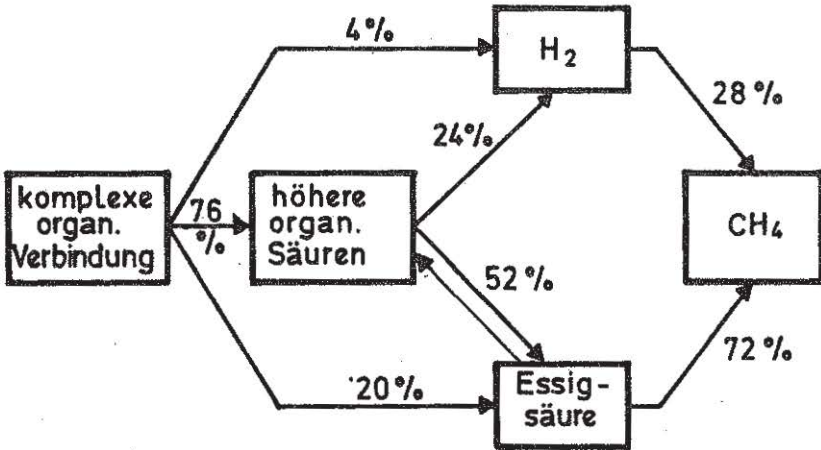


Abb. 2: Energiefluß bei der anaeroben Abwasserreinigung nach McCARTY (1981), bezogen auf COD als Analysenparameter

Sowohl für die säurebildenden Bakterien als auch für die Methanbakterien wurden die wichtigsten mikrobiologischen Parameter wie maximale Wachstumsrate  $\mu_{\max}$ , Ausbeutekoeffizient  $Y$ , die Halbwertskonzentration  $K_s$  und die Sterberate  $b$  bei verschiedenen Kulturen bestimmt. Eine Zusammenstellung der zum Teil stark differierenden Werte findet sich bei HENZE und HARREMOES (1983). Für die acetogenen Bakterien sind die entsprechenden Untersuchungen erst im Gange.

Für die, häufig die Leistungsfähigkeit anaerober Abwasserreinigungsanlagen bestimmenden, Essigsäure abbauenden Methanbakterien müßte die Abbaukinetik sehr gut durch die Monodgleichung beschrieben werden können. Bei niedrigen Substratkonzentrationen erfolgt der Abbau näherungsweise nach einer Reaktion 1. Ordnung, bei hohen Substratkonzentra-

tionen nach einer Reaktion 0. Ordnung.

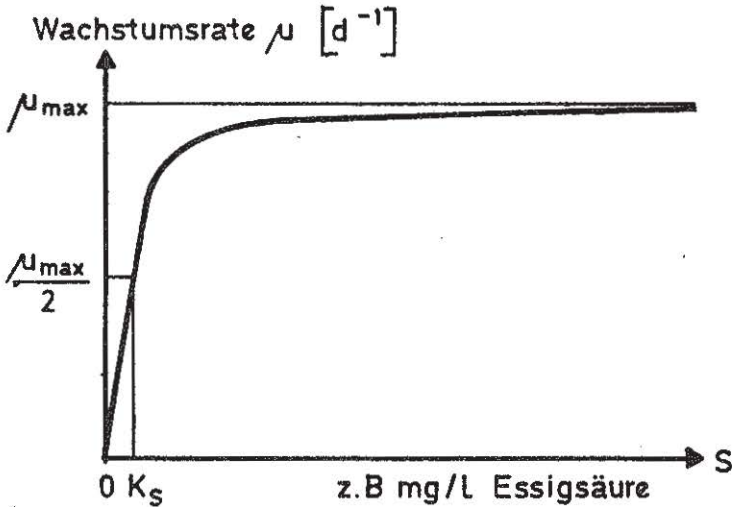


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Wachstumsrate  $\mu$  und Substratkonzentration S nach Monod

Die praktische Anwendung dieses Zusammenhanges für die Dimensionierung von Abwasserreinigungsanlagen mit Biomasseanreicherung (Verweilzeit des Abwassers im Reaktor  $\ll$  Schlammalter) ist nur in qualitativer Hinsicht möglich. Die quantitativen Zusammenhänge können zur Zeit nur in praxisnahen Versuchen gewonnen werden, weil eine Fülle verschiedener abwasserspezifischer und anlagenspezifischer Parameter die Abbauvorgänge in sehr komplexer Weise beeinflussen (siehe 3.10). Mit Hilfe der an Reinkulturen gewonnenen Parameter ist es jedoch möglich, die Leistungsgrenzen anaerober Verfahren bei gegebenen Randbedingungen abzuschätzen. In der folgenden Tabelle sind die Werte für mikrobiologische Parameter aufgeführt, wie sie bei unterschiedlichen Experimenten gefunden wurden (HENZE und HARREMOES, 1983):

maximale Schlammabbauleistung

	$\mu_{\max}$ (T=35°C) d <sup>-1</sup>	$Y_{\max}$ kg oTS/kg COD	$\max \eta_{B_{aTS}^*}$ (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

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

Meist ist jedoch nicht die gesamte organische Trockensubstanz auch aktiv, sodaß in der Praxis meist geringere Abbauleistungen gefunden werden ( $\max \eta_{B_{oTS-COD}}^M = 1 \text{ kg/kg.d}$ ). 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 (siehe Pkt. 3.6). Wegen des Zusammenhanges zwischen Raumbelastung  $B_R$ , Schlammbelastung  $B_{oTS}$  und Gehalt an organischer Trockensubstanz  $oTS_R$

$$\eta_{B_{oTS}}' = \frac{\eta_{B_R}'}{oTS_R} \quad (\text{kg COD/kg oTS.d})$$

ergibt sich für  $\eta_{B_{oTS}}' = 1,0 \text{ kg/kg.d}$ , daß die maximale Raumbelastung und der erforderliche Gehalt an organischer Trocken-

substanz im Reaktor zahlenmäßig gleich sind, wenn man sie auf die anaerob abbaubaren COD-Konzentrationen bezieht ('). Die erzielbare Raumabbauleistung ist also eine Funktion des maximal erzielbaren Gehaltes an org. Trockensubstanz und damit abhängig von den technischen Einrichtungen zum Rückhalt der Biomasse (siehe Pkt. 3.8 und 3.10).

Bei zweistufigen Anlagen mit getrennten Versäuerungs- und Methanreaktoren sind die Verhältnisse insoferne anders, als der Anteil der Methanbakterien an der organischen Trockensubstanz im Methanreaktor wesentlich höher liegen kann als beim Einstufenprozeß. Damit steigt auch der Wert für die maximale Schlammabbauleistung  $n_{B_{OTS}}$ . Bei gleichem Gehalt des Reaktors an organischer Trockensubstanz kann dann die zulässige Raumbelastung entsprechend hinaufgesetzt werden, ohne daß die Stabilität des anaeroben Abbaues geringer wird. So haben z.B. Untersuchungen von HEIJNEN (1984) bei einer zweistufigen Anlage nach dem Wirbelbettverfahren ergeben, daß im Methanreaktor Schlammabbauleistungen  $n_{B_{OTS}} > 2 \text{ kg COD/kg oTS}$  auftreten können, ohne daß dies mit instabilen Zuständen gekoppelt wäre.

### 2.3 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. Dort genügt häufig ein "geübter" Blick ins Nachklärbecken um die Funktion der Anlage ausreichend zu beurteilen.

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 <sub>5</sub>	Rohabwasser, Ablauf HR	biologisch abbaubare Verschmutzung
TS <sub>o</sub> , TS <sub>e</sub>	Rohabwasser, Ablauf HR	Feststoffbilanz, Schlammalter
NH <sub>4</sub> -N, PO <sub>4</sub>	Rohabwasser, Ablauf	Nährstoffversorgung
NO <sub>3</sub> -N	Rohabwasser	Denitrifikation, Redoxprobleme
org N	Rohabwasser	NH <sub>4</sub> -Bildungspotential
SO <sub>2</sub> -S	Rohabwasser, Ablauf	Toxizität, H <sub>2</sub> S-Bildungspotential
org S, SO <sub>4</sub> <sup>---</sup>	Rohabwasser	H <sub>2</sub> S-Bildungspotential
Alkalität	Rohabwasser, Ablauf	Pufferkapazität
Ca <sup>+</sup>	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 <sub>4</sub> + pH	im Methanreaktor	Toxizität
pH	im Reaktor	Stabilität, Versäuerung
CO <sub>2</sub>	im Gas ) des	Stabilität
H <sub>2</sub> S	im Gas ) Methan-	Toxizität
H <sub>2</sub>	im Gas ) reaktors	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 BSB<sub>5</sub> 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  $H_2S$  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, Bezüglich der Probleme bei der pH-Messung in Anaerobreaktoren siehe Pkt. 3.5.

Bei vielen Reaktortypen stellt die Bestimmung der Trockensubstanz ein schwieriges Problem dar, weil kein homogen gemischter Reaktorinhalt vorhanden ist. Außerdem muß bei hochkonzentrierten salzreichen Abwässern, der Abdampfdruckstand des im Schlamm vor der Trocknung enthaltenen Abwassers berücksichtigt werden.

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.

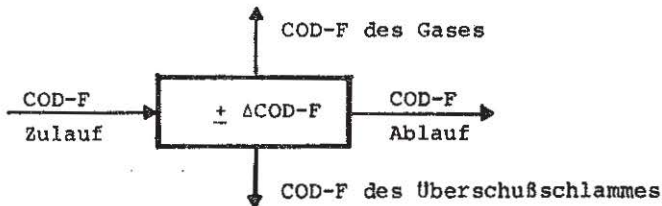
Die COD-Analytik eignet sich nicht so gut für eine solche Frühdiagnose, weil die Konzentration des biologisch nicht abbaubaren COD im Ablauf meist so hoch ist und so stark schwankt, daß man einen leichten Anstieg des abbaubaren COD nicht eindeutig als solchen erkennen kann.

#### 2.4 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 Überprüfungsmöglichkeit 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 gelangt, gleich der COD'-Fracht sein, die den Reaktor als Restverschmutzung, Gas bzw. Überschußschlamm verläßt. Bei instationären Verhältnissen muß

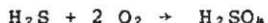
auch die Änderung des COD-Inhaltes des Reaktors mit berücksichtigt werden. Der Reaktor kann dabei als "black box" betrachtet werden, d.h. irgendwelche Kenntnisse der Vorgänge im Reaktor sind nicht erforderlich (KROISS, 1981).



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:

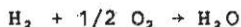


D.h. ein Mol Gas (= 22,4 N l) entspricht einer COD-Fracht von  $2 \cdot 32 = 64$  g oder 1 g COD-Abbau entspricht einem Methan- (+ Schwefelwasserstoff)anfall von  $\frac{22,4}{64} = 0,35$  N l. Dieser theoretische Wert wird nur erreicht, wenn im Zulauf und Ablauf des Reaktors die gesamten Schwebestoffe, gelöste Gase und Sulfide mit erfaßt werden und die COD-Fracht im Reaktor (Abwasser + Schlamm) wirklich konstant bleibt. Werden die Ablaufproben filtriert analysiert, so kann nur mit etwa 0,28 bis 0,32 Nm<sup>3</sup>/kg COD gerechnet werden (siehe Pkt. 3.9). Stimmt die COD-Bilanz nicht, ist entweder die Probenahme und -behandlung mangelhaft, die Erfassung der oxidierbaren Substanzen bei der COD-Bestimmung nicht vollständig, oder die Gasmengenmessung liefert falsche Meßwerte. Bei nicht



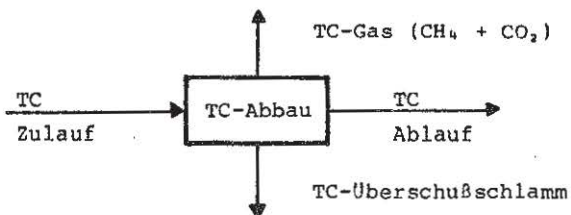
stationären Verhältnissen (z.B. beim Einfahren) muß natürlich die Veränderung des COD-Inhaltes des Reaktors mit berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Bilanz kann bei der Planung der Heizwert und Methananfall des Gases gut abgeschätzt werden. Beim Betrieb kann eine COD-Bilanz über Meßzeiträume von mindestens 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  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff als Gas, aber auch  $\text{H}_2\text{S}$  und Methan ( $\text{CH}_4$ ) können gebildet werden. Für den Wasserstoff gilt folgende Reaktion für die COD-Berechnung:



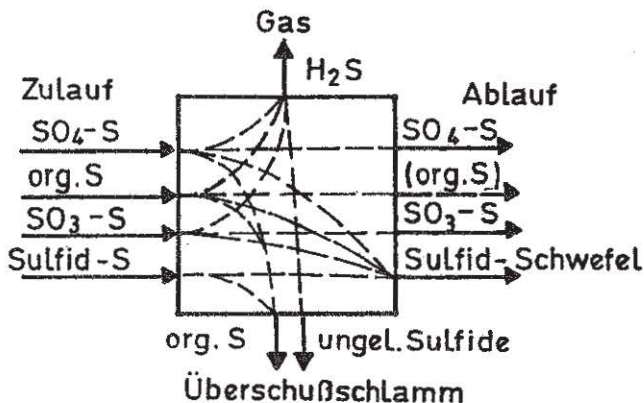
d.h., 1 Mol  $\text{H}_2$  entspricht einem COD von  $0,5 \cdot 32 = 16 \text{ g}$ , oder je Gramm COD-Abbau können bis zu  $\frac{22,4}{16} = 1,4 \text{ N l}$  Wasserstoff gebildet werden. Die Überprüfung der COD-Bilanz erfordert hier also eine genaue Gasanalyse. Ganz allgemein kann jedoch mit Hilfe der COD-Bilanz keine Aussage über die  $\text{CO}_2$ -Produktion gemacht werden, weil der COD-Wert von  $\text{CO}_2$  Null ist.

Eine Bilanzierung über den gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) ist nicht möglich, weil beim Faulprozeß organischer Kohlenstoff in anorganischen ( $\text{CO}_2$ , Karbonate) umgewandelt wird. Mit Hilfe einer Gesamt-Kohlenstoffbilanz (TC) kann ein Zusammenhang zwischen TC-Abbau im Reaktor und der Summe der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CH}_4$ -Gasmenge hergestellt werden:



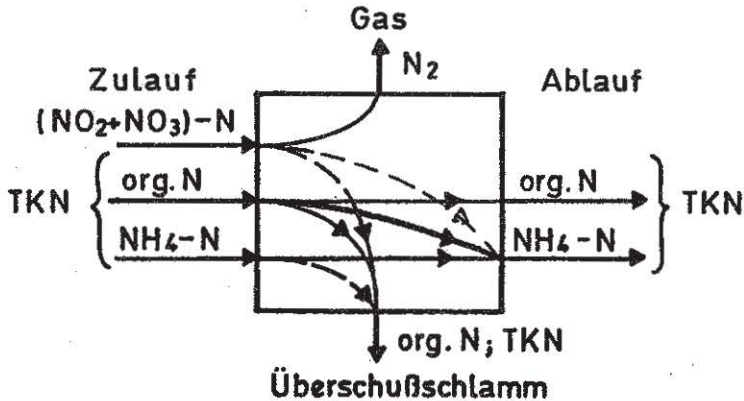
Wird die Überschusschlammproduktion vernachlässigt, so muß je Mol TC-Abbau bei stationären Verhältnissen ein Mol Gas ( $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ ) entstehen, also je g TC  $\frac{22,4}{12} = 1,86 \text{ N l Gas}$ . Eine besondere Problematik ergibt sich bei der Fällung von Kalziumkarbonat im Reaktor, weil sich dann sehr schwer feststellen läßt, ob und wie sich der TC-Gehalt im Reaktor verhält (Belagbildung, repräsentative Proben des Schlammes sehr schwierig zu erhalten, Ausfällungen in den Probenahmegefäßen). In jedem Fall ist es schwierig, den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Ablaufes richtig zu bestimmen, weil an der Luft sofort eine Entgasung auftritt, er kann jedoch relativ gut über den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases und den pH-Wert berechnet werden.

Wegen der mit den verschiedenen Schwefelverbindungen zusammenhängenden Probleme (siehe 3.6) wäre auch eine Schwefelbilanz zur Überprüfung der Meßergebnisse anzustreben. In der folgenden Darstellung wurde versucht, den Weg verschiedener Schwefelverbindungen aufzuzeigen:



Es ergeben sich eine Reihe schwieriger Probleme der Analytik und Probenbehandlung bei der Erstellung einer umfassenden Schwefelbilanz, die jedoch meist mehr von wissenschaftlichem als von praktischem Interesse ist.

In manchen Fällen kann auch eine Stickstoffbilanz wertvoll sein. In der folgenden Abbildung wird wieder versucht, die Wege der Stickstoffverbindungen bei der anaeroben Reinigung aufzuzeigen:



Bei hohen Nitrat(Nitrit)-konzentrationen im Zulauf muß die  $O_2$ -Zufuhr in der COD-Bilanz berücksichtigt werden. Es ist dabei zu beachten, daß Nitrit bei der COD-Bestimmung zu Nitrat oxidiert wird, nicht aber Ammonium oder organische Stickstoffverbindungen. Die oxidierten N-Verbindungen  $NO_2$  und  $NO_3$  können durch Denitrifikationsvorgänge zu  $N_2$ -Gas reduziert werden; nur bei N-Mangel werden sie auch als Stickstoffquelle für den Biomasseaufbau verwendet. Insgesamt sind die analytischen Probleme und die der Probenahme relativ gering. Bei der Planung können aus der Stickstoffbilanz wichtige Schlüsse auf eventuelle Probleme mit Ammoniumtoxizität gezogen werden.

Es besteht die Hoffnung an Hand analytisch überbestimmter Bilanzen gesicherte Erfahrung über die Stoffumwandlung bei der anaeroben Reinigung zu erhalten. Dazu wäre es nötig, bei möglichst vielen Versuchs- und Großanlagen über längere Zeiträume (z.B. einem Monat) bei verschiedenen Betriebszuständen alle notwendigen Parameter zu bestimmen. Vielleicht können mit diesen Daten theoretische Modellvorstellungen an die praktischen Erfordernisse angepaßt werden.

### 3. Einzelprobleme der anaeroben Abwasserreinigung

#### 3.1 Einführung

Anaerobe Abwasserreinigung ist ein komplexer Vorgang, bei dem viele Phänomene miteinander verknüpft sind. Wenn im folgenden Abschnitt versucht wird, die Probleme des praktischen Betriebes einzeln zu behandeln, so geschieht dies zum besseren Verständnis. Bei der Beurteilung eines anaeroben Betriebszustandes können zweifellos einzelne Probleme vorrangig sein, und andere eine untergeordnete Rolle spielen. Wenn man jedoch in den Prozeß eingreift, können sich die Verhältnisse völlig verändern. So kann z.B. die Änderung des Neutralisationsmittels von CaO auf NaOH die Probleme zufolge Karbonatfällungen im Reaktor beseitigen, dafür aber die Schlammigenschaften und die Feststoffabtrennung zu einem Problem werden lassen. Der Ingenieur, der anaerobe Anlagen plant oder betreibt, muß dabei danach trachten, alle die im folgenden einzeln behandelten Probleme als Teile einer Fragestellung zu sehen. Es ist nicht möglich, hier alle möglichen Verknüpfungen zwischen den Einzelproblemen aufzuzeigen, dazu ist das Wissen und die Erfahrung noch zu gering und die Vielfalt der möglichen Kombinationen zu groß. Ziel dieses Abschnittes ist es jedenfalls, eine Art Checkliste zu entwerfen, die bei jeder Problemlösung durchgearbeitet werden sollte.

#### 3.2 Abwasseranfall und -beschaffenheit

Am Anfang aller Probleme, die bei der anaeroben Reinigung auftreten können, steht natürlich die Abwasserbeschaffenheit. Schon bei den aeroben Verfahren zeigt sich, daß zwar kommunales Abwasser durch nur wenige Parameter so charakterisiert werden kann, daß eine gesicherte Dimensionierung einer Reinigungsanlage möglich ist, dies aber bei Industrieabwässern



nicht ohne weiteres zutrifft. Selbst bei annähernd gleichen Rohstoffen und ähnlichen Produkten, die daraus hergestellt werden, kann das Abwasser von Fabrik zu Fabrik sehr unterschiedlich sein. Es läßt sich dabei nicht einmal in einem Industriezweig die Erfahrung von einem Betrieb ohne weiteres auf den anderen übertragen. Man kann zwar in grober Näherung bei vielen Abwässern von der aeroben Abbaubarkeit des Rohabwassers, von den eingesetzten Rohstoffen und den erzeugten Produkten auf die anaerobe Abbaubarkeit schließen, aber die Entscheidung, ob der Einsatz der anaeroben Vorreinigung technisch einwandfrei gelöst werden kann und wirtschaftlich sinnvoll ist, kann daraus nicht abgeleitet werden. Bevor also eine großtechnische Anlage geplant und errichtet wird, sind meist Pilotversuche über längere Zeiträume erforderlich. Dennoch können auf Grund von entsprechenden Abwassererhebungen mit durchaus begrenztem analytischem Aufwand bereits viele Probleme aufgezeigt und Fragen gelöst werden.

Mit Hilfe der im Folgenden angeführten Kennwerte des zu behandelnden Abwassers, kann die Aufgabenstellung für den planenden Ingenieur wesentlich erhellt werden. Es wird nun versucht, in knapper Form darzustellen, in welcher Weise die wichtigsten Kennwerte des Abwassers für den anaeroben Reinigungsprozeß von Bedeutung sind.

Ganglinie der Abwassermenge und -konzentration: Nachdem anaerobe Reinigungsanlagen meist mit relativ hoher Schlammbelastung gefahren werden, und das Schlammwachstum sehr gering ist, sind sie empfindlich gegenüber starken Schwankungen der Belastung mit abbaubaren Stoffen. Besonders geschützt werden müssen die Anlagen vor Überschreitungen von Grenzkonzentration toxischer bzw. hemmender Stoffe. Je nach Reaktortype ist daher häufig ein Mengen- und Konzentrationsausgleich vor der Methanisierung erforderlich. Gegenüber auch langen Unterbrechungen der Beschickung (z.B. bei Kampagnebetrieb) dagegen sind anaerobe Prozesse weniger

empfindlich als aerobe. Durch Erniedrigung der Temperatur während der Betriebspausen unter 15° C kann man die Selbstverzehrung der aktiven Biomasse sehr stark reduzieren (LETTINGA, 1977).

Konzentration an biologisch abbaubarer Verschmutzung: Bei sehr vielen Industrieabwässern ist die BSB-Konzentration ein sehr gutes Maß für die abbaubare Verschmutzung. Gerade bei hoch konzentrierten Industrieabwässern erfordert jedoch die Analytik einige Erfahrung (Verdünnungsmethode) und es sollte nicht nur der BSB<sub>5</sub> sondern auch die BSB-Kurve und der BSB<sub>20</sub> ermittelt werden. Der COD eignet sich besonders gut als Parameter für die Bemessung von Anlagen und für die laufende Betriebskontrolle. Der TOC gibt im Zusammenhang mit dem COD einen guten Hinweis auf die im Abwasser vorwiegend vorhandenen Stoffgruppen (z.B. Kohlenhydrate, org. Säuren, Eiweiß etc.), was jedoch meist vom Produktionsprozeß her bekannt ist.

Aber nicht nur die Art der abbaubaren Verschmutzung, sondern auch deren Konzentration ist von großer Bedeutung für die Verfahrenswahl und die Bemessung.

Mit sinkender Konzentration (z.B. COD < 2000 mg/l) gewinnen folgende Probleme an Bedeutung:

- Wasser-Feststofftrennung, Schlammrückhalt
- Hydraulische Probleme
- Gasverluste durch gelöstes Gas im Ablauf
- Abwassererwärmung bzw. -abkühlung,

mit steigender Konzentration (z.B. COD > 5000 mg/l) dagegen:

- Gefahr toxischer Konzentrationen (z.B. durch die im Prozeß gebildeten organischen Säuren)
- Mischungsprobleme
- Fällungsreaktionen
- Gas-Feststofftrennung
- Geruchsprobleme.

pH-Wert: Der pH-Wert des Rohabwassers ohne zusätzliche Information (z.B. Alkalität, organische oder anaorganische Säurekonzentration, Ammoniumkonzentration etc.) liefert nur wenig Anhaltspunkte über die zu erwartenden Probleme. Für den Prozeß der anaeroben Reinigung spielt dagegen der pH-Wert eine bedeutende Rolle und jede erforderliche Chemikaliendosierung zur pH-Regulierung bewirkt meist erhebliche Kosten. Es ist daher immer danach zu trachten, zu den pH-Angaben die für die Interpretation der Werte erforderliche Information zu erhalten (siehe 3.5).

Ammonium- und Kjeldahlstickstoff: Ammonium ist als Nährstofflieferant für das Bakterienwachstum von Bedeutung. Ammonium wirkt häufig auch als chemische Puffersubstanz positiv für die Methanbildung. Sehr hohe Ammoniumkonzentrationen, die auch durch Freisetzung des Ammoniaks aus organischen Stickstoffverbindungen entstehen können, bewirken eine Hemmung der Methanbildung (siehe 3.6.4).

Nitratstickstoff ( $\text{NO}_3^-$ -N): Nitrat wirkt hemmend auf die Methanbildung. Durch eine Denitrifikationsstufe vor der Anaerobstufe kann dieser Gefahr begegnet werden (SEYFRIED, BODE, SAAKE 1984). Bei geringen Konzentrationen kann die Denitrifikation im Faulbehälter erfolgen. Im Gas tritt dann  $\text{N}_2$  als Komponente auf.

Sulfatschwefel ( $\text{SO}_4^{2-}$ -S): In geringen Konzentrationen wirkt er positiv auf die Methanbildung, mit steigenden Konzentrationen bereitet die Reduktion des Sulfats zu Schwefelwasserstoff zunehmend Probleme wie: Toxizität, Korrosion, Gasbehandlung, Geruch (siehe 3.6).

Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ -S): Probleme durch Toxizität und Schwefelwasserstoffbildung sind zu erwarten.

Chlorid ( $\text{Cl}^-$ ): Bis ca. 10 g/l keine besonderen Probleme außer eventuell hinsichtlich Korrosion.

Kalzium ( $\text{Ca}^+$ ): Die Löslichkeit von Kalziumkarbonat, wie es im Reaktor mit Hilfe des  $\text{CO}_2$  gebildet wird, ist sehr gering. Das bedeutet, daß ein Großteil des Kalziums im Rohabwasser irgendwo in der Anlage ausfällt (Reaktor, Rohrleitungen, aerobe Nachreinigung etc.) (siehe 3.5).

Organische Säuren im Rohabwasser sind solange ungefährlich für die Methanbildung, als sie laufend abgebaut werden und sich nicht im Reaktor akkumulieren. Ihre Hemmwirkung ist stark pH-Abhängig (siehe 3.6.3).

Feststoffgehalt ( $\text{TS}_0$ ): Wegen des für die Reinigung erforderlichen hohen Schlammalters kommt es zu einer Akkumulierung der anaerob nicht abbaubaren Feststoffe im Methanreaktor. Der Feststoffgehalt hat daher Auswirkungen auf die Reaktorwahl und den Überschussschlammfall (siehe 3.8).

Schwermetalle: Wenn genügend Sulfid bei der anaeroben Reinigung entsteht, so fallen fast alle Schwermetalle als unlösliche Sulfide aus und wirken dann nicht mehr toxisch (siehe 3.6.5).

Phosphor ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) als Phosphorquelle für Bakterienwachstum (siehe 3.11)

Temperatur des Abwassers hat Einfluß auf das angestrebte Temperaturniveau in den Reaktoren (thermophil, mesophil). Bei Erwärmung bzw. Abkühlung des Abwassers sind nicht nur die energetischen Gesichtspunkte (siehe 3.4), sondern auch die Veränderungen der chemischen Gleichgewichte im Auge zu behalten (Fällungsreaktionen in Wärmetauschern z.B.).

Ausführliche Zusammenstellungen der publizierten Arbeiten über Industrieabwasser im Hinblick auf ihre Eignung für die anaerobe Reinigung sind bei SIXT (1979) und bei HENZE und HARREMOES (1983) zu finden, meist handelt es sich dabei



um Laborversuche in sehr kleinem Maßstab. Die Literatur über langjährige Betriebserfahrung von Großanlagen steht bisher noch weitgehend aus.

### 3.3 Hydrolyse, Versäuerung

Nachdem die Methanbakterien, auch in Verbindung mit den acetogenen Bakterien, nur die niederen organischen Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure) sowie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Methanol als Substrat verwenden können, stellt die Hydrolyse und Versäuerung der Abwasserinhaltsstoffe die wesentliche Voraussetzung für einen hohen Wirkungsgrad der anaeroben Reinigung dar. Dies gilt unabhängig davon, ob die Hydrolyse und Versäuerung räumlich von der Methanstufe getrennt wird (2-stufiges Verfahren) oder ob nur ein Reaktor vorhanden ist.

Wie schon erwähnt, haben die Säurebakterien sehr kurze Generationszeiten, meist im Bereich von mehreren Stunden (GOSH, POLAND, 1974). Daraus kann man folgern, daß in jedem Ausgleichs-, Sammel- oder Pufferbehälter mit Aufenthaltszeiten von mehreren Stunden bereits eine gewisse Versäuerung auftritt, weil eine Primärinfektion des Abwassers praktisch immer auftritt, wenn sie nicht absichtlich vermieden wird (zweistufige Anlagen, siehe Pkt. 4.2).

Eine sehr ausführliche Arbeit zum Problem der Versäuerung wurde von KUNST (1982) veröffentlicht. Die Autorin hat in vielen Laborversuchen (Reaktoren mit Schlammrückführung) den Einfluß der Umweltbedingungen im Reaktor (Raumbelastung, pH-Wert) auf die prozentuale Verteilung der Abbauprodukte (Alkohole, organische Säuren) untersucht. Die eingesetzten Substrate waren durchwegs polymere Kohlenhydrate, die teilweise nur sehr langsam hydrolysiert werden (Stärke, Pektin,

Carrageenan, Methylcellulose), so daß die Hydrolyse für den anaeroben Abbau der geschwindigkeitsbestimmende Schritt werden kann. Auch der Einfluß der "Produktpalette" im Ablauf der Versäuerungsstufe auf die Methanisierung wird in dieser Arbeit dargestellt. Für Planung und Betrieb der Versäuerungsphase erscheinen folgende Erkenntnisse von Bedeutung:

- Die Abbauraten für die verschiedenen Versäuerungsprodukte im Methanreaktor sind stark unterschiedlich. Mit zunehmender Reinigungsleistung verschwinden die Versäuerungsprodukte meist in folgender Reihenfolge:

Buttersäure  
Methanol (Äthanol)  
Essigsäure  
Propionsäure  
höhere Säuren,

d.h., der Versäuerungsprozeß verläuft hinsichtlich der Methanisierung umso günstiger, je mehr Buttersäure und Methanol und je weniger Propionsäure gebildet wird. Eine reine Essigsäuregärung ist ungünstig für das Wachstum der Methanbakterien (KUNST, 1982).

- Mit steigender Raumbelastung nimmt die Vielfalt der gebildeten Produkte zu (KUNST, 1982). ZOETEMAYER et al. (1982/2) stellen für Glucose eine vermehrte Buttersäurebildung bei steigender Schlammbelastung fest.
- Die prozentuale Verteilung der Versäuerungsprodukte ist sehr stark von den Abwasserinhaltsstoffen abhängig.
- Bei der Versäuerung von Stärke fand KUNST (1982), daß mit sinkendem pH-Wert die Versäuerung vermehrt in Richtung der Buttersäure und vermindert in Richtung Propionsäure verläuft, das gleiche Phänomen konnte bei der Versäuerung von Zuckerfabriksabwasser festgestellt werden. Wenn dies auch nicht für alle Abwässer gilt, so kann es in vielen Fällen sinnvoll sein, die Versäuerung bei niedrigem pH-Wert (pH 4 - 6) durchzuführen und eine für die Methanstufe erforderliche pH-Anhebung erst nachher vorzusehen. Auch ZOETEMAYER et al. (1982/1) empfehlen auf Grund von

Versuchen mit Glucose einen pH-Wert von 5,7 - 6,0 für die Versäuerung, weil in diesem Bereich eine stabile Produktbildung mit hohem Buttersäureanteil auftritt.

- In einer Versäuerungsstufe finden auch die Prozesse der Schwefelreduktion und der Ammoniumbildung aus organischem Stickstoff statt, wenn das Rohabwasser Schwefel- und Stickstoffverbindungen enthält. Die Sulfatreduktion beeinflusst mit Sicherheit den Hydrolyse- und Versäuerungsprozeß, weil das Redoxpotential und vor allem der  $H_2$ -Partialdruck stark verändert werden. Gleichzeitig wird auch Essigsäure als Substrat für die Sulfatreduzenten verbraucht.
- Die Bildung der organischen Säuren führt zu einer pH-Abenkung, die Sulfatreduktion und Ammoniumfreisetzung zu einer pH-Anhebung im Versäuerungsbehälter, es kann daher trotz guter Versäuerung in manchen Fällen der pH-Wert im Versäuerungsbehälter ansteigen.
- Die Temperatur hat ebenfalls einen starken Einfluß auf den Versäuerungsvorgang, wie die Arbeit von ZOETEMAYER et al. (1982/2) über die Versäuerung einer Glukoselösung zeigt. Die Autoren kommen zu dem Schluß, daß die mesophile Stufe (bis ca. 37° C) stabiler und vorteilhafter ist als die thermophile Stufe (50 - 60° C) (siehe Pkt. 3.4); wie weit diese Aussage für komplexe Abwässer gilt, kann noch nicht entschieden werden, VERSTRAETE (1983) vertritt z.B. die gegenteilige Auffassung.
- Die Versäuerungsvorgänge im Methanreaktor (Einstufenprozeß) sind im einzelnen nicht bekannt und wahrscheinlich stark von der Funktion der acetogenen und der Methanbakterien abhängig. Auch die dauernde Impfung durch die im Zulauf (= Ablauf Misch- und Ausgleichsbehälter) vorhandenen Säurebakterien übt sicher einen Selektionsdruck auf die Population der Säurebakterien im Methanreaktor aus.
- Das bei der Versäuerung entstehende Gas besteht vorwiegend aus  $CO_2$ , der  $H_2$ -Gehalt kann bis auf ca. 50 % ansteigen

(COHEN et al. 1979). Werden Schwefelverbindungen reduziert, enthält das Gas entsprechende Mengen an  $H_2S$ . Ist im Zulauf Nitrat vorhanden, wird das Gas zufolge der Denitrifikationsvorgänge Stickstoff enthalten (SEYFRIED, et al. 1984). Solange Nitrat vorhanden ist, muß mit einer Hemmung der Sulfatreduktion und Methanbildung gerechnet werden. Bei pH-Werten über 6 im Versäuerungs- bzw. Ausgleichsbehälter und entsprechend hohem Schlammalter bzw. langer Aufenthaltszeit kann das Gas auch geringe Methangehalte aufweisen; dieses Methan wird von den  $CO_2$  und  $H_2$  als Substrat verwendenden Methanbakterien gebildet.

### 3.4 Temperatur

Die Temperaturverhältnisse bei der anaeroben Abwasserreinigung haben zwei unterschiedliche Aspekte. Einerseits übt die Temperatur einen starken Einfluß auf die mikrobiologischen Verhältnisse aus, andererseits sind mit unterschiedlichen Temperaturen auch technologische Probleme verbunden.

Seitens der Mikrobiologie kann man 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 Temperatur-optimum unter 30° C aufweist. Die meisten bekannten Methanbakterienstämme haben ihren optimalen Temperaturbereich zwischen 30 und 45° C. HENZE und HARREMOES (1983) haben die in der Literatur angegebenen Methanproduktionsraten in Abhängigkeit von der Temperatur in ein Diagramm eingetragen.



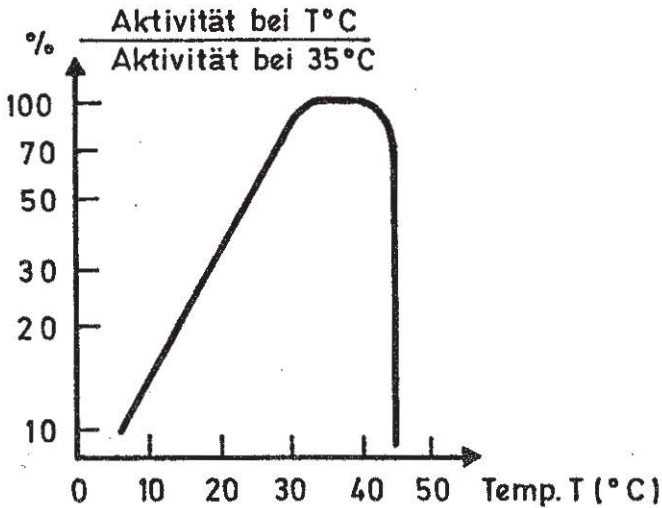


Abb. 4: Relative Aktivität der mesophilen Methanbakterien in Abhängigkeit von der Temperatur, bezogen auf Aktivität bei 35° C (= 100 %) (nach HENZE, HARREMOES, 1983)

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. Daß die anaeroben Verfahren der Abwasserreinigung auch im Temperaturbereich von 10 - 25° C mit Erfolg eingesetzt werden können (z.B. für häusliches Abwasser) haben die Arbeiten von LETTINGA (1978, 1981), MATSCHÉ (1982) gezeigt.

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. Es sind bisher nur zwei "thermophile" Stämme von Methanbakterien entdeckt worden. Für den einen (ZINDER und MAH, 1979) wurde ein Temperaturoptimum von 50° C gefunden, dieser Stamm ist jedoch nicht in der Lage aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> Methan zu bilden. Der andere, *Methanobacterium thermoautotrophicum*, hat sein Temperaturoptimum zwischen 65° C und 75° C (ZEIKUS und WOLFE, 1972).

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. Zusammenfassend kann man beim derzeitigen Stand des Wissens über die mikrobiologischen Zusammenhänge die großtechnische Anwendung der thermophilen Methanstufe nicht allgemein empfehlen.

Der Einfluß der Temperatur auf die Versäuerungsphase ist noch wenig untersucht. ZOETEMEYER et al. (1982/2) haben bei ihren Untersuchungen zur Versäuerung von Glukose ähnliche Temperaturabhängigkeiten gefunden, wie sie bei den Methanbakterien auftreten.

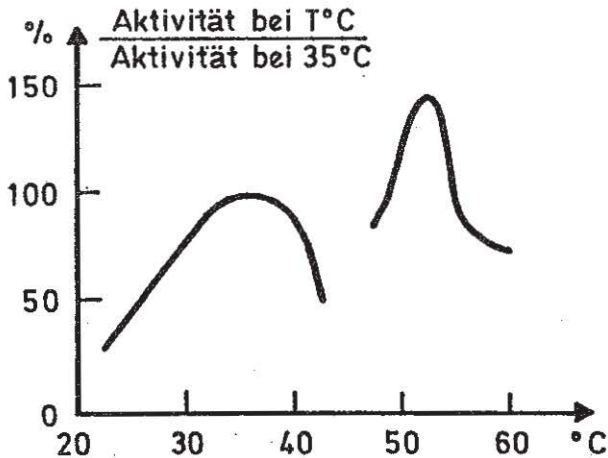


Abb. 5: Relative maximale Versäuerungsrate der Säurebakterien in Abhängigkeit von der Temperatur (bezogen auf Aktivität bei 35° C = 100 %). (nach ZOETEMEYER et al. 1982/2)

Die maximalen Versäuerungsraten liegen im thermophilen Bereich nur in einem kleinen Temperaturbereich (48 - 58° C) über jenen des mesophilen, der Gewinn durch thermophile Prozesse ist also gering. Eine thermophile Versäuerung wird also nur dort sinnvoll sein, wo das Abwasser, wie es anfällt, bereits eine Temperatur über 50° C aufweist und keine technologischen Probleme auftreten. Wie weit die höhere Temperatur in der Praxis zu einer günstigeren Produktbildung der Versäuerungsphase führt, muß im Einzelfall durch entsprechende Versuche geklärt werden.

Die technologischen Probleme entstehen aus der Tatsache, daß die Einhaltung einer relativ konstanten Temperatur in den anaeroben Reaktoren für die Stabilität der Prozesse von großer Bedeutung ist. Es geht hier um die Frage wie im Reaktor eine optimale Temperatur eingehalten werden kann, obwohl die Temperatur des Abwassers schwankt und nicht im optimalen Bereich liegt, zudem noch die Wärmeverluste je

nach Außentemperatur stark schwanken. Es müssen daher in den meisten Fällen verschiedene, technisch gangbare Lösungen zur Einhaltung einer gleichbleibenden Temperatur hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit untersucht werden.

Es werden im folgenden drei Bereiche der Abwassertemperatur unterschieden:

- kalte Abwässer:  $T < 30^{\circ} \text{ C}$
- warme Abwässer:  $30^{\circ} \text{ C} < T < 40^{\circ} \text{ C}$
- heiße Abwässer:  $T > 40^{\circ} \text{ C}$

Kalte Abwässer: Es stehen zwei Wege der Prozeßführung offen. Entweder wird der Anaerobreaktor mit der (niedrigen) Abwassertemperatur betrieben, oder das Abwasser wird auf über  $30^{\circ} \text{ C}$  angewärmt. Im ersten Fall muß das Reaktorvolumen vergrößert werden, weil die Aktivität der Bakterien etwa 10 % pro  $^{\circ} \text{ C}$  unter  $30^{\circ} \text{ C}$  abnimmt.

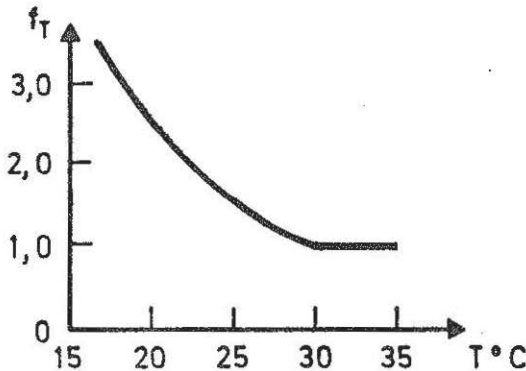


Abb. 6: Vergrößerungsfaktor  $f_T$  für das Volumen des Anaerobreaktors bei Temperaturen unter  $30^{\circ} \text{ C}$  ( $V_T = f_T \cdot V_{30^{\circ} \text{ C}}$ )

Betreibt man die Anaerobanlage mit der Abwassertemperatur, so muß das Problem der Temperaturschwankungen untersucht werden. Je mehr die Reaktoren einem vollständigen Mischbecken ähnlich sind, desto geringer wird die Gefahr von Temperaturänderungen im Reaktor, bei Reaktoren mit Pfropfenströmung (z.B. Festbettreaktoren) kann der Temperatureaus-



gleich in einem Misch- und Ausgleichsbehälter erfolgen. Je niedriger das Temperaturniveau, desto geringer ist die Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen.

Die Wirtschaftlichkeit einer Abwassererwärmung wird von drei Faktoren wesentlich beeinflusst: Konzentration und Temperatur des Abwassers, sowie Verfügbarkeit von Abfallenergie. Wenn genügend Abfallwärme (Niedertemperaturwärme  $> 40^{\circ} \text{C}$ ) vorhanden ist, dann entstehen für die Abwasseranwärmung nur die Kosten für die Errichtung und den Betrieb eines entsprechenden Wärmetauschers.

Muß für die Erwärmung Primärenergie (Öl, Kohle, Erdgas, Faulgas) eingesetzt werden, dann spielt die Abwasserkonzentration die entscheidende Rolle für eine Energiebilanz. In einer solchen Bilanz wird der Energieaufwand für die Aufwärmung des Abwassers dem Energiegewinn aus dem Faulgas entgegengestellt. Mit sinkender Abwasserkonzentration sinkt der Gasanfall je  $\text{m}^3$  Abwasser, der Energieaufwand für die Erwärmung des Abwassers um eine bestimmte Temperaturdifferenz bleibt jedoch gleich. In der folgenden Abbildung ist die Abhängigkeit des Energiebedarfs bzw. -gewinnes je  $\text{m}^3$  Abwasser von der Konzentration des abbaubaren COD aufgetragen. Die Abbildung 7 zeigt deutlich, daß bei dünnen Abwässern die Energiebilanz (Energiegewinn aus Faulgas - Energiebedarf für Anwärmung) sehr rasch negativ wird, und damit die Wirtschaftlichkeit des Anaerobverfahrens gegenüber dem aeroben sinkt.

Muß um mehr als  $5^{\circ} \text{C}$  mit Fremdenergie aufgewärmt werden, sollte in jedem Fall der Ablauf der Anaerobanlage zum Vorwärmen des Rohabwassers herangezogen werden. Bei der Anordnung des Wärmetauschers muß nur darauf Rücksicht genommen werden, daß anaerobe Abläufe häufig chemisch labile Gleichgewichte aufweisen (z.B. Kalk-Kohlensäuregleichgewicht), was beim Abkühlen zu Fällungsreaktionen im Wärmetauscher führen kann.

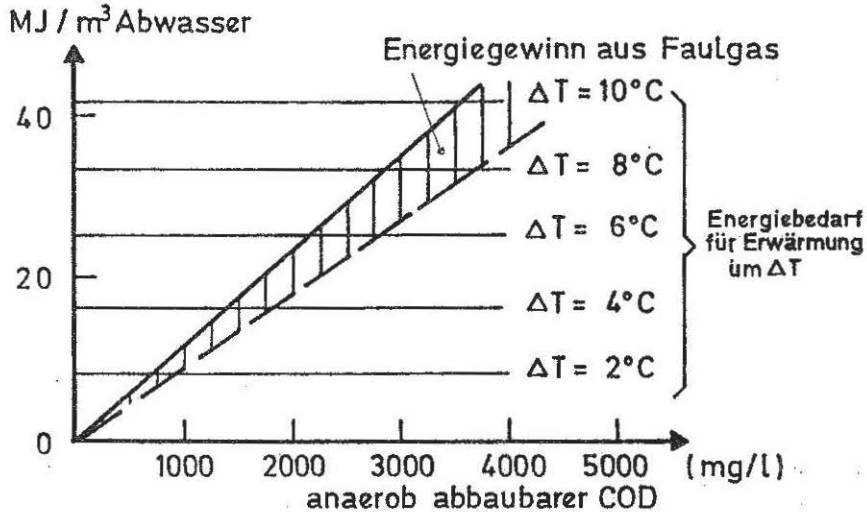


Abb. 7: Energiebedarf für Abwasseranwärmung und Energieinhalt des Faulgases in Abhängigkeit der Konzentration an anaerob abbaubarem COD

Bei der Reinigung der warmen Abwässer (30 - 40° C) genügt in der Regel ein entsprechender Temperatenausgleich, der mit der Versäuerung bzw. dem Konzentrations- und Mengenausgleich kombiniert werden kann. Nachdem das Abwasser die einzige Wärmequelle darstellt, können einerseits Probleme während der Einfahrphase auftreten, weil bei der Beschickung mit nur einem relativ kleinen Teilstrom des Abwassers die Wärmeverluste in die gleiche Größenordnung gelangen können wie die Wärmezufuhr durch das Abwasser; andererseits treten bei stationärem Betrieb je nach Außentemperatur unterschiedliche Reaktortemperaturen auf. Glücklicherweise sind die mesophilen Bakterien gegenüber langsamen Temperaturänderungen (<0,5°/Tag) nicht sehr empfindlich, solange sich die Temperatur zwischen 30 und 40° C bewegt.

Fällt das zu reinigende Abwasser mit Temperaturen von über 40° C an und will man aus Gründen der Betriebssicherheit die Methanstufe nicht im thermophilen Bereich betreiben, so muß das Abwasser gekühlt werden. Nachdem Abwässer über 30° C

meist nicht in Vorfluter eingeleitet werden dürfen, und die aerobe Nachreinigung ebenfalls vorteilhaft bei niedrigeren Temperaturen betrieben wird, ist die Abwasserkühlung sowieso ein notwendiger Verfahrensschritt. Es stellt sich also nur die Frage, wie und wo gekühlt werden soll.

Für die Kühlung gibt es prinzipiell drei unterschiedliche Möglichkeiten:

- offene Kühlsysteme (Kühltürme, Kühlteiche, Sprühteiche)
- geschlossene Kühlsysteme (Wärmetauscher)
- Mischung mit kühlem Wasser (z.B. Pumpensperrwasser, häusliches Abwasser).

Bei den offenen Kühlsystemen sind in erster Linie Geruchsprobleme, in zweiter Linie Fällungsreaktionen (durch Gasaustausch) zu beachten. Bei geschlossenen Systemen erfordern folgende Probleme Beachtung: Belagbildung durch Fällung und Bakterienwachstum, Gasentwicklung. Die Mischung mit kühlen Wässern sollte nur angewendet werden, wenn damit auch andere Probleme gelöst werden. So fallen häufig neben den hochkonzentrierten heißen Abwässern größere Mengen gering verschmutzter kühler Abwässer an, deren anaerobe Reinigung alleine nicht sinnvoll ist. Durch Zumischung solcher Abwässer können gleichzeitig auch z.B. toxische Konzentrationen im zu behandelnden Abwasser unterschritten und manchmal eine Teilneutralisation erzielt werden oder es kann die Spülwirkung in einem Festbettreaktor erhöht werden. Mischt man häusliches Abwasser zu, so kann damit gleichzeitig die Versorgung mit Nährstoffen (N, P) und Spurenelementen sichergestellt oder zumindest unterstützt werden. Jedenfalls müssen die Vorteile, die mit dieser einfachen Art die Temperaturregelung verbunden sind, alle Nachteile, die mit der Vergrößerung der zu behandelnden Wassermenge zusammenhängen (z.B. höherer Biomasseverlust im Ablauf) zumindest aufwiegen.

Die Art der Kühlung im Abwasserreinigungssystem hängt sehr

stark mit dem Kühlsystem zusammen:

Offene Kühlsysteme müssen wegen der Geruchsprobleme unbedingt vor jedweder Versäuerung, also auch vor Ausgleichsbehältern angeordnet werden.

Geschlossene Kühlsysteme sollten wenn möglich zur Nutzung der Abwärme im Betrieb verwendet und ebenfalls vor der Versäuerung angeordnet werden.

Die Zumischung von kühlem Wasser erfolgt günstig im oder nach einem Misch-Ausgleich oder Versäuerungsbehälter. Besser erscheint es, das dort vorhandene Volumen zum Ausgleich von Menge, Konzentration und Temperatur des Rohabwassers zu nützen. Damit kann die Zugabe des kühlen Wassers ebenfalls gleichmäßig erfolgen um die gewünschte Temperatur im Methanreaktor einzuhalten.

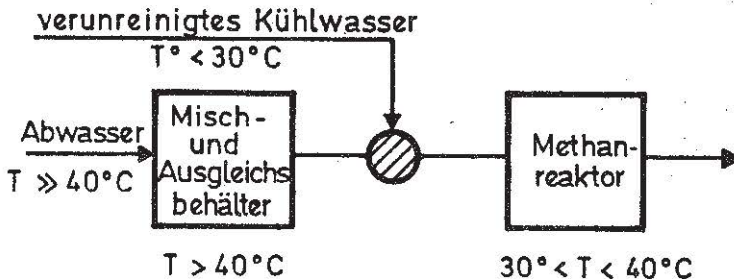


Abb. 8: Schema für die Kühlung heißer Abwässer durch Zugabe kühler Abwässer

### 3.5 pH-Wert, Karbonatfällung, Neutralisation

Industrieabwässer sind im Gegensatz zu den häuslichen Abwässern häufig durch Stoffe verunreinigt, die eine Neutralisation vor der biologischen Reinigung notwendig machen. Das Problem der Neutralisation ist bei den aeroben Verfahren



der Abwasserreinigung, insbesondere beim Belebungsverfahren mit dem großen Mischungsvolumen im Belebungsbecken gering und relativ einfach lösbar. Lediglich bei Druckbelüftungen und Tropfkörpern ist bei Neutralisation mit Kalk die Gefahr der Verstopfung durch Kalziumkarbonat gegeben. Bei der aeroben Reinigung können Abwässer mit pH-Werten zwischen etwa 5,5 und 9 meist ohne Neutralisation behandelt werden und auch im Belebungsbecken können häufig pH-Werte von 6 - 8,5 zugelassen werden, ohne die Reinigungsleistung zu gefährden.

Es gibt mehrere Gründe dafür, daß die Neutralisation im anaeroben Bereich mehr Probleme aufwirft. Der pH-Bereich, in dem eine stabile Methanbildung stattfindet, ist klein (6,8 - 7,8). 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.

In der folgenden Tabelle wird versucht, die wesentlichen Unterschiede zwischen aeroben und anaeroben Verfahren im Hinblick auf Neutralisation und pH-Ansprüche einander gegenüberzustellen, wobei die speziellen Probleme der aeroben Nachreinigung hier nicht mit aufgenommen sind (siehe Pkt. 3.13). Häufig stellen die Kosten für die Neutralisation einen wesentlichen Faktor bei der Wirtschaftlichkeitsrechnung dar, wobei diese Kosten je nach Reaktortype stark variieren können.

Aerobe

Anaerobe

Reinigung

pH

tolerant (5,5 - 8,5)

empfindlich (6,8 - 7,8)

CO<sub>2</sub>- Gehalt im Reaktor

sehr gering, weil CO<sub>2</sub> durch die Belüftung ausgetrieben wird

hoch, weil Partialdruck des CO<sub>2</sub> im Gasraum hoch ist (10 - 40 %)

organische Säuren

werden unabhängig vom pH-Wert (5,5 - 9,0) abgebaut und sind im Rohabwasser selten in hoher Konzentration enthalten

werden nur im pH-Bereich 6,8 - 7,8 abgebaut und sind im Zulauf zum Methanreaktor meist in hohen Konzentrationen enthalten (siehe Pkt. 3.3)

Fällungsprodukte (Karbonate)

Verstopfungsfahr beim Festbettreaktor

Beim Belebungsverfahren Gefahr der Verstopfung von Druckluftbelüftern. Bei mechanischen Belüftern keine besonderen Probleme. Vergleichsweise geringes Schlammalter und hohe Turbulenz verhindern Ablagerungen

Bei mäßig bis volldurchmischten Reaktoren akkumulieren sich die Fällungsprodukte im Schlamm

- Ausbildung von Ablagerungen
- Behinderung der Mischung von Abwasser und Schlamm
- Verminderung des Gehaltes an aktiver Biomasse durch Verdrängung

Ammonium, organischer Stickstoff

Bei Nitrifikation wird der pH-Wert abgesenkt, was bis zur Hemmung der Nitrifikation führen kann. Durch Denitrifikation kann dieser pH-Abfall verringert werden.

Organischer Stickstoff wird zu Ammonium umgebaut, was zu einer pH-Anhebung führt. Mit steigendem pH-Wert steigt Toxizität von Ammonium (NH<sub>3</sub>).

Sulfat, organischer Schwefel

Bleibt unverändert (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) oder wird eingebaut (org.S)

Wird zu Sulfid reduziert, was zu einer pH-Anhebung führt.

Sulfid

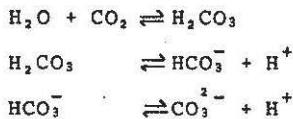
Wird zu Sulfat oxidiert, was zu einer pH-Absenkung führt

bleibt unverändert

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.

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  $\text{CO}_2$  im Gleichgewicht mit dem Partialdruck des  $\text{CO}_2$  in der Gasphase (Henry'sches Gesetz), andererseits bestimmt der pH-Wert die Verteilung der einzelnen Komponenten im Wasser (Abb. 9).

Diese Gleichgewichtssysteme wirken pH regulierend (Puffer). Führt man Säure ( $\text{H}^+$ -Ionen) zu, so verschiebt sich das Gleichgewicht zum gelösten  $\text{CO}_2$  und damit steigt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases, der pH-Abfall wird dadurch gemildert. Bei Laugenzugabe wird aus der Gasphase  $\text{CO}_2$  zur Neutralisation nachgeliefert bis sich das neue Gleichgewicht eingestellt hat; der pH-Anstieg wird dadurch verringert.

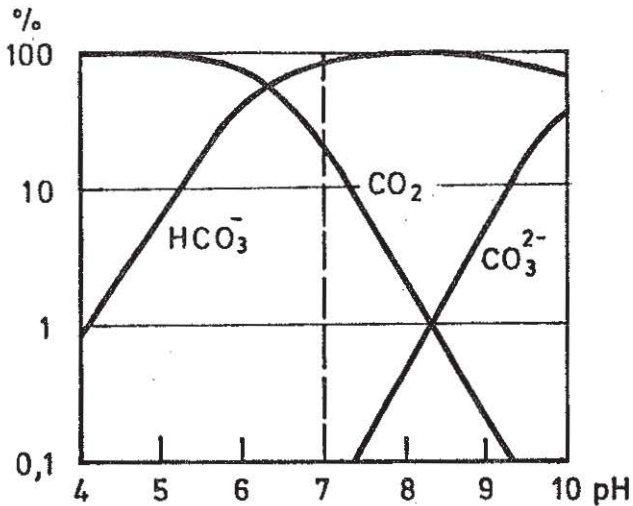
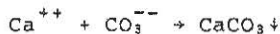


Abb. 9: Abhängigkeit des Karbonat-Bikarbonat-Kohlensäure-Gleichgewichtes vom pH-Wert ( $T = 20^\circ \text{C}$ )

Eine besondere Bedeutung hat in diesem Zusammenhang das Kalzium. Es kommt in allen natürlichen Wässern als Härtebildner vor. Kalziumverbindungen werden wegen ihres geringen Preises bei gewerblichen und industriellen Produktionsprozessen häufig als Rohstoff eingesetzt, wobei ein mehr oder weniger großer Anteil ins Abwasser gelangt. Wenn das Abwasser vor der anaeroben Behandlung neutralisiert werden muß, ist man aus Kostengründen bestrebt, Kalk zu verwenden.

Ist also im Abwasser eine entsprechende Kalziumkonzentration vorhanden, oder wird  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Ca(OH)}_2$  als Neutralisationsmittel 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  $\text{CaCO}_3$  ist umso vollständiger, je höher der pH-Wert und je



geringer der  $\text{CO}_2$ -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 (Schwebestoff) des Ablaufes. Bei allen Festbettreaktoren stellt dieses Phänomen eine ernste Bedrohung dar, weil die Fällung vorwiegend an den Oberflächen des Füllkörpers stattfindet und je nach Ca-Gehalt des Abwassers früher oder später zu Verpackungen führt, die nicht nur die gleichmäßige Durchströmung behindern, sondern auch die Entfernung des Füllmaterials erheblich erschweren können (Bildung von kompakten Schichten aus Kalziumkarbonat und Füllmaterial). Aber auch bei allen anderen Reaktortypen muß man dem Problem besondere Bedeutung schenken. Sind große Mengen an Fällungsprodukten zu erwarten, dann muß man den Kalk selektiv aus dem Anaerobschlamm entfernen können, dazu sind zwei Schritte nötig. Erstens muß man den kalkhaltigen Schlamm während des Betriebes aus dem Reaktor ausschleusen können, sodaß er dort nirgends feste Ablagerungen bilden kann. Zweitens muß man die Biomasse vom Kalk so trennen, daß der Verlust an Biomasse bei diesem Verfahrensschritt die Erzielung einer hohen Biomassekonzentration im Reaktor nicht unmöglich macht. Dieses Problem wird durch die Tatsache erschwert, daß der Schlamm ein gasendes Medium ist (Sicherheitsrisiko durch explosive Gasgemische).

Verwendet man statt Kalk als Neutralisationsmittel Natrium ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ), so vermeidet man das Fällungsproblem, muß aber mit den drei- bis sechsfachen Kosten gegenüber der Verwendung von Kalk rechnen, wie dies von FERGUSON et al. (1984) für die Neutralisation des Brüdenkondensates einer

Sulfitzellstofffabrik errechnet wurde. Dieses Beispiel zeigt auch sehr gut die Problematik der Neutralisation bei anaeroben Prozessen:

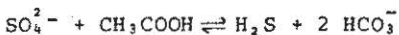
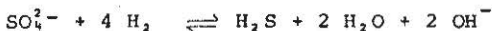
Die Neutralisationsmittelkosten steigen stark an, wenn man den pH-Wert im Zulauf zum Reaktor von  $\approx 2,1$  auf  $7,5$  statt auf nur  $6,5$  anheben muß, weil dann für die Neutralisation der organischen Säuren ( $3000 \text{ mg Essigsäure/l}$ ) viel Lauge verbraucht wird. Durch den Abbau der organischen Säuren im Reaktor wird diese Lauge wieder frei und von der entstehenden Kohlensäure neutralisiert. Damit sinkt der  $\text{CO}_2$ -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. Es treten dann nirgends hohe Konzentrationen an organischen Säuren, d.h. niedrige pH-Werte auf, die ihrerseits wieder den Abbau der Säuren durch die Methanbakterien hemmen. Nachdem in dem erwähnten Brüdenkondensat auch Sulfit ( $770 \text{ mg SO}_3^{2-}/\text{l}$ ) enthalten ist, muß man danach trachten, einen hohen pH-Wert im Reaktor einzuhalten, weil vorwiegend das undissoziierte  $\text{SO}_2$  toxisch ist und das chemische Gleichgewicht sich mit steigendem pH-Wert zu den dissoziierten, weniger toxischen Formen ( $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{--}$ ) verschiebt. Bei einer Anhebung des pH-Wertes im Reaktor wird ein Teil des Neutralisationsmittels zur Neutralisation der freien, mit dem  $\text{CO}_2$  des Gases im Gleichgewicht stehenden, Kohlensäure verbraucht, dies macht eine künstliche Anhebung des pH-Wertes im Reaktor ziemlich kostspielig. Ein weiteres Problem ist in der zitierten Arbeit (FERGUSON et al., 1984) bereits indirekt angesprochen. Nach der anaeroben Stufe muß das Abwasser aerob noch gereinigt werden, dabei wird das  $\text{CO}_2$  praktisch vollständig ausgetrieben. Die für die Neutralisation der organischen Säuren bzw. des  $\text{CO}_2$  (im Reaktor) eingesetzte Lauge wird dort freigesetzt und führt zu einem pH-Anstieg und damit möglicherweise zu einer erhöhten Toxizität von Ammonium

In Zusammenhang mit dem Gleichgewicht zwischen dem  $\text{CO}_2$  im

Gas und im Methanreaktorinhalt soll noch auf ein Phänomen hingewiesen werden, das möglicherweise für die Betriebsüberwachung ausgenützt werden kann. Wenn bei starkem Betrieb im Ablauf des Methanreaktors nur mehr sehr geringe Konzentrationen an organischen Säuren vorhanden sind, wird in vielen Fällen der pH-Wert im Reaktor vorwiegend von der Kohlensäure und damit vom  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases bestimmt. Läßt man daher eine Probe aus dem Reaktor ausgasen ( $\text{CO}_2$  entweicht), so steigt der pH-Wert an (bis zu einer pH-Einheit). Sind zufolge einer Überlastung der methanogenen Phase noch hohe Konzentrationen an organischen Säuren vorhanden, so bestimmen vorwiegend diese den pH-Wert im Reaktor. Da diese Säuren beim Entgasen jedoch in der Probe verbleiben, ist der Unterschied zwischen dem pH-Wert im Reaktor und in den entgasten Proben gering. Vereinfachend kann man also sagen, daß der Unterschied zwischen dem pH-Wert im Reaktor und in der entgasten Ablaufprobe umso größer ist, je besser der anaerobe Abbau verläuft, d.h. je geringer die Konzentration an organischen Säuren im Ablauf ist.

Überall dort, wo der Partialdruck des  $\text{CO}_2$  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.

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



und es bildet sich ein neues Puffersystem ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{--}$ ) aus. Von dem gebildeten  $\text{H}_2\text{S}$  wird ein Teil mit dem Gas aus dem System ausgeschleust, der Sulfidanteil im Wasser wird bei der aeroben Nachreinigung wieder zu  $\text{SO}_4^{2-}$  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, wobei Salpetersäure entsteht.

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 (siehe 3.6).

Wie weit der pH-Wert im Zulauf eines Anaerobreaktors angehoben werden muß, hängt sehr stark von der Abwasserzusammensetzung, der Reaktortype (vollständige Mischung, Pfropfenströmung, Rezirkulation) und dem Verfahrensschema (einstufig, zweistufig) ab. Ähnlich verhält es sich auch mit der Wahl des Ortes der Neutralisation:

- vor bzw. im Versäuerungs- bzw. Ausgleichsbehälter
- und/oder vor oder im Methanreaktor.

Nur in ganz seltenen Fällen ist es möglich, den Neutralisationsmittelbedarf über die Abwasserzusammensetzung exakt zu berechnen. Wegen der vielen mikrobiologischen und biochemischen Verknüpfungen müssen bei den meisten Abwässern zumindest Laborversuche ausgeführt werden, um das erforderliche pH-Niveau im Reaktor und den Neutralisationsmittelbedarf angeben zu können. Dieser stellt in der Kostenrechnung häufig einen entscheidenden Posten dar und muß auch bei der Planung entsprechend berücksichtigt werden.

Zum Abschluß werden noch einmal die Vor- und Nachteile von Kalzium und Natrium als Neutralisationsmittel für den Zulauf oder den Reaktorinhalt zusammengefaßt:



Form	Kalzium	Natrium
Karbonat	CaCO <sub>3</sub> wirkt nur dann, wenn vor dem Eintritt in den Methanreaktor das CO <sub>2</sub> ausgetrieben wird. Fällt im Reaktor als Karbonat weitgehend aus.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> billiges Na-Chemikal keine Fällungsprodukte
Hydroxyd	Ca(OH) <sub>2</sub> , Überdosierung weniger gefährlich als bei NaOH. Ausfällung von Kalk im Reaktor, starke Reduktion des CO <sub>2</sub> -Gehaltes im Gas	Na(OH) Überdosierung gefährlich, pH steigt zufolge des Abbaues von org. Säuren und Sulfat im Reaktor an, Rückgang der CO <sub>2</sub> -Menge kleiner als bei Kalzium
Bikarbonat	-	NaHCO <sub>3</sub> teurer als andere Chemikalien, keine Vermin- derung des CO <sub>2</sub> -Anteils im Gas, daher für H <sub>2</sub> S Toxizität günstig
	Starker Einfluß auf Reaktorwahl und Reaktorausrüstung	Freie Reaktorwahl, soweit nicht vom Abwasser eingeschränkt

### 3.6 Toxizitätsprobleme

#### 3.6.1 Allgemeines

Toxizitätsprobleme spielen bei jeder Form der biologischen Industrieabwasserreinigung naturgemäß eine bedeutende Rolle. Bei fast allen Industriebetrieben werden Chemikalien oder Rohstoffe eingesetzt, die für lebende Organismen, insbesondere für Bakterien, toxisch wirken können. Das kann von einer leichten Hemmung des Wachstums über eine völlige aber reversible Hemmung des Stoffwechsels bis zu einer Abtötung aller Mikroorganismen gehen. Eine umfassende Zusammenstellung aller diesbezüglichen Untersuchungen ist in der Arbeit von HENZE und HARREMOES (1983) enthalten (Stoff, Konzentration, Wirkung, Art der untersuchten Bakterienkulturen, Literaturstelle).

Das primäre Ziel der biologischen Abwasserreinigung ist der Abbau der organischen Kohlenstoffverbindungen. Im aeroben Bereich gibt es eine große Vielfalt von Bakterien, die den C-Abbau durchführen können. Die Empfindlichkeit dieser komplexen aeroben Biozönose gegenüber toxischen Stoffen ist daher relativ gering. Wenn bei der aeroben Reinigung eine Bakteriengruppe stark geschädigt wird, dann wird schlimmstenfalls eine Abwasserkomponente vorübergehend nicht abgebaut, der Gesamtprozeß wird jedoch nur wenig gestört und die Störung verschwindet eine gewisse Zeit nach dem Ende der toxischen Wirkung von selbst. Bei der anaeroben Abwasserreinigung dagegen 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. Das ist aus den Ausführungen im Kapitel 2.2 verständlich.

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.

Allen toxischen Stoffen ist eines gemeinsam, ihre Toxizität ist abhängig von ihrer Konzentration, die im Reaktor erzielt

wird. Für toxische Stoffe im zu reinigenden Abwasser (z.B. Formalin) können zulässige Konzentrationen ermittelt und festgelegt werden. In der Regel muß dann der Produktionsbetrieb einer Fabrik danach trachten, eine Überschreitung dieser Werte zu vermeiden, oder das Eindringen derartiger Stoffe ins Kanalnetz zu verhindern. Das Problem kann also nur durch eine entsprechende Organisation und Betriebsüberwachung oder einen Verzicht auf solche Stoffe durch Produktionsumstellung gelöst werden. Für jene toxischen Stoffe, die zumindest zum Teil erst durch den mikrobiellen Abbau der Verschmutzung des Abwassers entstehen (organische Säuren, Ammoniak, Schwefelwasserstoff) gilt dies nur bedingt. 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 vermindern (Ammoniak für pH-Regulierungen und Ammoniumsals 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.

In relativ kurzer Zeit (einige Tage) und ohne großen Aufwand kann die toxische Konzentration eines Stoffes mit Hilfe des von VALCKE und VERSTRAETE (1981) entwickelten "anaeroben Atmungstests" festgestellt werden. Durch entsprechende Substrate und die Analyse des entstehenden Gases läßt sich beurteilen, wo die Hemmwirkung angreift, an der Hydrolyse, Versäuerung, acetogenen Stufe oder Methanstufe.

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

In vielen Fällen kann die Hemmwirkung bestimmter Substanzen jedoch nur in Langzeitversuchen geklärt werden, weil die Bakterien in der Lage sind durch Adaptierung ihre Resistenz wesentlich zu erhöhen (z.B. Hemmung durch Ammonium).

Näher erörtert werden sollen hier die Wirkungen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie die der niederen organischen Säuren auf die anaerobe Abwasserreinigung. Allen Stoffen ist gemeinsam, daß ihre Wirkung sehr stark vom pH-Wert im Reaktor abhängig ist, weil vorwiegend die undissoziierte Form hemmend wirkt, die Ionen dagegen erst in viel höheren Konzentrationen gefährlich werden. Der pH-Wert im Reaktor ist aber wiederum eine Funktion der entstehenden Puffersysteme (Karbonat, Ammonium, Schwefelwasserstoff) und des Gleichgewichtes zwischen Versäuerung und Vergasung sowie vom Wirkungsgrad des anaeroben Abbaues abhängig. Der anaerobe Prozeß hat also meist mehrere Selbsthemmungssysteme eingebaut, wie dies im aeroben Bereich kaum bekannt ist.

### 3.6.2 Schwefelverbindungen (Sulfat, Sufit)

Sehr viele Industrieabwässer enthalten größere Konzentrationen an Sulfat (50 - mehrere 1000 mg  $\text{SO}_4\text{-S/l}$ ): Sei es z.B. wie beim Viskoseabwasser wo Schwefelsäure und Zinksulfat in hohen Konzentrationen vorliegen, sei es bei dem Abwasser einer Zitronensäurefabrik, in dem hohe  $\text{CaSO}_4$ -Konzentrationen auftreten oder beim Abwasser eines Faserplattenwerkes, wo Sulfate für die Fällung der Phenolharze eingesetzt werden und ins Abwasser gelangen. Die theoretischen Zusammenhänge zwischen Sulfatreduktion, Methanbildung und Substratabbau sowie ihre praktischen Auswirkungen sind in den Arbeiten von KROISS, WABNEGG (1982, 1983) dargestellt worden, es wird daher hier versucht, nur die wesentlichen Mechanismen der Sulfatreduktion darzulegen und dann die Folgerungen für Planung und Betrieb anaerober Abwasserreinigungsanlagen aufzuzeigen.



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). Durch welche Vorgänge diese Konkurrenz gesteuert wird, ist bisher noch nicht völlig aufgeklärt. Energetisch sind zwar die Sulfatreduzenten begünstigt, aber andere Faktoren begünstigen offenbar wieder die Methanbakterien. Es ist auch bekannt, daß ein Fehlen von Sulfat und damit Sulfatreduzenten die Methanbildung negativ beeinflußt (SPEECE, 1983). Vermutlich dürfte die durch die Sulfatreduktion hervorgerufene Erniedrigung des Redoxpotentials sowie die Erniedrigung des  $H_2$ -Partialdruckes eine entscheidende Rolle spielen. Jedenfalls gibt es Fälle, bei denen im Ablauf der Methanstufe Sulfat gefunden wurde, obwohl ausreichend Substrat für die Sulfatreduktion zur Verfügung gestanden wäre (KROISS, PLAHL-WABNEGG, SVARDAL, 1984).

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 der folgenden Abbildung ist die Abhängigkeit des Gleichgewichtes  $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$  vom pH-Wert dargestellt (Abb. 10). 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

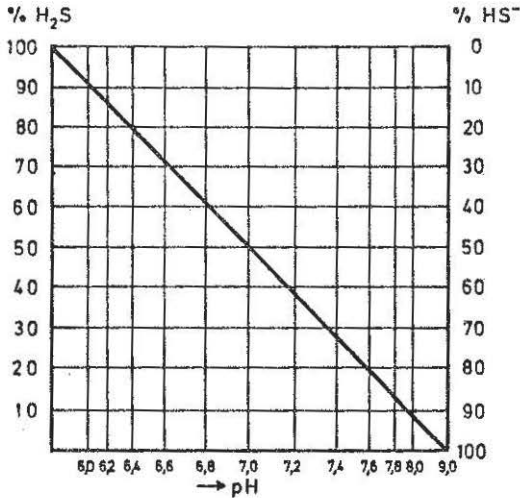


Abb. 10: Anteil von HS<sup>-</sup> und H<sub>2</sub>S am Gesamtsulfid in Abhängigkeit vom pH-Wert

steigt mit sinkendem pH-Wert. Neben diesem vom pH-Wert bestimmten chemischen Gleichgewicht ist für die H<sub>2</sub>S-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<sub>2</sub>S 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 (CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>) im Reaktor abhängig, diese wiederum von den biochemischen und chemischen Umsetzungen, die in ihm stattfinden.

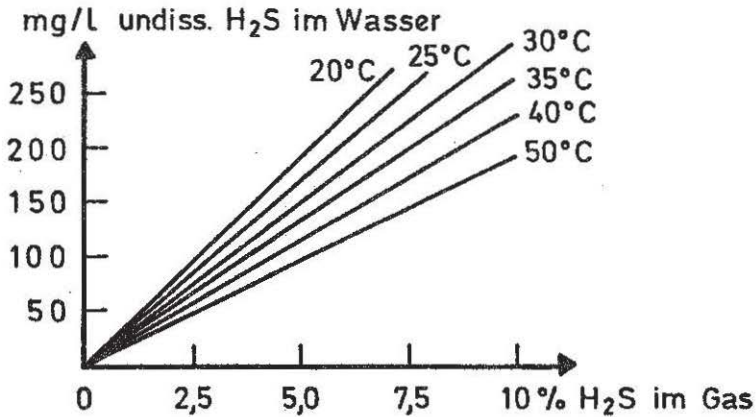


Abb. 11: Zusammenhang zwischen % H<sub>2</sub>S im Gas und H<sub>2</sub>S-S-Konzentration in der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

In der folgenden Abbildung wird versucht die oben angeführten Zusammenhänge zu erläutern.

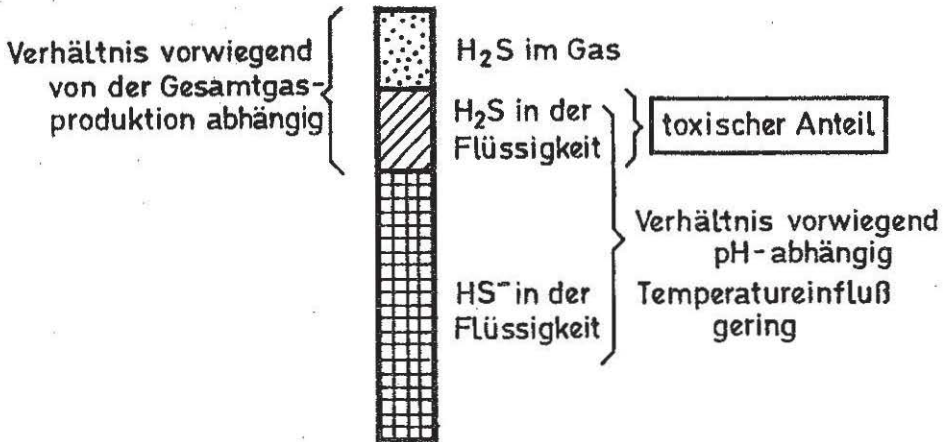


Abb. 12: Verteilung der Sulfidfraktionen auf Gas und Wasser

Die Ergebnisse von Untersuchungen über die Hemmwirkung von  $H_2S$  auf die Methanbakterien (adaptierter Schläm) sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

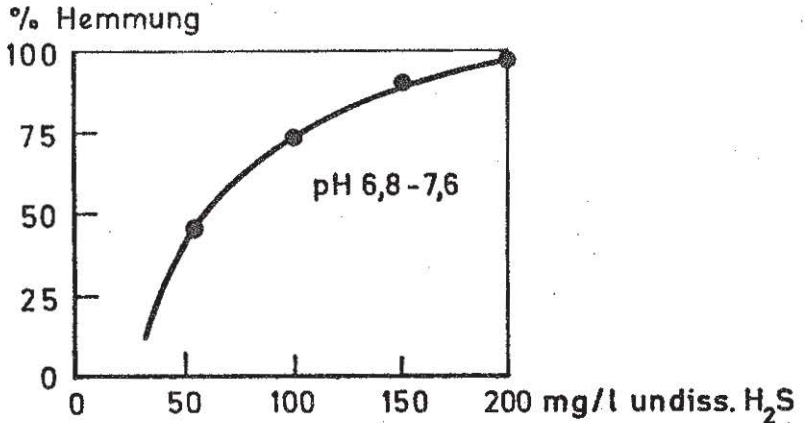


Abb. 13: Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure in Abhängigkeit der Konzentration an undiss.  $H_2S$  (KROISS, WABNEGG, 1983)

Die Hemmung beginnt je nach Temperatur bei einem  $H_2S$ -Gehalt zwischen etwa 25 und 50 mg/l, dies entspricht bei 30° C einem  $H_2S$ -Gehalt im Gas von 1 - 2 %. Bei etwa 200 - 300 mg/l  $H_2S$  kommt die Methanbildung aus Essigsäure komplett zum Erliegen, dies entspricht bei 30° C einem Gasanteil des  $H_2S$  von ca. 10 %. Die Hemmung des Stoffwechsels der Methanbakterien durch Schwefelwasserstoff ist nach bisherigen Untersuchungen zum größten Teil reversibel.

Für die Planung anaerober Anlagen ist die Frage von großer Bedeutung, ob die  $H_2S$ -Toxizität bei der Reinigung eines bestimmten Industrieabwassers eine Rolle spielen wird oder nicht. Am stärksten ist die  $H_2S$ -Toxizität mit dem Verhältnis abbaubarer COD/reduzierbarer Schwefel ( $COD_r/S_r$ ) verknüpft. Mit Hilfe dieses Abwasserkennwertes ist es möglich, die zu erwartenden Probleme abzuschätzen:



$COD_r/S_r \geq 100$	keine Probleme durch $H_2S$ zu erwarten
$15 < COD_r/S_r < 100$	anaerobe Reinigung möglich, aber $H_2S$ -Probleme müssen berücksichtigt werden
$COD_r/S_r < 15$	Methanproduktion nur in Sonderfällen möglich

In den folgenden zwei Abbildungen ist der zu erwartende  $H_2S$ -Gehalt im Gas (bzw. in der Flüssigkeit) in Abhängigkeit des  $COD_r/S_r$ -Verhältnisses eingetragen. In der Abbildung 14 ist der Einfluß des pH-Wertes im Reaktor, in der Abbildung 15 der Einfluß der  $COD_r$ -Konzentration des Zulaufes dargestellt. In beiden Fällen wurde ein  $CO_2$ -Gehalt des Gases von 30 % und eine Temperatur von  $38^\circ$  angenommen.

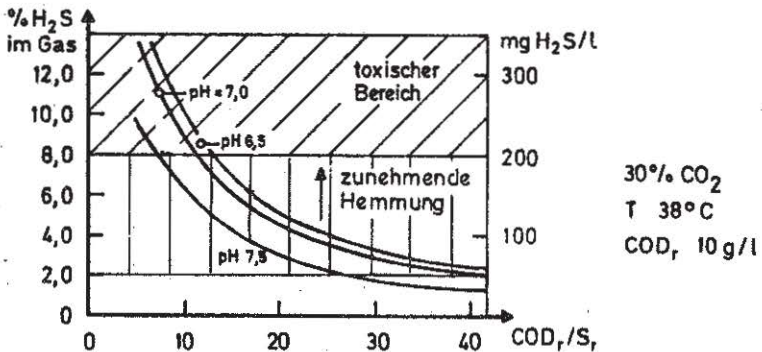


Abb. 14:  $H_2S$ -Konzentration im Gas in Abhängigkeit vom  $COD_r/S_r$ -Verhältnis bei unterschiedlichem pH-Wert

Es zeigt sich, daß der pH-Wert umso größeren Einfluß auf die Hemmwirkung hat, je niedriger das  $COD_r/S_r$ -Verhältnis ist, besonders groß wird der Einfluß bei Werten unter 20. Aus der Abbildung 15 geht hervor, daß die Zulaufkonzentration ebenfalls bei niedrigen  $COD_r/S_r$ -Verhältnissen wesentlich stärker ins Gewicht fällt als bei hohen. Bei Abwässern mit kritischen  $COD_r/S_r$ -Verhältnissen sollte man bei der Planung Vorsorge dafür treffen, daß man in Fällen akuter Toxizität durch  $H_2S$  entsprechende Abhilfemaßnahmen setzen kann.

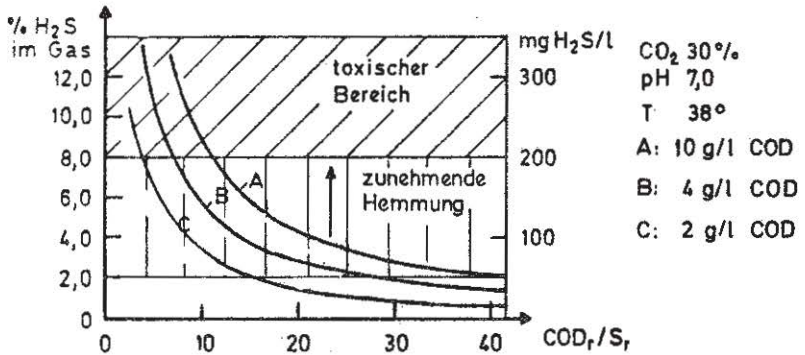


Abb. 15: H<sub>2</sub>S-Konzentration im Gas (bzw. in der Flüssigkeit) in Abhängigkeit unterschiedlicher Zulaufkonzentration

Der beste Betriebsparameter zur Überwachung der H<sub>2</sub>S-Toxizität ist der H<sub>2</sub>S-Gehalt des Gases. Beginnt er zu steigen, dann muß man möglichst rasch eingreifen. Dafür eignen sich folgende Maßnahmen:

- Erhöhung des pH-Wertes im Reaktor. Womöglich sollte in diesem Fall Natriumbikarbonat eingesetzt werden, weil dadurch kein CO<sub>2</sub> aus dem Gas entfernt wird und eine hohe Gasmenge führt zu niedrigen H<sub>2</sub>S-Partialdrücken; als Dauerzugabe ist NaHCO<sub>3</sub> meist zu teuer.
- Zugabe von Eisensalzen zur H<sub>2</sub>S-Fällung als Eisensulfid; es muß jedoch bedacht werden, daß dadurch der pH-Wert im Reaktor mehr oder weniger absinkt, sodaß zusätzlich Neutralisationsmittel dosiert werden müssen.
- Verdünnung mit sulfatfreiem bzw. sulfatarmem Wasser oder Abwasser. Die Einrichtungen zur Schlammabtrennung dürfen jedoch dadurch nicht so weit überlastet werden, daß zufolge eines erhöhten Biomasseverlustes ein Rückgang des COD-Abbaues (COD<sub>r</sub>) auftritt.
- Eine Rücknahme der Raumbelastung des Reaktors bringt nur dann Erfolg, wenn dadurch der COD-Abbau steigt. Dies ist

dann der Fall, wenn die Ursache der Schwierigkeiten in einer Säuretoxizität (s.d.) durch Überlastung liegt.

Je niedriger das  $COD_r/S_r$ -Verhältnis eines Abwassers ist, desto mehr muß man danach trachten, einen sicheren und hohen Wirkungsgrad (COD-Abbau) der Anlage zu gewährleisten. Jede Labilität des Prozesses wird durch die Sulfatreduktion erhöht. Das Problem kann technisch einwandfrei durch eine Gasumwälzung mit Gaswäsche im Gaskreislauf aus der Welt geschafft werden. Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas ist jedoch gerade in den kritischen Fällen sehr kostspielig. Daher wird man diese Lösung nur in Sonderfällen anwenden.

### 3.6.3 Organische Säuren

Ein Methanreaktor ist dann im Gleichgewicht, wenn das Angebot an organischen Säuren dem Abbau dieser Säuren durch die Methanbakterien entspricht. Die Säuren können entweder mit dem Abwasser in den Methanreaktor gelangen (z.B. aus der Versäuerungsstufe) oder ebendort erst gebildet werden. Wenn aus irgendeinem Grund entweder das Säureangebot rascher ansteigt als die Abbaukapazität der Methanbakterien oder letztere bei gleichbleibendem Säureangebot in ihrer Aktivität gehemmt werden, dann kommt es zu einem Anstieg der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren im Reaktor. Es ist seit langem bekannt, daß diese organischen Säuren hemmend auf den Stoffwechsel der Essigsäure abbauenden Methanbakterien wirken. Dabei nimmt man heute an, daß in erster Linie der undissoziierte Anteil der Säuren die hemmende Wirkung auslöst (DUARTE, ANDERSON, 1983). Leider gibt es noch relativ wenige Untersuchungen über die Toxizität der organischen Säuren in Zusammenhang mit pH-Angaben.

In der folgenden Abbildung sind die Dissoziationsgleichge-

wichte von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure im pH-Bereich von 6 - 8 aufgetragen.

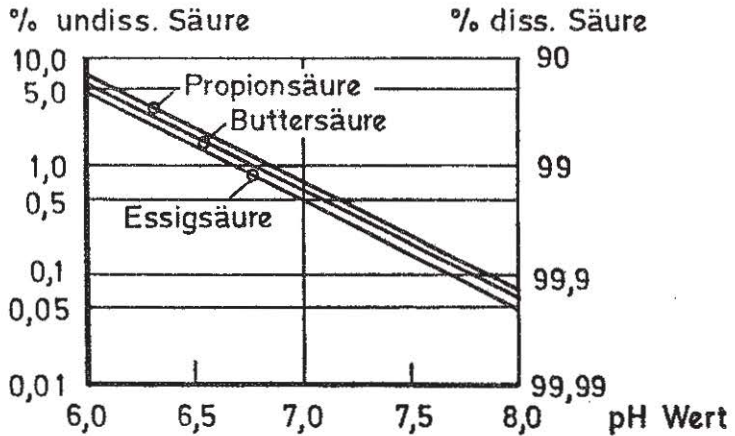
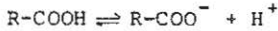


Abb. 16: Prozentueller Anteil der undissoziierten Säuren an den Gesamtsäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert

Man sieht, daß die Konzentration der undissoziierten Essigsäure zwischen pH 6 und 8 um ca. 2 Zehnerpotenzen abnimmt, also der pH-Wert ganz entscheidend ist, und daß sich Propion- und Buttersäure fast gleich verhalten.

In der Arbeit von DUARTE und ANDERSON (1983) wird folgende Abhängigkeit der Hemmung der Methanbakterien von der Konzentration an undissoziierter Essigsäure angegeben:



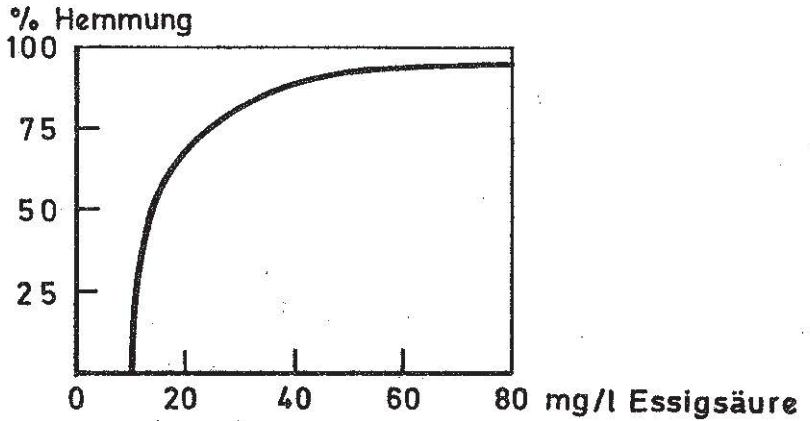


Abb. 17: Prozentuale Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von der Konzentration an undissoziierter Essigsäure nach DUARTE und ANDERSON (1983)

Für Propionsäure ist noch nicht gesichert, daß nur der undissoziierte Anteil toxisch ist; nimmt man dies jedoch in Analogie zur Essigsäure an, so ergeben die Untersuchungen von KROISS, WABNEGG (1983a) folgendes Hemmungsdiagramm für den Essigsäureabbau:

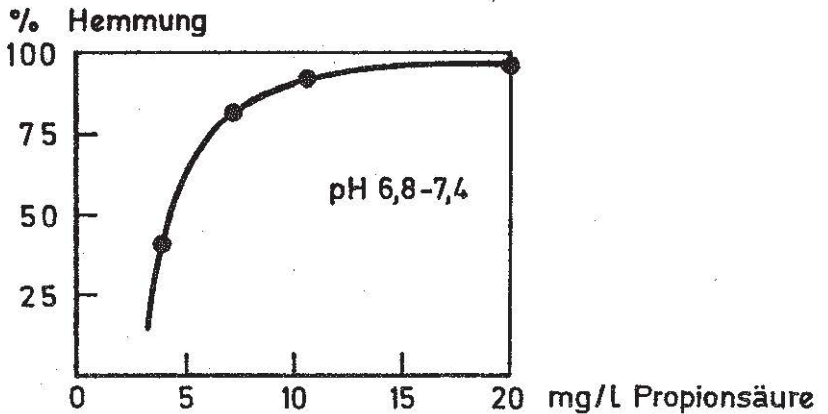


Abb. 18: Prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propionsäure

Trägt man die Gesamteessigsäurekonzentration für verschiedene Hemmungswerte über dem pH-Wert auf, so entsteht das folgende Diagramm (berechnet nach den Meßwerten von DUARTE und ANDERSON, 1983):

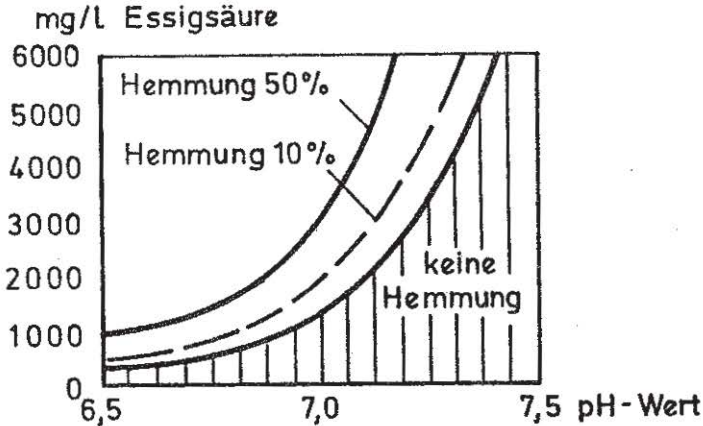


Abb. 19: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von pH und Gesamt-Essigsäurekonzentration

Nach Abbildung 19 wird somit deutlich, daß speziell bei hoch konzentrierten Abwässern, die leicht versäuerbar sind, ein sehr hoher prozentueller COD-Abbau unerlässlich ist, weil sonst die hohe Restkonzentration an organischen Säuren eine starke Hemmung der Methanbildung bewirkt.

Ein Absinken des pH-Wertes in Zusammenhang mit steigenden Säurekonzentrationen muß durch geeignete Maßnahmen verhindert werden, weil sonst die Methanbildung und damit der COD-Abbau stark zurückgehen kann. Als Maßnahmen dagegen eignen sich:

- Rücknahme der COD-Belastung (Säurebelastung) des Reaktors
- Zugabe von Verdünnungswasser zur Verringerung der Säurekonzentrationen
- Anhebung des pH-Wertes durch Zugabe von Neutralisationsmittel ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ).

Vergleichsuntersuchungen haben gezeigt, daß die Empfindlichkeit der Methanbakterien bei Festbettreaktoren geringer ist als bei Reaktoren mit freischwebenden Bakterienflocken, die Ursachen dafür sind aber noch nicht restlos geklärt (ANDERSON et al., 1981).

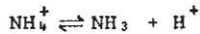
Wie schon im Kapitel 2.1, Abbildung 2, gezeigt wurde, gilt für eine Reihe von Substraten (vor allem Kohlenhydraten), daß ca. 2/3 des COD-Abbaues über die Essigsäure und 1/3 über den Wasserstoff zum Methan verläuft. Zudem werden bei der Versäuerung und Methanisierung ( $H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4$ ) ca. 10 - 18 % der COD-Fracht des Zulaufes in Biomasse umgewandelt.

Wie sich bei verschiedenen Versuchen gezeigt hat, gibt es neben dem stabilen Betrieb von Methanreaktoren bei hoher Abbauleistung und geringer Restkonzentration an organischen Säuren im Ablauf noch einen zweiten Beharrungszustand des Anaerobprozesses. Dieser tritt dann auf, wenn die Essigsäure abbauenden Methanbakterien gehemmt werden. Dieser Zustand ist bisher nicht ausreichend untersucht. Da die Methanbakterien, die  $CO_2$ ,  $H_2$ , Methanol und Ameisensäure als Substrat verwenden können, wesentlich weniger empfindlich gegenüber pH und Säurekonzentrationen sind als die Essigsäure abbauenden, stellt sich dann ein 40 - 50 %-iger Abbau des gelösten COD ein. Wegen des hohen Gehaltes an flüchtigen organischen Säuren ist der Ablauf dann natürlich sehr geruchsintensiv. Das Gas besteht dann meist aus etwa 40 - 60 %  $CO_2$ .

#### 3.6.4 Ammonium

Ammonium kann entweder im Abwasser vorhanden sein (aus dem Produktionsprozeß) oder beim anaeroben Prozeß durch Abbau des organisch gebundenen Stickstoffs entstehen. Auch beim

Ammonium bestimmt der nicht dissoziierte Anteil ( $\text{NH}_3$ , Ammoniak) die toxische (hemmende) Wirkung. Das chemische Gleichgewicht



ist stark pH-abhängig. Die folgende Abbildung zeigt den Anteil des  $\text{NH}_3$  an der gesamten Ammoniumkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert.

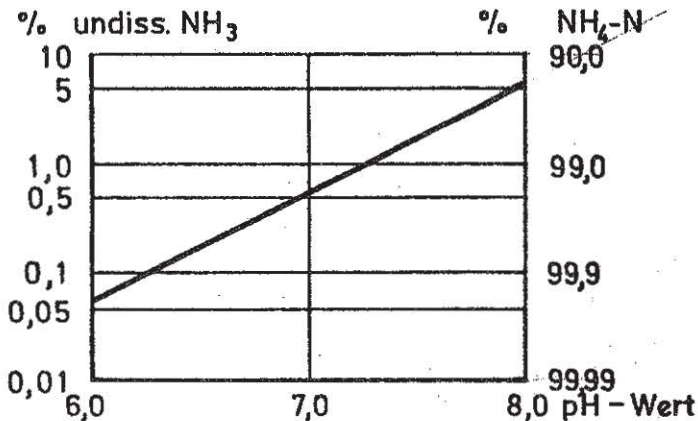


Abb. 20: Abhängigkeit des  $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3$  Gleichgewichtes vom pH-Wert

Toxizitätsuntersuchungen (KOSTER, LETTINGA, 1983 und KROISS, WABNEGG, 1983) mit adaptierten Faulschlammern haben folgendes Ergebnis gebracht, wobei die Versuche von LETTINGA mit besserer Adaptierung durchgeführt wurden (Abb. 21). Man kann nun wieder die zulässigen Ammoniumkonzentrationen ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ) berechnen, die man je nach pH-Wert im Reaktor nicht überschreiten sollte (Abb. 22).

Nachdem mit steigender Ammoniumkonzentration der pH-Wert steigt, wirkt sich Ammonium stabilisierend auf den pH im Reaktor aus, solange keine Toxizität auftritt. Bei hohen Ammoniumkonzentrationen muß bei der Zugabe von Alkali ( $\text{Ca}^{++}$ ,



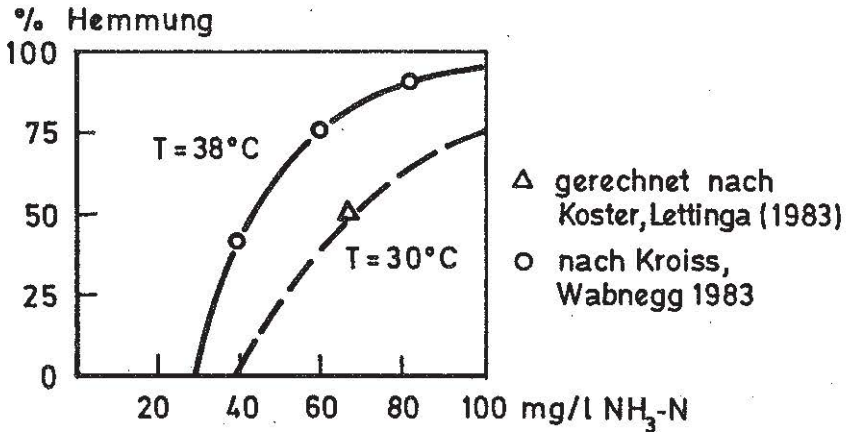


Abb. 21: Abhängigkeit der Hemmung der Methanbildung aus Essigsäure von der Konzentration an  $\text{NH}_3\text{-N}$

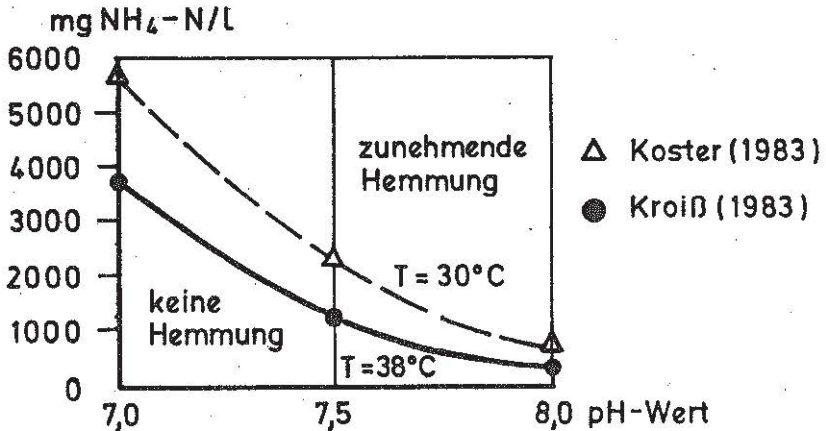


Abb. 22: Zulässige  $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert im Reaktor

$\text{Na}^+$ ) zur pH-Anhebung die Erhöhung der Toxizitätsgefahr durch  $\text{NH}_3$  im Auge behalten werden. Steigt der pH-Wert zu hoch an, werden die Essigsäure abbauenden Methanbakterien gehemmt, es kommt zu einer steigenden Konzentration an organischen Säuren, die mit einem Absinken des pH verbunden ist. Eine kurzfristige Toxizität durch Ammoniak verschwindet daher

von selbst, wenn auch verbunden mit schlechtem COD-Abbau. Besonders zu beachten sind jedoch die mitunter auftretenden hohen Ammoniumkonzentrationen bei der aeroben Nachreinigung (siehe Pkt. 3.13).

### 3.6.5 Schwermetalle

Schwermetalle sind zwar in geringen Konzentrationen wichtige Spurenelemente aber in höheren Konzentrationen toxisch. Es gibt eine Reihe von Beobachtungen über toxische Wirkung von Schwermetallen auf den Schlammfaulprozeß. Jedoch sind nur wenige Arbeiten über die Toxizitätsgrenzen von Schwermetallen bei der anaeroben Abwasserreinigung vorhanden (SPEECE und PARKIN, 1983). In Industrieabwässern können praktisch alle Schwermetalle vorkommen, so z.B. Cu, Ni, Cr, Hg, Cd, Pb, Zn. Glücklicherweise sind sie in den meisten organisch hoch verschmutzten Abwässern nur selten und wenn, in geringen Konzentrationen vorhanden.

Wenn bei der anaeroben Reinigung Sulfid gebildet wird, dann bildet dieses mit den meisten der oben angeführten Metalle sehr schwer lösliche Metallsulfide, solange also ausreichend Sulfid zur Verfügung steht, besteht für den anaeroben Prozeß nur geringe Gefahr. Der Effekt der Schwermetall-Sulfidfällung kann sogar zur Schwermetallentfernung aus organisch verschmutzten Industrieabwässern mit hohen Metallkonzentrationen genutzt werden (PLAHL-WAGNEGG, KROISS, 1984). Bei den Versuchen wurden hohe Zn, Cu, Ni, Cd und Cr-Konzentrationen (20 - 100 mg/l) im Zulauf zu einem Methanreaktor eingestellt. Während Zn, Cu, Ni und Cd als Sulfide ausfallen, wird Chrom als Hydroxid ausgefällt. In allen Fällen konnten Metallrestkonzentrationen weit unter 1 mg/l in der membranfiltrierten Probe gemessen werden (PLAHL-WAGNEGG, KROISS, 1984). Der COD-Abbau bzw. die Methanbildung wurde dadurch nicht beein-

trächtigt. Wenn also in der Praxis Probleme mit Schwermetallen auftreten, dann kann als Abhilfe dem Zulauf Sulfat zugegeben werden um die Metalle zu fällen.

### 3.7 Schlammeeigenschaften

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. Schlammverluste aus dem Nachklärbecken einer Belebungsanlage zufolge der Ausbildung von Blähschlamm führen vorrangig zu einer starken Verschmutzung des Ablaufes durch Schwebestoffe, der Abbau der Schmutzstoffe des Rohabwassers muß dadurch noch nicht beeinträchtigt sein. Bei den anaeroben Verfahren dagegen spielt der Rückhalt des aktiven Schlammes, insbesondere der Methanbakterien eine ganz entscheidende Rolle für die Prozeßstabilität, die Reinigungsleistung und die erzielbaren Raumabbauleistungen.

Beim aeroben Schlamm unterscheidet man von den Absetzeigenschaften und dem mikroskopischen Bild her zwei Schlammarten, obwohl der Übergang fließend ist:

- Flockenbildender Schlamm: gekennzeichnet durch dichte Bakterienagglomerate auf denen häufig höhere Organismen (Protozoen) sitzen; fadenförmige Bakterien sind nur vereinzelt vorhanden und ragen kaum aus den Flocken heraus. Dieser Schlamm hat gute Absetzeigenschaften (meist  $>2$  m/h) und einen Schlammindex  $I_{SV} < 150$  ml/g.
- Blähschlamm: gekennzeichnet durch vorwiegend fadenförmig wachsende Bakterien, die aus den Flocken weit hinausragen. Dieser Schlamm besitzt sehr schlechte Absetzeigenschaften, die Sinkgeschwindigkeit kann bis auf fast 0 m/h absinken.

Ursache und Bekämpfung des Blähschlammes sind seit langem Gegenstand eingehender Untersuchungen (MATSCHÉ, 1977; EIKELBOOM, 1975). 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 Blähschlamm-Bildung auftreten.

Ein Phänomen, das im aeroben Bereich bisher nicht beobachtet wurde, ist die Ausbildung von krümeligem Schlamm, wie er bei Versuchen mit aufwärtsdurchströmten Schlamm-Bettreaktoren 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 Ammoniumkonzentrationen die Krümelbildung verhindern, daß eine vorhandene Krümelstruktur bei Änderung der Abwasserbeschaffenheit wieder verloren gehen kann, und daß Überlastungen des Schlammes ( $B_{OTS} > 1 \text{ kg COD/kg OTS.d}$ ) 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. Unbekannt sind jedoch nach wie vor die eindeutigen Kriterien, die für die Bildung oder Nichtbildung von krümeligem Schlamm verantwortlich sind.

Durch das Auftreten des krümeligen Schlammes ergibt sich im anaeroben Bereich ein fast fließender Übergang zwischen Flocken-Reaktoren (dispersed growth reactors) und Bewuchsfächen-Reaktoren (fixed film reactors). Der Upflow-Reaktor (LETTINGA, 1983) wird in der Literatur sowohl der ersten wie der zweiten Art von Reaktoren (HENZE, HARREMOES, 1983) zugeordnet.

Die im vorigen Kapitel besprochenen Fällungsreaktionen haben im Vergleich zu den aeroben Verfahren einen wesentlich größeren 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.

### 3.8 Schlammrückhalt, Gas-Wasser-Feststoffabtrennung

So wie bei Belebungs- und Tropfkörperverfahren im aeroben Bereich, ist das Erreichen hoher Konzentrationen an aktiver Biomasse im Reaktor der Schlüssel zum Erfolg. Erst wenn es gelingt, die Konzentration vor allem der Essigsäure abbauenden Methanbakterien im Reaktor gegenüber einem Durchlaufreaktor (wie z.B. der Schlammfaulung) wesentlich zu erhöhen, ist ein stabiler und hoher Wirkungsgrad der anaeroben Reinigung bei kurzer Verweilzeit möglich. Wegen der geringen Wachstumsrate der Methanbakterien kommt daher dem Rückhalt der Biomasse in jedem anaeroben Abwasserreinigungssystem besondere Bedeutung zu. Der Wirkungsgrad des Schlammrückhaltes bestimmt die maximal im System einhaltbare Masse an aktiver Biomasse. Diese ist das bestimmende Maß für die erzielbare Raumabbauleistung und Stabilität des Prozesses gegenüber Schwankungen der Abwasserbeschaffenheit. Besondere Bedeutung kommt dem Problem der Biomasseanreicherung während des Einfahrens der Anlage zu (siehe Pkt. 3.10).

Das Problem des Rückhaltes der aktiven Biomasse wird gegenüber aeroben Anlagen durch die Gasbildung im Schlamm erschwert. Die Vielfalt der heute angewendeten oder in Entwicklung begriffenen Systeme ist eng verknüpft mit der technischen Schwierigkeit der Gas-Wasser-Feststofftrennung zur Erzielung hoher Biomassekonzentrationen im Reaktor und damit kleinem Reaktorvolumen.

Insgesamt spielen bei der anaeroben Reinigung zumindest sechs verschiedene Arten von Feststoffen eine Rolle:

- anorganische inerte Feststoffe des Zulaufes
- organische Feststoffe des Zulaufes, die biologisch nicht abgebaut werden
- anorganische Feststoffe des Zulaufes, die in Lösung gehen
- organische Feststoffe des Zulaufes, die biologisch abgebaut werden
- Zuwachs an Biomasse aus dem Substratabbau des Zulaufes (aktive Biomasse)

- anorganische Feststoffe, die im System erst durch chemische oder biochemische Prozesse entstehen (z.B. Karbonate, Sulfide).

An Hand dieser Aufstellung kann man bereits abschätzen, daß die Angabe der abfiltrierbaren Stoffe des Zulaufes ohne das Wissen um welche Stoffe es sich handelt, weder für die Planung noch für den Betrieb von Anlagen ausreicht um z.B. abschätzen zu können, welche anorganischen Feststoffe sich im System akkumulieren werden. Man sieht auch, daß es von der chemischen Analytik her problematisch ist, Feststoffbilanzen (organisch wie anorganisch) aufzustellen. Wegen der Komplexität des Problems und des noch mangelnden Wissens über viele Detailfragen kann hier nicht erschöpfend darauf eingegangen werden. Hier sollen nur einige grundlegende Probleme und prinzipielle Lösungsansätze aufgezeigt werden.

Jeder Reaktor enthält ein 3-Stoff-System (Wasser-Gas-Feststoffe) das in seine drei Bestandteile zerlegt werden muß, damit das Gas genutzt und das Abwasser gereinigt werden kann. Die Trennung von Gas und Wasser stellt an und für sich meist kein Problem dar, solange es nicht mit dem des Feststoffrückhaltes gekoppelt ist. Es ist lediglich im Auge zu behalten, daß die Gasatmosphäre über dem Wasser mit den im Wasser gelösten Gasen im Gleichgewicht steht. Bringt man z.B. den Ablauf eines Anaerobreaktors an die Luft, so entweichen die gelösten Gase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{H}_2\text{S}$  praktisch vollständig.

Die Trennung von Gas und Feststoffen ist deshalb von großer Bedeutung, weil an Feststoffen (Bakterienflocken, besiedelte Mineralteilchen, Krümel) anhaftende Gasbläschen die Sinkgeschwindigkeit dieser Stoffe stark beeinflussen. Die Gasbildung in den Abscheideeinrichtungen ist umso größer, je mehr aktive Trockensubstanz abzuscheiden ist, je mehr dort noch

Substrat für weitere Gasbildung vorhanden ist (schlechte Reinigungswirkung) und je höher die spezifische Gasproduktion je Volumseinheit im Reaktor ist. Der Einfluß ist auch umso größer, je geringer die Dichteunterschiede zwischen Wasser und Schlammpartikelchen ohne Gaseinfluß sind, also bei von Natur aus schlechten Schlammbesetzungscharakteristika. Es ist daher anzustreben, die Abscheidung des Gases von den Feststoffen vor der Wasser-Feststofftrennung durchzuführen. Die Umgehung des Problems durch Einsatz einer Flotation zur Feststoffabscheidung scheitert an den sicherheitstechnischen Problemen bzw. den Kosten, die mit der Tatsache zusammenhängen, daß praktisch nur Faulgas oder Stickstoff als Begasungsmedium in Frage kommen. Auch der Wirkungsgrad einer Flotationsanlage erscheint sehr fraglich wegen der sehr unterschiedlichen Feststoffagglomerate und -teilchen, die bei der Industrieabwasserreinigung auftreten.

Es werden heute zwei grundsätzlich verschiedene Methoden des Feststoffrückhaltes angewendet:

- Sedimentation
- Immobilisierung

Eine Filtrationsstufe (Ultrafiltration) wurde bisher wohl schon in Versuchen eingesetzt, aber dürfte aus Kostengründen nur in Spezialfällen sinnvoll sein (MARS, 1984).

Ein Absetzbecken, das nicht in den Reaktor integriert ist, hat den Vorteil, daß darin die unterschiedlichen Feststoffe ohne Probleme abgeschieden werden können und daß man z.B. durch Zugabe von Flockungsmitteln den Prozeß beeinflussen kann. Auch kann zwischen Reaktor und Absetzbecken eine Entgasungsanlage eingebaut werden um den negativen Einfluß der Gasbildung im Absetzbecken zu vermindern.

Der wesentliche Nachteil besteht darin, daß bei dieser Lösung die Bakterien einem gewissen Wechsel der Umweltbedingungen und den Scherkräften in den Rücklaufschlammumpfen



ausgesetzt sind. Dies kann vermieden werden, wenn der Schlammabscheider in den Reaktor integriert ist. Allerdings kann dann auf die Schlammabscheidung kaum Einfluß genommen werden.

Besonders bei schwach konzentrierten Abwässern, wo auch bei - absolut gesehen - niedrigen Feststoffkonzentrationen im gereinigten Ablauf relativ hohe Schlammverluste auftreten können, hat ein Reaktor Vorteile, bei dem die Bakterien sich auf einem Trägermaterial ansiedeln, wie dies bei allen Fest-, Fließ- und Wirbelbettreaktoren der Fall ist. Ein wichtiges Problem beim Festbettreaktor ist die Akkumulierung von inerten Feststoffen des Zulaufes und von Fällungsprodukten. Speziell Kalziumkarbonat fällt häufig in einem relativ engen Bereich des Reaktors aus und kann dort betonartige Horizonte bilden. Beides führt jedenfalls zu Verstopfungen und ungleichmäßiger Durchströmung. Dieser Nachteil wird beim Wirbelbettverfahren vermieden, dafür stellt die Veränderung der Teilchengröße und -sinkgeschwindigkeit durch Bewuchs, Erosion und Gasproduktion während des Betriebes ein Problem bei der Einstellung der richtigen Strömungsgeschwindigkeit dar.

Wie schon erwähnt, spielt die Konzentration des Abwassers an abbaubarer organischer Verschmutzung eine wichtige Rolle bei der Schlammabscheidung. Jedes Schlammabscheidesystem besitzt ein begrenztes Abscheidevermögen für Feinteile, also z.B. für freischwebende Bakterien. Es gibt also in der Praxis einen gewissen absoluten Verlust an aktiver Biomasse im Ablauf, der mit wirtschaftlich vertretbaren Mitteln nicht unterschritten werden kann. Dieser "Sockel" an Biomasseverlust hat umso größere Bedeutung, je geringer die Konzentration an abbaubarer Verschmutzung ist. Auf der anderen Seite spielte bei konzentrierten Abwässern dieser Verlust eine untergeordnete Bedeutung. Leider ist jedoch dort die Gefahr von Wachstumshemmungen zufolge hoher Konzentrationen verschiedener toxischer Stoffe wesentlich größer (Pkt. 3.6).

### 3.9 Gasanfall, Gasverwertung

#### 3.9.1 Gaszusammensetzung

Wenngleich die anaerobe Abwasserreinigung vorrangig als biologisches Reinigungsverfahren zu sehen ist, basiert seine Wirtschaftlichkeit zu einem wesentlichen Teil auf dem Erlös aus dem entstehenden Faulgas (KROISS, 1983).

Die Abschätzung von Menge und Zusammensetzung sowie die Verwertbarkeit des Faulgases haben großen Einfluß auf die Kostenrechnung aber auch auf die Ausbildung der Gasanlagen. Von der Zusammensetzung her kann man zwei sehr unterschiedliche Qualitäten unterscheiden: Einmal handelt es sich um Faulgas aus einer Versäuerungsstufe (Ausgleichsbehälter oder 1. Stufe einer 2-stufigen Anlage). Dieses Gas setzt sich aus folgenden Bestandteilen zusammen:

#### Zusammensetzung des Gases aus der Versäuerung

50 - 99 % CO <sub>2</sub>	)	
0 - 50 % H <sub>2</sub>	)	Versäuerung
0 - 10 % CH <sub>4</sub>		(aus CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> )
0 - 5 % H <sub>2</sub> S		Sulfatreduktion
0 - 5 % N <sub>2</sub>		Denitrifikation

Das Gas zeichnet sich durch einen meist geringen Heizwert aus, weil der H<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Gehalt in der Regel niedrig ist. Wegen des möglichen Gehaltes an H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und vor allem H<sub>2</sub>S muß dieses Gas einer Verbrennung zugeführt werden. Eine Abfackelung dieses Gases alleine ist nicht möglich, weil es nur selten brennbar ist.

Ein hoher H<sub>2</sub>-Gehalt im Gas der Versäuerungsstufe muß Hand in Hand gehen mit einer entsprechenden COD-Abnahme. Dabei entsteht je kg COD-Abbau theoretisch ein Wasserstoffanfall von 1,4 Nm<sup>3</sup>, also sehr viel Gas. So hat sich z.B. bei einem Ausgleichsbehälter vor dem Methanreaktor für eine Melasseschlempe ein sehr stark schwankender Gasanfall von 1-6 Nm<sup>3</sup>

Gas/m<sup>3</sup> Abwasser ergeben. Dabei entsprach der untere Wert (1 m<sup>3</sup> Gas/m<sup>3</sup> Abwasser) einem stabilen Zustand mit über 90 % CO<sub>2</sub> im Gas. Der obere Wert 5-6 m<sup>3</sup> Gas/m<sup>3</sup> Abwasser erwies sich ebenfalls über längere Zeiträume als stabil, der H<sub>2</sub>-Gehalt betrug dann aber bis zu 40 % und der Methangehalt lag bei ca. 5 % (vergl. COHEN, 1979). Die eigentlichen Ursachen für den Übergang von einem zum anderen Zustand konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Die Abschätzung der Gas-mengen von einem Versäuerungs- und/oder Ausgleichsbehälter ist demnach sehr schwierig. Bei nicht ausreichend dimensionierten Gasleitungen besteht die große Gefahr, daß wasserstoffreiches Gas an die Atmosphäre gelangt und explosive Gemische bildet. Bei der Planung muß man daher den ungünstigsten Fall berücksichtigen.

Der eigentlich nutzbringende Gasstrom kommt vom Methanreaktor. Die Zusammensetzung schwankt weit weniger als jene im Gas eines Versäuerungsreaktors:

Gaszusammensetzung bei einem Methanreaktor  
(stabiler Betrieb)

10 - 45 %	CO <sub>2</sub>
55 - 90 %	CH <sub>4</sub>
1 - 3 %	H <sub>2</sub> S
0 - 1 %	N <sub>2</sub>
0 - 1 %	H <sub>2</sub>
	+ Sonstige

Der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Faulgases bei stabilem Betrieb ist von der Abwasserzusammensetzung und der Konzentration des Abwassers abhängig. Einmal ist die gebildete CO<sub>2</sub>-Menge vom Substrat abhängig. Kohlenhydratabbau liefert viel, Eiweiß- und Fettabbau weniger CO<sub>2</sub> (ROEDIGER, 1963). Von meist noch größerer Bedeutung für den CO<sub>2</sub>-Gehalt des Faulgases ist jedoch das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht bzw. das Kohlensäure-Karbonatgleichgewicht. Je höher das Angebot an Ca<sup>++</sup>-Ionen

für eine Fällung von  $\text{CaCO}_3$ , im Anaerobreaktor und je höher der pH-Wert dort ist, desto geringer ist auch der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Faulgases. So wurden bei Versuchen mit verschiedenen Zuckerfabriksabwässern  $\text{CO}_2$ -Gehalte von 25 % (pH ca. 7,0) und 10 % (pH 7,8) gemessen, obwohl in beiden Fällen das Substrat überwiegend aus Kohlenhydraten bestand. Bei guter Reinigungsleistung, d.h. geringen Konzentrationen an organischen Säuren im Reaktor, bestimmen meist  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_4^+$  den pH-Wert, bei Einsatz von Natriumverbindungen zur pH-Regelung natürlich auch diese. Nachdem das  $\text{CO}_2$  im Faulgas im Hinblick auf den Heizwert nur einen Ballaststoff darstellt, ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt bei der Planung lediglich für die Dimensionierung der Gasleitungen von Interesse. Von großer Bedeutung dagegen ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Gases beim Betrieb von Anaerobanlagen. Eine Störung des Gleichgewichtes zwischen Säureangebot und Säureabbau im Methanreaktor ist praktisch immer mit einer Erhöhung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes und einem Rückgang der Gesamtgasproduktion gekoppelt. Eine kontinuierliche  $\text{CO}_2$ -Gehaltsmessung im Faulgas sollte daher bei keiner großen Faulanlage fehlen, sie dient zur Früherkennung von Störungen.

### 3.9.2 Nutzbarer Gasanfall

Im Folgenden wird versucht darzulegen, warum in der Praxis der theoretische Gasanfall (siehe 2.4) von  $0,35 \text{ Nm}^3 (\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S})/\text{kg COD-Entfernung}$  nicht erreicht wird, und welche Faktoren dafür verantwortlich sind. Dieses Problem hat vor allem bei der Festlegung von Leistungsanforderungen (Garantiebedingungen) für Anaerobsysteme große Bedeutung. Die wesentlichen Einflüsse auf den Zusammenhang zwischen COD-Entfernung und nutzbarem Gasanfall ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) kommen von:

- der Definition der COD-Entfernung
- den Feststoffen
- den gelösten Gasen



- der Probenbehandlung und Meßmethodik

Die COD-Entfernung durch eine Abwasserreinigungsanlage wird meist als die Differenz der COD-Konzentrationen der rohen, also unbehandelten Proben von Zu- und Ablauf definiert. Damit hat man bei aeroben Anlagen auch kaum Probleme. Bei den anaeroben Anlagen dagegen treten insbesondere bei Abwässern mit höheren Konzentrationen an Feststoffen Probleme auf. Die organischen Feststoffe des Rohabwassers können entweder zur Gasproduktion beitragen, weil sie ganz oder teilweise abgebaut oder aber nur im System zurückgehalten werden, ohne am Abbaugeschehen teilzunehmen. Bei einer gut funktionierenden Anlage ist die COD-Konzentration der filtrierten Probe aussagekräftiger als jene der unbehandelten, weil eben die Rolle der Feststoffe schwer zu erfassen ist. So gibt es Anlagen, bei denen eine hohe Reinigungsleistung wegen der damit verbundenen hohen Gasproduktion mit relativ hohen Feststoffgehalten im Ablauf gekoppelt ist. Ein Teil der Feststoffe im Ablauf ist sicher der beim Prozeß entstandenen aktiven Biomasse zuzurechnen, ist damit ein Teil der biologisch abgebauten Verschmutzung. Ein anderer Teil davon steckt in den Sulfiden des Ablaufes (gelöst und ungelöst), die durch Sulfatreduktion entstanden sind.

Bei Einstufenprozessen (Mischreaktoren) findet die Vermehrung der Säurebakterien und Methanbakterien in einem Reaktor statt, damit werden von der abgebauten COD-Fracht des Zulaufes etwa 10 - 15 % in Biomasse umgewandelt und tragen damit nicht zur Gasproduktion bei. Bei einer getrennten Versäuerungsstufe mit Biomasseabscheidung und Rückführung findet in der nachfolgenden Methanstufe nur mehr die Vermehrung der Methanbakterien statt, die nur etwa 2 - 4 % des abgebauten COD ausmacht, der Rest wird in Methan umgewandelt.

Nachdem bei den meisten anaerob behandelbaren Abwässern die Konzentration an anaerob abbaubaren Feststoffen gering

ist, wird hier vorgeschlagen, COD-Entfernungsangabe auf die Differenz der COD-Konzentration der filtrierten Zu- und Abläufe der Anaerobreaktoren zu beziehen. Noch besser wäre es mit Membranfiltration zu arbeiten, doch erscheint dies in der Praxis als zu aufwendig im Vergleich zum Gewinn an Exaktheit.

Der Energieinhalt des gesamten Faulgases aus einer Anaerobanlage (einstufig oder zweistufig) kann unter den obigen Voraussetzungen nicht höher liegen als es einer Methanproduktion von 0,29 bis 0,32 Nm<sup>3</sup>/kg COD-Entfernung entspricht, weil etwa 8 - 18 % des COD in Biomasse umgewandelt werden. Der Prozentsatz an Biomasseentwicklung ist umso höher, je höher die Schlammbelastung  $B_{\text{OTS-COD}}$  ist. Bei Betrachtung eines Methanreaktors für ein komplett versäuertes Substrat alleine kann der Wert auf bis ca. 0,34 Nm<sup>3</sup>/kg COD ansteigen. Der anaerobe Abbau und damit der Gasanfall zufolge des Abbaues von organischen Feststoffen im Zulauf bedarf in jedem Fall einer besonderen Analyse.

Die Zusammensetzung der Gasatmosphäre im Reaktor bestimmt die Konzentration der gelösten Gasanteile im Ablauf. Der Verlust an nutzbaren Gasanteilen spielt bei konzentrierten Abwässern eine untergeordnete Rolle, bei Konzentrationen an abbaubarem COD unter 1000 mg/l nehmen diese Verluste jedoch rasch zu. In der folgenden Tabelle sind die Löslichkeiten der wichtigsten Gaskomponenten für eine Temperatur von 30° C aufgeführt.

Löslichkeit von Gasen bei 30° C, 1013 mbar und 100 % Partialdruck

Gas	Löslichkeit in ml/l	≙ COD mg/l
CO <sub>2</sub>	665	0
H <sub>2</sub>	16,9	12
CH <sub>4</sub>	27,6	79
H <sub>2</sub> S	2037	5820

Multipliziert man die angegebenen COD-Werte der obigen Tabelle mit dem Partialdruck der Gase im Reaktor, so erhält man den COD der gelösten Gase im Ablauf. An der Luft ist der Partialdruck aller dieser Gase praktisch gleich Null, d.h. alle gelösten Gase verlassen die Flüssigkeit sobald sie an die Luft kommt. Dies ist überall der Fall, wo das Abwasser an die natürliche Atmosphäre gelangt, also auch bei der Probenahme. Diese Überlegungen zeigen, daß z.B. der nutzbare Gasanfall bei der anaeroben Vorreinigung häuslicher Abwässer sehr gering ist, weil bis zu 70 % des entstehenden Methans im Ablauf gelöst sind. Sie zeigen aber auch den relativ großen Einfluß des gelösten Schwefelwasserstoffs auf den COD im Ablauf, wenn der  $H_2S$ -Gehalt des Gases in den Prozentbereich gelangt.

Mit den obigen Hinweisen ist bereits verständlich, daß auch der Probenbehandlung und Meßmethodik bei der Bestimmung der tatsächlichen COD-Entfernung, aber auch der Messung der Gaszusammensetzung und -menge eine wichtige Rolle bei der Vergleichbarkeit von Ergebnissen oder der Einhaltung von Garantiebedingungen zukommt. Bei der Bestimmung der Gaszusammensetzung wird in der Praxis meist der Methananteil rechnerisch aus der Messung von  $CO_2$  und  $H_2S$ -Gehalt bestimmt, wobei angenommen wird, daß sonstige Gase vernachlässigbar sind. Diese Messungen sollten immer am Ort der Mengenmessung erfolgen, weil der Einfluß des Wasserdampfgehaltes des Gases stark temperaturabhängig ist. Bei  $30^\circ C$  beträgt z.B. der Partialdruck des Wasserdampfes im Gas (Sättigung kann angenommen werden) bereits 4,6 %, kann also nicht vernachlässigt werden. Auch kann die Umrechnung der Gasmengen von Meßtemperatur und Druck auf Normalbedingungen nicht vernachlässigt werden. In der Kostenrechnung wird der Gewinn aus dem Faulgas meist an einer äquivalenten Menge Erdgases, also Normal-kubikmeter Methan, gemessen.

Die Abschätzung der zu erwartenden Mengen an nutzbarer Ener-

gie aus dem Faulgas ohne entsprechende Vorversuche ist sehr schwierig und erfordert viel Erfahrung. In jedem Falle sollte man sich vor zu günstigen Annahmen hüten und alle kalkulierbaren Gasverluste berücksichtigen - die anaerobe Vorreinigung ist nicht in allen Fällen wirtschaftlich vorteilhaft. Eine einigermaßen verlässliche Abschätzung der zu erwartenden Gas-mengen erfordert meist entsprechende Vorversuche unter möglichst praxisnahen Bedingungen.

Leistungsdaten von anaeroben Abwasserreinigungsanlagen sind nur dann miteinander vergleichbar, wenn einerseits die zugehörige Analytik, Meßanordnung und Probenbehandlung angegeben wird, andererseits bei der Messung über mindestens ein Monat stationäre Verhältnisse geherrscht haben. Letzteres ist meist frühestens 1/2 Jahr nach Inbetriebnahme der Fall, bei verschiedenen Reaktorsystemen und Einfahrmethoden kann es auch wesentlich länger dauern, bis stationäre Verhältnisse eintreten.

Zumindest beim derzeitigen Stand des Wissens sind unterschiedliche Angaben über den zu erwartenden Gewinn aus dem Faulgas bei verschiedenen Reaktorsystemen, die nicht auf der Basis gründlicher Voruntersuchungen unter praxisnahen Bedingungen entstanden sind, meist nur ein Hinweis auf die mehr oder weniger große Vorsicht bei der Abschätzung. Ein wirklich stabiler Betrieb ist nur bei hohem Reinigungsgrad zu erwarten und letzter bestimmt weitgehend den Gewinn an nutzbarer Energie.

### 3.9.3 Gasverwertung

Die Gasverwertung ist bei der Reinigung industrieller Abwässer sehr wesentlich von der Energiewirtschaft des Industriebetriebes abhängig. Prinzipiell kann man drei unter-



schiedliche Nutzungsarten des Gases unterscheiden:

- Einsatz des Gases als Substitution anderer Primärenergie-träger im Produktionsbetrieb (Kesselfeuerung, Verbrennungs-öfen etc.)
- Einsatz als Treibstoff für Gasmotoren und Nutzung der mechanischen (elektrischen) Energie und der Abwärme im Betrieb
- Aufbereitung des Gases und Einspeisung in ein Gasversorgungsnetz.

Die erste Möglichkeit hat den großen Vorteil, daß die Investitionskosten für die Gasverwertung gering und die Betriebskosteneinsparung relativ leicht abgeschätzt werden kann. Die Schwankungen im Gasanfall können häufig durch die Primärenergie-träger Erdgas, Kohle oder Heizöl kurzfristig ausgeglichen werden, sodaß keine großen Gasspeichervolumina erforderlich sind.

Die zweite Möglichkeit bietet dann den größten Vorteil, wenn der Betrieb nicht über eine Eigenstromerzeugungsanlage (Dampfturbine) verfügt, die elektrische Energie aus der Faulgasverstromung aber jederzeit verwenden kann. Die Abgaswärme kann sowohl zur Erwärmung des Abwassers für den Faulprozeß als auch als Prozeßwärme verwendet werden. Diese Lösung erfordert die größten Investitionen und ist nur bei sehr großen Anlagen wirtschaftlich (DÖNGES, 1982). Sie erfordert auch die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Gas und eine entsprechende Gasspeicherung um den störungsfreien Dauerlauf der Gasmotore sicherzustellen. Ab einer Entfernung des abbaubaren COD von etwa 50 % durch Methanbildung kann der Energiebedarf der aeroben Nachreinigung aus der Faulgasverstromung oder Druckluftherzeugung mittels Gasmotoren gedeckt werden (KROISS, 1983).

Die dritte Variante ist so wie die zweite im Bereich von großen kommunalen Kläranlagen mit Schlammfäulung bereits in

die Praxis umgesetzt (KUGEL, 1983; VATER, 1985). Sie setzt aber eine Gasreinigungsanlage zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , sowie ein relativ großes Versorgungsnetz voraus, in das eingespeist wird. Weil jedoch der Gasanfall von gewerblichen und industriellen Abwasserreinigungsanlagen meist stark produktionsabhängig ist, kann im Gegensatz zu kommunalen Anlagen keine langfristige Lieferungsgarantie abgegeben werden, sodaß diese Lösung vermutlich nur in Sonderfällen möglich ist.

### 3.10 Einfahren von Methanreaktoren

Von der alkalischen Schlammfäulung zur Stabilisierung der kommunalen Klärschlämme sind seit langer Zeit die Probleme des Einfahrens anaerober Prozesse bekannt. Dennoch lassen sich die Erfahrungen von der Schlammfäulung nicht ohne weiteres auf anaerobe Abwasserreinigungsanlagen übertragen. Während des Einfahrens solcher Anlagen spielen drei Problemkreise eine bedeutende Rolle:

- das Gleichgewicht zwischen Angebot an organischen Säuren im Reaktor und deren Abbau durch die acetogenen und die Methanbakterien
- Selektion der an Abwasser und die Anlage adaptierten Biozönose; Impfschlamm
- Wachstum der Bakterien, Schlammvermehrung

Die drei Problemkreise stehen in einem untrennbaren Zusammenhang und müssen daher auch immer gleichzeitig beachtet werden.

Die Periode der Einarbeitung anaerober Abwasserreinigungsanlagen stellt in mehrfacher Hinsicht eine kritische Betriebsphase dar. Da jedes Abwasser und jedes System zur anaeroben Abwasserreinigung seine Besonderheiten aufweist, und noch insgesamt wenig Erfahrung vorhanden ist, kann zur Zeit kein generelles Schema für den Einfahrvorgang angegeben wer-

den, das zu den kürzesten Einfahrzeiträumen führt. In der Praxis steht man fast immer unter Zeitdruck, bei Großanlagen häufig auch unter finanziellem Druck. Man ist also geneigt, die Beschickung mit Abwasser und damit die Belastung möglichst rasch zu steigern. Mit jeder Belastungssteigerung steigt auch das Angebot an organischen Säuren im Reaktor, unabhängig davon, ob die Anlage ein- oder zweistufig ausgeführt ist. Wenn nun die Essigsäure abbauenden Methanbakterien nicht in der Lage sind, dieses Angebot abzubauen, reichern sich die Säuren im Reaktor an. Wie schon erwähnt, wirken hohe Konzentrationen an Essig- und Propionsäure hemmend auf die Aktivität der Methanbakterien. Diese beginnende Selbsthemmung des Abbauprozesses kann nur durch eine vorübergehende starke Rücknahme der Belastung zur Absenkung der Konzentration an organischen Säuren im Reaktor vermieden werden. Eine zu rasche Steigerung der Belastung führt also zu einer Verlängerung des Einfahrzeitraumes.

Die Wachstumsrate der Essigsäure abbauenden Methanbakterien ist eine Funktion der Essigsäurekonzentration. Nachdem die Halbwertskonzentration  $K_s$  bei etwa 100 mg/l liegt, kann bei 500 mg/l mit ca. 80 % und bei 1000 mg/l mit ca. 90 % der maximalen Wachstumsrate gerechnet werden. Ab etwa 1000 mg/l nimmt die Gefahr der Säuretoxizität stark zu, je niedriger der pH-Wert desto größer die Gefahr. Wenn nur die acetogenen Bakterien überlastet sind, kommt es meist zu einer steigenden Propionsäurekonzentration im Reaktor, die ebenfalls den Essigsäureabbau hemmen kann. Aus den geschilderten Zusammenhängen können für das Einfahren folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die Konzentration der niederen organischen Säuren im Reaktor ist ein ausgezeichneter Parameter für die Beurteilung des Gleichgewichtes zwischen Säureangebot und Säureabbau.
- Konzentrationen an organischen Säuren, die zu einer Hemmung des Säureabbaues führen, müssen vermieden werden (s.3.6.3), andererseits sollte die Essigsäurekonzentration so hoch liegen, daß das Wachstum der Bakterien nicht zu stark substratlimitiert ist (z.B. 500 bis 1000 mg/l)

- Eine möglichst stetige Belastungssteigerung ist anzustreben. Große Belastungssprünge auch in großen zeitlichen Abständen führen zu einer Verlängerung des Einfahrzeitraumes, weil Perioden mit Substratlimitierung und Überlastungserscheinungen auftreten.

Eine Strategie der Steuerung des Einfahrvorganges über die Essigsäurekonzentration im Ablauf des Methanreaktors wird von AIVASIDIS (1985) vorgestellt. Hierbei wird durch eine automatische Steuerung sowohl der pH-Wert im Reaktor (eutralisationsmittelzugabe) als auch die Essigsäurekonzentration (Abwasserdosierung) konstant gehalten. Eine gleichzeitige Kontrolle von Propion- und Buttersäurekonzentration erscheint dennoch sinnvoll, weil ein starkes Ansteigen dieser Konzentrationen eine Früherkennung biologischer Ungleichgewichte ermöglicht.

Auch wenn man die Belastung eines Methanreaktors so steuert, daß dort optimale Säurekonzentrationen auftreten, darf nicht damit gerechnet werden, daß damit eine stetige Belastungssteigerung möglich ist. Abwasserzusammensetzung, Umweltbedingungen im Reaktor, sowie die Einrichtungen zum Rückhalt der Biomasse bewirken einen Ausleseprozeß. Üblicherweise werden Anaerobreaktoren vor Beschickungsbeginn mit Schlamm beimpft. Dies kann kommunaler Faulschlamm, Überschussschlamm aus einer Belebungsanlage oder auch Schlamm aus einer anaeroben Abwasserreinigungsanlage sein. In jedem Falle muß es während des Einfahrvorganges zu einer Adaptierung des Impfmateri- als kommen. Man muß daher immer damit rechnen, daß ein mehr oder weniger großer Teil der Methanbakterien des Impfschlammes nicht in der Lage ist, sich zu vermehren und daher langsam aus dem System ausgeschwemmt wird. Während der ersten ein bis zwei Monate des Einfahrens kommt es daher besonders häufig zu einem Rückgang der Methanbildungskapazität, ohne daß dies ein Grund zu Besorgnis sein muß. Gekoppelt ist dieser Vorgang mit einem relativ hohen Gehalt an nicht absetzbaren Schwebstoffen im Ablauf der Anlage.



Besonders beim Einsatz kommunaler Faulschlämme als Impfmateri-  
al muß auch damit gerechnet werden, daß zufolge des  
Schlammabscheidesystems ein weiterer Ausleseprozeß statt-  
findet. Ein solcher Vorgang ist sehr anschaulich in den Ar-  
beiten von HÜLSHOFF-POL (1982) und De ZEEUW (1983) beschrie-  
ben. Bei der Züchtung von krümeligem Schlamm wird durch eine  
hohe hydraulische Beschickung des Schlammabscheidesystems  
durch Rezirkulation des Ablaufes von Anfahrbeginn an bewußt  
ein Ausleseprozeß in Gang gesetzt. In der Abb. 23 ist zu se-  
hen, wie vorerst die organische Trockensubstanz im Reaktor  
stark abnimmt, weil sie ausgewaschen wird. Erst nach ca. 60  
Tagen ist dieser Vorgang beendet, und es setzt eine Phase  
stetigen Wachstums ein.

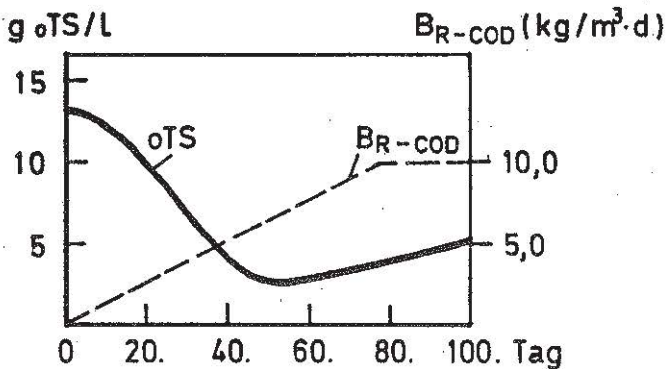


Abb. 23: Verlauf der aktiven Biomassekonzentration während  
des Einfahrvorganges mit kommunalem Faulschlamm  
als Impfmateri- (nach De ZEEUW, 1983)

Unter Zeitdruck ist man leicht geneigt, den Verlust an Bio-  
masse und damit potentieller Gasproduktion zu Beginn des Ein-  
fahrens dadurch zu vermeiden, daß man den "natürlichen" Aus-  
waschvorgang z.B. durch Zugabe von Flockungsmitteln hintan-  
hält. Dadurch macht man jedoch häufig die Chemikaliendosierung  
zu einer Dauereinrichtung, die hohe Betriebskosten verursacht.  
Da sich während des Einfahrvorganges meist sowohl die hydrau-  
lischen Verhältnisse als auch die Umweltbedingungen im Reaktor  
immer wieder ändern, muß während des gesamten Einfahrvorganges

mit vorübergehenden Rückschlägen bei der Belastungssteigerung gerechnet werden. Je besser der Impfschlamm an das zu behandelnde Abwasser und das Schlammrückhaltesystem angepaßt ist, desto geringer sind die zu erwartenden Probleme. Eine Abschätzung der optimalen Impfschlammmenge ist fast immer mit großen Unsicherheiten behaftet, Dennoch ist es immer möglich, die Kosten für Schlamm und Transport dem Nutzen aus einem erhöhten Gasgewinn bzw. einer Abkürzung des Einfahrtvorganges entgegenzustellen. In manchen Fällen kann auch die Termsituation entscheidend sein.

Besondere Probleme sind beim Einfahren von Anlagen zur Reinigung sulfatreicher Abwässer zu erwarten, wenn das Impfmateri al nicht an hohe  $H_2S$ -Konzentrationen adaptiert ist (z.B. bei kommunalem Faulschlamm). Nach anfänglich hohen Methanbildungsraten mit geringer Sulfatreduktion kommt es relativ plötzlich zu einer rasanten Entwicklung der Sulfatreduzenten. Damit steigt der  $H_2S$  - Gehalt des Faulgases an. Der erhöhte  $H_2S$ -Gehalt bewirkt eine Hemmung der nicht adaptierten Methanbakterien. In dieser Betriebsphase muß die Belastung des Reaktors meist stark zurückgenommen werden, um eine vollständige Hemmung des Abbauprozesses zu vermeiden. Nachdem die  $H_2S$ -Toxizität stark pH-abhängig ist, kann man diese kritische Phase dadurch entschärfen, daß man vorübergehend den pH-Wert im Reaktor künstlich erhöht (z.B. auf pH 7,8). Bei sehr konzentrierten Abwässern kann auch eine Verdünnung im sulfatarmen Abwasser die Probleme vermindern. Entscheidend ist, daß neben einer geringen Säurekonzentration im Reaktor auch eine hohe Gasproduktion aus dem Kohlenstoffabbau aufrechterhalten wird (hohe COD-Abnahme), um den Partialdruck des  $H_2S$  im Gas niedrig zu halten (kleiner als ca. 2 %).

In jedem Falle ist es vorteilhaft, wenn man die voraussichtliche Dauer der Einfahrtphase wenigstens ungefähr abschätzen kann. Sie hängt vorwiegend vom Wachstum der Essigsäure abbauenden Methanbakterien ab. Bei Annahme eines logarithmischen

Wachstums gilt für die Konzentration an Methanbakterien X:

$$X = X_0 \cdot e^{\mu \cdot t} \quad \mu = f(S)$$

mit  $X_0$  = "Impfslammkonzentration",  $\mu$  = Wachstumsrate und  $S$  = Essigsäurekonzentration.

In der Praxis ist die Vermehrung der aktiven Trockensubstanz nicht nur von der Substratkonzentration  $S$  sondern auch von den verschiedensten Abwasserinhaltsstoffen (Hemmwirkungen) und den Schlammverlusten im Ablauf abhängig. Die Konzentration an Methanbakterien in einem Reaktor läßt sich in den meisten Fällen nicht direkt bestimmen, sie kann aber aus der COD Raumabbauleistung ( $\eta \cdot B_{R-COD,t}$ ) zur Zeit  $t$  abschätzen. Unter der Annahme, daß die Schlammverluste ungefähr proportional zur Schlammkonzentration sind gilt näherungsweise für die COD-Raumabbauleistung zur Zeit  $t$  nach Inbetriebnahme:

$$\eta B_{R,t} = \eta B_{R,0} \cdot e^{\bar{\mu} \cdot t} \quad (B_{TS} = \text{konst.})$$

$\bar{\mu}$  ist dabei eine mittlere Schlammzuwachsrate, die im praktischen Betrieb erreichbar ist.  $\eta \cdot B_{R,0}$  ist die Raumabbauleistung des Impfmateri als. Für die Berechnung des Einfahrzeitraumes darf jedoch nur jener Anteil berücksichtigt werden, der der anpassungsfähigen aktiven Biomasse des Impfschlammes entspricht. Je nach Abwasser und Anlagentype sollte man bei Verwendung kommunalen Faulschlammes als Impfmateri als nur mit etwa 10 bis 50 % seiner Aktivität rechnen (ca. 0,2 bis 1,0 kg COD/m<sup>3</sup>.d). Um zu  $\eta \cdot B_{R,0}$  zu kommen, muß man die Aktivität des Impfschlammes noch mit dem spezifischen Impfschlamm-einsatz (m<sup>3</sup> Impfschlamm/ m<sup>3</sup> Reaktorvolumen) multiplizieren. In der Abb. 24 ist der Zuwachs der COD-Raumabbauleistung über dem Einfahrzeitraum im halblogarithmischen Maßstab aufgetragen. Für unterschiedliche Schlammzuwachsrate n  $\bar{\mu}$  ergeben sich verschieden geneigte Gerade.

Bei der Abschätzung der zu erwartenden Schlammzuwachsrate und der Anfangsabbaurate  $\eta \cdot B_{R,0}$  sollte man speziell für das Einfahren von Großanlagen vorsichtig sein. Die Geduld wird

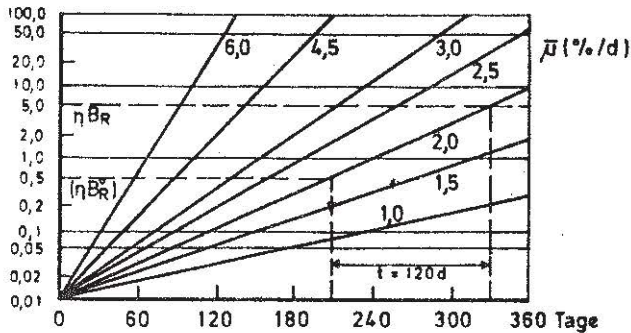


Abb.24: Zunahme der COD-Raumabbauleistung  $\eta_{BR}$ -COD während des Einfahrvorganges bei unterschiedlichen Schlammzuwachsrate  $\mu$

beim Einfahrvorgang sowieso auf eine harte Probe gestellt, man muß sie nicht durch zu ehrgeizige Prognosen zusätzlich belasten. Der Wert für die in der Praxis erreichbaren Schlammzuwachsrate liegt etwa zwischen  $0,005 d^{-1}$  und  $0,03 d^{-1}$  (HENZE und HARREMOES 1983, SVARDAL et al. 1985, AIVASIDIS 1985).

Nachdem der Einfahrvorgang eine besonders kritische Situation darstellt, und die Erfahrung von einem Fall meist nur sehr bedingt auf einen anderen übertragen werden kann, sollte der Einfahrvorgang in Pilotversuchen besonders intensiv untersucht werden. Die Planungs- und Bauphase von Großanlagen kann dazu genutzt werden, den Einfahrvorgang mehrfach auszuprobieren um möglichst viel Erfahrung zu sammeln. Dabei muß man danach trachten, sich den Möglichkeiten und Gegebenheiten der Großanlage weitgehend anzupassen.

Eine Anlage sollte als eingefahren betrachtet werden, wenn bei voller Abwasserbeschickung über wenigstens 2 Wochen Normalbetrieb im Ablauf eine mittlere Propion- und Essigsäurekonzentration von  $< 100 \text{ mg/l}$  (bei dünnen Abwässern  $< 50 \text{ mg/l}$ ) erzielt wird. Eine Anlage sollte als anaerobe Vollreinigungsanlage bezeichnet werden, wenn sie in der



Lage ist, solche Ablaufwerte auf Dauer stabil zu halten. Es sind dies Anlagen bei denen unter Normalbedingungen eine deutliche Substratlimitierung für die Methanbakterien vorhanden ist.

### 3.11 Nährstoffbedarf, Spurenelemente

Wegen des geringen Wachstums der anaeroben Bakterien ist auch der Bedarf an Nährstoffen (Stickstoff und Phosphor) gering. Dies ist besonders bei den oft nährstoffarmen Industrieabwässern ein entscheidender Vorteil gegenüber der aeroben Reinigung. Während des Einfahrens ist zufolge der hohen Wachstumsrate der Nährstoffbedarf größer als bei stabilem Betrieb mit hoher Reinigungswirkung bzw. niedriger Schlammbelastung. Das Verhältnis N : P-Bedarf schwankt nach Literaturangaben etwa zwischen 7 (SPEECE und McCARTY, 1964) und 3 (SVARDAL et al., 1984). Wahrscheinlich ist für den Zellaufbau so wie im aeroben Bereich das mittlere Verhältnis von N : P = 5 in den meisten Fällen anwendbar. Für die Kostenrechnung ist der Bedarf an Nährstoffen je kg COD-Abbau ein gut anwendbarer Wert.

In der folgenden Abbildung 25 aus HENZE und HARREMOES (1983) sind verschiedene Literaturangaben ausgewertet.

Man sieht, daß maximal etwa 20 g N/kg COD-Zulauf an Stickstoff bzw. ca. 4 g P erforderlich sind (COD : N : P = 100 : 2 : 0,4). Mit sinkender Schlammbelastung nimmt der Nährstoffbedarf dann noch stark ab. Bei einer anaeroben Vollreinigung kann mit einem notwendigen Verhältnis COD : N : P = 100 : 0,7 : 0,14 das Auslangen gefunden werden.

Ob anaerobe Bakterien so wie die aeroben in der Lage sind, Phosphor zu speichern, ist nicht geklärt. Daher sollte die P- und N-Dosierung möglichst kontinuierlich erfolgen.

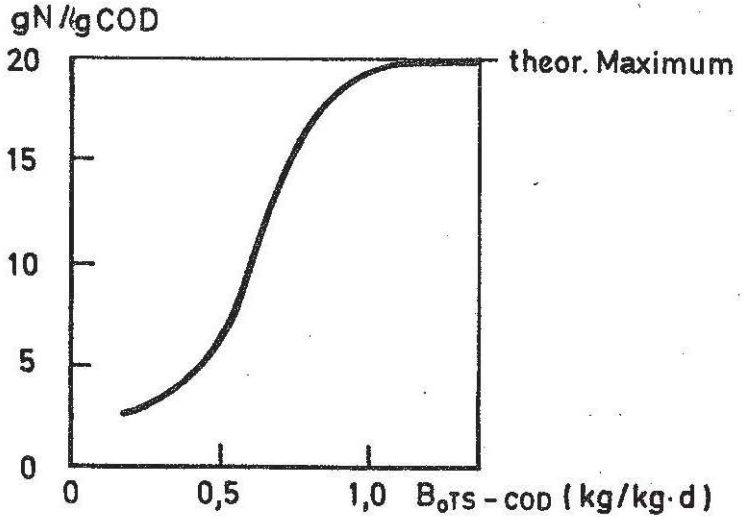


Abb. 25: COD/N-Verhältnis als Funktion der org. Schlamm-  
belastung (nach HENZE, HARREMOES, 1983)

Industrieabwässer sind häufig nicht nur arm an Nährstoffen, sondern auch an essentiellen Stoffen wie z.B. den Spurenelementen. Die folgende Tabelle aus HENZE und HARREMOES (1983) gibt einen guten Überblick über das derzeitige Wissen um die Wirkung von und den Bedarf an solchen Stoffen.

Wenn man beim Einfahren mit kommunalem Faulschlamm als Impfmateriale arbeitet, sind alle essentiellen Stoffe in ausreichender Menge vorhanden. Wenn mit dem Abwasser aber keine oder bestimmte Spurenstoffe nicht nachgeliefert werden, kann es nach längerer Zeit zu einer Limitierung des Wachstums und der Gasbildung durch Mangel an einem essentiellen Stoff kommen. Diesen Umstand muß man daher im Auge behalten.

Stoff	Günstige Konzentration [mg/l]	Wirkung	Literaturstelle
Fe <sup>++</sup>	0,2	Fällung von Sulfid Flockung, Struktur des Bakterienbewuchses	Speece McCarty (1964)
Ni <sup>++</sup>	0,01?	Cofaktor F <sub>430</sub> in Methanbakterien	Thaurer (1981)
	0,006	Erhöhung der Aktivität	Murray, v.d. Berg (1981)
Mg <sup>++</sup>	0,01 - 0,02	Flockung	Lettinga et al. (1980)
Ca <sup>++</sup>	0,01 - 0,04	Flockung	
Ba <sup>++</sup>	0,01 - 0,1	Flockung	
Co <sup>++</sup>	0,01	Vitamin B <sub>12</sub>	Speece McCarty (1984)
	0,003	Erhöhung der Aktivität	Murray, v.d. Berg (1981)
SO <sub>4</sub> <sup>--</sup>	0,02	Erhöhung der Aktivität	von den Berg (1980)

Tabelle nach HENZE und HARREMOES (1983)

### 3.12 Mischungsvorgänge im Anaerobreaktor

Eine gute Mischung zwischen Abwasser und Bakterien ist eine wesentliche Voraussetzung dafür, daß es weder zu Kurzschlüssen noch zu Totzonen im Anaerobreaktor kommt. Die bei der Mischung auftretenden Scherkräfte sollen jedoch klein sein, weil sonst die Biozönose (vor allem zwischen acetogenen und Methanbakterien) gestört wird, und der Schlammrückhalt negativ beeinflußt wird.

Bei allen Reaktoren mit suspendierter Biomasse kann die Mischung auf prinzipiell drei Arten erfolgen:

- durch Gasentwicklung oder Gaseinpressung
- durch hydraulische Energie
- durch mechanische Energie

1 Nm<sup>3</sup> Faulgas üblicher Zusammensetzung, der in 1,0 m Tiefe unter dem Wasserspiegel eingebracht oder durch Bakterien erzeugt wird, liefert eine Netto-Mischungsenergie von ca. 2,8 Wh.

Nimmt man z.B. für einen UASB-Reaktor mit 6 m Wassertiefe an, daß das Gas Überwiegend in einem 2 m mächtigen Schlammbett entsteht, also in einer mittleren Tiefe von ca. 5 m, so entspricht eine Gasproduktion von  $1 \text{ Nm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  einer Netto-Mischungsenergie von  $1.5.2,8 = 14 \text{ Wh/h} = 14 \text{ W}$  oder  $14/(6 \text{ m}^3/\text{m}^2) = 2,3 \text{ W/m}^3$  Faulraum. Damit kann bereits eine sehr gute Durchmischung im Schlammbett erzielt werden. Um eine solche Gasproduktion zu erzielen, muß jedoch eine COD-Raumabbauleistung von ca.  $\geq 10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  vorhanden sein (Annahme  $0,4 \text{ Nm}^3$  Faulgas/kg COD-Abbau :  $(1,0.24)/(0,4.6) = 10 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ ). Weiters ist eine gute Einmischung des Abwassers am Boden erforderlich, wo der Dichteunterschied zwischen Bodenschlamm (bis zu  $80 \text{ g/m}^3$ ) und Abwasser besonders hoch ist. Bei allen aufwärts durchströmten Reaktoren stellt diese Einmischung ein Problem dar, das bei verschiedenen Reaktortypen auch unterschiedlich gelöst wurde. Besonders in der Einfahrphase, wo das Gas das Schlammbett noch nicht anhebt und durchmischt, ist dieses Problem am größten; es wird beim Anwärmen des Reaktors mit warmem Abwasser noch durch die Dichteunterschiede zufolge Temperaturunterschied verschärft.

Die Gaseinpressung bewirkt ebenso eine schonende Art der Durchmischung, erfordert jedoch auch eine entsprechende Ausbildung des Reaktionsraumes. Eine besondere Art der Durchmischung mit Hilfe des von den Bakterien erzeugten Gasdruckes wurde von ROKITA (1982) beschrieben.

Die Umwälzung durch hydraulische Energie, also durch Umpumpen und gerichtete Düsen erzeugt lokal hohe Turbulenzen, eine gute Verteilung der Mischungsenergie auf ein großes Behältervolumen ist nicht einfach zu bewerkstelligen. Besonders ungünstig ist diese Art der Mischung, wenn der Bakterienschlamm durch die Umwälzpumpen gefördert werden muß, weil dort sehr hohe Scherbeanspruchungen auftreten.

Eine schonende Art der Durchmischung kann durch Mischrührer erzielt werden, wie sie z.B. auch zur Durchmischung von Belebungsanlagen eingesetzt werden ( $3 - 5 \text{ W/m}^3$ ) (SCHÜTZ 1984).

Bei den Festbettreaktoren ist das Problem anders gelagert. Hier muß eine gleichmäßige Durchströmung über den ganzen



Querschnitt sichergestellt werden. Damit es nicht zu lokalen Verstopfungen kommt, muß der Überschußschlamm (Biomasse, Feststoffe unterschiedlicher Art und Herkunft) aus dem Füllmaterial ausgetragen werden. Dies ist bei aufwärts-durchströmtem Reaktor leichter zu erreichen als beim abwärts-durchströmten, weil beim ersten die Mischungsenergie von Gas und Wasser in der gleichen Richtung wirken.

Beim Wirbelbettverfahren herrscht immer genügend Turbulenz für eine ausreichende Mischung von Abwasser und Schlamm, der Energieaufwand ist jedoch deutlich größer als bei allen anderen Verfahren. Je dünner ein Abwasser ist, desto günstiger wird das Wirbelbettverfahren in dieser Hinsicht. Das eigentliche Problem besteht bei diesem Verfahren darin, über ein großes Volumen eine stabile Aufwärtsströmung zu erzielen. Nachdem sich die Sinkgeschwindigkeit des Trägermaterials während des Betriebes ändert, muß die Strömungsgeschwindigkeit in einem gewissen Bereich veränderbar sein, ohne daß die Stabilität der Strömung verloren geht.

### 3.13 Aerobe Nachreinigung

Wie schon erwähnt, ist es nicht statthaft anaerob vorgereinigtes Abwasser direkt in einen Vorfluter einzuleiten. Die aerobe Nachreinigung stellt also ein notwendiges Bindeglied zwischen Anaerobanlage und Gewässer her. Ihre Dimensionierung stellt ein zur Zeit nicht allgemein lösbares Problem dar, weil über die langjährige Betriebssicherheit der verschiedensten Anaerobanlagen und über die Schwankungsbreite ihrer Ablaufkonzentrationen noch zu wenig Erfahrung vorliegt. Die Aerobanlage muß in der Lage sein, die Einleitungsbedingungen in den Vorfluter jederzeit zu erfüllen. Weil sie die Sicherheitsfunktion zu erfüllen hat, das heißt auch Störungen im Anaerobteil meistern können muß, wird man sie mit entsprechenden Reserven auslegen müssen. Wie groß diese Reserven sein müssen, ist beim derzeitigen Stand des Wissens und bei dem Mangel

an langjähriger Betriebserfahrung eine schwer zu beantwortende Frage.

Für die aerobe Nachreinigung kommt in fast allen Fällen nur das Belebungsverfahren in Frage, in Sonderfällen auch belüftete Teiche. Das Tropfkörperverfahren erscheint aus vielen Gründen ungeeignet (Verstopfungsgefahr durch Feststoffe im Ablauf, Fällungsreaktionen, mangelnde  $O_2$ -Versorgung im Störfall der Anaerobanlage, dauernde Beimpfung mit fakultativen Bakterien führt zur latenten Gefahr massiver Geruchsentwicklung,  $H_2S$ -Stripung etc.).

Bei der Bemessung der aeroben Nachreinigung muß unterschieden werden zwischen dem Volumen des Belebungsbeckens und der Belüftungseinrichtung. Weil auch "gestörte" Anaerobanlagen häufig noch eine ca. 40 - 50 %-ige Entfernung des abbaubaren COD erzielen, erscheint es angeraten, der Bemessung des Volumens mindestens die halbe Belastung des Rohabwassers zu Grunde zu legen. Die zulässige  $BSB_5$ -Raumbelastung für diese Bemessungsfraucht kann dann z.B. auf  $B_{R-BSB} = 1 + 2 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$  ausgelegt werden, je nach der vermuteten Betriebssicherheit des Anaerobprozesses und der Leistungsfähigkeit des Vorfluters. Die Bemessung der  $O_2$ -Zufuhr sollte so erfolgen, daß auch bei völligem Ausfall der Anaerobstufe eine ausreichende Sauerstoffversorgung und damit die Vermeidung von Geruchsentwicklungen gesichert ist. Bei der Ausbildung des Belüftungssystems ist besonders darauf zu achten, daß die Sauerstoffzufuhr in einem sehr weiten Bereich verändert werden kann, ohne daß Probleme mit Ablagerungen oder Toträumen im Belebungsbecken auftreten. Nur so können die wirtschaftlichen Vorteile eines hohen Wirkungsgrades der Anaerobstufe voll genutzt werden.

Die Geruchsbelastung des Ablaufes anaerober Anlagen ist sehr unterschiedlich und reicht von intensiv und unangenehm (hohe Belastung mit organischen Säuren,  $H_2S$ , etc.) bis schwach und aromatisch bei problemlosen Abwässern und optimaler Reinigungswirkung. Um Geruchsprobleme bei der aeroben Reinigung zu vermeiden, sind drei Dinge zu beachten:

- gute Einmischung des Abwassers möglichst am Boden des Belebungsbeckens
- Gehalt an gelöstem Sauerstoff, zumindest im Einmischungsbereich, immer größer als  $1 + 2$  mg/l
- bei besonders kritischen Umständen ist eine zumindest teilweise Abdeckung des Belebungsbeckens zu überlegen.

Organische Säuren gehören zu den aerob biologisch leicht abbaubaren Substanzen, die sehr rasch von den meisten Bakterien aus dem Abwasser entfernt werden. Schwefelwasserstoff wird, wie eine Arbeit von FREY (1984) gezeigt hat, ebenfalls sehr schnell aus dem Abwasser entfernt. Nach entsprechender Adaptierung ist es gelungen,  $H_2S$ -Entfernungsgeschwindigkeiten bis 300 mg/l.h zu erreichen. Auf Grund der Versuche mit Natriumsulfid ( $Na_2S$ ) und gasförmigem Schwefelwasserstoff als Sulfidquellen kann festgestellt werden, daß Schwefelwasserstoff bzw. Sulfide im Ablauf anaerober Abwasserreinigungsanlagen bei richtiger Ausbildung der aeroben Anlage dort nicht zu Geruchsproblemen Anlaß geben sollten. Der überwiegende Teil des Sulfids wird bis zum Sulfat oxidiert, nur ein relativ kleiner Teil bis zum Schwefel, der in die Bakterien eingelagert wird (FREY, 1984).

Sowohl für die Wirtschaftlichkeitsrechnung als auch für die Dimensionierung der Belüftungseinrichtung ist die Kenntnis des zu erwartenden Sauerstoffverbrauches im Belebungsbecken von entscheidender Bedeutung. Der Sauerstoffverbrauch in der aeroben Nachreinigungsstufe setzt sich aus folgenden Teilverbrauchen zusammen:

- Sauerstoffverbrauch für die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen
- Sauerstoffverbrauch für die Oxidation der Stickstoffverbindungen
- Sauerstoffverbrauch für die Oxidation der Sulfide

Der Sauerstoffverbrauch für die Oxidation der Kohlenstoffverbindungen hängt stark vom Wirkungsgrad der COD-Entfernung in der anaeroben Stufe ab. Je weitgehender der abbaubare COD in

der anaeroben Stufe entfernt wird, desto weniger aerob leicht abbaubare Substanzen bleiben in der Regel übrig. Dies bedeutet, daß nur mehr wenig Biomasse bei der aeroben Nachreinigung gebildet wird. Beschreibt man diese Tatsache mit Hilfe einer Bilanz des abbaubaren COD, so ergibt sich etwa folgende Abhängigkeit zwischen dem Wirkungsgrad der anaeroben Stufe und dem Anteil des Sauerstoffverbrauches  $OV^C$  an der COD-Entfernung in der aeroben Stufe (Abb. 26). Es muß jedoch hier angemerkt werden, daß diese Überlegungen nur dann gelten, wenn ein Abwasser vorwiegend Stoffe enthält, die anaerob und aerob etwa gleich gut abgebaut werden. Sind im Abwasser jedoch Stoffe enthalten, die zwar aerob gut aber anaerob nicht abgebaut werden (z.B. aromatische C-Verbindungen), so verschiebt sich die COD-Bilanz der aeroben Stufe dahin, daß relativ mehr Überschussschlamm gebildet wird. Für die meisten der bisher großtechnisch anaerob behandelten Abwässer gilt jedoch, daß die aerobe und anaerobe Abbaubarkeit der Abwasserinhaltsstoffe etwa gleichlaufend ist.

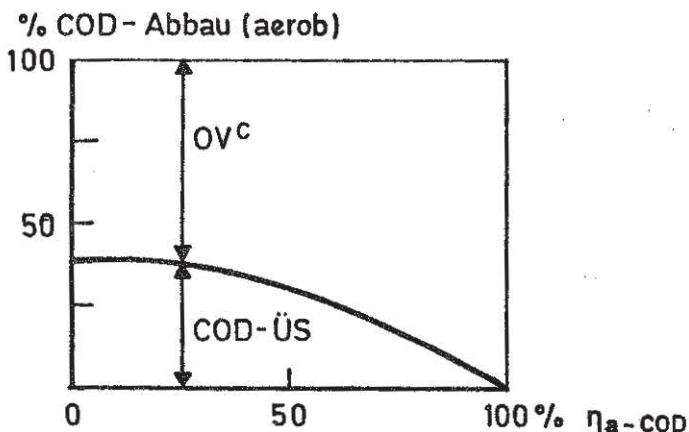


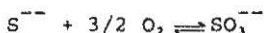
Abb. 26: Relativer Anteil von Sauerstoffverbrauch und Überschussschlammfall (als COD) am COD-Abbau in Abhängigkeit vom Wirkungsgrad der anaeroben Vorreinigung, bezogen auf den abbaubaren gelösten COD (COD-Bilanz)



Die Folge dieses Zusammenhanges ist, daß zwar mit steigendem Wirkungsgrad der anaeroben Stufe der Sauerstoffverbrauch absolut sinkt aber relativ zur COD-Entfernung in der aeroben Stufe zunimmt, während gleichzeitig die relative Überschussschlammproduktion durch Bakterienvermehrung abnimmt. Bei guter Funktion der Anaerobanlage stellt sich daher meist ein sehr hohes Schlammalter in der Belebungsanlage ein. Das hat zur Folge, daß auch schwer abbaubare Substanzen aus dem Abwasser entfernt werden können. In der Regel kann auch eine Nitrifikation der Stickstoffverbindungen erzielt werden, es sei denn, sie wird durch die Abwasserinhaltsstoffe gehemmt.

Industrieabwässer sind bisweilen reich an Ammonium und organischem Stickstoff. Letzterer wird bei der anaeroben Reinigung häufig in Ammonium umgewandelt (ATANASOFF, HABERL, 1985). Der Ammoniumgehalt des Ablaufes der anaeroben Stufe spielt bei der aeroben Nachreinigung eine wichtige Rolle (v.d.EMDE, MATSCHÉ, 1984). Erstens ist er die Stickstoffquelle für das Wachstum der aeroben Bakterien, dieser Bedarf ist jedoch wegen des geringen Überschussschlammfalles relativ gering. Zweitens führt er zufolge der Nitrifikationsvorgänge zu einem zusätzlichen Sauerstoffverbrauch. Je g Ammoniumstickstoff entsteht für die Nitrifikation ein Bedarf von 4,6 g O<sub>2</sub>. Wenn es gelingt, durch Denitrifikation im anoxischen Milieu den Stickstoff zu entfernen, so liegt der O<sub>2</sub>-Bedarf bei 1,7 g O<sub>2</sub>/g entferntem Stickstoff. Weil der anaerobe Ablauf meist nur mehr geringe Konzentrationen an biologisch leicht abbaubaren Substanzen enthält, müssen die Denitrifikationszonen vermutlich wesentlich größer werden als dies für kommunales Rohabwasser der Fall ist. Besondere Probleme treten bei hohen Ammoniumkonzentrationen (>100 mg NH<sub>3</sub>-N) auf. In diesem Falle wird Ammonium oft nur bis zum Nitrit oxidiert, weil die Nitrationsstufe (NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>) durch das Ammonium gehemmt wird (ANTHONISEN, 1976). Nitrit ist etwa 10 mal so toxisch für Fische wie Ammonium.

Der Sauerstoffverbrauch für die Oxidation der Sulfide kann auf Grund der Reaktionsgleichung berechnet werden



d.h. für 32 g Sulfidschwefel sind 48 g O<sub>2</sub> erforderlich oder je g Sulfidschwefel 1,5 g O<sub>2</sub>.

Sowohl die Nitrifikation (Denitrifikation) als auch die Sulfidoxidation führen zu einem Verbrauch an Alkalität. Bei Abwässern mit hohen Ammonium- und Sulfidkonzentrationen muß daher damit gerechnet werden, daß Neutralisationsmittel zugesetzt werden müssen, um ein Absinken des pH-Wertes im Belebungsbecken zu vermeiden.

Bei der Wahl des Belüftungssystems ist darauf zu achten, daß die Sauerstoffzufuhr in einem sehr weiten Bereich gut regelbar ist, um sich bei Schwankungen der Reinigungsleistung der anaeroben Stufe gut anpassen zu können. Bei der Auswahl der Belüftungssysteme ist zu berücksichtigen, daß häufig mit massiven Kalkausscheidungen zu rechnen ist, damit ist eine Reihe von Druckluftbelüftungssystemen potentiell durch Verstopfung gefährdet.

### 3.14 Schlammanfall

Das Problem des Schlammanfalles und der Schlammbehandlung ist zwar bei Einsatz der anaeroben Vorreinigung erheblich geringer als bei den rein aeroben Verfahren, dennoch ist eine geordnete Schlammbehandlung ebenso wichtig.

Der Schlammanfall in der Anaerobstufe setzt sich aus mehreren Teilmengen zusammen:

- Schlammfall zufolge der Schwebestoffe im Zulauf
- Schlammfall zufolge Bakterienvermehrung im Anaerobprozeß
- Schlammfall zufolge Fällungsreaktionen im Anaerobreaktor
- Schlammverluste im Ablauf der Anaerobanlage

Wie schon in Kapitel 3.8 besprochen ist es fast unmöglich, den Einfluß der Schwebestoffe im Zulauf vorherzusagen bzw. meßtechnisch genau zu erfassen. Die anorganischen Schwebestoffe werden meist in den Schlamm eingebaut. Die organischen Feststoffe können in sehr unterschiedlicher Weise anaerob abgebaut werden. Als groben Anhalt kann man annehmen, daß wie bei der Schlammfäulung eine ca. 50 %-ige Reduktion der organischen Schwebestoffe auftritt.

Der Bakterienzuwachs kann aus dem COD-Abbau abgeschätzt werden. Je nach der Belastung der aktiven Biomasse ( $B_{OTS}$ ) mit gelöstem COD werden ca. 10 - 15 % der abgebauten COD-Fracht in Biomasse umgewandelt. Je niedriger die Ablaufkonzentration an abbaubarem Substrat, desto geringer ist der spezifische Überschussschlammfall je kg COD-Abbau, weil das Wachstum substratlimitiert ist.

Besonders bei kalziumreichen Abwässern spielt die Ausfällung von Calciumkarbonat eine bedeutende Rolle. Das gilt natürlich auch beim Einsatz von Kalk ( $CaO$ ) zur Neutralisation. Je nach pH-Wert und Abwasserzusammensetzung muß mit einer mehr oder weniger vollständigen Ausfällung des Kalziums gerechnet werden, was den Überschussschlammfall bedeutend vergrößern kann. Gelöstes  $CaCO_3$  im Ablauf der Anaerobstufe fällt großteils in der aeroben Nachreinigung aus, weil dort der Partialdruck des  $CO_2$  drastisch reduziert wird.

Der Schwebestoffgehalt des Ablaufes anaerober Anlagen hat besonders bei dünnen Abwässern einen großen Einfluß auf den anaeroben Überschussschlammfall. Die Zusammensetzung der Schwebestoffe des Ablaufes kann je nach Abwasserzusammen-

setzung, Schlammabsetzeigenschaften und Reaktorsystem sehr unterschiedlich sein. Übliche Schwebstoffgehalte liegen zwischen etwa 100 mg/l und 2 g/l (Membranfiltration). Nachdem diese Schwebstoffe jedoch zum Großteil in der aeroben Nachreinigungsstufe zurückgehalten werden, haben sie meist einen geringen Einfluß auf den Gesamtüberschußschlammfall (anaerob + aerob).

Bei der Behandlung des anaeroben Überschußschlammes ist vor allem die Gefahr der Geruchsentwicklung zu beachten. Besonders problematisch erscheinen diesbezüglich Überschußschlämme aus einer reinen Versäuerungsstufe. Der problemloseste Weg der Behandlung aller anaerober Überschußschlämme erscheint ihre Einleitung in die aerobe Nachreinigungsstufe, wo sie geruchsfrei gemacht werden können. Die dafür erforderliche Sauerstoffzufuhr muß jedoch bei der Planung berücksichtigt und darf bei der Energiebilanz nicht vergessen werden.

Zur Abschätzung der Überschußschlammengen empfiehlt sich eine getrennte Berechnung des Anteils, der beim biologischen Abbau durch die Bakterien herrührt, und jenes Anteils, der den Feststoffen des Zulaufes oder den Fällungsprodukten zuzurechnen ist. Den ersten Anteil kann man recht gut an Hand einer COD-Bilanz abschätzen (Kap. 2.4, 3.13).

Ein besonderes Problem der Behandlung anaerob-aerober Überschußschlämme besteht darin, daß der Stabilisierungsgrad des aeroben Überschußschlammes mit sinkender Reinigungsleistung der Anaerob-Stufe ebenfalls sinkt, weil die Belastung der aeroben Stufe steigt. Während bei hohem Wirkungsgrad der Anaerobstufe das Wachstum der Bakterien in der aeroben Nachreinigung meist gering ist, weil alle leicht abbaubaren Substrate bereits entfernt sind, nimmt der Anteil der leicht abbaubaren Stoffe (z.B. organische Säuren) sehr rasch zu, wenn der Faulprozeß gestört ist. Die Labilität des



Faulprozesses kann also sehr leicht die Schlammbehandlung  
in einen labilen (und geruchsintensiven) Zustand versetzen.

#### 4. Verfahrensvarianten der anaeroben Abwasserreinigung

##### 4.1 Allgemeines

Die Vielfalt der Verfahrensvarianten hat in den letzten zehn Jahren stark zugenommen (SEYFRIED, SAAKE, 1983). Es gibt eine Reihe von Anlagenarten, die urheberrechtlich geschützt sind. So kann es hier nicht darum gehen, eine vollständige Aufzählung und Beschreibung aller möglichen Ausbildungen von anaeroben Abwasserreinigungsanlagen zu verfassen. Dies erscheint auch deshalb nicht sinnvoll, weil noch viel zu wenig großtechnische Erfahrung über lange Zeiträume (>5 + 10 Jahre) vorhanden ist, und daher auch noch nicht abzusehen ist, welche Anlagentypen sich schließlich auf Dauer bewähren werden. Wegen der enormen Vielfalt der unterschiedlichen Anwendungsfälle mit ihren jeweiligen speziellen örtlichen Problemen kann auch keine allgemeine Beurteilung erfolgen. Es kann nur der Versuch gemacht werden, einige wichtige Kriterien für die Anwendung der wenigen Grundverfahrensvarianten anzugeben.

##### 4.2 Einstufigkeit - Mehrstufigkeit

Die Unterscheidung in einstufige und mehrstufige Anlagen ist nur eindeutig, wenn klar definiert wird, was unter einer einstufigen, was unter einer zweistufigen Anlage und was unter einer Reaktorkaskade verstanden wird:

- Definition einer "einstufigen" Anlage:

Als einstufige Anlagen werden alle jene bezeichnet, bei denen keine vollständige Versäuerung der Abwasserinhaltsstoffe in einem eigenen Reaktor angestrebt wird und daher auch im Methanreaktor Versäuerungsvorgänge stattfinden (können). Ein vorgeschalteter Misch- und Ausgleichsbehälter, in dem eine Teilversäuerung stattfindet, wird als Teil einer einstufigen Anlage gewertet.

- Definition einer "zweistufigen" Anlage:

Als zweistufige Anlagen werden jene bezeichnet, bei denen in der ersten Stufe eine vollständige Versäuerung (meist mit Biomasseanreicherung), in der zweiten Stufe eine reine Methanisierung angestrebt wird.

- Definition einer "Reaktorkaskade":

Als Reaktorkaskaden werden Anlagen bezeichnet, bei denen der anaerobe Abbau in mehreren hintereinander durchflossenen einstufigen Reaktoren abläuft. Auch die zwei Stufen zweistufiger Anlagen können, jede für sich, als Kaskade ausgebildet werden.

Die Diskussion über die Vor- und Nachteile der Mehrstufigkeit ist voll im Gange, und vieles deutet darauf hin, daß die Zusammensetzung des jeweils zu behandelnden Abwassers letztlich das entscheidende Kriterium für die Anwendung des ein- oder des zweistufigen Verfahrens darstellt (SUTTON, LI 1983; van den BERG, KENNEDY, 1983).

Wie MOSEY (1984) bei einer Diskussion feststellte, bedeutet eine Trennung der Versäuerungs- und Methanisierungsstufe vorerst nur die Möglichkeit sie getrennt zu optimieren. Wenn man diesen Vorteil auch nutzen will, muß man auch zwei getrennte Meß- und Steuerungseinrichtungen vorsehen, was nicht immer ein Vorteil sein muß. Jede zusätzliche Eingriffsmöglichkeit bringt zusätzliche Bau- und Betriebskosten sowie Störungsmöglichkeiten.

Die Tatsache, daß Säurebakterien und Methanbakterien bei stark unterschiedlichen Umweltbedingungen (vor allem pH-Wert) optimale Lebensbedingungen vorfinden, legt eine räumliche Trennung nahe. Auch von der Seite der Mikrobiologen wird häufig die Zweistufigkeit bevorzugt, weil es leichter und erfolgversprechender war und ist, die getrennten Kulturen zu untersuchen, als die komplexe Lebensgemeinschaft eines Einstufenreaktors zu ergründen. In vielen Fällen hat sich

jedoch der Einstufenprozeß bewährt, das heißt in der komplexen Lebensgemeinschaft von Säure- und Methanbakterien wirken natürliche Steuerungs- und Regelungsmechanismen, die stabile Betriebszustände ermöglichen. Meist sind diese natürlichen Regelungsmechanismen besser als jene, die der Mensch erfindet. Eine Verringerung des erforderlichen Reaktorvolumens heißt noch lange nicht, daß damit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der gesamten Abwasserreinigung gegeben ist. Ein wichtiger Leitsatz für die Entwicklung und Planung aller Abwasserreinigungsanlagen sollte sein, die einfachste Lösung zu suchen, die mit minimalem Einsatz von Chemikalien und Energie einen gesicherten Gewässerschutz erzielt. Überall dort, wo die Methanstufe die Geschwindigkeit und den Wirkungsgrad der Reinigung bestimmt, ist daher sehr genau zu prüfen, ob eine Zweistufigkeit Vorteile bringt.

Mit Sicherheit bringt eine getrennte Versäuerungsstufe nur in zwei Fällen Vorteile:

- a) wenn die Versäuerung eines Substrates den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Abbaues darstellt (SIXT, 1980; KUNST, 1982), also die Versäuerung im Milieu des Methanreaktors zu langsam oder unvollständig verläuft.
- b) wenn im Versäuerungsreaktor Stoffe entfernt oder zerstört werden, die toxisch für die Methanbakterien sind.

Der Übergang vom Einstufenprozeß mit Teilversäuerung (Ausgleichsbehälter) zum Zweistufenprozeß ist in der Praxis fließend, weil eine strikte Trennung der zwei Stufen in mikrobiologischer Hinsicht kaum möglich ist. Nachdem in vielen Anwendungsfällen ein Ausgleichsvolumen vor dem Methanreaktor die Betriebssicherheit erhöht, wird man in jedem Fall versuchen, die Bedingungen in diesem Ausgleichsbehälter so zu gestalten, daß die dort stattfindende Versäuerung z.B. möglichst wenig Propionsäure, aber viel Buttersäure, Methanol, Milch- und Essigsäure erzeugt (siehe Pkt.



3.3). Insgesamt ist das Wissen um die biochemischen und mikrobiologischen Zusammenhänge beim Einstufenprozeß mit Teilversäuerung noch sehr gering, sodaß endgültige Aussagen darüber nicht gemacht werden können.

Die Reaktorkaskade ist bisher noch sehr wenig untersucht worden, sodaß kein gesichertes Wissen über die Vor- und Nachteile dieses Anlagenkonzeptes vorhanden ist.

#### 4.3 Verfahrensvarianten

Trotz der Vielfalt der Anlagensysteme, die auf dem Markt sind, kann man grundsätzlich fünf verschiedene Konzepte unterscheiden:

- 1 Durchlaufreaktoren ohne spezielle Systeme für den Schlammrückhalt: anaerobe Teile, Misch- und Ausgleichsbehälter (KOLLATSCH, 1968; PRIEST, 1985)
- 2 Kontaktverfahren mit volldurchmishtem Reaktor, externer Schlammabscheidung und -rückführung (HUSS, 1977; FROSTELL, 1984)

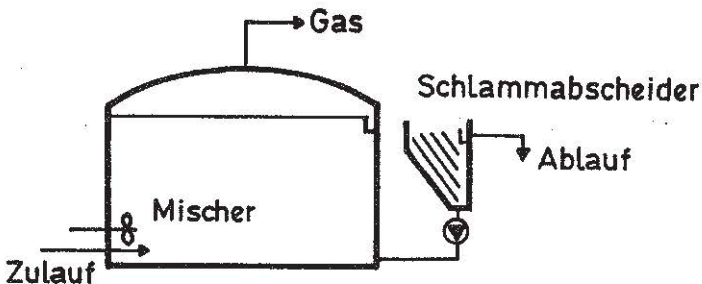


Abb. 27: Schema eines Kontaktverfahrens

- 3 Teildurchmischer, aufwärts durchströmter Schlammbettreaktor mit integriertem oder externem Schlammabscheider und Schlammrückführung (LETTINGA, 1976; PETTE, 1980; v.d.EMDE, KROISS, 1982; HABETS, KNELLISEN, 1984)

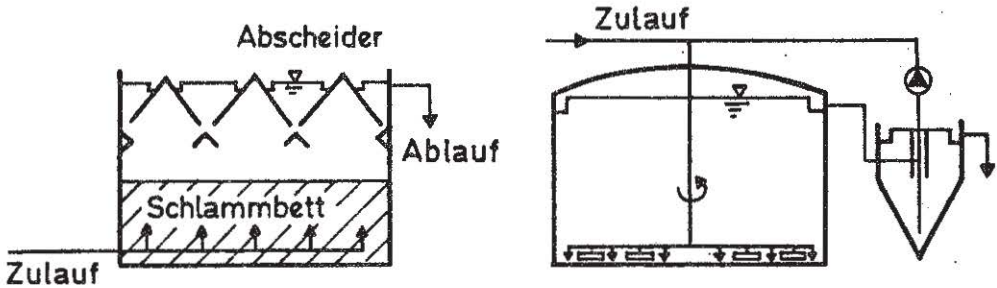


Abb. 28: Schemata von aufwärtsdurchströmten Schlammbettreaktoren

- 4 Anaerobe Festbettreaktoren, aufwärts oder abwärts durchfließen (van den BERG, KENNEDY, 1985)

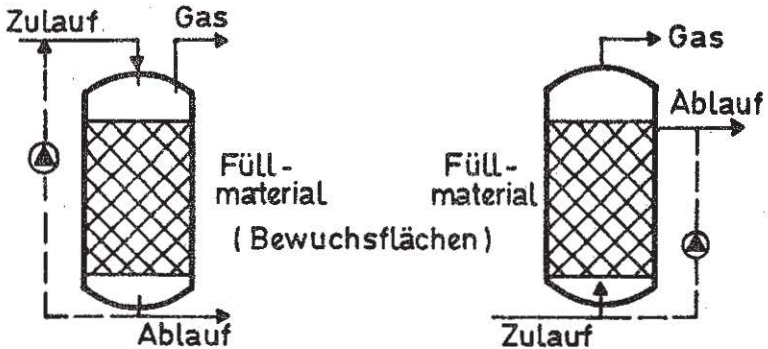


Abb. 29: Schema eines anaeroben Festbettreaktors

- 5 Wirbelbettreaktoren: ein bewachsenes Trägermaterial (meist feiner Sand) wird durch hohe Rezirkulationsraten in Schwebelage gehalten (HEIJNEN, 1983; HAVER 1984; AIVASIDIS, 1985; SHIEH und MULCAHY, 1983)

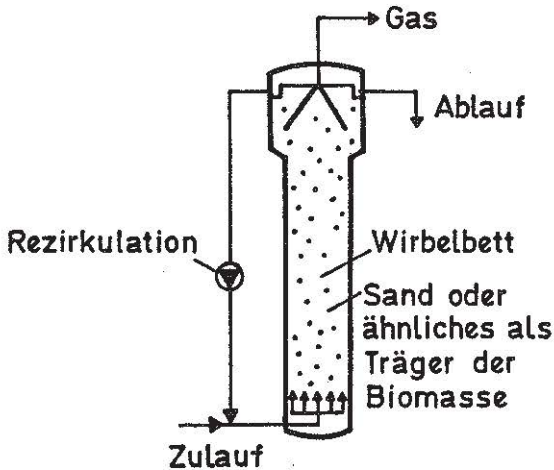


Abb. 30: Schema eines Wirbelbettreaktors

Neben diesen Grundverfahrensvarianten gibt es noch eine Reihe von Anlagentypen die durch Mischung verschiedener Grundsysteme entstanden sind (SEYFRIED, SAAKE 1983).

#### 4.4 Bewertungskriterien für Verfahrensvarianten (Reaktorsysteme)

Zur Beurteilung der Anwendbarkeit eines Reaktorsystems gibt es eine Fülle von Beurteilungskriterien, die je nach der örtlichen Situation im Anwendungsfall auf ihre Bedeutung geprüft werden müssen. Auf diese Art ist es möglich, aus der Vielfalt der Systeme jene herauszufinden, die mit großer Wahrscheinlichkeit den jeweiligen Anforderungen genügen. Unter diesen kann dann mit Hilfe von abwassertechnischen Versuchen und Wirtschaftlichkeitsberechnungen die beste Lösung für jeden Einzelfall gefunden werden.

In der folgenden Liste sind eine Reihe von Kriterien angeführt, die bei der Beurteilung der Eignung eines Reaktorsystems von Bedeutung sein können. Sie sind in drei Gruppen

unterteilt. Die erste Gruppe betrifft die Kriterien, die von der Abwasserbeschaffenheit kommen (siehe Pkt. 3.2). Die zweite Gruppe umfaßt die mikrobiologischen und biochemischen Umsetzungen im Reaktor, die dritte sonstige Kriterien.

#### Abwasserspezifische Kriterien

Konzentration des Abwassers an abbaubarer Verschmutzung  
Konzentration des Abwassers an hemmenden Substanzen für die anaeroben Bakterien  
Temperatur  
Schwankungen im Abwasseranfall und in der Verschmutzung, Möglichkeit des Ausgleichs, Frequenz und Höhe der Schwankungen  
Feststoffgehalt und Art der Feststoffe im Abwasser  
Neutralisation erforderlich oder nicht  
Toxische Abwasserinhaltsstoffe (Häufigkeit, Schwankungsbreite)

#### Mikrobiologische, biochemische und chemische Aspekte

Schlammabsetzeigenschaften (Krümelbildung)  
Fällungsreaktionen ( $\text{CaCO}_3$ , Sulfide)  
Pufferung ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , organische Säuren,  $\text{H}_2\text{S}$ )  
Hydrolyse- und Versäuerungsgeschwindigkeit  
Schlammvermehrung im System (Wachstumsgeschwindigkeit, Schlammverluste)  
Schlammrückhaltesystem, Bewuchsflächen  
Belastungsbereich ( $B_{R-\text{COD}}$ )  
Raumgasanfall, Flächengasanfall (siehe Kap. 5.1)  
Auswirkung einer Neutralisation (Na, Ca)  
Auswirkung toxischer Stöße  
Mischungsverhältnisse  
Einfahren der Anlage



### Sonstige Kriterien

Eingriffsmöglichkeiten, Meß-, Regel- und Steuerungsmöglichkeiten

Maßstabsvergrößerung von der Versuchs- zur Großanlage (Up-scaling)

Flatzbedarf

Impf Schlamm (Art, Menge, Transport)

Geruchsentwicklung

aerobe Nachreinigung (ev. Überschussschlammstabilisierung im Methanreaktor gemeinsam mit Abwasserreinigung)

Korrosionsprobleme

Langzeitverhalten

Außerbetriebnahme eines Reaktors

Sicherheitsprobleme

Energieaufwand

Eine Zusammenstellung der Literatur über durchgeführte Versuche mit verschiedenen Abwässern und verschiedenen Reaktortypen sowie eine Liste der gängigsten auf dem Markt befindlichen Anlagen findet sich bei HENZE und HARREMOES (1983), die jedoch in der Zwischenzeit wieder ergänzungsbedürftig ist.

Nachdem jeder einzelne Anwendungsfall eine sehr komplexe Beurteilungsfrage darstellt, wird hier bewußt auf eine vereinfachte Bewertung der verschiedenen Anlagensysteme verzichtet.

## 5. Planung und abwassertechnisches Versuchswesen

### 5.1 Dimensionierungsparameter, Begriffsbestimmungen

Für den planenden Ingenieur ergeben sich bei der Bearbeitung des Entwurfes anaerober Abwasserreinigungsanlagen folgende grundlegende Fragen:

- Welches Volumen müssen die Reaktoren haben?
- Mit welchen mittleren COD-(BSB<sub>5</sub>-)Entfernungsraten kann gerechnet werden?
- Wieviel Gas wird anfallen?
- Wieviel Überschussschlamm wird anfallen?
- Welches Schlammabscheidesystem soll gewählt werden und wie soll es bemessen werden?

Während es bei der aeroben Reinigung häuslicher Abwässer auf Grund der überall etwa gleichen Zusammensetzung und langjähriger Erfahrung möglich ist, Bemessungsvorschläge (z.B. ATV Regelblätter) zu erarbeiten, ist dies bei der anaeroben Reinigung industrieller Abwässer nicht möglich.

Einigermaßen gesicherte Dimensionierungsparameter können also nur durch entsprechende Vorversuche in Verbindung mit langjähriger Erfahrung ermittelt werden. Je mehr Erfahrung mit einem ähnlichen Abwasser und in einem vergleichbaren Fall vorhanden ist, desto geringer kann der Versuchsaufwand gehalten werden.

Es können also hier keine allgemeinen Bemessungsrichtlinien angegeben werden, aber es erscheint notwendig, wenigstens einheitliche Bemessungsgrößen zu definieren, sodaß verschiedene Bemessungen miteinander verglichen werden können. Wo möglich, sollte eine Übereinstimmung mit den Begriffen hergestellt werden, die bei den aeroben Verfahren gebräuchlich sind:

$$\text{Raumbelastung } B_R = q_R \cdot \text{COD} = \frac{Q}{V} \cdot D_t$$

$$B_{R-\text{COD}} = \frac{\text{tägliche COD-Fracht im Zulauf}}{\text{Reaktorvolumen } V}$$

Als Reaktorvolumen sollte das die Hauptabmessungen bestimmende Volumen bezeichnet werden. Das Volumen von ev. Füllkörpern wird nicht, jenes von integrierten Abscheideeinrichtungen wird abgezogen. Eventuelle Gasräume werden nicht eingerechnet.

Beispiele:

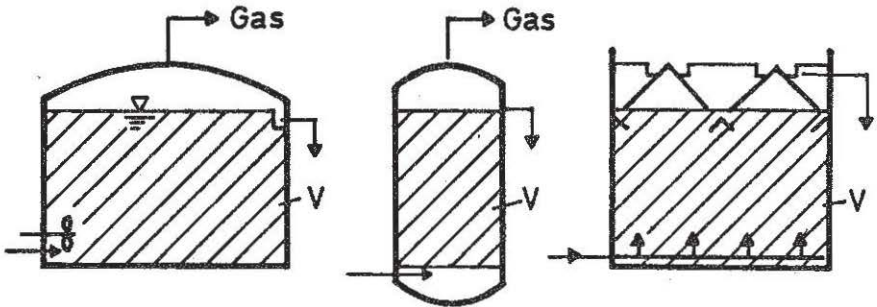


Abb. 31: Definition des Reaktorvolumens

### Wirkungsgrad $\eta$

Beim Wirkungsgrad sollten drei Größen unterschieden werden:

- Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{g-\text{COD}}$ , er gibt die prozentuelle COD-Entfernung bezogen auf unbehandelte (rohe) Zu- und Ablaufproben an.
- Wirkungsgrad der Entfernung der biologisch abbaubaren Verschmutzung  $\eta_{a-\text{COD}}$  bzw.  $\eta_{\text{BSB}}$ , bezogen auf unbehandelte Proben.
- Wirkungsgrad der Entfernung der gelösten Verschmutzung  $\eta_{o-\text{COD}}$  bzw.  $\eta_{o-\text{BSB}}$ , bezogen auf membranfiltrierte (faltensfiltrierte) Proben des Zu- und Ablaufes.

Diese Unterscheidung erscheint bei anaeroben Anlagen unbedingt notwendig, um die jeweiligen Angaben vergleichen zu

können, insbesondere den Wert  $nB_R$ , die Raumabbauleistung.

Gasanfall G [ $Nm^3/d$ ]

Der Gesamtgasanfall G muß auf Normalbedingungen bezogen angegeben werden. Bezieht man ihn auf das Reaktorvolumen V, so ergibt sich der

Raumgasanfall  $G_R$  [ $Nm^3/m^3 \cdot d$ ],

bezieht man ihn auf das behandelte Abwasser, ergibt sich der

spezifische Gasanfall  $G_Q$  [ $Nm^3/m^3$ ],

bezieht man ihn auf die Reaktorgrundfläche und eine Stunde, so ergibt sich der

Flächengasanfall  $G_F$  [ $Nm^3/m^2 \cdot h$ ]

Für die Wirtschaftlichkeit der anaeroben Verfahren, ist der Methananfall von größerer Bedeutung als der Gesamtgasanfall

Methananfall M [ $Nm^3 CH_4/d$ ]

Raummethananfall  $M_R$  [ $Nm^3 CH_4/m^3 \cdot d$ ]

spezifischer Methananfall  $M_S$  [ $Nm^3 CH_4/m^3$  Abwasser]

Für den Überschußschlammanfall sollte unterschieden werden können zwischen dem Anteil, der der Bakterienvermehrung zuzuordnen ist ( $US_{R-b}$ ) und jenem, der den sonstigen Feststoffen zuzuordnen ist ( $US_{R-f}$ ).

Die Oberflächenbeschickung  $q_F$  [ $m^3/m^2 \cdot h$ ] der Schlammabscheideeinrichtung ist nur auf die wirksame, freie Oberfläche des Abscheiders zu beziehen.

Bezüglich der Schlammbelastung  $B_{TS}$  sei auf das Kapitel 2.2 verwiesen. Die große Bedeutung dieses Parameters wird leider von der Schwierigkeit der Bestimmung der Trockensubstanz und besonders der aktiven Trockensubstanz überschattet.

Die Praxis wird zeigen, ob mit den hier angeführten, für den



planenden Ingenieur nützlichen Parametern das Auslangen gefunden werden kann, für die wissenschaftliche Bearbeitung werden wesentlich mehr Begriffe und Definitionen notwendig sein.

## 5.2 Versuchswesen

Wie schon erläutert, spielt das Versuchswesen bei der anaeroben Reinigung eine noch bedeutendere Rolle als bei der aeroben, weil einerseits noch vergleichsweise wenig Erfahrung vorhanden ist und andererseits die Gefahr von Störungen des Prozesses viel größer ist. Die abwassertechnischen Versuche zur Ermittlung von Planungsgrundlagen gliedern sich in drei Ebenen:

- Voruntersuchungen
- Laborversuche
- Feldversuche, Pilotversuche

Jede dieser drei Ebenen hat ihre Methodik und ihre Ziele. Wenn man mit den Methoden einer unteren Ebene, die Ziele einer oberen zu erreichen sucht, ist die Gefahr der Fehlinterpretation von Versuchsergebnissen groß.

### Voruntersuchungen

Methodik: - breite Analytik des Rohabwassers (siehe 3.2)  
- Ermittlung der Ganglinien von wichtigen Parametern (Menge, Verschmutzung, Temperatur, pH)  
- Standversuche: Abbaubarkeitstest, Toxizitätstest

Ziele: - Beurteilung der Abbaubarkeit  
- Beurteilung der zu erwartenden Probleme  
- Erste Hinweise auf die Verfahrensauswahl  
- Festlegung der weiteren Vorgangsweise

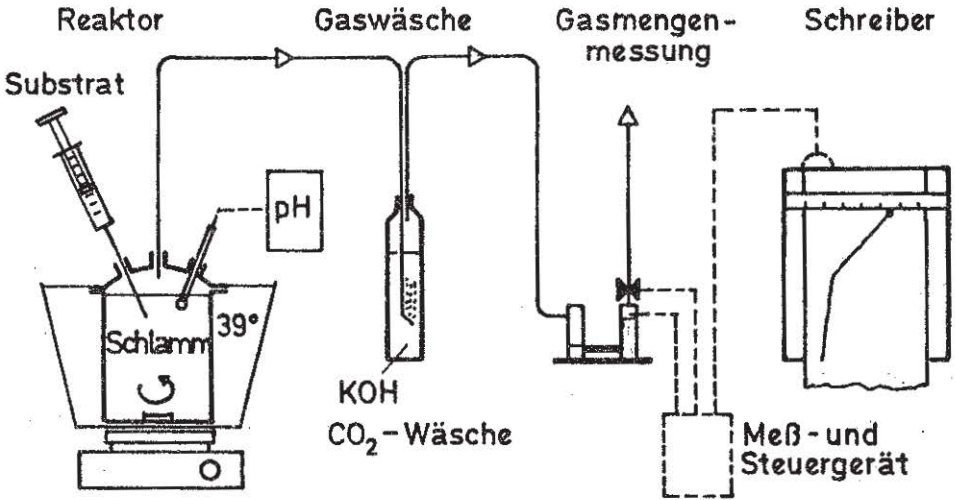


Abb. 32: Beispiel einer Laboranlage für Abbaubarkeitstests

### Laborversuche

- Methodik:**
- Durchlaufversuche in Laboranlagen unter definierten Bedingungen über mindestens ein halbes Jahr
  - Variation verschiedener Parameter, auf die man in der Praxis mit vertretbaren Kosten einwirken kann.
  - Gezielte, den jeweils im Vordergrund stehenden Problemen, angepasste Analytik
  - aerobe Nachreinigung
- Ziele:**
- Erzielbarer Wirkungsgrad der Abwasserreinigung
  - Abschätzung der zu erwartenden Gasmengen und der Gaszusammensetzung
  - Toxizitäts-, Stabilitätsprobleme
  - Neutralisationsmittelbedarf
  - Verfahrenswahl einengen + weitere Vorgangsweise
  - Grobe Kostenrechnung (Vergleich mit aerober Reinigung)

- Lösung von Detailproblemen, die sich bei den Feldversuchen ergeben

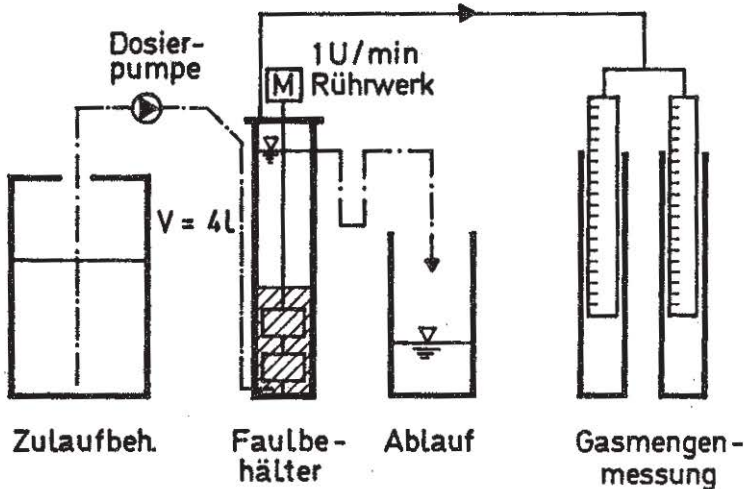


Abb. 33: Beispiel einfacher Laboranlagen für Durchlaufversuche

#### Feldversuche (Pilotversuche)

- Methodik:
- halbtechnische ( $0,1 - 1 \text{ m}^3$ ) und technische ( $1 - 100 \text{ m}^3$ ) Versuchsanlagen, die aus dem zu reinigenden Abwasserstrom direkt beschickt werden
  - Beschränkung der Routineanalytik auf wenige Betriebsparameter, etwa wie für Betrieb der Großanlage
  - Gezielte Sonderuntersuchungsprogramme
  - Einhaltung möglichst praxisnaher Bedingungen
  - Dauerndes Wechselspiel zwischen Planungsvorstellungen und Versuchsbetrieb
  - Aerobe Nachreinigung (ev. in kleinerem Maßstab)
- Ziele:
- Ermittlung von Bemessungsgrößen für die Planung

- Ermittlung der Grundlagen für eine Betriebskostenrechnung
- Endgültige Entscheidung über Verfahrenswahl
- Sammlung von Betriebserfahrung (z.B. Einfahren, Reagieren bei Störungen), dies ist für die künftigen Betreiber besonders wichtig

Dauer: mindestens ein Jahr, die der Planung entsprechende Versuchsanordnung sollte bis zur Inbetriebnahme der Großanlage betrieben werden.

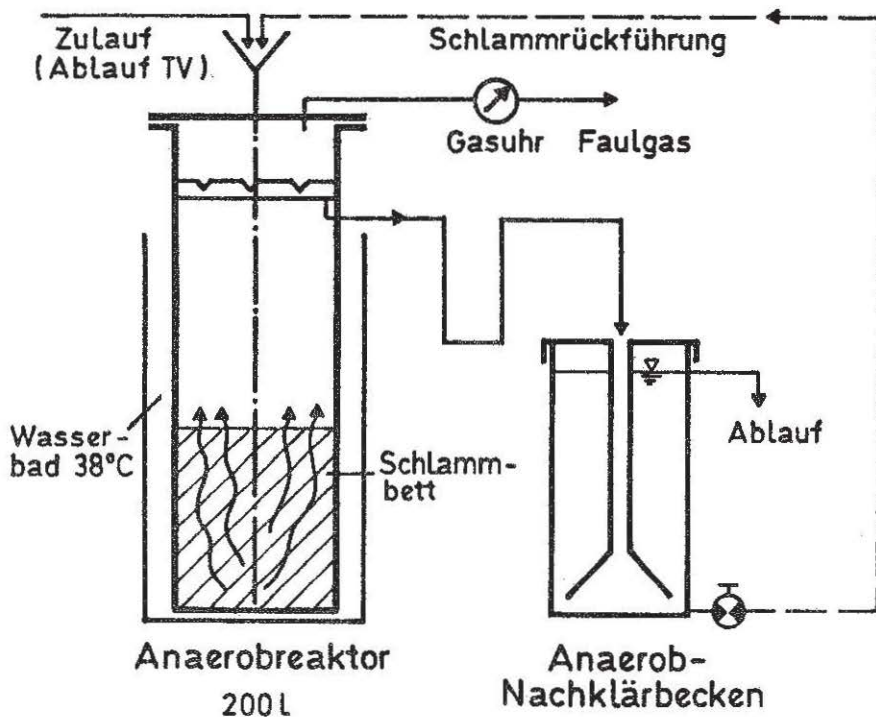


Abb. 34: Beispiel für halbtechnische Pilotanlage (100 - 200 l)



Weil durch zu knappe Termine der Erfolg abwassertechnischer Versuche stark gefährdet ist, sollte man diese Planungs- und Versuchsphase von vornherein eher reichlich bemessen. Die dadurch auflaufenden Kosten stehen meist in keinem Vergleich zu jenen, die durch mangelhafte Planung oder mangelhafte Erfahrung beim Betrieb der Großanlage auftreten. Sei es, daß der Gasanfall weit hinter den Erwartungen zurückbleibt. Sei es, daß teure Chemikaliendosierungen erforderlich werden, oder gar, daß der anaerobe Prozeß nicht stabil zu halten ist und z.B. Geruchsprobleme hervorruft.

Ein ganz wesentliches Kriterium für Verfahrenswahl und Planung stellt das Langzeitverhalten einer Anaerobanlage dar. Gerade dieses aber läßt sich im Versuchsmaßstab nicht simulieren. Das einzige was man tun kann, ist eine Extrapolation der Veränderungen während des vergleichsweise kurzen Versuchszeitraumes. Dabei ist zu berücksichtigen, daß dazu nur Zeiträume mit stationären Zuständen herangezogen werden dürfen. Auf keinen Fall darf von einem Einfahrzeitraum auf das Langzeitverhalten geschlossen werden. Die Vorhersage bleibt in jedem Fall mit großen Unsicherheiten behaftet. Diese kann man nur dadurch vermindern, daß man Anlagensysteme wählt, bei denen man zufolge der technischen Ausbildung so eingreifen kann, daß die vermuteten Probleme des Langzeitbetriebes gelöst werden können.

### 5.3 Kostenrechnung

Die Kostenrechnung ist ein ständiger Begleiter jeder Planungsarbeit. Nachdem die anaerobe Vorreinigung in den meisten Fällen nur zur Verringerung der Kosten der Abwasserreinigung und nur selten zur Verbesserung der Schmutzstoffentfernung eingesetzt wird, kommt der Kostenrechnung eine entscheidende Rolle zu. Eine anaerobe Vorreinigung sollte nur dann einge-

setzt werden, wenn sie entweder einen deutlichen wirtschaftlichen Vorteil bringt oder einen deutlich verbesserten Wirkungsgrad der Abwasserreinigung erreicht. Nach eigenen Untersuchungen und Erfahrungen bei anderen Autoren (ATANASOFF et al., 1985, SEYFRIED et al., 1984) liegen die schwer abbaubaren Reststoffe bei anaerober Vorreinigung eher geringfügig höher als niedriger. Daher dürfte in den meisten Fällen der wirtschaftliche Vorteil ausschlaggebend sein. Nachdem es auf dem Sektor der anaeroben Verfahren sehr viele verschiedene Lieferanten und kaum gesicherte Bemessungsregeln gibt, kommt der Kostenrechnung auch beim Vergleich und bei der Auswahl des günstigsten Verfahrens eine wichtige Rolle zu, sie darf jedoch nicht zum alleinigen Kriterium gemacht werden (siehe Kapitel 4).

#### 5.3.1 Investitionskosten

Beim Vergleich von verschiedenen Varianten der Abwasserreinigung muß sichergestellt sein, daß ein vergleichbarer Umfang der Leistungen zugrunde liegt. Dies ist zwar theoretisch klar, in der Praxis jedoch häufig schwierig zu erreichen. Die Kosten des Anaerobreaktors samt Einrichtung zum Schlammrückhalt alleine führen meist zu keiner richtigen Vergleichsbasis. Der Umfang der Vergleichsbasis muß durch vier definierte Schnittstellen abgegrenzt werden: Abwasserübernahme zur Reinigung, Übergabestelle des gereinigten Abwassers, Übergabestelle für das entstehende Faulgas und für den entstehenden Überschussschlamm. Innerhalb eines so abgegrenzten Bereiches müssen sämtliche baulichen, maschinellen, elektrischen und meß- und regeltechnischen Einrichtungen kostengünstig erfaßt werden, um zu vergleichbaren Investitionen zu gelangen. Für eine Entscheidung, ob die anaerobe Vorreinigung vorteilhaft ist, muß die Schnittstelle der Übergabe des gereinigten Abwassers natürlich hinter der aeroben Nachreinigung liegen.

### 5.3.2 Betriebskosten

Wegen des Vorteils der anaeroben Verfahren, daß sie Energie in Form von Faulgas liefern, während die gleiche Reinigungsleistung im aeroben Milieu Energie verbraucht, ist man geneigt, den Beitrag der Energiekosten zu den Gesamtbetriebskosten zu überschätzen. Aber selbst die Energiekostenrechnung erfolgt häufig unter zu günstigen Annahmen für die anaerobe Reinigung. Jede auch vorübergehende Minderung des anaeroben Abbaues durch Störungen verschiedenster Art führt nicht nur zu einem geringeren Methananfall, sondern auch zu höheren Energiekosten bei der aeroben Nachreinigung. Es darf also nicht damit gerechnet werden, daß im Jahresmittel der optimale Reinigungsgrad der Anaerobanlage auftritt.

Der Erlös aus dem Faulgas sollte immer auf der Basis des Methananfalles ermittelt werden und nicht über Gesamtgasmengen, weil der CO<sub>2</sub>-Gehalt des Gases stark schwanken kann. Der Gewinn aus der Verwertung des Faulgases ist stark von den örtlichen Gegebenheiten abhängig. In allen Fällen wo das Faulgas als Ersatz für fossile Brennstoffe eingesetzt wird, ändert sich der "Gewinn" stark je nachdem, ob z.B. Erdgas oder Braunkohle durch das Faulgas ersetzt werden.

Die Einsparung an Energie für die aerobe Reinigung muß sich ebenfalls an den örtlichen Kosten für den elektrischen Strom orientieren. Dazu muß leider gesagt werden, daß bei Industriebetrieben mit Eigenstromerzeugung der Preis der elektrischen Energie eine Rechengröße darstellt, die sehr von den gewählten Kalkulationsgrundlagen (z.B. Abschreibungszeiträume, kalkulatorische Zinssätze etc.) abhängt und daher bei weitem nicht so klare Verhältnisse vorliegen wie beim Bezug der elektrischen Energie aus dem öffentlichen Versorgungsnetz.

Der Anfahrvorgang bei der ersten Inbetriebnahme, sowie jede

zeitweise Außerbetriebnahme einzelner Anaerobreaktoren für Wartung und Reparatur führt zu einer geringeren Gasausbeute und höherem Energiebedarf bei der aeroben Nachreinigung. Diese Minderung der "Gewinne" gegenüber einer rein aeroben Abwasserreinigung sollten ebenfalls in der Kostenrechnung berücksichtigt werden.

Als weitere wichtige Verursacher von Betriebskosten sind zu nennen:

- Personal (Überwachung und Betrieb, Schlammbehandlung, Reinigung)
- Analytik (chemische und physikalische Überwachung, Meßtechnik)
- Nährstoff- und Chemkaliendosierung (N, P, Neutralisation, etc.)
- Elektrische Energie für Pumpen, Mischung etc.
- Reparatur und Instandhaltung
- Schlammbehandlung
- Gasverwertung

### 5.3.3 Gesamtkosten

Die Gesamtkosten setzen sich aus Betriebs- und Kapitalkosten zusammen. Rein aerobe Anlagen weisen relativ hohe Betriebskosten auf, bei der anaerob-aeroben Reinigung ist es meist umgekehrt. Der wirtschaftliche Vergleich zwischen beiden Verfahren wird daher sehr stark von der Behandlung der Kostenfaktoren abhängen. Volkswirtschaftlich gesehen (z.B. im Hinblick auf eine Förderung der Investitionen durch die öffentliche Hand) sollte jene Lösung gesucht werden, bei der mit geringsten realen Kosten ein bestimmtes Ziel des Gewässerschutzes erreicht wird. Im Detail hat sich FLECKSEDER (1985) mit dieser Frage auseinandergesetzt. Er kommt zu dem Schluß, daß solche Kostenvergleiche auf der Basis real gleichbleibender Jahreskosten angestellt werden sollten.



Dieser Kostenrechnung liegen zwei wesentliche Annahmen zugrunde:

- (1) Die Betriebskosten bleiben real konstant, d.h. ihre nominelle Steigerung entspricht der Inflationsrate.
- (2) Eingesetztes Kapital verzinst sich mit einem realen kalkulierten Zinssatz von ca. 2 % p.a. Die Kapitaldienstfaktoren werden unter der weiteren Annahme berechnet, daß die Kapitalwiedergewinnungsperiode gleich der Nutzungsdauer der Anlagen ist: z.B. Nutzungsdauer für bauliche Anlagenteile 35 Jahre, Kapitaldienstfaktor 4 % p.a.; Nutzungsdauer für maschinelle Anlagenteile 15 Jahre, Kapitaldienstfaktor 7,783 % p.a.; Nutzungsdauer für Anaerobbehälter 20 Jahre (Korrosion), Kapitaldienstfaktor 6,4 % p.a.

Für Industriebetriebe ist natürlich immer auch eine Kostenrechnung nach Finanzierungsbedingungen und mit nominellen Kosten erforderlich, um die finanzielle Belastung des Unternehmens durch die Maßnahmen der Abwasserreinigung abschätzen zu können. Diese beiden Arten der Kostenrechnung können gerade bei den anaerob-aeroben Abwasserreinigungsanlagen unterschiedliche Prioritäten ergeben, weil hohe Investitionskosten geringen Betriebskosten entgegenstehen.

## 6. Ausblick

Schon mehrfach in der Geschichte der biologischen Abwasserreinigung wurde den anaeroben Verfahren eine große Zukunft zugesprochen, die dann nicht eingetreten ist. Zweifellos ist es in letzter Zeit gelungen, entscheidende Probleme für ihre praktische Anwendung zu lösen und, international gesehen, viele Großanlagen zu errichten. Dennoch wurden und werden auch heute die Vorteile dieser Verfahren in einer Reihe von Anwendungsfällen überschätzt und die Probleme unterschätzt. Welche Bedeutung die anaerobe Abwasserreinigung in der Zukunft einnehmen wird, läßt sich heute genauso wenig abschätzen, wie die Entwicklung der industriellen Produktionsverfahren. Für die Forschung bleibt die Lösung der Probleme in Zusammenhang mit der Entwicklung und Anwendung der anaeroben Verfahren vorerst sicher eine Herausforderung, weil mit ihrer Hilfe aus dem Abwasser ein hochwertiger Energieträger, das Faulgas, gewonnen werden kann. Es gibt eine Fülle von Fragen dabei, die einer Klärung bedürfen. Dies gilt sowohl für den mikrobiologischen wie für den technischen Bereich. Es ist zwar anzunehmen, daß auch bei einer wesentlichen Erweiterung des Wissens und der Erfahrung der abwassertechnische Versuch unter praxisnahen Bedingungen seine Notwendigkeit beibehält, aber es sollte gelingen, die Aussagekraft der Versuchsergebnisse wesentlich zu steigern. Weiters sollte vermehrtes Wissen dazu führen, daß der Betrieb von Großanlagen verbessert und damit sicherer wird. Es ist auch zu erhoffen, daß das Langzeitverhalten von Reaktoren je nach Abwasserzusammensetzung besser vorhergesagt werden kann. Ein weiteres Ziel künftiger Forschung muß es sein, den Vergleich verschiedener Anlagensysteme auf eine solide, überprüfbare Basis zu stellen.

Schon anhand dieser, dem Ingenieur vielleicht besonders am Herzen liegenden Probleme wird klar, daß die Forschung auf verschiedenen Bereichen und in mehreren verschiedenen Disziplinen vorangetrieben werden muß. Im folgenden werden verschiedene Forschungsschwerpunkte aufgezählt, wobei kein Anspruch auf Vollständigkeit angestrebt wurde:

- Erforschung der biochemischen und mikrobiologischen Grundlagen (Lösung von Einzelproblemen unter definierten Bedingungen im Experiment)
- Erforschung der Übertragbarkeit der Ergebnisse der Grundlagenforschung auf komplexe Systeme (Erforschung des Zusammenwirkens verschiedener Einzelfaktoren, Parallelversuche im Labor mit synthetischen und realen Abwässern)
- Erforschung des Einflusses des Versuchsmaßstabes auf die Ergebnisse (Upscaling)
- Entwicklung von chemischen Leitparametern als Kriterien für die Beurteilung der Abwässer hinsichtlich ihres anaeroben Abbauverhaltens
- Entwicklung einfacher Analysemethoden für den Betrieb von anaeroben Abwasserreinigungsanlagen
- Verbesserung von Meß-, Regel- und Steuerungseinrichtungen für anaerobe Anlagen
- Sammlung der Betriebsdaten von Großanlagen und ihre systematische Auswertung (Betriebssicherheit, Kosten, Langzeitverhalten)
- Ausbildung und Fortbildung des Betriebspersonals von Großanlagen
- Erforschung der Zusammenhänge zwischen anaerober Vor- und aerober Nachreinigung
- Erforschung des Korrosionsverhaltens verschiedener Werkstoffe unter den spezifischen Bedingungen anaerober Anlagen
- Erforschung der Probleme der Gasnutzung
- Vereinheitlichung der Nomenklatur für die Wissenschaft und für Planungszwecke.

Bei den meisten der aufgeführten Forschungsbereiche haben sich in der letzten Zeit die Fragen und Probleme rascher vermehrt als die gesicherten Antworten und Lösungen. Es wird der guten Zusammenarbeit vieler Teildisziplinen bedürfen, um die anaerobe Abwasserreinigungstechnik zu einer der aeroben Verfahren vergleichbaren Perfektion zu bringen. 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.

Das Anwendungspotential für die anaerobe Abwasserreinigung ist begrenzt. Wenn sich in der Industrie in Zukunft vermehrt "biologische" Produktionsmethoden auf der Basis natürlicher Rohstoffe durchsetzen, eröffnen sich damit auch für die anaeroben Verfahren neue Anwendungsgebiete. Es kann damit gerechnet werden, daß die wirtschaftlichen Vorteile der anaeroben Abwasserbehandlung zur Entwicklung neuer Produktionsmethoden führen, bei denen anaerob behandelbare Abwässer entstehen. Dies kann ebenfalls zu einer gesteigerten Anwendung anaerober Verfahren führen. In jedem Fall sollte man in Österreich danach streben, die Entwicklung verschiedener Anlagensysteme zur anaeroben Abwasserreinigung bis zur technischen Reife voranzutreiben, um weder bei der Lösung inländischer Probleme noch auf den internationalen Märkten auf ausländisches Know how angewiesen zu sein.



Verzeichnis der verwendeten Literatur

- Aivasidis A. (1985): Anaerobic treatment of acetic acid containing industrial effluents in a fixed bed loop reactor. Wat.Sci.Tech. Vol 17
- Anderson G.K., Duarte A.C., Donnelly T. (1981): Applications of the anaerobic contact process to industrial waste waters. 34th International Conference of CEBEDEAU (Belgien)
- Anthonisen A.C., Loehr R.C., Praksam T.B.S., Srinath E.G. (1976): Intribution of nitrification by ammonia and nitrous acid. JWPCF Vol 48/Nr. 5, pp. 835-852
- Andrews J.F. (1968): A mathematical model for the continous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. Biotech. and Bioeng. 10, 707-723
- Atanasoff K., Haberl R. (1985): Beitrag zur anaerob-aeroben Reinigung von organisch hochbelastetem Industrieabwasser am Beispiel der Melasseschlempe. Österr. Wasserwirtschaft 1985, in Vorbereitung
- Biogas-Statusseminar (1982): Berichtsband hrg. vom Institut für Biotechnologie, Mikrobiologie und Abfalltechnologie, Technische Universität Graz, Institut für Umweltforschung am Forschungszentrum Graz
- Bischofsberger W. (1983): Stand der Technik bei anaeroben Kleinkläranlagen. Münchener Beiträge Bd. 36, pp. 101-123, Oldenburg
- Brade C.E. (1981): Anaerobic sludge digestion - need it be expensive? Making more of existing resources. Wat.Poll. Control. pp. 70-88
- Braun R. (1982): Biogas-Methangärung organischer Abfallstoffe. Springer Verlag, Wien-New York
- Braun R., Huss S. (1982): Anaerobic filter treatment of molasses destillery slops. Wat.Res. Vol 16, pp. 1167-1171
- Cohen A., Zoetemeyer R.J., Van Deursen A., van Andel J.G. (1979): Anaerobic digestion of glucose with separated acid production and methane formation. Wat.Res. Vol 13, pp. 571-580
- Cohen A. (1983): Two phase digestion of liquid and solid wastes. Proceedings of the Anaerobic Digestion 83 Symposium, Boston University, Massachusetts USA
- Cohen A., Breure J.G., van Andel J.G., van Deursen A. (1980): Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose I and II Wat.Res. Vol 14

- Dönges H.-J. (1982): Problematik der Gasverwertung. Wiener Mitteilungen Bd. 47, TU-Wien
- Duarte A.C., Anderson G.K. (1983): Inhibition modelling in anaerobic digestion. Wat.Sci.Tech. Vol 14, pp. 749-763
- Eikelboom D.H. (1975): Filamentous organisms observed in activated sludge. Wat.Res. 9, pp. 365-388
- v.d. Emde W. (1979): Industrieabwasserprobleme in Österreich. Wiener Mitteilungen Bd. 28, TU-Wien
- v.d. Emde W. (1984): Biologische Abwasserreinigung. Wege und Irrwege, Träume und Wirklichkeit. Vortrag an der Universität Hannover am 20.7.1984
- v.d. Emde W., Kroiss H. (1982): Österr. Patent Nr. 378.168
- v.d. Emde W., Kroiss H. (1983): Erfahrungen mit der anaeroben Behandlung von Industrieabwasser. Zellstoff und Umwelt, Hsg. K. Amand und H. Irmer. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York, pp. 67-73
- v.d. Emde W., Kroiss H. (1983): The role of kinetic models for the scale up of biological processes. Scale up of Water and Wastewater Treatment Processes. Butterworth Publishers, Woburn, Massachusetts, USA, pp. 323-343
- v.d.Emde W., Matsché N. (1984): Leistung und Einsatzmöglichkeiten einstufiger biologischer Abwasserreinigungsanlagen. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen der TU-München, Bd.51, S 117 - 138
- Ferguson J.F., Benjamin M.M. (1985): Studies of anaerobic treatment of sulfite process wastes. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 113-121
- Ferguson J.F., Eis B.J., Benjamin M.M. (1984): Neutralization in anaerobic treatment of an acidic waste. Wat.Res. Vol 18, pp. 573-580
- Fleckseder H. (1985): Gewässerschutz im Wandel der Zeit - Ziele und Maßnahmen zu ihrer Verwirklichung. Habilitationsschrift an der TU-Wien, Jänner 1985
- Flögl W. (1980): Vergleichende Kostenuntersuchungen über das Belebungsverfahren. Wiener Mitteilungen Bd. 36, TU-Wien
- Frey W. (1984): Biologische Reinigung schwefelwasserstoffhaltiger Abluft mit dem Belebungsverfahren. Diplomarbeit an der TU-Wien, Okt. 1984
- Frostell B. (1984): Full scale anaerobic treatment of a pulp and paper industry waste water. 39th Annual Purdue Industrial Waste Conference, May 1984

- Garber W.F. (1977): Certain aspects of anaerobic digestion of waste water solids in the thermophilic range at the Hyperion Treatment Plant. Progr.Wat.Tech. Vol 8/Nr. 6
- Gosh S., Pohland F.G. (1974): Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion. JWPCF 46, pp. 748-758
- Grady Jr. (1980): Biological Waste Water Treatment. Marcel Dekker Inc. New York/Basel 1980, pp. 845-886
- Grin P., Roersma R., Lettinga G. (1983): Anaerobic treatment of raw sewage at lower temperatures. Proc.of the European AWWT-symposium, Noordwijkerhout, NL, Nov. 1983, p. 441
- Habets L.H.A., Knelissen J.H. (1985): Application of the UASB-reactor for anaerobic treatment of paper and board mill effluent. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 61-76
- Haver W.M. (1984): Anaerobe Behandlung von Abwasser aus Brauereien, Mälzereien und Brennereien. Kolloquium über anaerobe Abwasserreinigung in der Ernährungsindustrie. Philipp Müller Nachf. Eugen Bucher GmbH & Co., Ludwigshafen, Dezember 1984
- Heijnen J.J. (1983): Development of a high rate fluidised bed biogas reactor. 2nd EC Conference on Energy from Biomass, Berlin, Sept. 1983
- Heijnen J.J. (1984): Technik der anaeroben Abwasserreinigung. Chem.-Ing.-Tech. 56, Nr. 7, S. 526-532
- Henze M., Harremoës P. (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors - a literature review. Wat.Sci.Tech. Vol. 15, pp 1 - 101
- Hülshoff-Pol L.H., Dolfing J., Zeeuw W., Lettinga G. (1981): Cultivation of well adapted pelletized sludge. Poster presented at the Anaerobic Digestion 81 symposium, Travemünde
- 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
- Huss L. (1982): Application of the Anamet Process for waste water treatment. Anaerobic Digestion 1981, Elsevier Biomedical Press B.V., Amsterdam
- Huss M.L. (1977): The Anamet process for food and fermentation industry effluents. Cebedeau-Becewa, Nov. 1977, No 408

- Jewell W.J., Switzerbaum M.S., Morris J.W. (1979): Municipal wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. Journal WPCF, Vol 53, Nr. 4, pp. 482-490
- Kaspar H.F., Wuhrmann K. (1978): Kinetic parameters and relative turnover of some important catabolic reactions in digesting sludge. Appl. Env. Microbiol. 36/1, pp. 1-7
- Kollatsch D. (1968): Das "Anaerob-aerob Verfahren" in der biologischen Abwasserreinigung. Wasser, Luft und Betrieb 12. Jhrg., Heft 4
- Koster I.W., Lettinga G. (1983): Ammonium toxicity in anaerobic digestion. European AWWT-symposium. Noordwijkerhout, Nov. 1983
- Kroiss H. (1981): Anaerobe Abwasserreinigung. Österr. Wasserwirtschaft, Heft 3/4, pp. 56-64
- Kroiss H. (1982): Der Einsatz der anaeroben Abwasserreinigungsverfahren für die Teilreinigung von Industrieabwässern. Biogas-Statusseminar, Graz, Mai 1982, Hsg. TU-Graz, Inst. für Biotechnologie, pp. 205-217
- Kroiss H. (1982): Wechselwirkung zwischen Planung und abwassertechnischem Versuchswesen - Ein Beispiel aus der Praxis. GWF 123, H. 9, pp. 442-450
- Kroiss H., Wabnegg F. (1982): Das Problem der Sulfatreduktion bei der anaeroben Reinigung sulfatreicher Industrieabwässer. Wiener Mitteilungen Bd. 49, Techn. Universität Wien
- Kroiss H., Plahl-Wabnegg F. (1983): Sulfide Toxicity with anaerobic waste water treatment. Proc. of the European Symposium on Anaerobic Waste Water Treatment (AWWT) Noordwijkerhout, NL, Nov. 1983, pp. 58-72
- Kroiss H., Wabnegg F. (1983a): Testing method to characterize anaerobic sludge and anaerobic removal of substrates. Poster presented at the Anaerobic Digestion 1983 Conference, Boston.
- Kroiss H., Svardal K., Fleckseder H. (1985): Anaerobic treatment of sulfite pulp mill effluents. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 145-156
- Kroiss H., Plahl-Wabnegg F., Svardal K. (1985): Anaerobic treatment of viscose waste water. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 231-239
- Kugel G. (1983): Processed biogas for public utility by Niersverband, BRD. Wat.Sci.Tech. Vol 16, Nr. 12, pp. 387-398
- Kunst S. (1982): Untersuchungen zum anaeroben Abbau polymerer Kohlenhydrate zur Optimierung der Versäuerungsstufe bei anaeroben Abwasserreinigungsverfahren. Veröff. des Inst. f. Siedlungswasserwirtschaft, Universität Hannover, Bd. 54



- Lettinga G., Jansen A.G.N., Terpstra P. (1975): Anaërobe zuivering van bietsuiker afvalwater, H<sub>2</sub>O (8)
- Lettinga G., v.d. Sar, v.d. Ben (1976): Anaerobe zuivering vom het afvalwater van de bietsuikerindustrie, H<sub>2</sub>O, 9, 38-43
- Lettinga G., Pette, Vetter, R. Wind (1977): Anaerobe zuivering van bietsuiker afvalwater op semi-technische schaal, H<sub>2</sub>O, Jhrg. 10, Nr. 23
- Lettinga G., van Velsen A.F.M., de Zeeuw W., Hobma S.W. (1979): The application of anaerobic digestion to industrial pollution treatment. Symposium on Anaerobic Digestion 1979, Cardiff.
- Lettinga G., Vinken J.N. (1980): Feasibility of the UASB-process for the treatment of low strength wastes. 35th Purdue Industrial Waste Conference
- Lettinga G., Roersma R., Grin P., de Zeeuw W., Hülshof-Pol L., van Velsen L., Hobma S., Zeemann G. (1982): Anaerobic treatment of sewage and low strength waste water. Anaerobic Digestion 1981. Elsevier biomedical press, Amsterdam
- Lettinga G. (1983): The prospects of anaerobic waste water treatment. Proc. of the European AWWT-symposium, Noordwijkerhout Nov. 1983, published by TNO, The Hague
- Lohmann J. (1983): Biogas processing to natural gas quality - an alternative to conventional use. Wat.Sci.Tech. Vol 16, Nr. 12, pp. 399-410
- Mars (1984): Dorr Oliver Report Nr. 49
- Matsché N. (1977): Blähschlamm - Ursachen und Bekämpfung Wiener Mitteilungen Bd. 22, TU-Wien
- Matsché N., Ruider E. (1981): Belebungsverfahren mit anaerobem Schwimmfilter als Vorstufe. Österr. Wasserwirtschaft 33, H. 9/10, S. 207
- Matsché N. (1982): Die Verwendung von Schwimmfiltern zur Verbesserung der Ablaufqualität von Kleinkläranlagen. 35. Int. Conf. CEBEDEAU, Lüttich, Mai 1982
- McCarty P.L. (1982): One hundred years of anaerobic treatment. Anaerobic Digestion 1981, Elsevier Biomedical Press, B.V., Amsterdam
- Monod J. (1942): Recherches sur la croissance des cultures bactériennes. Hermann et Cie. (Paris)
- Mosey F.E. (1980): Anaerobic biological treatment of food industry waste waters. Wat.Poll. Control. pp. 3-19

- Mudrack K. (1983): Biochemische und mikrobielle Gegebenheiten bei der anaeroben Abwasser- und Schlammbehandlung. Münchner Beiträge, Bd. 36, pp. 11-20, Oldenburg
- Nähle C. (1984): Anaerobe Behandlung von Abwasser aus der Zuckerfabrikation. Kolloquium über anaerobe Abwasserreinigung in der Ernährungsindustrie von Philipp Müller Nachf. Eugen Bucher GmbH & Co, Ludwigshafen, Dezember 1984
- Pette K.C. (1979): Anaerobic waste water treatment at CSM-Sugar Factories. 16th General Assembly CITS-Amsterdam 1979
- Pette K.C., Versprille A.I. (1982): Application of the UASB-concept on waste water treatment. Anaerobic Digestion 1981, Elsevier Biomedical Press, B.V., Amsterdam
- Pipyn P., Verstraete W., Rygole R. (1979): Winning van methaangas uit organische afvalstoffen. Rijksuniversiteit Gent, Gent September 1979
- Plahl-Wabnegg F., Kroiss H. (1984): Biologische Schwermetallentfernung bei Industrieabwässern. GWF-Wasser/Abwasser 125/H. 9, pp. 424-426
- Priest C. (1985): Operational experience with anaerobic/aerobic treatment for paper mill wastewater. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 123-132
- Roediger H. (1967): Die anaerobe alkalische Schlammfäulung. GWF-Wasser-Abwasser, Heft 1
- Rokita K. (1982): Einsatzbeispiele und Betriebserfahrung mit der neuartigen Biogasanlage System BIMA in Landwirtschaft, Industrie und Kommunen. Biogas-Statusseminar, Graz, Mai 1982, Hrsg. Inst. für Biotechnologie, Techn.Univ. Graz,
- Ross W.R. (1980): Treatment of concentrated industrial organic wastes by means of the anaerobic digestion process. 3rd Int. Congr. on Industrial Waste Water and Wastes, Stockholm, Feb. 1980
- Ross W.R. (1984): The phenomenon of sludge pelletisation in the anaerobic treatment of a maize processing waste. Water S.A. Vol 10, Nr. 4, pp. 197-204
- Schütz M. (1984): Strömungsbildner als Beschleunigungshilfe in ringförmigen Gerinnen. gwf-Wasser-Abwasser, 125. Jhg. H. 8, pp. 394-398
- Schlegel H.G. (1976): Allgemeine Mikrobiologie. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Auflage

- Seyfried C.F., Saake M. (1983): Entwicklung in der Prozeß-  
technik zur anaeroben Abwasser- und Schlammbehandlung.  
Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Aachen, Bd. 59
- Seyfried C.F., Bode H., Saake M. (1984): Anaerobic treatment  
of pectine wastes, experiences with a full scale and a  
semitechnical plant. Wat.Sci.Tech. 16/12, pp. 343-355
- Shieh W.K., Mulcahy L.T. (1983): Fluidised bed biofilm reactor  
(FBBR) kinetics - a rational design and optimization  
approach. Wat.Sci.Tech. Vol 15 No. 8/9, pp. 321-332
- Sixt, H. (1979): Reinigung organisch hochverschmutzter Ab-  
wässer mit dem anaeroben Belebungsverfahren am Beispiel  
von Abwässern der Nahrungsmittelherstellung. Veröff. des  
Inst. für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover,  
Bd. 50
- Sixt, H., Wernecke S., Mudrack K. (1980): Neuere Entwicklungen  
auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreinigung. Korr. Ab-  
wasser Heft 1, pp. 22-27
- Speece R.E. (1983): Anaerobic biotechnology for industrial  
wastewater treatment. Environ. Sci. Technol. Vol. 17 Nr. 9,  
pp. 416A-427A
- Speece R.E., Parkin G.F. (1983): The response of methane  
bacteria to toxicity. Proceedings of the Anaerobic Digestion  
83 Symposium, Boston University, Massachusetts, USA
- 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., Cillilié G.G., Ross R., Baillie (1967): Treatment  
of wine distillery wastes by anaerobic digestion. National  
Institute for water research (NIWR), Bellville, South Africa
- Sutton P.M., Li A. (1983): Single phase and two phase anaerobic  
stabilization in fluidized bed reactors. Wat.Sci.Tech.  
Vol 15, No. 8/9, pp. 333-345
- Valcke D., Verstraete W. (1981): A practical method to estimate  
the acetoclastic methanogenic biomass in anaerobic sludges.  
Poster presented at the Anaerobic Digestion 1981 Symposium,  
Travemünde BRD
- Vater W. (1985): Neuere Aspekte bei der Klärschlammverbrennung  
am Beispiel der Stadt Stuttgart. Wiener Mitteilungen Bd. 58,  
TU-Wien
- Van den Berg L., Lentz C.P., Armstrong D.W. (1980): Anaerobic  
waste treatment efficiency comparisons between fixed film  
reactors, contact digestors and fully mixed, continuously  
fed digesters. 35th Purdue Industrial Waste Conference,  
pp. 788-793



- Van den Berg L., Kennedy K.J. (1983): Comparison of advanced anaerobic reactors. Proceedings of the Anaerobic Digestion 83 Symposium, Boston University, Massachusetts USA
- Van den Berg L., Kennedy J.K. (1985): Anaerobic downflow stationnary fixed film reactors performance under steady-state conditions. Wat.Sci.Tech. Vol 17, pp. 89-102
- Van Velsen A.F.M. (1979): Adaption of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. Wat.Res.Vol 13, pp. 995-999
- Verstraete W. (1983): Two-phase process - pro and contra. Presented at the European AWWT-symposium. Noordwijkerhout, Nov. 1983
- De Zeeuw W., Lettinga G. (1980): Acclimation of digested sewage sludge during start up of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor. 35th Purdue Industrial Waste Conference. pp. 39-47
- De Zeeuw W.J., Lettinga G. (1983): Erfahrungen mit dem upflow-Reaktor. Münchner Beiträge, Bd. 36, pp. 149-161, Oldenburg, München
- Zeikus J.G., Wolfe R.S. (1972): Methanobacterium thermoautotrophicum sp. nov., an anaerobic, autotrophic, extreme thermophile. J. Bacteriol. 109, pp. 707-713
- Zinder S.H., Mah R.A. (1979): Isolation and characterisation of a thermophilic strain of Methanosarcina unable to use H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> for methanogenesis. Appl. Env. Microbiol., 38, pp. 996-1008
- Zoetemeyer R.J., Arnoldy P., Cohen A., Boelhouwer C. (1979): Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two-stage digestion process. Wat.Res. Vol 16, pp. 313-321
- Zoetemeyer R.J., van den Heuvel J.C., Cohen A. (1982/1): pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. Wat.Res. Vol 16, pp. 303-311
- Zoetemeyer R.J., Matthuijsen A.J.C.M. Cohen A., Boelhouwer C. (1982): Product inhibition in the acid forming stage of the anaerobic digestion process. Wat.Res. Vol 16, pp. 633-639
- Zoetemeyer R.J., Arnoldy P., Cohen A., Boelhouwer C. (1982/2): Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of a two stage digestion process. Wat.Res. Vol. 16, pp. 313-321