

gefördert durch



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
University of Applied Sciences

Hochschule Ostwestfalen-Lippe
Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik
Fachbereich Bauingenieurwesen

Entwicklung eines technischen Verwertungs- und Entsorgungskonzeptes für HTC-Prozesswasser

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 32122/01 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Projektbeginn: 01.07.2015

Projektlaufzeit: 24 Monate

Professor Dr.-Ing. Joachim Fettig

Dipl.-Ing. Henrike Liebe

Anna Busch M. Eng.

Hochschulstandort Höxter

Fachgebiet Wassertechnologie

Professor Dr.-Ing. Ute Austermann-Haun

Dipl.-Ing. Jan-Felix Meier

Hochschulstandort Detmold

Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft

Höxter/Detmold, September 2017

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	32122/01	Referat	35/0	Fördersumme	140.960 €
----	-----------------	---------	-------------	-------------	------------------

Antragstitel **Entwicklung eines technischen Verwertungs- und Entsorgungskonzeptes für HTC-Prozesswasser**

Stichworte Abwasser, Biomasse
Kohle, Verfahren, Nährstoff

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
24 Monate	01.07.2015		

Zwischenberichte
Juli 2016

Bewilligungsempfänger	Hochschule Ostwestfalen-Lippe (HS OWL) Fachbereich Umweltingenieurwesen und Angewandte Informatik Fachgebiet Wassertechnologie An der Wilhelmshöhe 44 37671 Höxter	Tel	05271/6 87-7851
		Fax	05271/6 87-1713
		Projektleitung	Prof. Dr. Joachim Fettig
		Bearbeiter	Prof. Dr. Joachim Fettig

Kooperationspartner Hochschule OWL, FB Bauingenieurwesen, FG Siedlungswasserwirtschaft, Standort Detmold;
EnviroChemie GmbH, Roßdorf, Hessen;
Brauerei Allersheim GmbH, Holzminden, Niedersachsen;
Biogas Wegmann GmbH & Co. KG, Möhnesee, Nordrhein-Westfalen;
BEM Biomasse, Energie, Maschinenring GmbH, Willebadessen, Nordrhein-Westfalen

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

In mehreren miteinander verbundenen Teilprojekten sollte für drei verschiedene Einsatzstoffe untersucht werden, ob sich die anaerobe Behandlung von HTC-Prozesswasser durch ein Co-Substrat entscheidend verbessern lässt. Darüber hinaus wurde eine Optimierung der nachfolgenden Behandlungsstufen angestrebt. Damit sollten die Voraussetzungen für eine Verwertung und Entsorgung von HTC-Prozesswasser im technischen Maßstab geschaffen werden, bei der die stoffliche Nutzung und die energetische Optimierung im Vordergrund stehen.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Die Einsatzstoffe für die Carbonisierung wurden von der Brauerei Allersheim (Biertreber), der Biogas Wegmann GmbH (Gärreste) und der BEM GmbH (Feinmulch) zur Verfügung gestellt und vom Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik der HS OWL in einem chargenbetriebenen Autoklaven carbonisiert. Dann wurde die wässrige Phase aus der Carbonisierung im Fachgebiet Wassertechnologie der HS OWL durch Summen-, Gruppen- und Einzelstoffparameter charakterisiert. Erstmals kamen hierfür auch Toxizitätstests zum Einsatz. Die Untersuchungen zum anaeroben Abbau des Prozesswassers erfolgten im Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft der HS OWL am Standort Detmold. Dabei wurden ein Festbett- und ein Moving-Bed-Reaktor vergleichend gegenübergestellt. Ein zentraler Punkt war der Einsatz eines Co-Substrats, um die Raumbelastung der Reaktoren erhöhen zu können. Daran schlossen sich Untersuchungen zur aeroben Reinigung und zur Nachbehandlung durch die Verfahren Aktivkohle-Adsorption bzw. Ozonung wiederum am Standort Höxter an. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wurde das zuvor entwickelte Behandlungs- und Verwertungskonzept für HTC-Prozesswasser etwas modifiziert und anhand einer Kohlenstoffbilanz bewertet. In Kooperation mit der Fa. EnviroChemie wurden abschließend der zu erwartende Investitionsbedarf sowie die spezifischen Kosten für die Umsetzung in den großtechnischen Maßstab ermittelt. Alternativ dazu wurde auch die Option der Mitbehandlung von HTC-Prozesswasser in einer kommunalen Kläranlage betrachtet.

Ergebnisse und Diskussion

Das Behandlungskonzept sah vor, HTC-Prozesswasser durch eine dreistufige Verfahrenskombination, bestehend aus einer anaeroben biologischen Vorbehandlung, einer aeroben biologischen Nachreinigung und einer Schlussbehandlung mit Aktivkohle bzw. Ozon zu reinigen und dabei ggf. Nährstoffe zurückzugewinnen. Es wurde gezeigt, dass eine vorgeschaltete MAP-Fällung geeignet ist, die Nährstoffe Phosphor und Stickstoff sowohl aus Biertreber- als auch aus Gärreste-Prozesswasser mit hohen Wirkungsgraden abzutrennen.

Aus den Einsatzstoffen gingen 14–21 % des Kohlenstoffs in die HTC-Prozesswässer über und führten zu hohen Konzentrationen an organischen Stoffen. Die erstmalig durchgeführten ökotoxikologischen Tests zeigten zwar keine Beeinträchtigung im Bakterienhemmtest, aber deutliche toxische Effekte gegenüber Grünalgen (Algen-Hemmtest), Wasserpflanzen (Lemnatest) und Zooplankton (Daphnientest). Somit weisen HTC-Prozesswässer ein erhebliches ökotoxisches Potenzial auf.

Bei den Untersuchungen zum anaeroben Abbau wurde Vollbier als ein leicht abbaubares Co-Substrat zugegeben. Während sich in den beiden eingesetzten Reaktoren zunächst ein stabiler Betrieb mit Abbaugraden von 55–85 % für die Prozesswasser-Inhaltsstoffe entwickelte, zeigten sich nach Laufzeiten von 50 - 100 Tagen in allen Fällen toxische Wirkungen auf die Biomasse, die zum Zusammenbruch des anaeroben Abbaus führten. Auch in Langzeit-Batchtests traten ähnliche Wirkungen auf, nicht aber bei Batchtests mit einer Dauer von < 10 Tagen. Dieser Effekt ist in der Literatur bislang noch nicht beschrieben worden. Die Ursachen sowie mögliche Abhilfemaßnahmen konnten im Rahmen des Projektes aus Zeitgründen nicht mehr näher untersucht werden.

Die aerobe Stufe unter Verwendung eines Membran-Bioreaktors ließ sich stabil mit mittleren Abbauleistungen von 58–68 % betreiben, allerdings war eine Nitrifikation nur bei Biertreber-Prozesswasser, nicht aber bei Gärreste-Prozesswasser möglich. In Batchtests wurden hierfür Hemmgrenzen abgeschätzt, die besagen, dass insbesondere nicht anaerob behandelte HTC-Prozesswässer stark verdünnt werden müssen, um die Nitrifikation nicht zu beeinträchtigen.

Die Adsorption an Aktivkohle war als physikalisch-chemische Schlussbehandlung geeignet, um bei Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser Gesamteliminationsgrade von 98,4–99,5 % für die organischen Stoffe zu erreichen. Bei Feinmulch-Prozesswasser sollte dagegen eher eine Kombination aus Ozonung und weiterem aeroben Abbau in Erwägung gezogen werden.

Für die unter der Prämisse einer stabilen anaeroben Stufe konzipierte technische Anlage zur Behandlung von Biertreber-Prozesswasser zusammen mit Brauerei-Abwasser ergaben sich spezifische Kosten von rund 7,50 €/m³ für das gesamte Abwasser bzw. 32,70 €/m³, bezogen auf den frachtgewichteten Anteil des Prozesswassers. Auch die Mitbehandlung von Prozesswasser in kommunalen Kläranlagen wäre mit einer Reihe gravierender Nachteile wie der Nitrifikationshemmung, die einen hohen Verdünnungsfaktor erfordert, der Frage einer ausreichenden Denitrifikationskapazität und der Erhöhung des refraktären CSB im Kläranlagenablauf verbunden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Da an den Ergebnissen des Vorhabens bis zum Ende der Projektlaufzeit gearbeitet worden ist, wurden sie der Fachöffentlichkeit bislang noch nicht vorgestellt. Teilergebnisse sind in der folgenden internationalen Veröffentlichung enthalten:

Meier, J.F., Austermann-Haun, U., Fettig, J., Liebe, H. und Wichern, M.: Operation of an Anaerobic Filter Compared with an Anaerobic Moving Bed Bioreactor for the Treatment of Waste Water from Hydrothermal Carbonisation of Fine Mulch. *Wat. Sci. Technol.* 2017 (zur Veröffentlichung angenommen)

Nach Projektende sollen die Vorhabensergebnisse weiter verbreitet werden.

Fazit

Das untersuchte dreistufige Behandlungskonzept ist grundsätzlich geeignet, die organischen Stoffe in HTC-Prozesswässern mit Wirkungsgraden von über 98 % zu entfernen, so dass Ablaufkonzentrationen von wenigen 100 mg/l CSB erreicht werden können. Die Realisierbarkeit des Behandlungskonzeptes wird jedoch zwingend davon abhängig sein, ob sich Bedingungen finden lassen, unter denen der anaerobe Abbau stabil abläuft. Da diese Stufe aus energetischen Gründen unverzichtbar ist, sollten hierzu weitere Untersuchungen erfolgen. Wegen des hohen Anteils organischer Stoffe im Prozesswasser ist dessen Behandlung kostenintensiv, so dass seine Entsorgungskosten ggf. auch die Wirtschaftlichkeit der Hydrothermalen Carbonisierung in Frage stellen können.

Vorwort

Das in diesem Bericht dargestellte Entwicklungsprojekt wurde über einen Zeitraum von zwei Jahren an der Hochschule Ostwestfalen-Lippe durchgeführt. Die damit verbundenen praktischen Arbeiten fanden in den beiden Laboren für Wassertechnologie am Standort Höxter und Siedlungswasserwirtschaft am Standort Detmold statt. An dieser Stelle möchten wir Frau Claudia Steinert für ihre Unterstützung als Laboringenieurin sowie den im Rahmen von Projekt- und Abschlussarbeiten beteiligten Studierenden für ihre engagierte Mitarbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt den externen Projektpartnern, die uns nicht nur durch die Lieferung von Einsatzstoffen für die Carbonisierung, sondern auch durch wichtige Diskussionsbeiträge unterstützt haben. Im Einzelnen möchten wir nennen

- Herrn Rudolf Ley von der Brauerei Allersheim, der uns Biertreber und Co-Substrat zur Verfügung stellte und uns bei einer Besprechung in Allersheim einen Einblick in die Geheimnisse der Braukunst gab,
- Herrn Stefan Wegmann von der Biogas Wegmann GmbH, der uns Gärreste und Informationen zu den Umständen der Biogasgewinnung lieferte,
- Herrn Norbert Hofnagel mit seinem Mitarbeiter Micha Loewen, die uns Feinmulch zur Verfügung stellten und über die komplexe Problematik der Verwertung von biogenen Reststoffen aufklärten, und
- Frau Dr. Eva Gilbert von der Fa. EnviroChemie, die das Projekt nach knapp einem Jahr von Prof. Dr. Markus Engelhart übernahm und uns bis zum Ende tatkräftig unterstützt hat.


Dank gebührt auch Herrn Dr. Dennis Blöhse für die professionelle Durchführung der Carbonisierungen zusammen mit den Mitarbeitern des Fachgebietes Abfallwirtschaft und Deponietechnik der Hochschule OWL sowie für seine aktive Teilnahme an den Projektbesprechungen.

Während der gesamten Projektlaufzeit hat die Zusammenarbeit mit allen Beteiligten gut und reibungslos geklappt. Dies ist aus unserer Erfahrung nicht selbstverständlich, deshalb möchten wir es ausdrücklich hervorheben.

Gedankt sei ferner der DBU für die Bereitschaft, das Projekt zu fördern und damit die anwendungsorientierte Forschung an Fachhochschulen zu unterstützen.



Prof. Dr. Joachim Fettig



Prof. Dr. Ute Austermann-Haun

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	XIII
Zusammenfassung	1
1. Anlass und Zielsetzung	2
2. Literaturübersicht	3
3. Aufgabenverteilung und Einsatzstoffe	4
3.1. Aufgabenverteilung	4
3.2. Auswahl der Einsatzstoffe	4
3.3. Carbonisierungsbedingungen	5
4. Chemische und ökotoxikologische Analysen	8
4.1. Analysenmethoden	8
4.2. Chemische Parameter	9
4.3. Ökotoxikologische Parameter	13
5. Nährstoffgewinnung	18
5.1. Randbedingungen	18
5.2. Biertreber-Prozesswasser	19
5.3. Gärreste-Prozesswasser (pH 8)	20
5.4. Gärreste-Prozesswasser (pH 4)	21
6. Versuche zum anaeroben Abbau	22
6.1. Ziele der anaeroben Abbauprobungen	22
6.2. Material und Methoden	22

6.2.1.	Verwendete anaerobe Biomasse	22
6.2.2.	Batch-Tests zur Bestimmung der Schlammaktivität und des anaeroben Abbaus	23
6.2.3.	Kontinuierliche anaerobe Abbauversuche	28
6.3.	Zusammensetzung der verwendeten HTC-Prozesswässer und des Co-Substrates	33
6.4.	Ergebnisse der Batchtests	34
6.4.1.	Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch	34
6.4.2.	Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber	37
6.4.3.	Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten	38
6.4.4.	Einfluss der MAP-Fällung auf den anaeroben Abbau	40
6.4.5.	Ergebnisse der anaeroben Langzeit-Batchtests	41
6.4.6.	Ergebnisse der Batchtests unter Zugabe von Pulveraktivkohle	42
6.4.7.	Fazit aus den anaeroben Batchtests	44
6.5.	Ergebnisse der kontinuierlichen anaeroben Laborversuche	46
6.5.1.	Zusammensetzung der verwendeten Zuläufe und Versuchseinstellungen	46
6.5.2.	Versuchsergebnisse - Feinmulch	47
6.5.3.	Versuchsergebnisse - Biertreber	52
6.5.4.	Versuchsergebnisse - Gärreste	57
6.5.5.	Reaktorleistung mit den HTC-Prozesswässern	63
6.5.6.	CSB-Bilanzen und Wiederfindungsrate	65
6.5.7.	Feststoffbilanzen	66
6.5.8.	Nährstoffverhältnisse	66
6.5.9.	Fazit der kontinuierlichen anaeroben Abbauversuche	67
6.6.	Charakterisierung der anaerob vorbehandelten Prozesswässer	68
7.	Versuche zum aeroben Abbau	69
7.1.	Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit mittels Langzeit-BSB	69
7.2.	Betrieb eines kontinuierlichen aeroben Membran-Bioreaktors (MBR)	72
7.3.	Untersuchung des Hemmpotenzials von HTC-Prozesswasser auf die Nitrifikation	85
7.4.	Ausschließliche aerobe Reinigung als Behandlungsoption	92
8.	Adsorptive und oxidative Nachbehandlung	95
8.1.	Adsorption an körniger Aktivkohle	95
8.1.1.	Batchversuche zur Ermittlung von Gleichgewichtsparametern	95

8.1.2.	Batchversuche zur Ermittlung von Kinetikparametern	98
8.1.3.	Kolonnenversuche mit Kornaktivkohle	101
8.1.4.	Folgerungen	106
8.2.	Oxidation mit Ozon	107
8.2.1.	Batchversuche zur Wirkung einer Ozonung	107
8.2.2.	Abbauversuche mit ozontem Prozesswasser im MBR	111
8.2.3.	Folgerungen	113
9.	Überlegungen zur technischen Umsetzung	115
9.1.	Zusammenfassende Darstellung des Behandlungskonzeptes	115
9.2.	Bilanzierung des Kohlenstoffverbleibs	116
9.3.	Planung und Auslegung einer Anlage im technischen Maßstab	121
9.4.	Aerobe Behandlung in einer kommunalen Kläranlage	124
10.	Diskussion	127
10.1.	Projektdurchführung	127
10.2.	Carbonisierung und Nährstoffgewinnung	127
10.3.	Chemische und ökotoxikologische Analysen	128
10.4.	Anaerobe Behandlung	128
10.5.	Aerobe Nachbehandlung	129
10.6.	Physikalisch-chemische Schlussbehandlung	130
10.7.	Behandlung von Prozesswasser im technischen Maßstab	130
11.	Verbreitung der Ergebnisse	131
12.	Fazit	132
	Literaturverzeichnis	133
	Anhang	138
A 1.	Kooperationsvertrag	138
A 2.	Ergebnisse der anaeroben Batchtests	152
A 3.	Ergebnisse der kontinuierlichen anaeroben Abbauversuche	169

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	Übersicht über die relevanten HTC-Versuchsparameter	6
Tab. 3-2:	Charakterisierung der Feststoffphasen vor und nach der Carbonisierung	7
Tab. 4-1:	Analysenwerte für die HTC-Prozesswässer der drei Einsatzstoffe sowie für die durch Fällung behandelten Prozesswässer des Biertrebers und der Gärreste	10
Tab. 4-2:	Übersicht über die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen mit den drei HTC-Prozesswässern	17
Tab. 5-1:	Gehalte an organischen Stoffen, Nährstoffen und Magnesium in den Einsatzstoffen Biertreber (Südtreber, 2017) und Gärreste (LUFA NRW, 2017)	18
Tab. 5-2:	Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Biertreber-Prozesswasser vor und nach der MAP-Fällung	19
Tab. 5-3:	Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Gärreste-Prozesswasser (pH 8) vor und nach der MAP-Fällung	20
Tab. 5-4:	Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Gärreste-Prozesswasser (pH 4) vor und nach der MAP-Fällung	21
Tab. 6-1:	Versuchsplan der Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern	26
Tab. 6-2:	Versuchsplan der Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern unter Zugabe von Pulveraktivkohle	27
Tab. 6-3:	Verwendete Aktivkohlesorten und deren Hersteller	28
Tab. 6-4:	Zugabemenge an Biomasse, TR- und oTR-Gehalt im Festbettreaktor und AnMBBR zu Beginn der einzelnen Versuchsphasen	30
Tab. 6-5:	Zusammenstellung der Versuchsphasen und deren Versuchsziele	31
Tab. 6-6:	Analysenplan – kontinuierliche anaerobe Abbauprobversuche	31
Tab. 6-7:	Übersicht – Analyseparameter und verwendete Methoden	32
Tab. 6-8:	Ergebnisse der Analysen für das Co-Substrat und die drei verwendeten HTC-Prozesswässer (n = 1)	33
Tab. 6-9:	η_{CSB} für die Batchtestansätze mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch und dessen Mischungen mit Co-Substrat sowie für reines Co-Substrat	36
Tab. 6-10:	η_{CSB} der Batchtestansätze mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber und dessen Mischungen mit Co-Substrat	38
Tab. 6-11:	Ergebnisse der Vollanalysen für die verwendeten Zuläufe als Mischung von HTC-Prozesswasser und Co-Substrat (jeweils n = 1)	46

Tab. 6-12:	Mittlere Raumbelastung ($B_{R,CSB}$) und der Anteil des HTC-Prozesswasser an der Raumbelastung ($B_{R,CSB,HTC,m}$) während der beiden Versuchsphasen mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR, Standardabweichung in Klammern	48
Tab. 6-13:	Mittlerer CSB im Zu- und Ablauf sowie η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR während der beiden ersten Versuchsphasen mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch	49
Tab. 6-14:	Zusammenstellung erreichter Leistungen bei stabilem Prozess aller kontinuierlichen Versuche (Mittelwerte)	64
Tab. 7-1:	CSB- und BSB ₃₀ -Werte vor und nach der anaeroben Vorbehandlung der Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste- Prozesswässer	72
Tab. 7-2:	Mittlere CSB-Abbauleistungen, maximale Raum- und Schlammbelastungen und mittlere Nitrifikationsrate für den kontinuierlichen aeroben Abbau der anaerob vorbehandelten Prozesswässer	81
Tab. 7-3:	Zuordnung von CSB-Konzentration und prozentualer Hemmung anhand der Verdünnungsstufen in den Nitrifikations-Batchtests für das Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung	90
Tab. 7-4:	Berechnung der Verdünnungsfaktoren und der zugehörigen Konzentrationen von Biertreber und Gärreste-Prozesswässern vor und nach anaerober Behandlung (Kriterium: 20 %-ige Hemmung)	91
Tab. 8-1:	Fiktive Komponenten und deren Gemischanteile zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte von Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswässern nach anaerober und aerober Behandlung	97
Tab. 8-2:	Experimentell bestimmte Filmdiffusionskoeffizienten β_L (für die jeweilige Filter-geschwindigkeit v_F), daraus berechnete mittlere effektive Diffusionskoeffizienten $D_{L,eff}$, sowie mittlere Molmassen für das Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	99
Tab. 8-3:	Mittlere Oberflächendiffusionskoeffizienten $D_{S,eff}$ sowie die zugehörigen Anfangskonzentrationen c_0 für Feinmulch- Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Behandlung	101
Tab. 8-4:	Zulaufkonzentrationen c_0 sowie mittlere Film- (β_L) und Oberflächendiffusionskoeffizienten ($D_{S,eff}$) für die Kolonnenversuche mit Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	104
Tab. 8-5:	Vergleich von gemessenen und berechneten mittleren DOC-Beladungen der Aktivkohle im Kolonnenversuch für Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	106
Tab. 8-6:	Messwerte der Parameter CSB, TOC, SAK ₂₅₄ , SAK ₄₃₆ , BSB ₃₀ und CSB/BSO ₃₀ für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober	

	Vorbehandlung sowie ohne und mit ein bzw. zwei Stunden Ozonbehandlung	109
Tab. 8-7:	Messwerte der Parameter CSB, TOC, SAK ₂₅₄ , SAK ₄₃₆ , BSB ₃₀ und CSB/BSO ₃₀ für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung sowie ohne und mit ein bzw. zwei Stunden Ozonbehandlung	110
Tab. 8-8:	Ozonkonzentrationen im Zu- und Abgasstrom, absorbierte Ozonmengen und Abnahme des CSB bei der Ozonung von Feinmulch- und Biertreber- Prozesswasser	111

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1:	Exemplarische Darstellung des Temperaturprogramms bei der Carbonisierung Einsatzstoff: BMBF-Standard (Blöhse, 2016b)	6
Abb. 3-2:	Einsatzstoffe (links) und die nach der Carbonisierung abgetrennten Biokohlen	7
Abb. 4-1:	GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Feinmulch (ISTD = Interner Standard)	11
Abb. 4-2:	GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Biertreber	12
Abb. 4-3:	GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Gärresten pH = 4	12
Abb. 4-4:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate im Bakterien-Hemmtest	14
Abb. 4-5:	Ergebnisse des Bakterien-Hemmtests für die HTC-Prozesswässer (negative Hemmung bedeutet Förderung des Sauerstoffverbrauchs)	14
Abb. 4-6:	Versuchsaufbau zur Untersuchung der Algentoxizität	15
Abb. 4-7:	Ergebnisse des Grünalgen-Hemmtests für die drei HTC-Prozesswässer	15
Abb. 4-8:	Versuchsanordnung zur Untersuchung von Hemmwirkungen auf den Testorganismus <i>Lemna minor</i>	15
Abb. 4-9:	Ergebnisse des <i>Lemna</i> -Hemmtests für die drei HTC-Prozesswässer	16
Abb. 4-10:	Testorganismus <i>Daphnia magna</i>	16
Abb. 4-11:	Ergebnisse des Daphnien-Hemmtests für zwei HTC-Prozesswässer	16
Abb. 5-1:	Verlauf der Phosphat- und Ammoniumkonzentration sowie der gebildeten Feststoffe (gemessen als AFS) in Biertreber-Prozesswasser nach pH-Anhebung (Fettig et al., 2013)	18
Abb. 5-2:	MAP-Fällungsprodukt aus Biertreber-Prozesswasser	19
Abb. 5-3:	MAP-Fällungsprodukt aus Gärreste-Prozesswasser (pH 8)	20
Abb. 5-4:	MAP-Fällungsprodukt aus Gärreste-Prozesswasser (pH 4)	21
Abb. 6-1:	Prinzipieller Versuchsaufbau der anaeroben Batch-Tests	23
Abb. 6-2:	Verfahrensschema des anaeroben Festbettreaktors	28
Abb. 6-3:	Verfahrensschema des anaeroben Moving Bed Bio Reactors (AnMBBR)	29
Abb. 6-4:	Versuchsreihe 2 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch, Ansätze mit unverdünntem Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR	35
Abb. 6-5:	Versuchsreihe 7 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber plus Co-Substrat mit der Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 75$ %	

	+ 25 % und unverdünntem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,8$ kg CSB/kg oTR	37
Abb. 6-6:	Versuchsreihe 8 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem unbehandeltem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,8$ kg CSB/kg oTR	39
Abb. 6-7:	Versuchsreihe 9 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem HTC-Prozesswasser (MAP- und Sulfat-Fällung), pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,2-0,6$ kg CSB/kg oTR	39
Abb. 6-8:	Versuchsreihe 10 - Methangassummenlinien des Langzeit-Batchtests mit HTC-Prozesswässern aus Biertreber, Feinmulch, Gärrest (pH 4) und Gärrest (pH 8), alle Ansätze mit reinen HTC-Prozesswässern, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,3$ kg CSB/kg oTR	41
Abb. 6-9:	Vergleich der SMA der Ansätze mit und ohne PAK-Zugabe bei verschiedenen Mischungen von HTC-Prozesswasser aus Feinmulch mit Co-Substrat ($C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS}$) und reinem Prozesswasser, PAK-Zugabe je Ansatz = 1 g/l, verwendete PAK = CarbopalAP, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ und 0,6 kg CSB/kg oTR, pH-Wert eingestellt	42
Abb. 6-10:	Versuchsreihe 13 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch + Co-Substrat und verschiedenen PAK-Sorten je Ansatz, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$, PAK-Einwaage je Ansatz = 5 g/l, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg oTR	44
Abb. 6-11:	Mischungsverhältnis von Feinmulch-Prozesswasser, Co-Substrat und Verdünnungswasser (Leitungswasser) sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf beider Reaktoren über den Versuchszeitraum	47
Abb. 6-12:	Gasraten und pH-Wert während der Versuche mit Feinmulch-Prozesswasser	49
Abb. 6-13:	Konzentrationsverläufe von Gesamt-Alkalinität (TAC) und organischen Säuren (FOS) sowie dem FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor	51
Abb. 6-14:	Mischungsverhältnis von Biertreber-Prozesswasser und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf beider Reaktoren über den Versuchszeitraum	52
Abb. 6-15:	$B_{R,CSB}$ im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	53
Abb. 6-16:	pH-Werte im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	54

Abb. 6-17:	C_{CSB} im Zu- und Ablauf im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	54
Abb. 6-18:	η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	55
Abb. 6-19:	Gasanfall im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	55
Abb. 6-20:	S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	56
Abb. 6-21:	Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 4) und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf des anaeroben Festbettreaktors über den Versuchszeitraum	57
Abb. 6-22:	Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 8) und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf des AnMBBR über den Versuchszeitraum	58
Abb. 6-23:	$B_{R,CSB}$ im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	59
Abb. 6-24:	pH-Werte im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	59
Abb. 6-25:	C_{CSB} im Zu- und Ablauf von anaerobem Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	60
Abb. 6-26:	η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	60
Abb. 6-27:	Gasanfall im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	61
Abb. 6-28:	S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor mit Gärreste-Prozesswasser pH 4 nach MAP- und S-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	62
Abb. 6-29:	S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser pH 8 nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$	62

Abb. 6-30:	Konzentrationsverläufe der organischen Säuren in beiden Versuchsreaktoren, mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch, Biertreber und Gärrest	65
Abb. 6-31:	GC-MS Chromatogramme für die HTC-Prozesswässer von Feinmulch (oben links), Biertreber (oben rechts) und Gärresten pH = 4 (unten links) nach der anaeroben Vorbehandlung (ISTD = Interner Standard)	68
Abb. 7-1:	Langzeit-BSB der nicht vorbehandelten Prozesswässer	70
Abb. 7-2:	Langzeit-BSB der Prozesswässer nach anaerober Vorbehandlung	71
Abb. 7-3:	Versuchsaufbau für die aerobe Prozesswasserbehandlung mittels MBR	74
Abb. 7-4:	CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	75
Abb. 7-5:	Raum- und Schlammbelastung des MBR für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	75
Abb. 7-6:	CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	76
Abb. 7-7:	Raum- und Schlammbelastung des MBR für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	76
Abb. 7-8:	Stickstoffkonzentrationen im Zulauf des MBR für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	77
Abb. 7-9:	TS-Gehalt im MBR sowie Stickstoffkonzentrationen im Ablauf für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	77
Abb. 7-10:	CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	79
Abb. 7-11:	Raum- und Schlammbelastung des MBR für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	79
Abb. 7-12:	Stickstoffkonzentrationen im Zulauf des MBR für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	80
Abb. 7-13:	TS-Gehalt im MBR sowie Stickstoffkonzentrationen im Ablauf für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung	80
Abb. 7-14:	Einteilung der aeroben Abwasserbehandlung nach der Schlammbelastung, aus Imhoff K. und K. (2009), Kap. 5.7.8, S. 219, (verändert)	82
Abb. 7-15:	Mikroskopisches Bild des Belebtschlammes im MBR	82
Abb. 7-16:	Hemmgrenzen der Nitritation (links) und Nitratation (rechts), Abeling (1994)	84
Abb. 7-17:	Einfluss von Biertreber-Prozesswasser vor anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation	87

Abb. 7-18:	Einfluss von Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation	87
Abb. 7-19:	Vergleich der Nitrifikationshemmung durch Biertreber-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung	88
Abb. 7-20:	Einfluss von Gärreste-Prozesswasser vor anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation	89
Abb. 7-21:	Einfluss von Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation	89
Abb. 7-22:	Vergleich der Nitrifikationshemmung durch Gärreste-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung	90
Abb. 7-23:	CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Biertreber-Prozesswasser ohne anaerobe Vorbehandlung	93
Abb. 7-24:	Raum- und Schlammbelastung des MBR für Biertreber-Prozesswasser ohne anaerobe Vorbehandlung	93
Abb. 7-25:	TS-Gehalt im MBR sowie Gesamtstickstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf für Biertreber-Prozesswasser ohne anaerobe Vorbehandlung	94
Abb. 8-1:	Adsorptionsisothermen für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen	95
Abb. 8-2:	Adsorptionsisothermen für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen	96
Abb. 8-3:	Adsorptionsisothermen für Gärreste-Prozesswasser (pH 4) nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen	96
Abb. 8-4:	Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Feinmulch-Prozesswasser nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung	97
Abb. 8-5:	Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Biertreber-Prozesswasser nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung	98
Abb. 8-6:	Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Gärreste-Prozesswasser (pH 4) nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung	98
Abb. 8-7:	Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Behandlung	100
Abb. 8-8:	Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Behandlung	100
Abb. 8-9:	Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Gärreste-Prozesswasser (pH 4) nach anaerober und aerober Behandlung	100
Abb. 8-10:	Versuchsaufbau für die Kolonnenversuche	102
Abb. 8-11:	DOC-Durchbruchskurve für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	102

Abb. 8-12:	DOC-Durchbruchskurve für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	103
Abb. 8-13:	DOC-Durchbruchskurve für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	103
Abb. 8-14:	Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchskurven für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	104
Abb. 8-15:	Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchskurven für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	105
Abb. 8-16:	Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchskurven für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung	105
Abb. 8-17:	Auswirkung der Ozonung auf die Färbung von biologisch vorbehandeltem Feinmulch- (links) und Biertreber-Prozesswasser (rechts)	107
Abb. 8-18:	Langzeit-BSB für biologisch vorbehandeltes und ozontes Feinmulch-Prozesswasser	108
Abb. 8-19:	Relative Änderung der Parameter CSB, TOC, SAK_{254} , SAK_{436} und CSB/BSB_{30} nach ein bzw. zwei Stunden Ozonung für Feinmulch-Prozesswasser	109
Abb. 8-20:	Langzeit-BSB für biologisch vorbehandeltes und ozontes Biertreber-Prozesswasser	110
Abb. 8-21:	Relative Änderung der Parameter CSB, TOC, SAK_{254} , SAK_{436} und CSB/BSB_{30} nach ein bzw. zwei Stunden Ozonung für Biertreber-Prozesswasser	110
Abb. 8-22:	Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf des MBR sowie CSB-Abbauleistung für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonung	112
Abb. 8-23:	Raum- und Schlammbelastung im MBR für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonung	112
Abb. 8-24:	TS-Gehalt im MBR und Konzentration an Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonbehandlung	113
Abb. 9-1:	Behandlungskonzept für die Prozesswasserreinigung	115

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erläuterung	Einheitenbeispiel
AF	Anaerober Festbettreaktor	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	mg/l
AnMBBR	Anaerober Moving-Bed-Bioreaktor	
ATH	Allylthioharnstoff	
BSB ₅ , BSB ₃₀	Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 (30) Tagen	mg/l
B _{R,CSB}	Raumbelastung	kg CSB/(m ³ ·d)
B _{oTR,CSB}	Schlammbelastung	kg CSB/(kg oTR·d)
BT	Biertreber	
BW	Blindwert	
Bzw.	beziehungsweise	
C	Stoffkonzentration	mg/l
ca.	circa	
CS	Co-Substrat	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
CSB _{ref}	Refraktärer Chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff	mg/l
evtl.	eventuell	
FM	Feinmulch	
FS	Frischsubstanz	
FOS	flüchtige organische Säuren	mg/l
GäR	Gärreste	
ggf.	gegebenenfalls	
GR	Glührückstand	mg/l
GV	Glühverlust	%
HTC	Hydrothermale Carbonisierung	
I _N	Prozentuale Hemmung der Nitrifikation	%

I_{NO_3}	Prozentuale Hemmung der Nitratation	%
I_{20}	Grenzwert der 20 %-igen Hemmung	%
LF	Leitfähigkeit	mS/m
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat	
MBR	Membranbioreaktor	
min	Minute	min
mV	mit Vorbehandlung (Fällung)	
n	Stoffmenge	mol
naV	nach anaerober Vorbehandlung	
naaV	nach anaerober und aerober Vorbehandlung	
NH_4	Ammonium	mg/l
NH_4-N	Ammonium-Stickstoff	mg/l
NO_2-N	Nitrit-Stickstoff	mg/l
NO_3-N	Nitrat-Stickstoff	mg/l
$\sum_{\text{Noxidiert-N}}$	Summe Nitrit- und Nitrat-Stickstoff	mg/l
OS	Originalsubstanz	
oTR	Organischer Trockenrückstand	g/l
oTS	Organische Trockensubstanz	g/l
pH	Negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionenkonzentration	
PO_4-P	Phosphat-Phosphor (ortho-Phosphat)	mg/l
PW	Prozesswasser	
Ref	Referenz	
r_N	Nitrifikationsrate	mg N/ (g TS * h)
r_{NO_3-N}	Nitratationsrate	mg N/ (g TS * h)
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	1/cm
SO_4-S	Sulfat-Schwefel	mg/l
t	Zeit	sec, min, h, d

TAC	Totaler anorganischer Carbonat-Kohlenstoff	mg/l
TN _b	Gesamt-Stickstoff, gemessen mit dem Analysator Dimatoc 2000	mg/l
TC	Gesamtkohlenstoff (Total Carbon)	mg/l
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff	mg/l
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff	mg/l
TR	Trockenrückstand	g/l
TS	Trockensubstanzgehalt	g/l
TS _{Carb}	Trockensubstanzgehalt bei Carbonisierung	g/l
TS _N	Trockensubstanzgehalt im Nitrifikationsversuch	g/l
U	Umdrehungen pro Minute	U/min
V	Volumen	ml, l
vaV	vor anaerober Vorbehandlung	
Verd.	Verdünnung	
VF	Verdünnungsfaktor	
V _{Gesamt}	Gesamtvolumen im Versuch	ml, l
Vol.-%	Volumenprozent	
V _{BS}	Volumen Belebtschlamm	ml
z.B.	Zum Beispiel	
η _{CSB}	CSB-Eliminationsleistung	%

Zusammenfassung

Bei der hydrothermalen Carbonisierung fällt ein mit organischen Stoffen hoch belastetes Prozesswasser an, dessen Behandlungskosten einen wesentlichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Carbonisierung haben. Mit Hilfe von Versuchen im Labormaßstab wurde eine dreistufige Verfahrenskombination untersucht, bestehend aus einer anaeroben biologischen Vorbehandlung, einer aeroben biologischen Nachreinigung und einer Schlussbehandlung mit Aktivkohle bzw. Ozon. Aus den Ergebnissen sollten Auslegungsdaten für Anlagen im technischen Maßstab gewonnen werden.

Als Einsatzstoffe wurden Feinmulch, Biertreber und Gärreste gewählt, um unterschiedliche organische Reststoffe zu berücksichtigen. Nach den Carbonisierungen wurden das Biertreber- und das Gärreste-Prozesswasser erfolgreich einer MAP-Fällung zur Abtrennung der Nährstoffe Phosphor und Stickstoff unterzogen. Die chemischen Analysen erbrachten die zu erwartenden Parameterwerte insbesondere bezüglich der organischen Belastung. Die erstmalig durchgeführten ökotoxikologischen Tests zeigten zwar keine Beeinträchtigung im Bakterienhemmtest, aber deutliche toxische Effekte gegenüber Grünalgen (Algen-Hemmtest), Wasserpflanzen (Lemnatest) und Zooplankton (Daphnientest).

Bei den Untersuchungen zum anaeroben Abbau wurde in diesem Vorhaben ein leicht abbaubares Co-Substrat zugegeben. Während sich in beiden eingesetzten Reaktoren zunächst ein stabiler Betrieb mit Abbaugraden von 55-85 % für die Prozesswasser-Inhaltsstoffe entwickelte, zeigten sich nach Laufzeiten von 50 - 100 Tagen in allen Fällen toxische Wirkungen auf die Biomasse, die zu einem Abbruch der Versuche führten. Auch in Langzeit-Batchtests traten diese Wirkungen auf, während sie bei den üblichen Batchtests mit einer Dauer von < 10 Tagen nicht erkennbar waren. Die Ursachen sowie mögliche Abhilfemaßnahmen konnten im Rahmen des Projektes nicht mehr untersucht werden. Die Realisierung des Behandlungskonzeptes wird jedoch zwingend davon abhängig sein, Bedingungen zu finden, unter denen ein anaerober Abbau stabil ablaufen kann.

Die aerobe Nachreinigung wurde unter Verwendung eines Membran-Bioreaktors untersucht. Diese Stufe ließ sich stabil mit mittleren Abbauleistungen von 58-68 % betreiben, allerdings war eine Nitrifikation nur bei Biertreber-Prozesswasser möglich, nicht aber bei Gärreste-Prozesswasser. In Batchtests wurden hierfür Hemmgrenzen abgeschätzt, die besagen, dass insbesondere nicht anaerob behandelte Wässer stark verdünnt werden müssen, um die Nitrifikation nicht zu hemmen.

Bei der physikalisch-chemischen Schlussbehandlung war die Adsorption an Aktivkohle geeignet, um für Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser CSB-Gesamteliminationsgrade von 98,4-99,5 % zu erreichen. Für Feinmulch-Prozesswasser sollte dagegen eine Kombination aus Ozonung und weiterem aeroben Abbau in Erwägung gezogen werden.

Für die unter der Prämisse einer stabilen anaeroben Stufe konzipierte technische Anlage zur Behandlung von Biertreber-Prozesswasser zusammen mit Brauereiabwasser ergaben sich spezifische Kosten von rund 7,50 €/m³ für das gesamte Abwasser bzw. 32,70 €/m³, bezogen auf den frachtgewichteten Anteil des Prozesswassers. Auch die Mitbehandlung in kommunalen Kläranlagen wäre mit einer Reihe gravierender Nachteile verbunden.

1. Anlass und Zielsetzung

Anlass

Die hydrothermale Carbonisierung wird seit mehreren Jahren sehr intensiv mit dem Ziel untersucht, alternative Verwertungswege für organische Reststoffe zu finden. Der Prozess läuft im wässrigen Medium ab, d.h. die organischen Einsatzstoffe werden als wässrige Suspension in einem Druckreaktor bei erhöhten Temperaturen unter Luftabschluss umgesetzt. Nach dem Abkühlen liegt ein Großteil des Materials in Form kleiner, braunkohlenartiger Kügelchen vor, die durch Filtration aus dem Prozesswasser abgetrennt werden. Nach Untersuchungen von Ramke et al. (2010) gehen bei der Carbonisierung organischer Siedlungsabfälle jedoch 15-25% des organischen Kohlenstoffs in die flüssige Phase über. Somit hängt die weitere Entwicklung des Prozesses bis zur Anwendungsreife davon ab, ob sich praktikable Verwertungs- bzw. Entsorgungswege für das Prozesswasser finden lassen.

In dem vorangegangenen DBU-Vorhaben „Verwertung des Prozesswassers aus der hydrothermalen Carbonisierung von organischen Abfällen“ wurde nachgewiesen, dass die Behandlung von HTC-Prozesswasser grundsätzlich mit der Kombination aus einer anaeroben und einer aeroben biologischen Stufe sowie einer adsorptiven Nachreinigung möglich ist. Einer direkten Umsetzung des Behandlungskonzeptes in den technischen Maßstab standen jedoch noch einige offene Fragen entgegen, die nunmehr im Rahmen dieses Projektes geklärt werden sollten.

Zielsetzung

Die offenen Fragen betrafen zum einen die anaerobe biologische Stufe, in der zwar gute Eliminationsleistungen erreicht wurden, ein stabiler anaerober Abbau von Prozesswasser als Monosubstrat aber nur bei Verwendung eines Festbettreaktors und relativ geringen Raumbelastungen von maximal 5,5 kg CSB/(m³·d) möglich war. Des Weiteren war es erforderlich, die Prozesswässer für einen stabilen Reaktorbetrieb zu verdünnen. Deshalb sollte jetzt die Auswirkung einer Zugabe von leichter abbaubaren Stoffen als Co-Substrat in dieser Stufe überprüft werden.

Die aerobe Stufe konnte als konventionelles Belebtschlammverfahren ebenfalls nur mit Raumbelastungen von kleiner 1,0 kg CSB/(m³·d) stabil betrieben werden. Es gab somit auch hier noch Verbesserungsbedarf, um zu einem optimalen Verfahrenskonzept zu gelangen. In diesem Projekt sollte ein Membran-Bioreaktor zum Einsatz kommen und sein Betrieb im Zusammenhang mit den vor- und nachgeschalteten Stufen optimiert werden.

Im Hinblick auf die adsorptive Stufe wurde angestrebt, diese durch eine Verringerung des Anteils an refraktären Stoffen im biologisch behandelten Prozesswasser zu entlasten. Außerdem sollten im Prozesswasser enthaltene Nährstoffe zurückgewonnen werden.

Zugleich mit der Optimierung der einzelnen Behandlungsstufen war auch beabsichtigt, die Stoffströme bei der Reinigung von HTC-Prozesswasser zu quantifizieren, um die damit verbundenen Umweltauswirkungen darstellen zu können. Außerdem wurden erstmalig Untersuchungen zur Ökotoxizität von HTC-Prozesswässern durchgeführt.

2. Literaturübersicht

Im Abschlussbericht zum DBU-Vorhaben „Verwertung des Prozesswassers aus der hydrothermalen Carbonisierung von organischen Abfällen“ (Fettig et al, 2013) wird ein Überblick über den damaligen Kenntnisstand der Prozesswasserbehandlung gegeben. Eine aktuellere Übersicht findet sich bei Blöhse (2016a). Demnach gab es in den vergangenen Jahren nur wenige weiterführende Arbeiten, die hier kurz angeführt werden.

Kühni et al. (2015) haben den aeroben Abbau von Prozesswasser aus der Carbonisierung von Klärschlamm untersucht. Sie ermittelten aus kontinuierlichen Versuchen einen Abbaugrad von 56 % für den CSB, der sich durch eine vorgeschaltete Ultrafiltration noch auf 70 % steigern ließ. Die Raumbelastung sollte dabei aber den Bereich von 5-10 g CSB/(l*d) nicht übersteigen. Die Autoren stellten außerdem eine starke Hemmung der Nitrifikation fest, die bei einer Mitbehandlung des Prozesswassers in kommunalen Kläranlagen eine 100-fache Verdünnung erfordern würde.

Remy et al. (2015) zeigten in einer theoretischen Studie zur Carbonisierung von Klärschlamm, dass eine Anaerobstufe zur Prozesswasserreinigung zwingend erforderlich ist, um mit der Carbonisierung einen energetischen Vorteil gegenüber der mechanischen Entwässerung des nicht carbonisierten Klärschlammes zu erzielen. Sie wiesen ferner darauf hin, dass die Nachbehandlung des anaerob gereinigten Prozesswassers in einer kommunalen Kläranlage aufgrund des refraktären CSB-Anteils zu einer Erhöhung des Ablauf-CSB um maximal 17-25 mg/l führen könnte.

Wirth und Mumme (2013) haben zunächst den anaeroben Abbau von Maissilage-Prozesswasser unter Verwendung eines Festbettreaktors untersucht. Die Versuchsdauer war allerdings relativ kurz, und es kam bei einer Raumbelastung von 1,0 g CSB/(l*d) zu keiner Beeinträchtigung der anaeroben Prozesse. Später wurden auch Versuche mit Prozesswasser aus der Carbonisierung von Klärschlamm durchgeführt, bei denen die Raumbelastung auf 5,0 g CSB/(l*d) erhöht werden konnte (Wirth et al., 2015).

Brookman et al. (2016) untersuchten die anaerobe Behandlung von Prozesswasser aus der Carbonisierung von Gärresten in Festbettreaktoren und fanden, dass der Methan-ertrag so gering war, dass der wirtschaftliche Einsatz nicht für sinnvoll gehalten wurde.

Alternativ haben sich Baskyr et al. (2014) mit den Möglichkeiten einer Nassoxydation von Prozesswässern befasst, mit der durch Mineralisierung der Inhaltsstoffe eine CSB-Verringerung von bis zu 30 % erreicht werden konnte. Allerdings ist der Energieaufwand hierfür beträchtlich, und das oxidierte Prozesswasser bedarf einer weiteren Behandlung.

Von der Fa. Grenol wird vorgeschlagen, HTC-Prozesswasser aerob in einer Pflanzenklär-anlage zu behandeln, die als Kaskade in einem Gewächshaus untergebracht ist (Dericks et al., 2015). Der Ablauf der Anlage hat angeblich Einleitungsqualität, bislang liegen dazu jedoch keine Daten vor. Die Fa. CS carbonSolutions beabsichtigt dagegen, das Prozesswasser durch Nanofiltration und Umkehrosiose in ein salzfreies Permeat, das in einer kommunalen Kläranlage behandelt wird, und ein Konzentrat, das eingedampft und ver-brannt wird, aufzutrennen (Maas et al., 2014). Auch hierzu liegen noch keine Daten vor.

3. Aufgabenverteilung und Einsatzstoffe

3.1. Aufgabenverteilung

Die Untersuchungen erfolgten in zwei miteinander verbundenen Teilprojekten, um alle Aspekte der Behandlungsoptionen klären zu können. Mit Hilfe von Versuchen im Labormaßstab wurde das folgende Verwertungs- und Entsorgungskonzept für das Prozesswasser untersucht:

- Nährstoffrückgewinnung (Fachgebiet Wassertechnologie)
- Anaerobe Reinigung (Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft)
- Aerobe Reinigung (Fachgebiet Wassertechnologie)
- Physikalisch-chemische Nachbehandlung (Fachgebiet Wassertechnologie)

Die von den externen Projektpartnern zur Verfügung gestellten Einsatzstoffe wurden vom Fachgebiet Abfallwirtschaft und Deponietechnik der Hochschule OWL in einem Autoklaven im Chargenbetrieb carbonisiert. Im Anschluss wurde das erzeugte Prozesswasser unter Verwendung von Summen-, Gruppen- und Einzelstoffparametern sowie ökotoxikologischen Testmethoden eingehend charakterisiert.

In Abhängigkeit von den im Prozesswasser vorliegenden Konzentrationen an Phosphor und Ammonium-Stickstoff erfolgte dann eine Nährstoffabtrennung mit dem Verfahren der MAP-Fällung, der sich Versuche zur anaeroben Behandlung anschlossen. Ziel war es hier, die Bedingungen und Betriebsparameter für eine optimale anaerobe Reinigung zu ermitteln, die Prozessstabilität zu beurteilen und die Biogasausbeute zu optimieren.

Danach wurde die aerobe Abbaubarkeit des anaerob vorbehandelten Prozesswassers mit Hilfe eines kontinuierlich betriebenen Membran-Bioreaktors untersucht. Die erforderliche physikalisch-chemische Nachreinigung erfolgte mittels Oxidation mit Ozon sowie durch Adsorption an körniger Aktivkohle. Hierbei wurden sowohl Gleichgewichts- und Kinetikparameter bestimmt als auch Säulenversuche mit körniger Aktivkohle durchgeführt.

Abschließend wurde von der Fa. EnviroChemie auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse eine Behandlungsanlage im technischen Maßstab bemessen.

3.2. Auswahl der Einsatzstoffe

Als Einsatzstoffe wurden die folgenden drei organischen Reststoffe ausgewählt, die ein breites Spektrum an Nährstoffen im Prozesswasser erwarten ließen.

1. Feinmulch Schnitt von Hecken und Sträuchern
Herkunft: Biomassehof Borlinghausen, Willebadessen
2. Biertreber Rückstände aus der Bierproduktion (ausgelaugtes Gerstenmalz)
Herkunft: Brauerei Allersheim, Holzminden
3. Gärreste Rückstände aus der Biogaserzeugung (wässrige Suspension)
Herkunft: Biogasanlage Wegmann, Möhnesee

3.3. Carbonisierungsbedingungen

Zur Erzeugung der HTC-Prozesswässer wurde eine reproduzierbare Standardvariante zur Carbonisierung der Einsatzstoffe angewendet. Die Methode wurde entwickelt, um das generelle Carbonisierungsverhalten verschiedener Biomassen vergleichend testen zu können. Sie beinhaltet ein Temperaturprogramm, bei dem hohe Aufschlusstemperaturen von $\geq 220\text{ °C}$ (Maximaltemperatur) angewendet werden. Die resultierende Verweilzeit oberhalb von 170 °C beträgt vier bis fünf Stunden.

Versuchsbedingungen

- Reaktor: 25 Liter Autoklav, ungerührt
- Gesamtmasse Input: 20 kg Frischsubstanz (FS)
- TS-Gehalt Input: ca. 10 - 15 % (entspricht 2 - 3 kg Trockenmasse)
- Regelgröße: Innentemperatur des Reaktors, die am Temperaturfühler, der mittig in der Reaktionsmasse steckt, abgenommen wird.

Temperaturprogramm

- Die Aufheizphase erfolgte mit einer Heizleistung von 100% bis zu einer Temperatur (Behältertemperatur) von 220 °C innerhalb der Reaktionsmasse.
- Ab Erreichen der Soll-Temperatur wurden die Heizkreise automatisch heruntergeregelt.
- Die nachfolgende Reaktionsphase erfolgte bei einer Heizleistung von 10 %.
- Der Versuchsabbruch (Ausschalten der Heizkreise, Einschalten der Kühlung) wurde nach einer gewählten Reaktionszeit von 4 Stunden eingeleitet. Die Reaktionszeit begann ab Erreichen einer Innentemperatur von 170 °C und endete mit Abbruch des Versuchs.
- Nach ca. 24 Stunden war eine adäquate Behältertemperatur von $< 50\text{ °C}$ erreicht, und die Abkühlphase war abgeschlossen.
- Es erfolgte die Druckentlastung (Ablassen der entstandenen HTC-Prozessgase).
- Danach wurde der Reaktor geöffnet und das Probenmaterial, die sogenannte HTC-Suspension, entnommen.

Zur Bereitstellung der HTC-Prozesswässer erfolgte eine einfache Fest-Flüssig-Trennung der HTC-Suspension mittels Unterdruckfiltration.

Abbildung 3-1 zeigt exemplarisch den Versuchsverlauf einer Carbonisierung nach der Standardvariante. Zur Erläuterung des Temperaturprogramms sind die einzelnen Phasen des Versuchs mit in das Diagramm eingetragen.

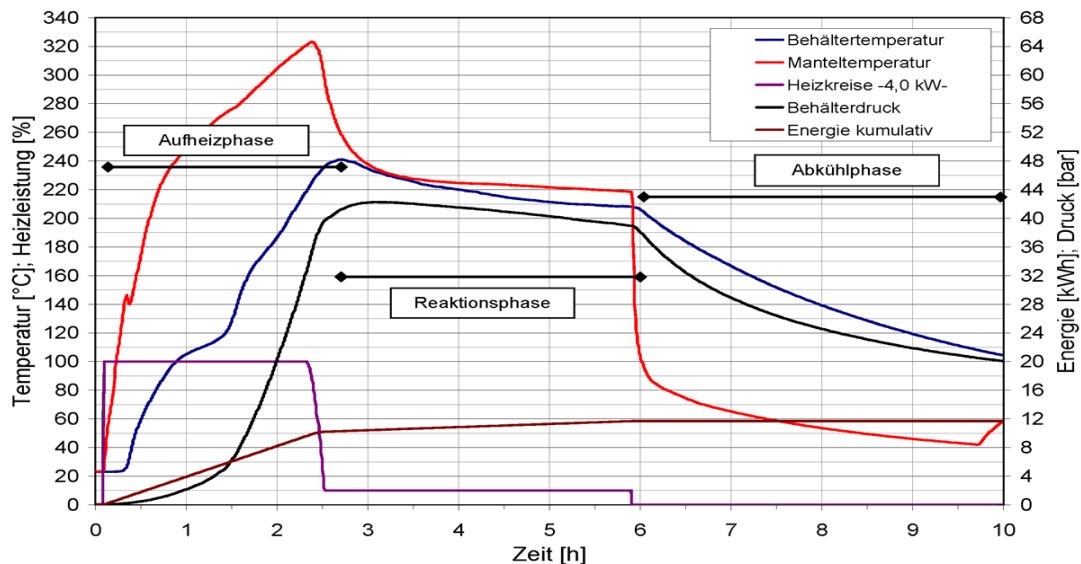


Abb. 3-1: Exemplarische Darstellung des Temperaturprogramms bei der Carbonisierung
Einsatzstoff: BMBF-Standard (Blöhse, 2016b)

Die Temperaturprofile bzw. -gradienten sind, ebenso wie die Entwicklung des Druckverlaufs, abhängig von der eingesetzten Substanz. Hierbei werden die Unterschiede vor allem auf die thermischen Eigenschaften (z.B. Wärmeleitfähigkeit) und das Reaktionsverhalten der verschiedenen Einsatzstoffe zurückgeführt. In Tabelle 3-1 sind die maßgeblichen Versuchsparameter für die drei Einsatzstoffe aufgeführt.

Tab. 3-1: Übersicht über die relevanten HTC-Versuchsparameter

Einsatzstoff	Maximale Temperatur [°C]	Mittlere Temperatur bei > 170°C [°C]	Maximaler Druck [bar]	Verweilzeit bei ≥ 170 °C [h]	TS-Gehalt [%]
Feinmulch	234	207	28	5,0	16,5
Biertreber	239	220	43	4,5	13,9
Gärreste	235	206	39	4,3	11,2

Anmerkung: Die Gärreste wurden sowohl im neutralen pH-Bereich als auch nach Ansäuern mit Schwefelsäure auf pH = 4 carbonisiert.

Abbildung 3-2 zeigt die Einsatzstoffe sowie die erhaltenen Biokohlen, und in Tabelle 3-2 sind eine Reihe von Parametern zur Charakterisierung der Feststoffe zusammengestellt. Während dem Feinmulch für die Carbonisierung eine relativ große Wassermenge zugegeben werden musste, war dies bei Biertreber nur in geringem Umfang und bei den Gärresten überhaupt nicht notwendig. Nach der Unterdruckfiltration wiesen die Biokohlen noch einen relativ hohen Wassergehalt von 66–81 % auf, der allerdings durch eine Überdruckfiltration weiter verringert werden könnte. Insgesamt lassen sie sich deutlich besser entwässern als die „feuchten“ Einsatzstoffe (Blöhse, 2017). Ergebnisse zur Kohlenstoff- und Stickstoffbilanzierung bei der Carbonisierung sind in Kapitel 9.2 dargestellt.

Der Kohlenstoffgehalt der Biokohlen, bezogen auf Trockensubstanz (TS), lag zwischen 36 % und 63 %. Bei Biertreber hat er sich durch die Carbonisierung gegenüber dem Einsatzstoff um ca. 15 Prozentpunkte erhöht, bei Feinmulch und Gärresten dagegen im Mittel nur um 5 bzw. 6 Prozentpunkte.



Einsatzstoff Feinmulch (nur Input)



Einsatzstoff Biertreber



Einsatzstoff Gärreste

Abb. 3-2: Einsatzstoffe (links) und die nach der Carbonisierung abgetrennten Biokohlen

Tab. 3-2: Charakterisierung der Feststoffphasen vor und nach der Carbonisierung

Einsatzstoff	Wassergehalt		Kohlenstoff-Gehalt		Brennwert	
	Input [%]	Output [%]	Input [% TS]	Output [% TS]	Input [MJ/kg TS]	Output [MJ/kg TS]
Feinmulch	25-28	66-67	33	36-43	12,9	13,9-17,4
Biertreber	79-83	69-77	48	63	19,7	25,7
Gärreste	88-89	76-81	40	45	17,0	18,7

Anmerkung: Die Daten der Gärreste beziehen sich auf die Carbonisierung bei pH 8, da bei pH 4 keine Feststoffanalysen möglich waren. Der Wassergehalt lag hier bei 72-78 %.

4. Chemische und ökotoxikologische Analysen

4.1. Analysenmethoden

Zur Bestimmung der Analysenparameter kamen folgende Methoden zur Anwendung:

Abfiltrierbare Stoffe (AFS) und Glührückstand (GR): Die Bestimmung erfolgte mittels Glasfaserfilter der Fa. WHATMAN in Anlehnung an das Verfahren DIN 38409 - H2-3. Der Filterrückstand wurde bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet, nach dem Wiegen bei 500 °C gegläht und dann erneut gewogen.

pH-Wert: Hier kamen eine Einstab-Messelektrode SenTix 41 und das Messgerät Multi 340i der Fa. WTW zum Einsatz.

Leitfähigkeit (LF): Dieser Parameter wurde nach dem Verfahren DIN EN 27888 mit dem Messgerät Multi 340i der Fa. WTW bestimmt.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB): Die CSB-Bestimmung erfolgte mit den MERCK-Küvettentests Nr. 1.14541 (Messbereich 25-1.500 mg/l) und 1.14555 (Messbereich 500-10.000 mg/l) nach entsprechender Verdünnung der Proben.

Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff (TOC, DOC): Zur TOC-Bestimmung wurde der Labor-Analysator Dimatoc 2000 der Firma Dimatec eingesetzt. Die TOC-Messung erfolgt nach dem Prinzip der thermisch-katalytischen Oxidation mit nachgeschalteter NDIR-Detektion. Das Gerät nutzt zwei unabhängige Messkanäle, um den Gesamtkohlenstoff TC und den anorganischen Kohlenstoff TIC zu messen. Der TOC wird nach der Differenzmethode bestimmt ($TOC = TC - TIC$). Der DOC-Wert ist das Ergebnis der TOC-Bestimmung in membranfiltrierten Proben (DIN EN 1484).

Gesamtstickstoff TN_b : Zur TN_b -Bestimmung wurde in Verbindung mit dem TOC-Analysator Dimatoc 2000 das Zusatzmodul DIMA-N eingesetzt. Die Detektion erfolgt nach der Chemolumineszenzmethode gemäß DIN EN 12260.

Chlorid, Nitrat, Phosphat, Sulfat: Die Bestimmung erfolgte mit dem Ionenchromatographen 792 Basic IC der Fa. Metrohm mit der Anionensäule Metrosep A Supp 5. Zum Schutz der Hauptsäule wurden zwei Vorsäulen (Metrohm Metrosep A Supp 4/5 Guard und Metrohm RP 2) eingesetzt. Die Proben wurden vor der Bestimmung verdünnt und über einen 0,45 µm Filter filtriert. Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 10304-1.

Gesamtphosphor: Die Messung des Gesamtphosphors erfolgte mit dem Küvettentest LCK 349 der Firma Hach-Lange mit einem Messbereich von 0,05-1,5 mg/l. Zuvor wurden die Proben entsprechend verdünnt.

Ammonium, Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium: Die Bestimmung erfolgte mit dem Ionenchromatographen 792 Basic IC der Fa. Metrohm mit der Kationensäule Metrosep C 4. Zusätzlich wurden die Schutzsäulen Metrohm Metrosep C4 Guard und Metrohm RP 2 eingesetzt. Die Proben wurden vor der Bestimmung verdünnt und über einen 0,45 µm Filter filtriert. Die Bestimmung erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 14911.

Spektraler Absorptionskoeffizient (SAK): Die SAK-Werte wurden mit dem Photometer Uviline 9400 der Fa. Schott Instruments in 1 cm Küvetten bei den Wellenlängen 254 nm und 436 nm (Färbung) gemessen.

Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB₅): Die BSB-Bestimmung erfolgte gemäß der manometrischen (respirometrischen) Methode unter Verwendung eines OxiTop-Systems der Fa. WTW.

Pseudomonas Sauerstoffverbrauchs-Hemmtest: Die Sauerstoffverbrauchsrate wurde mit der Sauerstoffmesssonde Tri Oximatic 300 und dem Messgerät WTW Oximeter Oxi 3000. Zur Bestimmung der Bakteriensuspension wurde das Fotometer DR LANGE CADAS 200 verwendet.

Grünalgen-Hemmtest: Die Bestimmung des Chlorophyll-a-Gehaltes als Maß für die Algenkonzentration erfolgte mit dem AlgaeLabAnalyser der Fa. bbe moldaenke nach DIN 38415, Teil 33.

Wasserlinsen Wachstums-Hemmtest: Zur Aufnahme dieses Tests wurde der Fotoanalysator Lemnatec Scanalyser angewandt. Die Auswertung erfolgte mit der Auswertesoftware SawLemna.

Daphnien-Kurzzeittest: Die Schwimmfähigkeit als Kriterium für die Hemmung von Wasserflöhen (*Daphnia magna*) wurde nach DIN 38412 Teil 30 untersucht. Die Daphnien wurden mit unterschiedlichen Konzentrationen des Prozesswassers in Kontakt gebracht und ihre Schwimmfähigkeit nach 24 Stunden visuell bewertet.

4.2. Chemische Parameter

In Tabelle 4-1 sind die Analysenwerte für die HTC-Prozesswässer der drei untersuchten Einsatzstoffe sowie die durch MAP-Fällung (siehe Kapitel 5) vorbehandelten Biertreber- und Gärreste-Prozesswässer aufgeführt. Demnach liegen die pH-Werte des Feinmulch- und Biertreber-Prozesswassers mit pH = 4,6 - 4,7 im sauren Bereich, während sich bei den Gärresten aufgrund des hohen Puffervermögens der Einsatzstoffe ein pH-Wert von 8,0 einstellt. Deshalb wurde mit den Gärresten zusätzlich noch eine Carbonisierung bei pH = 4 nach Zugabe von Schwefelsäure durchgeführt.

Den Leitfähigkeitswerten zufolge weisen alle Prozesswässer hohe Salzgehalte auf, wobei die höchsten Werte bei den Gärresten erreicht werden. Die Notwendigkeit einer Behandlung ergibt sich jedoch vor allem durch organische Belastung und, mit Ausnahme des Feinmulch-Prozesswassers, durch die hohen Konzentrationen an Ammonium-Stickstoff sowie an organischen Stickstoffverbindungen (nur bei Biertreber). Die CSB-Werte liegen zwischen 19 g/l und knapp 57 g/l, wobei die niedrigen CSB/TOC-Verhältnisse von 2,2 - 2,8 zeigen, dass der Sauerstoffanteil in den organischen Molekülen verhältnismäßig hoch sein muss. Der Vollständigkeit halber sind hier auch die Ergebnisse der BSB-Messungen mit aufgeführt, die in Kapitel 7 ausführlicher dargestellt sind.

Bei den Salzen fallen auf der Kationenseite hohe Konzentrationen an Calcium und Kalium (bei Feinmulch), Ammonium und Magnesium (bei Biertreber) und Ammonium, Kalium und Magnesium (bei den Gärresten) auf. Die vorherrschenden Anionen sind Phosphat (bei Biertreber und Gärresten pH 4) sowie Chlorid (bei Gärresten) und Hydrogencarbonat (bei Gärresten pH 8). Die daraus abgeleitete Gewinnung an Nährstoffen wird in Kapitel 5 beschrieben.

Tab. 4-1: Analysenwerte für die HTC-Prozesswässer der drei Einsatzstoffe sowie für die durch Fällung behandelten Prozesswässer des Biertreibers und der Gärreste

Probe		Feinmulch	Biertreber	Biertreber, gefällt	Gärreste pH 4	Gärreste pH 4, gefällt	Gärreste pH 8	Gärreste pH 8, gefällt
pH-Wert	-	4,71	4,57	6,53	4,46	6,90	8,00	7,08
Leitfähigkeit	mS/cm	8,36	8,92	10,88	49,1	56,3	35,6	31,8
C _{CSB}	mg/l	31.838	56.820	52.450	18.950	16.250	23.075	21.588
C _{BSB5}	mg/l	11.500	26.450	25.600	8.450		10.100	
C _{BSB30}	mg/l	18.300	37.750	36.900	12.400		14.900	
CSB/BSB ₅	-	2,77	2,15	2,05	2,24		2,28	
CSB/BSB ₃₀	-	1,74	1,51	1,42	1,53		1,55	
C _{TIC}	mg/l	0	0	10	0	257	3.037	670
C _{TC}	mg/l	11.883	19.964	18.657	7.502	5.614	12.517	9.460
C _{TOC}	mg/l	11.883	19.964	18.647	7.502	5.357	9.480	8.790
CSB/TOC	-	2,68	2,85	2,81	2,53	3,03	2,43	2,46
C _{TNb}	mg/l	252	3.211	2.788	5.404	1.567	4.435	1.643
C _{NH4}	mg/l	30	1.121	842	5.932	1.571	4.854	966
C _{NH4-N}	mg/l	23	1	654	4.606	1.220	3.769	750
C _{NO2}	mg/l		39	21	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
C _{NO2-N}	mg/l		12	6	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
C _{NO3}	mg/l	50	0	4	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
C _{NO3-N}	mg/l	11	0	1	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
C _{PO4}	mg/l	70	2.087	128	3.438	201	300	1.332
C _{PO4-P}	mg/l	23	1	42	1.121	66	98	435
C _{Na}	mg/l	130	40	1.320	641	9.133	282	4.532
C _K	mg/l	518	43	151	5.597	4.756	5.183	3.526
C _{Ca}	mg/l	2.535	284	503	629	173	82	73
C _{Mg}	mg/l	135	568	644	680	226	342	< 50
C _{Cl}	mg/l	40	36	40	1.120	> 10.000	980	7.559
C _{SO4}	mg/l	193	181	159	25.261	3.993	n.n.	825
C _{SO4-S}	mg/l	64	60	53	8.432	1.333	n.n.	275

Zusätzlich zur Bestimmung von Summen- und Gruppenparametern für die organischen Stoffe wurden auch GC-MS Übersichtsanalysen vorgenommen, um Hinweise auf das Vorkommen organischer Spurenstoffe zu erhalten. Mit dieser Methode werden alle mit Pentan extrahierbaren, mittel- bis schwerflüchtigen Verbindungen der Originalprobe erfasst, die sich unzersetzt verdampfen lassen. Die Erfassungsgrenze ist substanzspezifisch und liegt bei den meisten Stoffen bei 10 - 100 µg/l. Die Abbildungen 4-1 bis 4-3 zeigen die Chromatogramme für die HTC-Prozesswässer der drei untersuchten Einsatzstoffe. An Stoffen/Stoffgruppen wurden im Einzelnen nachgewiesen:

- Phthalate (10 - 30 µg/l)
- Pyrazine (bis > 1000 µg/l), allerdings nicht bei Feinmulch-Prozesswasser
- Phenole (1000 - 2000 µg/l)
- Ketone (500 - 1000 µg/l)
- Terpene (50 - 150 µg/l)
- nicht näher zuordbare organische Verbindungen (100 - 400 µg/l)

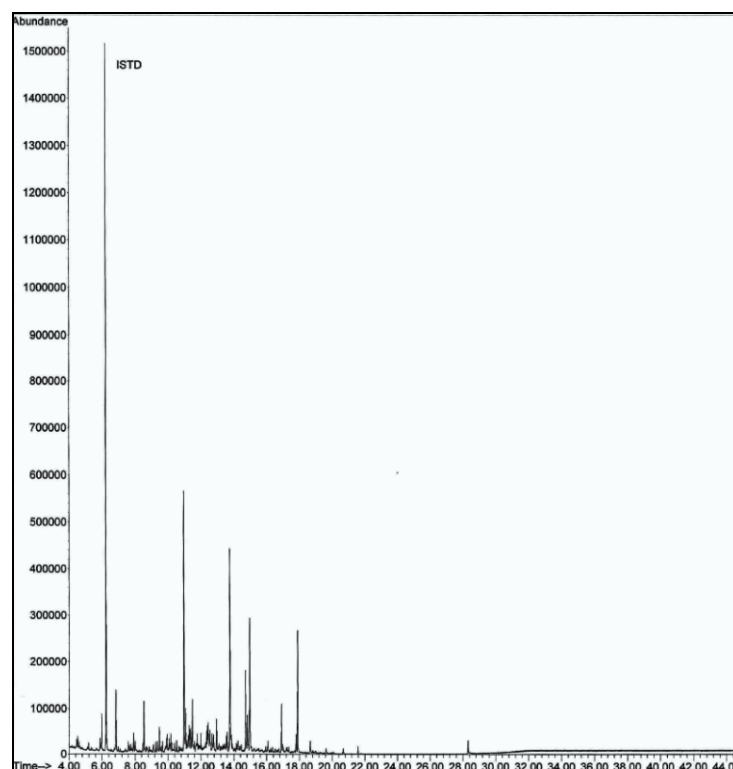


Abb. 4-1: GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Feinmulch (ISTD = Interner Standard)

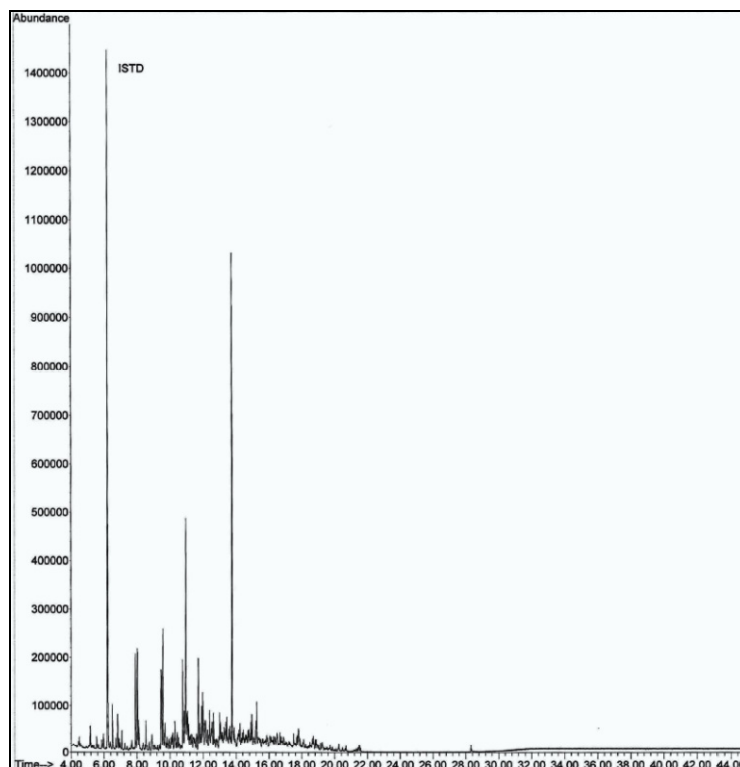


Abb. 4-2: GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Biertreber

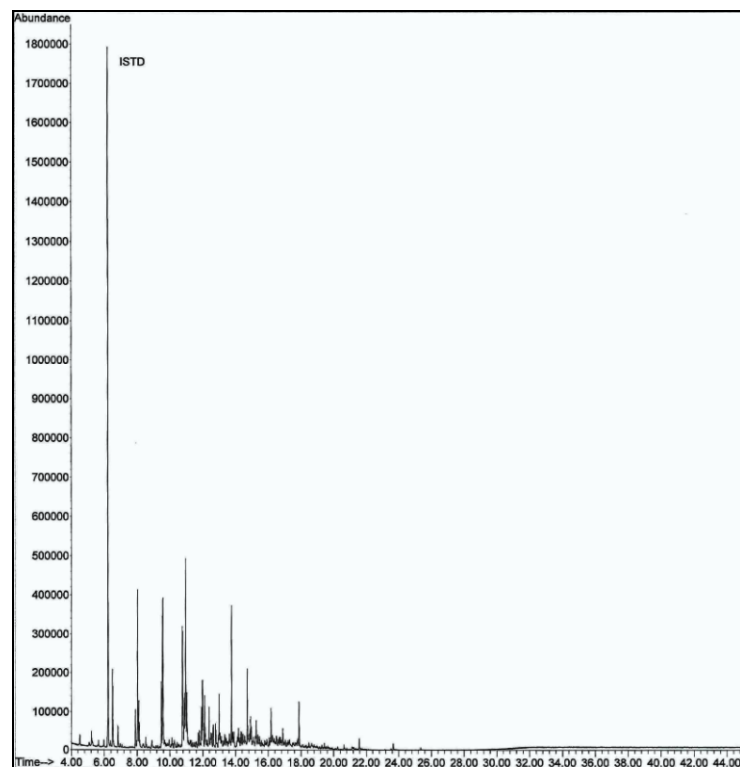


Abb. 4-3: GC-MS Chromatogramm für das HTC-Prozesswasser von Gärresten (pH 4)

4.3. Ökotoxikologische Parameter

Da bisher nur sehr wenig über die toxischen Auswirkungen von HTC-Prozesswasser auf Organismen bekannt ist, wurden DIN-genormte Tests mit Modellorganismen durchgeführt. Anhand dieser Tests können generelle Aussagen getroffen werden, ob und ab welcher Konzentration ein negativer Effekt durch die Prozesswässer hervorgerufen wird. Der Grenzwert, bei dem von einer signifikanten Hemmung gesprochen wird, ist durch eine prozentuale Hemmung von 20 % im Vergleich zu einem Kontrollansatz ohne Probe festgelegt. Bei hemmenden Einzelstoffen, deren Bestimmung als konzentrationsabhängige Verdünnungsreihe durchgeführt wird, wird der so genannte EC-Wert bestimmt, wobei EC für Effect Concentration steht. So gibt der EC₅₀-Wert an, bei welcher Konzentration der untersuchten Substanz eine 50-%ige Hemmung beziehungsweise Mortalität des Testorganismus gemessen wird.

Proben, deren Hemmstoffkonzentration nicht bekannt ist, weil es sich um ein Stoffgemisch handelt, oder bei denen nicht klar ist, welche Substanz als Hemmstoff wirkt, werden durch die Verdünnungsstufe G (Gifffaktor) charakterisiert. Die für die toxikologische Beurteilung maßgebende Verdünnungsstufe ist jene, bei der eine Hemmung von 20 % erreicht wird, und wird als G₂₀-Wert bezeichnet.

Es wurden Untersuchungen unter Verwendung von vier Testorganismen durchgeführt:

- *Pseudomonas putida* (Hemmung von Bakterien)
- *Desmodesmus subspicatus* (Hemmung von Algen)
- *Lemna minor* (Hemmung höherer Wasserpflanzen)
- *Daphnia magna* (Hemmung von Zooplankton)

In Abbildung 4-4 ist die Versuchsanordnung für den Bakterien-Hemmtest wiedergegeben, und Abbildung 4-5 zeigt die für Verdünnungsstufen zwischen 10 und 100 erhaltenen Testergebnisse für alle drei Prozesswässer. Demnach konnte hier keine Beeinträchtigung der Organismen festgestellt werden, vielmehr ist sogar eine leichte Förderung der Sauerstoffverbrauchsrate der Bakterien durch das HTC-Prozesswasser erkennbar. Grund für diesen Effekt sind vermutlich die im Prozesswasser enthaltenen Verbindungen wie Zucker und niedermolekulare organische Säuren, die für die Bakterien leicht abbaubares Substrat darstellen.

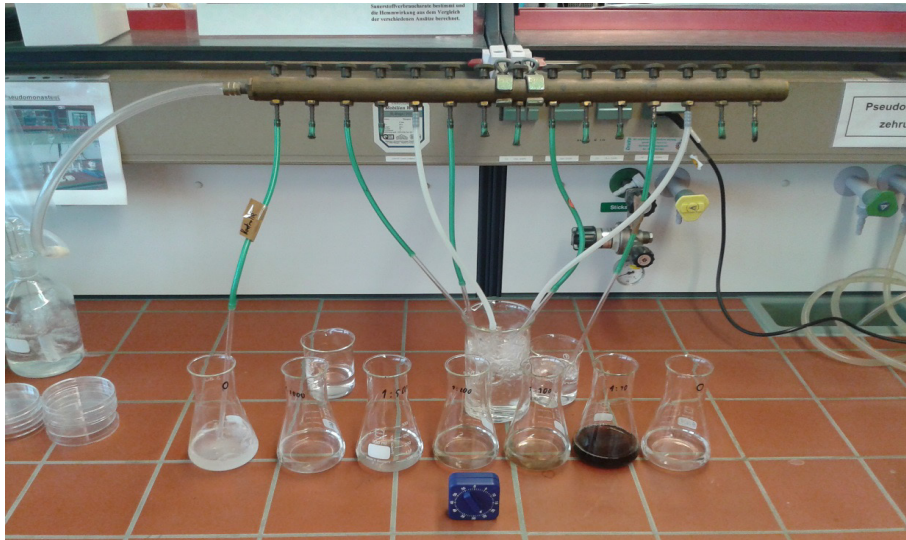


Abb. 4-4: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Sauerstoffverbrauchsrate im Bakterien-Hemmtest

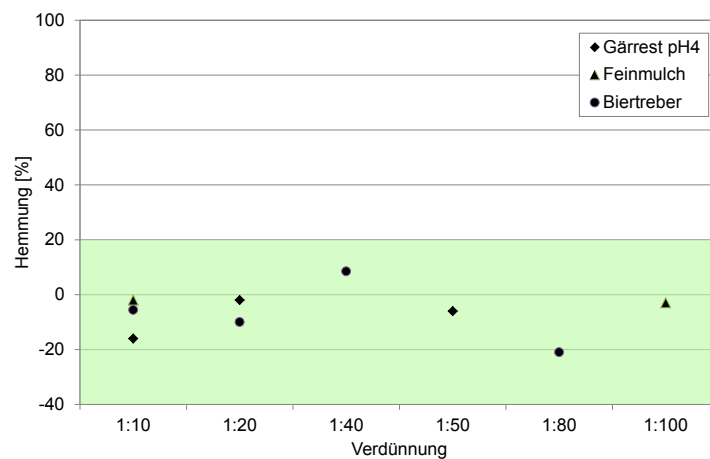


Abb. 4-5: Ergebnisse des Bakterien-Hemmtests für die HTC-Prozesswässer (negative Hemmung bedeutet Förderung des Sauerstoffverbrauchs)

In Abbildung 4-6 ist die Versuchsanordnung für den Grünalgen-Hemmtest dargestellt, und Abbildung 4-7 zeigt die ermittelten Hemmungen für Verdünnungsstufen zwischen 10 und 320. Während der G_{20} -Wert für Feinmulch-Prozesswasser bei ca. 75 liegt, ist für die beiden anderen Prozesswässer auch bei Verdünnungen von mehr als 1:200 noch immer eine Hemmung von mehr als 20 % erkennbar. Das Wachstum von Grünalgen wird durch die Inhaltsstoffe der Prozesswässer also signifikant beeinträchtigt.

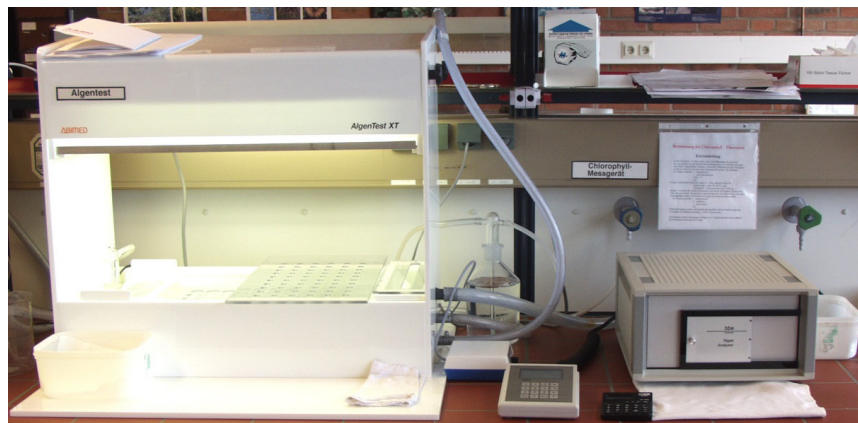


Abb. 4-6: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Algentoxizität

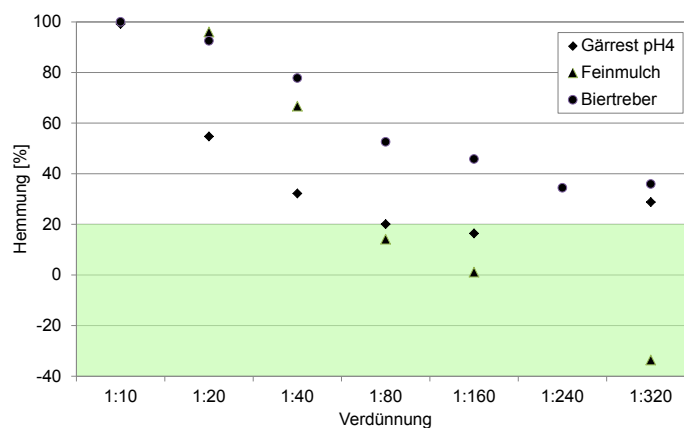


Abb. 4-7: Ergebnisse des Grünalgen-Hemmtests für die drei HTC-Prozesswässer

Abbildung 4-8 zeigt die Versuchsanordnung für den Lemna-Hemmtest. Die Auswerteparameter bei diesem Test sind die Frondzahl und die Frondfläche, die optisch erfasst werden. Abbildung 4-9 gibt die für Verdünnungsstufen zwischen 10 und 100 erhaltenen Ergebnisse wieder. Die Befunde für Frondzahl und Frondfläche haben sich bei der Auswertung im Übrigen nicht sehr stark unterschieden. Für das Feinmulch- und Gärreste-Prozesswasser wurde durch Interpolation ein G_{20} -Wert von 25 ermittelt, d.h. nur bei einer Verdünnung kleiner als 1:25 trat eine Hemmung von mehr als 20% auf. Für Biertreber-Prozesswasser lag dieser Wert mit $G_{20} \geq 100$ dagegen signifikant höher.

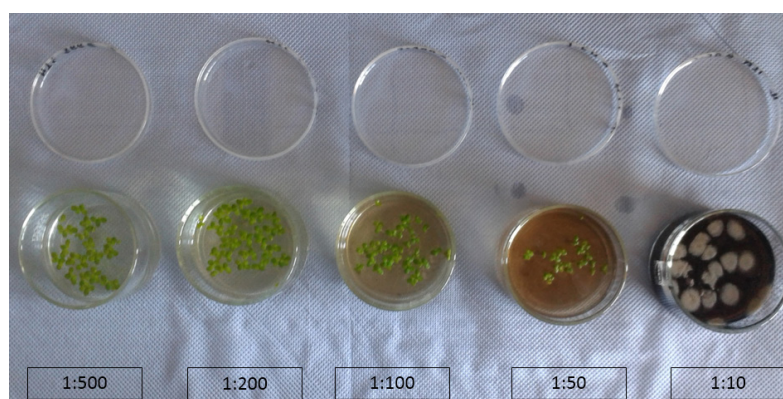


Abb. 4-8: Versuchsanordnung zur Untersuchung von Hemmwirkungen auf den Testorganismus Lemna minor

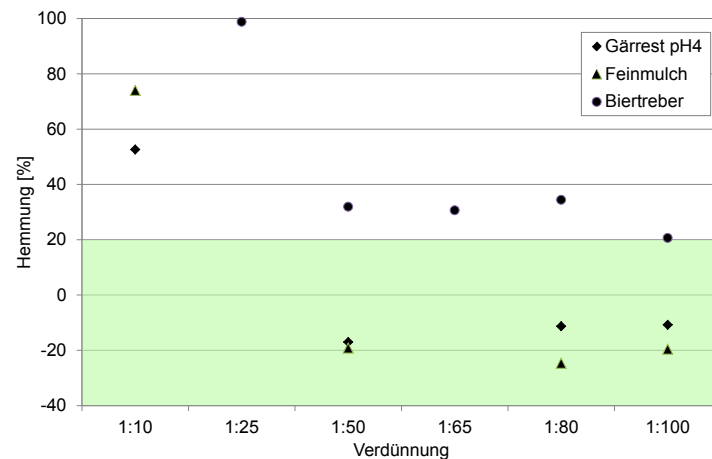


Abb. 4-9: Ergebnisse des Lemna-Hemmtests für die drei HTC-Prozesswässer

In Abbildung 4-10 ist der Testorganismus *Daphnia magna* wiedergegeben, und Abbildung 4-11 zeigt die für Verdünnungsstufen zwischen 30 und 200 erhaltenen Testergebnisse für Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser. Wie zu erkennen ist, werden die Daphnien signifikant durch beide Prozesswässer gehemmt; da der durch Interpolation bestimmte G_{20} -Wert bei ca. 110 bzw. 180, also oberhalb von 100, liegt.

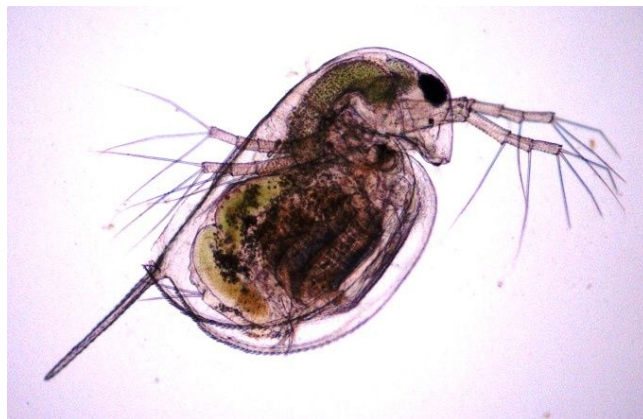


Abb. 4-10: Testorganismus *Daphnia magna*

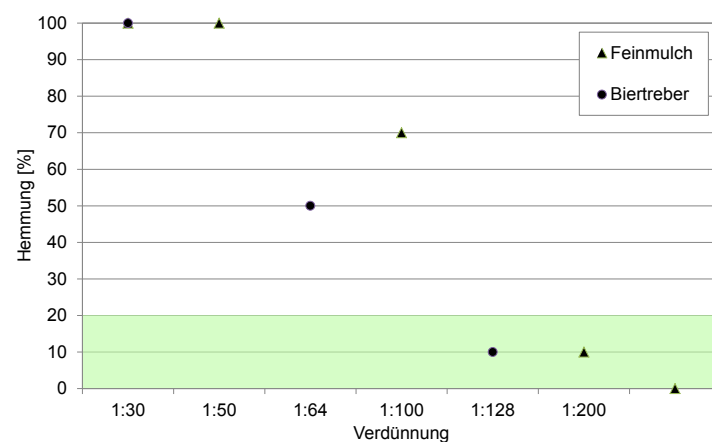


Abb. 4-11: Ergebnisse des Daphnien-Hemmtests für zwei HTC-Prozesswässer

Eine qualitative Zusammenfassung der Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen ist in Tabelle 4-2 gegeben. Als Kriterium für die Unterscheidung zwischen geringer und starker Hemmwirkung wurden hierbei der G_{20} -Wert verwendet: Werte < 100 wurden als gering, Werte > 100 als stark eingestuft. Die in den Prozesswässern enthaltenen Substanzen wirken sich offensichtlich stärker hemmend auf höhere Organismen (Lemna, Daphnien) aus als auf Bakterien. Allerdings weisen zwei der drei Prozesswässer auch eine starke Algentoxizität auf.

Tab. 4-2: Übersicht über die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen mit den drei HTC-Prozesswässern

	Feinmulch	Biertreber	Gärrest pH4
Pseudomonas - Sauerstoffverbrauchshemmtest			
Grünalgen - Chlorophyll-Fluoreszenztest			
Lemna - Wachstumshemmtest			
Daphnien - Kurzzeittest			
	keine Hemmung	geringe Hemmung	starke Hemmung

Aus der Literatur sind uns vergleichbare Untersuchungen mit HTC-Prozesswässern nicht bekannt. Allerdings fanden Zhou et al. (2015) bei Abwässern, die bei der hydrothermalen Umwandlung von organischen Feststoffen in flüssige, öl-artige Produkte anfallen, Hinweise auf eine deutliche Algentoxizität. Dies stimmt mit dem in Tabelle 4-2 wiedergegebenen Befund überein.

Es war nicht möglich, die ökotoxikologischen Wirkungen mit bestimmten Stoffen bzw. Stoffgruppen in Verbindung zu bringen. Die Ergebnisse unterstreichen aber, dass HTC-Prozesswässer auf jeden Fall einer Vorbehandlung bedürfen, um diese Wirkungen zu verringern und bestenfalls zu beseitigen.

5. Nährstoffgewinnung

5.1. Randbedingungen

Zwei der drei untersuchten Einsatzstoffe, nämlich Biertreber und Gärreste, weisen hohe Gehalte an den Nährstoffen Phosphor und Stickstoff auf, wie die in Tabelle 5-1 wiedergegebenen Ergebnisse von Feststoffanalysen zeigen.

Tab. 5-1: Gehalte an organischen Stoffen, Nährstoffen und Magnesium in den Einsatzstoffen Biertreber (Südtreber, 2017) und Gärreste (LUFA NRW, 2017)

Einsatzstoff	Organische Stoffe [% TS]	Stickstoff [% TS]	Phosphat-P [% TS]	Kalium [% TS]	Magnesium [% TS]
Biertreber		4,3	0,67		0,22
Gärreste	70	7,98	1,74	6,90	0,95

Den in Tabelle 4-1 (siehe Kapitel 4.2) aufgeführten Analysenwerten für die Prozesswässer zufolge gehen die Nährstoffe überwiegend in anorganischer Form in die wässrige Phase über. Eine Ausnahme stellt Stickstoff beim Einsatzstoff Biertreber dar, von dem auch ein nennenswerter Anteil in Form von Eiweißverbindungen organisch gebunden ist. Bei den Gärresten führt die Carbonisierung bei pH 4 zu einer deutlich verbesserten Freisetzung von Phosphor gegenüber der Umwandlung bei pH 8.

Da neben Ammonium und Phosphat in beiden Prozesswässern Magnesium mit einer Konzentration von mehr als 20 mmol/l vorliegt, würde es bei der für die biologische Behandlung der Prozesswässer erforderliche Anhebung des pH-Wertes zur Ausfällung von Magnesiumammoniumphosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 = \text{MAP}$) kommen. Wie die in Abbildung 5-1 dargestellten Ergebnisse einer früheren Untersuchung mit Biertreber-Prozesswasser zeigen, war hier bereits ein pH-Wert von 7 für eine rund 50-%ige Fällung des Phosphats ausreichend. Deshalb wurden die Nährstoffe durch absatzweise Fällung bereits **vor** der anaeroben Behandlung des Biertreber- und Gärreste-Prozesswassers abgetrennt.

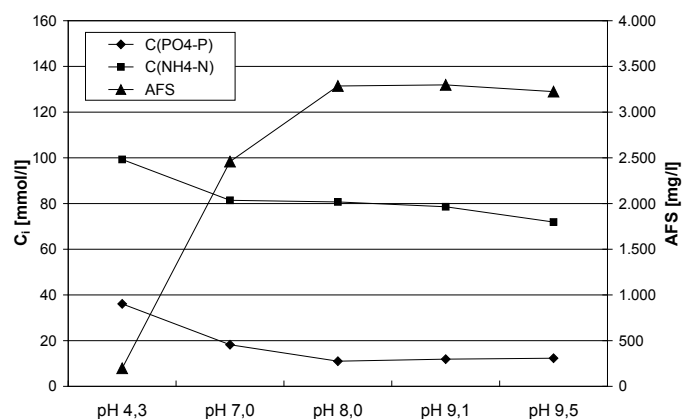


Abb. 5-1: Verlauf der Phosphat- und Ammoniumkonzentration sowie der gebildeten Feststoffe (gemessen als AFS) in Biertreber-Prozesswasser nach pH-Anhebung (Fettig et al., 2013)

5.2. Biertreber-Prozesswasser

Die MAP-Fällung erfolgte beim Biertreber-Prozesswasser derart, dass angestrebt wurde, das Phosphat weitgehend abzutrennen. Hierzu wurde Magnesiumoxid als Feststoff zugegeben und der pH-Wert auf $\text{pH} = 7$ angehoben. Unter Berücksichtigung der im Prozesswasser enthaltenen Stoffmengen ergab sich ein molares Verhältnis der Reaktionspartner von $\text{Mg} : \text{NH}_4\text{-N} : \text{PO}_4\text{-P} = 1,4 : 2,8 : 1,0$. Wie die in Tabelle 5-2 angegebenen Konzentrationen zeigen, konnten damit fast 94 % des Phosphors als Fällungsprodukt gewonnen werden. Die gleichzeitige Abnahme der Ammoniumkonzentration entspricht allerdings nicht einer 1 : 1-Stöchiometrie, vermutlich weil gleichzeitig mit dem MAP noch Calciumphosphate gebildet worden sind. Abbildung 5-2 zeigt das abgetrennte und getrocknete Fällungsprodukt, das durch die Einbindung organischer Stoffe bräunlich erscheint.

Tab. 5-2: Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Biertreber-Prozesswasser vor und nach der MAP-Fällung

Probe	NH ₄ -N			PO ₄ -P		
	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]
PW roh	870	62,1		681	22,0	
PW gefällt	654	46,7	15,4	42	1,4	20,6

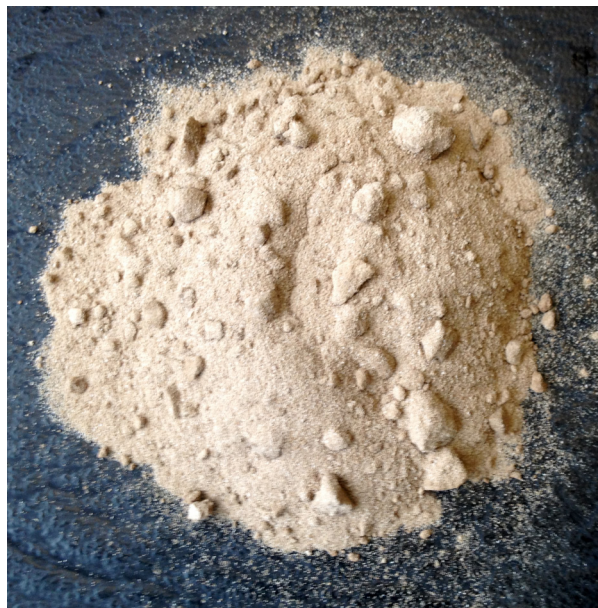


Abb. 5-2: MAP-Fällungsprodukt aus Biertreber-Prozesswasser

Somit konnte gezeigt werden, dass die MAP-Fällung ein geeignetes Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Biertreber-Prozesswasser darstellt. Als besonders positiv ist anzumerken, dass ein hoher Wirkungsgrad schon bei neutralen pH-Werten erreicht werden kann. Um den optimalen pH-Bereich für die MAP-Bildung von $\text{pH} = 9 - 9,5$ einzustellen, würde eine deutlich größere Menge an Natronlauge benötigt; dies scheint aber nicht erforderlich zu sein.

5.3. Gärreste-Prozesswasser (pH 8)

Beim Gärreste-Prozesswasser orientierte sich die MAP-Fällung an dem Ziel, die Konzentration an Ammonium auf < 1000 mg/l zu verringern. Hierzu wurde außer Magnesiumoxid auch Phosphorsäure zugegeben und der pH-Wert auf pH = 7 eingestellt. Unter Berücksichtigung der im Prozesswasser enthaltenen Stoffmengen ergab sich ein molares Verhältnis der Reaktionspartner von Mg : NH₄-N : PO₄-P = 1,4 : 1,2 : 1,0. Die in Tabelle 5-3 angegebenen Konzentrationen zeigen, dass 83 % des Ammoniums als Fällungsprodukt abgetrennt werden konnte. Allerdings war die Ausfällung nicht ganz vollständig, wie die erhöhte Restkonzentration an Phosphat beweist. Hier hätte möglicherweise eine weitere Anhebung des pH-Wertes die Ausbeute noch verbessern können. Abbildung 5-3 zeigt das abgetrennte und getrocknete, helle Fällungsprodukt.

Tab. 5-3: Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Gärreste-Prozesswasser (pH 8) vor und nach der MAP-Fällung

Probe	NH ₄ -N			PO ₄ -P		
	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]
PW roh	3.769	269,3		98	3,2	
Dosierung				6.800	219,4	
PW gefällt	750	53,6	215,7	435	14,0	208,6



Abb. 5-3: MAP-Fällungsprodukt aus Gärreste-Prozesswasser (pH 8)

Die MAP-Fällung ist also auch ein prinzipiell geeignetes Verfahren zur Abtrennung von Ammonium aus Gärreste-Prozesswasser, allerdings erfordert dies die Zugabe einer großen Menge an Phosphorsäure. Ein kostengünstigeres Verfahren wäre die Desorption von Ammoniak mit Luft nach Anhebung des pH-Wertes auf ca. 10,5. Diese Variante konnte aus labortechnischen Gründen im Rahmen des Projektes jedoch nicht untersucht werden.

5.4. Gärreste-Prozesswasser (pH 4)

Wie bereits diskutiert, werden bei der Carbonisierung von Gärresten bei pH = 4 erheblich mehr Nährstoffe freigesetzt. Dennoch liegt weiterhin ein stöchiometrischer Überschuss an Ammonium im Vergleich zu Phosphor vor. Deshalb wurde für die MAP-Fällung auch hier außer Magnesiumoxid noch Phosphorsäure zugegeben und der pH-Wert auf pH = 7 eingestellt. Unter Berücksichtigung der im Prozesswasser enthaltenen Stoffmengen betrug das molare Verhältnis der Reaktionspartner wieder $Mg : NH_4-N : PO_4-P = 1,4 : 1,2 : 1,0$. Wie die in Tabelle 5-4 angegebenen Konzentrationen zeigen, konnten mehr als 99 % der gesamten Phosphatmenge und 74 % des Ammoniums als Fällungsprodukt gewonnen werden. Abbildung 5-4 zeigt den getrockneten, fast weißen Feststoff.

Tab. 5-4: Konzentrationen der Nährstoffe Ammonium-Stickstoff und Phosphat-Phosphor in Gärreste-Prozesswasser (pH 4) vor und nach der MAP-Fällung

Probe	NH ₄ -N			PO ₄ -P		
	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]	c [mg/l]	c [mmol/l]	Δc [mmol/l]
PW roh	4.606	329,0		1.121	36,2	
Dosierung				7.380	238,0	
PW gefällt	1.220	87,1	241,9	66	2,1	272,1

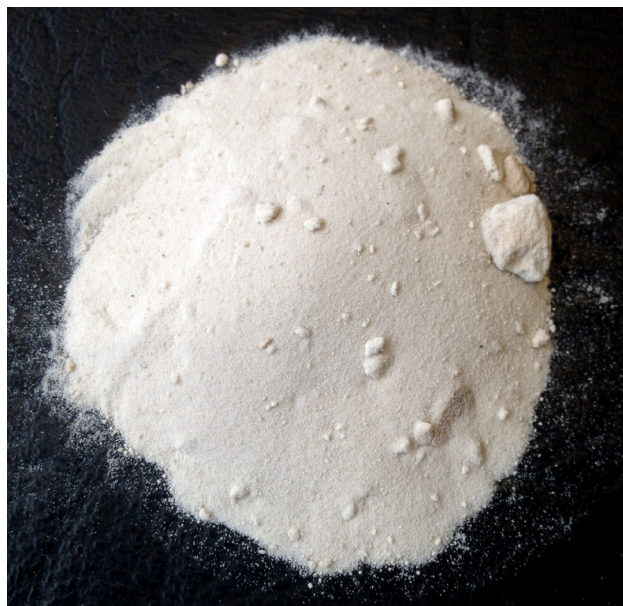


Abb. 5-4: MAP-Fällungsprodukt aus Gärreste-Prozesswasser (pH 4)

Die MAP-Fällung führte beim Gärreste-Prozesswasser (pH 4) zu geringeren Phosphatgehalten als bei pH = 8, allerdings musste auch hier Phosphorsäure zugegeben werden. Aus versuchstechnischen Gründen erfolgte die pH-Absenkung vor der Carbonisierung mit Schwefelsäure. Um anschließend die anaerobe Behandlung des Prozesswassers zu ermöglichen, war es erforderlich, nach der MAP-Fällung noch eine Fällung mit Bariumchlorid anzuschließen. Damit wurde der Sulfatgehalt von 25,3 g/l auf 4 g/l gesenkt.

6. Versuche zum anaeroben Abbau

6.1. Ziele der anaeroben Abbauprobungen

Um ein umfassendes und vor allem wirtschaftliches Reinigungskonzept zur Behandlung von Prozesswässern aus der hydrothermalen Carbonisierung entwickeln zu können, spielt eine funktionierende anaerobe Vorbehandlung eine entscheidende Rolle. Erste Erfahrungen mit der Monovergärung von HTC-Prozesswässern zeigen, dass diese zwar prinzipiell möglich ist, es aber bereits bei vergleichsweise niedrigen Raumbelastungen von 3,5-4 kg/(m³·d) zu einer Hemmung der anaeroben Biozönose kommt (Fettig et al., 2013). Als Ursache werden hier vor allem hohe Konzentrationen an organischen Säuren sowie nicht identifizierbare Prozesswasserinhaltsstoffe vermutet. Um dennoch einen stabilen anaeroben Abbauprozess bei entsprechend hohen und damit wirtschaftlichen Raum-Zeit-Ausbeuten etablieren und aufrecht erhalten zu können, wurde ein modifiziertes Behandlungskonzept für die drei verschiedenen HTC-Prozesswässer unter Verwendung eines Co-Substrates untersucht. Die Wahl für ein geeignetes Co-Substrat (CS) fiel auf Bier (Pils-Bier) einer lokalen Brauerei. Das Co-Substrat sollte die Biologie mit einer leicht abbaubaren C-Quelle und mit genügend Nährstoffen sowie Spurenstoffen versorgen und somit einen stabilen Grundumsatz der Bakterien bewirken.

Das Hauptaugenmerk der anaeroben Langzeituntersuchungen lag neben der maximal möglichen Raum-Zeit-Ausbeute auch auf dem optimalen Mischungsverhältnis zwischen HTC-Prozesswasser und Co-Substrat. Auch sollte festgestellt werden, ob durch den Einsatz des CS eine Hemmung ausbleibt oder weitestgehend verhindert werden kann. Für die Durchführung der Versuche wurden ein anaerober Festbettreaktor (AF) und ein anaerober Moving Bed Bio Reactor (AnMBBR) verwendet. Beide wurden auf Basis der Parameter CSB-Elimination, Biogasproduktion, Biogasqualität, spezifischer Biogas- und Methanertrag sowie anhand der Prozessstabilität, repräsentiert durch das FOS/TAC-Verhältnis, miteinander verglichen und bewertet.

Parallel zu den kontinuierlichen Versuchen wurden Batchtests durchgeführt. Diese sollten die Frage der idealen Schlammbelastung, Mischungsverhältnisse von Co-Substrat zu HTC-Prozesswasser und etwaige Hemmungen näher beleuchten. Zusätzlich sollte der Einsatz von Pulveraktivkohle (PAK) getestet werden. Es wurde vermutet, dass sie nicht nur eine Reduzierung der hemmend wirkenden Substanzen bewirkt, sondern auch einen positiven Effekt auf die Methangasproduktion, die Biogasqualität sowie die SMA hat.

6.2. Material und Methoden

6.2.1. Verwendete anaerobe Biomasse

Sowohl für die Batchtests als auch für sämtliche kontinuierlichen anaeroben Abbauprobungen wurde die gleiche granulierten anaerobe Biomasse aus dem EGSB-Reaktor eines Fruchtsaftherstellers verwendet. Diese wies einen TR-Gehalt von 51,7 g/l und einen oTR-Gehalt von 44 g/l, entsprechend 85 %, auf.

Die verwendete Biomasse hatte neben einem granulierten Anteil auch einen hohen, aber nicht quantifizierbaren Anteil an flockenförmiger Biomasse. Die Pellets waren teilweise zerstört. Die mittlere Größe der erhaltenen Pellets lag bei ca. 3,0 mm.

6.2.2. Batch-Tests zur Bestimmung der Schlammaktivität und des anaeroben Abbaus

Versuchsaufbau

Die Durchführung der Batch-Tests erfolgte nach den Vorgaben der ATV-DVWK IG-5.1 (2004) und VDI 4630. Der Versuchsaufbau wurde zur Beantwortung der folgenden Fragestellungen herangezogen:

- Bestimmung der Schlammaktivität (Schlammaktivitätstests) der verwendeten Biomasse,
- Ermittlung der idealen Schlammbelastung für die kontinuierlichen anaeroben Abbauversuche,
- Ermittlung des anaeroben Abbaus der HTC-Prozesswässer,
- Untersuchung des Einsatzes von Pulveraktivkohle (PAK) zur Reduzierung der hemmenden Eigenschaften der HTC-Prozesswässer.

Bei dem Versuchsaufbau handelte es sich im Wesentlichen um ein System mit einem papierlosen Schreiber mit daran angeschlossenen separaten Druckaufnahmesystemen. Ein Druckaufnahmesystem bestand aus einer Weithalsflasche und einem Industriedrucksensor, der mit dem papierlosen Schreiber über Steuerleitungen verbunden ist. Abbildung 6-1 zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau. Die Weithalsflaschen waren mit Septen zur Gasanalyse ausgestattet.

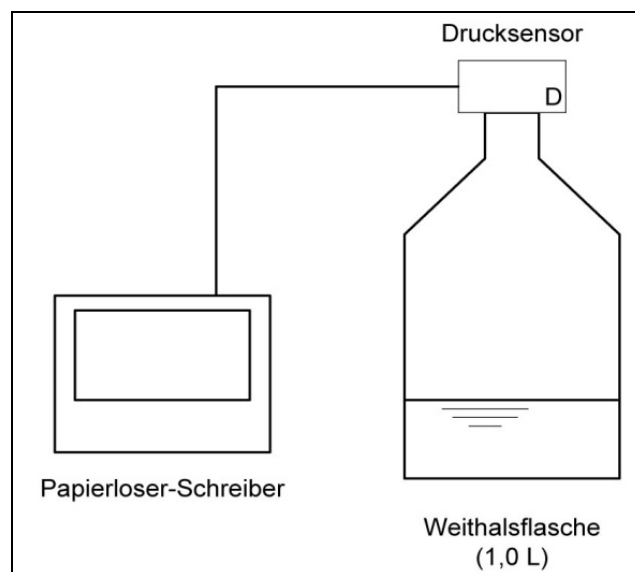


Abb. 6-1: Prinzipieller Versuchsaufbau der anaeroben Batch-Tests

Versuchsdurchführung

Voranalytik

Aus der Biomasse wurden der TR, oTR sowie pH-Wert und aus dem Substrat der C_{CSB} und S_{CSB} sowie der pH-Wert bestimmt. Um eine Auszehrung des Schlammes und dessen ausreichende Temperierung zu erreichen, musste dieser vor der Analyse für 2 bis 7 Tage im Klimaschrank temperiert werden.

Durchführung

Die Batch-Tests wurden grundsätzlich als Doppelansätze durchgeführt. Die Wahl der Schlammbelastung erfolgte abhängig vom eingesetzten Substrat.

Die verwendete Biomasse wurde nach jedem durchgeführten Batchtest aufgefangen und für den nächsten Ansatz wiederverwendet. Eine Grundversorgung der Biomasse mit Spurenelementen wurde durch Zugabe einer Spurenelementstammlösung sichergestellt. Die Zugabe erfolgte einmalig zu Beginn der Versuche. Verwendet wird das Produkt Nutromex Plus (Produktcode 232) der Firma Omex Agriculture Ltd. Lincolnshire, UK.

Vor und nach dem Befüllen der Batch-Reaktoren mit Schlamm wurden diese mit Stickstoff gespült, um eine Kontamination mit Sauerstoff zu verhindern. Nach Befüllen der Batch-Reaktoren mit Substrat wurden Temperatur und pH-Wert gemessen und der pH-Wert ggf. auf 7,8 bis 8,0 eingestellt. Anschließend wurde der Gasraum erneut mit Stickstoff gespült und die Drucksensoren installiert. Die Betriebstemperatur betrug bei allen Versuchen konstant 38 °C im Thermostatschrank (Firma Lovibond). Die Durchmischung erfolgte manuell durch tägliches leichtes Aufschütteln.

Das entstandene Gas wurde im Anschluss an die Versuche mittels Gaschromatographie auf seine Zusammensetzung untersucht.

Auswertung

Der Anfall von Biogas in den Konstant-Volumen-Reaktoren wurde kontinuierlich über den Druckanstieg gemessen und aufgezeichnet. Die Berechnung des CH_4 -Gasanfalls erfolgte computergestützt über den ermittelten Druck und das bekannte Reaktorvolumen. Dabei wurde aus dem gemessenen Druck und dem bekannten Volumen des Reaktionsgefäßes unter Verwendung der Gasgesetze das Gasvolumen bei Normbedingungen STP (Standard Temperature and Pressure; 0 °C, 1.013 mbar) errechnet. Die CH_4 -Gasmenge ergab sich aus der Summe des Volumenanteils Methan in der Gasphase und des Volumenanteils Methan in der Flüssigphase. Aus der ermittelten Methangasmenge und der Biogaszusammensetzung (GC-Analyse) wurde über die stöchiometrische Beziehung, nach der beim Abbau von 1 g CSB 350 ml Methan entstehen (ATV-DVWK-IG 5.1, 2002), der abgebaute CSB und, da der Biomassegehalt bekannt ist, die Aktivität in $kg\ CSB/(kg\ oTS \cdot d)$ ermittelt. Bei den Berechnungen wurde der S_{CSB} des Schlammwassers sowie die Biogasproduktion aus den Blindansätzen der Biomasse berücksichtigt.

Berechnungsansätze

Die Berechnung des Volumenanteils des Methans in der Gasphase erfolgte mit folgender Formel (Urban, 2009):

$$V_{\text{CH}_4} = V_{\text{Gasraum}} \times \frac{p_{\text{Ende}}}{p_{\text{Atmosphäre}}} \times \frac{\text{Vol.} - \% \text{CH}_4}{100} \quad \text{Formel 6-1}$$

mit: V_{CH_4} = gebildetes CH_4 in ml
 V_{Gasraum} = Gasraum der Probeflasche in ml
 p_{Ende} = Druck zum Versuchsende in bar
 $p_{\text{Atmosphäre}}$ = Umgebungsdruck in bar
 Vol.-% CH_4 = Anteil des CH_4 am Gesamtgasvolumen in %

Das Volumen an Methan in der flüssigen Phase wurde über den ermittelten Druck im Versuchsgefäß nach dem Gesetz von Henry und Dalton bestimmt. Dieses Gesetz besagt, dass die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit direkt proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit ist. Die Proportionalität wird durch die Henry-Konstante ausgedrückt. Im ersten Schritt wurde der Partialdruck des Methans nach folgender Formel ermittelt.

$$p_i = p_{\text{Ende}} \times \left[\frac{\text{Vol.} - \% \text{CH}_4}{100} \right] \quad \text{Formel 6-2}$$

mit: p_i = Partialdruck des Gases (i) in bar
 p_{Ende} = Druck zum Versuchsende in bar
 Vol.-% CH_4 = Anteil des CH_4 am Gesamtgasvolumen in %

Anschließend wurde nach dem Gesetz von Henry und Dalton die Konzentration Methan in der flüssigen Phase ermittelt:

$$C_i = K_H \times p_i \quad \text{Formel 6-3}$$

mit: C_i = Konzentration des Gases (i) im Wasser in mol/l
 p_i = Partialdruck des Gases (i) in bar
 K_H = Henry-Konstante = 0,00116 mol/(l · bar) bei 35 °C

Der Volumenanteil des Methans in der flüssigen Phase wurde über die ermittelte Konzentration, das Molvolumen des Gases und das Volumen des Inokulum nach folgender Formel berechnet:

$$V_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}} = C_i \times V_{m, \text{CH}_4} \times V_{\text{Ansatz, H}_2\text{O}} \quad \text{Formel 6-4}$$

mit: $V_{\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}}$ = Volumen des Gases (i) in der flüssigen Phase in ml_{Gas}
 C_i = Konzentration des Gases (i) in H_2O in mol/l_{H₂O} nach Henry und Dalton
 V_{m, CH_4} = Molvolumen des Gases (i) = 22,414 l_{Gas}/mol
 $V_{\text{Ansatz, H}_2\text{O}}$ = Volumen des Inokulum in ml_{H₂O}

Die Umrechnung der ermittelten Werte in das Gasvolumen bei Normbedingungen erfolgte nach dem Gesetz von Gay-Lussac mit folgender Formel (Urban, 2009):

$$V_{N, \text{CH}_4} = V_{\text{Versuch, CH}_4} \times \frac{T_N}{T_{\text{Versuch}}} \quad \text{Formel 6-5}$$

mit: V_{N, CH_4} = Gasvolumen unter Normbedingungen ml
 $V_{\text{Versuch, CH}_4}$ = Gasvolumen unter Versuchsbedingungen in ml
 T_N = Temperatur für Normvolumen = 273,15 K
 T_{Versuch} = Temperatur unter Versuchsbedingungen in K

Versuchsplan – Batchtests

Aus der Vielzahl durchgeführter Batchtests wurden die signifikantesten 16 Versuchsreihen ausgewertet. Die Tabelle 6-1 zeigt den Versuchsplan dieser Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern; Tabelle 6-2 gibt eine Übersicht über die Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern unter Zugabe von Pulveraktivkohle. Für alle Batchtests wurde die gleiche Biomasse genutzt, welche auch in den kontinuierlichen Abbauprobungen Anwendung fand.

Tab. 6-1: Versuchsplan der Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern

Nr.	Dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/ kg oTR]	Verwendetes HTC- Prozessw.	Verwendete Mischung ($C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS}$)	
				HTC- Prozessw.	Co- Substrat
1	167	0,1-1,0	-	-	100 %
2	162	0,1-1,0	Feinmulch	25 %	75 %
3	160	0,1-1,0	Feinmulch	50 %	50 %
4	186	0,1-1,0	Feinmulch	75 %	25 %
5	211	0,1-1,0	Feinmulch	100 %	-
6	167	0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8	Biertreber	25 %	75 %
				50 %	50 %
7	98	0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8	Biertreber	75 %	25 %
				100 %	-
8	117	0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8	Gärrest (pH 4) (unbehandelt)	100 %	-
			Gärrest (pH 8) (unbehandelt)	100 %	-
9	457	0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6	Gärrest (pH 4) (MAP- und S- Fällung)	100 %	-
			Gärrest (pH 8) (MAP-Fällung)	100 %	-
10	1.985	0,3	Feinmulch	100 %	-
			Biertreber	100 %	-
			Gärreste (pH 4) (MAP- und S- Fällung)	100 %	-
			Gärreste (pH 8) (MAP-Fällung)	100 %	-

Tab. 6-2: Versuchsplan der Batchtestreihen mit HTC-Prozesswässern unter Zugabe von Pulveraktivkohle

Nr	Dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/ kg oTR]	Verwendetes HTC- Prozessw.	Verwendete Mischung ($C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS}$)		Zugegebene PAK-Menge [g/l]
				HTC- Prozessw.	Co- Substrat	
11	497	0,4 bis 0,7	Feinmulch	25 %	75 %	1
		0,5 und 0,6		50 %	50 %	
		0,5 und 0,6		75 %	25 %	
		0,5 und 0,6		100 %	-	
12	161	0,5	Feinmulch	25 %	75 %	0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0
13	167	0,5	Feinmulch	25 %	75 %	5,0 (10 PAK-Sorten, siehe Text)
14	192	0,5	Feinmulch	25 %	75 %	1,0; 5,0 und 10,0
				50 %	50 %	
				75 %	25 %	
				100 %	-	
15	166	0,5	Biertreber	100 %	-	1,0; 5,0 und 10,0
16	120	0,5	Gärrest (pH 4) (unbehandelt)	100 %	-	1,0; 5,0 und 10,0
			Gärrest (pH 8) (unbehandelt)	100 %	-	

Verwendete Pulveraktivkohlen

Für die Batchtests mit Pulveraktivkohle wurden die in Tabelle 6-3 aufgelisteten Pulveraktivkohlen bzw. die dort angegebenen gemahlene Kornkohlen verwendet.

Tab. 6-3: Verwendete Aktivkohlesorten und deren Hersteller

Hersteller	Produktbezeichnung	Typ
Chemviron Carbon GmbH, Beverungen	CycleCarb 401	GAK gemahlen
Donau Carbon GmbH, Frankfurt	Carbopal AP	PAK
Jacobi Carbons GmbH, Frankfurt	AquaSorb® 6300	GAK gemahlen
Norit Deutschland GmbH, Riesbürg	SAE-Super	PAK
Jacobi Carbons GmbH, Frankfurt	ReSorb HC 8x40	GAK gemahlen
Chemviron Carbon GmbH, Beverungen	CycleCarb 201	GAK gemahlen
Norit Deutschland GmbH, Riesbürg	NRS CARBON EA 0.5-1.5	GAK gemahlen
CarboTech AC GmbH, Essen	PAK C 1150 S	PAK
Jacobi Carbons GmbH, Frankfurt	AquaSorb® 5000P	PAK
Chemviron Carbon GmbH, Beverungen	CycleCarb 301	GAK gemahlen

6.2.3. Kontinuierliche anaerobe Abbauversuche

Versuchsaufbau der anaeroben Reaktoren

Zur Durchführung der kontinuierlich betriebenen anaeroben Abbauversuche wurden ein anaerober Festbettreaktor und ein anaerober Moving Bed Bio Reactor (AnMBBR) eingesetzt. Beide bestehen aus transparentem PVC-U mit einem Netto-Arbeitsvolumen von jeweils 3,74 l und wurden im Upflow betrieben. Der prinzipielle Systemaufbau des Festbettreaktors ist aus Abbildung 6-2 der des AnMBBR aus Abbildung 6-3 zu entnehmen.

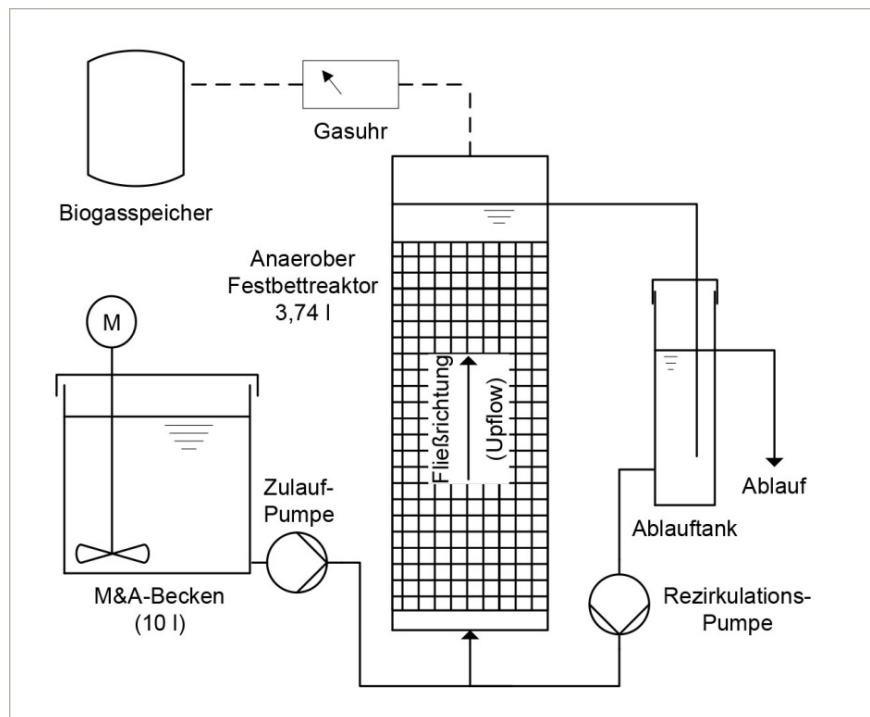


Abb. 6-2: Verfahrensschema des anaeroben Festbettreaktors

Festbettmaterial

Als Festbettmaterial wurden Füllkörper der Fa. Envimac, Oberhausen (Produktname: Pallringe, Ausmaße 15 x 15 mm) eingesetzt. Die Füllkörper weisen nach Herstellerangaben eine spezifische Oberfläche von $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ auf. Das freie Volumen entspricht ca. 88 Vol.-%.

In den Festbettreaktor wurden 649 dieser Festbettkörper in einem Edelstahlgestell fest eingebaut. Das Edelstahlgestell hatte eine Gesamthöhe von 50 cm und einen Durchmesser von 8 cm. Um die Füllkörper in Position zu halten, wurden am oberen und unteren Ende des Gestells sowie alle 10 cm, verteilt über die Gesamthöhe, Siebe eingebaut. Die Schüttung des Festbettmaterials entsprach einem Volumen von 2,74 l, die spezifische innere Oberfläche $0,96 \text{ m}^2$ (rechnerisch).

In den AnMBBR waren 510 Festbettkörper in einer losen Schüttung eingebaut (ca. 2,1 l). Die Menge an Füllmaterial ist durch praktische Vorversuche ermittelt worden, um ein frei bewegliches Filterbett zu etablieren und Verstopfungen zu verhindern.

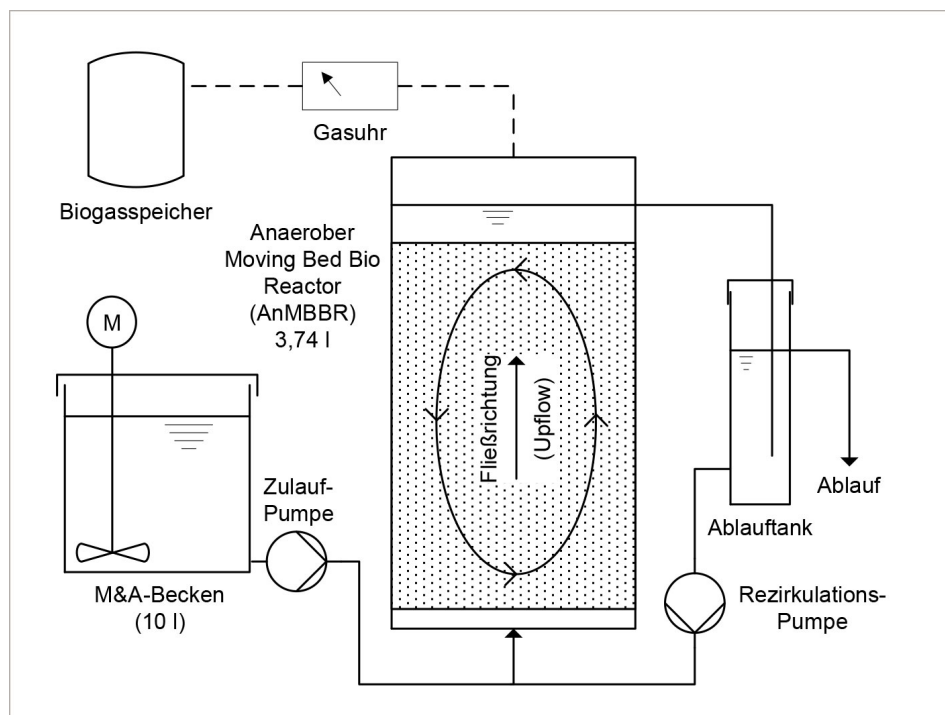


Abb. 6-3: Verfahrensschema des anaeroben Moving Bed Bio Reactors (AnMBBR)

Allgemeine Reaktorausrüstung

Beide Reaktoren waren isoliert und durch getrennt regelbare Heizkreisläufe (Heißwassermantel) auf Arbeitstemperatur ($38 \text{ }^\circ\text{C}$) gehalten. Ein Labor-Wärmebad (Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Typ: Variomag, Modell: E) stellte das heiße Wasser zur Verfügung.

Das Substrat (Abwasser) wurde in einem abgedeckten und kontinuierlich durchmischten Vorlagebehälter vorgehalten (M+A-Becken, nicht isoliert). Die Vorlage diente gleichzeitig

als Vorversäuerungsbehälter. Die Aufenthaltszeit des Substrates in der Vorlage betrug mindestens einen Tag bei Raumtemperaturen von 20-24 °C. Aus der Vorlage wurde das Substrat beiden Versuchsreaktoren jeweils mit einer separaten Schlauchpumpe (Firma Watson-Marlow, Rommerskirchen, Typ 101 U/R) kontinuierlich zugeführt.

Zur Rezirkulation des Reaktorinhalts hatte jeder Reaktor ein Rezirkulationssystem, bestehend aus einer Schlauchpumpe (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Kelheim, Typ: PD 5001), einem gasdichten Überlauf im Kopf jedes Reaktors und einem separaten Pufferbehälter (2,5 l, isoliert, nicht gasdicht). Der Rezirkulations-Volumenstrom wurde dem Pufferbehälter entnommen und zusammen mit dem Zulauf in den Reaktorboden gepumpt. Die Aufstromgeschwindigkeit als Summe von Zulauf und Rezirkulation betrug in beiden Reaktoren jeweils 1,0 m/h. Im Kopfteil jedes Puffertanks befand sich ein Ablaufsystem, mit dessen Hilfe der Ablauf jedes Reaktorsystems entnommen und in Kunststoffkanistern (LDPE, 10 l, nicht isoliert) separat gesammelt wurde.

Das erzeugte Biogas wurde im jeweiligen Reaktorkopf gefangen und zur Quantifizierung über einen Gaszähler geführt (Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH, Bochum, Deutschland, Typ: Milligascounter). Anschließend wurde das Gas in einem Gasbeutel für die qualitative Gasanalyse gesammelt. Die Pufferbehälter sowie die Ablaufbehälter (Kunststoffkanister) waren weder an das Gassystem angeschlossen, noch waren diese gasdicht.

Biomassegehalt in den Reaktoren

Die Biomasse beider Versuchsreaktoren wurde zu Beginn jeder Versuchsphase ausgetauscht. Beiden Reaktoren wurde immer die gleiche Menge Biomasse zugegeben. Das verbliebene Reaktorvolumen sowie das Volumen des Pufferbehälters wurden mit Leitungswasser aufgefüllt. Tabelle 6-4 gibt einen Überblick über die Zugabemenge an Biomasse zu Beginn jeder Versuchsreihe sowie die TR- und oTR-Gehalte in den beiden Reaktoren nach Zugabe des Leitungswassers.

Tab. 6-4: Zugabemenge an Biomasse, TR- und oTR-Gehalt im Festbettreaktor und AnMBBR zu Beginn der einzelnen Versuchsphasen

Versuchsphase	Zugabemenge je Versuchsreaktor l	TR-Gehalt	oTR-Gehalt	
		[g/l]	[g/l]	[%]
Feinmulch	1,2	12,9	10,5	82
Biertreber	1,4	16,0	13,0	81
Gärrest	1,4	16,5	13,3	81

In den drei Versuchsphasen wurde weder Überschussschlamm aus den Reaktoren abgezogen noch der TR und oTR der Reaktorinhalte bestimmt. Aus diesem Grunde wurden die TR- und oTR-Gehalte in beiden Systemen und über den Zeitraum jeder einzelnen Versuchsphase als konstant angenommen.

Versuchsplan – Kontinuierliche Laborversuche

Einen Überblick über die Versuchsphasen und deren jeweilige Ziele gibt Tabelle 6-5.

Tab. 6-5: Zusammenstellung der Versuchsphasen und deren Versuchsziele

Versuchsphase	Zeitraum	Dauer [d]	Ziel der Versuchsphase
1 Feinmulch I	17.12.2015 bis 25.04.2016	131	Maximale Raum-Zeit-Ausbeute und ideales Mischungsverhältnis von HTC-Abwasser zu Co-Substrat
Feinmulch II (Kurzversuch)	26.04.2016 bis 09.06.2016	45	Reaktorentwicklung bei gleichbleibender Belastung
2 Biertreber	10.06.2016 bis 12.08.2016	64	Reaktorentwicklung bei gleichbleibender Belastung
3 Gärreste	19.10.2016 bis 19.01.2017	93	Einfluss des pH-Wertes vom Ausgangssubstrat vor der HTC auf die anaerobe Abbaubarkeit des entstehenden Prozesswassers

Im Gegensatz zu den Versuchen von Fettig et al. (2013) wurden auf eine Vorversuchs- und eine separate Adaptionsphase mit HTC-Prozesswasser verzichtet.

Probenahme

Tabelle 6-6 zeigt den Analysenplan für die Ermittlung der Reinigungsleistung und die Steuerung der anaeroben Versuchsanlagen. Die Probenahme erfolgte zweimal wöchentlich, vorwiegend montags und freitags, als Stichprobe im Zu- und Ablauf der Reaktoren.

Tab. 6-6: Analysenplan – kontinuierliche anaerobe Abbauprobversuche

Messintervall	Parameter	Probenahme- und Messort
Täglich	pH-Wert	Ablauftank
	Temperatur	In zwei Höhen im anaeroben Festbettreaktor (Drahtfühler) sowie in Ablauftank beider Reaktoren
	Gasanfall	Gasfangsystem im Kopfteil
	FOS/TAC (organische Säuren)	Ablauf der Reaktoren
1x wöchentlich	X_{TS} , X_{oTS} , X_{TR} , X_{oTR}	Zu- und Ablauf der Reaktoren
2x wöchentlich	C_{CSB} , S_{CSB}	Zu- und Ablauf der Reaktoren
1x pro Versuchsreihe	C_{TNb} , $S_{NH4NH4-N}$, S_{NO3-N} , S_{NO2-N} C_{PO4-P}	Zu- und Ablauf der Reaktoren
Nach Bedarf	GC-Analyse (CH_4 , CO_2 , H_2S und N_2)	Biogas, diskontinuierlich nach Gasanfall. Probenahme aus Biogassack

Analytik

Bei allen nasschemischen Analysen handelte es sich um Küvettentests der Firma Hach Lange GmbH, Düsseldorf. Alle verwendeten Küvettentests sind in Tabelle 6-7 aufgeführt. Für den Aufschluss wurden das Hochtemperaturthermostat ®-Block 200 S der Firma Hach Lange GmbH, Düsseldorf, und der Heizblock LT100 der Fa. Dr. Lange GmbH, Düsseldorf, verwendet. Die photometrische Auswertung erfolgte mit dem Spektralphotometer DR 3900 der Firma Hach Lange GmbH, Düsseldorf.

Tab. 6-7: Übersicht – Analyseparameter und verwendete Methoden

Parameter	Methode
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	LCK 514; Messbereich: 100 bis 2.000 mg/l O ₂
	LCK 014; Messbereich: 1.000 bis 10.000 mg/l O ₂
	LCK 914; Messbereich: 5-60 g/l O ₂
Gesamt-Stickstoff (TN _b)	LCK 338; Messbereich: 20 bis 100 mg/l N
Nitrat-Stickstoff (NO ₃ -N)	LCK 339; Messbereich: 0,23 bis 13,50 mg/l NO ₃ -N
	LCK 340; Messbereich: 5 bis 35 mg/l NO ₃ -N
Nitrit-Stickstoff (NO ₂ -N)	LCK 341; Messbereich: 0,015-0,6 mg/l NO ₂ -N
	LCK 342; Messbereich: 0,6-6,0 mg/l NO ₂ -N
Ammonium-Stickstoff (NH ₄ NH ₄ NH ₄ -N)	LCK 302; Messbereich: 47-130 mg/l NH ₄ -N
	LCK 303; Messbereich: 2,0-47 mg/l NH ₄ -N
	LCK 304; Messbereich: 0,015-2 mg/l NH ₄ -N
	LCK 305; Messbereich: 1,0-12 mg/l NH ₄ -N
Gesamt-Phosphat-Phosphor (PO ₄ -P)	LCK 348; Messbereich: 0,5 bis 5,0 mg/l PO ₄ -P
	LCK 350; Messbereich: 2 bis 20 mg/l PO ₄ -P
Organische Säuren	LCK 365 ; Messbereich: 50-2500 mg/l
Trockenrückstand (TR)	Methode DIN EN 12880
Organischer Trockenrückstand (oTR)	Methode DIN EN 12879
Abfiltrierbare Stoffe (AFS) Trockensubstanzgehalt (TS)	Methode DIN 38409, Teil 2
pH-Wert	Multi 340i /Set, WTW, Weilheim
Temperatur	Thermometer-Set Qtemp 600, VWR, Darmstadt
Gaszusammensetzung	Gaschromatographen GC-2014, Shimadzu Deutschland GmbH, Duisburg, Säule Porapak N 80/100 (Länge: 3 m, Innendurchmesser: 2 mm) mit Helium als Trägergas (20 ml/min)
FOS/TAC	TitroLine 6000, SI Analytics GmbH, Mainz, mit 0,05 mol/l Schwefelsäure

6.3. Zusammensetzung der verwendeten HTC-Prozesswässer und des Co-Substrates

Tabelle 6-8 gibt die Ergebnisse der am Standort Detmold durchgeführten Analysen für die vier eingesetzten HTC-Prozesswässer (Rohwässer) und das verwendete Co-Substrat wieder. Es wurde jeweils nur eine Vollanalyse durchgeführt, daher kann keine statistische Auswertung vorgenommen werden.

Tab. 6-8: Ergebnisse der Analysen für das Co-Substrat und die drei verwendeten HTC-Prozesswässer (n = 1)

Parameter	Einheit	Co-Substrat	Feinmulch	Biertreber	Gärrest (pH 4)	Gärrest (pH 8)
C_{CSB}	[mg/l]	123.000	33.200	50.800	21.700	26.700
S_{CSB}	[mg/l]	119.500	31.900	49.500	21.400	24.000
S_{CSB}/C_{CSB}	[-]	0,97	0,96	0,97	0,99	0,90
S_{NO_3-N}	[mg/l]	36,8	122,0	126,2	n.n.	n.n.
S_{NO_2-N}	[mg/l]	0,11	0,59	0,82	0,32	1,06
S_{NH_4N}	[mg/l]	17,8	22,0	198,8	638,0	448,8
C_{TKN}	[mg/l]	568	180	3.093	1.280	1.587
C_{TNb}	[mg/l]	605	303	3.220	1.280	1.588
$C_{org. N}$	[mg/l]	550	158	2.894	642	1.139
C_{PO_4-P}	[mg/l]	223,0	32,5	25,8	247,8	247,1
LF	[mS/cm]	1,88	8,22	10,54	57,1	31,9
pH-Wert	[-]	6,67	4,92	6,58	6,91	7,16
X_{TS}	[g/l]	n.n.	0,39	0,16	0,27	0,26
X_{oTS}	[g/l]	n.n.	0,16	0,02	0,09	0,10
X_{TR}	[g/l]	33,8	25,6	33,1	45,1	33,0
X_{oTR}	[g/l]	32,0	17,7	27,8	10,9	12,6
	[%]	95	69	84,0	24,1	38,2
CSB:N:P	[-]	800:3,9:1,5	800:7,3:0,8	800:50,7:0,4	800:47,2:9,1	800:47,6:7,4

n.n. = nicht nachweisbar

Die Analysenwerte zeigen, dass alle verwendeten HTC-Prozesswässer organisch sehr hoch belastet waren. Die S_{CSB}/C_{CSB} -Verhältnisse belegen, dass der CSB bei drei der vier Prozesswässer nahezu vollständig in gelöster Form vorlag. Die einzige Ausnahme bildete das Prozesswasser aus Gärresten (pH 8). Hier lagen ca. 10 % des CSB als Feststoff vor. Obwohl alle Prozesswässer nennenswerte Konzentrationen an TS und oTS aufwiesen, verursachten nur die Feststoffe des Gärreste-Prozesswassers (pH 8) Probleme bei der Filtration, die für die Ermittlung des Parameters S_{CSB} erforderlich war.

Die CSB:N:P-Verhältnisse des Prozesswassers aus Feinmulch und Biertreber zeigen einen für den anaeroben Abbau bestehenden Mangel an Phosphor, wohingegen beim Biertreber-Prozesswasser ein gravierender Überschuss an Stickstoff besteht. Bei beiden Gärreste-Prozesswässern liegt ein Überschuss an Stickstoff und Phosphor vor.

6.4. Ergebnisse der Batchtests

Ziel der durchgeführten Batchtests war es zum einen, den prinzipiellen anaeroben Abbau der vier verwendeten HTC-Prozesswässer zu ermitteln und zum anderen, den Einfluss der Verwendung eines Co-Substrates auf den anaeroben Abbau zu quantifizieren.

Fallende Kurvenabschnitte mit sinkenden Methanerträgen resultieren daraus, dass bei den in den Grafiken dargestellten Summenkurven die Gasproduktionen aus den Null-Ansätzen mit reinem Impfschlamm bereits subtrahiert worden sind. Darum sind auch fallende CH₄-Netto-Gaskurven ein Indiz für eine mögliche Hemmung.

In Tabelle A2-1 im Anhang sind alle erhaltenen Versuchsergebnisse zusammengestellt, die nachfolgend vorgestellt und diskutiert werden.

Methangasproduktion der Ansätze mit reinem Co-Substrat als Referenz

Abbildung A2-1 im Anhang zeigt die Methangassummenlinien der Vergleichsansätze mit reinem Co-Substrat (Bier). Die Schlammbelastung der Ansätze ist in einer Bandbreite von $B_{oTR,CSB} = 0,1$ bis $1,0$ kg CSB/kg oTR gewählt.

Nur die Ansätze mit Schlammbelastungen von $B_{oTR,CSB} = 0,1$ und $0,2$ kg CSB/kg oTR verliefen ungehemmt. Da das reine Co-Substrat ist biologisch so leicht abbaubar ist, kam es zu einer schlagartigen Versäuerung und damit zu einem pH-Wert-Abfall. Bei einer Schlammbelastung von $B_{oTR,CSB} = 0,3$ kg CSB/kg oTR erholte sich das System, wie an dem nach einigen Tagen angestiegenen Gasanfall zu erkennen ist. In allen anderen Ansätzen trat dieser Effekt nicht ein. Die Ansätze wurden mehrfach wiederholt, jedoch kam es auch trotz einer vorherigen pH-Wert-Anhebung trotzdem zu den Versäuerungseffekten.

Dies führte zu der Erkenntnis, dass die Batchversuche nicht ohne vorherige Einstellung des pH-Wertes sinnvoll durchzuführen sind.

6.4.1. Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

Die folgenden drei Abbildungen zeigen exemplarisch die Methangassummenkurven der Versuchsansätze mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch (100 %) bei verschiedenen Schlammbelastungen. Die aufgenommenen Methangassummenlinien aller Versuche finden sich im Anhang A 2.

Bei keinem der Ansätze mit reinem Feinmulch-Prozesswasser ist ein Anzeichen für eine Hemmung festzustellen (siehe Abb. 6-4).

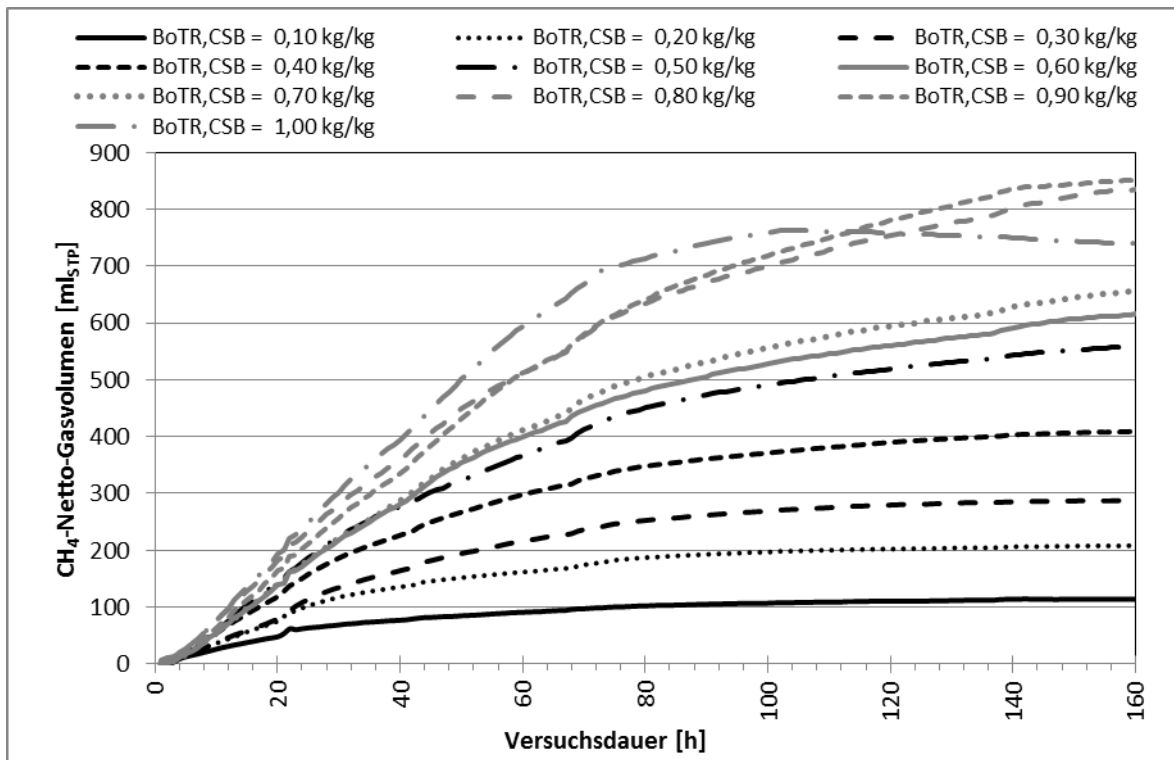


Abb. 6-4: Versuchsreihe 2 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch, Ansätze mit unverdünntem Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

Ein Vergleich der Versuche mit reinem HTC-Prozesswasser (Versuchsreihe 2) mit denen unterschiedlicher Mischungen von HTC-Prozesswasser und Co-Substrat (Versuchsreihen 3 bis 5) zeigt, dass mit Zunahme des Feinmulch-Prozesswasseranteils (vgl. Abb. A2-2 bis Abb. A2-5), also der Rücknahme des Co-Substratanteils in der Mischung, die Methangasproduktion in den ersten 20 h der Versuche immer langsamer verläuft. Dies ist an den flacher verlaufenden Methangassummenkurven zu erkennen und deutet auf einen immer höher werdenden Anteil an schwer oder nicht anaerob abbaubaren Abwasserinhaltsstoffen hin. Auch die Gesamtmethangasproduktion nahm, bei gleichbleibender Schlammbelastung, mit zunehmender Prozesswasserkonzentration ab. Diese lag fast reinem Prozesswasser 1/3 bis halb so niedrig wie bei den Versuchen mit Prozesswasser-Co-Substrat-Mischungen.

Aus Abb. A2-4 ($C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 75\% + 25\%$) und Abb. A2-5 ($C_{CSB,HTC} = 100\%$) ist zu entnehmen, dass der anaerobe Abbau bei den Ansätzen mit $B_{oTR,CSB} > 0,3$ kg CSB/kg oTR bis zum Ende der Versuche noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies wird durch den konstanten Anstieg der Biogassummenkurven bis Versuchsende deutlich.

Der Unterschied in den Biogasqualitäten der verschiedenen Versuchsansätze ist gering. Lediglich bei höheren Schlammbelastungen ($> 0,5$ kg CSB/kg oTR) sinken die CH_4 -Gehalte der Ansätze mit Mischungen von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$ und $50\% + 50\%$ im Vergleich zu den Ergebnissen der Referenz-Ansätze (100% CS) um ca. 10%, d.h. von 70% Methananteil auf 60% Methananteil, ab.

Mit zunehmender Konzentration an HTC-Prozesswasser kommt es zu einem signifikanten Rückgang der Schlammaktivität SMA. Dieser Rückgang ist bei allen angewandten Schlammbelastungen zu beobachten. Im Mittel kann ein Rückgang der Schlammaktivität um fast 80 % von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 25 \% + 75 \%$ zu unverdünntem Prozesswasser festgestellt werden.

In Tabelle 6-9 ist die CSB-Eliminationsleistung der Versuchsreihen 1 bis 5 zusammenfassend ausgewertet. Bei Einsatz von reinem Co-Substrat sinkt die CSB-Eliminationsleistung mit steigender Schlammbelastung rapide ab. Dies deutet darauf hin, dass das leicht abbaubare Bier sehr schnell versäuert und es somit zu einem pH-Wert-Abfall kommt, der die Umwandlung in Methan hemmt. Dieser Effekt wird auch noch bei den Versuchen mit 25 % und 50 % HTC-Prozesswasser deutlich. In späteren Versuchen wurde deshalb der pH-Wert zu Versuchsbeginn auf pH 8 eingestellt.

Bei Ansätzen mit 75 % HTC-Abwasser und reinem HTC-Prozesswasser ist dieser Effekt nicht vorhanden, und die CSB-Eliminationsleistung bleibt unabhängig von der Schlammbelastung gleich hoch.

Aus der nachfolgenden Tabelle geht klar hervor, dass bei Betrachtung der niedrigen Schlammbelastungen von 0,1 bis 0,3 kg CSB/kg oTR die CSB-Eliminationsleistung von Co-Substrat mit zunehmendem HTC-Prozesswasseranteil von ca. 90 % auf 50 bis 60 % (für reines HTC-Prozesswasser) sinkt.

Tab. 6-9: η_{CSB} für die Batchtestansätze mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch und dessen Mischungen mit Co-Substrat sowie für reines Co-Substrat

$B_{\text{oTR,CSB}}$	100 % CS	25 % HTC + 75 % CS	50 % HTC + 50 % CS	75 % HTC + 25 % CS	100 % HTC
[kg CSB/kg oTR]			[%]		
0,1	90,4	89,0	71,3	53,2	50,0
0,2	94,9	88,2	76,6	62,4	57,8
0,3	93,1	89,1	77,5	65,6	61,2
0,4	20,0	88,4	78,2	66,5	60,8
0,5	23,7	88,5	78,9	67,7	61,0
0,6	24,6	70,0	77,5	67,1	60,0
0,7	21,6	38,1	75,6	67,8	59,3
0,8	14,7	35,9	74,1	67,0	57,1
0,9	19,4	33,0	23,5	67,0	56,4
1,0	19,5	33,2	23,3	65,0	53,1

6.4.2. Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber

Bei den Versuchen mit Prozesswasser aus Biertreber ist mit zunehmender Prozesswasserkonzentration in der Mischung eine Abnahme der initialen Methangasproduktion in den ersten 20 h Versuchszeit zu beobachten, genau wie beim Feinmulch. Zusätzlich kam es bei höheren Prozesswasserkonzentrationen zu einer reduzierten Methangasproduktion. So lag die Methangasproduktion beim Ansatz $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 75\% + 25\%$ und einer Schlammbelastung von $B_{\text{oTR,CSB}} = 0,7 \text{ kg CSB/kg oTR}$ mit ca. $700 \text{ ml}_{\text{STP}}$ um den Faktor 20 höher als der vergleichbare Ansatz mit reinem HTC-Prozesswasser (ca. $35 \text{ ml}_{\text{STP}}$). Trotz der langen Versuchsdauer war der anaerobe Abbau des Substrates in allen Ansätzen bei Versuchsende noch nicht vollständig abgeschlossen (Abbildung 6-5).

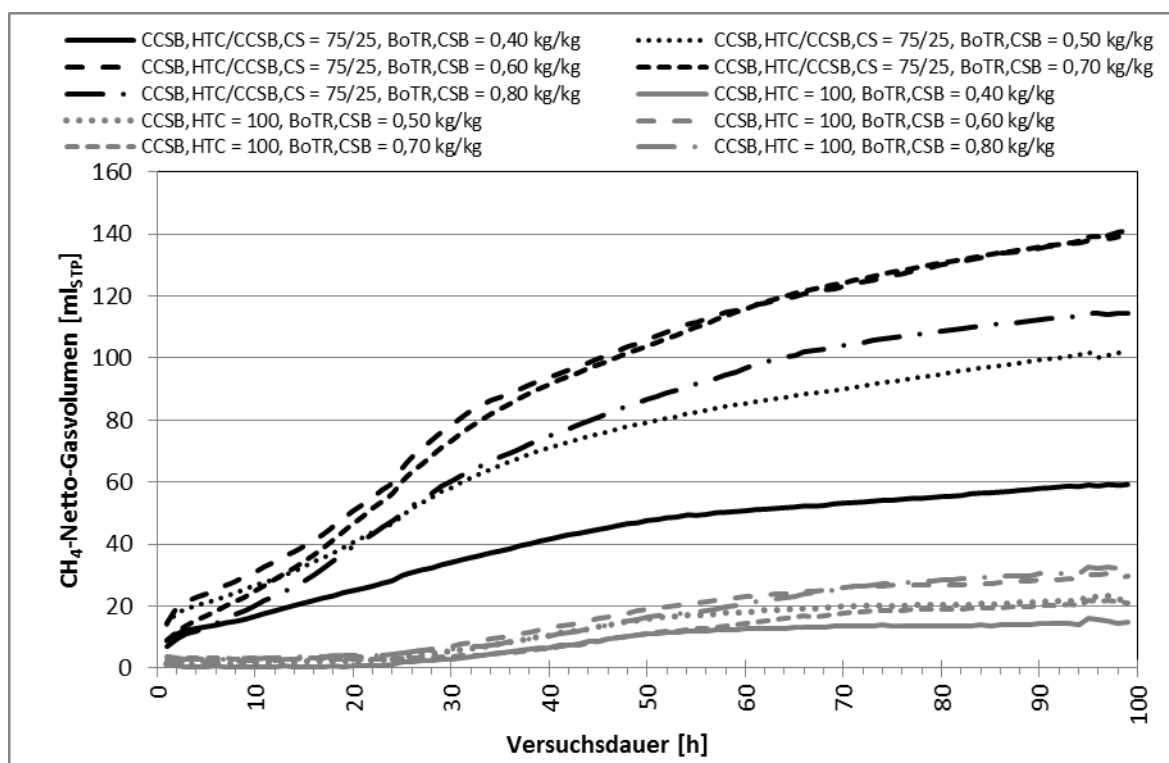


Abb. 6-5: Versuchsreihe 7 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber plus Co-Substrat mit der Mischung von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 75\% + 25\%$ und unverdünntem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{\text{oTR,CSB}} = 0,4-0,8 \text{ kg CSB/kg oTR}$

Bei diesem Substrat ist ein deutlicher Rückgang der Biogasqualität mit zunehmendem Anteil an HTC-Prozesswasser zu erkennen. Hier sank der mittlere CH_4 -Gehalt bei einer Mischung von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 25\% + 75\%$ mit einem mittleren CH_4 -Gehalt von 60% auf 30% CH_4 bei reinem HTC-Prozesswasser ab.

Für 100% HTC-Prozesswasser betrug der Rückgang der Schlammaktivität fast 98% im Vergleich zum Aktivitätswert bei 25% Prozesswasseranteil.

Die CSB-Eliminationsleistung ging mit steigendem Prozesswasseranteil und steigender Schlammbelastung drastisch zurück, wie aus der Tabelle 6-11 hervorgeht. Der Rückgang ist viel drastischer als beim Feinmulch-Prozesswasser und zeigt die deutlich schlechtere Abbaubarkeit (vergl. Tabelle 6-9 mit Tabelle 6-10).

Tab. 6-10: η_{CSB} der Batchtestansätze mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber und dessen Mischungen mit Co-Substrat

$B_{\text{oTR,CSB}}$	25 % HTC + 75 % CS	50 % HTC + 50 % CS	75 % HTC + 25 % CS	100 % HTC
[kg CSB/kg oTR]	[%]			
0,4	77,7	60,9	15,0	9,8
0,5	77,8	59,1	25,4	1,9
0,6	72,6	51,2	14,4	3,5
0,7	65,9	52,5	15,5	2,7
0,8	62,4	47,0	14,2	5,9

6.4.3. Ansätze mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten

Die Abbildungen 6-6 und 6-7 zeigen die Biogassummenkurven der Batchtests mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten. Die Versuche wurden ausschließlich mit unverdünntem HTC-Prozesswasser und mit verschiedenen Schlammbelastungen angesetzt. Die Versuchsreihe 8 (Abb. 6-6) wurde mit unbehandeltem Gärreste-Prozesswasser durchgeführt, wohingegen das Prozesswasser der Ansätze der Versuchsreihe 9 (Abb. 6-7) einer vorherigen MAP-Fällung und im Falle der Gärreste (pH 4) zusätzlich einer Sulfat-Fällung mit Bariumchlorid unterzogen wurde, weil der pH-Wert während des HTC-Prozesses mit Schwefelsäure von pH 8 auf pH 4 reduziert worden war.

Abbildung 6-6 zeigt bei allen Ansätzen der Versuchsreihe 8 eine deutliche Hemmung des anaeroben Abbaus. Alle Ansätze wiesen eine negative Biogasbildung auf, weil die Biogasbildung des Nullansatzes mit reiner Biomasse von der entstandenen Gasmenge abgezogen wird. Im Falle einer Hemmung kann es so zu negativen Werten kommen.

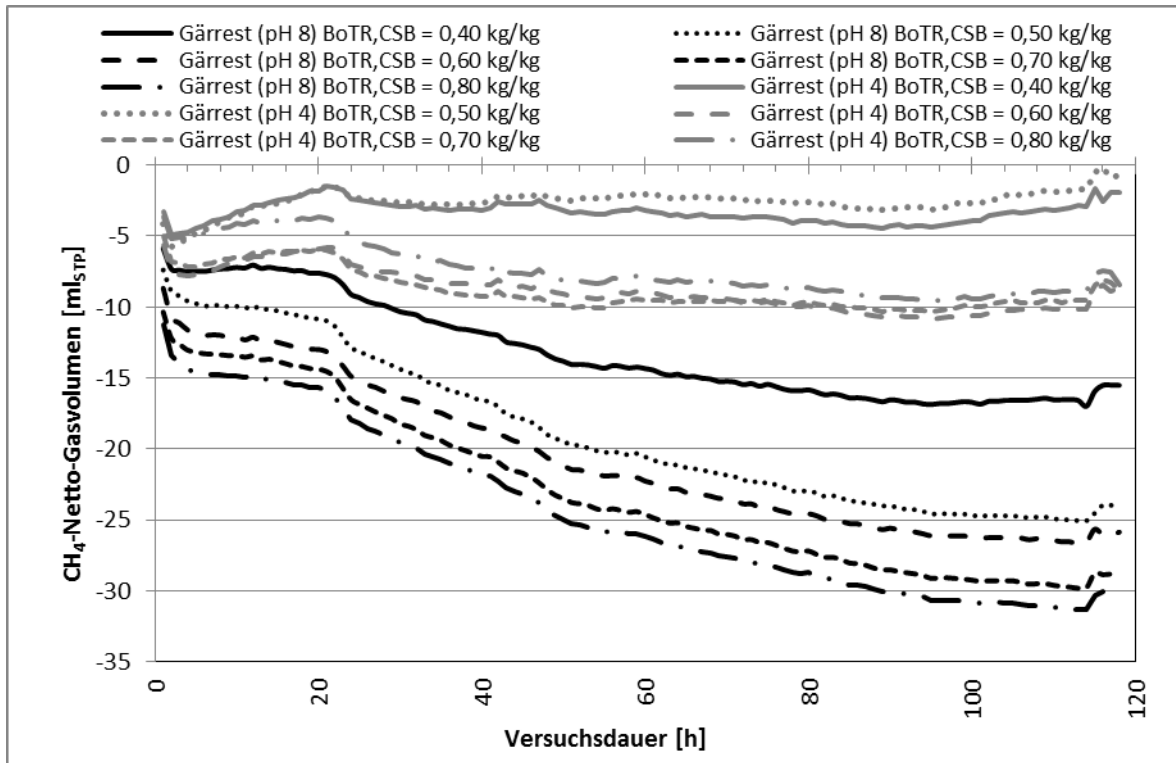


Abb. 6-6: Versuchsreihe 8 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem unbehandeltem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,8$ kg CSB/kg oTR

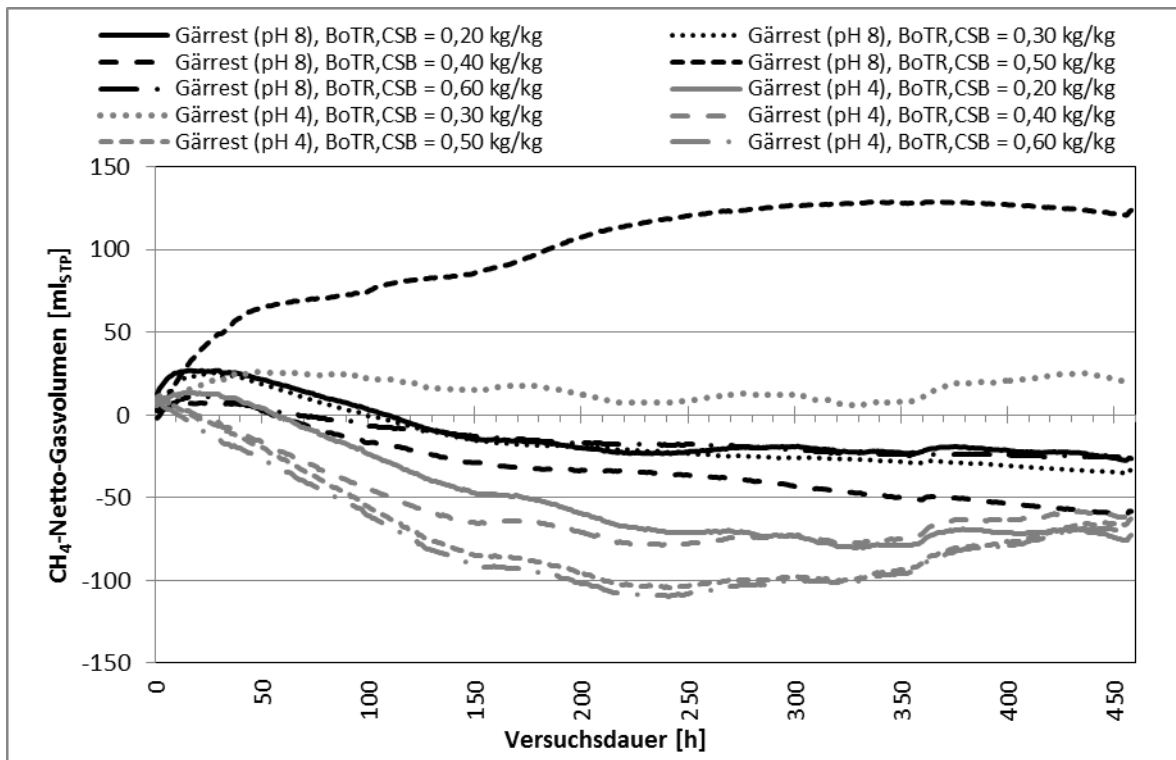


Abb. 6-7: Versuchsreihe 9 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem HTC-Prozesswasser (MAP- und Sulfat-Fällung), pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,2-0,6$ kg CSB/kg oTR

Auch die Ansätze der Versuchsreihe 9 (Abb. 6-7), bei denen die Prozesswässer einer vorangegangenen MAP- und, im Fall von Gärrest (pH 4), auch einer Sulfat-Fällung unterzogen wurde, ist nur in zwei von 10 Ansätzen eine positive Methangasproduktion festzustellen. Der positive Verlauf des Ansatzes mit Gärrest (pH 8) bei $B_{\text{oTR,CSB}} = 0,50 \text{ kg CSB/kg oTR}$ kann nicht erklärt werden.

Die Biogasqualität, die Schlammaktivität und die CSB-Eliminationsleistung der Batchteste mit Gärresten ohne vorherige MAP- und Sulfat-Fällung lagen deutlich unterhalb der Werte, die für vorab behandelte HTC-Prozesswässer ermittelt wurden.

Tabelle A2-2 (siehe Anhang A 2) zeigt die CSB-Eliminationsleistung η_{CSB} der Ansätze mit Gärresten. Wiederum zeigte sich der positive Einfluss der MAP- und Sulfat-Fällung, allerdings lag die mittlere Elimination bei den gefällten Prozesswässern auch nur bei ca. 17 % und belegte ein weiteres Mal die hemmende Wirkung des Gärreste-Prozesswassers.

6.4.4. Einfluss der MAP-Fällung auf den anaeroben Abbau

Fettig et al. (2013) vermuteten bei den durchgeführten kontinuierlichen Versuchen mit HTC-Prozesswasser einen negativen Einfluss einer vorangegangenen MAP-Fällung. Um dieses herauszufinden, wurden Versuchsergebnisse aus dem Projekt des Jahres 2012/2013 (Fettig et al., 2013), in dem Birtreber-Prozesswasser ohne MAP-Fällung behandelt worden war, mit den im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Daten mit Birtreber-Prozesswasser und MAP-Fällung miteinander verglichen. In den Versuchen betrug die Schlammbelastung $0,4 \text{ kg CSB/kg oTR}$.

Die Schlammaktivität, die CSB-Eliminationsleistung und der Methangehalt des Biogases waren ohne Vorbehandlung durch MAP-Fällung wesentlich besser als mit vorheriger MAP-Fällung. Die SMA lag im Ansatz ohne vorherige MAP-Fällung mit $0,03 \text{ g CSB/(g oTR)}$, obwohl bereits extrem gering, dennoch 15-fach höher als im Ansatz mit vorheriger MAP-Fällung. Der CH_4 -Gehalt lag im unbehandelten Ansatz mit 59 % fast doppelt so hoch und die CSB-Elimination mit 58 % etwa 6-fach höher als im vorbehandelten Abwasser. Die MAP-Fällung hat demnach einen signifikant negativen Einfluss auf den anaeroben Abbau von Prozesswässern aus Birtreber.

Fettig et al. (2013) berichteten davon, dass der anaerobe Abbau von unverdünnten HTC-Prozesswässern am effizientesten bei pH-Werten zwischen 6,5 und 7 abläuft. Bei pH-Werten > 7 stellten sie Probleme beim anaeroben Abbau bis hin zu einem völligen Zusammenbruch der Biogasproduktion fest. Die Vorbehandlung von Prozesswässern, die einer MAP-Fällung unterzogen wurden, beinhalteten das Anheben des pH-Wertes auf $\text{pH} > 7$. Neben der Mitffällung von CSB durch die MAP-Fällung könnte dies ein Grund für die schlechtere Abbaubarkeit des Prozesswassers mit vorheriger MAP-Fällung sein.

6.4.5. Ergebnisse der anaeroben Langzeit-Batchtests

In Versuchsreihe 10 wurden alle HTC-Prozesswässer einem 82 Tage währenden Langzeit-Batchtest unterzogen. Dabei wurde das jeweils unverdünnte HTC-Prozesswasser verwendet, der pH-Wert eingestellt und eine Schlammbelastung von 0,30 kg CSB/kg oTR vorgegeben.

Abbildung 6-8 zeigt die Methangassummenlinien der vier Ansätze über den Gesamtversuchszeitraum. Die fallenden Methangassummenlinien resultieren aus dem Abzug der Werte für den Blindansatz mit granuliertem Schlamm ohne Substrat.

Wie in allen bisherigen Versuchen zeigt der Test mit Feinmulch-Prozesswasser zunächst die besten Ergebnisse, gefolgt von Biertreber-Prozesswasser. Die schlechtesten Werte liefern die Versuche mit Gärreste-Prozesswasser, nahezu unabhängig davon, ob der pH-Wert beim HTC-Prozess zuvor bei pH 4 oder pH 8 lag.

In den Versuchen kam es nach etwa 500 h (21 d) zu einer Hemmung in allen Ansätzen. Bei dem Ansatz mit Biertreber-Prozesswasser ist danach eine Erholung erkennbar, nicht aber bei den anderen Substraten.

Bei Versuchsende betrug die Gesamt-CSB-Eliminationsleistung für Feinmulch 55,6 %, für Biertreber 47,8 % und für die Gärreste nur jeweils 8,4 % (pH 4) und 1,9 % (pH 8).

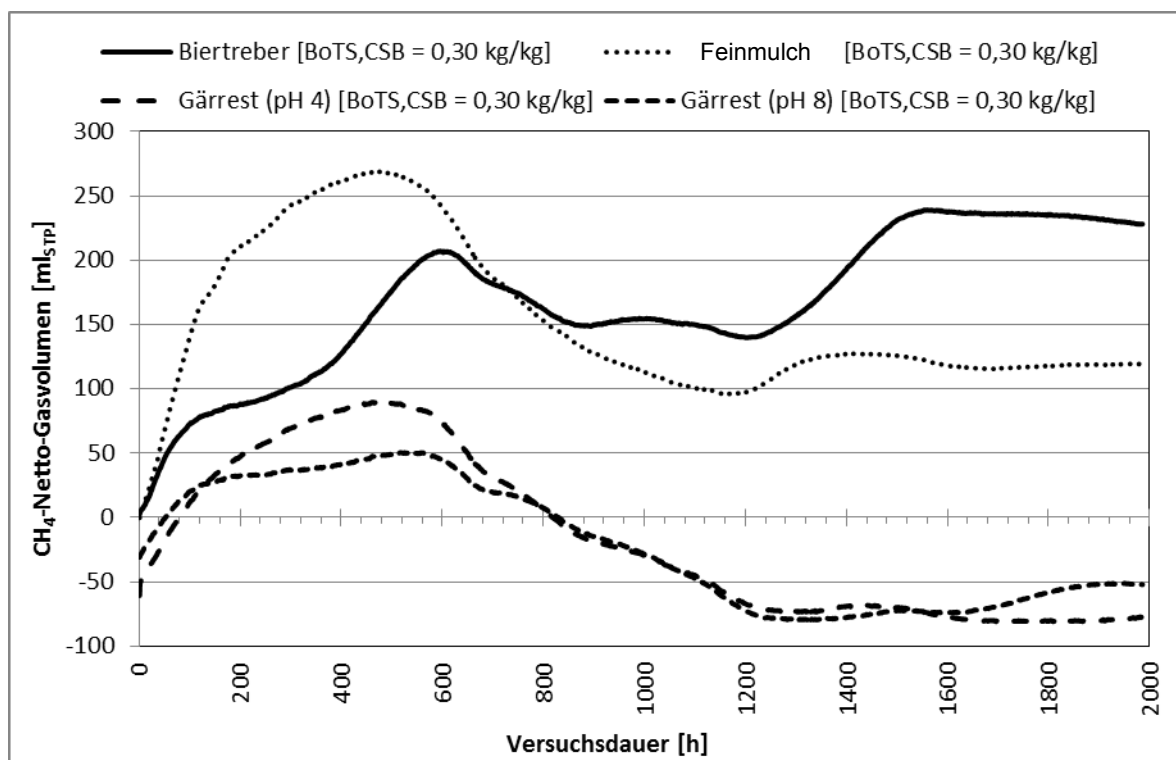


Abb. 6-8: Versuchsreihe 10 - Methangassummenlinien des Langzeit-Batchtests mit HTC-Prozesswässern aus Biertreber, Feinmulch, Gärrest (pH 4) und Gärrest (pH 8), alle Ansätze mit reinen HTC-Prozesswässern, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,3$ kg CSB/kg oTR

6.4.6. Ergebnisse der Batchtests unter Zugabe von Pulveraktivkohle

Im Verlauf des Forschungsvorhabens kam die Frage auf, ob und wie sich der Einsatz von Pulveraktivkohle (PAK) auf den anaeroben Abbau von HTC-Prozesswässern auswirkt. Zu diesem Zweck wurden Batchtests mit den HTC-Prozesswässern unter der Zugabe unterschiedlicher Aktivkohlesorten und -mengen durchgeführt (Versuchsreihen 11 bis 16).

Um den prinzipiellen Einfluss von Aktivkohle auf den anaeroben Abbau von HTC-Prozesswässern zu untersuchen, wurde Pulveraktivkohle Carbopal AP sowohl den Mischungen von HTC-Prozesswasser aus Feinmulch und Co-Substrat als auch dem unverdünnten Prozesswasser aus Feinmulch bei verschiedenen Schlammbelastungen in der Versuchsreihe 11 (mit 1 g PAK/l Prozesswasser) zugegeben. Die Methangasproduktion war bis zum Versuchsende (ca. 450 h) bei allen Ansätzen abgeschlossen. Unerwarteterweise lag sie bei fast allen Versuchen ohne PAK-Zugabe höher als mit PAK.

Abbildung 6-9 vergleicht die erreichten SMA der Ansätze mit und ohne PAK-Zugabe bei den verschiedenen Mischungen sowie dem unverdünnten HTC-Prozesswasser bei $B_{oTR,CSB} = 0,5$ und $0,6$ kg CSB/kg oTR. Wie zu erkennen ist, wirkte sich PAK vor allem beim Versuchsansatz mit 25 % HTC-Prozesswasser und 75 % Co-Substrat negativ aus.

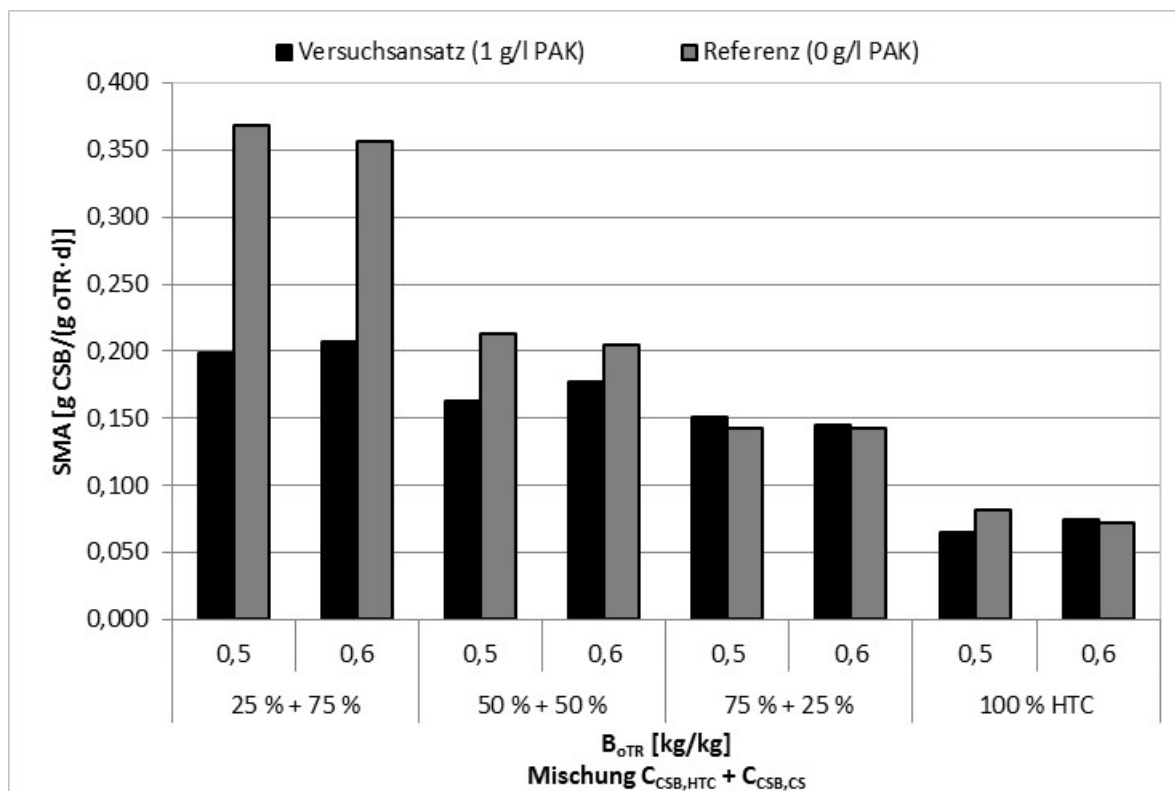


Abb. 6-9: Vergleich der SMA der Ansätze mit und ohne PAK-Zugabe bei verschiedenen Mischungen von HTC-Prozesswasser aus Feinmulch mit Co-Substrat ($C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS}$) und reinem Prozesswasser, PAK-Zugabe je Ansatz = 1 g/l, verwendete PAK = CarbopalAP, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ und $0,6$ kg CSB/kg oTR, pH-Wert eingestellt

Bei einer Mischung von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 25 \% + 75 \%$ liegt die SMA der Ansätze ohne PAK-Zugabe mit ca. 0,350 g CSB/(g oTR·d) fast doppelt so hoch wie bei den gleichen Ansätzen mit PAK-Zugabe. Bei allen anderen Mischungen sowie dem Einsatz von unverdünntem Prozesswasser lagen die SMA jeweils nahezu gleich und nahmen, wie bereits festgestellt, mit zunehmendem Prozesswasseranteil insgesamt ab.

Die PAK-Gabe hatte keinen Einfluss auf die Gaszusammensetzung oder die CSB-Eliminationsleistung.

Um den Einfluss der eingesetzten Menge von Pulveraktivkohle auf den anaeroben Abbau von HTC-Prozesswässern in Batchtests (unverdünnt und in Mischung mit Co-Substrat) zu untersuchen, wurden weitergehende Versuche (Versuchsreihe 12) mit unterschiedlich hohen PAK-Einwaagen an Carbopal AP unter Verwendung von HTC-Prozesswasser aus Feinmulch durchgeführt. Bei allen Ansätzen wurde eine Schlammbelastung von $B_{\text{oTR,CSB}} = 0,5 \text{ kg CSB/kg oTR}$ eingestellt. Die Mischung von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}}$ betrug jeweils immer 25 % + 75 %. Die kleinste eingesetzte PAK-Einwaage von 25 mg/l entsprach dabei in etwa der Einsatzmenge von PAK auf kommunalen Kläranlagen zur Elimination von Mikroverunreinigungen. Abbildung A2-12 im Anhang A 2 zeigt die Methangassummenlinien der verschiedenen Ansätze; diese sind nahezu identisch. Es war weder ein Einfluss auf die CSB-Eliminationsleistung, die Biogasqualität, die Schlammaktivität oder die spezifischen Methanerträge zu erkennen.

Untersuchungen mit Biertreber-Prozesswasser und unterschiedlichen Aktivkohlezugaben von Carbopal AP zeigten ganz andere Effekte als beim Feinmulch-Prozesswasser. Hier wirkte sich die Aktivkohle-Gabe positiv aus, was darin begründet liegen mag, dass das HTC-Prozesswasser aus Feinmulch besser abbaubar ist.

In der Versuchsreihe 15 mit 100 % HTC-Prozesswasser aus Biertreber steigt die CSB-Eliminationsleistung von 1,91 % (Referenz ohne PAK) über 9,02 % bei 5 g/l PAK auf 29 % bei 10 g/l PAK. Dieser positive Effekt spiegelt sich auch in der Biogasqualität mit steigendem Methangehalt und einer steigenden, aber immer noch geringen Schlammaktivität von maximal 0,022 g CSB/(g oTR·d) bei 10 g/l PAK wieder. Ein gleichzeitiges Sinken des spezifischen Methanertrages auf letztendlich 50 % des Referenzwertes ohne PAK lässt den Schluss zu, dass die erhöhte CSB-Eliminationsleistung eine Folge der Adsorption an der PAK ist und nicht auf einen signifikant besseren Abbau zurückzuführen ist.

Die Methangassummenlinien der Versuchsreihe 15 (Anhang A 2, Abb. A2-15) zeigten erst positive Effekte bei der Aktivkohlegabe von 10 g/l. Dies ist in erster Linie wohl durch Adsorptionsvorgänge zu erklären.

Abschließend sollte untersucht werden, ob die Wahl der Aktivkohle einen Einfluss auf den anaeroben Abbau von HTC-Prozesswässern hat. Alle Ansätze wurden mit einer Mischung von $C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}} = 25 \% + 75 \%$, einer PAK-Einwaage je Ansatz von 5 g/l und einer Schlammbelastung von $B_{\text{oTR,CSB}} = 0,5 \text{ kg CSB/kg oTR}$ vorbereitet (Versuchsreihe 13). Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-10 wiedergegeben.

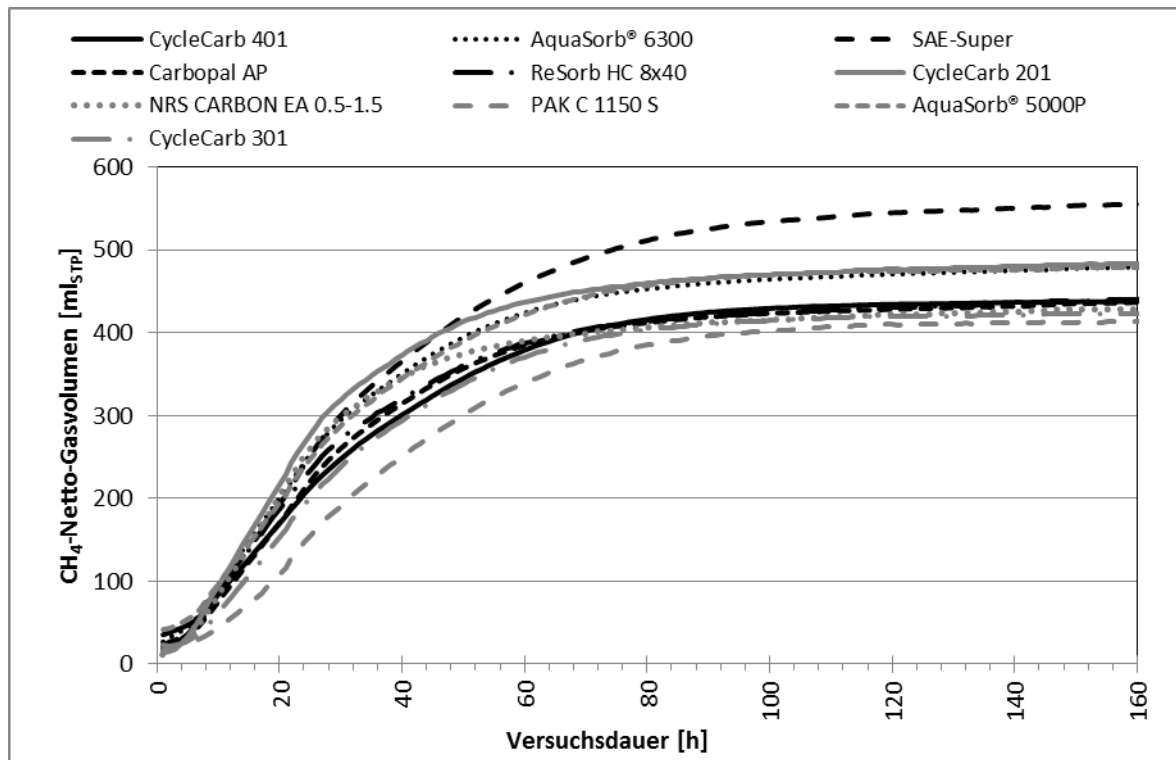


Abb. 6-10: Versuchsreihe 13 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch + Co-Substrat und verschiedenen PAK-Sorten je Ansatz, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$, PAK-Einwaage je Ansatz = 5 g/l, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg oTR

Demnach zeigen die Methangassummenlinien einen nahezu identischen Verlauf. Einzig das Produkt SAE-Super der Fa. Norit Deutschland GmbH, Riesbürg, liegt mit einer maximalen Methangasproduktion von ca. 550 ml_{STP} über denen der anderen Ansätze. Auch beim CSB-Abbau, dem CH₄-Gehalt und dem spez. Methanertrag bestehen keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Ansätzen. In Anbetracht der hohen Kohledosierung ist der Einfluss der Aktivkohlesorte vernachlässigbar.

6.4.7. Fazit aus den anaeroben Batchtests

Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus den Batchtests bezüglich der anaeroben Abbaubarkeit der HTC-Prozesswässer in Kombination mit einem Co-Substrat ziehen:

1. Die Batchtests mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch und Biertreber zeigten eine prinzipielle anaerobe Abbaubarkeit bei einem Versuchszeitraum < 10 d.
2. Das am besten anaerob abbaubare HTC-Prozesswasser ist das aus Feinmulch. Bei Ansätzen mit reinem Feinmulch betrug die CSB-Eliminationsleistung zwischen 50 und 60 %, unabhängig von der CSB-Schlammbelastung. In den Versuchen mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit Co-Substrat zeigte sich, dass die CSB-Eliminationsleistung von 90 bis 95 % bei reinem Co-Substrat mit zunehmendem Prozesswasseranteil kontinuierlich sinkt. Auch der flacher werdende Verlauf der Methangassummenlinien verdeutlicht den negativen Einfluss des HTC-Prozesswassers.

3. Das Biertreber-Prozesswasser ist wesentlich schlechter abbaubar als Feinmulch-Prozesswasser. Bei reinem Biertreber-Prozesswasser lag die CSB-Eliminationsleistung nur zwischen 2 und 10 %. Demgegenüber betrug die CSB-Eliminationsleistung bei 25 % HTC-Anteil noch 75 %, nahm aber mit steigendem Anteil rapide ab. Mit Zunahme des HTC-Prozesswasseranteils erfolgte die Methangasproduktion immer langsamer, und auch die maximale Methangasproduktion nahm mit zunehmender Prozesswasserkonzentration (und gleichbleibender Belastung) ab. Diese betrug beim Einsatz von unverdünntem Prozesswasser im Mittel halb bzw. ein Drittel der Methangasproduktion der Ansätze mit verdünntem Prozesswasser. Dies deutet auf einen zunehmenden Anteil an schwer bzw. nicht anaerob abbaubaren Prozesswasserbestandteilen hin.
4. Bei HTC-Prozesswasser aus Gärresten wurde ausschließlich als reines Substrat und nicht in Mischungen mit Co-Substrat in den Batchtests eingesetzt. Untersucht wurden HTC-Prozesswässer, bei denen beim HTC-Prozess der pH-Wert auf 8 und auf pH 4 eingestellt worden war. Das hierbei entstandene Prozesswasser ist praktisch nicht anaerob abbaubar. In allen Ansätzen kam es zu massiven Hemmungen und bei den Gärresten pH 8 quasi zu keinem Abbau. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die Prozesswässer einer MAP- und Sulfatfällung unterzogen. Diese Vorbehandlung hatte einen positiven Effekt gegenüber den nicht vorbehandelten Substraten, dennoch lag die CSB-Elimination lediglich zwischen 10 und 20 %. Der Methangehalt des gebildeten Biogases hat sich durch die Vorbehandlung von einem Methananteil zwischen 10 und 20 % auf einen Methangehalt um 60 % verbessert.
5. Eine vor der anaeroben Behandlung durchgeführte MAP-Fällung zeigte einen deutlich negativen Einfluss auf die anaerobe Abbaubarkeit von Biertreber-Prozesswässern. Im Vergleich zu den Ansätzen ohne vorherige MAP-Fällung fiel die SMA fast 15-fach niedriger aus. Der CH_4 -Gehalt war nur halb so hoch und die CSB-Elimination war um fast 6-fach niedriger als die entsprechenden Vergleichswerte.
6. Auch unter idealen anaeroben Milieubedingungen (pH-Wert eingestellt, ideales Nährstoffangebot, etc.), waren die HTC-Prozesswässer aus Gärresten, unabhängig davon, ob der pH-Wert bei der hydrothermalen Carbonisierung auf pH 4 oder pH 8 eingestellt war, einer anaeroben Behandlung im Batchtest nicht zugänglich.
7. Anaerobe Langzeit-Batchtests mit den reinen HTC-Prozesswässern führten zunächst zu einer Biogasbildung, jedoch kam es in allen Fällen nach 21 Tagen zu einer Hemmung des anaeroben Abbaus, die im Fall des Gärreste-Prozesswassers irreversibel war. Dies wurde vermutlich durch Prozesswasserinhaltsstoffe bzw. durch deren Abbauprodukte verursacht.
8. Weder die Variation der PAK-Einsatzmenge (0,025 bis 10 g/l) noch der Einsatz von verschiedenen PAK-Sorten (10 verschiedene Produkte) bewirkten eine nennenswerte Veränderung des Abbauverhaltens gegenüber Referenzansätzen ohne Pulveraktivkohle. In einigen Fällen wirkte sich die Aktivkohle sogar negativ aus.

6.5. Ergebnisse der kontinuierlichen anaeroben Laborversuche

6.5.1. Zusammensetzung der verwendeten Zuläufe und Versuchseinstellungen

Tabelle 6-11 zeigt die Ergebnisse der Vollanalysen der in den verschiedenen Versuchsphasen verwendeten Mischungen aus HTC-Prozesswasser und Co-Substrat. Zusätzlich mit angegeben ist das Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser und Co-Substrat zum Zeitpunkt der Probenahme, angegeben als prozentualer Anteil beider Komponenten ($C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}}$) an der CSB-Gesamtkonzentration C_{CSB} .

Tab. 6-11: Ergebnisse der Vollanalysen für die verwendeten Zuläufe als Mischung von HTC-Prozesswasser und Co-Substrat (jeweils $n = 1$)

Parameter	Einheit	Feinmilch + CS	Biertreber + CS	Gärrest (pH 4) + CS	Gärrest (pH 8) + CS
$\frac{C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}}}{C_{\text{CSB}}}$	[%]	40 + 60	25 + 75	25 + 75	25 + 75
C_{CSB}	[mg/l]	38.200	58.800	24.770	32.010
S_{CSB}	[mg/l]	37.300	46.400	19.275	18.725
$S_{\text{CSB}}/C_{\text{CSB}}$	[-]	0,98	0,79	0,78	0,58
$S_{\text{NO}_3\text{-N}}$	[mg/l]	70,4	64,6	47,2	n.n.
$S_{\text{NO}_2\text{-N}}$	[mg/l]	0,51	0,24	0,19	1,22
$S_{\text{NH}_4\text{N}}$	[mg/l]	12,7	30,9	487,3	319
C_{TKN}	[mg/l]	167	1.566	1.112	1.270
C_{TNb}	[mg/l]	238	1.631	1.160	1.272
$C_{\text{org. N}}$	[mg/l]	154	1.536	625	951
$C_{\text{PO}_4\text{-P}}$	[mg/l]	57,8	94,9	87,1	282,7
LF	[mS/cm]	5,23	5,23	36,5	19,35
pH-Wert	[-]	4,65	4,63	4,38	4,37
X_{TS}	[g/l]	0,66	5,29	1,13	1,23
X_{oTS}	[g/l]	0,44	5,05	0,91	1,08
X_{TR}	[g/l]	19,5	28,2	34,11	29,39
X_{oTR}	[g/l]	15,5	24,9	12,62	16,72
	[%]	80	88	37	56
CSB:N:P	[-]	800:5,0:1,2	800:22,2:1,3	800:16,5:1,2	800:21,6:4,8

$C_{\text{CSB,HTC}} + C_{\text{CSB,CS}}$ = Mischung von C_{CSB} aus HTC-Prozesswasser und Co-Substrat,
n.n. = nicht nachweisbar

Bei den TS-, oTR-, TR- und oTR-Gehalten liegen die Endkonzentrationen nicht dort, wo sie sich rechnerisch aus den Mischungsverhältnissen ergeben sollten. Diese Tatsache lässt sich durch Flockungs- und Ausfällungsprozesse, vermutlich verursacht durch die

Bildung von HTC-Biokohle und die Schimmelbildung in der Vorlage, erklären. Die HTC-Biokohle neigt dazu, sich auf Boden und Wänden der Vorlage abzusetzen.

Es zeigt sich auch, dass die in den reinen HTC-Prozesswässern bestehenden Stickstoff- und Phosphormängel (siehe Kapitel 6.3) durch den Einsatz des Co-Substrates ausgeglichen werden konnten.

6.5.2. Versuchsergebnisse - Feinmulch

In der ersten Versuchsphase (131 d) wurde HTC-Prozesswasser aus der Carbonisierung von Feinmulch verwendet. Ziel der Versuche war es, durch eine schrittweise Steigerung der CSB-Raumbelastung die maximale mögliche Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktoren zu bestimmen. Ferner sollte das ideale Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser, Co-Substrat und Verdünnungswasser herausgefunden werden. Abbildung 6-11 gibt einen Überblick über die Versuchsphase „Feinmulch“. Neben dem volumenbezogenen Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser, Co-Substrat und Verdünnungswasser (Leitungswasser) ist auch der mittlere C_{CSB} im Zulauf beider Reaktoren über die Versuchszeit mit aufgetragen. Das Verdünnungswasser wurde im Laufe des Versuchs schrittweise durch HTC-Prozesswasser ersetzt. Die Co-Substratmenge blieb über den Versuchszeitraum konstant. So wurde die Belastung der Reaktoren bei konstantem Zufluss (1,0 l/d) kontrolliert erhöht. Die Versuchsphase „Feinmulch“ wurden in insgesamt drei Teilphasen aufgeteilt (CS I, HTC + CS und CS II).

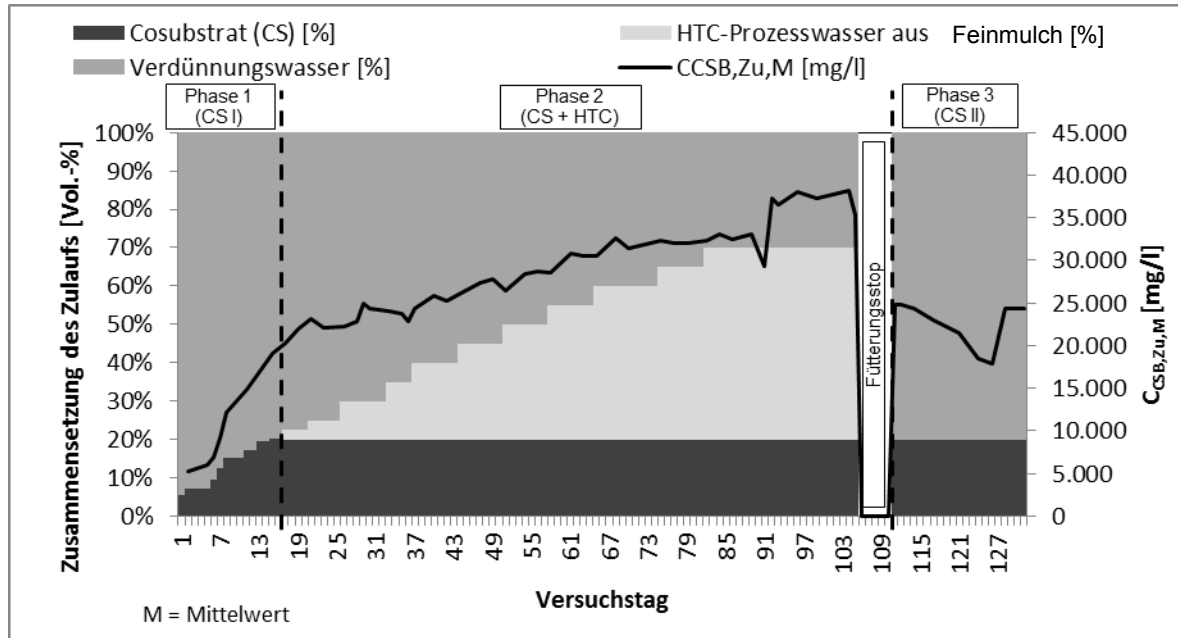


Abb. 6-11: Mischungsverhältnis von Feinmulch-Prozesswasser, Co-Substrat und Verdünnungswasser (Leitungswasser) sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf beider Reaktoren über den Versuchszeitraum

In den ersten 17 Tagen (Phase 1 (CS I)) wurde ein Gemisch von Co-Substrat und Verdünnungswasser (Leitungswasser) eingesetzt, um beide Reaktoren in Betrieb zu nehmen. Die Co-Substratzugabe wurde in dieser Phase schrittweise auf 20 Vol.-% angehoben. Ab

Versuchstag 18 bis einschließlich Versuchstag 110 (Phase 2 (HTC + CS), 93 d) wurde der Anteil des Verdünnungswassers von anfänglich 80 Vol.-% schrittweise zurückgenommen und durch Prozesswasser ersetzt. Die maximale Zugabemenge an HTC-Prozesswasser betrug ca. 50 Vol.-% vom Gesamtzulauf und übertraf damit den von Fettig et al. (2013) erreichten maximalen HTC-Prozesswasseranteil von 25-30 Vol.-% bei ausschließlicher Verwendung von Leitungswasser zu Verdünnungszwecken. Die Zugabe an Co-Substrat wurde über den gesamten Zeitraum der Phase 2 auf einem konstanten Niveau von 20 Vol.-% gehalten. Die Phase 2 (HTC + CS) endete mit der Beendigung der Prozesswasserzufuhr aufgrund einer beginnenden Hemmung. Der Hauptversuchsphase folgte noch eine weitere Phase (Phase 3 (CS II), 20 d) mit ausschließlich Co-Substrat- und Verdünnungswasserzugabe (20 + 80 Vol.-%), um in beiden Systemen die Auswirkungen der Hemmung zu minimieren.

Reaktorperformance

Tabelle 6-12 zeigt die Raumbelastung ($B_{R,CSB,m}$) und den Anteil des HTC-Prozesswassers an der Raumbelastung ($B_{R,CSB,HTC,m}$) während der verschiedenen Phasen des Versuches mit HTC-Prozesswasser im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR. Durch einen konstanten Zulauf sollte die HRT in beiden Systemen auf 3,4 d gehalten werden. Tatsächlich schwankte diese zwischen 4,0-4,4 d im Festbett und zwischen 3,9-4,8 d im AnMBBR. Abbildung A3-1 im Anhang A 3.1 zeigt die HRT in beiden Reaktoren über die Versuchszeit im Detail.

Tab. 6-12: Mittlere Raumbelastung ($B_{R,CSB}$) und der Anteil des HTC-Prozesswasser an der Raumbelastung ($B_{R,CSB,HTC,m}$) während der beiden Versuchsphasen mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR, Standardabweichung in Klammern

Phase	Versuchstag [d]	AF				AnMBBR			
		$B_{R,CSB,m}$ [g/(l*d)]		$B_{R,CSB,HTC,m}^*$ [g/(l*d)]		$B_{R,CSB,m}$ [g/(l*d)]		$B_{R,CSB,HTC,m}^*$ [g/(l*d)]	
1 (CS I)	1-17	3,1	(±1,31)	-	(-)	3,0	(±1,21)	-	(-)
	18-30	6,2	(±0,42)	0,6	(±0,27)	6,1	(±0,40)	0,6	(±0,27)
2 (CS + HTC)	31-42	6,9	(±0,27)	1,5	(±0,22)	6,5	(±0,18)	1,5	(±0,20)
	43-63	7,4	(±0,86)	2,4	(±0,30)	7,4	(±0,50)	2,4	(±0,23)
	64-84	7,7	(±0,52)	3,3	(±0,25)	7,8	(±0,31)	3,4	(±0,24)
	85-92	5,5	(±0,52)	2,6	(±0,38)	6,6	(±0,44)	3,1	(±0,22)
	93-105	3,4	(±1,40)	1,4	(±0,63)	5,3	(±0,22)	2,2	(±0,10)

* Berechnet mit dem prozentualen Anteil des C_{CSB} des HTC-Prozesswasser am Gesamt- C_{CSB} im Zulauf der Versuchsreaktoren

Die mittleren CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf sowie die Abbaugrade η_{CSB} in beiden Versuchsreaktoren zeigt Tabelle 6-13.

Tab. 6-13: Mittlerer CSB im Zu- und Ablauf sowie η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR während der beiden ersten Versuchsphasen mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

Phase	Versuchstag [d]	Zulauf		Ablauf anaerober Festbettreaktor		Ablauf AnMBBR	
		C_{CSB} [mg/l]	C_{CSB} [mg/l]	η_{CSB} [%]	C_{CSB} [mg/l]	η_{CSB} [%]	
1 (CS I)	1-17	12.321	435	96	311	97	
	18-30	23.099	1.853	92	717	97	
2 (HTC + CS)	31-42	24.383	2.580	90	1.837	93	
	43-63	28.328	4.017	86	3.929	86	
	64-84	32.025	6.198	81	6.151	81	
	85-92	33.071	7.226	78	7.695	77	
	93-105	37.100	7.015	81	8.322	78	

Während der Phase 2 (HTC + CS) stieg der C_{CSB} im Zulauf beider Reaktoren konstant auf bis zu 33 g/l an. Davon wurden bis zu 18 g/l durch das verwendete HTC-Prozesswasser gestellt, entsprechend ca. 42 % des Gesamt- C_{CSB} . Mit Beginn der Dosierung des HTC-Prozesswassers stieg der C_{CSB} im Ablauf beider Reaktoren konstant an. Dieser erreichte bis zum Versuchsende ca. 7 g/l im Festbettreaktor und ca. 8,3 g/l im AnMBBR. Gleichzeitig sank die CSB-Eliminationsleistung η_{CSB} von anfänglich 94 % auf bis zu 76 % im Festbettreaktor und von 98 % auf 73% im AnMBBR, d.h. zwischen den Leistungen beider Reaktoren bestehen nur geringfügige Abweichungen. Die einzige Ausnahme kann zwischen den Versuchstagen 18 bis 30 beobachtet werden, an denen der Festbettreaktor einen etwas schlechteren CSB-Abbau zeigt als der AnMBBR.

Abbildung 6-12 zeigt die Verläufe der Gasraten und des pH-Wertes in beiden Reaktoren. Alle anderen Auswertungen zu Gasanfall und Gasqualität sind im Anhang A 3.1 zu finden.

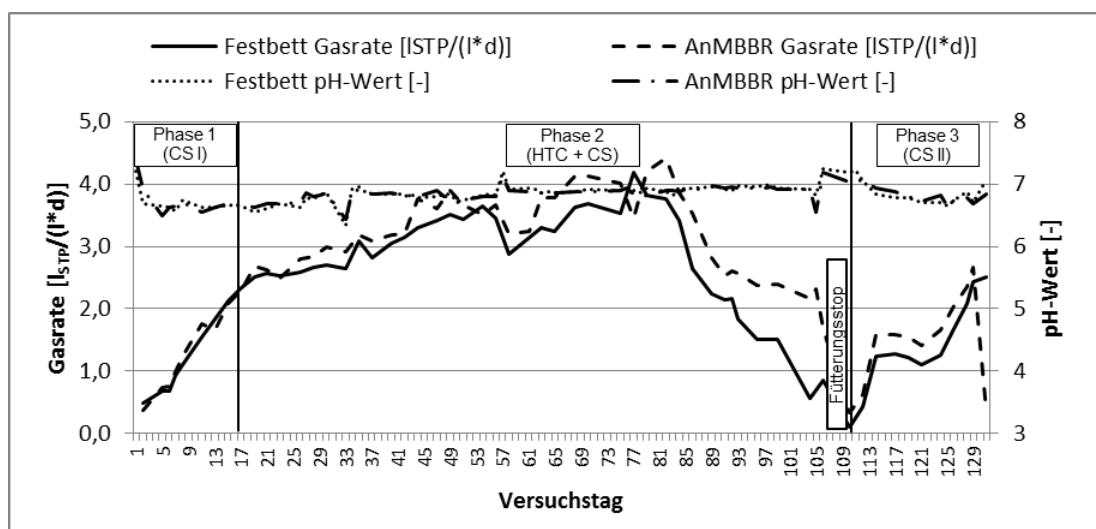


Abb. 6-12: Gasraten und pH-Wert während der Versuche mit Feinmulch-Prozesswasser

Während der Phase 2 (HTC + CS) stiegen die Gasraten (in l Biogas pro l Reaktorvolumen und Tag) konstant in beiden Systemen an und erreichten ein Maximum von ca. 4,2 bis 4,4 $I_{STP}/(l \cdot d)$ bis zum 80. Versuchstag. Der AnMBBR zeigte in dieser Phase eine etwas höhere Biogasproduktion als der Festbettreaktor. Fettig et al. (2013) erreichten dagegen lediglich Gasraten von 0,06 $I_{STP}/(l \cdot d)$ bei der anaeroben Behandlung von HTC-Prozesswasser aus Biertreber und 0,88 bzw. 1,3 $I_{STP}/(l \cdot d)$ für HTC-Prozesswässer aus Zuckerrüben bzw. Speiseresten.

Im gleichen Maße wie die Gasraten stiegen auch die Methanraten im Verlaufe der Phase 2 konstant bis zu einem Maximum von 2,6 $I_{STP}/(l \cdot d)$ in beiden Reaktoren an. An diesem Punkt lag die Raumbelastung bei fast 8 g CSB/(l·d) in beiden Reaktoren. Von Fettig et al. (2013) wurde eine Methanrate von 0,05 $I_{STP}/(l \cdot d)$ bei der anaeroben Behandlung von HTC-Prozesswasser aus Biertreber, 0,61 $I_{STP}/(l \cdot d)$ bei Zuckerrüben und 0,88 $I_{STP}/(l \cdot d)$ bei Speiseresten erreicht. Wirth et al. (2015) erreichten 0,513 l/(l·d) in ihrem mesophilen und 0,809 l/(l·d) in ihrem thermophilen Festbettreaktor bei $B_{R,CSB}$ von 5 g_{CSB}/(l·d). Wirth und Mumme (2013) erzielten für HTC-Prozesswasser aus Maissilage, das über einen Zeitraum von 42 Tagen behandelt wurde, Methanraten von 0,45 und 0,25 l/(l·d) in einem anaeroben Rührreaktor (CSTR = continuously stirred tank reactor) und einem anaeroben Festbettreaktor.

Während des Zeitraums der Prozesswasserdosierung lagen die Methanausbeuten im Festbettreaktor bei 0,280 bis 0,399 l/(g·d) und im AnMBBR bei 0,287 bis 0,398 l/(g·d). Die durchschnittlichen Methanausbeuten betragen 0,329 l/(g·d) im Festbettreaktor und 0,336 l/(g·d) im AnMBBR.

Die Zugabe des HTC-Prozesswassers in Phase 2 (HTC + CS) führte zu einem kontinuierlichen Rückgang der Methankonzentration in beiden Reaktoren. Am Tag 18 nach Beginn der Prozesswasserzugabe betrug der y_{CH_4} ca. 74 Vol.-% im Festbettreaktor und ca. 73 Vol.-% im AnMBBR. Am 92. Versuchstag war die Methankonzentration in beiden Systemen auf ca. 60 Vol.-% gefallen. Dieses entspricht einer Reduktion von ca. 17 Vol.-% im Vergleich zur Phase 1 (CS I). Auffällig ist, dass es in beiden Reaktoren zu einem gleichartigen Rückgang der Methangaskonzentration über den Verlauf der Versuchsphase kam. Ab Versuchstag 85 wurde die Raumbelastung zurückgenommen, um einer beginnende Hemmung entgegenzuwirken. Trotzdem sank die Methangaskonzentration im AnMBBR bis zum Ende dieser Versuchsphase weiter bis auf 58 Vol.-%, während sich die Biogasqualität im Festbettreaktor in den letzten Tagen der Versuchsphase (93-105 d) von einem Minimum von 61 Vol.-% auf ca. 67 Vol.-% erholte.

Abbildung 6-13 zeigt exemplarisch die Konzentrationsverläufe der Gesamt-Alkalinität (TAC) und der organischen Säuren sowie der FOS/TAC-Verhältnisse im Festbettreaktor. Die Grafik für den AnMBBR befindet sich im Anhang A 3.1.

Während der Versuchsphase 2 (HTC + CS) wurde der Anteil an HTC-Prozesswasser im Zulauf beider Reaktoren langsam vergrößert. Wie Abbildung 6-13 zeigt, stieg die Alkalinität auf 2.000 bis 2.500 mg/l in beiden Systemen an. Diese Konzentration war mehr als doppelt so hoch wie in Phase 1 (CS I). Dies belegt, dass die Alkalinität primär aus dem HTC-Prozesswasser stammte.

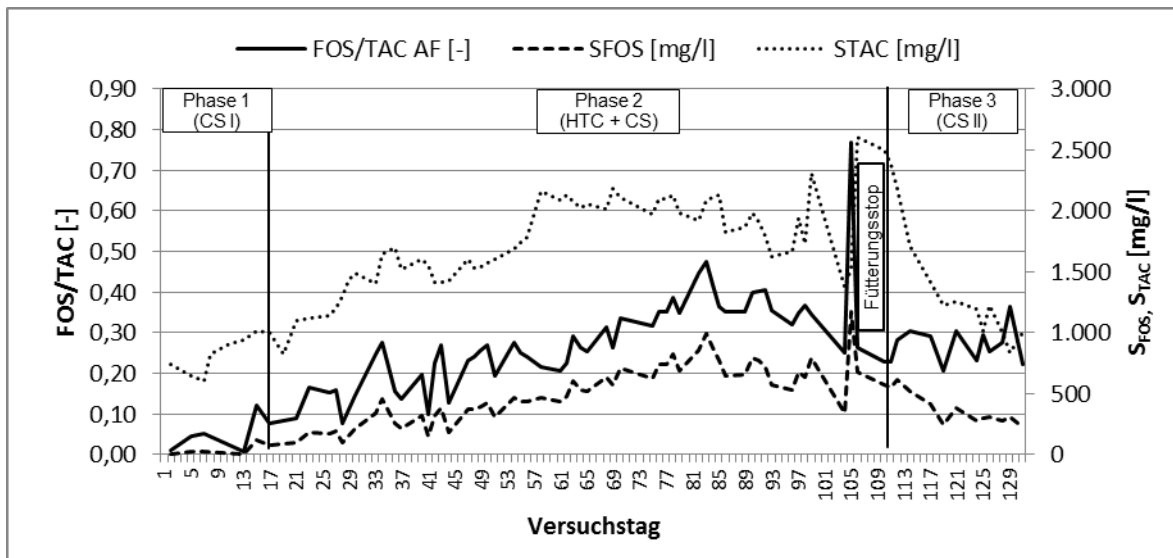


Abb. 6-13: Konzentrationsverläufe von Gesamt-Alkalinität (TAC) und organischen Säuren (FOS) sowie dem FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor

Zwischen den Versuchstagen 43 und 84 wurde die Raumbelastung in beiden Systemen auf einem nahezu konstanten Level gehalten, während der HTC-Prozesswasseranteil im Zulauf zunahm (siehe Abb. 6-11). Dieses führte zu einem stetigen Anstieg der organischen Säuren in beiden Systemen (vergl. Abb. 6-13 und Abb. A3-2). In dieser Zeit nahmen die organischen Säuren im Festbettreaktor von 400 auf 730 mg/l und im AnMBBR von 440 auf 700 mg/l zu. Am Tag 85 erreichten sie ihre Maximalkonzentrationen (ca. 1.000 mg/l im Festbettreaktor und 700 mg/l im AnMBBR).

Aufgrund der hohen Alkalinität sind die resultierenden FOS/TAC-Verhältnisse niedriger als erwartet. Im Festbettreaktor betragen diese zum Versuchstag 84 in etwa 0,45 im Festbettreaktor und 0,35 im AnMBBR. Ein FOS/TAC-Verhältnis von 0,4 bis 0,5 deutet auf ein hoch belastetes System hin, während ein Verhältnis zwischen 0,3 und 0,4 auf ein gut ausgelastetes System hinweist (Lossie und Puetz, 2008). Die Fortführung der Versuche bei der maximal erreichten Raumbelastung hätte früher oder später zu einer starken Beeinträchtigung der anaeroben Biozönose geführt.

Die Rücknahme der Raumbelastung von Tag 85 an führte zu einem langsamen Rückgang der Konzentration an organischen Säuren im Festbett, während im AnMBBR eine weitere Zunahme auf 1.000 mg/l bis zum Tag 104 erfolgte. Am Tag 105 stieg diese im AnMBBR dann dramatisch auf 2.250 mg/l. Unerklärlicherweise stieg sie auch im Festbettreaktor auf 1.170 mg/l. In dieser Zeit wurde die Raumbelastung im Festbettreaktor auf 3,4 g CSB/(l·d) und im AnMBBR auf 5,4 g CSB/(l·d) zurückgenommen. Die Vermutung liegt nahe, dass es zu einer Hemmung, verursacht durch zu hohe Konzentrationen an organischen Säuren, gekommen ist. Ein Abfallen des pH-Wertes konnte in keinem der beiden Reaktorsysteme während der Phase 2 (HTC + CS) beobachtet werden. Darum wird vermutet, dass der Anstieg der Konzentration an organischen Säuren nur das Resultat einer anderweitig induzierten Hemmung ist. Trotz der Hemmung erholte sich der Festbettreaktor nach der Verringerung der Raumbelastung ab dem 85. Versuchstag besser als der AnMBBR.

Dies wird durch die Verbesserung des Abbaugrades η_{CSB} und der Biogasqualität belegt. Oliveira et al. (2013) haben in ihren HTC-Prozesswässern aus Holzhackschnitzeln hohe Konzentrationen an phenolischen Verbindungen und Furfural-Derivaten nachgewiesen. Holzhackschnitzel sind auch der Hauptbestandteil des Ausgangssubstrates Feinmulch, das hier eingesetzt wurde. Nach Reza et al. (2014) wirken beiden Stoffgruppen hemmend auf den anaeroben Abbau.

Technische Probleme bei der Verwendung von Feinmulch-Prozesswasser

Mit der Zugabe von HTC-Prozesswasser aus Feinmulch kam es in beiden Reaktoren zu einer kontinuierlichen Bildung von schwarz gefärbten Ausfällungen sowohl in den Ablaufbehältern als auch in den Schläuchen beider Reaktoren. Die Ausfällungen führten zur Verstopfung von Schläuchen und Pumpen. Untersuchungen der Ausfällungen ergaben einen ca. 75 %igen anorganischen Anteil. Funke und Ziegler (2010) berichteten über eine kontinuierliche Kondensation, Polymerisation und Ausfällung von Feststoffpartikeln im HTC-Prozesswasser. Demzufolge wird es sich bei den Ausfällungen um HTC-Biokohle handeln, die aus dem verwendeten HTC-Prozesswasser durch eine weiter anhaltende Polymerisation gebildet wird. Im Hinblick auf eine großtechnische Abwasserbehandlungsanlage wäre es notwendig, Reinigungsvorrichtungen in Rohrleitungen und anderen Anlagenteilen einzuplanen, um durch Ablagerungen verursachte Betriebsstörungen durch eine vorbeugende Reinigung vermeiden zu können.

6.5.3. Versuchsergebnisse - Biertreber

Während eines 64 Tage währenden Versuchs wurde Biertreber-Prozesswasser eingesetzt, welches zuvor am Standort Höxter einer MAP-Fällung unterzogen worden war. Abbildung 6-14 gibt einen Überblick über den Versuchsverlauf.

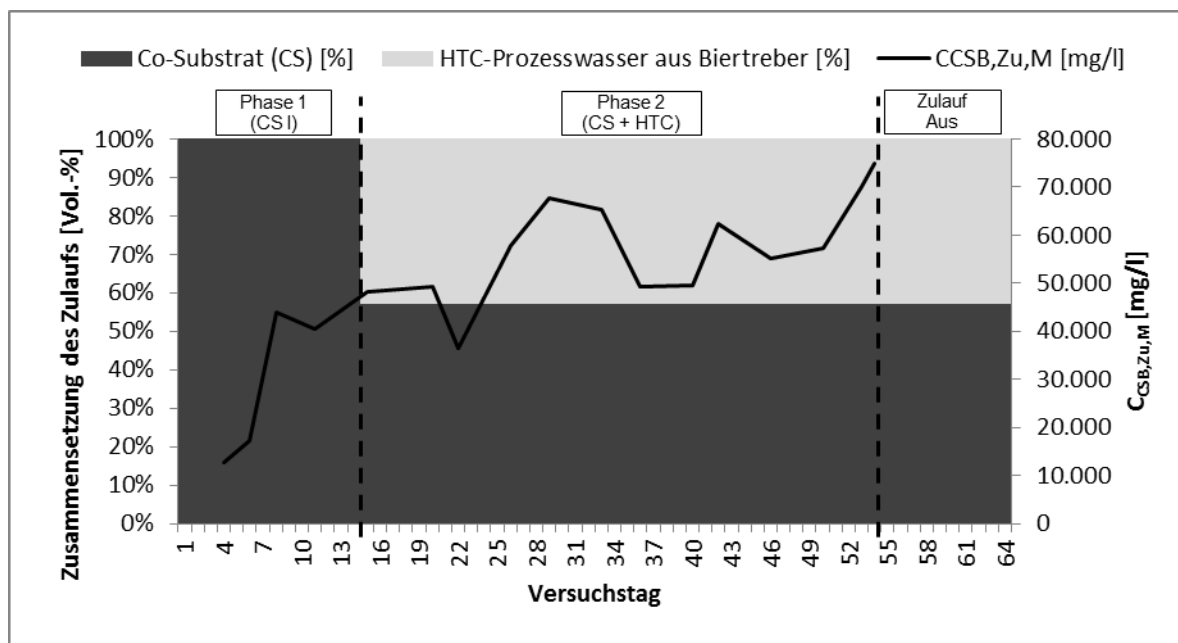


Abb. 6-14: Mischungsverhältnis von Biertreber-Prozesswasser und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{\text{CSB,Zu,M}}$ im Zulauf beider Reaktoren über den Versuchszeitraum

In der Teilphase 2 wurden Co-Substrat und Biertreber-Prozesswasser im Verhältnis von 570 ml Co-Substrat + 430 ml HTC-Prozesswasser gemischt. Dies entspricht einer Mischung, in der 25 % des gesamten C_{CSB} durch das HTC-Prozesswasser und 75 % durch das Co-Substrat gestellt werden. Ab Versuchstag 54 wurde der Zulauf zu beiden Reaktoren gestoppt, bis zum Versuchstag 64 aber weiterhin die Konzentration der organischen Säuren in den Reaktoren gemessen.

Schimmelinduzierter CSB-Abbau in der Vorlage

Bereits zu Beginn des Einsatzes von HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung) kam es in der Vorlage zu einer ausgeprägten Schimmelbildung, die einen kontinuierlichen CSB-Abbau in der Vorlage verursachte. Wie bereits dargestellt, betrug die Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$ über den gesamten Zeitraum der Phase 2 (HTC + CS).

Der C_{CSB} -Abbau in der Vorlage variierte zwischen 820 und 7.100 mg CSB/(l*d) bei einem mittleren täglichen Abbau von ca. 3.550 mg CSB/(l*d). Bei dem abgebauten C_{CSB} muss es sich um leicht abbaubare Verbindungen wie z.B. organische Säuren handeln. Diese Vermutung wird durch den Verlauf des pH-Wertes bestätigt, da mit steigendem C_{CSB} -Abbau ein pH-Wert-Anstieg einherging. Um dem rapiden Abbau in der Vorlage auszugleichen und große Schwankungen in der Belastung beider Reaktoren so weit wie möglich zu minimieren, erfolgte das Nachfüllen der Vorlage arbeitstäglich.

Reaktorperformance

Abbildung 6-15 zeigt die Raumbelastungen in den beiden Reaktoren während der Versuchsphase mit Biertreber-Prozesswasser. Die hydraulische Aufenthaltszeit betrug im Mittel 13 bis 14 Tage. Der Verlauf der HRT über die Versuchszeit ist dem Anhang A 3.2 zu entnehmen.

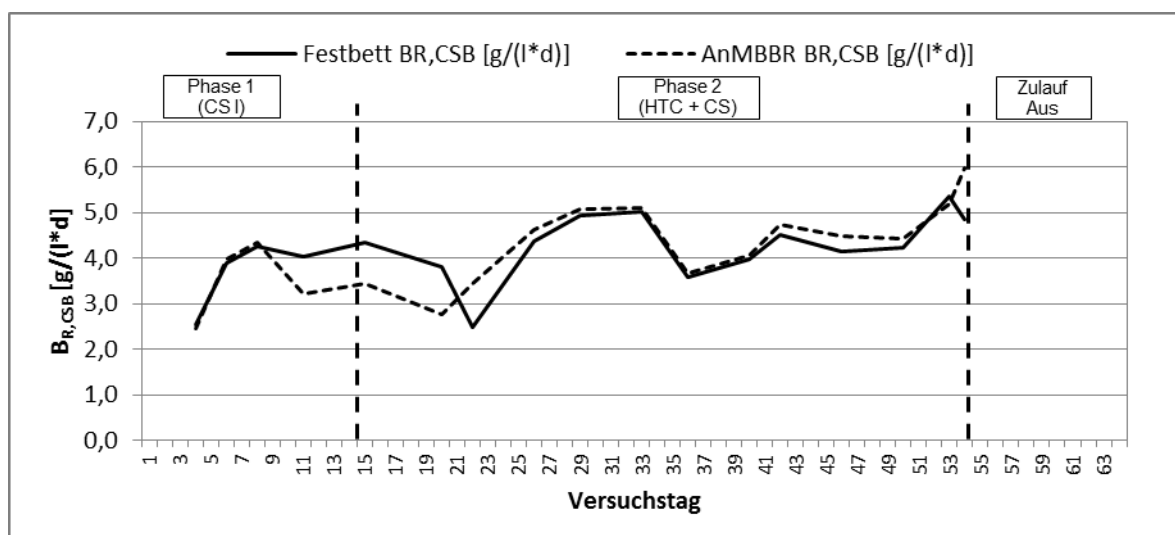


Abb. 6-15: $B_{R,CSB}$ im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Trotz regelmäßigem Nachfüllen der Vorlage mit frischem Prozesswasser/Co-Substrat-Gemisch konnten Schwankungen der Raumbelastung nicht vermieden werden.

Abbildung 6-16 zeigt die pH-Werte in beiden Reaktoren über den Versuchszeitraum, die in beiden Reaktoren nahezu parallel verlaufen. Beginnend mit einem pH-Wert um 6,7 (Tag 15) stiegen sie in beiden Reaktoren auf bis zu pH 7,2 (Tag 48) an, um dann bis Versuchstag 54 auf pH 6,6 im Festbettreaktor und 6,3 im AnMBBR abzusinken. Der pH-Wert Anstieg wird dem eingesetzten HTC-Prozesswasser zugeschrieben, welches für die MAP-Fällung einer pH-Wert-Korrektur unterzogen worden war. Der pH-Wert-Abfall ist ein Anzeichen für den Beginn eines instabilen Prozesses.

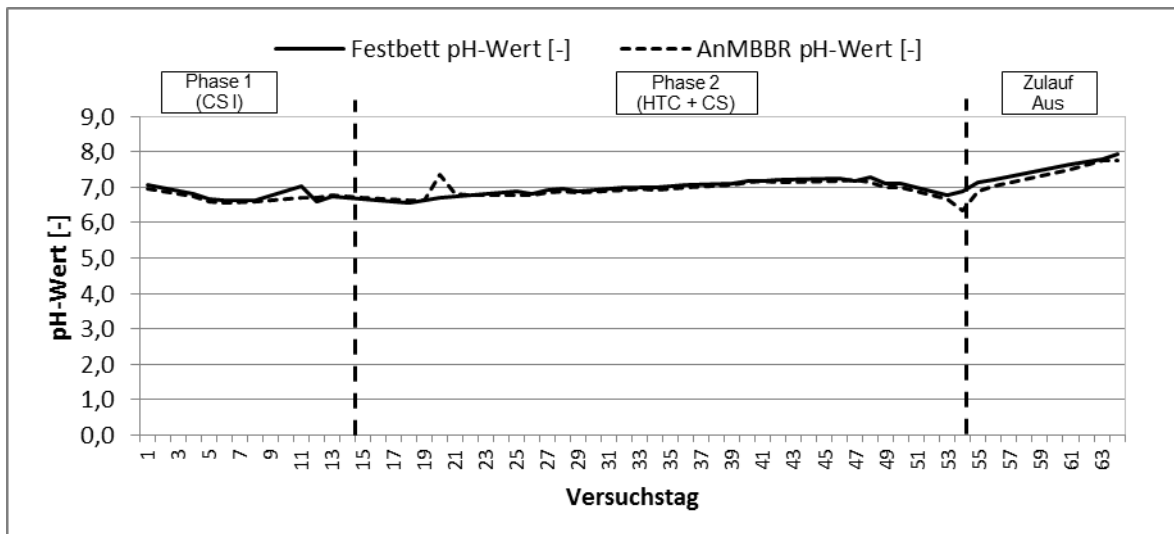


Abb. 6-16: pH-Werte im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$

Abbildung 6-17 zeigt den C_{CSB} im Zu- und Ablauf und Abbildung 6-18 den Abbaugrad η_{CSB} über die Versuchszeit im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR.

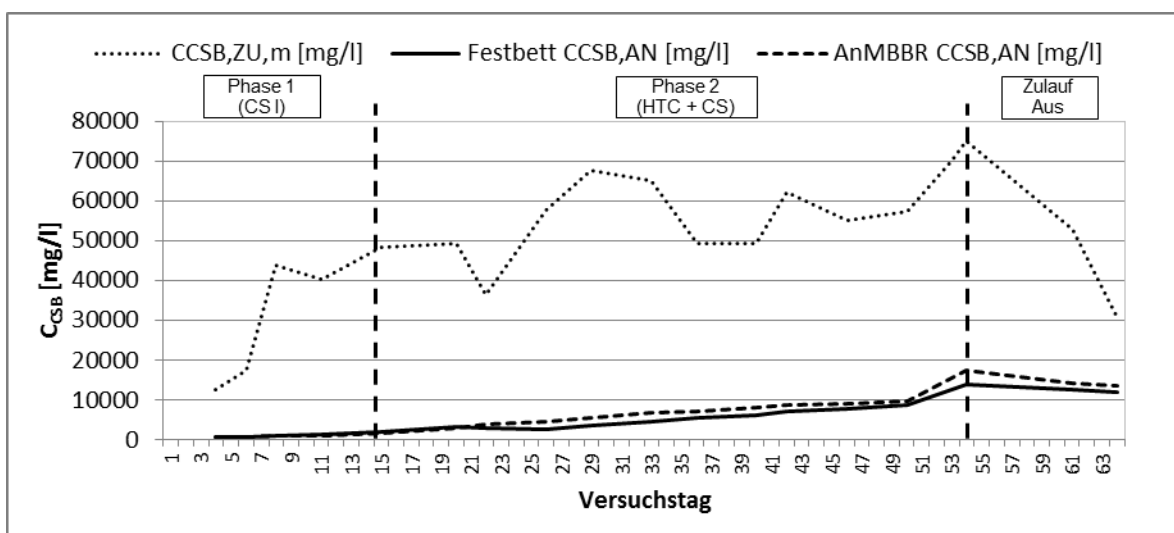


Abb. 6-17: C_{CSB} im Zu- und Ablauf im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$

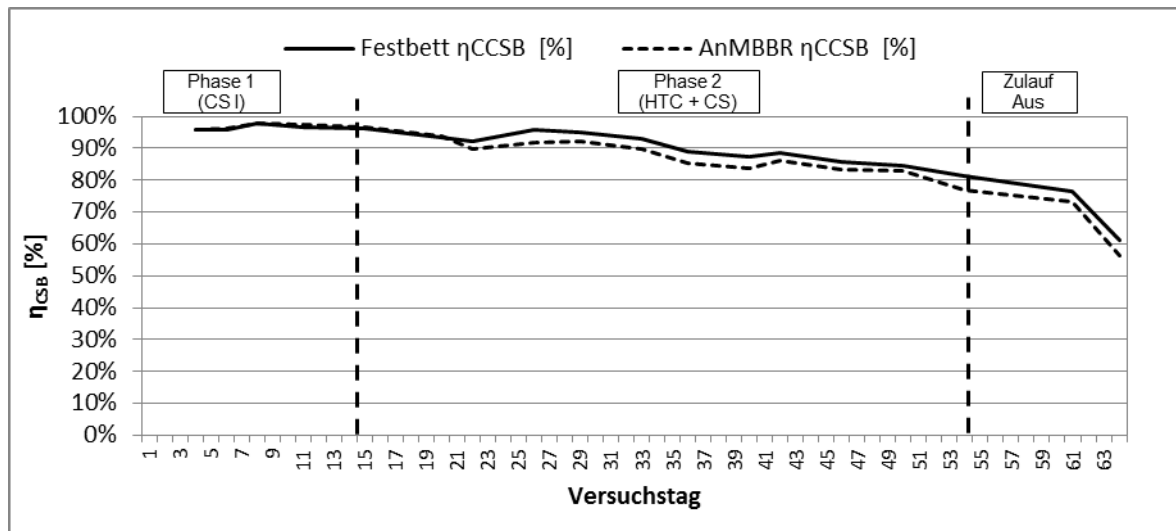


Abb. 6-18: η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$

Die CSB-Elimination verlief in beiden Reaktoren quasi gleich. Im Ablauf beider Reaktoren stieg der C_{CSB} konstant über den Versuchszeitraum an. Ab Versuchstag 50 kam es in beiden Reaktoren zu einem rapiden Anstieg des CSB im Ablauf. Analog dazu fiel die CSB-Eliminationsleistung parallel in beiden Reaktoren ab. Der anaerobe Festbettreaktor zeigte eine leicht bessere Performance über den gesamten Versuchszeitraum.

Abbildung 6-10 stellt den Gasanfall (ml_{STP}/d) in beiden Reaktoren dar. Die Biogasproduktion lag hier im Mittel um 25 % niedriger als theoretisch zu erwarten gewesen wäre. Ab Tag 54 wurde der Zulauf zu beiden Reaktoren gestoppt, weshalb die Biogasproduktion ab diesem Tag stark abnahm. Der nicht mehr abbaubare Anteil des CSB betrug am letzten Versuchstag aber immer noch > 10.000 mg/L in beiden Reaktoren (siehe Abb. 6-17).

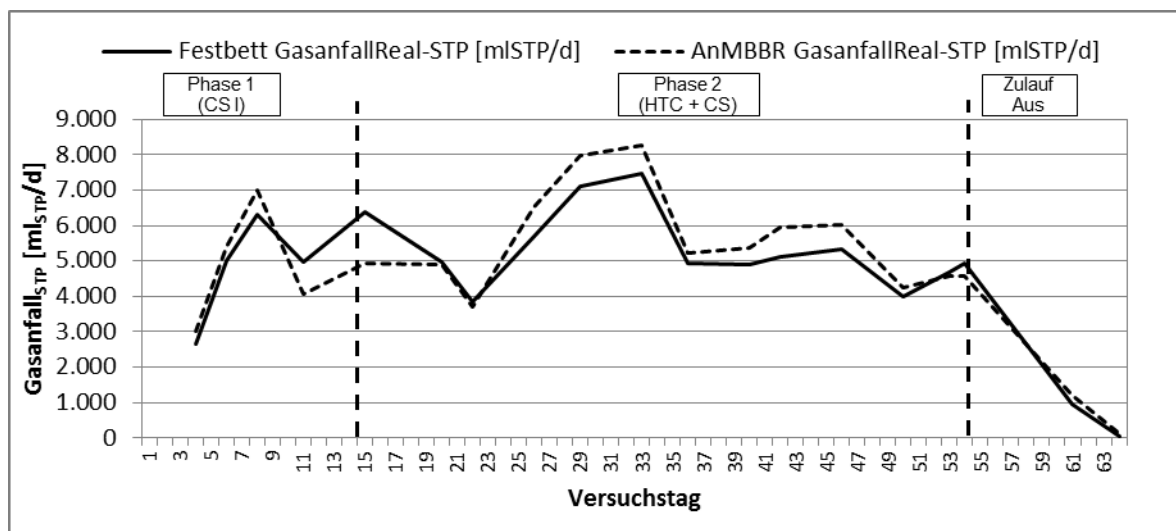


Abb. 6-19: Gasanfall im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25 \% + 75 \%$

Während der Phase 2 (HTC + CS) sanken die Methangehalte im Biogas von anfänglich 66 Vol.-% (Tag 15) in beiden Reaktoren auf 59 Vol.-% im anaeroben Festbettreaktor und 57 Vol.-% im AnMBBR (Tag 40). Bemerkenswert ist, dass ab Versuchstag 48 trotz des Rückgangs der CSB-Elimination der Methangehalt im Biogas in beiden Reaktoren wieder zunahm.

Prozessstabilität - Verhalten der organischen Säuren bei gleichbleibender Raumbelastung

Abbildung 6-20 zeigt exemplarisch die Verläufe von S_{FOS} und S_{TAC} und das FOS/TAC-Verhältnis über die Versuchszeit im Festbettreaktor. Die Kurvenverläufe für den AnMBBR sind identisch und im Anhang A 3.2 zu finden.

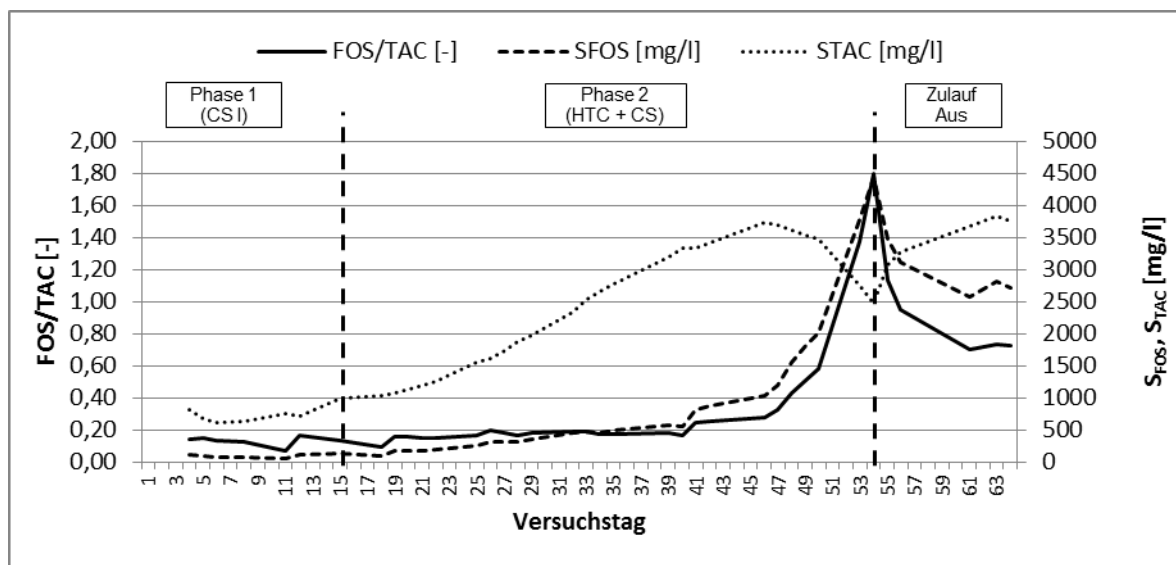


Abb. 6-20: S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor mit Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Wie schon beim Einsatz von Prozesswasser aus Feinmulch kann auch bei Biertreber-Prozesswasser ein Anstieg der Pufferkapazität mit fortschreitender Prozesswasserzugabe beobachtet werden. Auch hier wurden bis zu $\frac{3}{4}$ der Pufferkapazität durch das eingesetzte Prozesswasser gestellt. Mit Einsetzen der HTC-Prozesswasserdosierung ab Versuchstag 15 blieb der Prozess in beiden Reaktoren bis zum 40. Versuchstag stabil. Bis zu diesem Zeitpunkt stieg der S_{FOS} im anaeroben Festbettreaktor von anfänglich 135 mg/l auf ca. 540 mg/l und im AnMBBR von 110 mg/l auf ca. 650 mg/l an. Wegen der hohen Pufferkapazität betrug das FOS/TAC-Verhältnis zu diesem Zeitpunkt ca. 0,2, was auf eine gut arbeitende Biozönose hindeutet. Nach den Richtlinien der FOS/TAC-Bestimmung könnten beide Reaktoren zu diesem Zeitpunkt bedenkenlos eine höhere Belastung tolerieren (Lossie und Puetz, 2008).

Die eigentlich kritische Konzentration von 300 mg/l an organischen Säuren wurde im anaeroben Festbettreaktor bereits nach nur 13, im AnMBBR sogar nach nur 11 Tagen der HTC-Prozesswasserdosierung erreicht. Zu diesem Zeitpunkt war der Reaktorinhalt nicht einmal ganz ausgetauscht (HTR = 13-14 d).

Nach 31 Tagen der Prozesswasserzugabe (Versuchstag 46) erreichten die organischen Säuren in beiden Reaktoren gleichzeitig eine Konzentration von 1.000 mg/l. Zu diesem Zeitpunkt betrug das FOS/TAC-Verhältnis ca. 0,4, was auf einen gut ausgelasteten, aber stabilen anaeroben Abbau hinweist. Ab dem Versuchstag 47 stiegen die organischen Säuren rapide an und erreichten bis zum Versuchstag 54 (39 Tage Prozesswasserdosierung) ca. 5.000 mg/l. Wie beim Einsatz von Prozesswasser aus Feinmulch kann auch beim Biertreber kein nennenswerter Abfall des pH-Wertes bei hohen Konzentrationen an organischen Säuren beobachtet werden (siehe Abb. 6-16). Daher ist auch hier von einer Substrathemmung basierend auf den Inhaltsstoffen des Prozesswassers auszugehen.

6.5.4. Versuchsergebnisse - Gärreste

Gärreste aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage wurden einmal bei einem pH-Wert von 8 und einmal bei einem durch Schwefelsäure korrigierten pH-Wert von 4 carbonisiert. Anschließend erfolgte bei beiden Prozesswässern eine MAP-Fällung. Aufgrund der hohen Sulfatkonzentrationen, verursacht durch den Einsatz von H_2SO_4 zur Einstellung des pH-Wertes, musste das Gärreste-Prozesswasser pH 4 zusätzlich einer Sulfat-Fällung mittels Bariumchlorid ($BaCl_2$) unterzogen werden.

Beide Prozesswässer wurden separat gelagert und einer separaten anaeroben Behandlung unterzogen. Der anaerobe Festbettreaktor wurde mit dem Gärreste-Prozesswasser pH 4 und der AnMBBR mit dem Gärreste-Prozesswasser pH 8 beaufschlagt. Abbildung 6-21 zeigt das volumetrische Mischungsverhältnis von Gärreste-Prozesswasser pH 4 und Co-Substrat sowie den mittleren C_{CSB} im Zulauf des Festbettreaktors. Analog dazu gibt Abbildung 6-22 die Prozessparameter im AnMBBR unter Verwendung von Gärreste-Prozesswasser pH 8 wieder.

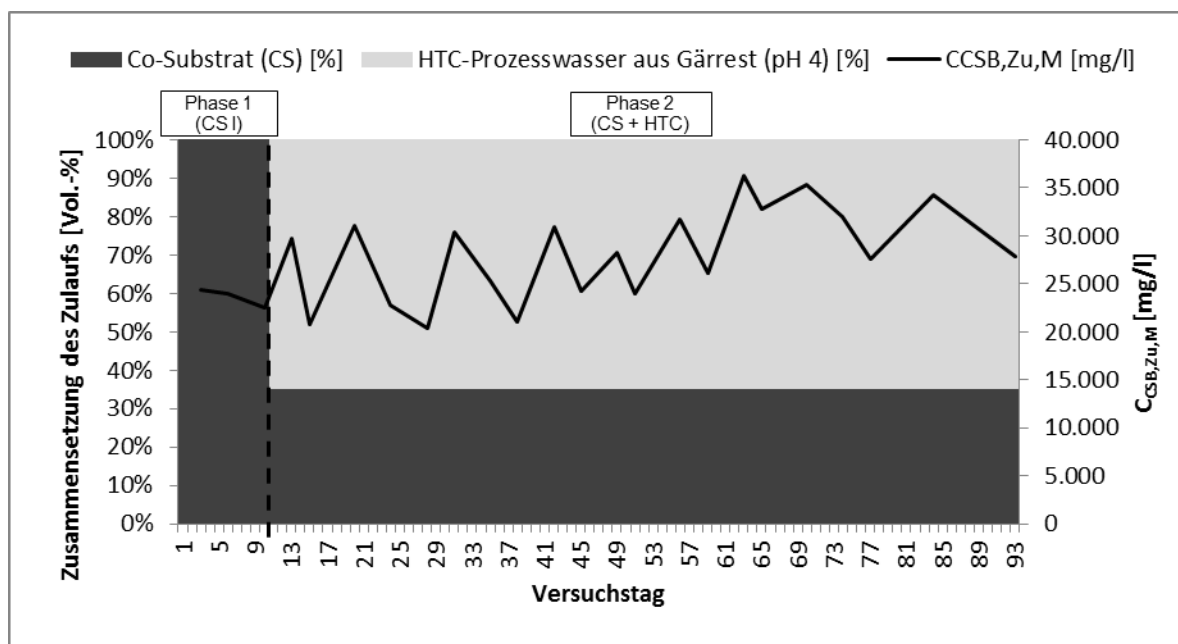


Abb. 6-21: Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 4) und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf des anaeroben Festbettreaktors über den Versuchszeitraum

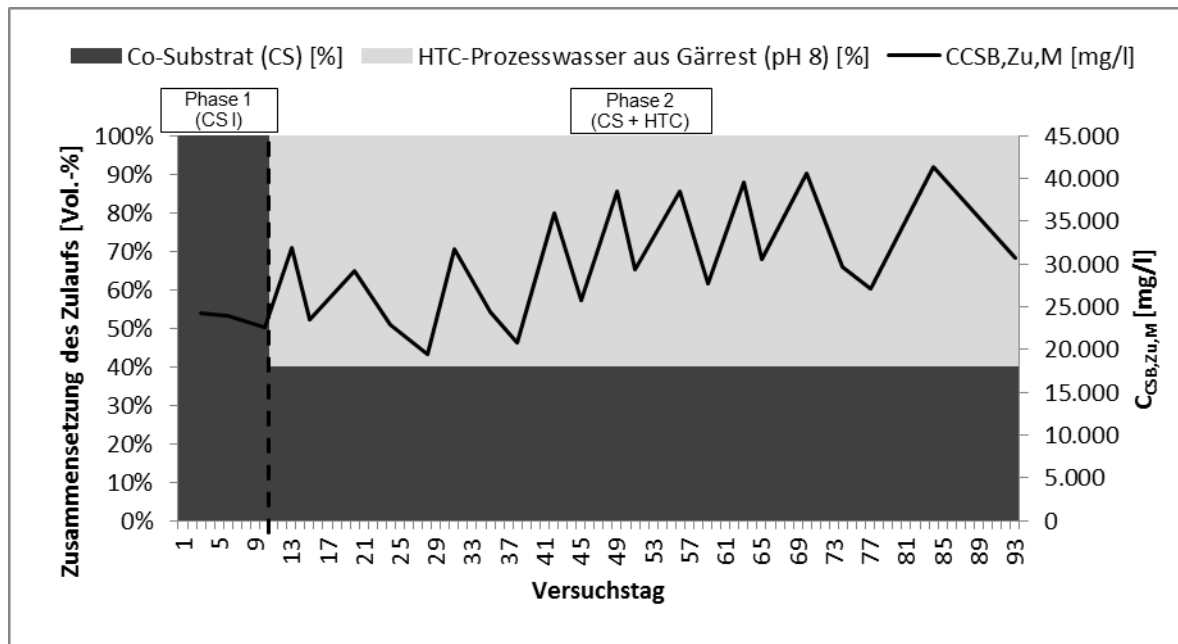


Abb. 6-22: Mischungsverhältnis von HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 8) und Co-Substrat sowie der erzielte $C_{CSB,Zu,M}$ im Zulauf des AnMBBR über den Versuchszeitraum

Von beiden Prozesswässern wurde eine CSB-Mischung mit Co-Substrat hergestellt, in der 25 % des C_{CSB} vom jeweiligen Prozesswasser und 75 % des C_{CSB} vom Co-Substrat herrührten. Dies entspricht einer Mischung von 350 ml Co-Substrat + 650 ml Prozesswasser für das Gärreste-Prozesswasser pH 4 und 400 ml Co-Substrat + 600 ml Prozesswasser für das Gärreste-Prozesswasser pH 8.

Schimmelinduzierter CSB-Abbau in der Vorlage

Wie bereits bei der Anwendung von Biertreber-Prozesswasser nach MAP-Fällung kommt es auch bei den Gärresten zu einer ausgeprägten Schimmelbildung in beiden Vorlagen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen wurde auf eine Umwälzung des Vorlagebehälters verzichtet. Ziel war es, die Schimmelbildung einzudämmen bzw. auf die Oberfläche des Inhalts der Vorlagen zu begrenzen. Zusätzlich erfolgte die Abwasserzugabe in den Vorlagebehälter arbeitstäglich, um den schimmelpilzverursachten CSB-Abbau so gering wie möglich zu halten.

Der C_{CSB} -Abbau variierte während Phase 2 (HTC + CS) in der Vorlage des anaeroben Festbettreaktors (Gärrest, pH 4) zwischen 400 und 3.900 mg CSB/(l*d) und in der Vorlage des AnMBBR (Gärrest, pH 8) zwischen 730 und 4.000 mg CSB/(l*d). Der mittlere tägliche C_{CSB} -Abbau lag in der Vorlage des anaeroben Festbettreaktors bei ca. 1.500 mg CSB/(l*d) und in der Vorlage des AnMBBR bei ca. 2.500 mg CSB/(l*d). Damit fiel der mittlere CSB-Abbau fast 1.000 mg/(l*d) niedriger aus als bei Biertreber-Prozesswasser, was wiederum die in den Batchtests festgestellte schlechtere Abbaubarkeit von Gärreste-Prozesswasser bestätigt.

Reaktorperformance

Abbildung 6-23 zeigt die Raumbelastung in den beiden Reaktoren während der Versuche mit Gärreste-Prozesswasser. Die Raumbelastung sollte über den Versuchszeitraum konstant auf 3,0 g CSB/(l*d) gehalten werden. Die hydraulische Aufenthaltszeit betrug im Mittel 12 Tage in beiden Reaktoren. Der Verlauf der HRT über die Versuchszeit ist im Anhang A 3.3 zu finden.

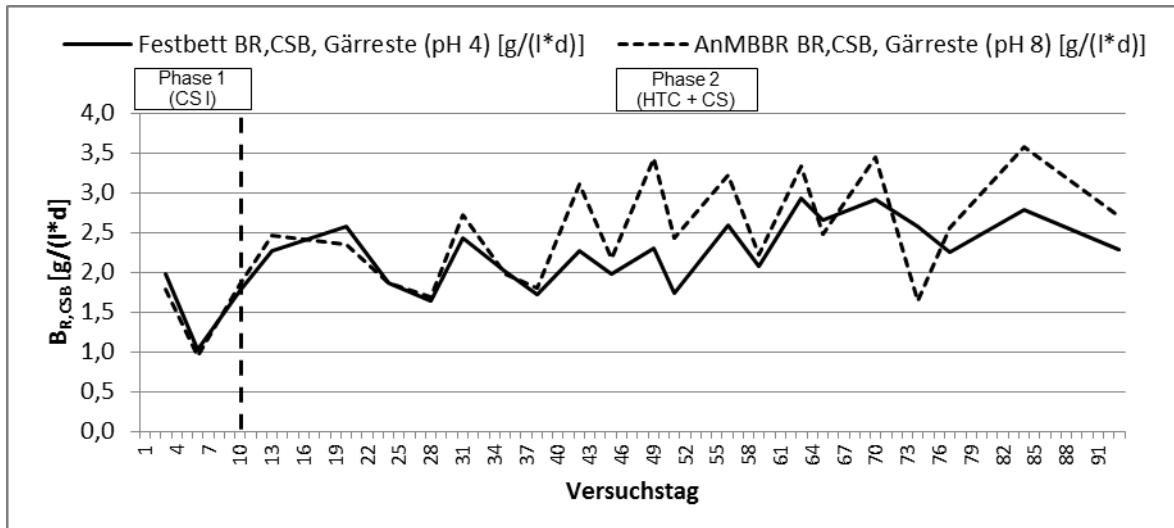


Abb. 6-23: $B_{R,CSB}$ im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Trotz arbeitstäglichen Nachfüllens der Vorlage mit frischem Prozesswasser/Co-Substrat-Gemisch kam es in beiden Reaktoren zu vergleichsweise starken Schwankungen in der Raumbelastung von +/- 1 g/(l*d).

Abb. 6-24 zeigt die pH-Werte in beiden Reaktoren über den Versuchszeitraum.

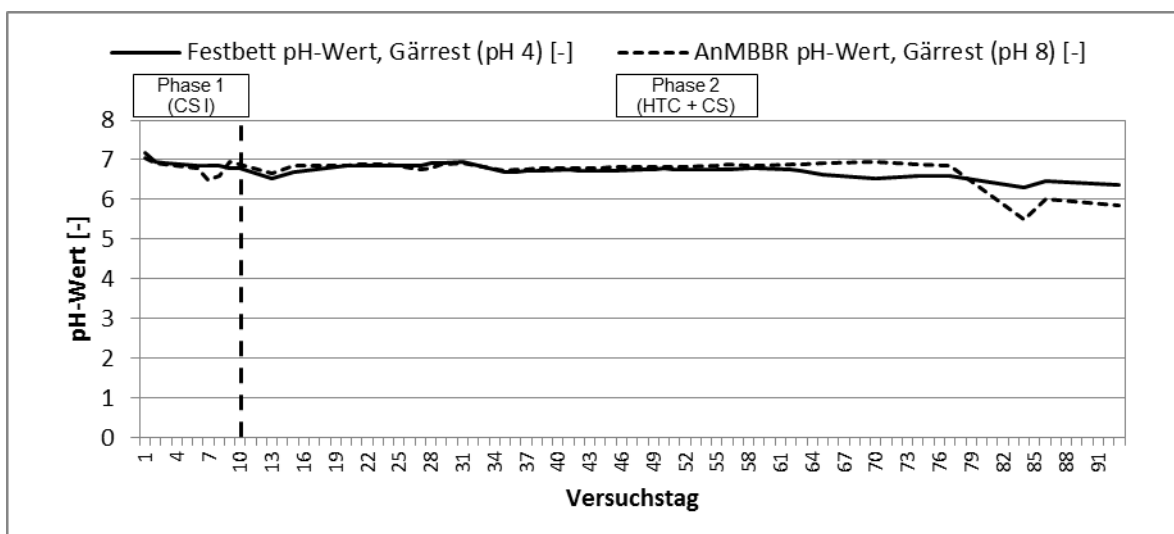


Abb. 6-24: pH-Werte im anaeroben Festbettreaktor und im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Der pH-Wert verlief in beiden Reaktoren bis zum 65. Versuchstag ohne größere Schwankungen parallel und lag zwischen pH 6,8 und pH 7,0. Ab dem 70. Versuchstag sank der pH-Wert ab. Dies deutet auf einem instabil werdenden anaeroben Prozess hin und ist im AnMBBR ausgeprägter als im anaeroben Festbett.

Abbildung 6-25 zeigt den C_{CSB} im Zu- und Ablauf und Abbildung 6-26 den η_{CSB} in beiden Reaktoren als Funktion der Versuchszeit.

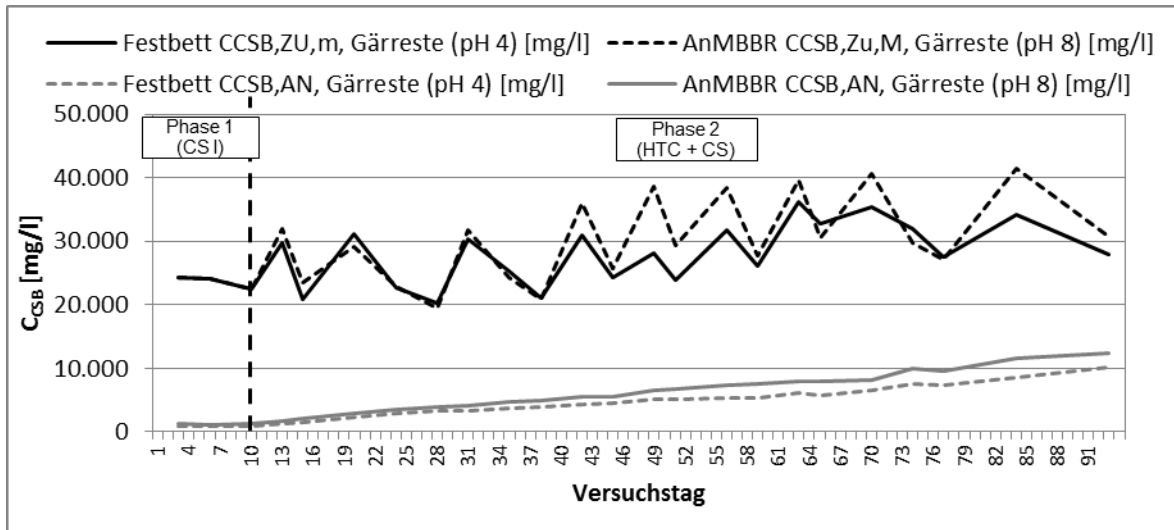


Abb. 6-25: C_{CSB} im Zu- und Ablauf von anaerobem Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

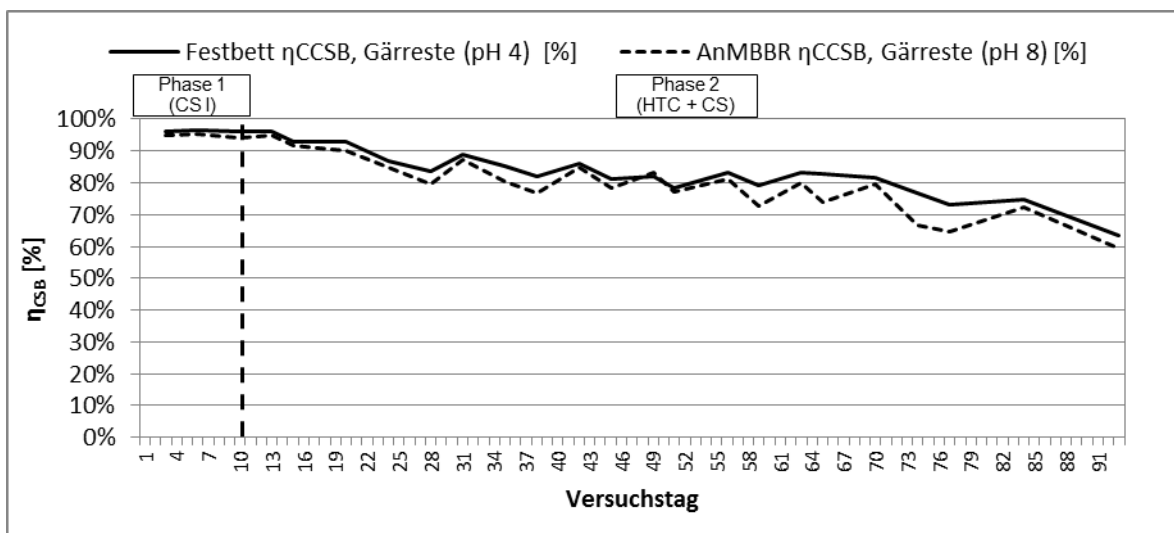


Abb. 6-26: η_{CSB} im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser (nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Im Ablauf beider Reaktoren stieg der C_{CSB} konstant über den Versuchszeitraum an. Ein rapider Anstieg, wie er beim Einsatz von Biertreber-Prozesswasser beobachtet wurde, fand nicht statt. Analog zum C_{CSB} im Ablauf fiel der η_{CSB} ebenfalls kontinuierlich und in

beiden Reaktoren nahezu parallel ab. Die C_{CSB} -Elimination verlief in beiden Reaktoren quasi gleich, wobei der anaerobe Festbettreaktor ein wenig effizienter war.

Abbildung 6-27 zeigt den Gasanfall ($\text{ml}_{\text{STP}}/\text{d}$) in beiden Reaktoren.

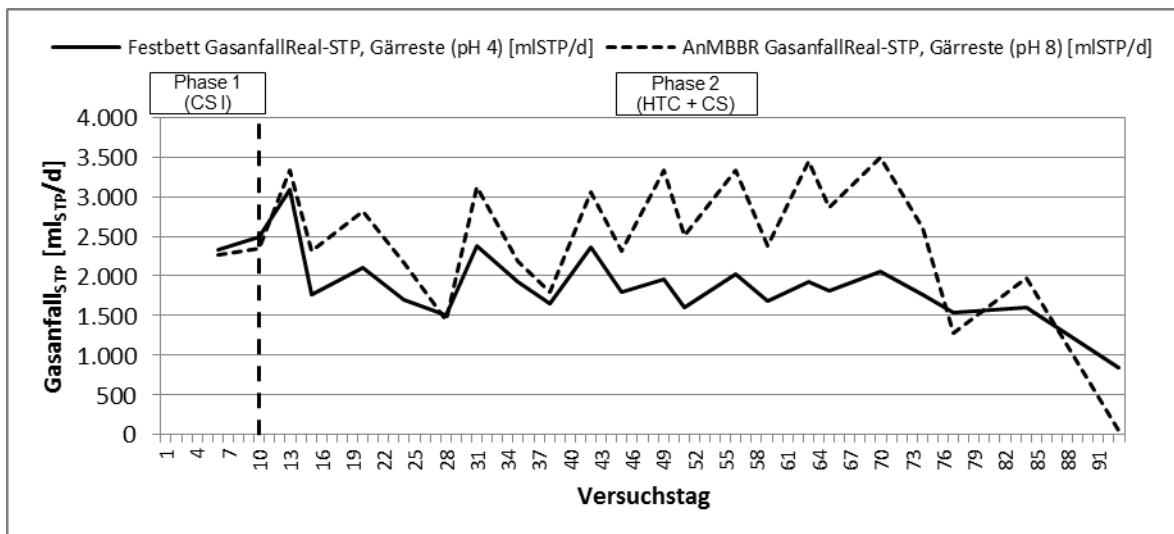


Abb. 6-27: Gasanfall im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser nach MAP- und Sulfat-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Abhängig von den zugeführten Frachten schwankte die Biogasproduktion in der Phase 2 (HTC + CS) im anaeroben Festbettreaktor zwischen 1.500 bis 2.500 $\text{ml}_{\text{STP}}/\text{d}$ deutlich weniger als im AnMBBR (1.500 bis 3.500 $\text{ml}_{\text{STP}}/\text{d}$). Die mittlere Gasproduktion lag im AnMBBR mit ca. 2.500 $\text{ml}_{\text{STP}}/\text{d}$ höher als im Festbettreaktor mit ca. 1.850 $\text{ml}_{\text{STP}}/\text{d}$. Die tatsächliche Biogasproduktion war im Festbettreaktor um ca. 40 % und im AnMBBR um ca. 30 % niedriger als erwartet. Diese Unterschiede sind auf die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Prozesswässer zurückzuführen. Ab dem 70. Versuchstag ging in beiden Reaktoren die Biogasproduktion zurück. Diese Abnahme war im AnMBBR weit ausgeprägter; der Gasanfall ging hier bis Versuchsende fast gegen Null.

Die Methangehalte variierten während der Phase 2 (HTC + CS) im produzierten Biogas in beiden Reaktoren nur unmerklich. Im anaeroben Festbettreaktor schwankte der CH_4 -Gehalt lediglich zwischen 68 und 69 Vol.-% und im AnMBBR zwischen 66 auf 63 Vol.-%. Auffällig ist, dass selbst nach Versuchstag 70 die Biogasqualität konstant war.

Abbildung 6-28 sowie Abbildung 6-29 zeigen die Verläufe von S_{FOS} und S_{TAC} sowie des FOS/TAC-Verhältnisses über die Versuchszeit in beiden Versuchsreaktoren.

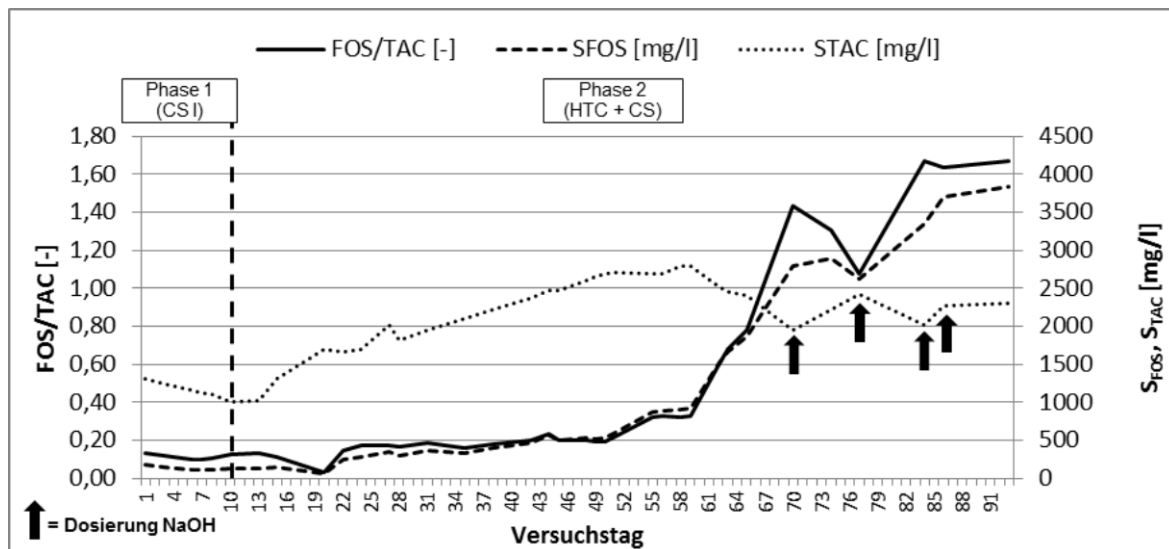


Abb. 6-28: S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im anaeroben Festbettreaktor mit Gärreste-Prozesswasser pH 4 nach MAP- und S-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

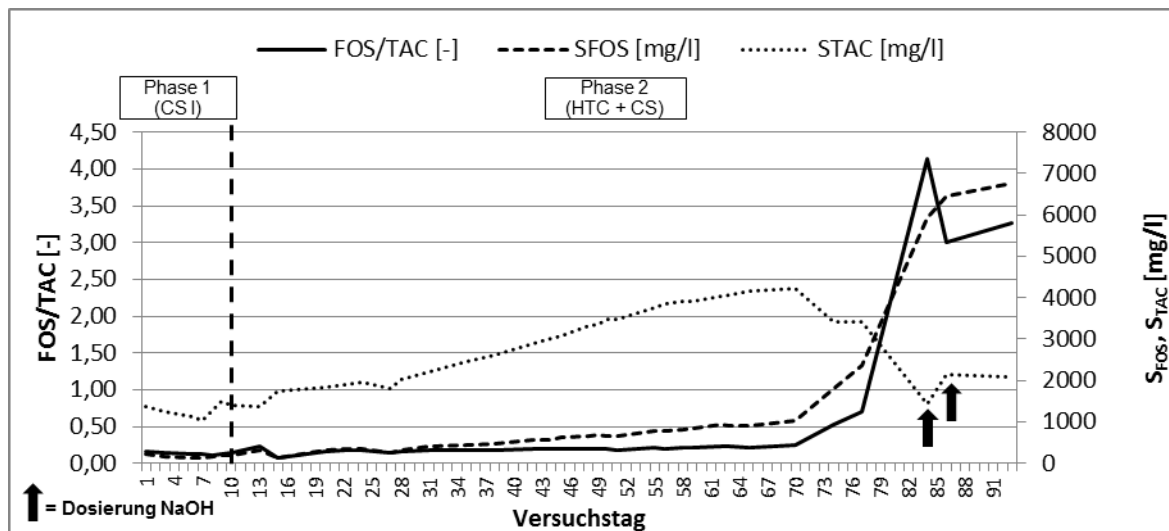


Abb. 6-29: S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im AnMBBR mit Gärreste-Prozesswasser pH 8 nach MAP-Fällung, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Wie bereits beim Einsatz von Prozesswasser aus Feinmulch und Biertreber kann auch beim Einsatz beider Prozesswässer aus Gärresten ein Anstieg der Pufferkapazität mit fortschreitender Prozesswasserzugabe festgestellt werden. Das Gärreste-Prozesswasser pH 4 stellt dabei bis zu $\frac{2}{3}$, das Gärreste-Prozesswasser pH 8 bis zu $\frac{3}{4}$ der gesamten Pufferkapazität in den jeweiligen Reaktoren. Im Gegensatz zum AnMBBR verlief der anaerobe Abbau im Festbettreaktor weniger stabil, was an den stärker schwankenden Konzentrationen an organischen Säuren zu erkennen ist. Auch hier musste im späteren Verlauf der Versuche der pH-Wert im Reaktor des Öfteren durch Zugabe von NaOH korrigiert werden.

Mit Einsetzen der HTC-Prozesswasserdosierung ab Versuchstag 10 blieb der Prozess im anaeroben Festbettreaktor bis zum Versuchstag 60 relativ stabil. In dieser Zeit stiegen die organischen Säuren von 130 mg/l auf ca. 1.000 mg/l bei einem maximalen FOS/TAC-Verhältnis von 0,33 an. Nur 10 Tage später (70. Versuchstag) stiegen die organischen Säuren im AnMBBR ebenfalls auf ca. 1.000 mg/l S_{FOS} an. Zu diesem Zeitpunkt betrug das FOS/TAC-Verhältnis 0,24.

Die kritische Konzentration von 300 mg/l S_{FOS} wurde im anaeroben Festbettreaktor bereits am Tag 17 (27. Versuchstag) und im AnMBBR am Tag 18 (28. Versuchstag) nach Beginn der HTC-Prozesswasserdosierung erreicht. Zu diesem Zeitpunkt waren die Inhalte der Reaktoren theoretisch beim Festbettreaktor 1,8-fach und beim AnMBBR 2,1-fach ausgetauscht ($HTR = 12$ d). Mit Erreichen von 1.000 mg/l stiegen die organischen Säuren in beiden Reaktoren rapide an. Bereits am 62. Versuchstag lagen sie im Festbettreaktor bei > 1.500 mg/l ($FOS/TAC = 0,6$). Am 74. Versuchstag betrug das FOS/TAC-Verhältnis im AnMBBR 0,53 bei S_{FOS} von > 1.800 mg/l. Bis zum Abbruch der Versuche am Versuchstag 93 wurden im Festbettreaktor ca. 3.800 mg/l und im AnMBBR ca. 6.700 mg/l gefunden. Zu diesem Zeitpunkt kam der anaerobe Prozess in beiden Reaktoren vollständig zum Erliegen.

6.5.5. Reaktorleistung mit den HTC-Prozesswässern

Tabelle 6-14 gibt eine Übersicht über die Leistung aller Reaktoren für alle untersuchten HTC-Prozesswässer bei stabilem Betrieb. Für die Bewertung wurde aus jeder Versuchsphase für jeden Reaktor eine Phase des stabilen anaeroben Abbaus herangezogen. Zu beachten ist, dass trotz des Einsatzes eines Co-Substrates mit keinem der verwendeten Prozesswässer ein dauerhafter stabiler anaerober Abbau gewährleistet werden kann. Bereits bei niedrigen Raumbelastungen (ca. 2,5 g/(l*d) im Falle der Gärreste) kommt es auf längere Sicht zu einer Hemmung des anaeroben Abbaus.

Für die Konzeption und die Wirtschaftlichkeit einer großtechnischen Anlage ist daher die Möglichkeit einer Mitbehandlung des Prozesswassers nur bei sehr hohen Mischungsanteilen anderer Substrate (d.h. $\ll 25\%$ $C_{CSB,HTC}$ in der Mischung) sinnvoll.

Im ersten Versuch mit Feinmulch-Prozesswasser wurde versucht, durch konstantes Anheben der Raumbelastung über die Zeit die maximale mögliche Raum-Zeit-Ausbeute für die beiden Reaktoren zu bestimmen. In den beiden folgenden Versuchen mit HTC-Prozesswässern aus Biertreber und Gärresten wurde hingegen die Raumbelastung nahezu konstant gehalten. Lediglich der CSB-Abbau durch den Schimmelpilzbefall in den Vorlagen verhinderte hier einen gleichbleibenden Wert.

Mit Feinmulch-Prozesswasser konnte eine Raumbelastung von ca. 7 g CSB/(l*d) über einen Zeitraum von ca. 40 Tagen gehalten werden, bevor beide Reaktoren bei einer maximalen Raumbelastung von ca. 8 g CSB/(l*d) instabil wurden. Ein stabiler anaerober Abbau ließ sich bei der Verwendung von Biertreber-Prozesswasser nur bei Raumbelastungen von bis zu ca. 4,5 g CSB/(l*d), und das nur über einen Zeitraum von ca. 25 Tagen, halten. Beim Gärreste-Prozesswasser war eine Raumbelastung von ca. 2 g CSB/(l*d) für gerade einmal 10-15 Versuchstage möglich, bevor der Prozess instabil wurde.

Tab. 6-14: Zusammenstellung erreichter Leistungen bei stabilem Prozess aller kontinuierlichen Versuche (Mittelwerte)

Parameter	Einheit	Prozesswasser					
		Feinmulch		Biertreber		Gärrest	
		AF	AnMBBR	AF	AnMBBR	AF Gärreste, (pH 4)	AnMBBR Gärreste, (pH 8)
Betrachteter Zeitraum	[d]	10	10	12	10	15	12
$B_{R,CSB}$	[kg/(m ³ ·d)]	7,6	7,2	4,5	4,0	1,9	2,2
η_{CSB}	[%]	88	90	93	92	85	85
S_{FOS}	[mg/l]	~ 320	~ 290	~ 380	~ 300	~ 340	~ 340
HRT	[d]	3,5	3,6	13,4	13,5	12,3	11,9
$C_{CSB,m,ZU}$	[g/l]	26.496	25.689	60.000	52.800	23.930	25.800
Volumenansätze							
Feinmulch: HTC + CS + LW	[-]	240+200+560	215+200+585	430+570	430+570	650+350	600+400
Biertreber HTC + CS							
Gärreste: HTC + CS							
Mischung von $C_{CSB,HTC}$ + $C_{CSB,CS}$	[-]	28 %+72 %	26 %+74 %	25 %+75 %	25 %+75 %	25 %+75 %	25 %+75 %
$C_{CSB,AN}$	[mg/l]	3.298	2.550	3.958	4.182	3.440	3.601

In Abbildung 6-30 ist der Verlauf der organischen Säuren in beiden Reaktoren während der drei Versuchsphasen noch einmal zusammengefasst dargestellt.

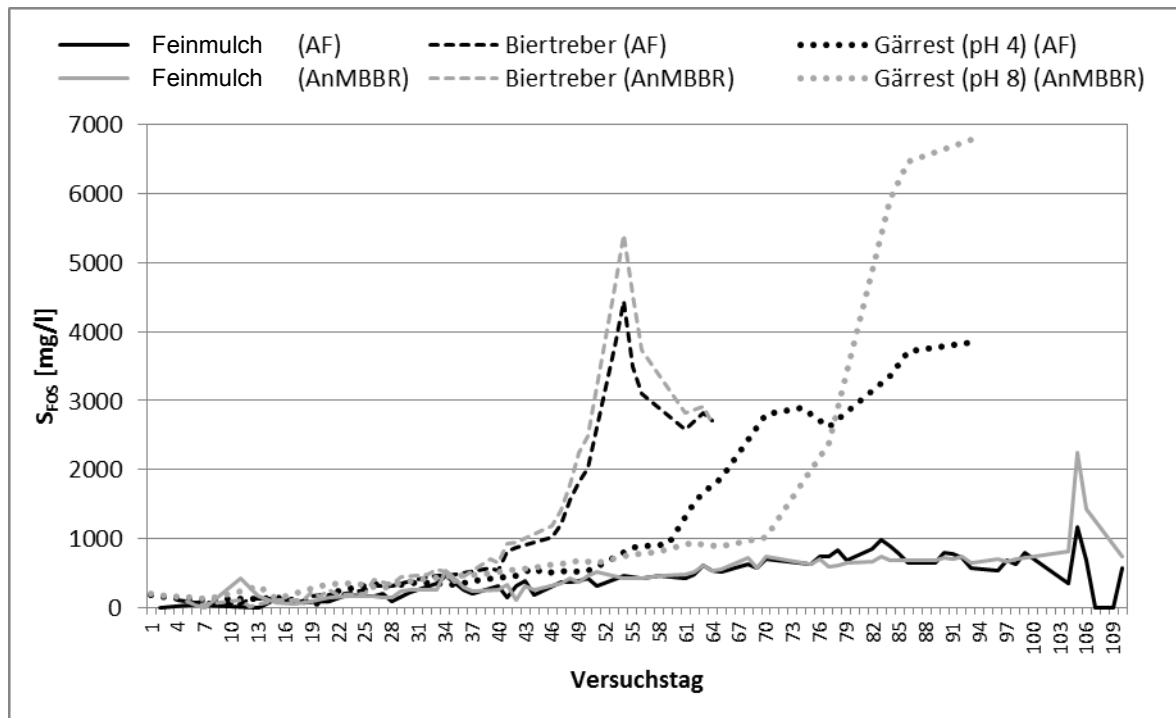


Abb. 6-30: Konzentrationsverläufe der organischen Säuren in beiden Versuchsreaktoren, mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch, Biertreber und Gärrest

In den Versuchen kam es in allen Reaktoren zunächst zu einem langsamen Anstieg der Konzentration an organischen Säuren, gefolgt von einem früher oder später einsetzenden plötzlichen starken Konzentrationsanstieg. Erwartungsgemäß währte die Versuchsdauer mit Feinmulch-Prozesswasser am längsten. In den Batchversuchen ließ sich das Gärreste-Prozesswasser wesentlich schlechter abbauen als das Biertreber-Prozesswasser. Im kontinuierlichen Versuch war das Verhältnis umgekehrt, obwohl der CSB-Anteil aus Co-Substrat in beiden Ansätzen identisch war. Dies ist wahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass die Reaktoren beim Gärreste-Prozesswasser wesentlich geringer belastet wurden als beim Biertreber-Prozesswasser.

6.5.6. CSB-Bilanzen und Wiederfindungsrate

Im Anhang A 3.4 sind die CSB-Bilanzen für alle kontinuierlichen Versuche zusammengefasst dargestellt. Es wurden dabei nur die Phasen ausgewertet, in denen HTC-Prozesswasser zu Einsatz kam, und nicht die Zeiten mit reinem Co-Substrat.

Die errechnete CSB-Bilanzsumme stellt den in der Bilanzierung wiedergefundenen CSB dar und setzt sich zusammen aus den Anteilen Biomassezuwachs, CSB-Verlust über den Ablauf der Reaktoren, CSB im Biogas und Biogasverlust über den Ablauf. Der CSB-Bilanzrest repräsentiert den nicht wiedergefundenen Anteil am zugeführten CSB. Idealerweise sollte die Bilanzsumme 100 % und der Bilanzrest 0 % sein. Im Fall von Feinmulch und Biertreber war die Bilanzsumme > 100 %, was besagt, dass die gesamte CSB-Menge

wiedergefunden wurde. Bei den Gärreste-Prozesswässern wurden bei pH 4 ca. 20 % und bei pH 8 ca. 7 % nicht wieder gefunden. Dies deutet darauf hin, dass es dabei zu Ausfällungen in den Reaktoren gekommen sein muss.

Die Wiederfindungsraten sind erstaunlich gut. Im vorangegangenen Projekt (Fettig et al., 2013) betrug die Wiederfindungsrate bei Biertreber-Prozesswasser lediglich 50 %, und bei Prozesswasser aus Rübenschnitzeln bzw. Speiseresten waren es sogar nur 30-50 % und 20-80 %.

6.5.7. Feststoffbilanzen

Die Ergebnisse der Feststoffbilanzierungen für die kontinuierlichen Versuche sind in Anhang A 3.5 gegeben.

Die Feststoffbilanzen für alle Reaktoren und alle Substrate zeigen, dass es zu keiner Zeit zu einer Ausschwemmung von Feststoffen (negative Feststoffbilanz) gekommen ist. Demnach müssen relativ hohe Mengen an Feststoffen (TS, oTS, TR und oTR) über die Versuchszeiträume in den Reaktoren akkumuliert worden sein.

Der TR besteht aus ungelösten und gelösten Wasserinhaltsstoffen wie zum Beispiel Biomasse (ungelöst), Salze (gelöst) oder anderen, meist gelösten chemischen Verbindungen. Im Fall von HTC-Prozesswasser kommt nicht vollständig polymerisierte Biokohle hinzu. Wie von Fettig et al. (2013) beschrieben, kann in HTC-Prozesswasser auch nach mehrmaligem Filtrieren durch den Tuchfilter einer Kammerfilterpresse noch Biokohle gebildet werden, die überwiegend aus Kohlenstoff besteht. In einer anaeroben Behandlungsstufe kann es zusätzlich zur MAP-Ausfällungen kommen. Hierbei wird nach den Erkenntnissen von Fach (2005) auch der CSB durch Mitfällungsvorgänge reduziert.

6.5.8. Nährstoffverhältnisse

Während der drei Versuche wurden der Reaktorzulauf sowie die Abläufe beider Reaktoren jeweils einer Vollanalyse unterzogen. Die Ergebnisse finden sich im Anhang A 3 bei den jeweiligen Substraten.

Laut Kroiss und Svardal (2015) sowie ATV-Fachausschuss 7.5 (1990) liegt das Mindestnährstoffverhältnis für den anaeroben Abbau bei C:N:P = 800:5:1. Das C:N:P-Verhältnis kann, abhängig von der Abwasserzusammensetzung und den beteiligten Bakteriengruppen, variieren. Übertragen auf C:N:P-Verhältnis der verwendeten Zuläufe (Prozesswasser/Co-Substrat-Gemische) deutet dies bei den Prozesswässern aus Biertreber und Gärresten auf einen Überschuss an Stickstoff hin.

Vor allem bei den Prozesswässern aus Feinmulch und Gärresten (pH 4) kommt es im Gegensatz zu den anderen Prozesswässern zu keiner Ammonifizierung des organischen Stickstoffes. Dies berichten auch Fettig et al. (2013), die feststellten, dass der organische Stickstoff aus HTC-Prozesswässern aus Biertreber, Rübenschnitzeln und Speiseresten nur zu 50-60 % ammonifiziert wurde.

6.5.9. Fazit der kontinuierlichen anaeroben Abbauprobungen

Folgende Schlussfolgerungen bezüglich der anaeroben Abbaubarkeit der verwendeten HTC-Prozesswässer in Kombination mit einem Co-Substrat lassen sich aus den kontinuierlichen Abbauprobungen ziehen:

1. Der anaerobe Festbettreaktor und der Moving-Bed Bio-Reaktor (AnMBBR) zeigten die gleichen Abbauleistungen über die Zeit.
2. Im Vergleich zur Monovergärung der Prozesswässer konnte der Einsatz eines Co-Substrates die Defizite in der Nährstoffzusammensetzung (C:N:P-Verhältnis) ausgleichen und bewirkte eine deutliche Verbesserung der Biogasausbeute (Wiederfindungsrate 60 bis 100 %) sowie der CSB-Bilanzen (Wiederfindungsrate 80 bis 100 %).
3. Während des stabilen Betriebes der Reaktoren konnten Raumbelastungen von bis zu 7 kg/(m³·d) (Feinmulch), ca. 4 kg/(m³·d) (Biertreber) und ca. 2,5 kg/(m³·d) (Gärreste) bei einer CSB-Elimination von ca. 80 % erreicht werden. Der Methangehalt lag in allen Fällen bei ca. 70 %.
4. Der Einsatz eines Co-Substrates bewirkte jedoch keine wesentliche Verbesserung der Langzeitstabilität des anaeroben Abbaus von HTC-Prozesswässern im Vergleich zu den Ergebnissen von Fettig et al. (2013). Selbst bei einer hohen Verdünnung mit Co-Substrat (mind. 75 % C_{CSB} gestellt durch Co-Substrat) liefen die Anaerobreaktoren bei allen HTC-Prozesswässern nur für einen sehr begrenzten Zeitraum (< 40 d) stabil.
5. Unabhängig vom Ausgangssubstrat kam es im Verlauf der Versuche immer wieder zu einer Verringerung der CSB-Eliminationsleistung und zu einem kontinuierlichen Anstieg der Konzentration an organischen Säuren in den Reaktoren, was immer mit einem Zusammenbruch des anaeroben Abbaus endete. Weder durch eine gleichbleibende und vergleichsweise niedrige Raumbelastung (ca. 3 kg CSB/(m³·d)) noch durch hohe hydraulische Aufenthaltszeiten von ca. 14 d oder durch Einstellen des pH-Wertes in den Reaktoren konnte dieses Verhalten positiv beeinflusst werden. Selbst nach Rücknahme der Belastung ging die Konzentration an organischen Säuren nur sehr langsam oder überhaupt nicht zurück.
6. Vermutlich kam es in den Reaktoren zu einer Akkumulation von Substanzen, die zu einer Hemmung bzw. Toxifizierung der anaeroben Biozönose führte. In Frage kommen hier Stoffe wie HMF, Furfurale, Phenole, langkettige Fettsäuren usw., die alle in den verwendeten HTC-Prozesswässern zu finden sind.
7. Zusätzlich ist mit hohen Feststoffeinträgen in eine anaerobe Reinigungsstufe durch die Bildung von Bio-Kohle zu rechnen (bis zu 700 mg/l beim HTC-Prozesswasser aus Feinmulch). Diese Feststoffe können die Betriebssicherheit eines anaeroben Reaktors negativ beeinflussen.

6.6. Charakterisierung der anaerob vorbehandelten Prozesswässer

Für die anaerob vorbehandelten Prozesswässer wurden ebenfalls GC-MS Übersichtsanalysen durchgeführt. Wie die in Abbildung 6-31 wiedergegebenen Diagramme zeigen, sind hier nur noch sehr geringe Mengen der in den unbehandelten Prozesswässern gefundenen Stoffe (siehe Kapitel 4) nachweisbar. Im Einzelnen wurden noch Phthalate, Pyrazinderivate, Levomenthol und Octadecenamid in Konzentrationen von einigen 10 µg/l identifiziert.

Somit stellt die anaerobe Stufe eine effektive Senke für einen Großteil von bedenklichen organischen Verbindungen dar, die bei der Carbonisierung gebildet werden. Wie im vorausgegangenen Projekt gezeigt werden konnte, werden die verbliebenen Mengen der identifizierbaren Einzelstoffe in der Aerobstufe vollständig eliminiert (Fettig et al., 2013).

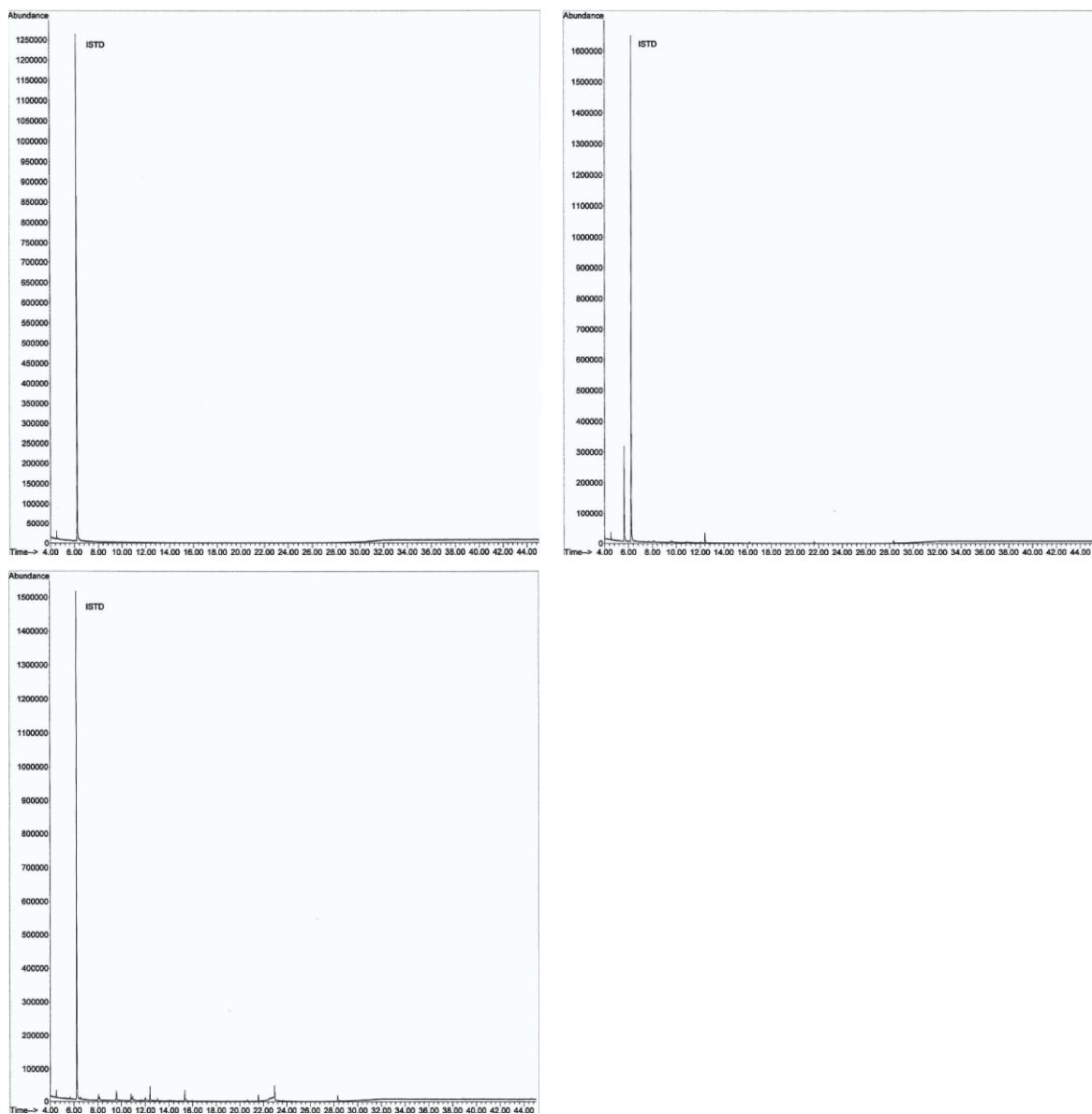


Abb. 6-31: GC-MS Chromatogramme für die HTC-Prozesswässer von Feinmulch (oben links), Biotreber (oben rechts) und Gärresten pH = 4 (unten links) nach der anaeroben Vorbehandlung (ISTD = Interner Standard)

7. Versuche zum aeroben Abbau

7.1. Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit mittels Langzeit-BSB

Als Maß für die Beurteilung der biologischen Abbaubarkeit wurde der Biochemische Sauerstoffbedarf über 30 Tage (BSB₃₀) ermittelt. Die Messung erfolgte nach der manometrischen Methode durch Erfassung der Druckänderung in den Probeflaschen mittels OxiTop-Messköpfen der Firma WTW. Durch den Abbau von Substrat wird Sauerstoff von den Mikroorganismen veratmet. Das entstehende Kohlenstoffdioxid wird von Natriumhydroxid-Plätzchen absorbiert, wodurch ein Unterdruck entsteht. Die Druckänderung wird von den Sensoren der Messköpfe registriert und in den BSB-Wert umgerechnet.

Versuchsbeschreibung

Für die Bestimmung des BSB-Wertes sind folgende Reagenzien notwendig:

- Verdünnungswasser, bestehend aus:
 - Phosphat-Pufferlösung, pH 7,2
 - Kaliumdihydrogenphosphat, wasserfrei 8,5 g
 - Dikaliumhydrogenphosphat, wasserfrei 21,75 g
 - Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat 33,4 g
 - Ammoniumchlorid 0,5 g
 - Die Salze in vollentsalztem Wasser lösen und auf 1000 ml auffüllen.
 - Magnesiumsulfat-heptahydrat-Lösung 22,5 g/l
 - Calciumchlorid-Lösung 27,5 g/l
 - Eisen(III)-chlorid-hexahydrat-Lösung 0,25 g/l
 - Impfschlamm
- N-Allylthioharnstoff (ATH) 1 g/l, zur Hemmung der Nitrifikation

Zur Herstellung des Verdünnungswassers wurde ein halber Liter vollentsalztes Wasser in einem 1 l Messkolben vorgelegt, je 1 ml der Salzlösungen zugesetzt und der Messkolben aufgefüllt. Anschließend wurden 5 ml Impfschlamm aus dem Membran-Bioreaktor zugegeben. Das Verdünnungswasser wurde erst 1 h bei 20 °C belüftet und im Anschluss 1 h stehen gelassen.

Die Proben wurden 1:2 mit Verdünnungswasser verdünnt und den Versuchsansätzen so viel ATH zugegeben, dass sich eine Konzentration von 2 mg/l in den Versuchsansätzen einstellte. Das entsprechende Probevolumen (abhängig vom Messbereich) wurde in eine Braunglasflasche (Fassungsvermögen 500 ml) gefüllt. Jede Probe wurde als Doppelbestimmung und in zwei Messbereichen angesetzt. Die Messbereiche wurden in Abhängigkeit vom zu erwartenden BSB-Wert gewählt.

Für eine kontinuierliche Durchmischung der Versuchsansätze in die Flaschen sorgte ein Magnetrührstäbchen. Anschließend wurde jeweils ein Gummiköcher mit zwei NaOH-Plätzchen gefüllt und auf den Flaschenhals gesetzt. Die OxiTop-Messköpfe wurden fest auf die Flaschen geschraubt und mit dem Controller aktiviert.

Ergebnisse

Für jede Prozesswasserprobe wurden vier BSB-Kurven (Doppelansätze für je zwei Messbereiche) gemessen. Bei der Auswertung wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Verdünnung Mittelwerte gebildet, so dass alle Daten für eine Probe zu einer BSB-Kurve zusammengefasst werden konnten. Die Abbildungen 7-1 und 7-2 zeigen die BSB-Kurven für alle Einsatzstoffe vor bzw. nach der anaeroben Behandlung.

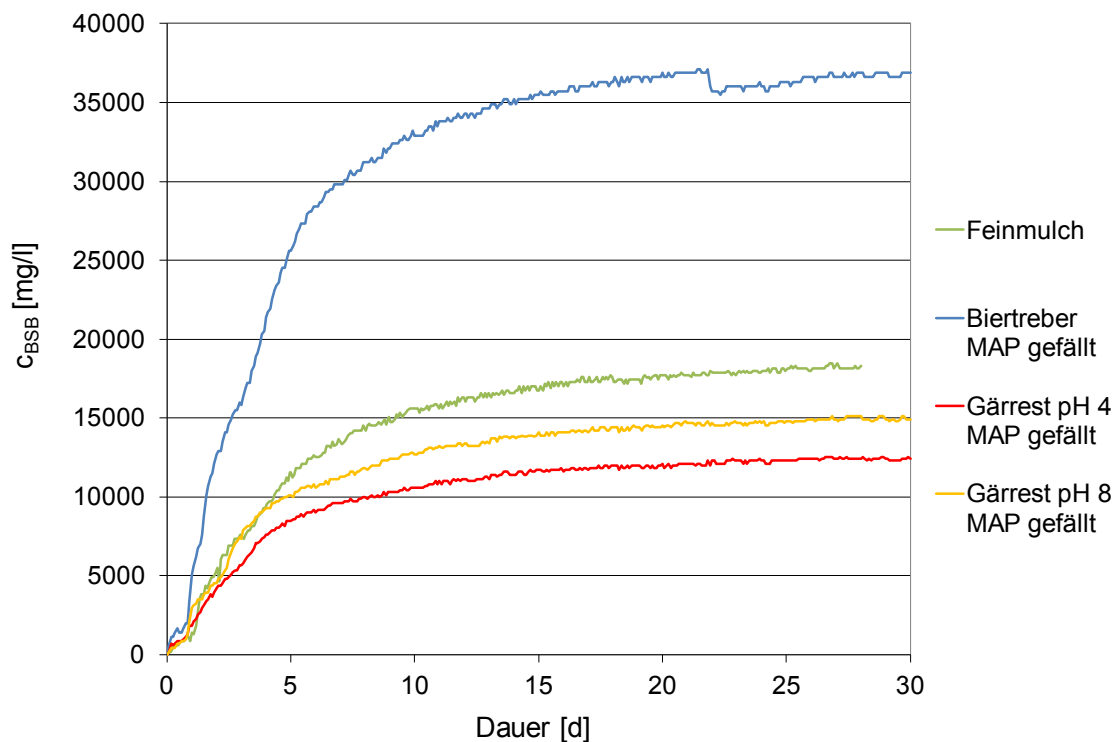


Abb. 7-1: Langzeit-BSB der Original-Prozesswässer

Abbildung 7-1 stellt den Verlauf des BSB vor der anaeroben Behandlung dar. Die Messdaten für das Feinmulch-Prozesswasser stammen aus den Untersuchungen von Neuhaus (Neuhaus, 2016). Wie zu erkennen ist, steigt der BSB-Wert nach einer Adaptionsphase von ca. einem Tag bei allen Prozesswässern an. Der Verlauf der BSB-Kurve für die Prozesswässer aus Feinmulch, Gärreste pH 4 und Gärreste pH 8 ist mit einem flachen Anstieg und dem Erreichen eines Plateaus nach ca. zehn Tagen relativ ähnlich. Der Langzeit-BSB für diese Prozesswässer liegt zwischen 12.400 und 18.300 mg/l. Der Kurvenverlauf beim Biertreber-Prozesswasser ist deutlich steiler. Hier wird ein Plateau erst nach ca. 15 Tagen erreicht, und der Langzeit-BSB liegt bei 36.900 mg/l.

Der Verlauf der BSB-Kurven unterliegt leichten Schwankungen und ähnelt einem Sägezahnprofil. Diese Schwankungen sind auf Änderungen des Luftdrucks zurückzuführen, welche bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Weiterhin wurden die Versuche nicht gleichzeitig durchgeführt, wodurch in den Kurven ein Versatz zu unterschiedlichen Zeitpunkten und unterschiedlich stark auftritt.

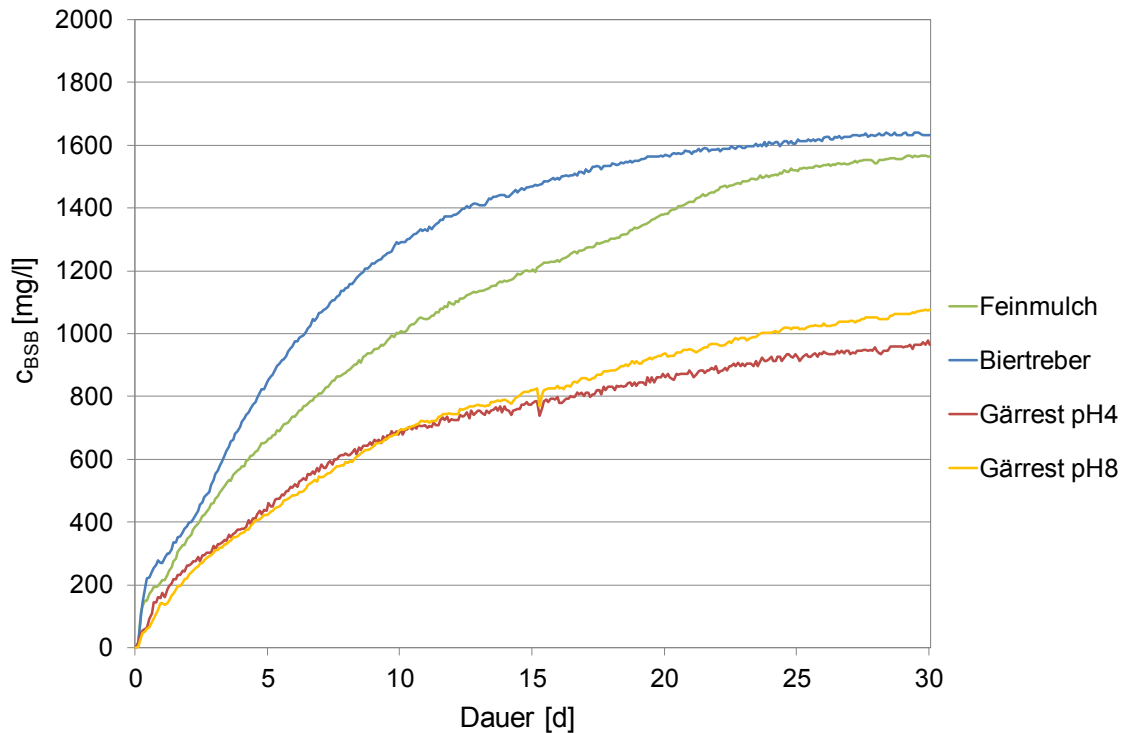


Abb. 7-2: Langzeit-BSB der Prozesswässer nach anaerober Vorbehandlung

Abbildung 7-2 zeigt den Verlauf des Langzeit-BSB nach der anaeroben Vorbehandlung. Gegenüber den unbehandelten Wässern haben die BSB-Werte bei allen Einsatzstoffen deutlich abgenommen. Weiterhin ist der Anstieg nach der Adaptionsphase jetzt flacher, und ein Plateau wird erst zum Ende des Versuches und auch nur bei Biertreber- und Feinmulch-Prozesswasser erreicht. Die Kurven für die Gärreste-Prozesswässer steigen dagegen bis Versuchsende noch weiter leicht an.

Der BSB-Wert für das Biertreber-Prozesswasser ist nach der anaeroben Behandlung noch höher als bei den anderen Einsatzstoffen. Die BSB-Kurven der beiden Gärreste-Prozesswässer liegen dicht beieinander, während die BSB-Kurve des Feinmulch-Prozesswassers zwischen den Kurven für Biertreber und Gärreste verläuft.

Die BSB-Werte der Feinmulch- und Gärreste-Prozesswässer haben nach der Anaerobbehandlung um den Faktor 10 und der BSB-Wert des Biertreber-Prozesswassers um den Faktor 20 abgenommen. Hierfür ist neben dem anaeroben Abbau allerdings auch der mit der Zugabe des Co-Substrats verbundene Verdünnungseffekt verantwortlich (s. Kapitel 6). Der Langzeit-BSB liegt zwischen 965 mg/l für das Gärreste-Prozesswasser (pH 4) und 1.633 mg/l für das Biertreber-Prozesswasser.

Ein weiterer Indikator für die Beurteilung der Abbaubarkeit ist das Verhältnis von CSB zu BSB_{30} vor und nach der anaeroben Behandlung. Die dafür bestimmten Werte sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst. Vor der anaeroben Behandlung liegt das CSB / BSB_{30} -Verhältnis zwischen 1,42 und 1,74 (im Mittel bei rund 1,55) und steigt nach der anaeroben Behandlung auf 2,84 bis 3,58 (im Mittel rund 3,2) an.

Tab. 7-1: CSB- und BSB₃₀-Werte vor und nach der anaeroben Vorbehandlung der Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswässer

	Einheit	Feinmulch	Biertreber MAP-gefällt	Gärreste pH 4	Gärreste pH 8
C _{CSB} vaV	[mg/l]	31.838	52.450	18.950	23.075
BSB ₃₀ vaV	[mg/l]	18.300	36.900	12.400	14.900
CSB/BSB ₃₀	-	1,74	1,42	1,53	1,55
C _{CSB} naV	[mg/l]	4.435	5.250	3.010	3.855
BSB ₃₀ naV	[mg/l]	1.564	1.633	965	1.076
CSB/BSB ₃₀	-	2,84	3,21	3,12	3,58

vaV = vor anaerober Vorbehandlung; naV = nach anaerober Vorbehandlung

Diskussion

Wie die Daten in Tabelle 7-1 zeigen, wird ein Großteil der organischen Verbindungen in der Anaerobstufe eliminiert. Die Abbildungen 7-1 und 7-2 verdeutlichen, dass dies vor allem auch aerob leicht verfügbare organische Substanzen sein müssen. Auffällig sind die BSB-Kurven des Biertreber-Prozesswassers. Sie weisen sowohl vor als auch nach der anaeroben Behandlung eine größere Steigung auf als die anderen Kurven und ergeben auch insgesamt einen höheren BSB-Wert. Hierbei handelt es sich offensichtlich um ein Wasser mit einem hohen Anteil an kurzkettingen organischen Verbindungen, welches besser abbaubar ist als die Prozesswässer für die Einsatzstoffe Feinmulch und Gärreste. Der allmähliche Anstieg der BSB-Kurven bei den Gärreste-Prozesswässern nach anaerober Behandlung und das Nichterreichen eines Plateaus nach 30 Tagen deutet darauf hin, dass hier schwer abbaubare Verbindungen vorliegen müssen, deren Abbau auch nach 30 Tagen noch nicht abgeschlossen ist.

Ein CSB/BSB₃₀-Verhältnis von 1,55 weist auf ein biologisch gut abbaubares Abwasser hin. Die Änderung des CSB/BSB₃₀-Verhältnisses von 1,55 auf 3,2 bedeutet, dass durch die anaerobe Behandlung überwiegend leicht verfügbares Material abgebaut wird. Dennoch sind die CSB- und BSB-Konzentrationen nach der anaeroben Behandlung für eine Ableitung in ein Gewässer zu hoch, so dass eine weitergehende Behandlung zwingend erforderlich ist. Den für die vorbehandelten Prozesswässer ermittelten BSB-Werten zufolge ist eine nachgeschaltete aerobe Reinigung hierfür ein erfolgversprechender Ansatz.

7.2. Betrieb eines kontinuierlichen aeroben Membran-Bioreaktors (MBR)

Versuchsbeschreibung

Die anaerob vorbehandelten Prozesswässer wurden in Chargen geliefert. Die ersten Chargen waren niedriger konzentriert, da sich die Biomasse der Anaerobreaktoren noch adaptieren musste und der Anteil des Prozesswassers gegenüber dem Co-Substrat erst langsam gesteigert werden konnte. Das Biertreber-Prozesswasser wurde in drei Chargen aufgeteilt, die nacheinander behandelt wurden. Das Gärreste-Prozesswasser (pH 4) wurde in zwei Chargen geliefert, die vor Versuchsbeginn gemischt wurden.

Mit dem Feinmulch-Prozesswasser wurde der MBR über 119 Tage beschickt, mit dem Biertreber-Prozesswasser konnte er 102 Tage lang betrieben werden. Die Beschickung mit Gärreste-Prozesswasser (pH 4) erfolgte über 30 Tage. Da sowohl das Biertreber- als auch das Gärreste-Prozesswasser nennenswerte Mengen an Stickstoff enthielten, sollte neben dem Kohlenstoffabbau auch untersucht werden, ob eine biologische Stickstoffelimination (Nitrifikation und Denitrifikation) möglich ist.

Versuche mit Gärreste-Prozesswasser (pH 8) wurden aufgrund der Zusammensetzung des Prozesswassers nicht durchgeführt, da die Inhaltsstoffe ggf. zu einer Schädigung der Membran im MBR hätten führen können. Grundsätzliche Erkenntnisse für diesen Einsatzstoff können aber aus den Versuchsergebnissen für das Gärreste-Prozesswasser (pH 4) abgeleitet werden.

Der Teststand bestand aus folgenden Komponenten und ist in Abbildung 7-3 dargestellt:

Vorlagebehälter mit Rührwerk:	handelsüblicher Eimer, 10 Liter Fassungsvermögen mit einem Rührer; Hersteller: Janke & Kunkel GmbH & Co KG (Model RW 20)
Schlauchpumpe:	zur Beschickung des MBR mit Substrat, bei gleichzeitigem Abzug von Retentat; Hersteller: Watson-Marlow (Model Nr. 323)
Schläuche und Schlauchverbinder:	verschiedene Größen und Hersteller
MBR:	Behälter (Volumen 7 l) mit eingehängter Membran und Belüftung; Hersteller: EnviroChemie (Einzelfertigung)
Membran:	PVDF-Membran; Hersteller: Fibracast (Model Nr. FiberPlate FPM)
Zirkulationspumpe:	zur Durchmischung des MBR; Hersteller: Cole Parmer Instrument Company, Masterflex L/S (Model Nr. 7524-45), easy-Load II (Model Nr. 77200-60)
Ablaufkanister:	handelsüblicher Kanister, 10 Liter Fassungsvermögen
Durchflussmesser:	Zur Erfassung von Zu- und Ablaufmengen; Hersteller: B.I.O.-TECH (Model FCH-m-POM-HD)
Dosierpumpen:	für Säure und Lauge, zur Einstellung des pH-Wertes im MBR; Hersteller: ProMinent (Model gamma/4)
pH-Elektrode:	Hersteller: Endress+Hauser (Model Tophit CPS471D-7211)
Steuerung:	Hersteller: Endress+Hauser (LIQUISYS-M pH dig. Sensor und Anzeigemodul RSG30)
Zeitschaltuhr:	digital, zur Steuerung der Substratdosierung; Hersteller: Conrad (Model DWZ 20 3680 W)

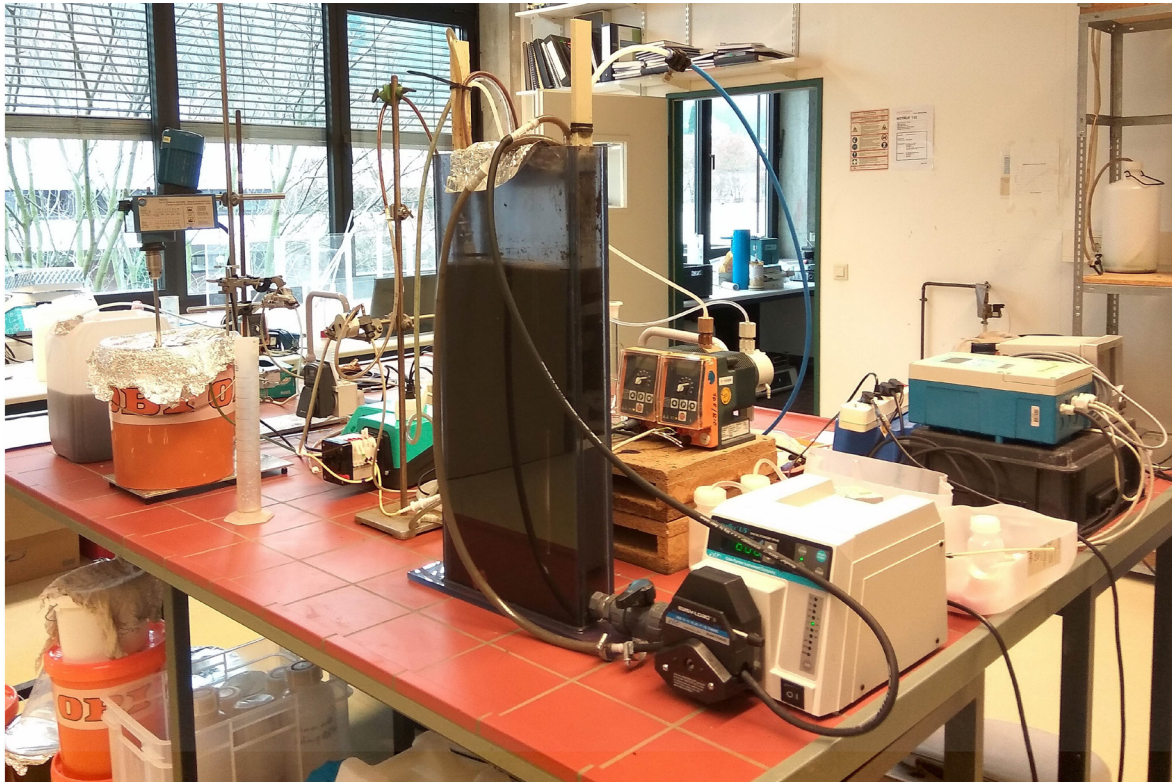


Abb. 7-3: Versuchsaufbau für die aerobe Prozesswasserbehandlung mittels MBR

Für die Betriebsphase des MBR mit Feinmulch-Prozesswasser wurde Schlamm aus der kommunalen Kläranlage in Holzminden, die einen hohen Industrieanteil im Abwasser aufweist, verwendet. Die Betriebsphase mit Biertreber-Prozesswasser erfolgte direkt im Anschluss daran. Dabei wurde der MBR zu einem Drittel mit adaptiertem Belebtschlamm aus der ersten Betriebsphase und zu zwei Dritteln mit gewaschenem Belebtschlamm aus dem Industriezweig der Kläranlage Holzminden angefahren. In diesem Schlammgemisch war jedoch keine autotrophe Biomasse enthalten, so dass keine Nitrifikation stattfinden konnte. Deshalb wurde dem MBR am Tag 19 nitrifizierender Rücklaufschlamm aus der Kläranlage Höxter zugegeben und danach mit dem Monitoring der Stickstoffparameter begonnen.

Die Prozesswässer neigten unter Belüftung zu einer starken Schaumbildung, welche mehrfach zum Überschäumen des MBR mit Austrag von Biomasse und einer daraus resultierenden Abnahme des TS-Gehaltes im MBR führte. Die fehlende Schlammmenge wurde in regelmäßigen Abständen ersetzt, um dem Absinken der TS-Konzentration entgegenzuwirken. Während des gesamten Betriebes musste deshalb auch kein Überschussschlamm aus dem MBR entnommen werden. Ab Tag 80 des Versuchsbetriebes mit Biertreber-Prozesswasser und in der sich anschließenden Betriebsphase mit Gärreste-Prozesswasser wurde ein biologisch abbaubarer Entschäumer zugesetzt, um den unbeabsichtigten Austrag von Biomasse zu begrenzen.

Die Beschickung des MBR erfolgte zeitgesteuert. Achtmal am Tag wurde über einen Zeitraum von 15 Minuten 130 ml Substrat in dem MBR gepumpt und zeitgleich das Retentat abgezogen. Daraus ergab sich eine mittlere Zuflussmenge von ca. 1 l/d.

Die Denitrifikation sollte intermittierend und mit einem zeitlichen Anteil von 30 % untersucht werden. Hierfür wurde die Belüftung nach der Beschickung noch fünf Minuten weiter fortgesetzt, um eine optimale Verteilung des Zulaufs zu gewährleisten, und danach für eine Stunde abgestellt. Das entspricht einem Denitrifikationsanteil von 33 %.

Ergebnisse

Beim Betrieb des MBR mit Feinmulch-Prozesswasser lag der Fokus ausschließlich auf der Ermittlung der CSB-Abbauleistung sowie der Raum- und Schlammbelastung. Diese Parameter sind in den Abbildungen 7-4 und 7-5 dargestellt. Demnach lag der CSB-Wert im Zulauf anfangs bei ca. 1.000 mg/l und wurde dann schrittweise auf gut 6.000 mg/l erhöht. Die Raumbelastung B_R lag zu Beginn bei ca. 0,60 g CSB/(l · d) und konnte danach bis auf 1,15 g CSB/(l · d) gesteigert werden. Ohne Berücksichtigung der Werte aus den ersten drei Wochen betrug ihr Mittelwert 0,84 g CSB/(l · d). Die Schlammbelastung lag im Mittel bei 0,065 g CSB/(g · d).

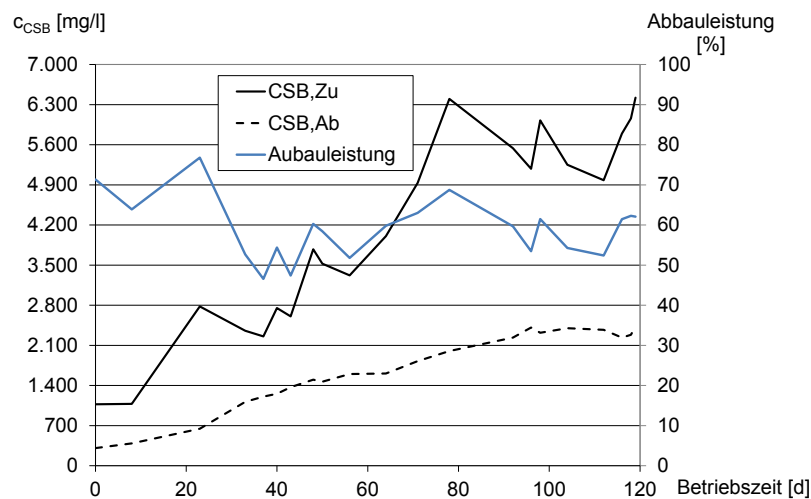


Abb. 7-4: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

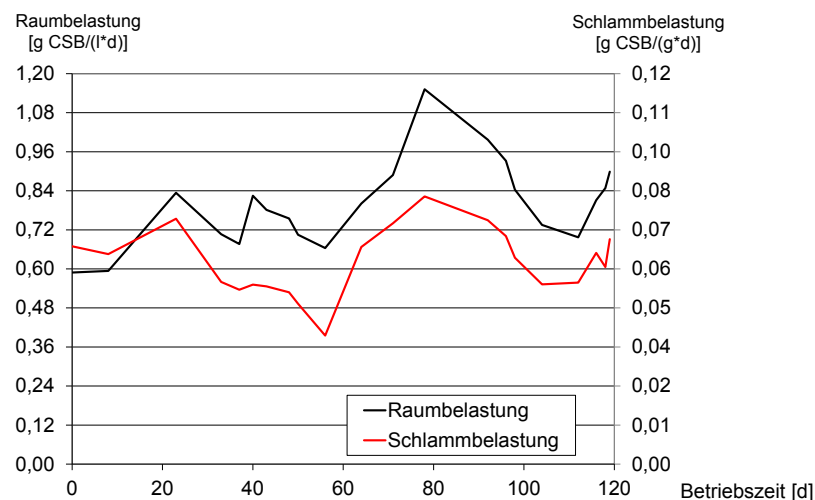


Abb. 7-5: CSB-Raum- und Schlammbelastung des MBR für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

Für die anderen beiden Prozesswässer war darüber hinaus ein möglicher Stickstoffabbau in Form von Nitrifikation und Denitrifikation von Interesse. Die Abbildungen 7-6 und 7-7 zeigen den CSB-Abbau und die Raum- und Schlammbelastung für den Betrieb des MBR mit Biertreber-Prozesswasser. In den Abbildungen 7-8 und 7-9 sind die zugehörigen Konzentrationen an Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$), Nitritstickstoff ($\text{NO}_2\text{-N}$), Nitratstickstoff ($\text{NO}_3\text{-N}$) und Gesamtstickstoff (TN_b) im Zu- und Ablauf des MBR aufgetragen.

Die CSB-Konzentration im Zulauf wurde im Mittel auf 2.620 mg/l eingestellt. Die CSB-Konzentration im Ablauf lag im Mittel bei 820 mg/l. Das entspricht einer durchschnittlichen Abbauleistung von 68 %. In der letzten Betriebsphase von Tag 69 bis 102 wurde die dritte Charge des anaerob vorbehandelten Prozesswassers eingesetzt und dadurch die CSB-Konzentration im Zulauf erhöht. Dies hatte aber keine signifikante Veränderung der Abbauleistung zur Folge.

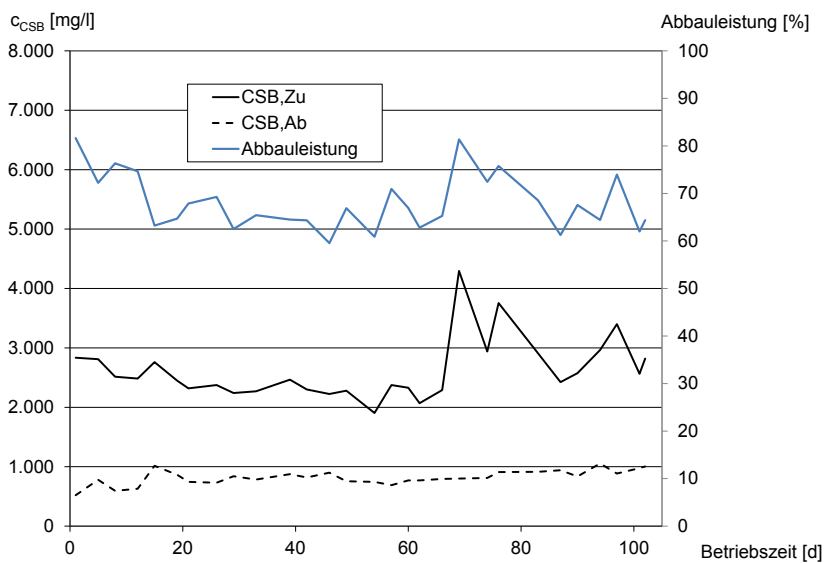


Abb. 7-6: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

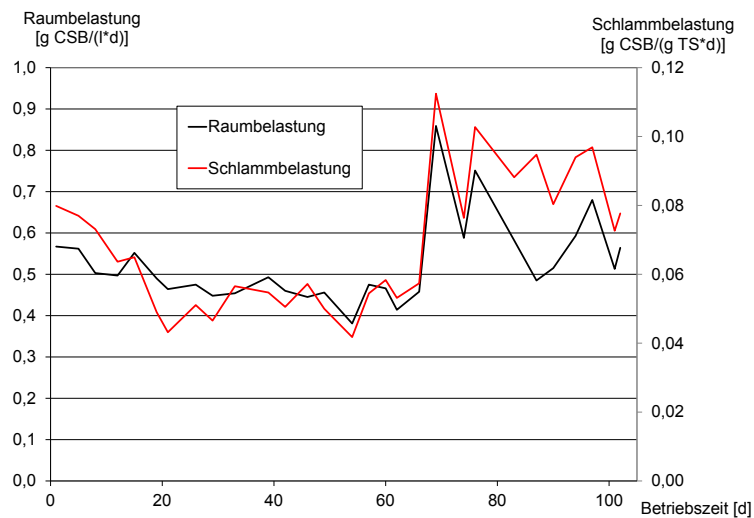


Abb. 7-7: Raum- und Schlammbelastung des MBR für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

Die Raumbelastung B_R und Schlammbelastung B_{TS} im MBR nahmen in den ersten 20 Betriebstagen etwas ab, danach waren sie bis zum Tag 65 weitgehend konstant. In dieser Phase lag die Raumbelastung bei $0,46 \text{ g CSB}/(\text{l} \cdot \text{d})$ und die Schlammbelastung bei etwa $0,05 \text{ g CSB}/(\text{g TS} \cdot \text{d})$. Ab Tag 65 stiegen beide Parameter an, und ab Tag 69 wurden mittlere Belastungswerte von $B_R = 0,61 \text{ g CSB}/(\text{l} \cdot \text{d})$ und $B_{TS} = 0,09 \text{ g CSB}/(\text{g TS} \cdot \text{d})$ erreicht; die Maximalwerte betragen dabei $0,86 \text{ g CSB}/(\text{l} \cdot \text{d})$ bzw. $0,11 \text{ g CSB}/(\text{g TS} \cdot \text{d})$.

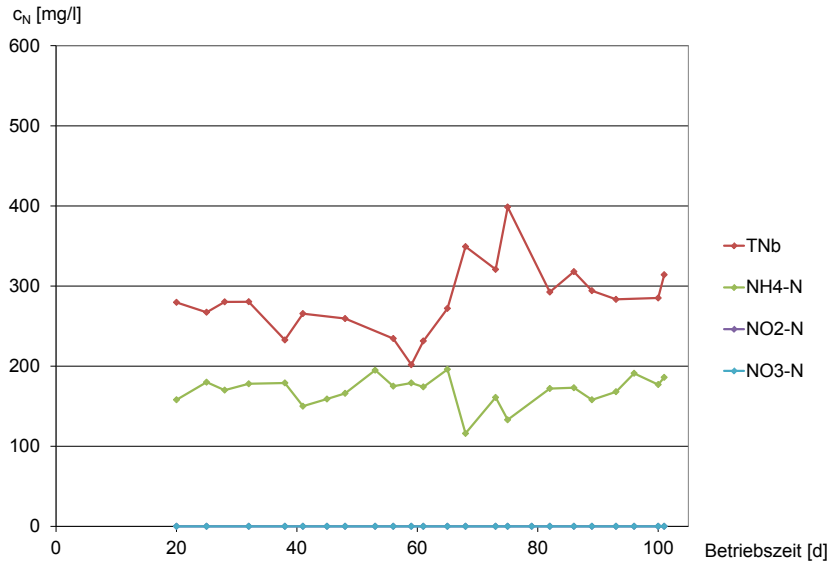


Abb. 7-8: Stickstoffkonzentrationen im Zulauf des MBR für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

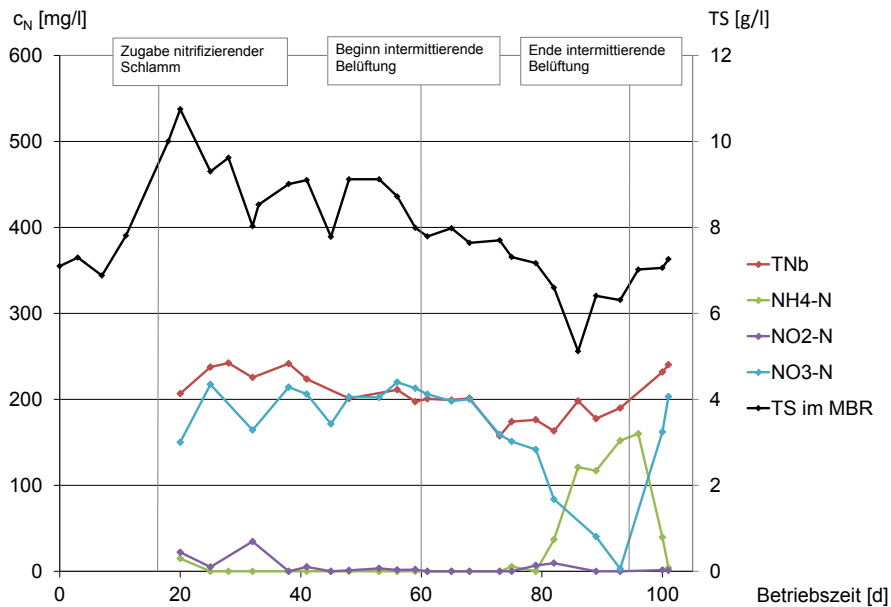


Abb. 7-9: TS-Gehalt im MBR sowie Stickstoffkonzentrationen im Ablauf für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

Abbildung 7-8 zufolge sind im anaerob vorbehandelten Biertreber-Prozesswasser nur Ammonium und organischer Stickstoff vorhanden, dagegen weder Nitrit- noch Nitrat-Stickstoff. Die Konzentration an Gesamtstickstoff war in der dritten Charge (ab Tag 69)

höher als in den beiden Chargen zuvor. Die TN_b -Konzentration des Zulaufs lag zwischen 202 und 399 mg/l mit einem Mittelwert von 283 mg/l. Die NH_4-N -Konzentration im Zulauf betrug minimal 120 mg/l und maximal 196 mg/l mit einem Mittelwert von 173 mg/l.

In Abbildung 7-9 ist neben den Konzentrationen an NH_4-N , NO_2-N , NO_3-N und TN_b im Ablauf auch der TS-Gehalt im MBR dargestellt. Darüber hinaus sind die Zeitpunkte markiert, an denen nitrifizierender Schlamm zugegeben und das Belüftungsregime verändert wurde. Der TS-Gehalt unterlag Schwankungen, nahm aber über den Versuchszeitraum insgesamt ab. Die niedrigste TS-Konzentration lag bei 5,1 g/l und der Maximalwert bei 10,8 g/l; der mittlere TS-Gehalt betrug 7,9 g/l.

Der Verlauf der Stickstoffkonzentrationen muss getrennt nach den verschiedenen Betriebsphasen diskutiert werden:

Betriebsphase Tag 20 bis 38: Zwei Tage nach Zugabe des nitrifizierenden Schlammes war eine Restkonzentration an NH_4-N von 15 mg/l nachweisbar, welche in den darauf folgenden Tagen bis auf null abnahm. Die Konzentration an NO_2-N schwankte zwischen 5 und 35 mg/l. Zur Vermeidung einer Nitrit-Hemmung der Mikroorganismen wurde der Zulauf bei Erreichen von 35 mg/l NO_2-N unterbrochen, bis das Nitrit abgebaut worden war. Die Konzentration an NO_3-N schwankte in dieser Betriebsphase und stabilisierte sich ab Tag 38 wieder.

Betriebsphase Tag 38 bis 60: In diesem Zeitraum waren NH_4-N und NO_2-N nicht nachweisbar bzw. nahe null. Die Konzentration an NO_3-N lag im Mittel bei 204 mg/l und der TN_b im Mittel bei 219 mg/l. Für diese Betriebsphase ergab sich eine mittlere Nitrifikationsgeschwindigkeit von 1 mg N/(g TS · h).

Betriebsphase Tag 60 bis 95: Ab Tag 60 wurde die Betriebsweise auf eine intermittierende Denitrifikation umgestellt. Bis Tag 68 entsprachen die Messwerte denen der vorherigen Betriebsphase. Danach nahmen die Konzentrationen an TN_b und NO_3-N ab. Ab Tag 73 stieg der TN_b wieder an. Die Konzentration an NO_3-N sank bis auf null, während die Konzentration an NH_4-N stetig zunahm.

Betriebsphase Tag 95 bis 102: Ab Tag 95 wurde der MBR wieder dauerhaft belüftet. Die Konzentration an NH_4-N nahm bei zeitgleicher Zunahme an NO_3-N wieder ab.

Die Abbildungen 7-10 und 7-11 stellen die Parameter zum Kohlenstoffabbau für den Betrieb des MBR mit Gärreste-Prozesswasser (pH 4) dar. Die CSB-Konzentration im Zulauf wurde im Mittel auf 2.800 mg/l eingestellt. Die CSB-Konzentration im Ablauf lag im Mittel bei 1.065 mg/l, dies entspricht einer durchschnittlichen Abbauleistung von 62 %.

Die Raumbelastung konnte über die Versuchsdauer von 0,49 auf 0,65 g CSB/(l · d) gesteigert werden und lag im Mittel bei 0,58 g CSB/(l · d). Die Schlammbelastung lag bis Tag 7 bei 0,1 g CSB/(g TS · d). Hierbei handelt es sich aber noch um die Startphase, welche für die Auswertung nicht berücksichtigt werden konnte. Anschließend sank die Schlammbelastung durch die Zugabe von frischem Schlamm auf 0,04 g CSB/(g TS · d). Ein Wert von $B_{TS} > 0,06$ g CSB/(g TS · d) konnte danach nicht mehr erreicht werden.

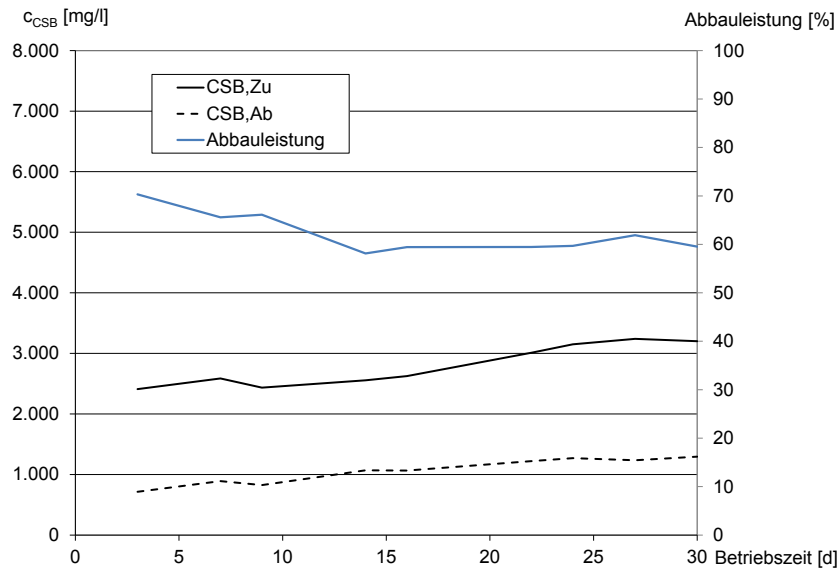


Abb. 7-10: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

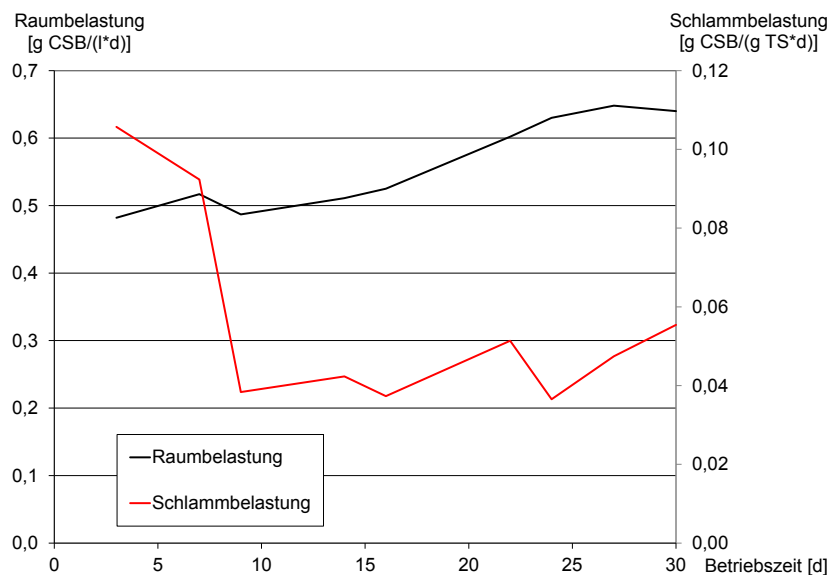


Abb. 7-11: Raum- und Schlammbelastung des MBR für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

Abbildung 7-12 zeigt die Konzentrationen der anorganischen Stickstoffparameter und des Gesamtstickstoffs im Zulauf zum MBR. Wie auch bei Biertreber-Prozesswasser sind hier zwar Ammonium und organischer Stickstoff enthalten, nicht dagegen Nitrit und Nitrat. Die Ammoniumkonzentration lag im Mittel bei 207 mg/l und der TN_b bei 346 mg/l.

Der TS-Gehalt im MBR sowie die Konzentrationen der anorganischen Stickstoffparameter und des TN_b im Ablauf des MBR sind in Abbildung 7-13 dargestellt. Der MBR startete mit einer TS-Konzentration von 4,6 g/l, die an Tag 8 auf 12,7 g/l erhöht wurde. An Tag 22 wurde nochmals nitrifizierender Schlamm aus der Kläranlage Höxter zugegeben.

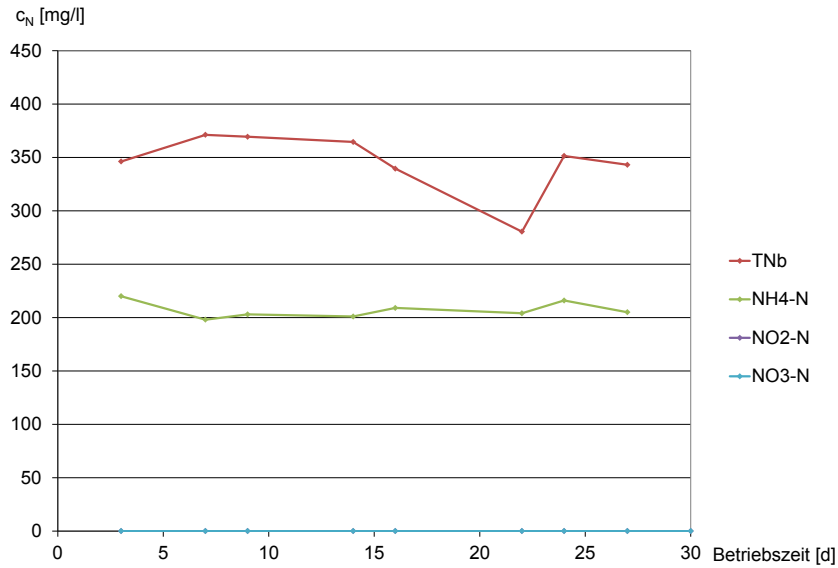


Abb. 7-12: Stickstoffkonzentrationen im Zulauf des MBR für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

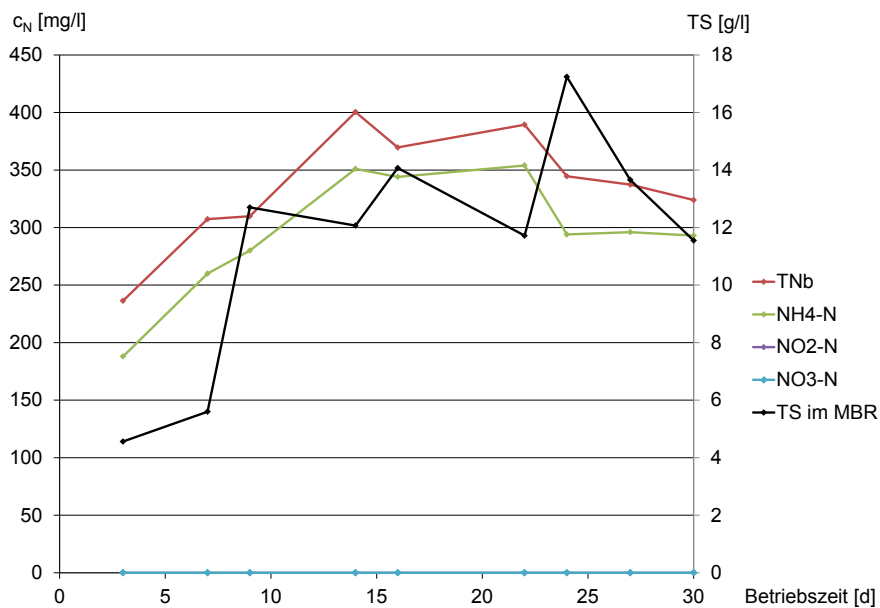


Abb. 7-13: TS-Gehalt im MBR sowie Stickstoffkonzentrationen im Ablauf für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung

Wie aus Abbildung 7-13 hervorgeht, haben die Konzentrationen an NH₄-N und TN_b in der ersten Betriebsphase bis Tag 20 um über 50 % zugenommen. Anschließend verharrten die Werte auf einem relativ gleichbleibenden Niveau. Zu Beginn des Versuches lagen die Konzentrationen bei 188 mg/l NH₄-N und 236 mg/l TN_b. Am Ende der zweiten Betriebsphase wurden 293 mg/l NH₄-N und 324 mg/l TN_b gemessen. Während der gesamten Versuchszeit wurde weder Nitrit noch Nitrat gebildet.

In Tabelle 7-2 sind die wichtigsten Ergebnisse der kontinuierlichen aeroben Abbauversuche unter Verwendung des MBR zusammengefasst.

Tab. 7-2: Mittlere CSB-Abbauleistungen, maximale Raum- und Schlammbelastungen und mittlere Nitrifikationsrate für den kontinuierlichen aeroben Abbau der anaerob vorbehandelten Prozesswässer

	Einheit	Feinmulch	Biertreber	Gärreste pH 4
CSB-Abbau	[%]	58	68	62
B_R	[g CSB/(l · d)]	0,84	0,86	0,65
B_{TS}	[g CSB/(g TS · d)]	0,06	0,11	0,06
r_N	[g N/(g TS · h)]	-	1,0	0

Diskussion

Kohlenstoffabbau

In den kontinuierlichen aeroben Versuchen konnten CSB-Abbauleistungen von 58 % für das Feinmulch-, 68 % für das Biertreber-Prozesswasser und 62 % für Prozesswasser aus Gärresten (pH 4) erreicht werden. Im Vergleich dazu wurde im Vorgängerprojekt mit einer Belebtschlammanlage im Labormaßstab für Biertreber-Prozesswasser ein Abbaugrad von 58 % erreicht. Der Abbaugrad für Kohlenstoff im MBR war somit um 10 % höher.

Bezogen auf die Raum- und Schlammbelastung war dagegen keine Verbesserung zu erzielen. In der Belebtschlammanlage lag die Raumbelastung maximal bei 1 g CSB/(l · d) und in diesem Versuch bei 0,86 g CSB/(l · d). Einer der Vorteile von MBR-Anlagen ist, dass sie mit einer höheren Raumbelastung betrieben werden können als Belebungsanlagen mit Nachklärung. Ursache hierfür ist das kleinere Reaktorvolumen, bedingt durch die Biomasseabtrennung über eine Membran anstelle einer Nachklärung mit Sedimentation. Die Beaufschlagung des MBR war über die verfügbare Menge an vorbehandeltem Prozesswasser limitiert. Eine Erhöhung der Raumbelastung beim Betrieb mit Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser hätte entweder eine Verkürzung der Laufzeit zur Folge gehabt oder zur Unterbrechung der Zulaufdosierung geführt. Darüber hinaus war das primäre Ziel beim Biertreber-Prozesswasser, eine stabile Nitrifikation und ggf. eine Denitrifikation zu etablieren. Um ausreichend Daten zu generieren, war eine lange Betriebszeit und damit verbunden eine niedrige Raumbelastung notwendig. Der Betrieb mit Gärreste-Prozesswasser war aufgrund der verfügbaren Wassermenge grundlegend limitiert, d.h. hier war weder eine Erhöhung der Zulaufkonzentration noch eine Verlängerung der Betriebszeit möglich.

Ein weiterer Vorteil von MBR-Anlagen ist die höhere TS-Konzentration im Vergleich zu Belebungsanlagen mit Nachklärung. Eine Erhöhung der TS-Konzentration hatte in dieser Untersuchung allerdings zur Folge, dass die Schlammbelastung signifikant niedriger war als im Vorgängerprojekt, bei dem die Schlammbelastung mit Biertreber-Prozesswasser bei 0,34 g CSB/(g TS · d) lag. Abbildung 7-14 zeigt, dass sich der Bereich der Schlammstabilisierung bis zu einer Schlammbelastung von ca. 0,1 g CSB/(g TS · d) erstreckt. Ein Zuwachs an Biomasse ist hier nur in geringem Umfang möglich, da gleichzeitig mit dem Wachstum neuer Organismen sehr viel ausgezehnte Biomasse abstirbt.

Die Schlammbelastung im Betrieb mit Gärreste-Prozesswasser war nur ca. halb so hoch wie mit Biertreber-Prozesswasser. Hier war die Absterberate der Biomasse noch höher, wie auch an den erhöhten Werten an Gesamtstickstoff im Ablauf des MBR zu erkennen ist. Der Schlamm baut beim Wachstum Stickstoff in die Biomasse ein, welcher beim Absterben wieder freigesetzt wird und zu einem Anstieg der Konzentration an Gesamtstickstoff im Ablauf führt. Allerdings wurde im Versuch das Absterben der Biomasse, also die Abnahme des TS-Gehaltes im MBR, durch mehrfache Schlammzugaben kompensiert, so dass in Abbildung 7-13 keine Abnahme der TS-Konzentration zu sehen ist.

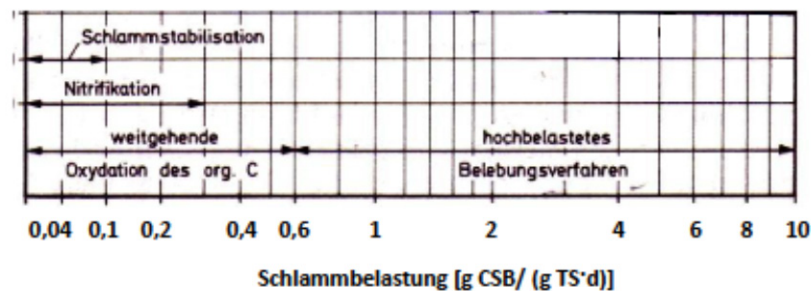


Abb. 7-14: Einteilung der aeroben Abwasserbehandlung nach der Schlammbelastung, aus Imhoff K. und K. (2009), Kap. 5.7.8, S. 219, (verändert)

Londong und Rosenwinkel (2009) geben an, dass niedrige Schlammbelastungen und eine geringe Überschussschlammproduktion ein typisches Merkmal von MBR-Anlagen sind. Darüber hinaus soll "die Zerstörung der Flockenstruktur durch die hohen Scherkräfte beim Pumpen" ein weiteres negatives Merkmal sein (Londong und Rosenwinkel, 2009). Die Autoren berichten von Betriebserfahrungen bei großtechnischen Anlagen, in denen das Abwasser vermutlich über Kreiselpumpen zirkuliert wird. Der MBR wurde in den Laborversuchen mit einer Schlauchpumpe durchmischt. Es ist bekannt, dass in Kreiselpumpen hohe Scherkräfte auf das zu fördernde Medium herrschen, während Schlauchpumpen das Medium eher scherkräftarm transportieren. Es war zu beobachten, dass der Schlamm nach einer gewissen Betriebszeit keine Flockenstruktur mehr hatte. Allerdings wies er weiterhin ein breites Spektrum an Mikroorganismen auf, wie Abbildung 7-15 zeigt. Ob die Veränderung der Belebtschlamm-Struktur substratbedingt war oder durch die Zirkulation verursacht wurde, ist unklar.

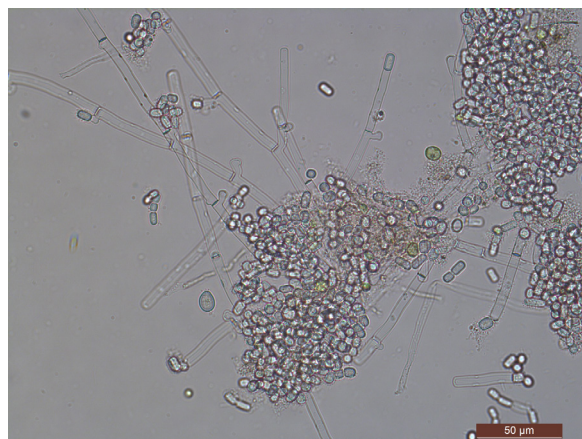


Abb. 7-15: Mikroskopisches Bild des Belebtschlammes im MBR

Stickstoffabbau

Eine Nitrifikation findet bei geringen Schlammbelastungen und dem Vorhandensein autotropher Biomasse statt. Nach Abbildung 7-14 wäre eine Nitrifikation auch bei der doppelten Schlammbelastung als im Versuch möglich. Diese würde sich einstellen, wenn das Prozesswasser unverdünnt in den MBR geleitet worden wäre. In kommunalen Kläranlagen liegt die Nitrifikationsgeschwindigkeit zwischen 2 und 6 mg N/(g TS · h). Diese Werte sind nicht pauschal auf industrielles Abwasser übertragbar, da die Zusammensetzung auch eine Rolle spielt. Bei optimaler Nährstoffversorgung (C, N und P), einem abgestimmten Behandlungskonzept und adaptierter Biomasse stellen sie jedoch Anhaltswerte dar.

Beim Betrieb des MBR mit Biertreber-Prozesswasser konnte eine Nitrifikationsgeschwindigkeit von 1 mg N/(g TS · h) erreicht werden, während mit Gärreste-Prozesswasser keine Nitrifikation möglich war. Beides kann mehrere Ursachen haben. Zum einen ist eine ausreichende Durchmischung von Substrat und Mikroorganismen von Bedeutung. Dies war über die Zirkulationspumpe gewährleistet. Des Weiteren ist eine ausreichende Versorgung des Schlammes mit Sauerstoff für die Nitrifikation wichtig. Im MBR diente die Belüftung neben der Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen auch dem Freihalten der Membran. Der Sauerstoffgehalt im MBR wurde stichprobenartig überprüft und war in den belüfteten Zeiten mit 6,5 mg/l ausreichend hoch. Der pH-Wert wurde ebenfalls erfasst und automatisch eingestellt. Ein letzter Punkt könnte wieder mit der Zirkulation und einer damit einhergehenden Veränderung der Flockenstruktur zu tun haben. Da Nitrifikanten primär in Zellverbänden vorkommen, kann eine Veränderung der Belebtschlamm-Struktur grundsätzlich zu einer verminderten Nitrifikationsleistung führen.

Ein ausreichendes Vorkommen autotropher Organismen im Belebtschlamm ist für die Nitrifikation obligatorisch. Während des Betriebes des MBR hat kein Überschussschlammabzug stattgefunden. Somit sollte das Schlammalter hoch genug sein, um eine ausreichende Populationsdichte autotropher Mikroorganismen zu etablieren. Bei den Versuchen mit Biertreber-Prozesswasser hat während der dauerbelüfteten Betriebsphase eine Nitrifikation stattgefunden, die aber nach der Umstellung auf eine intermittierende Denitrifikation zusammengebrochen ist.

Das Wachstum autotropher Organismen findet ausschließlich im aeroben Milieu statt, das Absterben dagegen auch im anoxischen oder anaeroben Zustand. Daher wäre zu prüfen, ob die Sterberate in der Betriebsphase mit Denitrifikation größer war als die Wachstumsrate. Die maximale autotrophe Wachstumsrate μ_{\max} bei 20°C liegt bei 0,8 d⁻¹, und zwei Drittel des Tages wurde der MBR belüftet. Das entspricht einem μ_{\max} -Wert von 0,53 d⁻¹. Die Sterberate autotropher Biomasse liegt bei 0,15 d⁻¹. Demzufolge sollte das autotrophe Wachstum trotz der Belüftungspausen noch größer sein als die Sterberate und damit nicht die Ursache für die eingeschränkte Nitrifikationsleistung darstellen.

Ob die ausgebliebene Nitrifikation im Betrieb mit Gärreste-Prozesswasser durch einen Mangel an adaptierten Nitrifikanten bewirkt wurde oder eine andere Ursache hatte, konnte nicht abschließend geklärt werden. Der MBR wurde in den Wintermonaten betrieben. Zu dieser Jahreszeit sind aufgrund der niedrigen Außentemperaturen auch in kommunalen Kläranlagen weniger Nitrifikanten im Belebtschlamm enthalten. Daher wurde zum Schluss

der Untersuchungen noch Schlamm aus der Trübwasserbehandlung der Kläranlage Höxter zugegeben. Allerdings war die verbleibende Betriebsphase von sechs Tagen zu kurz für eine ausreichende Adaption. Daher konnte nicht festgestellt werden, ob nach einer Adaption eine Nitrifikation stattgefunden hätte, oder ob tatsächlich eine Hemmung vorlag.

Wie eingangs erwähnt, spielen auch die Substratkonzentrationen eine wichtige Rolle. So können zu hohe Ammonium-Konzentrationen eine Substratüberschusshemmung verursachen. Ab einer Konzentration von 100 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ setzt nach DIN EN ISO 9509 diese Hemmung ein. Diese Aussage ist allerdings sehr pauschal.

Es gibt Untersuchungen, die mehrere Faktoren für eine Substratüberschusshemmung durch Ammonium identifiziert haben. So wurden Hemmgrenzen für Ammoniak und für salpetrige Säure in Abhängigkeit von pH-Wert und den Konzentrationen an Ammonium bzw. Nitrit ermittelt, die in Abbildung 7-16 dargestellt sind (Abeling, 1994).

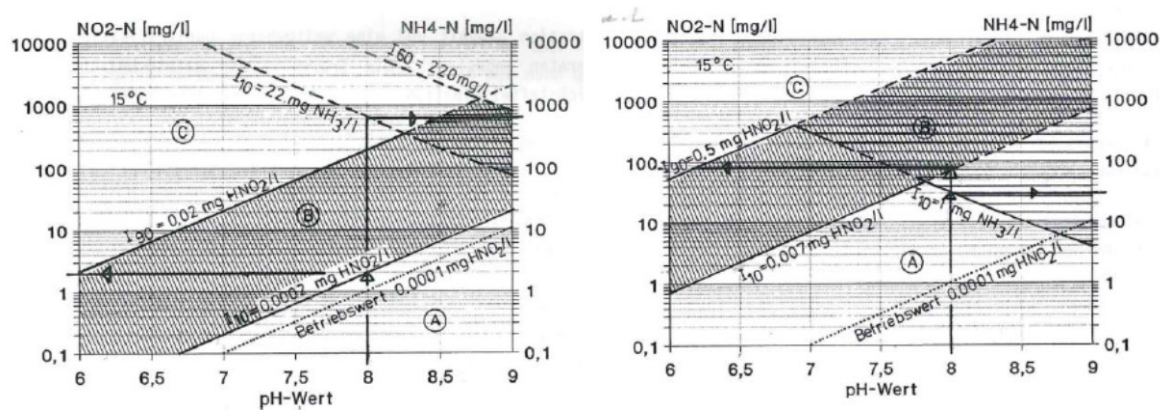


Abb. 7-16: Hemmgrenzen der Nitritation (links) und Nitratation (rechts), Abeling (1994)

Demnach wären die Nitritation ab einer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 7.000 mg/l und die Nitratation ab 400 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ (bei einem pH-Wert von 7) zu 10 % gehemmt. In den Versuchen war die Zulaufkonzentration von 200 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ um einen Faktor 10 niedriger als die 10 %-ige Hemmgrenze der Nitritation und einen Faktor 2 niedriger als die 10 %-ige Hemmgrenze der Nitratation. Eine Substratüberschusshemmung durch Ammonium ist für beide Prozesswässer also unwahrscheinlich.

Die Nitratation war zu Beginn des Betriebes mit Biertreber-Prozesswasser gehemmt, was sich an dem Nachweis von Nitrit in der Betriebsphase zwischen Tag 20 und 38 erkennen lässt. Hierbei handelt es sich um eine Hemmung durch salpetrige Säure. Diese hemmt bei pH 7 die Nitratation ab einer $\text{NO}_2\text{-N}$ -Konzentration von 0,2 mg/l zu 10 %. Die Hemmung konnte durch Unterbrechung der Zulaufdosierung und den Abbau des Nitrits wieder rückgängig gemacht werden. Anschließend verlief die Nitrifikation störungsfrei, so dass eine Substratüberschusshemmung als Ursache für die niedrige Nitrifikationsgeschwindigkeit ausgeschlossen werden kann.

Letztlich hat die Prozesswasserzusammensetzung ebenfalls einen Einfluss auf den Stoffwechsel der Mikroorganismen. So können Stoffe in dem Prozesswasser enthalten sein, die sich an oder in den Mikroorganismen anlagern, dort akkumulieren und ab einer bestimmten Konzentration den Stoffwechsel stören. Bei diesen Stoffen kann es sich z.B.

um komplexe organische Moleküle handeln, die von den autotrophen Mikroorganismen nicht verstoffwechselt werden können.

Die niedrige Nitrifikationsleistung bzw. das Ausbleiben der Nitrifikation können somit durch eine veränderte Schlammstruktur, eine nicht ausreichende Adaptionsphase des Belebtschlammes oder das Vorhandensein von hemmenden Stoffen in den Prozesswässern verursacht worden sein.

Nach der Etablierung einer stabilen Nitrifikation sollte untersucht werden, ob auch eine Denitrifikation möglich ist, um den Stickstoffabbau zu komplettieren. In den ersten Tagen sah der Versuch vielversprechend aus, da die Konzentrationen an Nitrat und TN_b abnahmen. Nach ca. 14 Tagen intermittierender Belüftung ist dann aber die Nitrifikation zusammengebrochen, d.h. die Konzentration an Nitrat ist bis auf null gesunken, und Nitrit und Ammonium haben wieder zugenommen. Zusätzlich sank die TS-Konzentration, und die Konzentration an Gesamtstickstoff stieg an, was für eine Lysis der Biomasse spricht. Nach dem Abbruch der intermittierenden Denitrifikation und Aufstockung der Schlammkonzentration stabilisierte sich die Nitrifikation wieder. Der Betrieb einer intermittierenden Denitrifikation ist daher nicht zu empfehlen. Eine Denitrifikation sollte besser vorgeschaltet stattfinden, ggf. auch unter Zugabe einer leicht verfügbaren Kohlenstoffquelle. Hierzu besteht weiterer Untersuchungsbedarf.

Betriebserfahrungen

Wie bereits erwähnt, neigen die Prozesswässer unter Belüftung zu einer starken Schaumbildung, welche regelmäßig zum Austrag von Biomasse aus dem System geführt hat. Eine Reduktion der Belüftung wäre in Anbetracht der Vermeidung von Ablagerungen an der Membranoberfläche nicht möglich gewesen. Durch Zugabe eines Entschäumers mit einer Konzentration von 0,05 % konnte dieser Effekt kontrolliert werden. Zu beachten ist, dass mit dem Entschäumer eine zusätzliche Kohlenstoffquelle in den MBR eingetragen wird, die allerdings leicht abbaubar war.

Darüber hinaus hat die schmale Bauform der Versuchsanlage den Auftrieb des Schaum-Schlamm-Gemisches begünstigt. Für die Auslegung einer Großanlage wäre eine runde Bauform mit größerer Oberfläche geeigneter, da diese dem Aufsteigen des Schaumes ebenfalls entgegenwirken würde.

7.3. Untersuchung des Hemmpotenzials von HTC-Prozesswasser auf die Nitrifikation

Die Bestimmung der Nitrifikationshemmung in Belebtschlamm ist in DIN EN ISO 9509 beschrieben. Hierbei handelt es sich um einen Akut- oder Kurzzeit-Batchtest über eine Versuchsdauer von vier Stunden.

Ziel der Untersuchungen war die Ermittlung von Hemmgrenzen für die Prozesswässer sowohl vor als auch nach der anaeroben Behandlung sowie eine Abschätzung, ob die Prozesswässer einer kommunalen Kläranlage zugegeben werden könnten, ohne deren Reinigungsleistung zu beeinträchtigen.

Versuchsbeschreibung

Die Versuche wurden nach DIN EN ISO 9509 durchgeführt. Allerdings wurde, abweichend zur Angabe in der DIN, der Referenzhemmstoff ATH mit einer Konzentration von 2 anstatt 11,6 mg/l eingesetzt. Erfahrungen im Labor der Hochschule mit der Bestimmung von BSB-Werten haben gezeigt, dass die Nitrifikation auch bei einer Konzentration von 2 mg/l ATH ausreichend gehemmt wird.

Folgende Reagenzien waren notwendig:

- Substrat: Ammoniumsulfat 5,3 g/l
- Puffer: Natriumhydrogencarbonat 10,8 g/l
- Referenzhemmstoff: N-Allylthioharnstoff (ATH) 1 g/l

Für den Blindwert wurde nitrifizierender Belebtschlamm der Kläranlage Höxter verwendet, dem Ammoniumsulfat und Hydrogencarbonatpuffer zugesetzt wurden. Für den Referenzansatz wurde zusätzlich der Hemmstoff ATH zugegeben.

Die Prozesswässer wurden in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Getestet wurden die Verdünnungen 1:50, 1:100 und 1:200 für das Biertreber-Prozesswasser, das vor der anaeroben Behandlung bereits zu 1:2,3 mit Co-Substrat verdünnt worden war. Dieser Verdünnungsfaktor wurde berücksichtigt und das anaerob vorbehandelte Prozesswasser nur noch 1:21,7, 1:43,5 bzw. 1:86,9 verdünnt. Das Gärreste-Prozesswasser wurde in den Verdünnungsstufen 1:100, 1:200 und 1:500, ebenfalls unter Berücksichtigung der Verdünnung für die anaerobe Behandlung (ca. 1:1,5), untersucht.

Die Proben wurden als Triplikate angesetzt und direkt nach der Probenahme über einen Faltenfilter filtriert. Nach Versuchsende wurden die Proben membranfiltriert und bis zur Analyse im Kühlschrank gelagert. Die Konzentration an $\text{NH}_4\text{-N}$ wurde mittels MERCK-Reagenzientest Nr. 100683 (Messbereich 2-150 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$) bestimmt, und $\text{NO}_2\text{-N}$ sowie $\text{NO}_3\text{-N}$ wurden mit dem Ionenchromatographen 792 Basic IC der Fa. Metrohm analysiert.

Die Auswertung der Nitrifikationsgeschwindigkeit erfolgte über die Zunahme der Summe oxidierter Stickstoffverbindungen, d.h. die Abnahme von Ammonium wurde lediglich zur Kontrolle erfasst. Eine Auswertung der Nitrifikation ausschließlich über Ammonium ist nicht empfehlenswert, da Ammonium durch die Belüftung als Ammoniak ausgestrippt werden kann. Besonders bei einer Verschiebung des pH-Wertes in den basischen Bereich tritt dieser Effekt verstärkt auf. Die Versuche mit Prozesswasser-Proben vor und nach einer anaeroben Vorbehandlung wurden jeweils mit der gleichen Charge Belebtschlamm an zwei aufeinander folgenden Tagen durchgeführt.

Ergebnisse

Biertreber

Die Abbildungen 7-17 und 7-18 stellen die Nitrifikationsgeschwindigkeit unter Einfluss von Biertreber-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung dar. Die Nitrifikation als Teil der Nitrifikation ist ebenfalls mit angegeben, um differenzieren zu können, ob ggf. eine Teilhemmung der Nitrifikation vorliegt.

In beiden Grafiken gibt es keinen Unterschied zwischen Nitratation und Nitrifikation. Im Referenzansatz hat jeweils keine Nitrifikation stattgefunden. Die Nitrifikation im Blindwert ist in der ersten Versuchsreihe höher als in der zweiten Reihe. Für beide Prozesswässer gilt, dass die Nitrifikationsrate mit dem Verdünnungsfaktor zunimmt, wobei das nicht vorbehandelte Prozesswasser die Nitrifikation deutlich stärker hemmt: Die Nitrifikationsgeschwindigkeit im 1:100 verdünnten Versuchsansatz vor anaerober Vorbehandlung betrug $0,4 \text{ mg N}/(\text{g TS} \cdot \text{h})$, nach anaerober Behandlung $1,1 \text{ mg N}/(\text{g TS} \cdot \text{h})$.

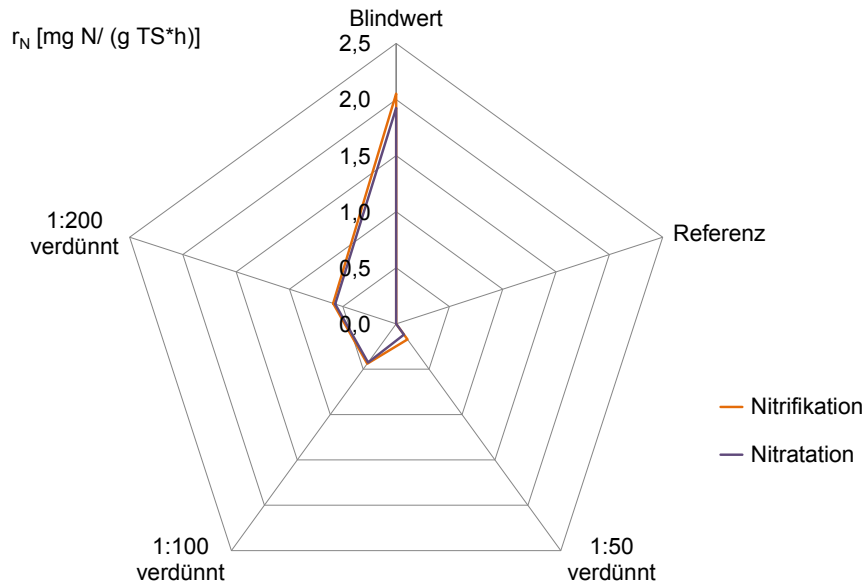


Abb. 7-17: Einfluss von Biertreber-Prozesswasser vor anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation

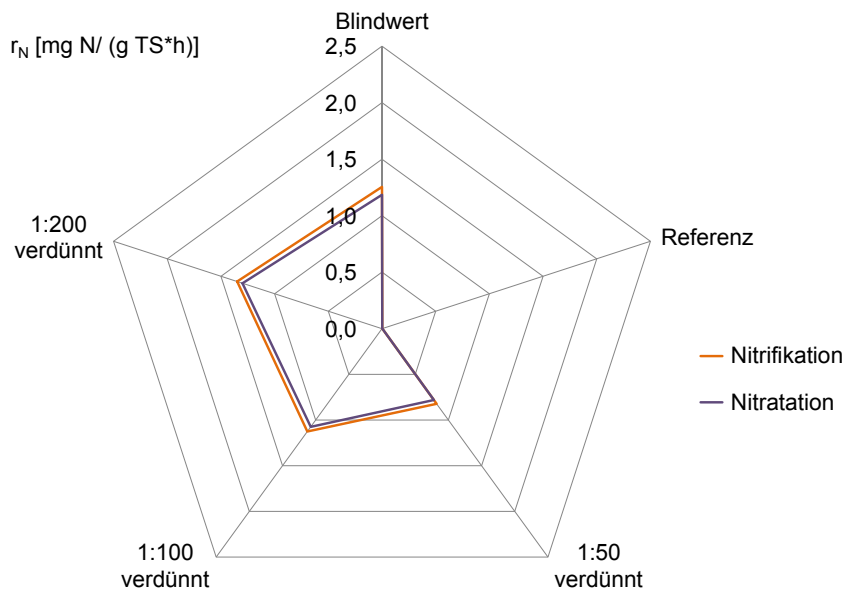


Abb. 7-18: Einfluss von Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation

Auf der Grundlage der Nitrifikationsgeschwindigkeiten von Blindwert- und Referenzansatz wurde die prozentuale Hemmung bei den einzelnen Verdünnungsstufen berechnet. Hierbei wurde angenommen, dass beim Blindwert keine Hemmung und beim Referenzansatz eine 100-%ige Hemmung vorliegt. Wie die in Abbildung 7-19 wiedergegebenen Daten zeigen, weisen die Proben ohne anaerobe Vorbehandlung eine Hemmung zwischen 92 % und 70 % auf. Durch die anaerobe Behandlung nimmt die Hemmung dann auf maximal 34 % ab.

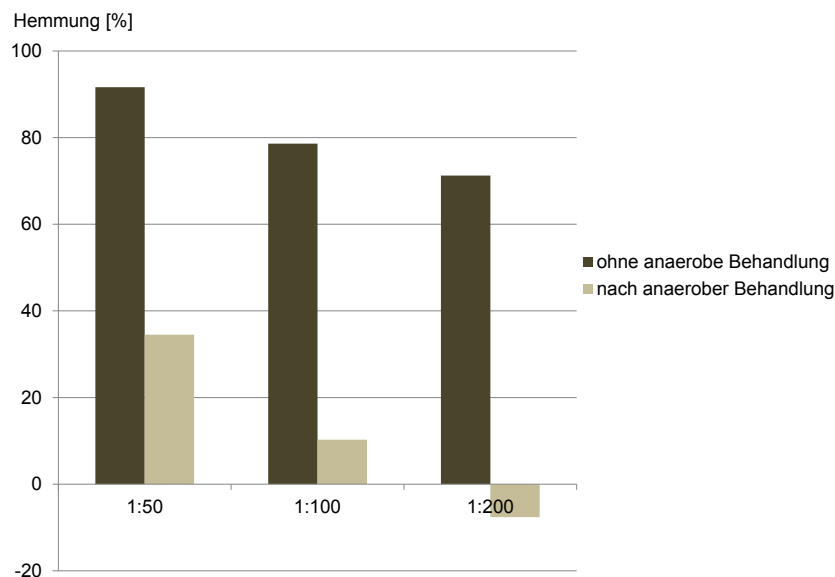


Abb. 7-19: Vergleich der Nitrifikationshemmung durch Biertreber-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung

Gärreste pH 4

Die Abbildungen 7-20 und 7-21 geben die Nitrifikationsgeschwindigkeit unter Einfluss von Gärreste-Prozesswasser vor und nach der anaeroben Behandlung in den Verdünnungen 1:100, 1:200 und 1:500 wieder. Auch hier gab es keinen Unterschied zwischen Nitratation und Nitrifikation. Wie im voran gegangenen Versuch war die Nitrifikationsrate beim Blindwert im ersten Versuch höher als im zweiten. Die Nitrifikationsgeschwindigkeit im 1:100 verdünnten Versuchsansatz vor anaerober Behandlung lag bei 1,5 mg N/(g TS · h), nach anaerober Vorbehandlung bei 3,2 mg N/(g TS · h).

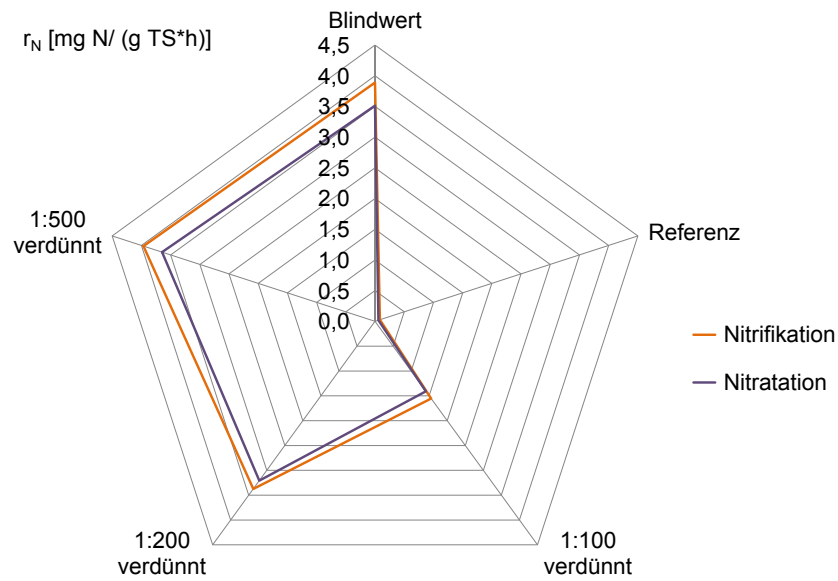


Abb. 7-20: Einfluss von Gärreste-Prozesswasser vor anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation

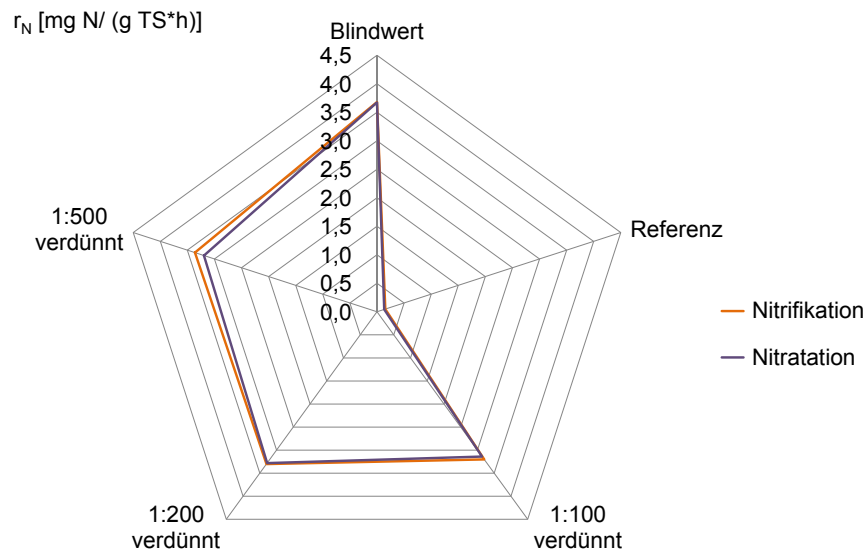


Abb. 7-21: Einfluss von Gärreste-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung auf die Nitrifikation

Die prozentuale Hemmung bei den einzelnen Verdünnungsstufen ist in Abbildung 7-22 dargestellt. In den anaerob nicht vorbehandelten Proben lag die Hemmung bei maximal 61 %. Nach der anaeroben Behandlung ging dieser Wert auf maximal 14 % zurück.

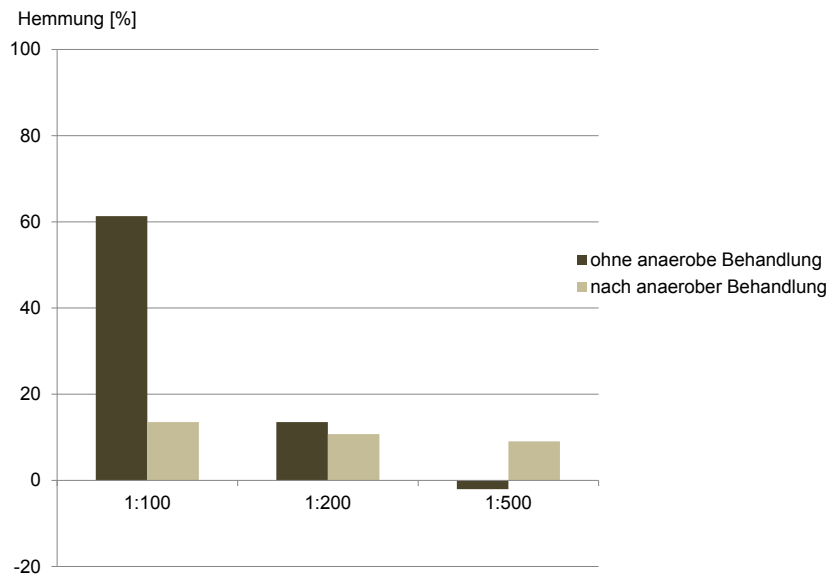


Abb. 7-22: Vergleich der Nitrifikationshemmung durch Gärreste-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung

Aus diesen Ergebnissen kann ein Hemmpotenzial abgeleitet werden. Allerdings ist die Matrix der Prozesswässer sehr komplex und eine Spezifikation von hemmenden Inhaltsstoffen daher nicht möglich. Über den Verdünnungsfaktor kann jedoch die Konzentration des Summenparameters CSB mit den ermittelten Hemmungen verknüpft werden. Diese Zuordnung ist in Tabelle 7-3 zusammengestellt.

Tab. 7-3: Zuordnung von CSB-Konzentration und prozentualer Hemmung anhand der Verdünnungsstufen in den Nitrifikations-Batchtests für das Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser vor und nach anaerober Vorbehandlung

	C_{CSB} [mg/l]	Verdünnung	C_{CSB} [mg/l]	Hemmung [%]
Biertreber	52.450	1:50	1.049	90
		1:100	525	80
		1:200	262	70
Biertreber naV	5.250	1:50	105	35
		1:100	52,5	10
		1:200	26,3	0
Gärrest pH 4	16.250	1:100	163	60
		1:200	81	15
		1:500	33	0
Gärrest pH 4 naV	3.000	1:100	30	15
		1:200	15	10
		1:500	6	0

naV = nach anaerober Vorbehandlung

Als Kriterium für die Aussage, ob eine Hemmung vorliegt, wurde die 20 %-ige Hemmung gewählt. Diese Grenze ist auch in anderen ökotoxikologischen Versuchen üblich und kann aus den vorhandenen Daten inter- bzw. extrapoliert werden. Für die Prozesswässer ergeben sich damit die in Tabelle 7-4 angegebenen Mindestverdünnungen und resultierenden CSB-Konzentrationen. Die Zahlen bestätigen die Befunde von Kühni et al. (2015) für Prozesswasser aus der Carbonisierung von Klärschlamm. Sie zeigen außerdem, dass auch nach der anaeroben Vorbehandlung noch ein gewisses Hemmpotenzial vorliegt.

Tab. 7-4: Berechnung der Verdünnungsfaktoren und der zugehörigen Konzentrationen von Biertreber und Gärreste-Prozesswässern vor und nach anaerober Behandlung (Kriterium: 20 %-ige Hemmung)

	Verdünnungsfaktor	C _{CSB} [mg/l]
Biertreber	1:525	100
Biertreber naV	1:75	74
Gärrest pH 4	1:180	90
Gärrest pH 4 naV	1:67	45

Diskussion

Sowohl die Durchführung der Nitrifikations-Hemmteste als auch die Analytik der Proben war sehr zeitaufwendig und durch die Matrix der Prozesswässer bedingt schwierig. Die Versuche mussten mehrfach wiederholt werden, weil die Ergebnisse nicht repräsentativ waren. In keinem Versuch gab es einen Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten für die Nitratation und die Nitrifikation. Demzufolge ist bei einer Hemmung immer der erste Oxidationsschritt von Ammonium zu Nitrit gehemmt, während das entstehende Nitrit zu Nitrat weiter oxidiert wird.

Die Nitrifikationsaktivität des ungehemmten Belebtschlammes im Versuch mit Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung war niedriger als die zulässige untere Grenze von 2 mg N/(g TS · h) nach der DIN. Jedoch wird die Hemmung als eine relative Größe zwischen 0 % Hemmung im Blindwert und 100 % in der Referenzprobe beurteilt. Daher wurden die erhaltenen Ergebnisse als aussagekräftig angesehen.

In den Versuchsansätzen mit Biertreber-Prozesswasser nach anaerober Vorbehandlung (1:200 Verdünnung) und Gärreste-Prozesswasser ohne anaerobe Behandlung (1:500 Verdünnung) waren die Hemmungen negativ. Theoretisch bedeutet dies eine verbesserte Nitrifikationsaktivität, jedoch liegen die Werte im Bereich der Fehlertoleranz, so dass eine Förderung der Nitrifikation auszuschließen ist.

Die Ergebnisse der Batchversuche haben einen orientierenden Charakter, da sie keine Aussagen über eine Langzeitwirkung liefern. Darüber hinaus ist die Adaption eines Schlammes an die Abwassermatrix nicht zu unterschätzen. Ein adaptierter Schlamm ist deutlich resistenter gegenüber hemmenden Stoffen als ein nicht adaptierter Schlamm in einem Akut-Test. Dennoch können die Ergebnisse dieser Batchversuche als Anhaltspunkt für den Langzeitbetrieb einer Behandlungsanlage dienen.

Nach der anaeroben Vorbehandlung ist die Hemmwirkung der Prozesswässer deutlich geringer als vor der Anaerobstufe. Für das Reinigungsziel Stickstoffelimination bei einer kontinuierlichen Prozesswasserreinigung bedeutet dies, dass entweder eine anaerobe Vorbehandlung zwingend erforderlich oder eine deutlich höhere Verdünnung notwendig ist. In Anbetracht des Passus der Abwasserverordnung, dass Konzentrationswerte nicht durch Verdünnung erreicht werden dürfen, kann die zweite Variante ausgeschlossen werden (AbwV, 2004).

Bezugnehmend auf die Ergebnisse der kontinuierlichen aeroben Abbauversuche im MBR ist davon auszugehen, dass die Adaption des Schlammes eine wichtige Rolle spielt. Im Betrieb mit Biertreber-Prozesswasser hat bei einem Verdünnungsfaktor von ca. 1:5 eine vollständige Nitrifikation mit einer Geschwindigkeit von $1 \text{ mg N}/(\text{g TS} \cdot \text{h})$ stattgefunden. Demnach war die Umsetzung über die Substratzufuhr limitiert, d.h. es hätte ggf. auch eine höhere Nitrifikationsgeschwindigkeit erreicht werden können. Auf der anderen Seite war die Nitrifikation im Batch-Test bei einer Verdünnung von 1:50 noch leicht gehemmt und die Geschwindigkeit niedriger als $1 \text{ mg N}/(\text{g TS} \cdot \text{h})$.

Dem entgegen steht wiederum der Befund, dass die Nitrifikation im MBR mit Gärreste-Prozesswasser nicht erfolgreich war. Dies kann aber mehrere Ursachen haben: Bei den Batch-Tests mit Gärreste-Prozesswasser war die niedrigste Verdünnung doppelt so hoch wie die niedrigste Verdünnung bei Biertreber-Prozesswasser, und die Nitrifikation war nicht gehemmt. Im kontinuierlichen Versuch war dagegen die Verdünnung mit 1:3 geringer als bei Biertreber-Prozesswasser. Die kontinuierlichen aeroben Versuche im MBR mit Gärreste-Prozesswasser müssten nochmals mit einer längeren Betriebszeit durchgeführt werden, um das Hemmpotenzial für den Stickstoffabbau genauer zu untersuchen.

Eine möglichst niedrige bzw. keine Verdünnung der Prozesswässer bei der Behandlung ist hinsichtlich der gesetzlichen Vorgaben, der Effektivität der Reinigung und der Größe der Reaktorvolumina der Behandlungsanlage von Interesse. Dieser Aspekt steht aber mit den Hemmwirkungen der Prozesswässer auf die Nitrifikation in Konflikt und wird in Kapitel 9 weiter diskutiert.

7.4. Ausschließliche aerobe Reinigung als Behandlungsoption

Zum Abschluss der praktischen Untersuchungen wurde der MBR mit gefälltem Biertreber-Prozesswasser ohne anaerobe Vorbehandlung beaufschlagt, um die Belastungsgrenzen bei einer ausschließlich aeroben biologischen Behandlung zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 7-23 bis 7-25 dargestellt. Der MBR wurde mit dem adaptierten Schlamm aus der Betriebsphase mit Gärreste-Prozesswasser unter vergleichbaren Randbedingungen wie in den Versuchen zuvor betrieben.

Abbildung 7-23 zeigt den Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf des MBR über den untersuchten Zeitraum von 55 Tagen sowie die damit berechneten CSB-Abbauleistungen. Zu Beginn wurde das Prozesswasser dem MBR in einer Verdünnung von 1:20 zugegeben. Diese wurde über den Versuchszeitraum bis auf eine Verdünnung von 1:5

reduziert. Dadurch stieg die CSB-Konzentration im Zulauf von 2.200 bis auf 12.700 mg/l an. Diese Steigerung hatte jedoch keinen Einfluss auf die Abbauleistung, die im Mittel bei 77 % lag.

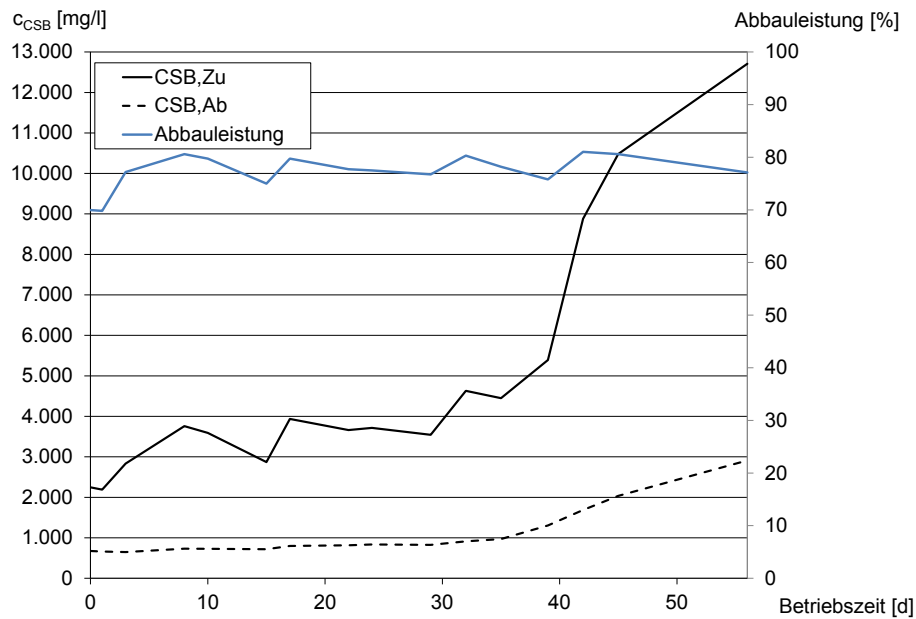


Abb. 7-23: CSB-Konzentrationen im Zulauf und Ablauf des MBR und prozentuale CSB-Abbauleistung für Biertreber-Prozesswasser **ohne** anaerobe Vorbehandlung

Die Raum- und die Schlammbelastung waren hier deutlich höher als im Betrieb mit den anaerob vorbehandelten Prozesswässern, wie Abbildung 7-24 zeigt. So konnte die Raumbelastung von 0,44 auf 2,54 g CSB/(l * d) und die Schlammbelastung von 0,06 auf ca. 0,2 g CSB/(g TS * d) gesteigert werden.

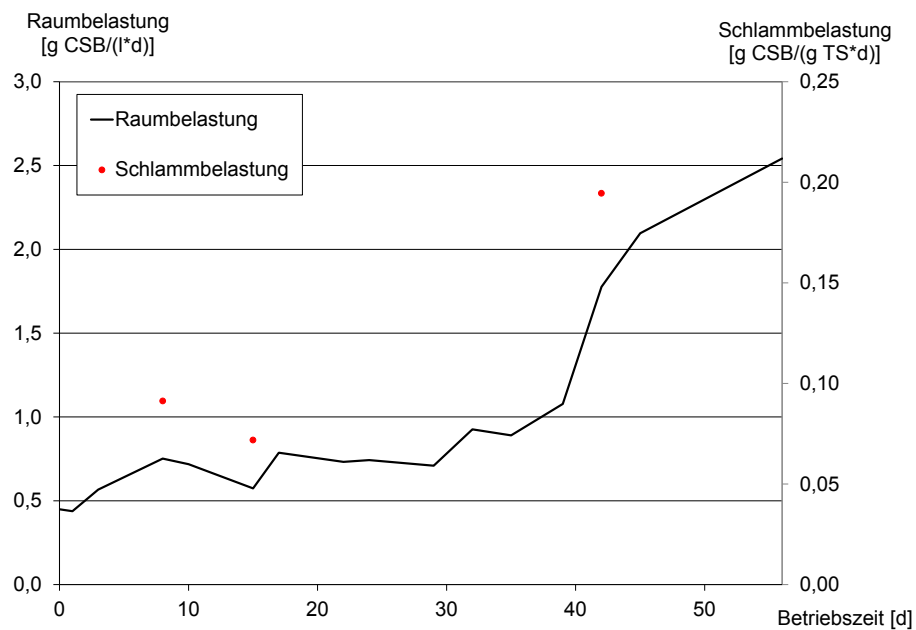


Abb. 7-24: Raum- und Schlammbelastung des MBR für Biertreber-Prozesswasser **ohne** anaerobe Vorbehandlung

In Abbildung 7-25 sind der TS-Gehalt im MBR und die Konzentration an Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf dargestellt. Der TS-Gehalt im MBR konnte durch den kontinuierlichen Einsatz des Entschäumers und die höhere Substratkonzentration im Mittel stabil bei etwa 8,5 g/l gehalten werden. Die Gesamtstickstoffkonzentration im Zulauf lag zu Beginn bei 150 mg/l und stieg durch die geringere Verdünnung des Substrates auf 700 mg/l. Es konnte zwar eine Abnahme der Gesamtstickstoffkonzentration beobachtet werden, allerdings ging sie in erster Linie auf Ausfällungen und auf den Filtrationseffekt durch die Membran zurück.

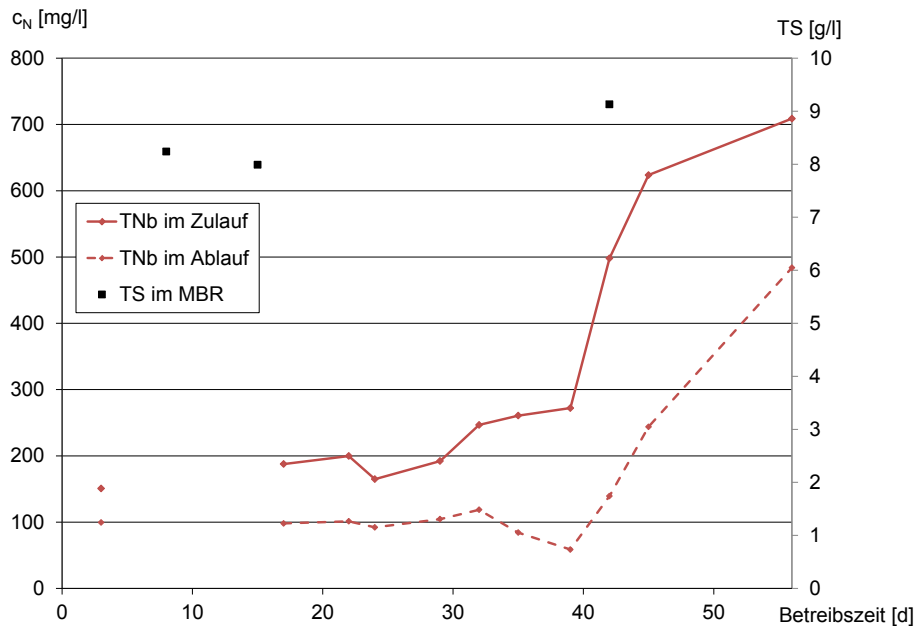


Abb. 7-25: TS-Gehalt im MBR sowie Gesamtstickstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf für Biertreber-Prozesswasser **ohne** anaerobe Vorbehandlung

Bei einer Schlammbelastung von maximal 0,2 g CSB/(g TS * d) sollte nach Abbildung 7-14 eine Nitrifikation ohne Hemmung möglich sein. Während des Versuchs kam es dagegen nach anfänglicher Nitrifikation erst zum Anstieg der Nitritkonzentration und im weiteren Verlauf zum vollständigen Erliegen der Ammoniumoxidation. Diese Beobachtungen bestätigen die Ergebnisse der Nitrifikationshemmteste, dass organische Substanzen im nicht vorbehandelten Prozesswasser bereits bei einer CSB-Konzentration von über 100 mg/l die Nitrifikation hemmen.

Für die Reinigung eines Prozesswassers wäre ein Aerobverfahren ohne anaerobe Vorbehandlung also nur geeignet, sofern es keine hohen Stickstoffkonzentrationen aufweist bzw. diese vorher durch eine Fällung oder Strippung entfernt werden.

Bezüglich des Wirkungsgrades für den Kohlenstoffabbau wird die Variante der rein aeroben Behandlung in Kapitel 9 mit dem Konzept der kombinierten Behandlung (anaerob-aerob) noch einmal verglichen.

8. Adsorptive und oxidative Nachbehandlung

8.1. Adsorption an körniger Aktivkohle

8.1.1. Batchversuche zur Ermittlung von Gleichgewichtsparametern

Versuchsbeschreibung

Zur Untersuchung der Adsorptionsgleichgewichte wurden Isothermen mit Pulveraktivkohle bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen der biologisch vorbehandelten Prozesswässer aufgenommen. Als Adsorbens wurde die Kornaktivkohle Norit ROW 0.8 S eingesetzt, die für die Isothermenermittlung in einer Kugelmühle zu Pulver vermahlen worden war. Je Isothermenpunkt wurde einem Probenvolumen von 0,1 l eine Aktivkohlemenge zwischen 0,03 bis 2,0 g zugegeben. Nach einer Kontaktzeit von 72 Stunden auf einer Schüttelmaschine wurden die Lösungen zur Abtrennung der Aktivkohle über 0,45 µm Filter membranfiltriert und ihre DOC-Konzentrationen gemessen. Anhand einer Massenbilanz wurden dann die DOC-Beladungen berechnet und die Isothermenpunkte in einem doppeltlogarithmischen Diagramm aufgetragen.

Ergebnisse

In den Abbildungen 8-1 bis 8-3 sind die Adsorptionsisothermen für die Prozesswässer Feinmulch, Biertreber und Gärrest (pH 4) nach biologischer Vorbehandlung bei je zwei Anfangskonzentrationen dargestellt. Alle Isothermen zeigen jeweils eine Verschiebung ihrer Lage bei Veränderung der Anfangskonzentration. Dies weist auf ein heterogenes Adsorptionsverhalten der Inhaltsstoffe hin. Es werden Beladungswerte von 116 mg/g für Feinmulch bis zu 231 mg/g für Gärreste (pH 4) erreicht. In zwei Fällen knicken die Isothermen bei niedrigen Restkonzentrationen in Richtung der Konzentrationsachse ab und lassen damit einen nicht-adsorbierbaren Anteil erkennen.

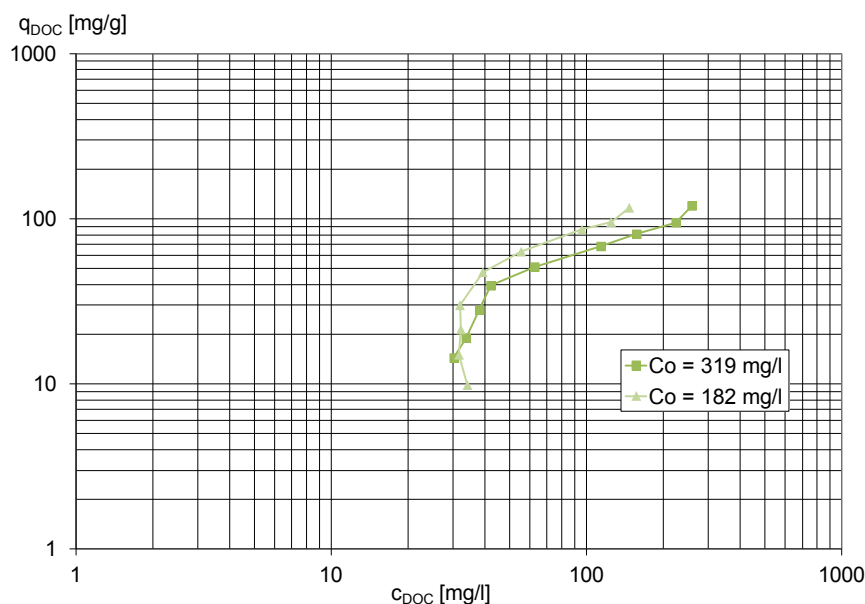


Abb. 8-1: Adsorptionsisothermen für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen

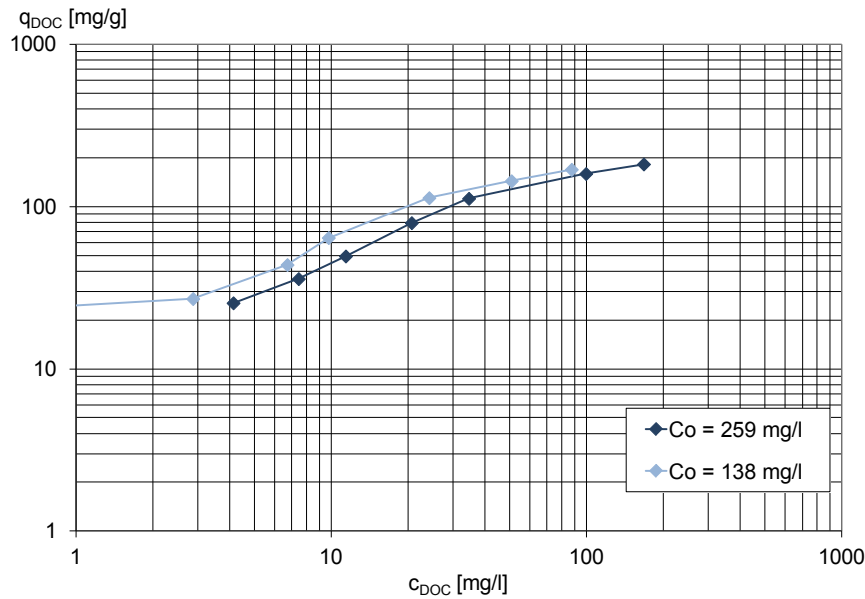


Abb. 8-2: Adsorptionsisothermen für Birtreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen

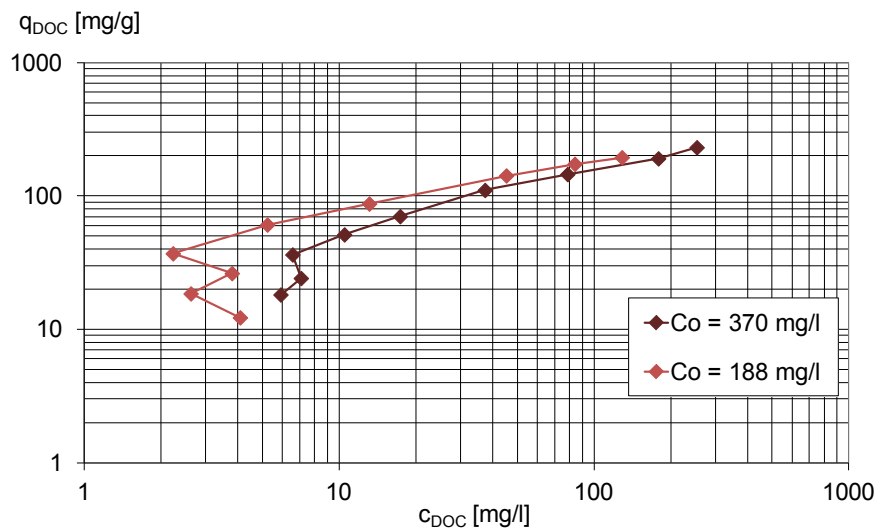


Abb. 8-3: Adsorptionsisothermen für Gärreste-Prozesswasser (pH 4) nach anaerober und aerober Vorreinigung bei zwei Anfangskonzentrationen

Die Prozesswässer sind Vielstoffgemische aus unterschiedlich gut adsorbierbaren Einzelstoffen, zu deren Beschreibung Sontheimer et al. (1985) die so genannte Adsorptionsanalyse entwickelt haben. Ein Gemisch wird dabei in mehrere fiktive Komponenten mit unterschiedlichen Adsorptionsparametern aufgeteilt und zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte das sogenannte IAST-Modell verwendet. Aus den gemessenen Konzentrations- und Beladungswerten werden durch Anpassungsrechnung mittels nichtlinearer Regression die Isothermenparameter der Freundlich-Gleichung, also K und n , sowie die Konzentrationsanteile der fiktiven Komponenten ermittelt.

In diesem Projekt erfolgte die Auswertung mit Hilfe des Programms ADSA (Sontheimer und Johannsen, 1992) unter Verwendung des Fehlerminimierungskriteriums 3, bei dem hohe und niedrige Konzentrationswerte etwa gleich stark gewichtet werden. Um die Zahl

der Parameter zu begrenzen, wurden die Berechnungen mit einem Freundlich-Exponenten von $n = 0,2$ durchgeführt und darüber hinaus gleiche K-Werte für alle Prozesswässer vorgegeben. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 8-1 aufgeführt.

Tab. 8-1: Fiktive Komponenten und deren Gemischanteile zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte von Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswässern nach anaerober und aerober Behandlung

Komponente	Feinmulch	Biertreber	Gärreste pH 4
	[%]	[%]	[%]
1: $K_1 = 0$	12,2	1,3	1,6
2: $K_2 = 10; n = 0,2$	3,6	2,1	0,0
3: $K_3 = 30; n = 0,2$	65,1	10,1	9,8
4: $K_4 = 60; n = 0,2$	0,8	28,4	20,6
5: $K_5 = 80; n = 0,2$	18,3	58,1	68,0

Der Wert $K_1 = 0$ beschreibt die nicht adsorbierbaren Gemischanteile, die hier 1,3 - 12,2 % ausmachen. Die schwach adsorbierbaren Anteile werden durch K_2 und K_3 charakterisiert und liegen bei 10 - 12 % für Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser, dagegen bei fast 70 % für das Feinmulch-Prozesswasser. K_4 und K_5 repräsentieren die gut adsorbierbaren Anteile, zu der bei Feinmulch-Prozesswasser nur ca. 19 % der Inhaltsstoffe gehören, während es bei den beiden anderen Prozesswässern 83 % bzw. 89 % sind.

Die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse sind in Form der gemessenen und berechneten Isothermen (in linearer Auftragung) in den Abbildungen 8-4 bis 8-6 wiedergegeben.

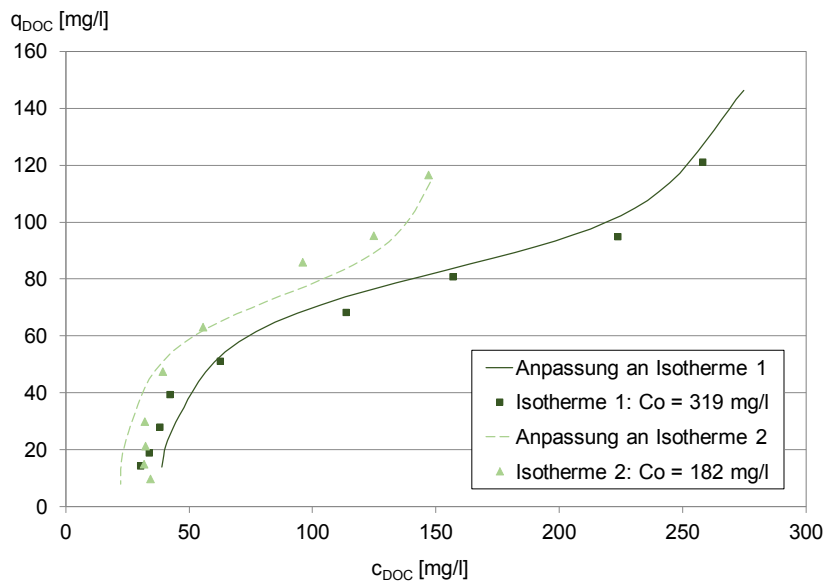


Abb. 8-4: Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Feinmulch-Prozesswasser nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung

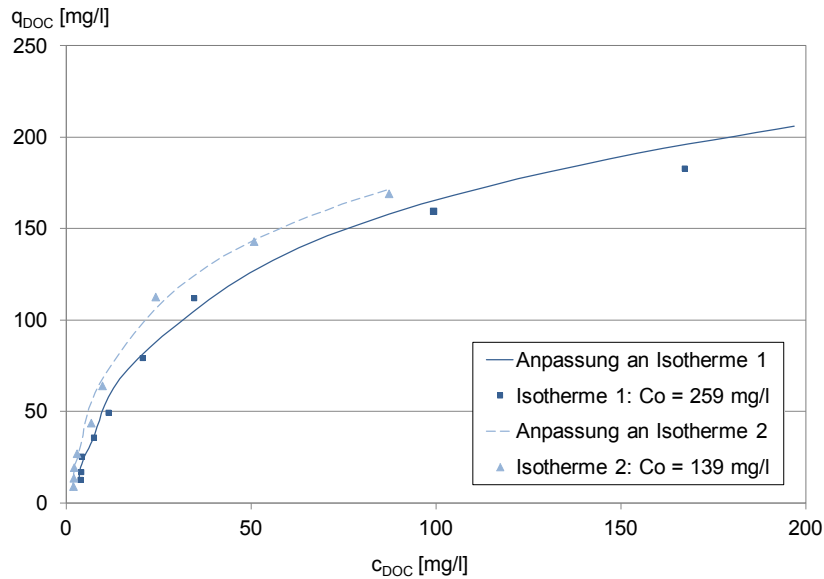


Abb. 8-5: Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Biertreber-Processwasser nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung

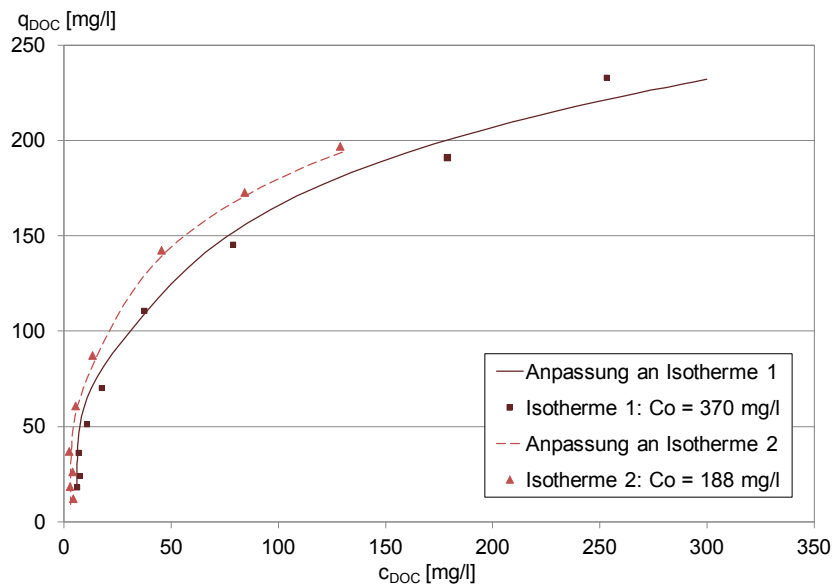


Abb. 8-6: Ergebnis der Adsorptionsanalyse für Gärreste-Processwasser (pH 4) nach einer anaeroben und aeroben Vorbehandlung

Insgesamt lassen sich die gemessenen Isothermenpunkte gut mit den berechneten Kurven beschreiben. Die Gleichgewichtsparameter in Tabelle 8-1 können daher für die Simulation der Adsorption in Kolonnen verwendet werden (siehe Kapitel 8.1.3).

8.1.2. Batchversuche zur Ermittlung von Kinetikparametern

Versuchsbeschreibung

Bei der Adsorptionskinetik wird bei dem verwendeten Modell der Film-Homogenen Diffusion zwischen äußerem und innerem Stofftransport unterschieden. Für den äußeren Stoffübergang wurde ein mittlerer Filmdiffusionskoeffizient (β_L) mit Hilfe der Kleinfiltermethode mit verdünnten Proben der vorbehandelten Prozesswässer und körniger Aktiv-

kohle bestimmt (Fettig and Sontheimer, 1984). Da die DOC-Messung hierfür nicht genau genug ist, wurden zur Auswertung die gemessenen SAK_{254} -Werte verwendet. Mit Hilfe der Korrelation von Gnielinski (Sontheimer et al., 1988) wurden daraus mittlere effektive Diffusionskoeffizienten ($D_{L,eff}$) für die adsorbierbaren Inhaltsstoffe bestimmt. Diese Parameter erlauben es, mit Hilfe der Gnielinski-Korrelation dann mittlere Filmdiffusionskoeffizienten auch für andere Filtergeschwindigkeiten zu berechnen.

Für den inneren Stofftransport wurde ein mittlerer Oberflächendiffusionskoeffizient ($D_{S,eff}$) durch Auswertung einer Konzentrations-Zeit-Kurve ermittelt, die im Rührbecher mit körniger Aktivkohle unter Verwendung eines Turbinenrührers gemessen wurde (Sontheimer et al., 1988). Die Versuche erstreckten sich über 100 bis 200 Stunden. Die Auswertung erfolgte über eine Anpassungsrechnung des kinetischen Modells an den gemessenen Verlauf, wobei die in Tabelle 8-1 gegebene Gleichgewichtsbeschreibung zugrundegelegt und weiterhin angenommen wurde, dass alle adsorbierbaren fiktiven Gemischkomponenten den gleichen Oberflächendiffusionskoeffizienten haben.

Ergebnisse

Die bei den Kleinfiltersversuchen (bei der Filtergeschwindigkeit v_F) ermittelten mittleren Filmdiffusionskoeffizienten $\beta_{L,exp}$ sowie die effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{L,eff}$ sind in Tabelle 8-2 zusammengestellt. Aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten für ein Stoffgemisch kann mit Hilfe einer modifizierten Korrelation von Wilke und Chang außerdem eine Abschätzung der mittleren Molmasse der Inhaltsstoffe vorgenommen werden (Sontheimer et al., 1988):

$$D_{L,eff} = 7,3 * 10^{-9} * M_W^{-0,5}$$

Die damit berechneten Werte sind ebenfalls in Tabelle 8-2 angegeben und zeigen, dass die mittlere Masse der organischen Stoffe im vorbehandelten Birtreber- und Gärreste-Prozesswasser bei unter 1000 g/mol liegt, während sie bei Feinmulch-Prozesswasser, offensichtlich bedingt durch die Ligninanteile im Material, mehr als 10 mal so hoch ist.

Tab. 8-2: Experimentell bestimmte Filmdiffusionskoeffizienten β_L (für die jeweilige Filtergeschwindigkeit v_F), daraus berechnete mittlere effektive Diffusionskoeffizienten $D_{L,eff}$, sowie mittlere Molmassen für das Feinmulch-, Birtreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Parameter	Einheit	Feinmulch	Birtreber	Gärreste pH 4
$\beta_{L,exp}$	[m/s]	$4,92 * 10^{-06}$	$1,22 * 10^{-05}$	$1,17 * 10^{-05}$
v_F	[m/h]	9,0	9,0	9,2
$D_{L,eff}$	[m ² /s]	$6,9 * 10^{-11}$	$2,6 * 10^{-10}$	$2,4 * 10^{-10}$
M_W	[g/mol]	10.900	790	920

In den Abbildungen 8-7 bis 8-9 sind die Konzentrations-Zeit-Kurven für die drei Prozesswässer dargestellt. Neben der gemessenen Abnahme der DOC-Konzentration ist jeweils das Ergebnis der Anpassungsrechnung mit Hilfe des kinetischen Modells wiedergegeben.

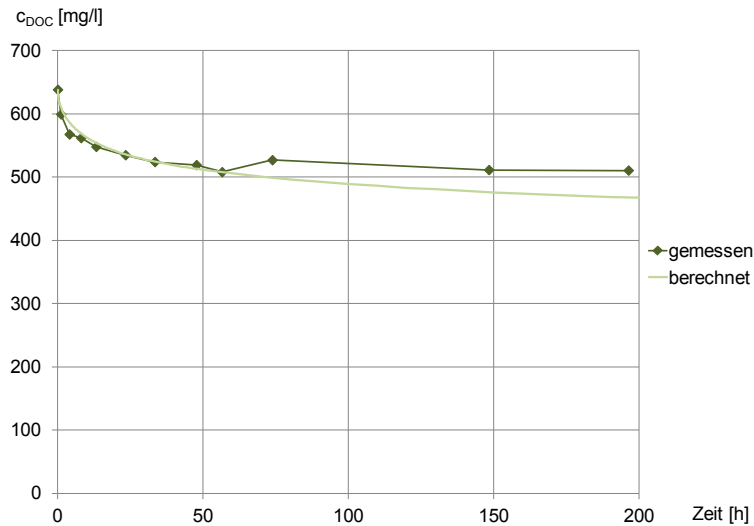


Abb. 8-7: Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Feinmulch-Processwasser nach anaerober und aerober Behandlung

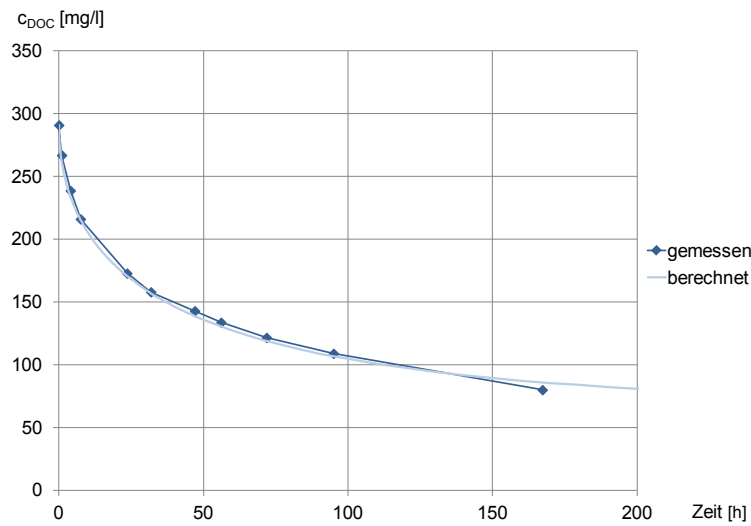


Abb. 8-8: Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Biertreber-Processwasser nach anaerober und aerober Behandlung

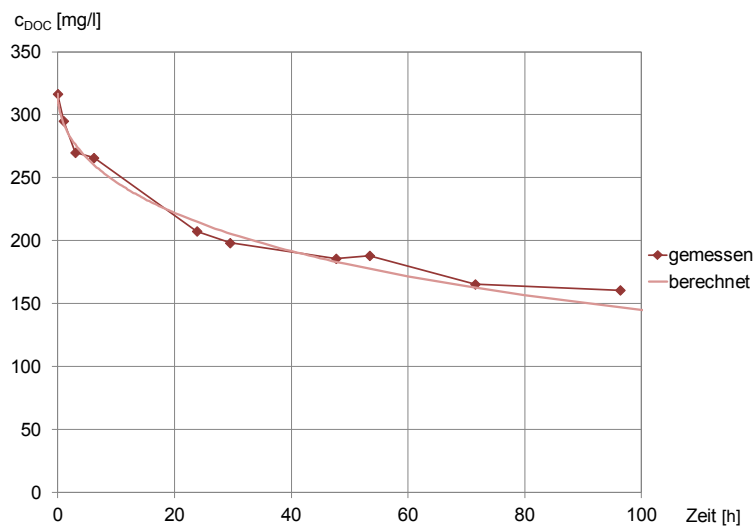


Abb. 8-9: Gemessene und berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für Gärreste-Processwasser (pH 4) nach anaerober und aerober Behandlung

Bei dem Feinmulch-Prozesswasser hat die DOC-Konzentration um weniger als 20 % abgenommen. Die berechnete Konzentrations-Zeit-Kurve wurde an den gemessenen Verlauf nur in den ersten 60 Stunden angepasst, weil die gemessenen DOC-Konzentrationen danach wieder anstiegen. Dies ist unplausibel und vermutlich auf einen Messfehler bei der DOC-Bestimmung zurückzuführen. Der Umsatz ist bei den beiden anderen Prozesswässern mit 50-70 % deutlich größer, und die dort gemessenen Kurven können mit dem kinetischen Modell über den gesamten Verlauf zufriedenstellend beschrieben werden.

Da der Oberflächendiffusionskoeffizient konzentrationsabhängig ist, sollten zusätzlich zu den Berechnungsergebnissen auch die Anfangskonzentrationen mit angegeben werden. Die ermittelten mittleren Oberflächendiffusionskoeffizienten für die drei Prozesswässer sind in Tabelle 8-3 wiedergegeben. Demnach sind sie für Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser gleich groß, während der Parameter für Gärreste-Prozesswasser deutlich niedriger ist.

Tab. 8-3: Mittlere Oberflächendiffusionskoeffizienten $D_{S,eff}$ sowie die zugehörigen Anfangskonzentrationen c_0 für Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Behandlung

Parameter	Einheit	Feinmulch	Biertreber	Gärreste pH 4
$D_{S,eff}$	[m ² /s]	$6,50 \cdot 10^{-14}$	$6,50 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$
c_0	[mg/l DOC]	638	290	316

8.1.3. Kolonnenversuche mit Kornaktivkohle

Versuchsbeschreibung

In technischen Anlagen wird körnige Aktivkohle in durchströmten Festbetten eingesetzt. Für die Beschreibung der Adsorptionsvorgänge spielen sowohl die Gleichgewichte als auch die kinetischen Parameter eine Rolle. Zur Ermittlung der Kapazität der Aktivkohle wurden Kolonnenversuche mit allen drei Prozesswässern durchgeführt und die ermittelten Durchbruchkurven mit vorausberechneten Verläufen verglichen.

Die Versuchsanlage bestand aus zwei hintereinander geschalteten Glassäulen mit jeweils 3 cm Innendurchmesser und ist in Abbildung 8-10 dargestellt. Das Prozesswasser wurde in einen oberhalb der Kolonnen platzierten Überlaufbehälter gepumpt, von dem diese im Freigefälle beschickt wurden.

Bei Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser enthielt jede Kolonne 70 g der körnigen Aktivkohle Norit ROW 0.8 S, wofür sich eine Schütthöhe von 28 cm in jeder Kolonne und eine Gesamthöhe von 56 cm ergab. Bei Gärreste-Prozesswasser wurden 50 % der o.a. Kohlemengen verwendet, d.h. hier betragen die Schütthöhen 2x14 cm.

Über ein Nadelventil im Ablauf der zweiten Säule wurde der Durchfluss jeweils auf 0,44 l/h eingestellt, so dass die Filtergeschwindigkeiten bei ca. 0,6 m/h lagen.



Abb. 8-10: Versuchsaufbau für die Kolonnenversuche

Ergebnisse

Die Abbildungen 8-11 bis 8-13 zeigen die DOC-Durchbruchskurven für die drei biologisch vorbehandelten Prozesswässer. Bei Feinmulch-Prozesswasser (Abbildung 8-11) erfolgte ein sofortiger Anstieg der Ablaufkonzentrationen, und nach 2 Tagen waren im Ablauf der zweiten Kolonne bereits fast 70 % des Zulaufwertes erreicht. Deshalb wurde dieser Versuch nach 50 Stunden beendet.

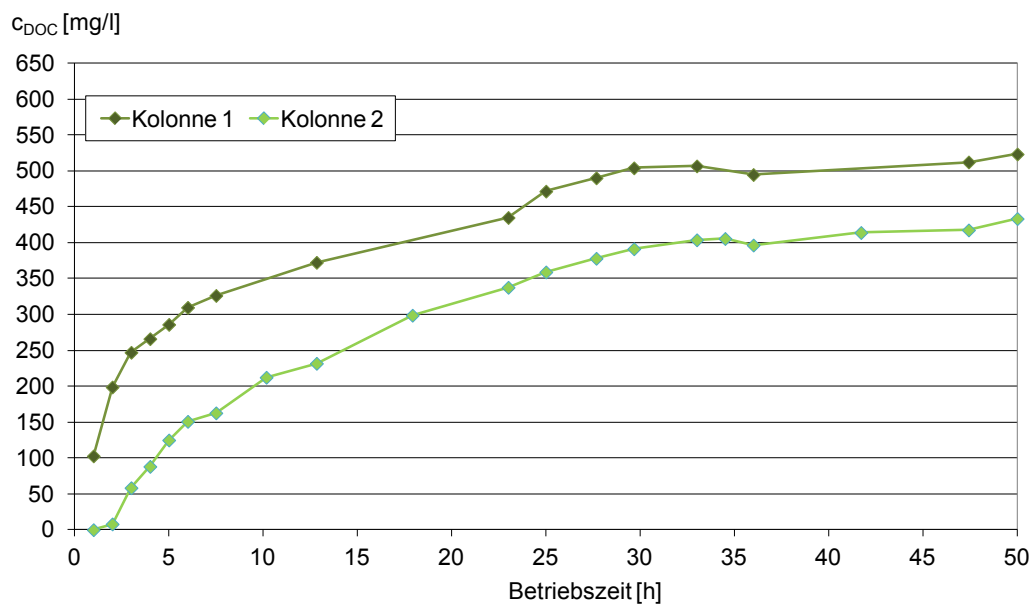


Abb. 8-11: DOC-Durchbruchskurve für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Die Durchbruchkurve für Biertreber-Prozesswasser zeigt ein anderes Bild (Abbildung 8-12). Die DOC-Konzentration im Ablauf der Kolonne Säule 1 verläuft erst sehr flach, bevor sie nach ca. 20 Stunden allmählich auf 62 % der Zulaufkonzentration ansteigt. Bei der Kolonne 2 ist der Anstieg noch flacher, und nach 100 Stunden sind erst 18 % der Zulaufkonzentration erreicht. Auch für Gärreste-Prozesswasser (Abbildung 8-13) verlaufen die Durchbruchkurven flacher.

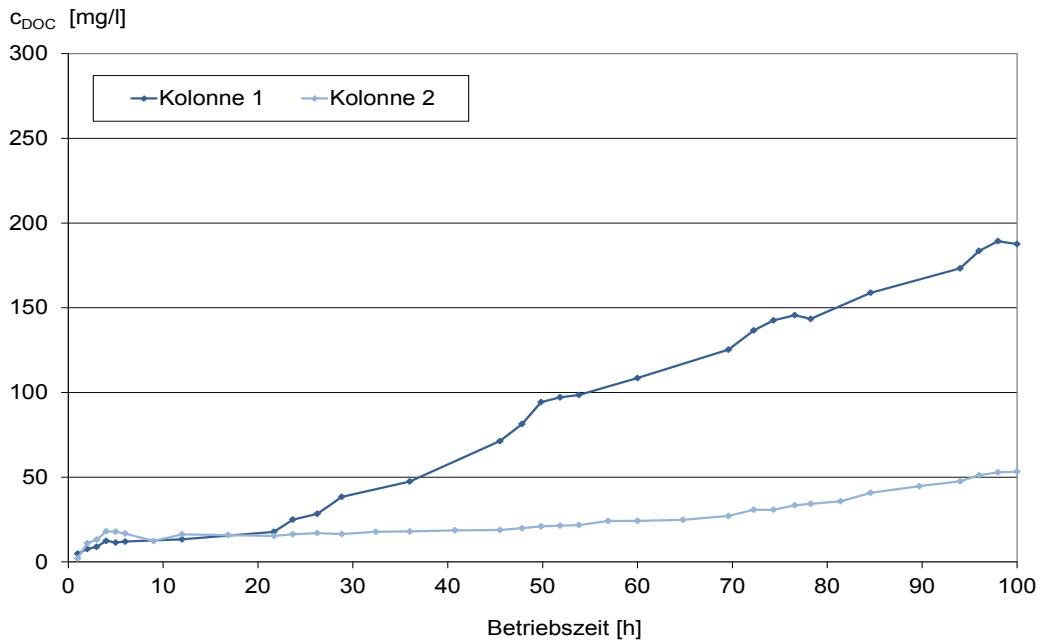


Abb. 8-12: DOC-Durchbruchskurve für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

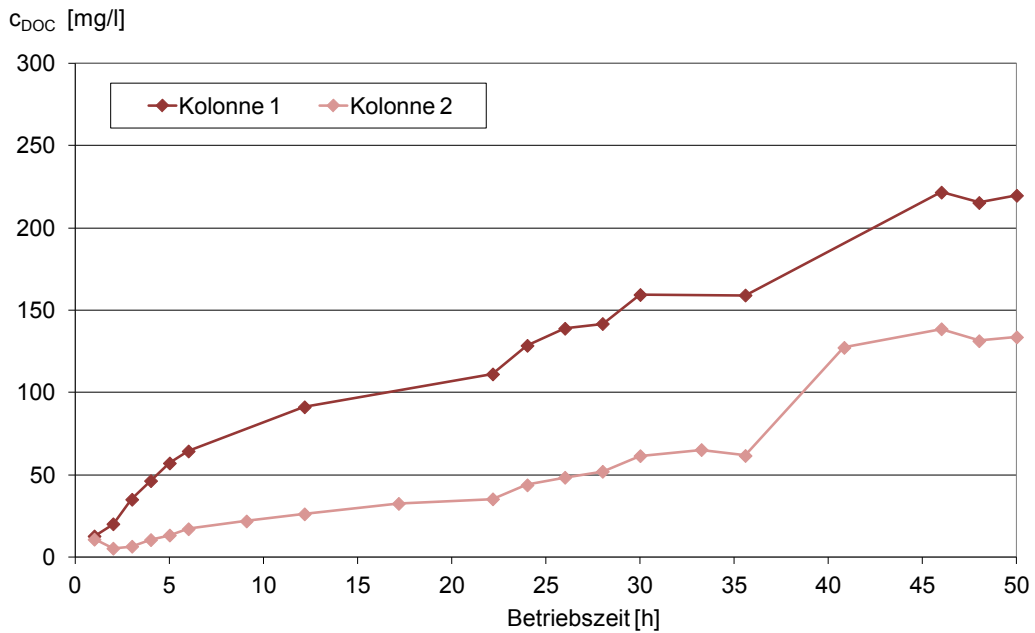


Abb. 8-13: DOC-Durchbruchskurve für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Simulationsrechnungen

Für Versuche mit Adsorptionskolonnen im technischen Maßstab war die verfügbare Menge an Prozesswasser nicht ausreichend. Die Ergebnisse der Kolonnenversuche sollten aber mit Hilfe von Simulationsrechnungen auf technische Anlagen übertragen werden, sofern gezeigt werden konnte, dass das verwendete Adsorptionsmodell die Versuchsdaten zutreffend voraussagen kann.

Zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte wurden die in Tabelle 8-1 angegebenen Parameter und das IAST-Modell verwendet. Die Adsorptionskinetik wurde mit dem Modell Film-Homogene Diffusion berücksichtigt. Dafür war es erforderlich, mittlere Filmdiffusionskoeffizienten für die jeweiligen Filtergeschwindigkeiten in den Kolonnenversuchen anhand der Korrelation von Gnielinski zu berechnen. Die Zulaufkonzentrationen der drei Prozesswässer und die verwendeten kinetischen Parameter sind in Tabelle 8-4 aufgeführt.

Tab. 8-4: Zulaufkonzentrationen c_0 sowie mittlere Film- (β_L) und Oberflächendiffusionskoeffizienten ($D_{S,eff}$) für die Kolonnenversuche mit Feinmulch-, Biotreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Parameter	Einheit	Feinmulch	Biotreber	Gärreste pH 4
c_0	mg/l DOC	637	302	298
β_L	m/s	$1,4 \cdot 10^{-06}$	$3,9 \cdot 10^{-06}$	$3,4 \cdot 10^{-06}$
$D_{S,eff}$	m^2/s	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-14}$	$3,6 \cdot 10^{-14}$

Für die Simulationsrechnungen wurde das Programm AdDesinS (Hokanson et al., 1999) verwendet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 8-14 bis 8-16 dargestellt.

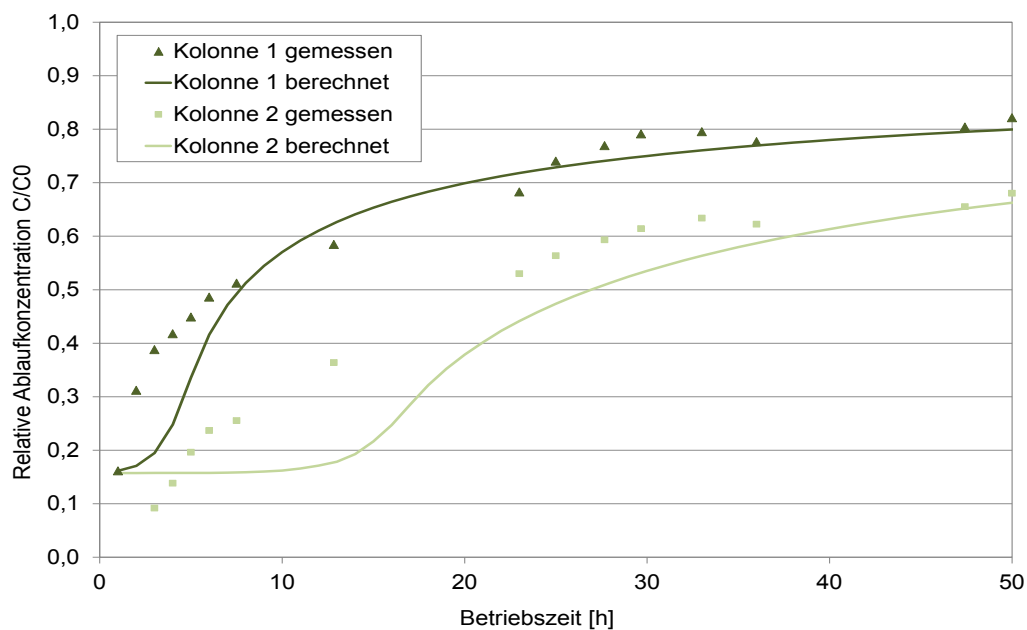


Abb. 8-14: Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchkurven für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

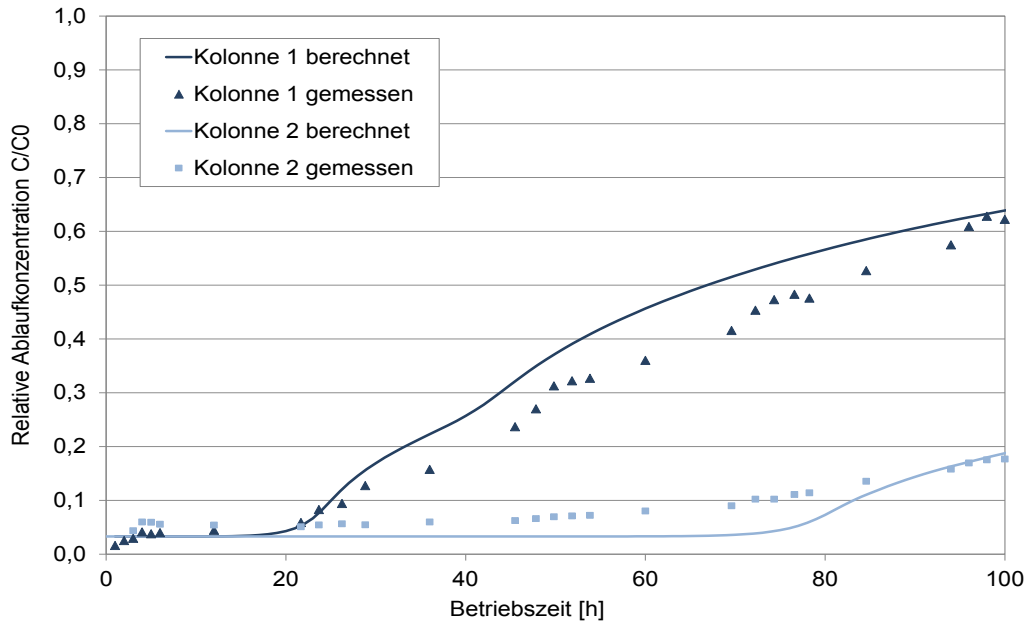


Abb. 8-15: Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchkurven für Biertreiber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

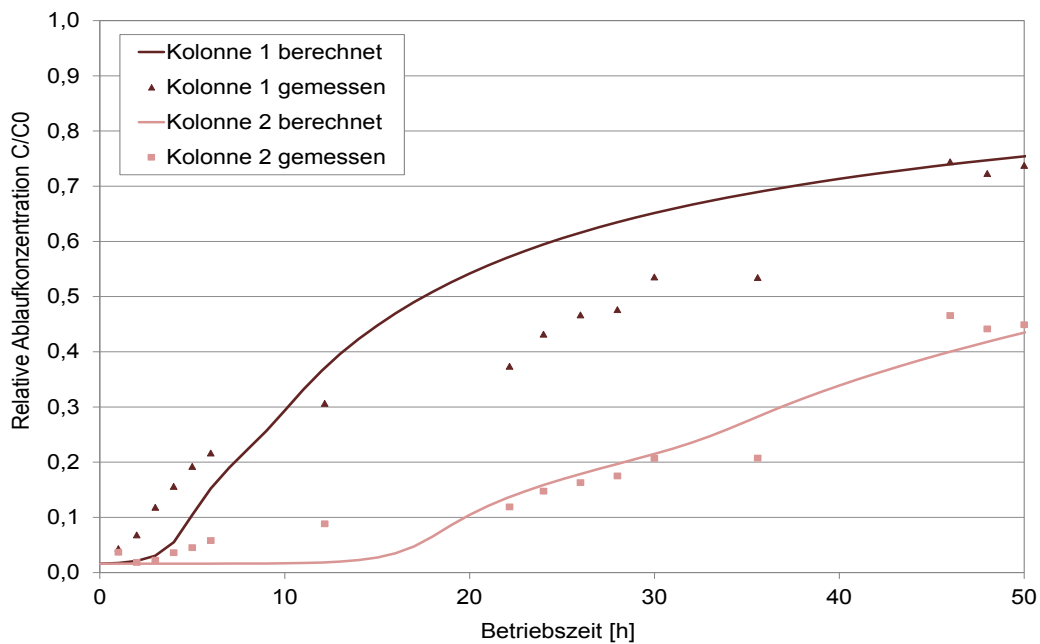


Abb. 8-16: Vergleich von gemessenen und berechneten Durchbruchkurven für Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Wie zu erkennen ist, verlaufen die berechneten Kurven zwar nicht ganz deckungsgleich mit den Messwerten, die Adsorptionskapazität der Aktivkohle in beiden Kolonnen kann jedoch zufriedenstellend wiedergegeben werden. Um diesen Befund zu quantifizieren, wurden die mittleren Aktivkohlebeladungen berechnet. Den Ergebnissen in Tabelle 8-5 zufolge liegen die Abweichungen bei Feinmulch-Prozesswasser zwar bei 19 bzw. 28 %, bei den beiden anderen Prozesswässern dagegen in allen Fällen unter 12 %.

Tab. 8-5: Vergleich von gemessenen und berechneten mittleren DOC-Beladungen der Aktivkohle im Kolonnenversuch für Feinmulch-, Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung

Parameter		Feinmulch		Biertreber		Gärreste	
		Säule 1	Säule 1+2	Säule 1	Säule 1+2	Säule 1	Säule 1+2
q_{gemessen}	mg/g	64,3	49,9	140,5	90,4	104,4	76,6
$q_{\text{berechnet}}$	mg/g	76,7	63,7	123,0	98,6	101,4	85,3
Abweichung	%	19,3	27,7	11,7	9,1	2,9	11,4

8.1.4. Folgerungen

Adsorptionsgleichgewichte

Über 80 % der organischen Stoffe in den Biertreber- und Gärreste-Prozesswässern können der Adsorptionsanalyse zufolge als gut adsorbierbar eingestuft werden. Daraus resultieren hohe DOC-Beladungswerte von ca. 200 mg/g bei hohen Restkonzentrationen. Dagegen sind mehr als 80 % der Inhaltsstoffe des Feinmulch-Prozesswassers gar nicht oder nur schwach adsorbierbar. Deshalb kann die Adsorption an Aktivkohle nur für die ersten beiden Prozesswässer als ein geeignetes Verfahren angesehen werden, um mit vertretbarem Aufwand die verbliebenen, biologisch nicht abbaubaren organischen Stoffe zu entfernen.

Adsorptionskinetik

Die aus den Filmdiffusionskoeffizienten abgeschätzten mittleren Molmassen zeigen, dass die organischen Stoffe im Feinmulch-Prozesswasser mit über 10.000 g/mol überwiegend hochmolekular sein müssen. Die mittleren Molmassen der Stoffe in den anderen beiden Prozesswässern sind mit ca. 800 – 900 g/mol um den Faktor 10 niedriger. Dies kann auch ein Grund dafür sein, dass sie einen größeren Anteil gut adsorbierbarer Komponenten und damit ein erheblich besseres Adsorptionsverhalten aufweisen.

Die Oberflächendiffusionskoeffizienten aller Prozesswässer sind zahlenmäßig fast gleich groß. Allerdings werden diese Parameter auch mit durch das verwendete kinetische Modell bestimmt, so dass ihre absoluten Werte immer nur eingeschränkt interpretiert werden können.

Kolonnenversuche

Die Ergebnisse der Kolonnenversuche bestätigen, dass das Feinmulch-Prozesswasser durch Aktivkohle aufgrund der schwachen Adsorbierbarkeit und einer langsamen Kinetik schlecht zu reinigen ist. Dafür scheinen die sehr hohen Molmassen mit verantwortlich zu sein. Die Ergebnisse für die beiden anderen Prozesswässer bestätigen die Isothermendaten und zeigen, dass sich die Adsorptionskapazität der Aktivkohle im Kolonnenbetrieb gut ausnutzen lässt. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und vorausgerechneten Durchbruchkurven erlaubt es zudem, mit dem Adsorptionsmodell auch eine Anlage im technischen Maßstab zu simulieren (siehe Kapitel 9.3).

8.2. Oxidation mit Ozon

8.2.1. Batchversuche zur Wirkung einer Ozonung

Versuchsbeschreibung

Für die Ozonung von biologisch vorbehandeltem Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser wurde ein mit Reinsauerstoff betriebener Ozongenerator LN 103 der Fa. Ozonia eingesetzt. Die Proben wurden in einem 2 l fassenden Glasgefäß über eine feine Fritte mit dem Einsatzgas beaufschlagt, das bei Feinmulch-Prozesswasser eine Ozonkonzentration von 40 mg/l und bei Biertreber-Prozesswasser eine Ozonkonzentration von 30 mg/l aufwies. Gegen das starke Schäumen der Prozesswässer beim Gaseintrag wurde vor Versuchsbeginn jeweils ein Tropfen Entschäumer zugegeben. Nach einer Stunde wurde ein Probenvolumen von 1 l entnommen und die restliche Lösung für eine weitere Stunde mit Ozon behandelt. Vor der Weiterverwendung der Proben wurde eine Nachreaktionszeit von mindestens 30 Minuten eingehalten.

Zur Überprüfung der eingestellten Ozonkonzentration im zugeführten Gasstrom stand ein Ozonmonitor der Fa. BMT Messtechnik zur Verfügung. Die Ozonkonzentration im Abgasstrom wurde nach dem Kaliumiodid-Verfahren bestimmt, um die aufgenommene Ozonmenge abschätzen zu können.

Um zu erfassen, inwieweit sich die biologische Verfügbarkeit der Inhaltsstoffe in den Prozesswässern verbessert hatte, wurden für alle Proben die BSB₃₀-Werte bestimmt. Darüber hinaus erfolgten mit dem ozonten Feinmulch-Prozesswasser kontinuierliche Abbauprobeversuche im MBR über insgesamt 18 Tage gemäß der in Kapitel 7.2 beschriebenen Vorgehensweise.

Ergebnisse

Die Ozonung der Prozesswässer führte zur Veränderung ihrer Färbung und des Geruchs. Die Proben rochen nach Behandlung mit Ozon süßlich bis melasseartig. Bei Feinmulch veränderte sich die Farbe von dunkelbraun bis zu sehr kräftigen gelb, bei Biertreber von mittelbraun zu farblos, wie die Fotos in Abbildung 8-17 zeigen.



Abb. 8-17: Auswirkung der Ozonung auf die Färbung von biologisch vorbehandeltem Feinmulch- (links) und Biertreber-Prozesswasser (rechts)

Für alle Proben wurden die Parameter BSB_{30} , CSB, TOC, SAK_{254} und SAK_{436} bestimmt, deren Änderungen Aufschluss über verschiedene Aspekte der Ozonwirkung geben können. So zeigt die Abnahme des TOC den Grad der Mineralisierung an, während die spektralen Adsorptionskoeffizienten (SAK) bei den Wellenlängen 254 und 436 nm Anhaltswerte zu Strukturveränderungen bei den organischen Inhaltsstoffen und zur Färbung der Proben liefern. Der CSB-Wert dient zum einen zur Abschätzung des Ausnutzungsgrades des Ozons, zum anderen können über das CSB/BSB-Verhältnis Rückschlüsse auf die biologische Abbaubarkeit des Prozesswassers gezogen werden.

Feinmulch-Prozesswasser

Abbildung 8-18 zeigt BSB-Kurven für die ozonten Proben des Feinmulch-Prozesswassers. Demnach steigt der BSB-Wert nach einer Lagphase von ca. einem Tag steil an, erreicht aber erst nach 30 Tagen einen Plateauwert. Der BSB_{30} -Wert für die Zweistundenprobe war um 58 mg/l höher als für die nur eine Stunde ozonte Probe. Der Langzeit-BSB des Blindwertes lag bei 31 mg/l.

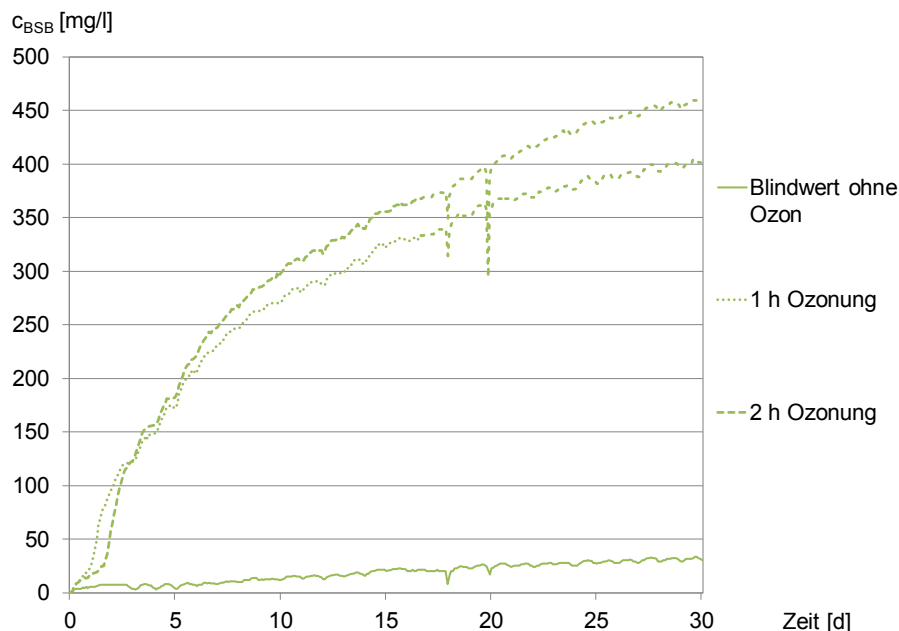


Abb. 8-18: Langzeit-BSB für biologisch vorbehandeltes und ozontes Feinmulch-Prozesswasser

Die gemessenen Parameterwerte sind in Tabelle 8-6 zusammengefasst. Während der BSB-Wert erheblich ansteigt, ist bei allen anderen Parametern eine mehr oder weniger starke Abnahme zu sehen, die in Abbildung 8-19 in Form relativen Änderungen dargestellt ist. Die Zunahme des BSB-Wertes ist über die Abnahme des CSB/BSB-Verhältnisses implizit in Abbildung 8-19 enthalten.

Generell sind die Auswirkungen der Ozonung bei der Probe, die zwei Stunden ozont wurde, größer als bei der Einstundenprobe, nur beim CSB/BSB-Verhältnis ist der Unterschied eher gering. Die Färbung der Probe (SAK_{436}) war nach einer Stunde Behandlung zu zwei Dritteln entfernt und nach zwei Stunden um 90 %. Mineralisiert wurden dagegen nur 3 % bzw. 7 % der organischen Verbindungen.

Tab. 8-6: Messwerte der Parameter CSB, TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, BSB₃₀ und CSB/BSO₃₀ für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung sowie ohne und mit ein bzw. zwei Stunden Ozonbehandlung

Parameter	Einheit	nicht ozont	1 h ozont	2 h ozont
C _{CSB}	mg/l	1.565	1.500	1.320
TOC	mg/l	608	591	563
SAK ₂₅₄	cm ⁻¹	24,48	14,28	8,24
SAK ₄₃₆	cm ⁻¹	2,44	0,84	0,24
BSB ₃₀	mg/l	31	401	459
CSB/BSB ₃₀	-	50,5	3,74	2,88

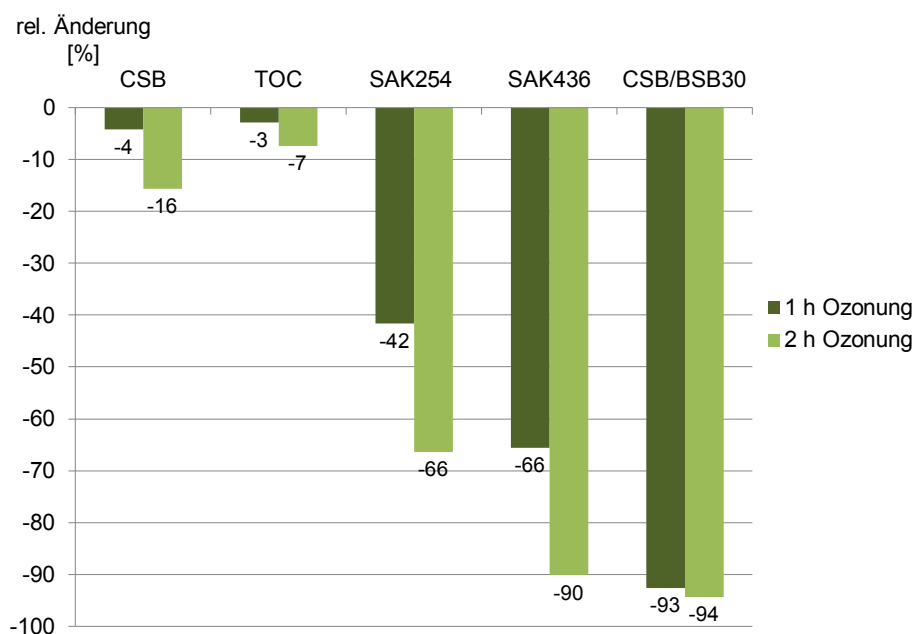


Abb. 8-19: Relative Änderung der Parameter CSB, TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆ und CSB/BSB₃₀ nach ein bzw. zwei Stunden Ozonung für Feinmulch-Prozesswasser

Biertreber-Prozesswasser

Das Biertreber-Prozesswasser wurde nach der Ozonbehandlung ebenfalls auf die Parameter BSB₃₀, CSB, TOC, SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ untersucht. Abbildung 8-20 zeigt den Verlauf des Langzeit-BSB, und in Tabelle 8-7 sind die einzelnen Parameterwerte aufgeführt. Abbildung 8-21 schließlich veranschaulicht die prozentualen Änderungen der verschiedenen Parameter.

Der Langzeit-BSB des Blindwertes ist hier mit 76 mg/l höher als beim Feinmulch-Prozesswasser, während die BSB-Kurve für die Zweistundenprobe in zwei Stufen unterhalb der Kurve für die Einstundenprobe verläuft. Die Kurven sind außerdem flacher als bei Feinmulch-Prozesswasser, und ein Plateau wird bei keiner der beiden Kurven erreicht.

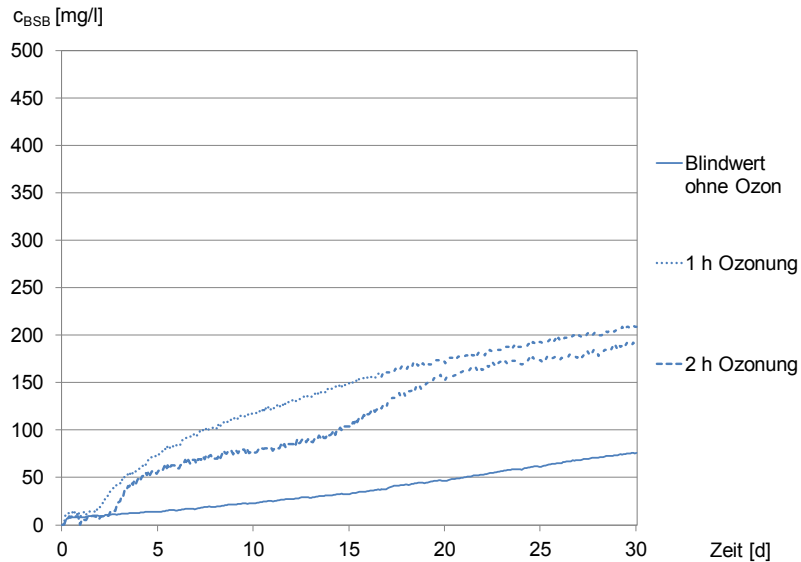


Abb. 8-20: Langzeit-BSB für biologisch vorbehandeltes und ozontes Biertreber-Prozesswasser

Tab. 8-7: Messwerte der Parameter CSB, TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆, BSB₃₀ und CSB/BSB₃₀ für Biertreber-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung sowie ohne und mit ein bzw. zwei Stunden Ozonbehandlung

Parameter	Einheit	nicht ozont	1 h ozont	2 h ozont
C _{CSB}	mg/l	770	670	493
TOC	mg/l	300	279	261
SAK ₂₅₄	cm ⁻¹	8,08	3,1	1,74
SAK ₄₃₆	cm ⁻¹	0,576	0,055	0,021
BSB ₃₀	mg/l	76	209	189
CSB/BSB ₃₀	-	10,1	3,21	2,61

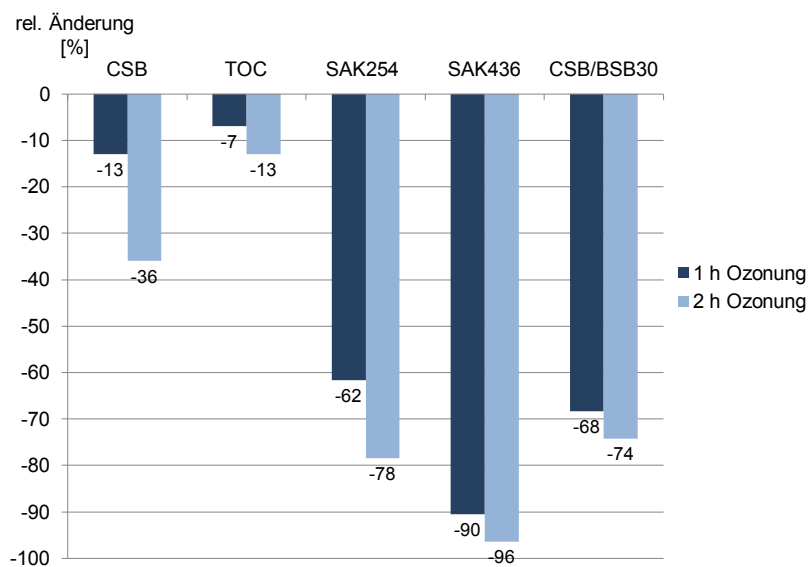


Abb. 8-21: Relative Änderung der Parameter CSB, TOC, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆ und CSB/BSB₃₀ nach ein bzw. zwei Stunden Ozonung für Biertreber-Prozesswasser

Die prozentuale Änderung der Parameter im Vergleich zum Blindwert war bei der Probe, die zwei Stunden ozont wurde, größer als bei der Einstundenprobe. Der CSB-Wert hat um 13 % bzw. 36 % abgenommen, wobei 7 % bzw. 13 % des organischen Kohlenstoff mineralisiert worden waren. Die Färbung des Prozesswassers war nach einer Stunde um 90 % und nach zwei Stunden um 96 % geringer als in der Ausgangsprobe.

Mit Hilfe des ermittelten Ozoneintrags wurde außerdem eine Abschätzung der Ozonausnutzung vorgenommen. Tabelle 8-8 zeigt die gemessenen Ozonkonzentrationen im Zu- und Abgasstrom, die von den Proben jeweils absorbierten Mengen an Ozon und die dadurch erreichte Reduzierung der CSB-Mengen.

Tab. 8-8: Ozonkonzentrationen im Zu- und Abgasstrom, absorbierte Ozonmengen und Abnahme des CSB bei der Ozonung von Feinmulch- und Biertreber-Prozesswasser

Parameter	Einheit	FM 1 h	FM 2 h	BT 1 h	BT 2 h
$C_{O_3, \text{Einsatzgas}}$	mg/l	45,4	45,4	32,3	32,3
$C_{O_3, \text{Abgas}}$	mg/l	38,8	38,9	23,8	28,7
$m_{O_3, \text{absorbiert}}$	mg	400	593	510	471
$m_{\text{CSB, reduziert}}$	mg	130	245	200	277
$F_{(O_3/CSB)}$		3,1	2,4	2,6	1,7

Die Ozonabsorption war bei Feinmulch-Prozesswasser in beiden Phasen mit 6,7 mg/l bzw. 6,5 mg/l nahezu gleich. Mit Biertreber-Prozesswasser wurden in der ersten Stunde 8,5 mg/l umgesetzt, in der zweiten Stunde dagegen nur noch 3,6 mg/l. Bezogen auf die CSB-Abnahme in den Proben ergaben sich spezifische Ozonmengen von 1,7 bis 3,1 mg O_3 pro mg $CSB_{\text{reduziert}}$. Für die chemische Oxidation organischer Wasserinhaltsstoffe werden theoretisch 3 mg O_3 pro mg $CSB_{\text{reduziert}}$ benötigt. Die in Tabelle 8-8 angegebenen Faktoren $F_{(O_3/CSB)}$ liegen zwischen 1,7 und 3,1. Sie sind zwar aufgrund der verwendeten Methode für die Ozonmessung im Abgasstrom fehlerbehaftet, zeigen aber durch ihre Größenordnung, dass das absorbierte Ozon weitgehend bei der Oxidation organischer Stoffe umgesetzt wird und Zerfallsreaktionen keine große Rolle spielen.

8.2.2. Abbauprobieren mit ozontem Prozesswasser im MBR

Bei den kontinuierlichen aeroben Abbauprobieren mit Feinmulch-Prozesswasser nach einer Ozonbehandlung von einer Stunde stand der Kohlenstoffabbau im Fokus. Zusätzlich wurden auch die Auswirkungen der Ozonung auf den Gesamtstickstoff betrachtet.

Der Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf des MBR ist in Abbildung 8-22 dargestellt. Die Zulaufkonzentration lag im Mittel bei 1.633 mg/l. Sie ließ sich jedoch nicht konstant halten, bedingt durch Abbauprobieren in der Vorlage und den Schläuchen. Ihr Maximalwert betrug 2.745 mg/l. Die Ablaufkonzentration lag im Mittel bei 853 mg/l, wobei über die Versuchszeit ein Anstieg bis auf etwa 1.000 mg/l zu verzeichnen war. Die CSB-Abbauleistung schwankte zwischen 30 und 70 % mit einem Mittelwert von 48 %.

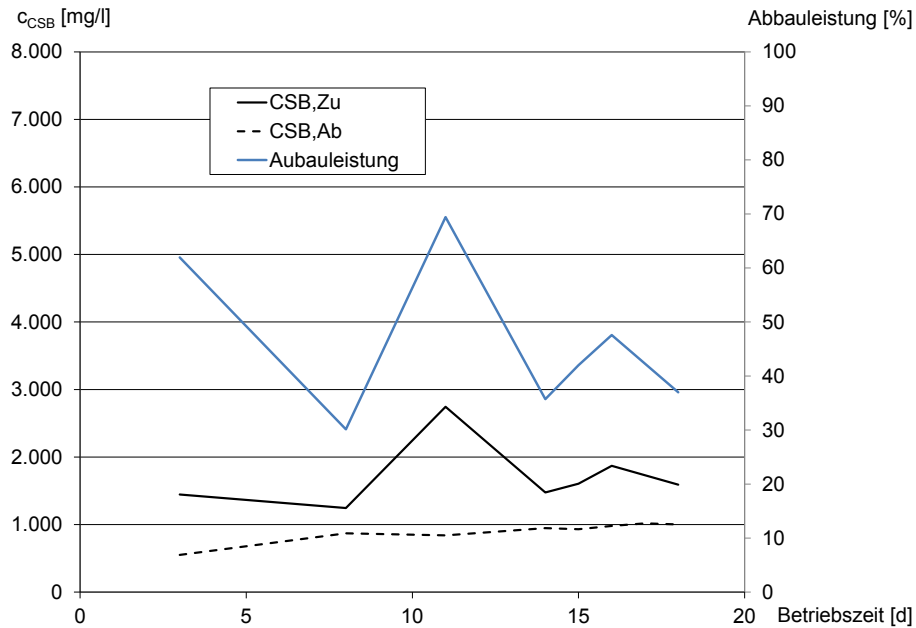


Abb. 8-22: Verlauf der CSB-Konzentration im Zu- und Ablauf des MBR sowie CSB-Abbauleistung für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonung

Wie Abbildung 8-23 zeigt, unterlagen auch die Raum- und Schlammbelastungen Schwankungen, die auf eine Zugabe von frischem Schlamm an Tag 8 zurückzuführen sind. Die maximale Raumbelastung war mit $0,5 \text{ g CSB}/(\text{l} \cdot \text{d})$ und die maximale Schlammbelastung war mit $0,06 \text{ g CSB}/(\text{g TS} \cdot \text{d})$ ähnlich hoch wie beim Betrieb mit dem anaerob vorbehandelten Gärreste-Prozesswasser.

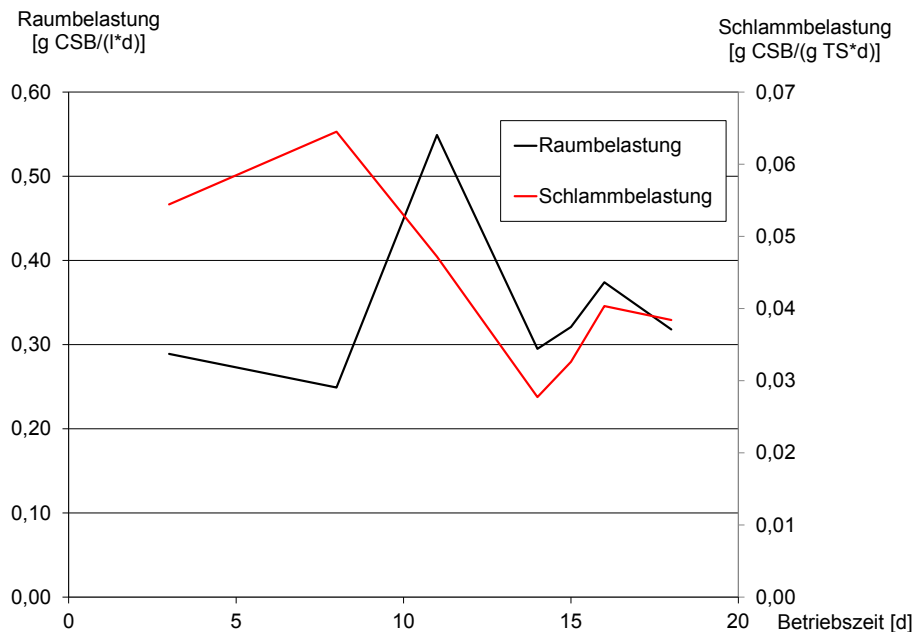


Abb. 8-23: Raum- und Schlammbelastung im MBR für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonung

Abbildung 8-24 gibt den TS-Gehalt im MBR und die Konzentration an Gesamtstickstoff in Zu- und Ablauf wieder. Der MBR wurde mit einer niedrigen TS-Konzentration angefahren. An Tag 8 wurde der TS-Gehalt dann von 3,9 auf 11,6 g/l erhöht. Dieser sank unter anderem durch Überschäumen bis Versuchsende wieder auf 8,3 g/l. Die Konzentration an Gesamtstickstoff im Zulauf lag zwischen 40 und 55 mg/l. Im Ablauf betrug sie bis zum Tag 11 konstant 56 mg/l und stieg nach der Zugabe von frischem Schlamm bis auf 92 mg/l an.

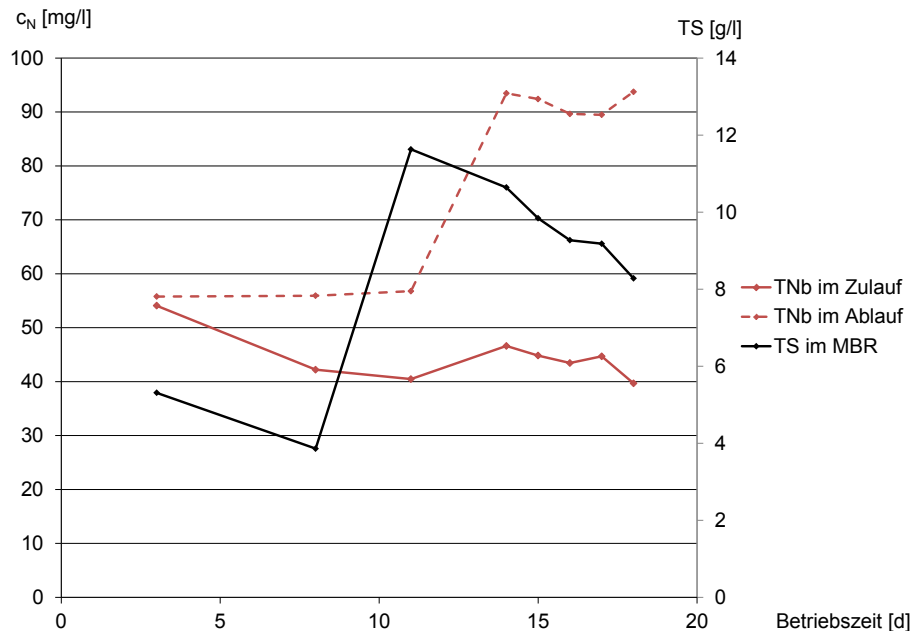


Abb. 8-24: TS-Gehalt im MBR und Konzentration an Gesamtstickstoff im Zu- und Ablauf für Feinmulch-Prozesswasser nach anaerober und aerober Vorbehandlung und anschließender Ozonbehandlung

8.2.3. Folgerungen

Chemische Parameter

Generell wurde durch die Ozonung nur ein kleiner Teil der organischen Inhaltsstoffe mineralisiert (entsprechend einem Δ_{DOC} von maximal 13 %), damit verbunden war eine Abnahme des CSB-Wertes um 16 % bei Feinmulch- und um 36 % bei Biertreber-Prozesswasser. Die starke Abnahme von Färbung und SAK_{254} sowie die deutliche Abnahme des CSB/BSB₃₀-Verhältnisses zeigen jedoch Umwandlungsreaktionen an, zu denen u.a. das Aufbrechen längererkettiger Verbindungen und die Veränderung chromophorer funktioneller Gruppen gehört.

Abbaubarkeit

Die Ozonung verbesserte die biologische Abbaubarkeit der organischen Inhaltsstoffe. Dieser Effekt scheint bei Feinmulch-Prozesswasser ausgeprägter zu sein als bei Biertreber-Prozesswasser. Im ersten Fall erhöhte sich der BSB₃₀-Wert um 370 bzw. um 430 mg/l, im zweiten Fall nur um rund 120 mg/l, allerdings war hier das Ausmaß der Mineralisierung auch größer. Die wesentliche Verbesserung der Abbaubarkeit wurde bereits nach einer Stunde Ozonbehandlung erreicht.

Abbauversuch

Dem BSB_{30} -Wert aus Tabelle 8-6 zufolge sollte ein Abbau von mindestens 27 % des ozonten Feinmulch-Prozesswassers im MBR erreicht werden. Obwohl der Betrieb des MBR durch mehrfaches Überschäumen des MBR mit Verlust von Biomasse erschwert wurde, konnte eine mittlere Abbauleitung von 48 % ermittelt werden. Vergleichbare positive Befunde einer Ozonbehandlung gibt es auch für andere Wässer mit refraktären Inhaltsstoffen, die auf eine verbesserte Adaption der Biomasse an das Substrat im kontinuierlich betriebenen Reaktor zurückgeführt werden.

Technische Umsetzung

In Anbetracht des hohen Energiebedarfes für die Ozonerzeugung und den damit verbundenen Kosten einer Ozonung sollte genau untersucht werden, welche Vorteile mit diesem Nachbehandlungsverfahren erreicht werden können.

Die Ozonung des Birtreber-Prozesswassers führte zu keiner starken Verbesserung der biologischen Verfügbarkeit der organischen Verbindungen. Hier liegt es nahe, ganz auf die Option einer Ozonbehandlung zu verzichten und das biologisch vorbehandelte Prozesswasser ausschließlich durch Adsorption an Aktivkohle nachzubehandeln.

Für das Feinmulch-Prozesswasser, das sich als relativ schwach adsorbierbar herausgestellt hat, wäre dagegen eine Ozonbehandlung mit nachfolgender Rückführung des ozonten Wassers in die Aerobstufe sinnvoll. Eine solche Prozessführung ist beispielsweise bei der Reinigung von Deponiesickerwasser nach dem BioQuint-Verfahren (Ried et al., 2007) zu finden. Damit kann die Konzentration an refraktärem CSB mit einem Ozon-Ausnutzungsfaktor $F_{(O_3/CSB)}$ von ca 1,0 verringert werden.

9. Überlegungen zur technischen Umsetzung

9.1. Zusammenfassende Darstellung des Behandlungskonzeptes

Das im Rahmen des Vorhabens untersuchte mehrstufige Behandlungskonzept für HTC-Prozesswässer ist in Abbildung 9-1 als Fließbild dargestellt. Die in diesem Zusammenhang zu treffenden Vorbehalte werden in Kapitel 10 diskutiert. Hier wird zunächst vorausgesetzt, dass die einzelnen Behandlungsstufen durch Modifikation der Randbedingungen stabil betrieben werden können. Das betrifft vor allem die anaerobe Reinigung, die, wie in Kapitel 2 ausgeführt, aus energetischen Gründen für das Behandlungskonzept unabdingbar ist.

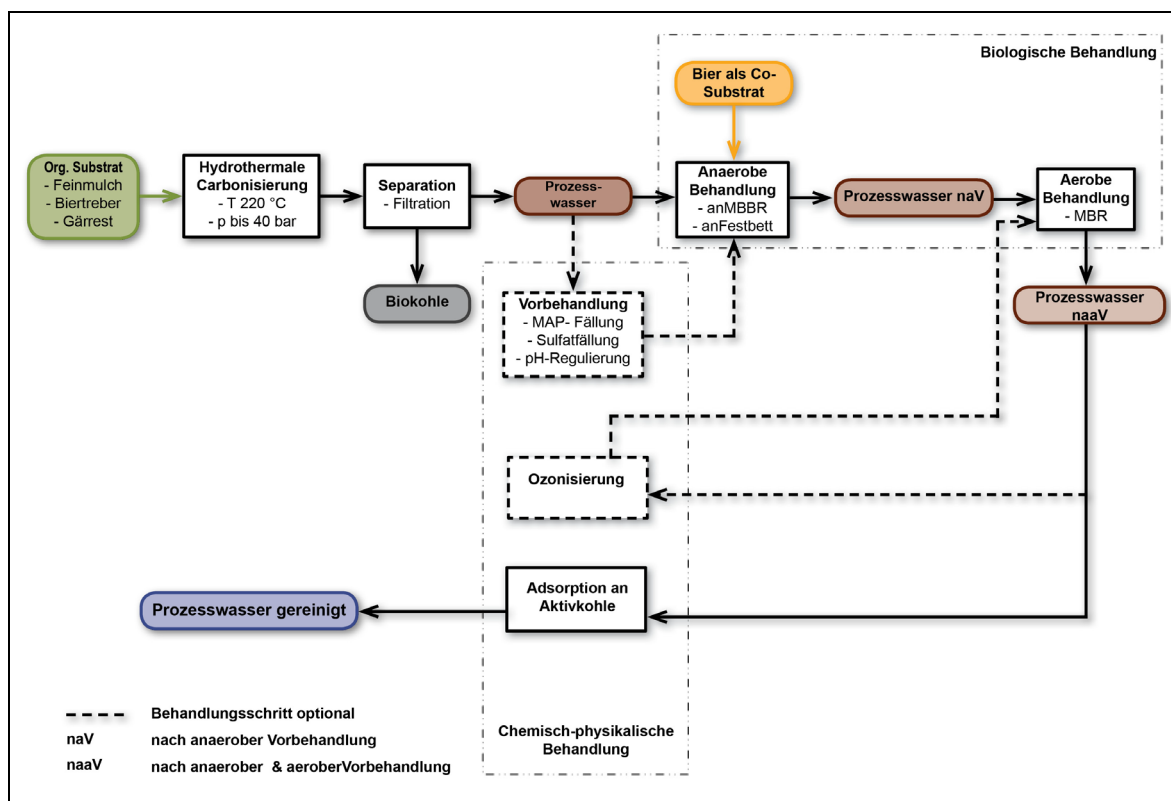


Abb. 9-1: Behandlungskonzept für die Prozesswasserreinigung

Im Gegensatz zum ursprünglichen Vorschlag (Fettig et al., 2013) wird es jetzt als notwendig angesehen, bei nährstoffreichen Prozesswässern zuerst eine Nährstoffgewinnung durch MAP-Fällung (wenn sowohl Phosphor als auch Ammonium-Stickstoff vorliegen) oder Ammoniak-Strippung (wenn nur Ammonium-Stickstoff vorkommt) durchzuführen, da es sonst zu Beeinträchtigungen der Anaerobstufe durch Ausfällungen oder Hemmeffekte kommen kann. Die bei dem Gärreste-Prozesswasser durchgeführte Sulfatfällung sollte in der Regel nicht erforderlich sein, wenn auf die Verwendung von Schwefelsäure bei der Carbonisierung verzichtet wird. Dagegen wird die Einstellung des pH-Wertes bei sauren Prozesswässern sicherlich immer benötigt.

Wie schon das erste Projekt gezeigt hat, ist es bei der folgenden Anaerobstufe notwendig, das Prozesswasser zu verdünnen. Im Hinblick auf die Prozessstabilität und die Ausbeute

an Biogas ist es ratsam, hierfür einen weiteren konzentrierten Abwasserstrom zu nutzen und kein Verdünnungswasser einzusetzen. Deshalb wird an der Idee der Zugabe von Co-Substrat festgehalten. Die sich anschließende aerobe Behandlung kann zwar in einer konventionellen Belebungsstufe erfolgen, doch scheint der Abbaugrad in einem MBR etwas höher zu sein; deshalb wird letzterem der Vorzug gegeben. Für das Biertreber-Prozesswasser konnte nachgewiesen werden, dass sich nach einer anaeroben Vorbehandlung auch ein stabiler Nitrifikationsprozess etablieren lässt.

Bei der physikalisch-chemischen Nachreinigung ist zu unterscheiden zwischen Wässern mit einem nennenswerten Anteil an hochmolekularen refraktären Stoffen und solchen, in denen die nicht abbaubaren organischen Stoffe eher niedermolekular und gut an Aktivkohle adsorbierbar sind. Im ersten Fall sollte ein Teilstrom des Ablaufs aus der aeroben Stufe durch Ozon behandelt und dann in den MBR zurückgeführt werden, um dort die Oxidationsprodukte biologisch abzubauen und damit besser adsorbierbare Reststoffe zu erhalten, die dann durch Adsorption an Kornaktivkohle abgetrennt werden. Im zweiten Fall kann der Ablauf des MBR adsorptiv direkt nachbehandelt werden. Obwohl es noch keine konkreten Anforderungen an die CSB-Ablaufkonzentration von gereinigten HTC-Prozesswässern gibt, ist nicht anzunehmen, dass auf eine solche Nachreinigungsstufe verzichtet werden kann.

9.2. Bilanzierung des Kohlenstoffverbleibs

Für die hydrothermale Carbonisierung der Einsatzstoffe wurde eine Bilanzierung der Komponenten Kohlenstoff und Stickstoff vorgenommen (Blöhse, 2016b). Die Rechnung basiert auf der einfachen Unterdruckseparation; bei Überdruckentwässerung der Biokohle werden die Bilanzgrößen aufgrund des höheren Entwässerungsgrades etwas verschoben. Tabelle 9-1 zeigt die Verteilung der beiden Elemente auf die drei Phasen.

Tab. 9-1: Bilanzierung des Verbleibs von Kohlenstoff und Stickstoff bei der hydrothermalen Carbonisierung der drei Einsatzstoffe (Blöhse, 2016a)

Bilanzgröße	Einheit	Feinmulch	Biertreber	Gärreste pH 8
C in der Biokohle	[% C _{aus}]	80,6	72,2	77,0
C im Prozesswasser	[% C _{aus}]	14,1	21,0	18,8
C in der Gasphase	[% C _{aus}]	5,3	5,8	4,3
N in der Biokohle	[% N _{aus}]	96,6	56,4	32,8
N im Prozesswasser	[% N _{aus}]	3,4	43,6	67,2

Anmerkung: Die Daten der Gärreste beziehen sich auf die Carbonisierung bei pH8, da bei pH4 keine Feststoffanalysen möglich waren.

Die Wiederfindungsraten für den Kohlenstoff waren mit 87,1 % bis 104,8 %, bezogen auf die Einsatzmenge C_{ein}, als akzeptabel anzusehen. Mit Anteilen von 14 - 21 % des Kohlenstoffs, die in das Prozesswasser übergehen, werden die Ergebnisse früherer Untersuchungen bestätigt, denen zufolge dieser Wert bei 15 - 25 % liegt (Ramke et al., 2010).

Für Stickstoff war die Wiederfindungsrate bei Biertreber mit 97,6 %, bezogen auf N_{ein} , sehr gut. Bei den Gärresten lag sie bei unrealistischen 162,4 %, vermutlich bedingt durch hohe Stickstoffverluste beim Trocknen der Einsatzstoffe. Für Feinmulch betrug sie dagegen nur 66,7 %, allerdings sind die in Tabelle 9-1 angegebenen Anteile wegen des geringen N-Gehaltes des Materials auch nur wenig belastbar.

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf die Kohlenstoffmengen in den Prozesswässern, die im Zulauf zur mehrstufigen Behandlung als 100 %-Werte definiert werden. Dabei waren gewisse Vereinfachungen notwendig, so wurden beispielsweise die CSB-Werte nach Zugabe des Co-Substrats zum Prozesswasser mit dem Faktor 3 in die entsprechenden TOC-Werte umgerechnet (Hein, 1991), da keine entsprechenden TOC-Messwerte vorlagen. Dennoch sind die erhaltenen Daten als Anhaltswerte geeignet, das Leistungsvermögen der einzelnen Verfahrensstufen anschaulich zu demonstrieren.

In Tabelle 9-2 ist die Wirkung der vorgeschalteten Fällung als Kohlenstoffsénke für die Einsatzstoffe Biertreber und Gärreste wiedergegeben, die aus den in Tabelle 4-1 aufgeführten Konzentrationen berechnet worden ist. Demnach werden ca. 7 % des Kohlenstoffs, vermutlich in partikulärer Form, in die Fällungsprodukte eingebunden.

Tab. 9-2: Verbleib des Kohlenstoffs aus den Prozesswässern in der Fällungsstufe

Einsatzstoff	TOC _{zu} [%]	C-Anteil im Fällungs- produkt [%]	TOC _{ab} [%]
Biertreber	100	6,6	93,4
Gärreste pH 8	100	7,3	92,7
Gärreste pH 4	100	7,0 ^{*)}	93,0

^{*)} Der C-Anteil für Gärreste pH 4 wurde analog zu den beiden anderen Ergebnissen angenommen, da die Verdünnung aufgrund der Zugabe der Fällungskemikalien eine Berechnung nicht zuließ.

Für die Anaerobstufe muss die Zugabe des Co-Substrats in der Kohlenstoffbilanz berücksichtigt werden, das jedoch gemäß Tabelle 6.14 zu mindestens 95 % und damit fast vollständig anaerob abgebaut wird. Mit Hilfe einer Stoffbilanz können aus den in Tabelle 6-15 aufgeführten Zahlen die folgenden Abbaugrade für die aus den HTC-Prozesswässern herrührenden organischen Stoffe abgeschätzt werden: $\eta_{\text{CSB,FM}} = 71 \%$, $\eta_{\text{CSB,BT}} = 85 \%$ und $\eta_{\text{CSB,GäR}} = 55 \%$.

Des Weiteren wurden eine konstante Zusammensetzung des Biogases von 70 % Methan und 30 % CO_2 sowie die in Kapitel 6.5.6 beschriebenen Wiederfindungsraten für den Parameter CSB und der in Anhang A 3.4 verwendete Wert für den anaeroben Biomassezuwachs vorausgesetzt. Der daraus abgeschätzte Kohlenstoffverbleib in der Anaerobstufe ist in Tabelle 9-3 dargestellt. Wie zu erkennen ist, können bei Feinmulch und Biertreber ca. 40 % des in den Prozesswässern enthaltenen Kohlenstoffs in Methan umgewandelt werden; hinzu kommt ein weiterer Methanertrag aus dem Abbau des Co-Substrats.

Tab. 9-3: Verbleib des Kohlenstoffs aus den Prozesswässern in der Anaerobstufe

Einsatzstoff	TOC _{zu}	C-Anteil in Methan	C-Anteil in Kohlendioxid	C-Anteil in Biomasse und Feststoffen	TOC _{ab}
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Feinmulch	100	39,2	16,8	15,0	29,0
Biertreber	93,4	45,8	19,6	14,0	14,0
Gärreste pH 8	92,7	21,4	9,2	20,4	41,7
Gärreste pH 4	93,0	13,0	5,6	32,6	41,8

In Tabelle 9-4 sind die Anteile für den Verbleib des Kohlenstoffs in der Aerobstufe aufgeführt. Bei der Berechnung wurden die in Tabelle 7-2 angegebenen mittleren Wirkungsgrade für den MBR zugrunde gelegt. Außerdem wurde eine Biomassebildung von 5 % des Zulaufwertes angenommen, auch wenn beim Betrieb des MBR keine Entnahme von Überschussschlamm erfolgte. Für eine technische Anlage sollte diese Kohlenstoffsenke jedoch berücksichtigt werden. Da keine Versuchsphase mit Gärreste-Prozesswasser pH 8 möglich war, können dafür keine Werte genannt werden. Für eine grobe Abschätzung sollte aber davon auszugehen sein, dass die Daten für das Gärreste-Prozesswasser pH 4 übertragen werden können.

Tab. 9-4: Verbleib des Kohlenstoffs aus den Prozesswässern in der Aerobstufe

Einsatzstoff	TOC _{zu}	C-Anteil in Kohlendioxid	C-Anteil in der Biomasse	TOC _{ab}
	[%]	[%]	[%]	[%]
Feinmulch	29,0	15,5	1,5	12,2
Biertreber	14,0	8,8	0,7	4,5
Gärreste pH 4	41,8	23,8	2,1	15,9

Wie die Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 9-4 zeigen, können in den beiden biologischen Stufen zwischen 85 und 95,5 % der organischen Inhaltsstoffe der Prozesswässer eliminiert werden. Dies entspricht auch den Ergebnissen des vorangegangenen Projektes, in dem für die kombinierte biologische Behandlung Gesamtwirkungsgrade von 84 – 96 % ermittelt wurden (Fettig et al., 2013).

Für die physikalisch-chemische Nachbehandlung wurde beim Feinmulch-Prozesswasser angenommen, dass 48 % des Kohlenstoffs (siehe Kapitel 8.2) durch Ozonung und weitergehenden biologischen Abbau entfernt werden können. Die Leistung der Kornaktivkohle-Anlage wurde mit 80 % für das ozonte Feinmulch-Prozesswasser und mit 90 % für die beiden anderen Prozesswässer vorausgesetzt. Wie die in Kapitel 8.1.3 dargestellten Untersuchungen zeigen, sollten diese Wirkungsgrade realisierbar sein.

Tabelle 9-5 zeigt die Werte für den Kohlenstoffverbleib bei der physikalisch-chemischen Nachbehandlung.

Tab. 9-5: Verbleib des Kohlenstoffs in der Nachbehandlungsstufe

Einsatzstoff	TOC _{zu} [%]	TOC-Elimination durch Ozonung + biol. Abbau [%]	TOC _{adsorbiert} [%]	TOC _{ab} [%]
Feinmulch	12,2	5,9	5,0	1,3
Biertreber	4,5	n.s.	4,0	0,5
Gärreste pH 4	15,9	n.s.	14,3	1,6

n.s. = nicht sinnvoll

Den Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 9-5 zufolge können durch die Kombination aus zwei biologischen Stufen und der physikalisch-chemischen Nachbehandlung also zwischen 98,4 und 99,5 % der organischen Kohlenstoffverbindungen aus den Prozesswässern entfernt werden. Bezogen auf die Ausgangskonzentrationen der Wässer (siehe Tabelle 4-1) würden daraus Ablaufkonzentrationen von 100 – 154 mg/l DOC resultieren. Unter Berücksichtigung des Verdünnungseffektes durch die Zugabe an Co-Substrat lägen die tatsächlichen Konzentrationen jedoch bei 36 mg/l DOC (Feinmulch), 43 mg/l DOC (Biertreber) und 78 mg/l DOC (Gärreste), entsprechend CSB-Werten von 120 – 250 mg/l.

In den Abbildungen 9-2 bis 9-4 wird für jeden Einsatzstoff der Kohlenstoffverbleib während der Prozesswasserbehandlung nochmals veranschaulicht.

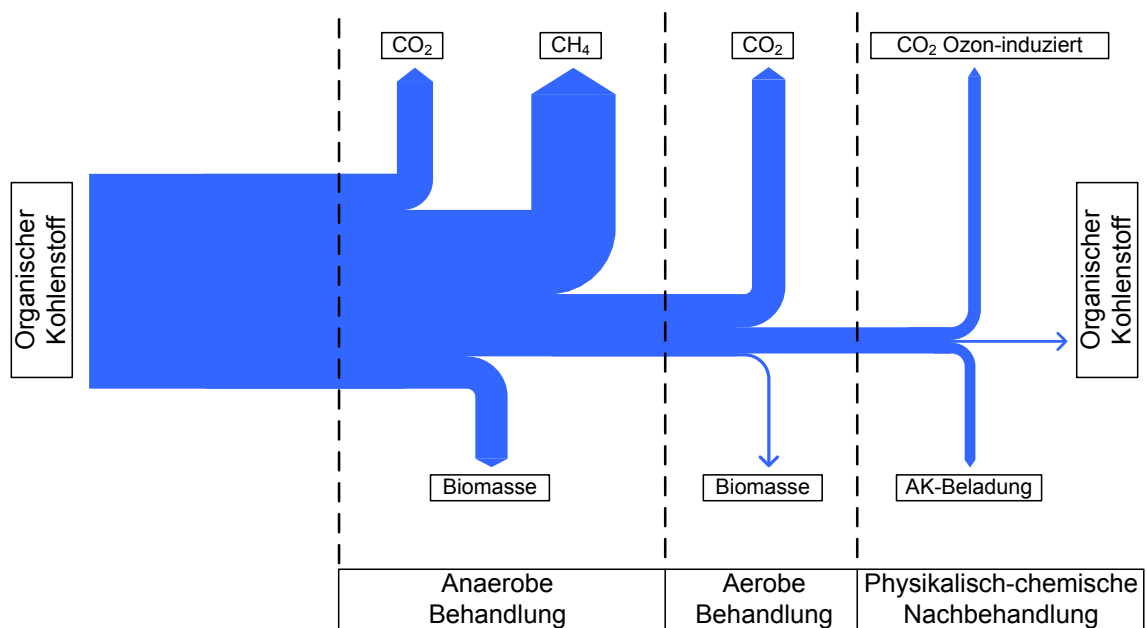


Abb. 9-2: Kohlenstoffverbleib bei der Behandlung von Feinmulch-Prozesswasser

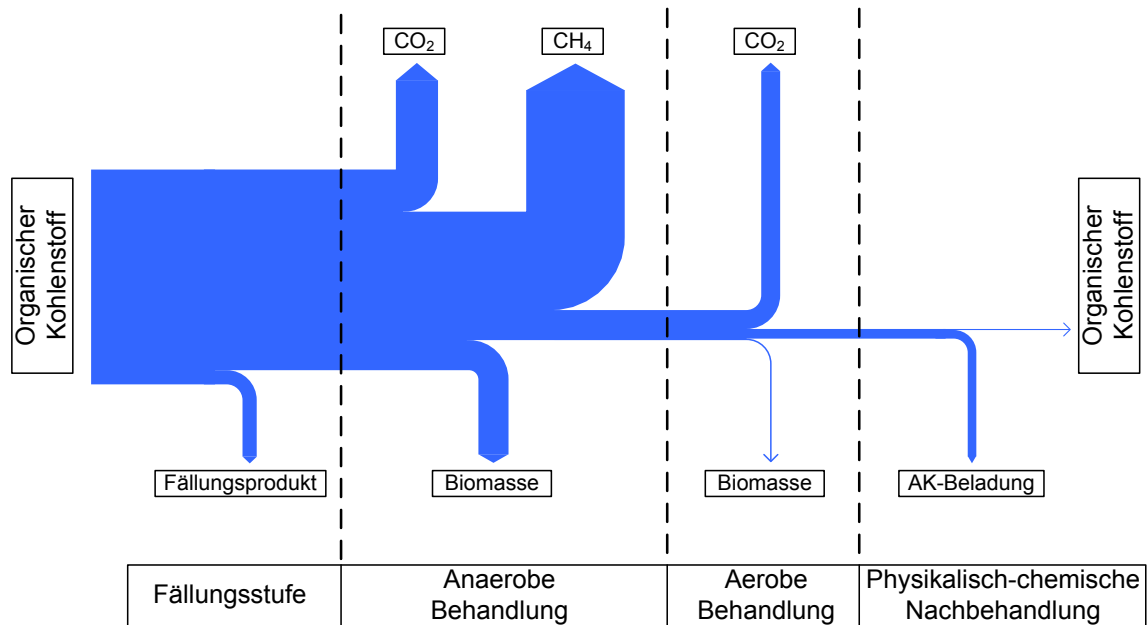


Abb. 9-3: Kohlenstoffverbleib bei der Behandlung von Biertreber-Prozesswasser

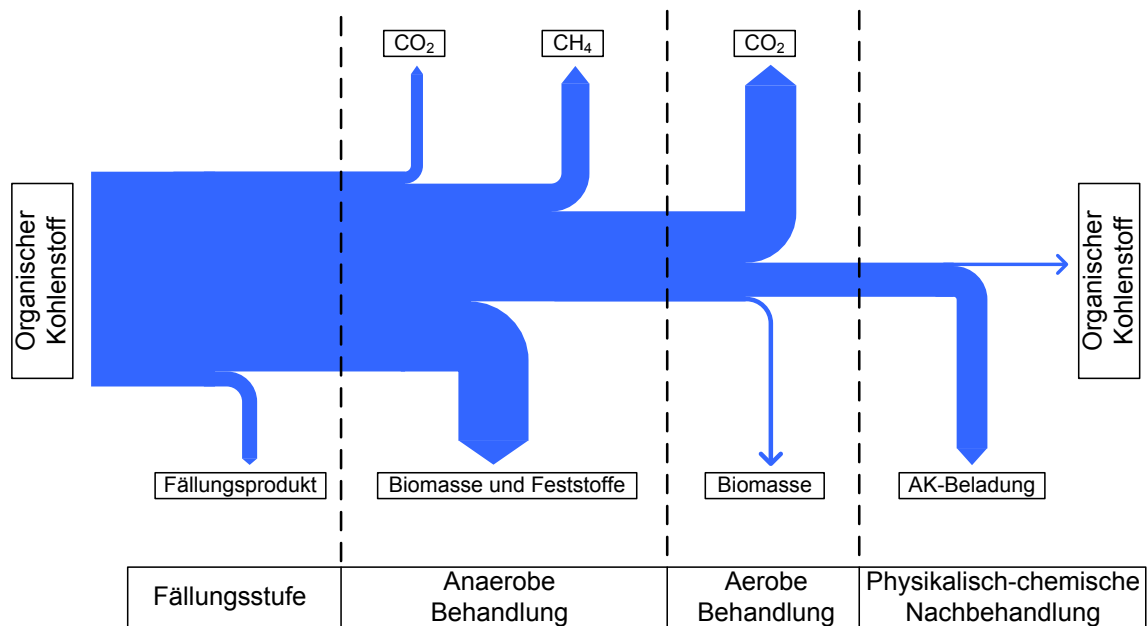


Abb. 9-4: Kohlenstoffverbleib bei der Behandlung von Gärreste-Prozesswasser pH 4

In Tabelle 9-6 sind abschließend die Anteile der einzelnen Stufen an der Gesamtelimination des Kohlenstoffs aufgeführt. Es wird deutlich, dass die Anaerobstufe bei allen Einsatzstoffen den größten Anteil an der Gesamtelimination hat. Da im Gegensatz zum vorangegangenen Projekt der Methanertrag während der stabilen Betriebsphasen jetzt zufriedenstellend war, würde die energetische Nutzung des Biogases auch eine positive Energiebilanz der Prozesswasserbehandlung zur Folge haben.

Tab. 9-6: Anteile der einzelnen Stufen an der Gesamtelimination des Kohlenstoffs

Einsatzstoff	Fällung + Anaerobstufe [%]	Aerobstufe [%]	Nachbehandlung [%]	Gesamtelimination [%]
Feinmulch	71,0	16,8	10,9	98,7
Biertreber	86,0	9,5	4,0	99,5
Gärreste pH 4	58,2	25,9	14,3	98,4

In Kapitel 7.4 sind die mit Biertreber-Prozesswasser erhaltenen Ergebnisse einer rein aeroben biologischen Reinigung dargestellt, wonach damit ein Abbaugrad von 77% für den organischen Kohlenstoff erreicht werden konnte. Unter Berücksichtigung des Anteils der Vorfällung von 6,6 % (siehe Tab. 9-2) wären dies in Summe 83,6 % und damit deutlich weniger als der Gesamtabbaugrad von 95,5 % bei einer kombinierten anaerob-aeroben Behandlung. Im letzteren Fall ist also der Anteil der verbleibenden refraktären Stoffe um ca. 70 % geringer als bei einer ausschließlich aeroben Reinigung.

9.3. Planung und Auslegung einer Anlage im technischen Maßstab

Als Umsetzungs- und Bemessungsbeispiel für eine Prozesswasserbehandlung im technischen Maßstab wurde der Einsatzstoff Biertreber ausgewählt. Dafür sprachen mehrere Gründe:

- Biertreber fällt als feuchtes Material an, so dass nur eine kleine Wassermenge für die Carbonisierung zugegeben werden muss.
- Biertreber weist einen nennenswerten Nährstoffgehalt auf, deren Gewinnung sinnvoll ist.
- Am typischen Anfallort von Biertreber ist auch Brauereiabwasser vorhanden, das als Co-Substrat genutzt werden kann.

Abbildung 9-5 zeigt die betrachtete Verfahrenskombination schematisch als Grundfließbild. Die Bemessungsdaten für die technische Anlage basieren auf einem Anfall an Biertreber von ca. 28.000 t/a, wie er bei einer Großbrauerei mit einem Bierausstoß von 2 Mio. hl/a zu erwarten ist. Sie entsprechen damit dem Szenario II im folgenden Kapitel 9.4 zur Mitbehandlung des Prozesswassers in einer kommunalen Kläranlage.

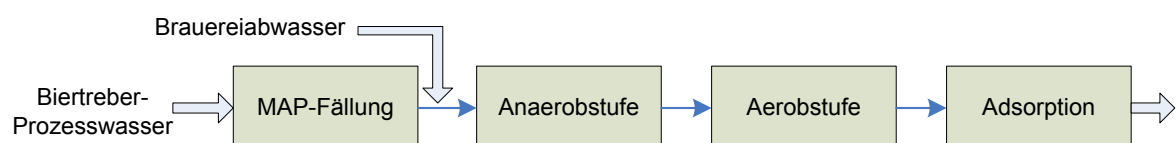


Abb. 9-5: Verfahrenskombination zur Behandlung von Biertreber-Prozesswasser im technischen Maßstab

In Tabelle 9-7 sind die Auslegungsdaten für die technische Anlage zusammengestellt. Die Werte für die Prozesswasserparameter aus Tabelle 4-1 wurden hier etwas gerundet und für das Brauereiabwasser typische Parameterwerte angenommen. Als Reinigungsziel wurde eine Restkonzentration $C_{\text{CSB}} < 200 \text{ mg/l}$ entsprechend den Anforderungen an Deponiesickerwässer bei einer Direkteinleitung gewählt, da es bislang für gereinigte HTC-Prozesswässer unseres Wissens noch keine konkreten behördlichen Anforderungen gibt.

Auf dieser Grundlage wurden vom Projektpartner EnviroChemie die benötigten Anlagenteile ausgelegt. Als Anaerobstufe wurde dabei ein anaerobes Festbettsystem und als Aerobstufe ein aerobes Belebtschlammssystem mit getauchter Ultrafiltrationsmembran gewählt.

Tab. 9-7: Auslegungsdaten für die technische Anlage zur Behandlung von Biertreber-Prozesswasser

Behandlungsstufe	Q_d [m ³ /d]	C_{CSB} [mg/l]	C_{TOC} [mg/l]	$C_{\text{NH}_4\text{-N}}$ [mg/l-N]	$C_{\text{PO}_4\text{-P}}$ [mg/l-P]	Bemerkungen
Prozesswasser	80	54.000	21.500	830	650	siehe Tabelle 4-1
<i>MAP-Fällung</i> Ablauf Fällungsstufe	80	50.000	20.000	550	40	orientiert an Phosphor-Gewinnung
<i>Verdünnung mit Brauerei-abwasser 5 : 1</i> Zulauf Anaerobstufe	400	11.600	4.400	ca. 150	ca. 30	Abwasser mit $C_{\text{CSB}} = 2000 \text{ mg/l}$, $C_{\text{NH}_4\text{-N}} = 50 \text{ mg/l}$, $C_{\text{PO}_4\text{-P}} = 25\text{-}30 \text{ mg/l}$
<i>Anaerober Abbau</i> Ablauf Anaerobstufe	400	2.900	1.040	ca. 150	20	Raumbelastung = $5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ Wirkungsgrad bez. CSB = 75%
<i>Aerober Abbau</i> Ablauf Aerobstufe	400	930	310	0	10	Raumbelastung = $1,7 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ Wirkungsgrad bez. CSB = 68%
<i>Adsorption</i> Ablauf Adsorber	400	< 200	< 65	0	10	Filtergeschwindigkeit = 2 m/h Spezifischer AK-Bedarf = $2,0 \text{ kg/m}^3$

Als Investitionskosten für die überwiegend in Stahl bzw. Edelstahl ausgeführte Anlage wurden ca. 2,7 Mio. € ermittelt. Darin nicht enthalten sind Kosten für Tief-, Hoch- und Stahlbauleistungen, in der Erde verlegte Rohrleitungen und die Versorgungsinfrastruktur (Strom, Wasser, Telefon, Verkehrswege und Außenbeleuchtung). Werden auf dieser Grundlage die jährlichen Kapitalkosten nach der Annuitätenmethode für einen Abschreibungszeitraum von 10 Jahren und einen Zinssatz von 5 % berechnet, so ergibt sich der folgende Wert:

$$\text{Kapitalkosten} = 349.700 \text{ €/a}$$

An Betriebskosten ist, basierend auf der Anlagenplanung, mit Kosten von ca. 330.000 €/a für Betriebsführung, Analytik, Ersatzteile und Wasserchemikalien zu rechnen. Hinzu kommen Kosten von ca. 70.000 €/a für die Stromversorgung (berechnet mit einem Preis von $0,2 \text{ €/kWh}$) und 350.000 €/a für die Aktivkohle (berechnet mit 1.200 €/t für reaktivierte Kornkohle).

Damit ergeben sich als Summen:

Betriebskosten = 750.000 €/a

Gesamtkosten = 1.100.000 €/a

Allerdings ist die Verwertung des Biogases hier weder bei den Investitions- noch bei den Betriebskosten (als Gutschrift) mit berücksichtigt worden. Auch für die MAP-Gewinnung ist keine Gutschrift angenommen worden, weil sich der Markt für dieses Produkt erst noch weiter etablieren muss.

Bei einem jährlichen Methanertrag von ca. 320.000 m³/a wäre, in Abhängigkeit von den örtlichen Randbedingungen, ggf. eine Gutschrift in der Größenordnung von 200.000 €/a zu erreichen. Diese Zahl sollte jedoch nur als ein grober Anhaltswert angesehen werden.

Mit den zuvor genannten Gesamtkosten von 1,1 Mio. €/a können folgende spezifische Kosten berechnet werden:

Kosten bezogen auf die gereinigte Wassermenge: 7,53 €/m³

Kosten bezogen auf die entfernte CSB-Menge: 0,66 €/kg CSB

Mit dem zuletzt berechneten Wert lassen sich auch fiktive Kosten für die CSB-Elimination aus dem Prozesswasseranteil im Mischabwasser abschätzen. Wenn angenommen wird, dass die verbleibende CSB-Konzentration ausschließlich vom Prozesswasser herrührt, beträgt der auf das Prozesswasser entfallende Kostenanteil

Gesamtkostenanteil des Prozesswassers = 944.300 €/a

und der spezifische Gesamtkostenanteil

Gesamtkostenanteil bezogen auf die gereinigte Prozesswassermenge: 32,70 €/m³

In einer weiteren Abschätzung werden diese Kosten auf die erzeugte Biokohle bezogen. Mit einem TS-Gehalt des Biertreibers von ca. 20 % und einer Ausbeute an 0,5 kg TS/kg Input (Fettig et al., 2013) ließen sich ca. 2.800 t/a Biokohle herstellen. Damit ergeben sich spezifische Kosten von

Gesamtkostenanteil bezogen auf die erzeugte Biokohle: 337,25 €/t

Diese Zahlen verdeutlichen, welcher technische und ökonomische Aufwand erforderlich ist, um HTC-Prozesswasser weitgehend zu reinigen.

Wenn auf die nachgeschaltete Adsorptionsstufe verzichtet werden könnte, wären die spezifischen Kosten um ca. ein Drittel geringer. Eine weitere Ersparnis wäre durch die Verwertung des Biogases möglich. Dennoch würden die Kosten immer noch in einer Größenordnung liegen, die denen bei der Reinigung von Deponiesickerwässern entsprechen.

9.4. Aerobe Behandlung in einer kommunalen Kläranlage

Als Alternative zu einer eigenen Reinigungsanlage wird von Anlagenherstellern auch die Mitbehandlung von HTC-Prozesswässern in einer kommunalen Kläranlage genannt, entweder durch Mitvergärung bei der Schlammfäulung und Reinigung des Schlammwassers (entsprechend einer anaeroben Vorreinigung), oder direkt in der aeroben Belebungsstufe. Ausgehend von den Versuchsergebnissen zur Nitrifikationshemmung (siehe Kapitel 7.3) wurde deshalb eine Abschätzung vorgenommen, wie groß der Verdünnungsfaktor sein müsste, damit es nicht zu einer Störung der Stickstoffelimination in der Kläranlage kommt.

Da die Versuche nur mit Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser, nicht aber für Feinmulch durchgeführt wurden, konnte das Hemmpotenzial für diesen Einsatzstoff lediglich grob abgeschätzt werden. Ausgehend vom CSB/BSB₃₀-Verhältnis der Prozesswässer ist Feinmulch mit 1,7 schwerer abbaubar als Biertreber- (CSB/BSB₃₀ = 1,4) und Gärreste-Prozesswasser (CSB/BSB₃₀ = 1,3). Daher wurden für Feinmulch in Anlehnung an Tabelle 7-4 die folgenden Werte angenommen:

- vor anaerober Behandlung
 - CSB-Konzentration bei 20 %-iger Hemmung: 120 mg/l
 - Mindestverdünnungsfaktor: 265
- nach anaerober Behandlung
 - CSB-Konzentration bei 20 %-iger Hemmung: 90 mg/l
 - Mindestverdünnungsfaktor: 50

Für die weitere Betrachtung ist die anfallende Prozesswassermenge ausschlaggebend. Dafür wurden in Absprache mit den externen Projektpartnern zwei Szenarien entworfen. Das Szenario I geht von der Carbonisierung der Menge an Reststoffen aus, die beim jeweiligen Projektpartner aktuell anfallen, während in Szenario II größere Reststoffmengen betrachtet werden. Bei Biertreber wurde von einer Großbrauerei mit 2 Mio. hl Jahresproduktion ausgegangen und für Gärreste und Feinmulch jeweils ein Zusammenschluss mehrerer Anlagen zu einem Verbund angenommen. Da Biogasanlagen im ländlichen Raum relativ dicht zusammenliegen, wurde hier die Annahme getroffen, dass sich 20 kleinere Biogasanlagen zu einem Verbund mit einer Gesamtleistung von 5.000 kW_{el.} zusammenschließen und die Gärreste gemeinsam carbonisiert werden. Für Biomassehöfe gilt dies nicht in gleicher Weise, so dass hier ein aus fünf Höfen bestehender Verbund angenommen wurde. Die jeweiligen Daten sind in Tabelle 9-8 zusammengestellt.

Tab. 9-8: Anfallenden Prozesswassermengen Q_{PW} für die verschiedenen Szenarien

Parameter		Feinmulch		Biertreber		Gärreste pH 4	
		Szenario I	Szenario II	Szenario I	Szenario II	Szenario I	Szenario II
m _{frisch}	[t/a]	3.000	15.000	1.400	28.000	9.000	112.500
TS	[%]	75	75	17	17	11	11
oTS	[%]	33	33	10	10	7	7
TS _{Carb.}	[%]	16,5	16,5	13,9	13,9	11	11
Q _{PW}	[m ³ /a]	13.636	68.182	1.712	32.245	9.000	112.500
Q _{d,PW}	[m ³ /d]	37,4	186,2	4,69	88,3	24,7	308

Die weiteren Berechnungen wurden für Feinmulch mit dem Szenario I durchgeführt, während sie für Biertreber und Gärreste für das Szenario II erfolgten. Die Anfahrtswege zu einer zentralen Carbonisierungsanlage wären bei der geringen Zahl an Biomassehöfen relativ weit, daher ist hier das Szenario I wahrscheinlicher. Bei Biogasanlagen existiert dagegen ein dichteres Netz, und ein Zusammenschluss zu einem Verbund wäre aus wirtschaftlichen Gründen sinnvoll. Auch bei Biertreber wird, ebenfalls unter ökonomischen Gesichtspunkten, eine HTC-Anlage eher für eine Großbrauerei in Frage kommen als für eine kleine Brauerei.

Anhand der Prozesswassermengen und der Mindestverdünnungsfaktoren (MVF) wurde nun abgeschätzt, wie groß eine kommunale Kläranlage sein müsste, um die jeweilige Prozesswassermenge mit zu behandeln, ohne dass die Nitrifikation beeinträchtigt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-9 dargestellt. Für die Ermittlung der Einwohnerwerte wurde ein täglicher Abwasseranfall von 150 l/(E*d) zugrunde gelegt.

Tab. 9-9: Berechnung der Mindestwassermenge einer kommunalen Kläranlage $Q_{d,min}$ für die Mitbehandlung der Prozesswässer Feinmulch, Biertreber und Gärrest pH 4 vor und nach anaerober Behandlung, ohne Beeinträchtigung der Nitrifikation

Parameter		Feinmulch	Feinmulch naV	Biertreber	Biertreber naV	Gärreste pH 4	Gärreste pH 4 naV
Q_{PW}	[m ³ /a]	13.636		32.245		112.500	
$VF_{anaerob}$	-		2,5		2,3		1,54
$Q_{d,PW}$	[m ³ /d]	37,4	93,4	88,3	203	308	475
MVF	-	365	49	525	75	180	67
$Q_{d,min}$	[m ³ /d]	9.912	4.602	46.336	15.239	55.479	31.644
Einwohner	[EW]	66.080	30.713	308.904	101.594	369.863	210.959

naV = nach anaerober Vorbehandlung; (M)VF = (Mindest)-Verdünnungsfaktor

Für die Betrachtung einer Mitbehandlung der Prozesswässer in einer kommunalen Kläranlage sind die Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle aus Anhang 1 der Abwasserverordnung relevant (siehe Tabelle 9-10). Hierbei handelt es sich bei den CSB-Konzentrationen um Mindestanforderungen, die im Einzelfall durch die Behörde auch verschärft werden können. Für die Fragestellung einer Mitbehandlung sind vorerst nur die Größenklassen von Bedeutung.

Tab. 9-10: Anforderungen an das Abwasser für die Einleitungsstelle in ein Gewässer nach Anhang 1 AbwV (2004), verändert

Größenklasse	Einwohner	C_{CSB} [mg/l]	Q_d [m ³ /d]
1: < 120 kg/d CSB (roh)	< 1.000	150	150
2: 120 bis 600 kg/d CSB (roh)	5.000	110	750
3: 600 bis 1.200 kg/d CSB (roh)	10.000	90	1.500
4: 1.200 bis 12.000 kg/d CSB (roh)	100.000	90	15.000
5: > 12.000 kg/d CSB (roh)	> 100.000	75	> 15.000

Anhand dieser Klassifizierung kämen für die Behandlung der Prozesswässer aus der Carbonisierung von Biertreber und Gärreste pH 4 ausschließlich Kläranlagen der Größenklasse 5 in Frage. Für Feinmulch-Prozesswasser wäre unter den getroffenen Annahmen die Mitbehandlung in einer Kläranlage der Größenklasse 4 möglich.

Abschließend soll die Erhöhung des refraktären CSB im Ablauf der Kläranlage durch eine mögliche Mitbehandlung der Prozesswässer abgeschätzt werden. Dabei werden die in Tabelle 9-6 angegebenen Anteile der einzelnen Stufen an der Kohlenstoffelimination zugrunde gelegt. Für die Berechnung der (maximalen) zusätzlichen Konzentration des refraktären CSB wurde die tägliche CSB-Fracht ermittelt und diese durch die Mindest-Tageswassermenge geteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9-11 zusammengefasst.

Tab. 9-11: Erhöhung der refraktären CSB-Konzentration im Ablauf von kommunalen Kläranlagen (Feinmulch: Größenklasse 4; Biertreber und Gärreste: Größenklasse 5) bei Mitbehandlung der HTC-Prozesswässer

Parameter	Einheit	Feinmulch		Biertreber		Gärreste pH 4	
		oaV	maV	oaV	maV	oaV	maV
$C_{CSB,nbA}$	[mg/l]	7.320	3.880	12.060	2.360	3.740	2.585
$Q_{d,PW}$	[m ³ /d]	37,4	37,4	88,3	88,3	308	308
$B_{d,CSB,refraktär}$	[kg/d]	274	145	1.065	208	1.151	796
$Q_{d,min}$	[m ³ /d]	9.912	9.912	46.336	46.336	55.479	55.479
$\Delta C_{CSB,refraktär}$	[mg/l]	27,6	14,6	23,0	4,5	20,7	14,3

nbA = nach biologischem Abbau; oaV = ohne anaerobe Vorbehandlung; maV = mit anaerober Vorbehandlung

Die berechneten Erhöhungen der CSB-Konzentration unter Einhaltung der für eine Nitrifikation erforderlichen Mindestverdünnung würden also ohne anaerobe Vorbehandlung bei über 20 mg/l liegen und mit anaerober Vorbehandlung immer noch bei 5-15 mg/l. Diese Werte bestätigen die von Remy et al. (2015) vorgenommene Abschätzung von 17-25 mg/l für die Mitbehandlung von Prozesswasser aus der Carbonisierung von Klärschlamm.

Abschließende Bemerkung

Die Mitbehandlung von Prozesswässern in einer Kläranlage mit entsprechender Mindestabwassermenge wäre prinzipiell möglich. Ob eine Kläranlage in entsprechender Größe in unmittelbarer Umgebung zur jeweiligen HTC-Anlage zur Verfügung steht, dürfte jedoch fraglich sein. Darüber hinaus könnte sich bei einer begrenzten Denitrifikationskapazität eine zusätzliche Stickstofffracht negativ auswirken. Auf jeden Fall ist aber die Erhöhung des refraktären CSB problematisch, da sie im Einzelfall zur Überschreitung der erlaubten Einleitungswerte führen könnte, in jedem Fall aber eine Erhöhung der zu entrichtenden Abwasserabgabe zur Folge hätte. Des Weiteren gibt die Europäische Wasserrahmen-Richtlinie ein Verschlechterungsverbot vor, das bedeuten könnte, dass in eine Kläranlage keine zusätzlichen Frachten eingeleitet werden dürfen, wenn dadurch die Ablaufqualität verschlechtert wird. Hierzu gibt es aktuell aber noch keine klare Rechtsprechung.

10. Diskussion

In den einzelnen Kapiteln sind spezielle Fragen bereits diskutiert worden. Hier sollen die wichtigsten Punkte und Erkenntnisse nochmals zusammengefasst dargestellt und erörtert werden.

10.1. Projektdurchführung

Nach dem Projektbeginn am 1. Juli 2015 und dem Abschluss des Kooperationsvertrages (Anlage A.1) kam es zu einem ersten Treffen aller Projektpartner am 8. Juli 2015 bei der Brauerei Allersheim. Hierbei wurde festgelegt, mit dem Einsatzstoff Feinmulch vom Biomassehof Borlinghausen zu beginnen, dessen Carbonisierung im 3. Quartal 2015 erfolgte. Danach begannen die chemischen und ökotoxikologischen Analysen in Höxter sowie die Batch-Teste und der kontinuierliche Reaktorbetrieb zum anaeroben Abbau in Detmold. Im 1. Quartal 2016 wurde der von der Fa. EnviroChemie gefertigte Membran-Bioreaktor für die Versuche zum aeroben Abbau in Höxter in Betrieb genommen.

Im Jahr 2016 fanden zwei Projekttreffen statt, und zwar am 17. Februar 2016 in Höxter und am 7. Oktober in Detmold. Im 1. und 2. Quartal 2016 erfolgte die Carbonisierung der Einsatzstoffe Birtreber und Gärreste, denen sich zunächst die Fällungsbehandlungen und danach die entsprechenden Untersuchungen in Höxter und Detmold anschlossen. Wegen der im Kapitel 6 beschriebenen Probleme mit der Stabilität des anaeroben Abbaus dauerten die dortigen Versuche bis Anfang 2017.

Im Jahr 2017 gab es am 14. Februar in Roßdorf und am 17. Mai in Höxter nochmals zwei Projekttreffen. Die Untersuchungen zum aeroben Abbau und zur physikalisch-chemischen Nachbehandlung wurden bis Ende Mai 2017 durchgeführt, um ergänzend zur anaerob-aeroben Behandlung noch die ausschließlich aerobe Reinigung von Prozesswasser zu betrachten. Parallel dazu wurden mit den Kooperationspartnern die Auslegungsdaten für Anlagen im technischen Maßstab festgelegt, und durch die Fa. EnviroChemie wurde ein technisches Reinigungskonzept einschließlich Kostenermittlung erarbeitet.

Die Zusammenarbeit aller Projektpartner hat sich völlig unproblematisch gestaltet. Neben den beschriebenen Treffen aller Beteiligten gab es eine Vielzahl von bilateralen Kontakten, um logistische und technische Fragen zu klären und Zwischenergebnisse zu diskutieren. Auch dieser Bericht wurde mit allen Projektpartnern abgestimmt.

10.2. Carbonisierung und Nährstoffgewinnung

Für das Ausgangsmaterial Feinmulch ist eine Carbonisierung zwar technisch machbar, wegen des hohen TS-Gehaltes von über 70 % muss aber eine relativ große Menge an Wasser zugegeben werden. Das Prozesswasser zeichnet sich durch einen hohen Anteil hochmolekularer organischer Verbindungen aus, welche seine Behandlung erschweren. Es enthält außerdem nur in geringem Umfang Nährstoffe, so dass eine Nährstoffgewinnung hier nicht möglich ist. Aus diesen Gründen wäre eine trockene Pyrolyse von Feinmulch sicherlich eine bedenkenswerte Alternative, wenn es darum geht, einen kohlenstoffhaltigen Feststoff zu gewinnen.

Das Ausgangsmaterial Biertreber ist gut carbonisierbar. Die gebildete Biokohle weist einen deutlich höheren Kohlenstoffgehalt auf als Biertreber und ist zudem gut entwässerbar. Mit dem vorhandenen Ammonium können nennenswerte Mengen an Phosphor durch Zugabe von Magnesiumoxid als MAP aus dem Prozesswasser abgetrennt werden. Demzufolge ist die HTC als eine alternative Entsorgungsmöglichkeit für diese organischen Reststoffe anzusehen.

Auch aus dem Prozesswasser der Carbonisierung von Gärresten können Nährstoffe gewonnen werden, allerdings in größerem Umfang erst, wenn die Carbonisierung bei $\text{pH} = 4$ erfolgt. Dies erfordert die Zugabe einer erheblichen Menge an Säure, wobei im Hinblick auf eine anaerobe Prozesswasserbehandlung nicht Schwefel-, sondern Salzsäure verwendet werden müsste. Problematisch im kleinen Maßstab ist die Entwässerung der Biokohle; hier besteht noch Optimierungsbedarf. Da im Verhältnis zu Phosphor ein Überschuss an Ammonium vorliegt, muss für eine weitgehende Nährstoffabtrennung nicht nur ein Magnesiumsalz, sondern auch Phosphorsäure zugegeben werden. Damit ist die HTC als alternativer Entsorgungsweg für Gärreste zwar mit technischen Herausforderungen verbunden, aber generell denkbar. Allerdings weist die HTC-Technologie wegen des mit ihr verbundenen großen technischen Aufwandes derzeit noch keine ökonomischen Vorteile für die Verwertung von Gärresten auf (Blöhse, 2017).

10.3. Chemische und ökotoxikologische Analysen

Die chemischen Analysenwerte für die Prozesswässer stimmen bezüglich der Summenparameter für organische Stoffe mit den Ergebnissen eigener früherer Untersuchungen sowie mit Literaturangaben überein. Abweichend von den Einsatzstoffen Feinmulch und Biertreber ist das Gärreste-Prozesswasser ohne pH-Korrektur nicht sauer, sondern bleibt im neutralen Bereich ($\text{pH} = 8$). Wie beschrieben, erfordert eine pH-Absenkung die Zugabe großer Säuremengen, wodurch die Carbonisierung noch aufwändiger wird.

Bei den ökotoxikologischen Tests ergaben sich unterschiedliche Befunde. Während für den Sauerstoffverbrauch von Bakterien keine Hemmung festgestellt werden konnte, wirken sich alle Prozesswässer gering oder stark hemmend auf das Wachstum von Grünalgen aus. Das Gleiche gilt für die Wirkung auf höhere Organismen (Lemna, Daphnien).

In der durchgeführten GC-MS-Übersichtsanalyse der Prozesswässer auf mit Pentan extrahierbare, mittel- bis schwerflüchtige organische Verbindungen wurden mehrere Stoffgruppen im Konzentrationsbereich von einigen mg/l identifiziert. Es ist jedoch nicht möglich, die ökotoxikologischen Wirkungen mit bestimmten Stoffen in Verbindung zu bringen. Die Ergebnisse verdeutlichen aber die Behandlungsbedürftigkeit von HTC-Prozesswässern, um diese Wirkungen zu verringern bzw. zu beseitigen.

10.4. Anaerobe Behandlung

Die Batchtests mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch und Biertreber zeigten eine prinzipielle anaerobe Abbaubarkeit bei einem Versuchszeitraum < 10 d, während das Gärreste-Prozesswasser praktisch nicht abbaubar war. Anaerobe Langzeit-Batchtests mit reinen HTC-Prozesswässern führten zunächst zur Bildung von Biogas, nach 21 Tagen aber zu

einer Hemmung des anaeroben Abbaus, die im Fall des Gärreste-Prozesswassers irreversibel war. Es wird vermutet, dass hierfür Prozesswasserinhaltsstoffe bzw. deren Abbauprodukte verantwortlich sind. Der Versuch, das Abbauverhalten durch die Zugabe von Pulveraktivkohle positiv zu beeinflussen, war nicht erfolgreich.

Bei den kontinuierlichen Versuchen zum anaeroben Abbau zeigte sich für alle Prozesswässer in beiden parallel betriebenen Reaktoren der gleiche Effekt, nämlich ein Zusammenbruch der anaeroben Biozönose nach 50 bis 100 Tagen Betriebszeit entsprechend 11-24 hydraulischen Verweilzeiten (siehe Abbildung 6-30), und dies trotz der Zugabe eines leicht verwertbaren Co-Substrats. Offenkundig kommt es zu einer Vergiftung der Biomasse in den Reaktoren durch Stoffe, die sich allmählich dort anreichern. Es gibt derzeit keine konkreten Hinweise, welche Substanzen dafür verantwortlich sein könnten.

Dieser Effekt ist in der Literatur bislang noch nicht beschrieben worden. Ein Grund könnte sein, dass die meisten Studien zum anaeroben Abbau nur über kürzere Zeiträume durchgeführt wurden, in denen es noch nicht zu einer ausreichenden Akkumulation dieser Störstoffe in den Reaktoren kommen konnte. Der Befund stimmt aber mit den zuvor genannten Ergebnissen der anaeroben Langzeit-Batchtests überein.

Es stellt sich damit die Frage, ob eine anaerobe Behandlung von HTC-Prozesswässern im Dauerbetrieb generell möglich ist. Im Rahmen des Projektes bestand aus zeitlichen Gründen keine Möglichkeit, diesen Punkt weiter zu untersuchen. Denkbare Ansätze wären zum einen die genauere Analytik von Prozesswässern auf Spurenstoffe wie beispielsweise phenolische Verbindungen, die als Inhibitoren anaerober Biomasse bekannt sind (Reza et al., 2014; Pandey et al., 2015). Zum anderen könnte auch die Wirkung von zusätzlichen technischen Maßnahmen wie einer Vorozonung der Prozesswässer oder ihrer Voradsorption an körniger Aktivkohle untersucht werden.

Bei dem in Kapitel 9 dargestellten Behandlungskonzept wird davon ausgegangen, dass es gelingt, die Störstoffe soweit zu eliminieren, dass eine anaerobe Behandlung von Prozesswässern stabil und auf Dauer möglich ist.

10.5. Aerobe Nachbehandlung

Die aerobe Nachbehandlung der Prozesswässer im Membran-Bioreaktor war in allen drei Fällen möglich. Die Wirkungsgrade lagen mit 58–68 % etwas höher als in konventionellen Belebtschlammssystemen. Damit ergaben sich Gesamtabbaugrade von 83,6–95,5 % durch Vorfällung und anaerob-aerobe Behandlung. Bei rein aerober Behandlung mit Biertreber-Prozesswasser war der Abbaugrad dagegen um rund 12 Prozentpunkte niedriger.

Während mit anaerob vorbehandeltem Biertreber-Prozesswasser auch eine stabile Nitrifikation erreicht werden konnte, war dies mit Gärreste-Prozesswasser nicht möglich. Laborversuche zur Nitrifikationshemmung erbrachten, dass ohne anaerobe Vorbehandlung eine Verdünnung auf 90-100 mg/l CSB und mit anaerober Vorbehandlung eine Verdünnung auf 45-74 mg/l CSB erfolgen muss, um die Nitrifikation nicht zu beeinträchtigen. Dies ist für eine Mitbehandlung von Prozesswässern in kommunalen Kläranlagen von Bedeutung, auch wenn, wie im Fall des vorbehandelten Biertreber-Prozesswassers, eine Adaption des Belebtschlamms möglich zu sein scheint.

10.6. Physikalisch-chemische Schlussbehandlung

Untersuchungen zur Adsorption der biologisch behandelten Prozesswässer in Verbindung mit Modellrechnungen haben gezeigt, dass der Beladungsverlauf in Kornkohlefiltern zufriedenstellend beschrieben werden kann. Damit kann der spezifische Aktivkohlebedarf in einer technischen Anlage vorausberechnet werden.

Die refraktären Anteile in Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser waren überwiegend gut adsorbierbar, so dass sich ohne Weiteres Beladungen von über 100 mg/g DOC erreichen lassen. Da außerdem die nicht adsorbierbaren Anteile sehr gering waren, wird die Adsorption an körniger Aktivkohle als geeignetes Verfahren angesehen, wenn es darum geht, die Restkonzentration der organischen Stoffe weiter zu senken.

Versuche zur Vorozonung der biologisch behandelten Prozesswässer waren ebenfalls erfolgreich. Durch Überführung refraktärer Stoffe in abbaubare Substanzen kann in Verbindung mit einer Rückführung in die Aerobstufe eine CSB-Verringerung mit einer Zugabe von weniger als 1 g Ozon je g CSB_{eliminiert} erreicht werden. Diese Option wäre zu wählen, wenn die organischen Stoffe wie beim Einsatzstoff Feinmulch vergleichsweise hochmolekular sind.

10.7. Behandlung von Prozesswasser im technischen Maßstab

Für die drei Einsatzstoffe wurden als wahrscheinlichste Anwendungsszenarien a) ein Biomassehof mit 3.000 t/a an Feinmulch, b) eine Großbrauerei mit 28.000 t/a an Biertreber und c) ein Biogasverbund mit 112.500 t/a an Gärresten vorgegeben. Die Bemessung einer technischen Anlage erfolgte für den Fall b) unter der Voraussetzung, dass eine gemeinsame Behandlung des Prozesswassers mit Brauereiabwasser durchgeführt wird. Auf der Basis der Investitionskosten und der erforderlichen Betriebsmittel wurden spezifische Kosten von rund 7,50 €/m³, bezogen auf die gesamte behandelte Abwassermenge, bzw. von 32,70 €/m³, bezogen auf den mit seiner CSB-Fracht gewichteten Anteil des Prozesswassers, ermittelt. In Bezug auf die erzeugte Menge an Biokohle ergibt sich ein spezifischer Wert von rund 337 €/t. Diese Beträge könnten zwar durch die Berücksichtigung von Gutschriften sowie die Vorgabe eines höheren CSB-Einleitwertes verringert werden, dennoch verdeutlichen sie, dass die Reinigung von HTC-Prozesswasser mit ganz erheblichen Kosten verbunden ist.

Als Alternative zum Bau und Betrieb einer eigenen Reinigungsanlage wurde die Mitbehandlung des Prozesswassers in kommunalen Kläranlagen betrachtet. Hier besteht ein Problem darin, dass Prozesswässer, teilweise auch nach anaerober Vorbehandlung, die Nitrifikation stark hemmen. Deshalb ist bei den angenommenen Szenarien eine so starke Verdünnung erforderlich, wie sie nur durch große Kläranlagen (Größenklasse 4 bzw. 5) gewährleistet werden kann. Ein zweites Problem ergibt sich durch die Erhöhung des refraktären CSB im Kläranlagenablauf. Hier könnte es zu Konflikten mit dem erlaubten Einleitungswert oder sogar mit dem Verschlechterungsverbot der Wasserrahmenrichtlinie kommen. Auf jeden Fall wäre aber eine Erhöhung der Abwasserabgabe nicht zu vermeiden.

11. Verbreitung der Ergebnisse

Da an den Ergebnissen des Vorhabens bis zum Ende der Projektlaufzeit noch gearbeitet worden ist, wurden sie der Fachöffentlichkeit im Zusammenhang bislang nicht vorgestellt. Erste Teilergebnisse sind in der folgenden internationalen Veröffentlichung enthalten:

- Meier, J.F., Austermann-Haun, U., Fettig, J., Liebe, H. und Wichern, M.:
Operation of an Anaerobic Filter Compared with an Anaerobic Moving Bed Bioreactor for the Treatment of Waste Water from Hydrothermal Carbonisation of Fine Mulch
Wat. Sci. Technol. 2017 (zur Veröffentlichung angenommen)

Die Zielsetzungen des Vorhabens sind jedoch in einer zusammenfassenden Darstellung des vorangegangenen Projektes „Verwertung des Prozesswassers aus der hydrothermalen Carbonisierung von organischen Abfällen“ beschrieben worden, die bei Projektbeginn vor zwei Jahren in einer deutschen Fachzeitschrift erschienen ist:

- Fettig, J., Austermann-Haun, U., Liebe, H., Meier, J.F. und Wichern, M.:
Ein Konzept zur Behandlung von Prozesswässern aus der Hydrothermalen Carbonisierung
KA Korrespondenz Abwasser Abfall 62 (2015) 6, 529-536.

Darüber hinaus wurde der Teilaspekt der physikalisch-chemischen Nachbehandlung in einer weiteren Veröffentlichung dargestellt:

- Fettig, J. und Liebe, H.:
Modelling GAC adsorption of biologically pre-treated process water from hydrothermal carbonization.
Wat. Sci. Tech. 72 (2015) 1, 77-83.

Nach Abschluss des Projektes sollen die Ergebnisse durch Vorträge und nationale sowie internationale Veröffentlichungen weiter verbreitet werden.

12. Fazit

Die angestrebten Ziele dieses Vorhabens, eine Optimierung der einzelnen Stufen des im vorangegangenen Projektes entwickelten Behandlungskonzeptes, konnten insofern nur zum Teil erreicht werden, als dass erstmalig eine nach 50 bis 100 Tagen auftretende toxische Wirkung der Prozesswässer auf die anaerobe Biozönose nachgewiesen wurde. Der Effekt bedarf weiterer Untersuchungen zur Aufklärung der Ursachen und Ermittlung von Maßnahmen, die den stabilen Betrieb einer anaeroben Reinigungsstufe ermöglichen. Eine rein aerobe Behandlung hätte einen niedrigeren Abbaugrad als die anaerob-aerobe Verfahrenskombination und wäre aus energetischen Gründen kaum wirtschaftlich.

Bei den chemischen Analysen der HTC-Prozesswässer wurden die zu erwartenden Parameterwerte weitgehend gefunden. Mit den erstmalig durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen konnte für die Prozesswässer gezeigt werden, dass sie ein beträchtliches wassergefährdendes Potenzial besitzen.

Die Ergebnisse des vorangegangenen Projektes zur erfolgreichen Gewinnung von Nährstoffen durch MAP-Fällung wurden für das Biertreber- und Gärreste-Prozesswasser bestätigt.

In der anaeroben Stufe konnte, verglichen mit der Monobehandlung der Prozesswässer, der Einsatz eines Co-Substrates die Defizite in der Nährstoffzusammensetzung ausgleichen und eine Verbesserung der Biogasausbeute (Wiederfindung 60-100 %) sowie der CSB-Bilanzen (Wiederfindung 80-100 %) bewirken. Während der stabilen Betriebsphasen der Reaktoren waren Raumbelastungen zwischen 2,5 kg/(m³*d) (Gärreste) und 7 kg/(m³*d) (Feinmulch) erreichbar. Der Methangehalt lag bei ca. 70 %.

Beim der aeroben Nachbehandlung hatte der Einsatz eines MBR eine positive Wirkung bezüglich des Abbaugrades. Systematische Untersuchungen zur Erhöhung der Raumbelastung des Reaktors erfolgten wegen der begrenzten Prozesswassermengen nicht, allerdings wurde in der Betriebsphase mit Biertreber-Prozesswasser ohne anaerobe Vorbehandlung ein Wert von 2,54 kg/(m³*d) erreicht. Probleme können sich durch Inhaltsstoffe ergeben, welche die Nitrifikation hemmen.

Für die physikalisch-chemische Nachreinigung stehen mit der Adsorption an Aktivkohle und der Ozonung zwei Verfahren zur Verfügung, die beide eine effektive Kohlenstoffsenke darstellen können. Hier sollte sich die Verfahrenswahl an den organischen Inhaltsstoffen orientieren: Sind sie eher niedermolekular (Biertreber, Gärreste) und weisen gute Adsorptionseigenschaften auf, stellt Kornaktivkohle die Methode der Wahl dar. Sind sie hochmolekular wie beim Einsatzstoff Feinmulch, ist eine Kombination aus Ozonung und biologischem Abbau besser geeignet.

Für die Etablierung der hydrothermalen Carbonisierung von organischen Reststoffen ist es von ausschlaggebender Bedeutung, welche Kosten dabei entstehen. Dafür wurden für das Biertreber-Prozesswasser spezifische Kosten ermittelt, die größenordnungsmäßig auf andere Einsatzstoffe übertragbar sind. Sie hängen natürlich von den Anforderungen ab, liegen aber generell im Bereich der Behandlungskosten für Deponiesickerwässer.

Anhang

A 1. Kooperationsvertrag

A 2. Ergebnisse der anaeroben Batchtests

Tab. A2-1: Wesentliche Ergebnisse aller 16 ausgewerteten Batchtest-Versuchsreihen

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
1	100 % Co-Substrat C _{CSB,Bier}	167	0,1	90,4	63,6	0,17	349	
			0,2	94,9	63,2	0,20	327	
			0,3	93,1	63,9	0,24	303	
			0,4	20,0	62,2	0,25	250	
			0,5	23,7	70,3	0,32	384	
			0,6	24,6	71,6	0,32	296	
			0,7	21,6	69,6	0,34	132	
			0,8	14,7	74,2	0,42	213	
			0,9	19,4	70,8	0,40	288	
			1,0	19,5	70,8	0,39	261	
2	Feinmulch 25% C _{CSB,HTC} +75 % C _{CSB,Bier}	162	0,1	89,0	64,6	0,21	142	
			0,2	88,2	67,2	0,28	114	
			0,3	89,1	66,1	0,33	219	
			0,4	88,4	65,8	0,32	117	
			0,5	88,5	65,6	0,37	253	
			0,6	70,0	62,6	0,36	206	
			0,7	38,1	61,2	0,33	185	
			0,8	35,9	60,8	0,38	177	
			0,9	33,0	60,2	0,37	171	
			1	33,2	59,8	0,38	155	

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
3	Feinmulch 50% C _{CSB,HTC} +50 % C _{CSB,Bier}	160	0,1	71,3	67,5	0,10	317	
			0,2	76,6	68,8	0,14	307	
			0,3	77,5	70,4	0,15	330	
			0,4	78,2	70,8	0,19	302	
			0,5	78,9	69,9	0,21	304	
			0,6	77,5	71,5	0,21	383	
			0,7	75,6	72,0	0,24	243	
			0,8	74,1	72,2	0,26	219	
			0,9	23,5	62,6	0,21	335	
			1	23,3	61,5	0,22	307	
4	Feinmulch 75% C _{CSB,HTC} +25 % C _{CSB,Bier}	186	0,1	53,2	69,4	0,07	369	
			0,2	62,4	72,0	0,09	326	
			0,3	65,6	70,1	0,13	320	
			0,4	66,5	71,5	0,13	313	
			0,5	67,7	72,0	0,14	458	
			0,6	67,1	71,6	0,14	547	
			0,7	67,8	72,0	0,17	442	
			0,8	67,0	72,9	0,21	420	
			0,9	67,0	72,7	0,19	352	
			1	65,0	72,9	0,20	394	

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
5	Feinmulch 100% C _{CSB,HTC}	211	0,1	50,0	65,0	0,03	268	
			0,2	57,8	67,3	0,05	259	
			0,3	61,2	69,1	0,06	251	
			0,4	60,8	70,3	0,08	275	
			0,5	61,0	71,8	0,08	273	
			0,6	60,0	72,8	0,07	259	
			0,7	59,3	71,5	0,08	254	
			0,8	57,1	73,7	0,09	272	
			0,9	56,4	74,3	0,07	258	
			1	53,1	75,4	0,08	189	
6	Biertreber 25% C _{CSB,HTC} +75 % C _{CSB.Bier}	167	0,4	77,7	62,2	0,075	237	
			0,5	77,8	61,6	0,092	229	
			0,6	72,6	60,5	0,089	216	
			0,7	65,9	58,7	0,093	215	
			0,8	62,4	57,6	0,100	206	
	Biertreber 50% C _{CSB,HTC} +50 % C _{CSB.Bier}	167	0,4	60,9	60,4	0,063	293	
			0,5	59,1	59,5	0,069	216	
			0,6	51,2	58,2	0,075	234	
			0,7	52,5	57,2	0,085	220	
			0,8	47,0	54,4	0,079	205	

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
7	Biertreber 75% C _{CSB,HTC} +25 % C _{CSB,Bier}	98	0,4	15,0	39,0	0,014	220	
			0,5	25,4	43,0	0,024	167	
			0,6	14,4	45,6	0,035	326	
			0,7	15,5	41,9	0,034	252	
			0,8	14,2	37,7	0,032	229	
	Biertreber 100% C _{CSB,HTC}	98	0,4	9,8	30,4	0,002	83	
			0,5	1,9	31,7	0,003	504	
			0,6	3,5	31,3	0,003	270	
			0,7	2,7	27,8	0,001	273	
			0,8	5,9	29,8	0,002	138	
8	Gärrest (pH 4) (unbehandelt) 100% C _{CSB,HTC}	117	0,4	6,9	23,2	0,000	-12	Hemmung
			0,5	10,3	21,6	0,001	-1	Hemmung
			0,6	7,8	17,2	-0,001	-24	Hemmung
			0,7	10,8	16,7	-0,001	-15	Hemmung
			0,8	8,0	20,9	-0,002	-12	Hemmung
	Gärrest (pH 8) (unbehandelt) 100% C _{CSB,HTC}	117	0,4	-19,1	18,4	-0,002	15	Hemmung
			0,5	-12,5	14,0	-0,003	26	Hemmung
			0,6	-10,1	12,9	-0,003	29	Hemmung
			0,7	-8,0	11,5	-0,004	43	Hemmung
			0,8	-3,1	10,1	-0,004	100	Hemmung

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
9	Gärrest (pH 4) (MAP- und S-Fällung) 100% C _{CSB,HTC}	457	0,2	11,8	60,2	0,000	130	
			0,3	19,7	62,1	0,006	103	
			0,4	17,4	58,9	-0,007	32	
			0,5	18,0	58,0	-0,007	21	
			0,6	15,2	56,9	-0,009	16	
	Gärrest (pH 8) (MAP- Fällung) 100% C _{CSB,HTC}	457	0,2	2,7	61,5	0,001	246	
			0,3	10,0	60,8	0,004	183	
			0,4	12,7	60,5	0,003	49	
			0,5	20,4	65,8	0,014	179	
			0,6	17,8	62,3	0,002	21	
10	Feinmulch (100% C _{CSB,HTC})	1.985	0,3	55,6	69,3	0,021	348	
	Biertreber (100% C _{CSB,HTC})		0,3	47,8	70,3	0,013	314	
	Gärrest (pH 4) (100% C _{CSB,HTC})		0,3	8,4	67,0	0,007	316	
	Gärrest (pH 8) (100% C _{CSB,HTC})		0,3	1,9	67,5	0,009	333	
11	Feinmulch 25% C _{CSB,HTC} + 75 % C _{CSB,Bier}	497	0,4	78,8	66,5	0,171	376	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	81,5	67,2	0,199	323	Carbopal AP, 1 g/l
			0,6	70,9	65,9	0,208	337	Carbopal AP, 1 g/l
			0,7	59,4	63,3	0,220	190	Carbopal AP, 1 g/l
	Feinmulch 50% C _{CSB,HTC} + 50 % C _{CSB,Bier}	497	0,5	75,2	73,4	0,163	335	Carbopal AP, 1 g/l
			0,6	75,7	68,8	0,177	359	Carbopal AP, 1 g/l

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
11	Feinmulch		0,5	69,2	67,7	0,151	473	Carbopal AP, 1 g/l
	75% C _{CSB,HTC} +25 % C _{CSB,Bier}		0,6	70,8	68,6	0,145	437	Carbopal AP, 1 g/l
	Feinmulch		0,5	62,6	67,1	0,065	357	Carbopal AP, 1 g/l
	100% C _{CSB,HTC}		0,6	63,0	67,0	0,074	523	Carbopal AP, 1 g/l
12	Feinmulch	161	0,5	86,7	67,0	0,150	242	Carbopal AP, 10 g/l
	25% C _{CSB,HTC} +75 % C _{CSB,Bier}		0,5	82,5	66,9	0,144	255	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	83,2	66,3	0,162	255	Carbopal AP, 2 g/l
			0,5	82,4	66,4	0,170	257	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	81,9	66,3	0,173	260	Carbopal AP, 0,75 g/l
			0,5	82,0	65,3	0,178	248	Carbopal AP, 0,5 g/l
			0,5	81,5	65,2	0,183	250	Carbopal AP, 0,25 g/l
			0,5	81,2	66,2	0,194	267	Carbopal AP, 0,1 g/l
			0,5	80,9	65,9	0,191	272	Carbopal AP, 0,05 g/l
			0,5	81,6	65,8	0,205	270	Carbopal AP, 0,025 g/l

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
13	Feinmulch 25% C _{CSB,HTC} +75 % C _{CSB,Bier} C _{PAK} = 5 g/l	167	0,5	87,7	66,6	0,174	294	CycleCarb 401
			0,5	88,1	67,1	0,201	290	AquaSorb® 6300
			0,5	88,5	68,0	0,177	287	SAE-Super
			0,5	88,0	66,7	0,186	283	Carbopal AP
			0,5	86,5	66,1	0,211	295	ReSorb HC 8x40
			0,5	86,6	66,7	0,229	287	CycleCarb 201
			0,5	87,5	66,2	0,250	295	NRS CARBON EA 0.5-1.5
			0,5	88,2	67,7	0,173	290	PAK C 1150 S
			0,5	88,4	67,5	0,190	302	AquaSorb® 5000P
14	Feinmulch 50% C _{CSB,HTC} +50 % C _{CSB,Bier}	192	0,5	78,5	67,7	0,128	299	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	82,8	66,4	0,152	275	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	85,5	63,9	0,135	252	Carbopal AP, 10 g/l
	Feinmulch 75% C _{CSB,HTC} +25 % C _{CSB,Bier}	192	0,5	85,6	66,8	0,172	340	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	88,2	66,6	0,185	319	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	90,3	66,6	0,170	295	Carbopal AP, 10 g/l
	Feinmulch 100% C _{CSB,HTC}	192	0,5	57,3	68,6	0,026	248	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	67,7	69,9	0,042	250	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	75,6	68,9	0,038	227	Carbopal AP, 10 g/l

Fortsetzung Tab. A2-1

Versuch Nr.	Verwendetes Substrat/Prozesswasser	Versuchs- dauer [h]	$B_{oTR,CSB}$ [kg CSB/kg oTR]	η_{CSB} [%]	% CH ₄ [%]	SMA [g CSB/(g oTR·d)]	Spez. Methanertrag [ml CH ₄ /g CSB]	Sonstiges
15	Biertreber 100% C _{CSB,HTC}	166	0,5	7,2	43,1	0,010	376	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	8,0	45,4	0,011	423	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	29,0	54,5	0,022	232	Carbopal AP, 10 g/l
16	Gärrest (pH 4) (unbehandelt) 100% C _{CSB,HTC}	120	0,5	8,1	19,8	0,001	31	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	41,2	43,2	0,026	142	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	57,4	46,6	0,036	122	Carbopal AP, 10 g/l
	Gärrest (pH 8) (unbehandelt) 100% C _{CSB,HTC}	120	0,5	-15,7	12,4	-0,003	0	Carbopal AP, 1 g/l
			0,5	6,6	17,1	-0,001	0	Carbopal AP, 5 g/l
			0,5	15,9	16,2	-0,002	0	Carbopal AP, 10 g/l

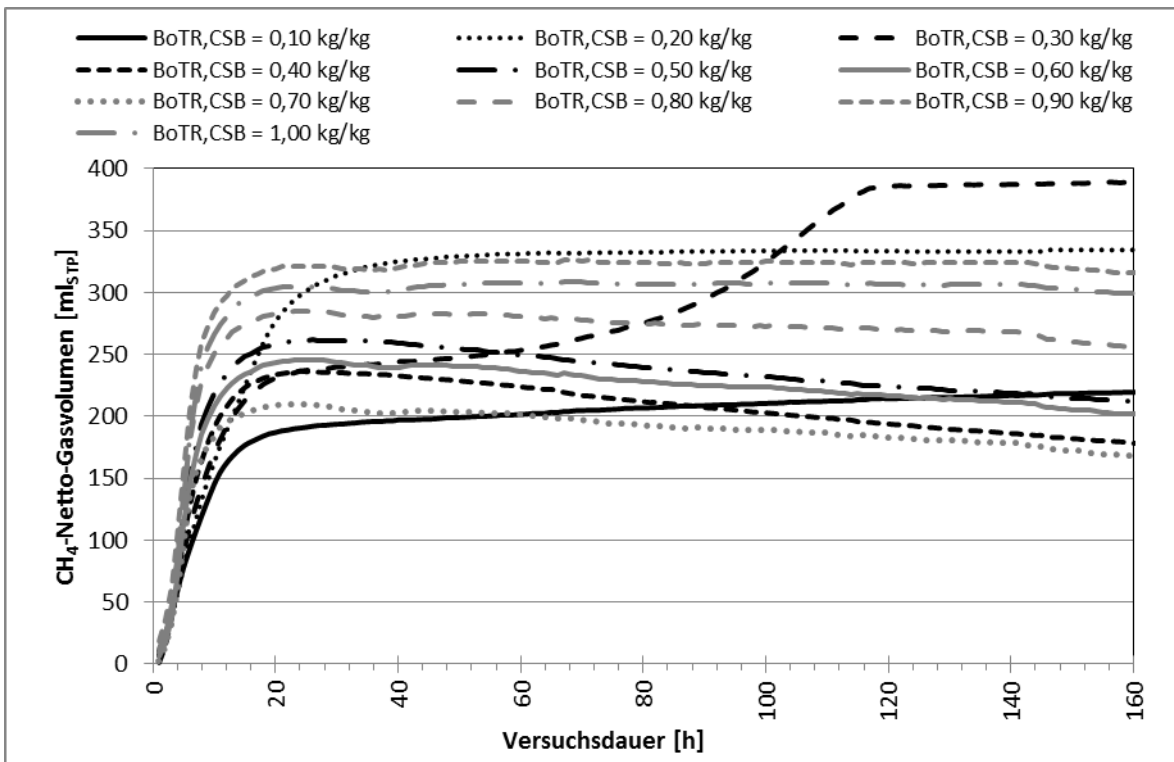


Abb. A2-1: Versuchsreihe 1 - Methangassummenlinien mit reinem Co-Substrat, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

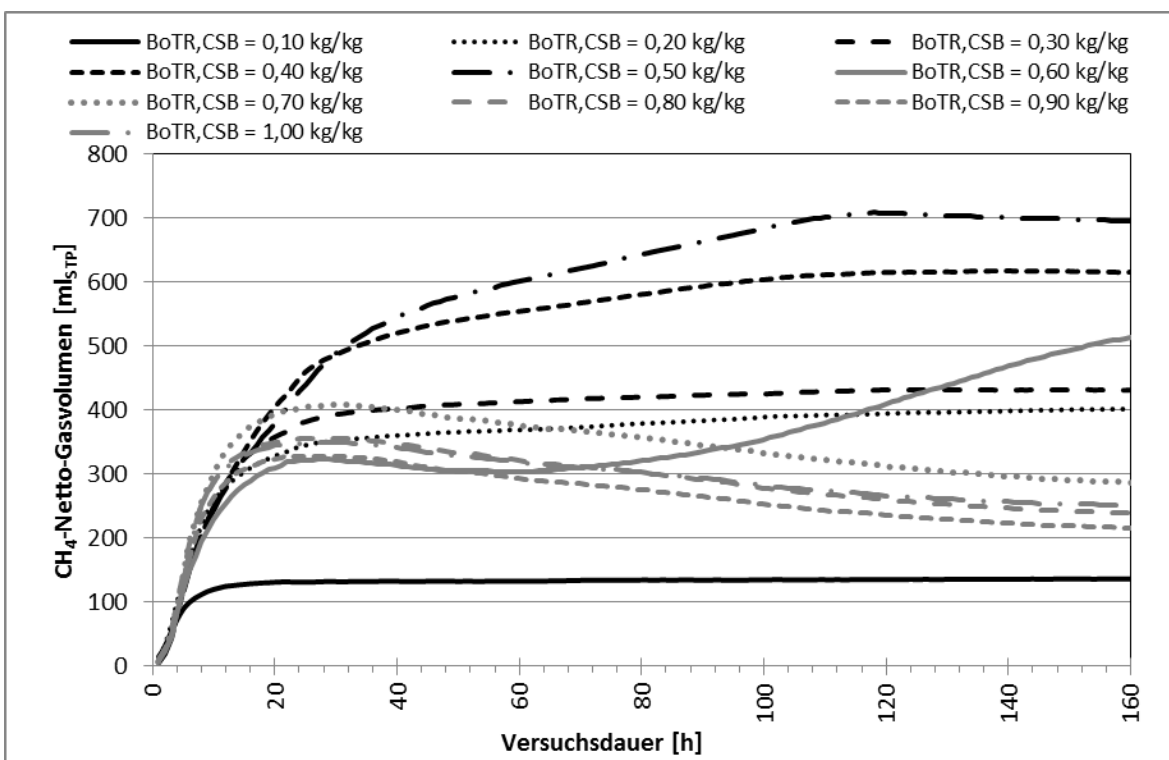


Abb. A2-2: Versuchsreihe 2 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch plus Co-Substrat mit einer Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

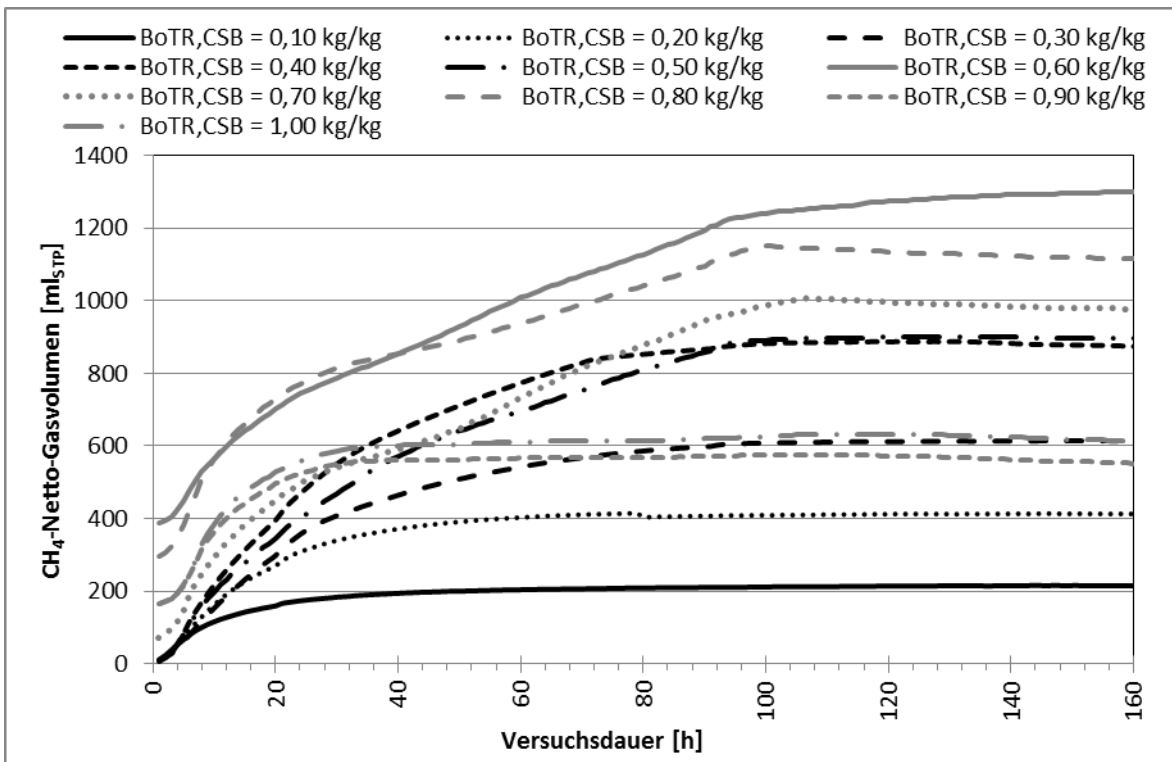


Abb. A2-3: Versuchsreihe 3 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch plus Co-Substrat mit einer Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 50\%$ + 50 %, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

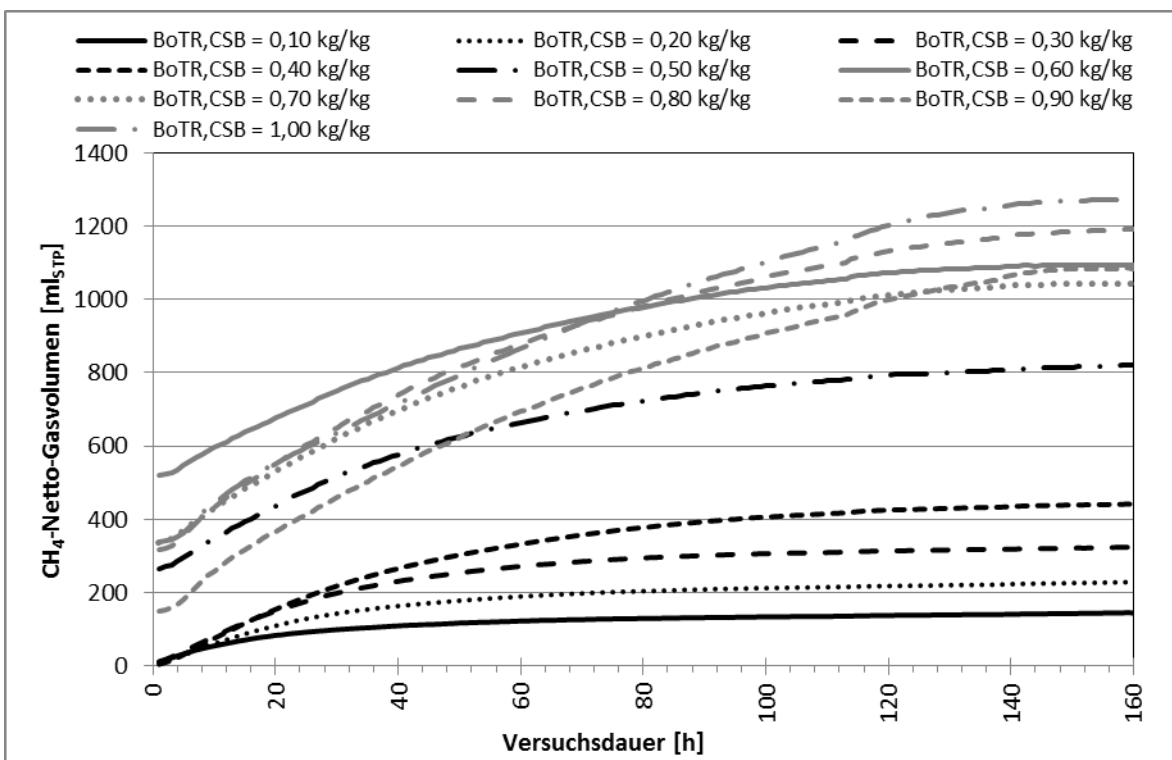


Abb. A2-4: Versuchsreihe 4 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch plus Co-Substrat mit einer Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 75\%$ + 25 %, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

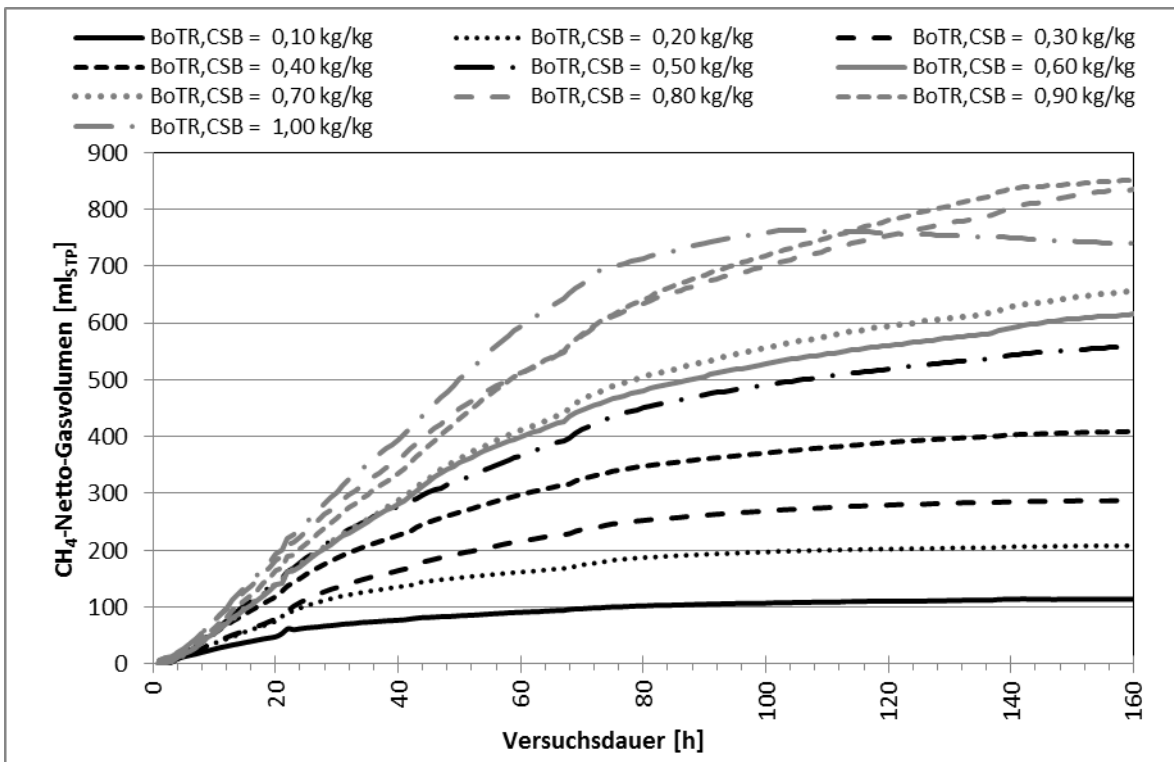


Abb. A2-5: Versuchsreihe 5 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmilch, Ansätze mit unverdünntem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,1-1,0$ kg CSB/kg oTR

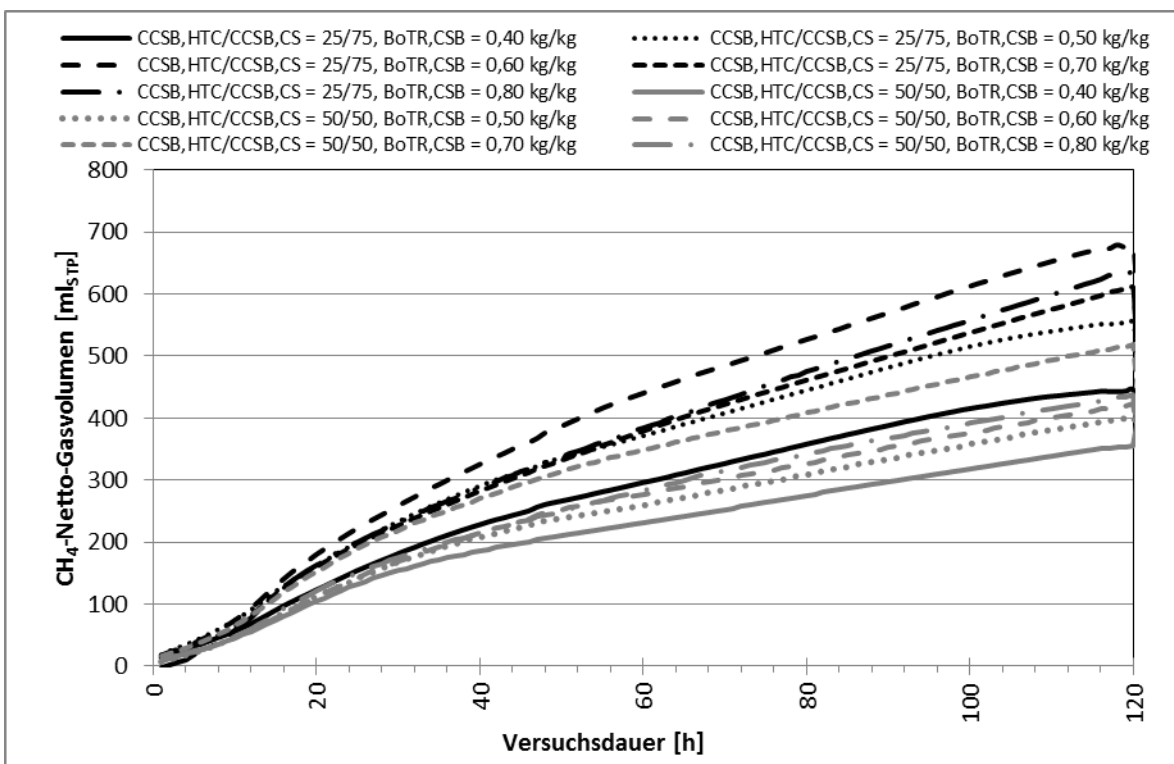


Abb. A2-6: Versuchsreihe 6 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Bier- treiber plus Co-Substrat mit Mischungen von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$ und $50\% + 50\%$, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,8$ kg CSB/kg oTR

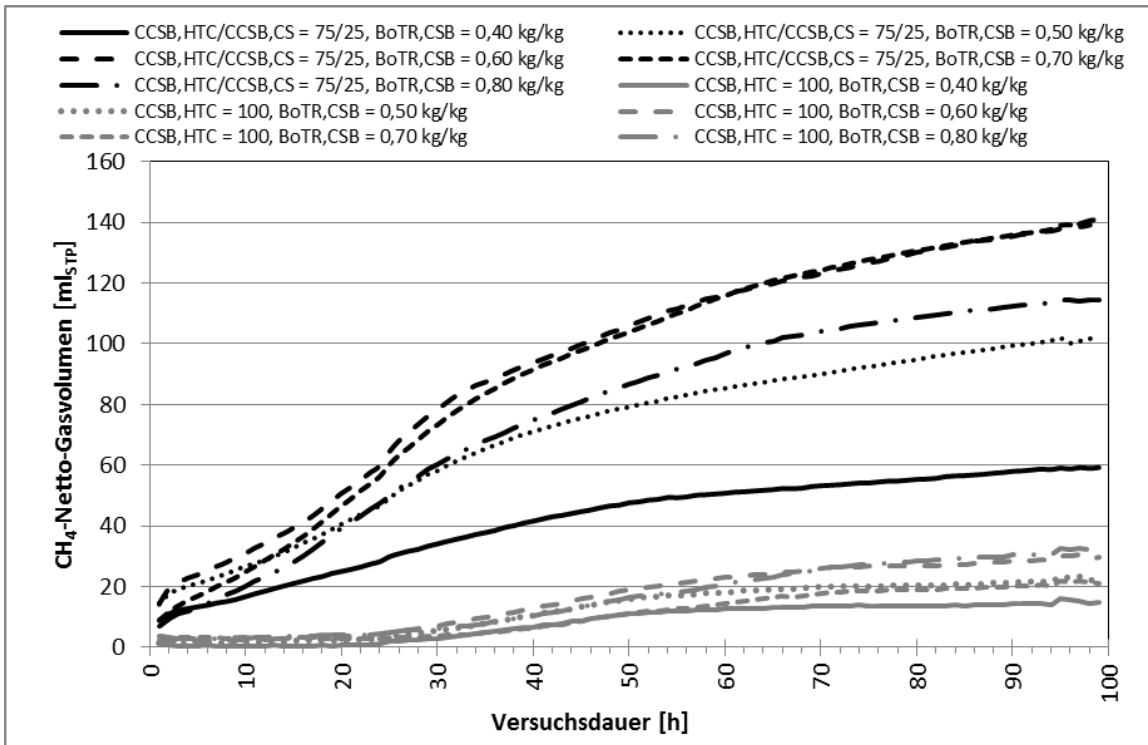


Abb. A2-7: Versuchsreihe 7 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Bier-
treiber plus Co-Substrat mit der Mischung von $C_{CCSB,HTC} + C_{CCSB,CS} = 75\% + 25\%$
und unverdünntem HTC-Prozesswasser, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-$
 $0,8$ kg CSB/kg oTR

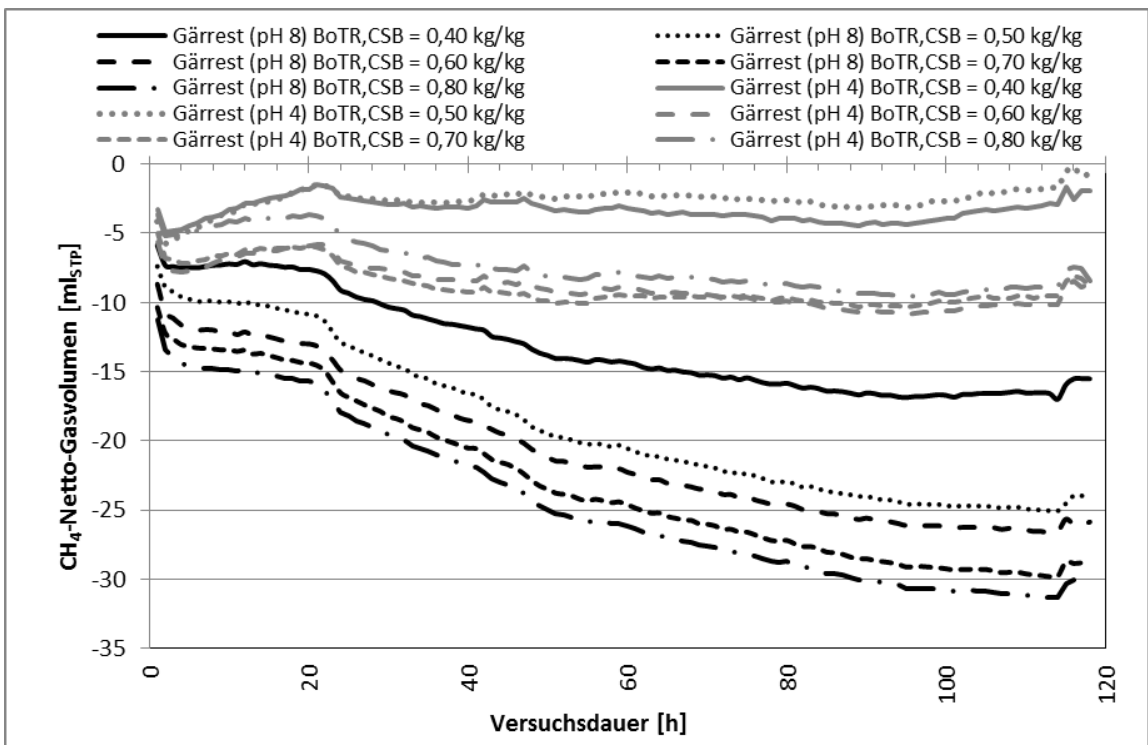


Abb. A2-8: Versuchsreihe 8 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gär-
resten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem HTC-Prozesswasser (ohne
MAP- und SO_4 -Fällung), pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,8$ kg CSB/kg oTR

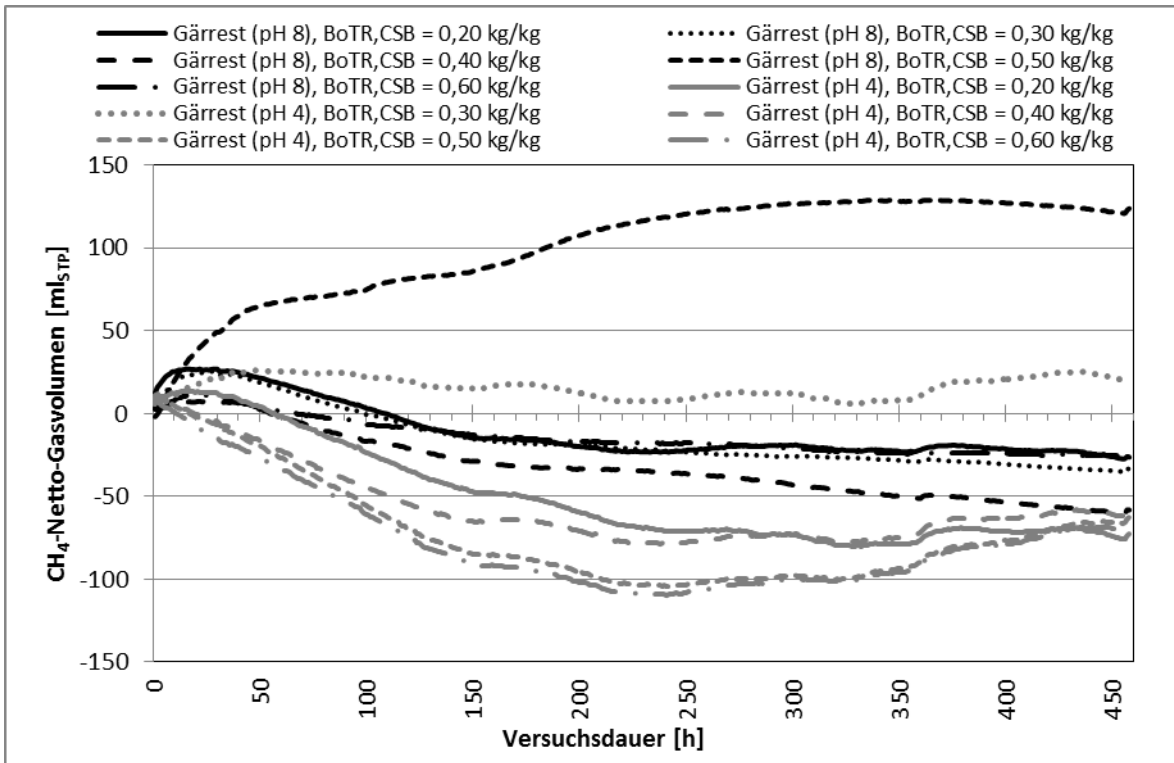


Abb. A2-9: Versuchsreihe 9 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8), Ansätze mit unverdünntem HTC-Prozesswasser (MAP- und SO₄-Fällung), pH-Wert eingestellt, B_{oTR,CSB} = 0,2-0,6 kg CSB/kg oTR

Tab. A2-2: η_{CSB} der Batchteste mit Gärreste-Prozesswasser sowie mit reinem Co-Substrat

B _{oTR,CSB}	100 % CS	HTC-Gärrest	HTC-Gärrest	HTC-Gärrest	HTC-Gärrest
		(pH 8, 100 %, un- behandelt)	(pH 8, 100 %, MAP- Fällung)	(pH 4, 100 %, un- behandelt)	(pH 4, 100 %, MAP+SO ₄ - Fällung)
[kg CSB/kg oTR]		[%]			
0,4	20,0	-19,1	12,7	6,9	17,4
0,5	23,7	-12,5	20,4	10,3	18,0
0,6	24,6	-10,1	17,8	7,8	15,2

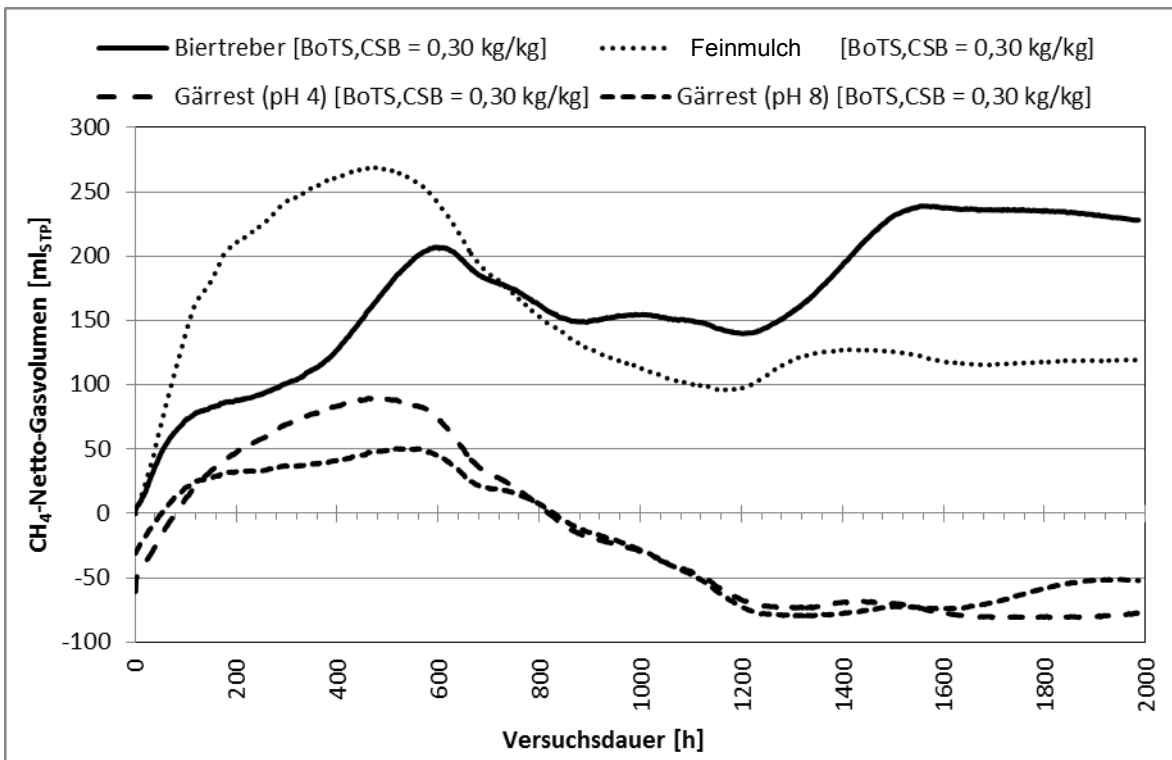


Abb. A2-10: Versuchsreihe 10 - Methangassummenlinien Langzeit-Batchtests mit HTC-Prozesswässern (Rohwasser) aus Biertreber, Feinmilch, Gärrest (pH 4) und Gärrest (pH8), alle Ansätze mit reinen HTC-Prozesswässern, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,3 \text{ kg CSB/kg oTR}$

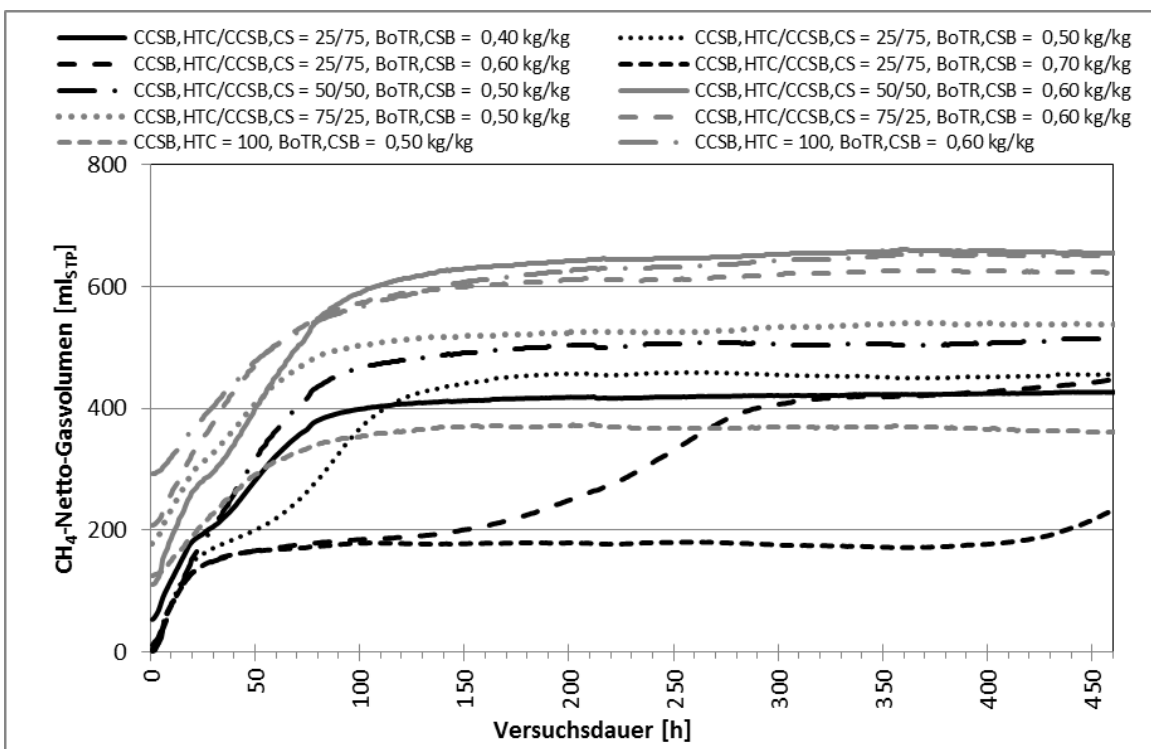


Abb. A2-11: Versuchsreihe 11 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmilch plus Co-Substrat mit verschiedenen Mischungen von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS}$, PAK-Einwaage je Ansatz = 1 g/l, verwendete PAK = CarbopalAP, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,4-0,7 \text{ kg CSB/kg oTR}$

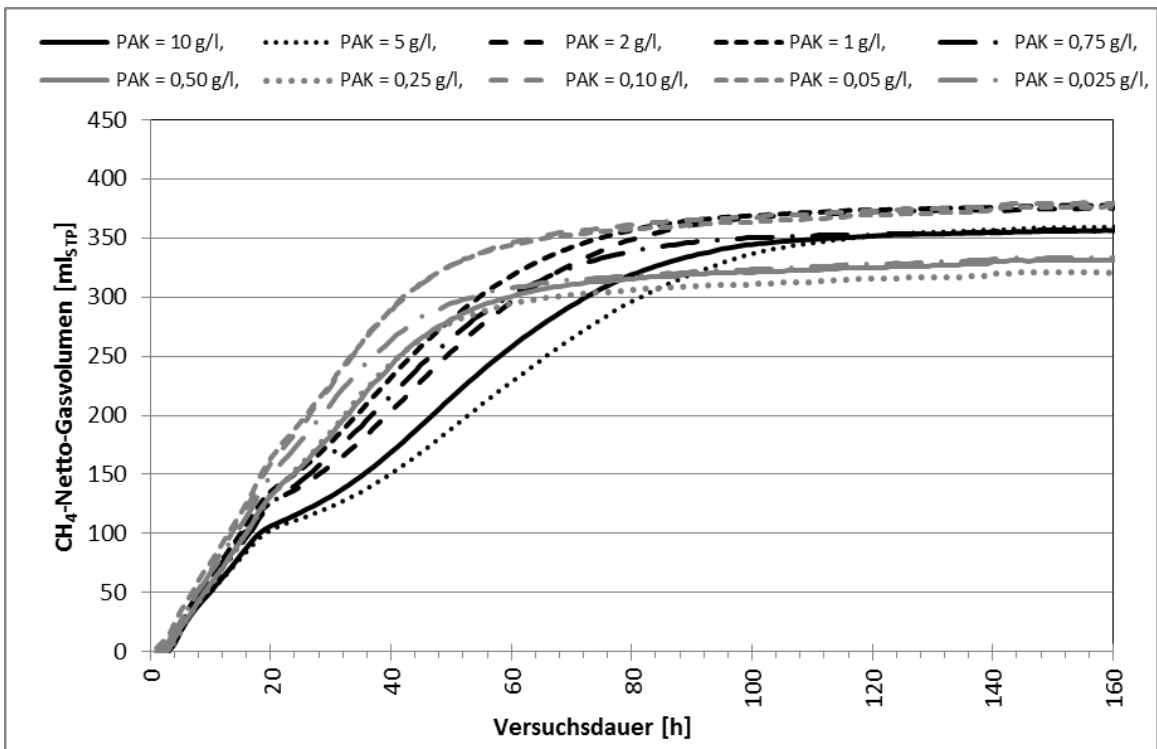


Abb. A2-12: Versuchsreihe 12 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmilch plus Co-Substrat mit verschiedenen PAK-Einwaagen je Ansatz, verwendete PAK = CarbopalAP, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$, pH-Wert eingestellt, $B_{0TR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg oTR

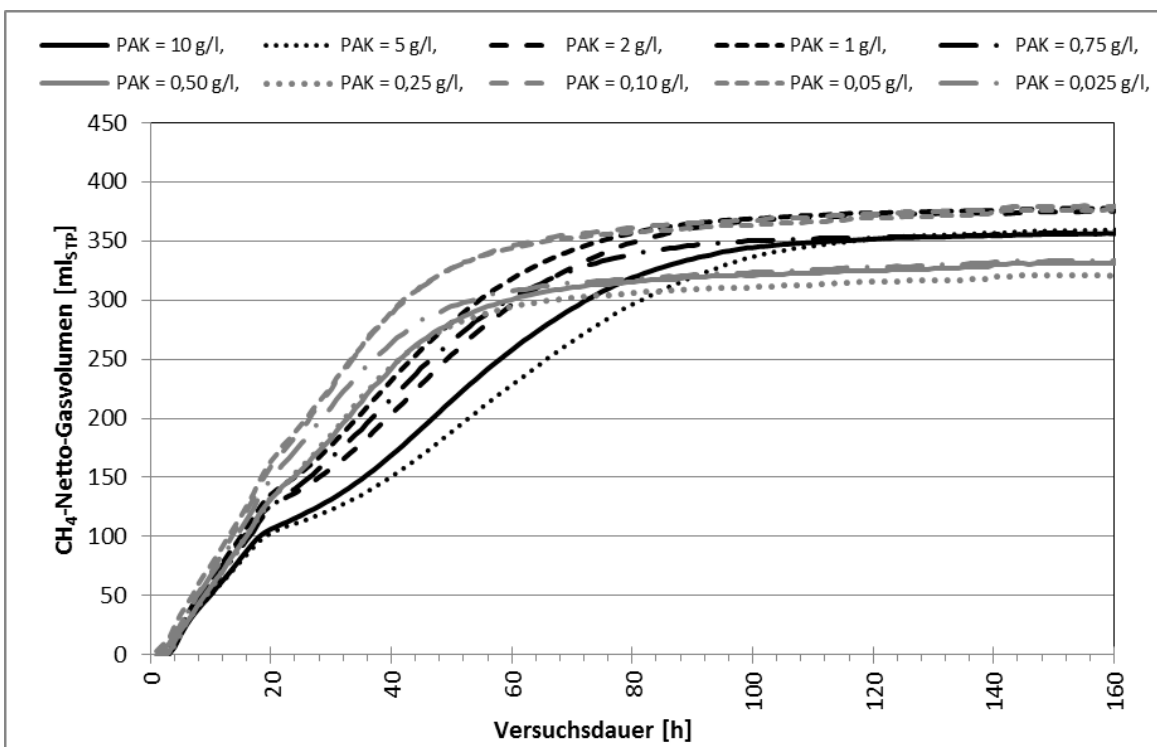


Abb. A2-13: Versuchsreihe 13 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmilch plus Co-Substrat mit verschiedenen PAK-Einwaagen je Ansatz, verwendete PAK = CarbopalAP, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$, pH-Wert eingestellt, $B_{0TR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg Otr

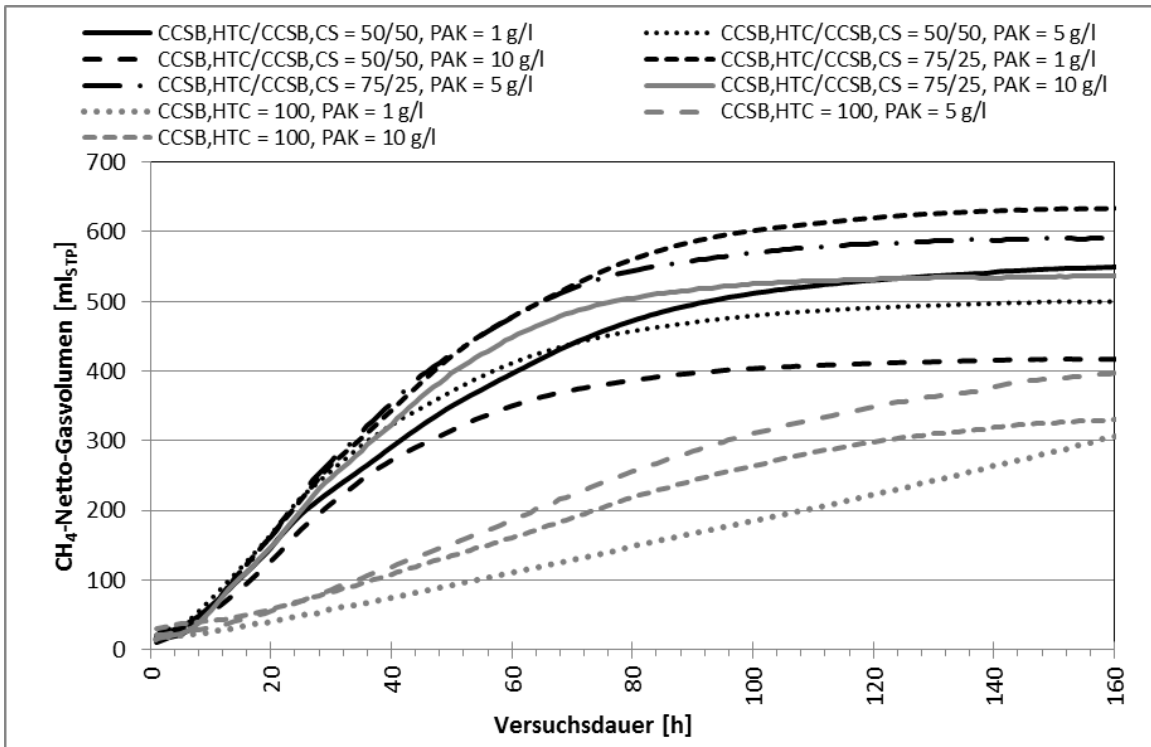


Abb. A2-14: Versuchsreihe 14 - Methangassummenlinien mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch plus Co-Substrat mit verschiedenen Mischungen von $C_{CCSB,HTC}$ + $C_{CCSB,CS}$ und PAK-Einwaagen je Ansatz (1, 5 und 10 g/l), verwendete PAK = CarbopalAP, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg oTR

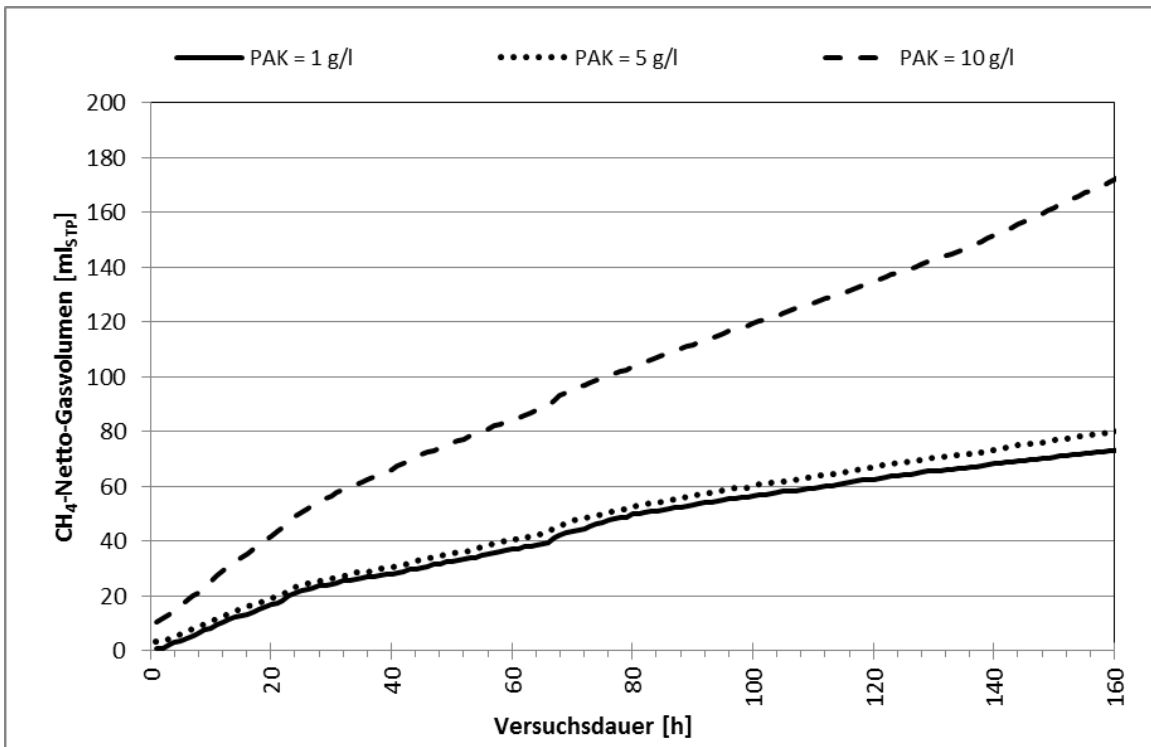


Abb. A2-15: Versuchsreihe 15 - Methangassummenlinien mit unverdünntem HTC-Prozesswasser aus Biotreber mit verschiedenen PAK-Einwaagen je Ansatz (1, 5 und 10 mg/l), verwendete PAK = CarbopalAP, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,5$ kg CSB/kg oTR

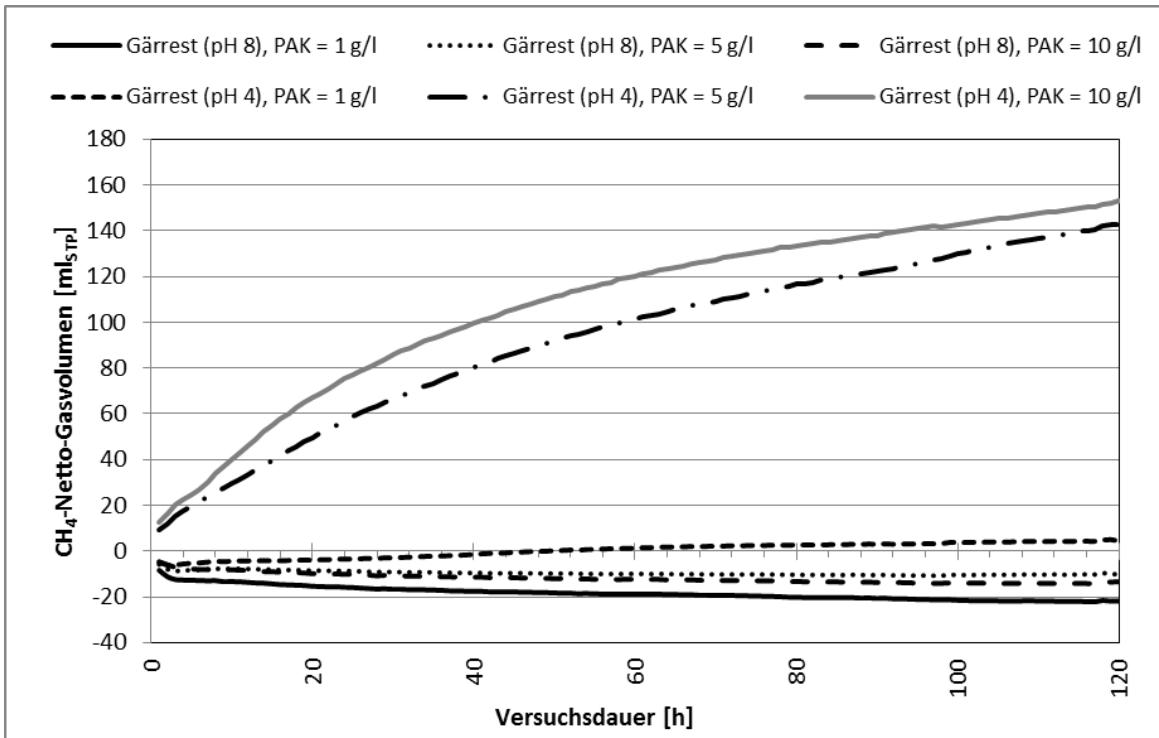


Abb. A2-16: Versuchsreihe 16 - Methangassummenlinien mit nicht vorbehandeltem HTC-Prozesswasser aus Gärresten (pH 4 und 8) mit verschiedenen PAK-Einwaagen je Ansatz (1, 5 und 10 mg/l), verwendete PAK = Carbopal AP, pH-Wert eingestellt, $B_{oTR,CSB} = 0,5 \text{ kg CSB/kg oTR}$

A 3. Ergebnisse der kontinuierlichen anaeroben Abbauversuche

A 3.1 Kontinuierliche Versuche mit Feinmulch-Prozesswasser

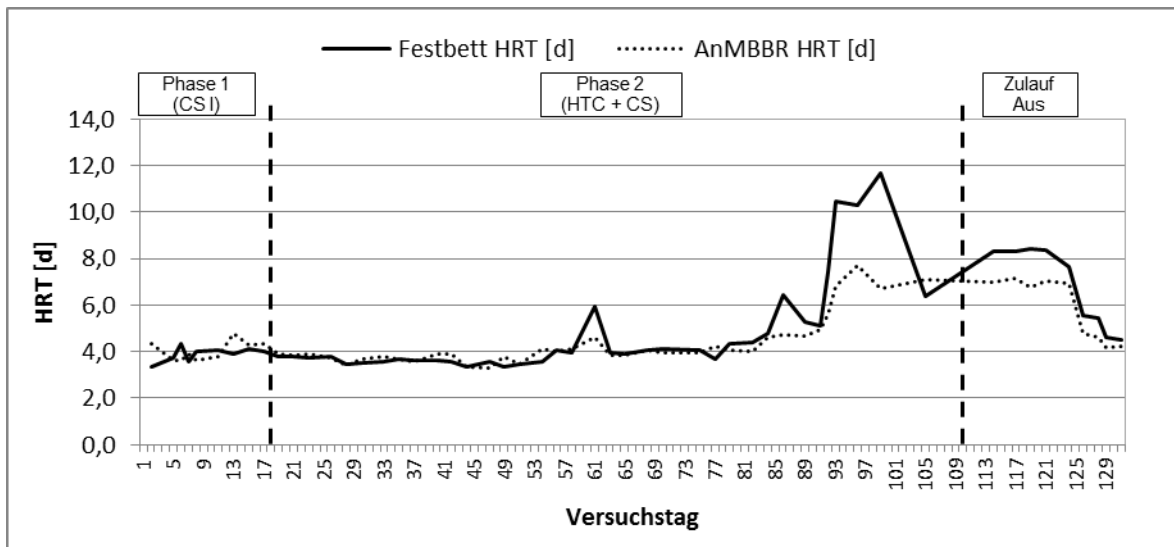


Abb. A3-1: HRT im Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch, vermischt mit Co-Substrat

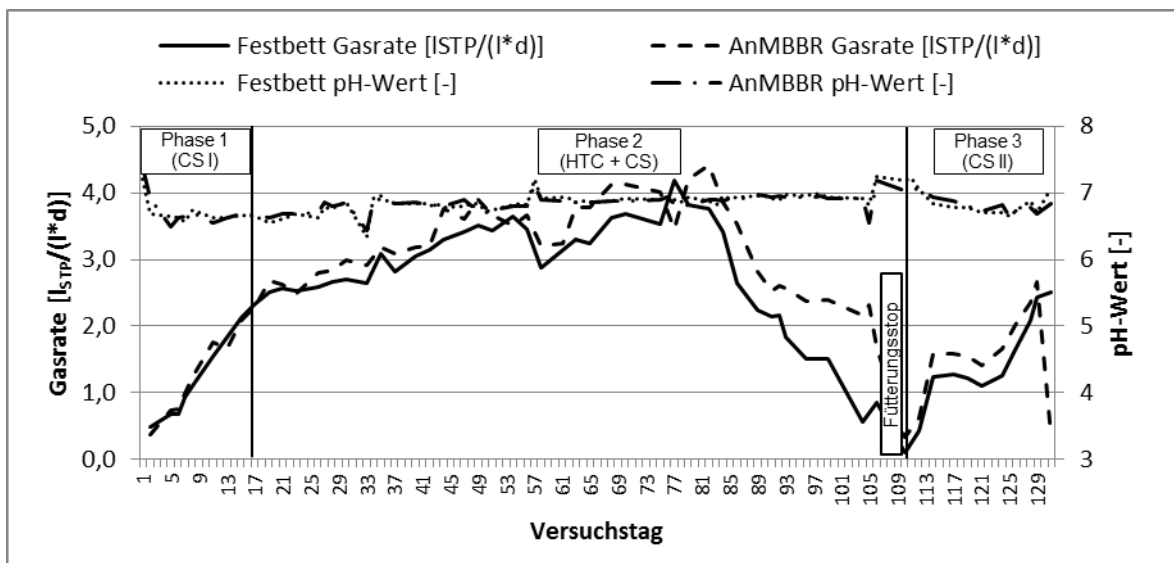


Abb. A3-2: Gasrate und pH-Wert des Festbettreaktor und AnMBBR während der Versuchsphasen mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

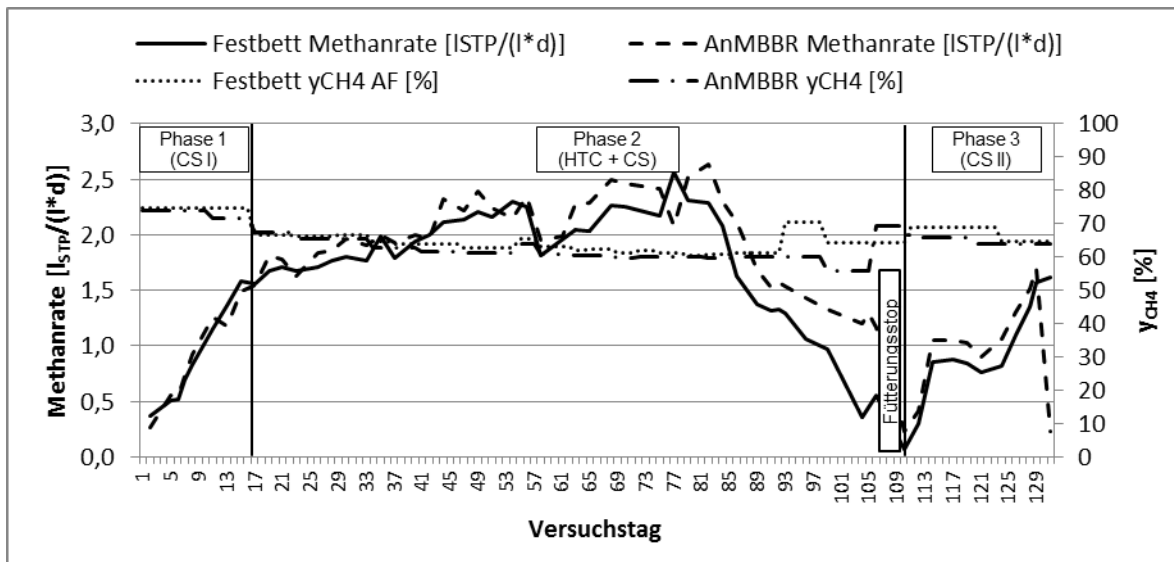


Abb. A3-3: Methanrate und Methankonzentration (y_{CH_4}) des Festbettreaktors und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

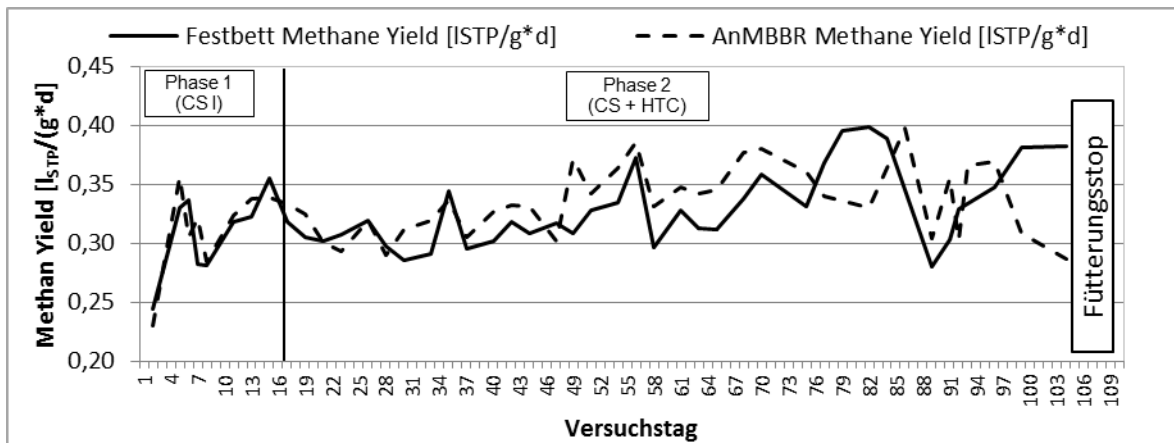


Abb. A3-4: Methan Yield des Festbettreaktors und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch

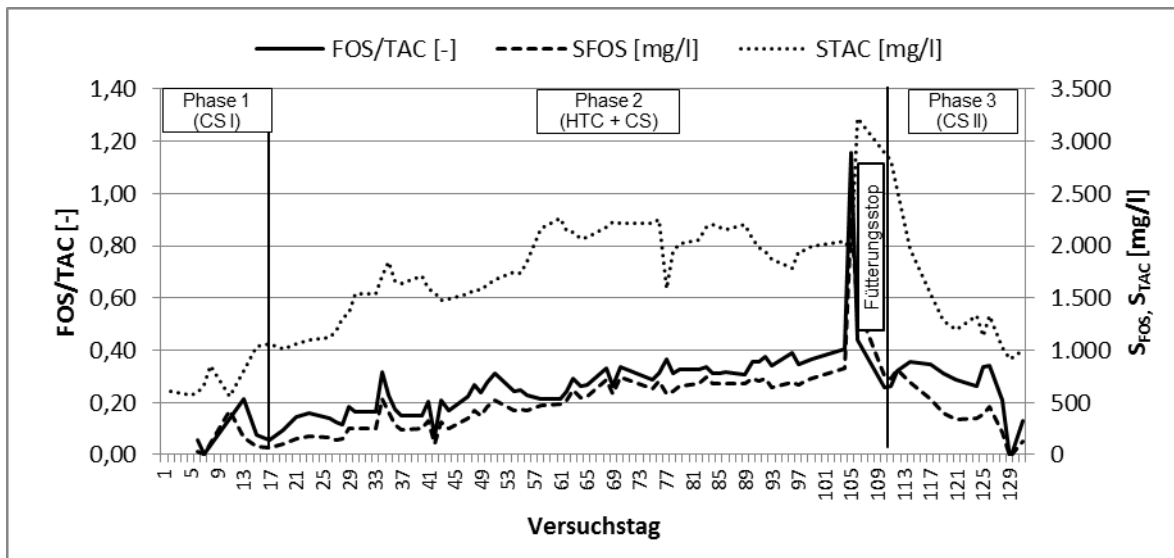


Abb. A3-5: Konzentrationsverläufe von Gesamt-Alkalinität (TAC) und organischen Säuren (FOS) sowie dem FOS/TAC-Verhältnis im AnMBBR

Tab. A3-1: Nährstoffverhältnisse während der Versuchsphase 1 – Feinmulch

Parameter	Einheit	Feinmulch + CS	Ablauf Festbett	Ablauf AnMBBR
C_{CSB}	[g/l]	38.200	7.381	8.225
S_{CSB}	[g/l]	37.300	5.702	5.952
S_{CSB}/C_{CSB}	[-]	0,98	0,77	0,72
S_{NO3-N}	[mg/l]	70,4	88,6	88,8
S_{NO2-N}	[mg/l]	0,51	1,37	1,26
S_{NH4N}	[mg/l]	12,7	14,8	10,8
C_{TKN}	[mg/l]	167	50	110
C_{TNb}	[mg/l]	238,0	140,0	200,0
$C_{org. N}$	[mg/l]	154	35	99
C_{PO4-P}	[mg/l]	57,8	22,8	37,3
LF	[mS/cm]	5.230	4.990	5.030
pH-Wert	[-]	4,7	6,90	6,95
X_{TS}	[g/l]	0,66	0,59	0,48
X_{oTS}	[g/l]	0,44	0,13	0,14
X_{TR}	[g/l]	19,5	6,90	7,67
X_{oTR}	[g/l]	15,5	4,21	4,78
	[%]	80	61	62
CSB:N:P	-	800:5,0:1,2	800:15,2:2,5	800:19,5:3,6

A 3.2 Kontinuierliche Versuche mit Biertreber-Prozesswasser

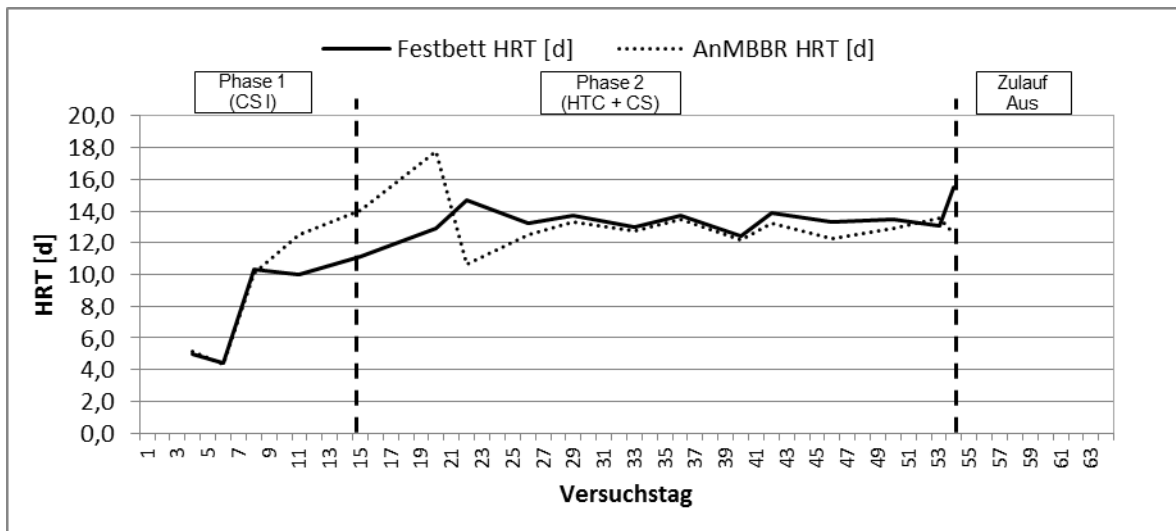


Abb. A3-6: HRT im Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

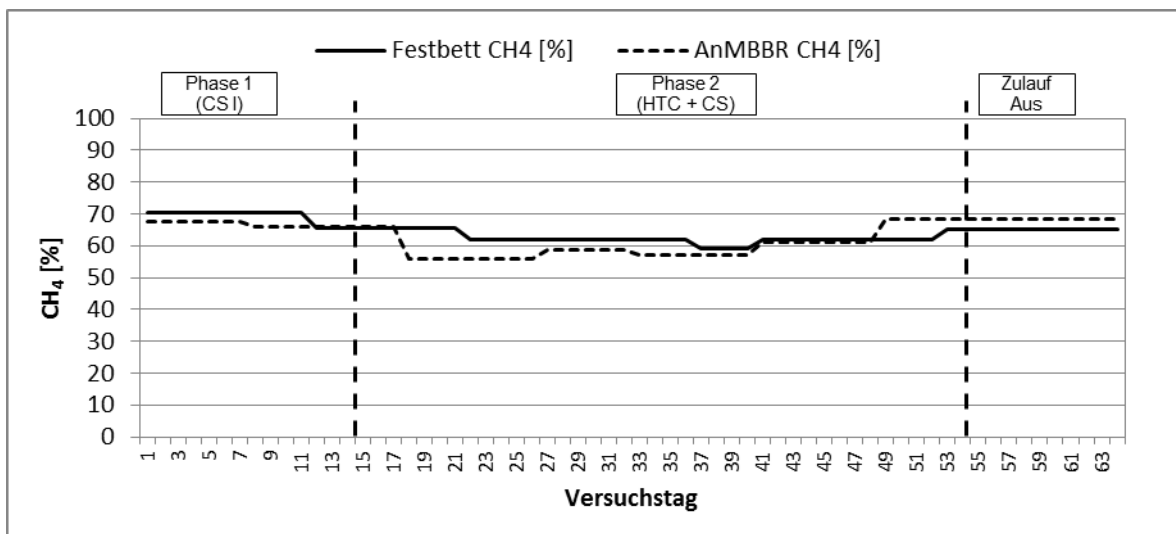


Abb. A3-7: Methangehalte der Biogase im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

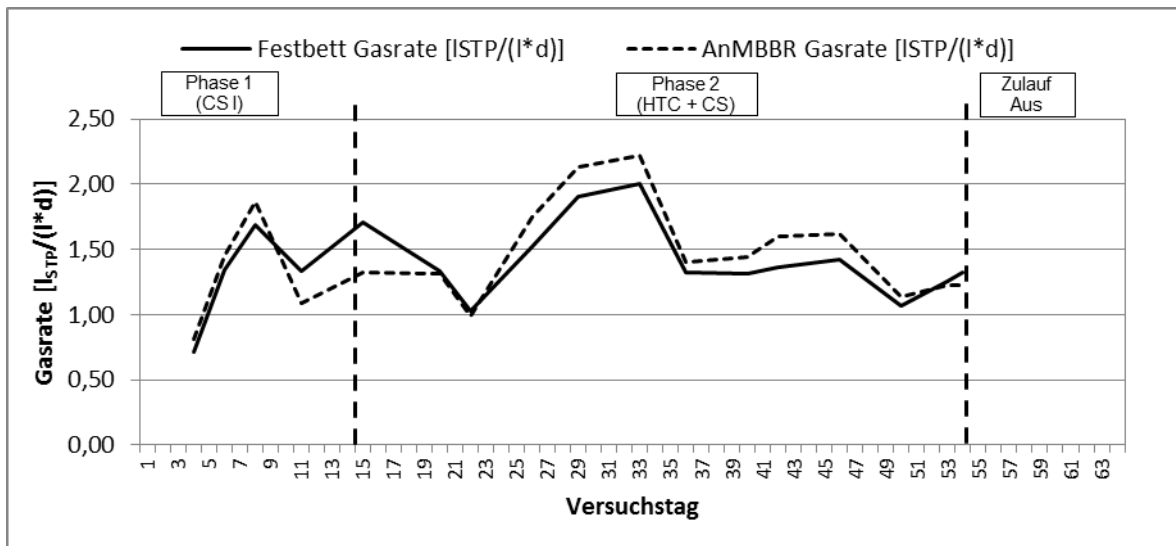


Abb. A3-8: Gasraten im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

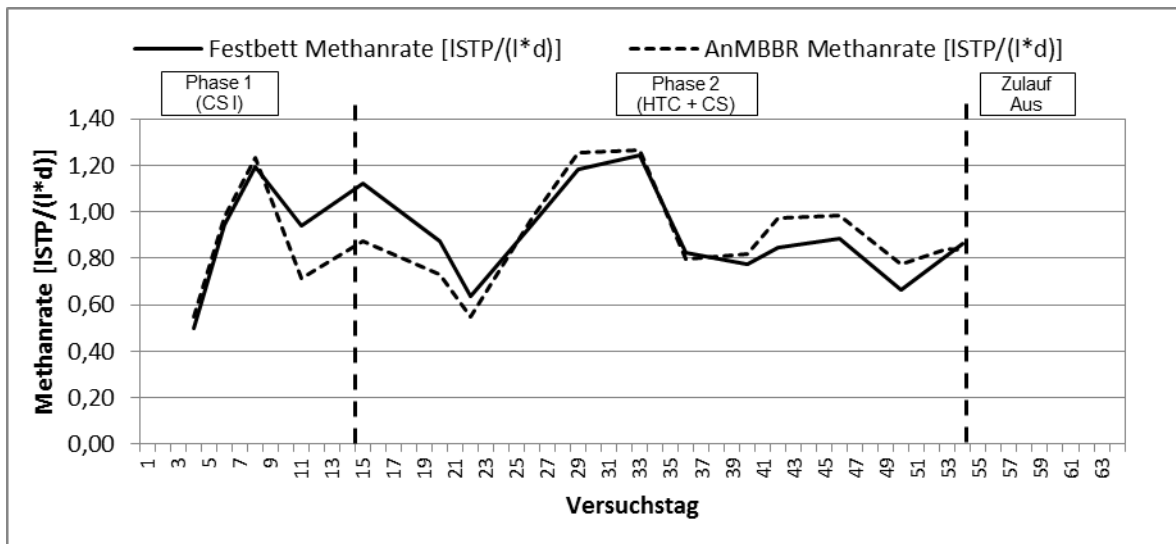


Abb. A3-9: Methanraten im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

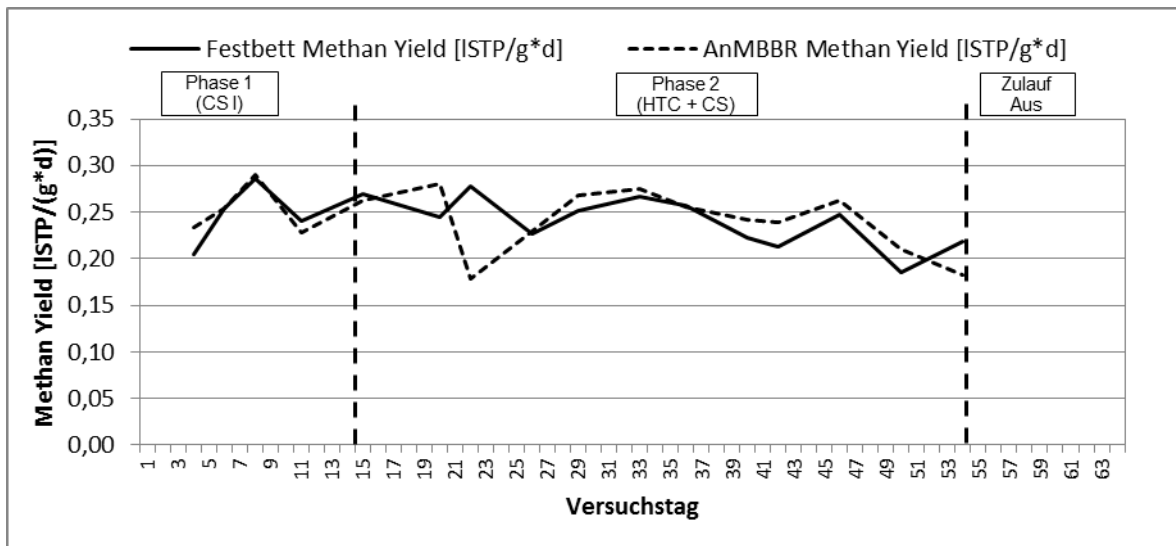


Abb. A3-10: Methan Yield im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

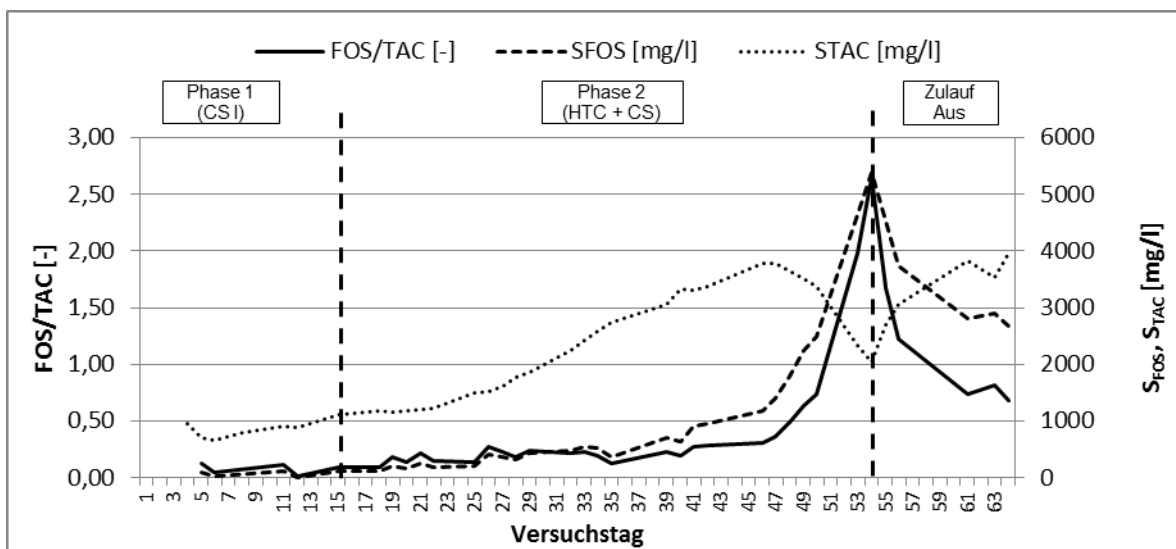


Abb. A3-11: S_{FOS} und S_{TAC} sowie das FOS/TAC-Verhältnis im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber (MAP-Fällung), vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Tab. A3-2: Nährstoffverhältnisse während der Versuchsphase 2 – Biertreber

Parameter	Einheit	Biertreber + CS	Ablauf Festbett	Ablauf AnMBBR
C_{CSB}	[g/l]	58.800	7.739	9.089
S_{CSB}	[g/l]	46.400	5.535	5.711
S_{CSB}/C_{CSB}	[-]	0,79	0,72	0,63
S_{NO3-N}	[mg/l]	65	11,3	12,0
S_{NO2-N}	[mg/l]	0	0,25	0,25
S_{NH4N}	[mg/l]	31	347,0	359,0
C_{TKN}	[mg/l]	1.566	853	836
C_{TNb}	[mg/l]	1.631	864,3	848,0
$C_{org. N}$	[mg/l]	1.536	506	477
C_{PO4-P}	[mg/l]	95	32,1	32,9
LF	[mS/cm]	5.230	7.630	7.940
pH-Wert	[-]	5	7,17	7,21
X_{TS}	[g/l]	5	0,12	0,17
X_{oTS}	[g/l]	5	0,07	0,11
X_{TR}	[g/l]	28	7,21	8,24
X_{oTR}	[g/l]	25	4,74	5,71
	[%]	88	66	69
CSB:N:P	-	800:22,2:1,3	800:15,2:2,5	800:19,5:3,6

A 3.3 Kontinuierliche Versuche mit Gärreste-Prozesswasser

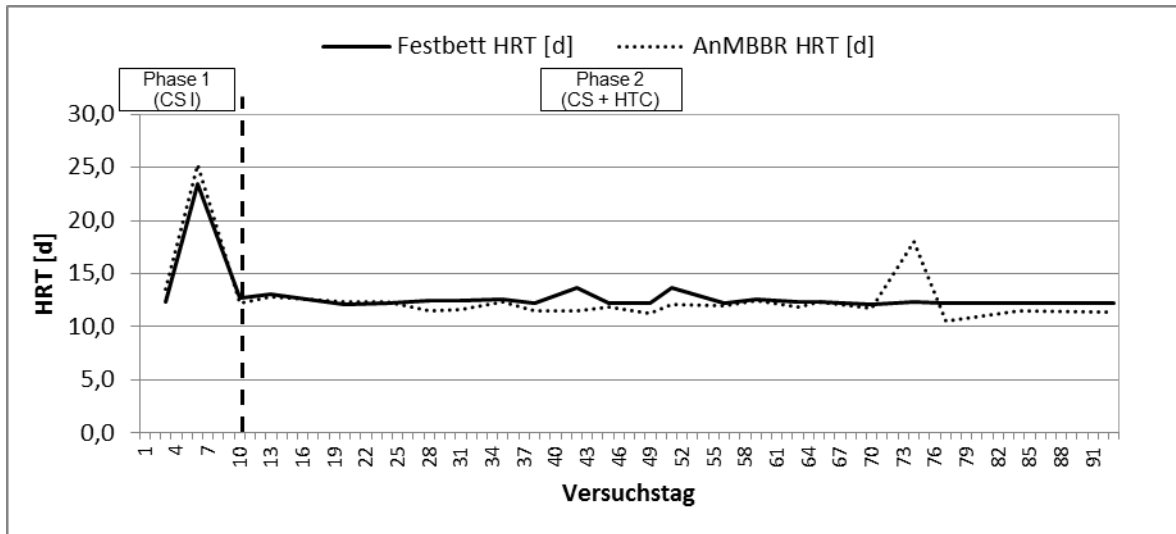


Abb. A3-12: HRT im Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

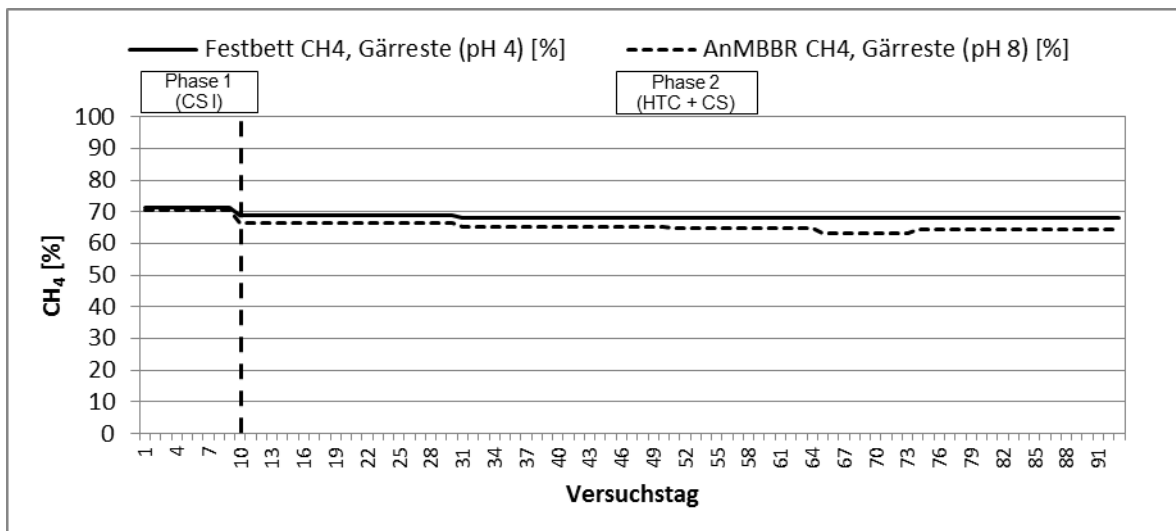


Abb. A3-13: Methangehalte der Biogase im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten, vermisch mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

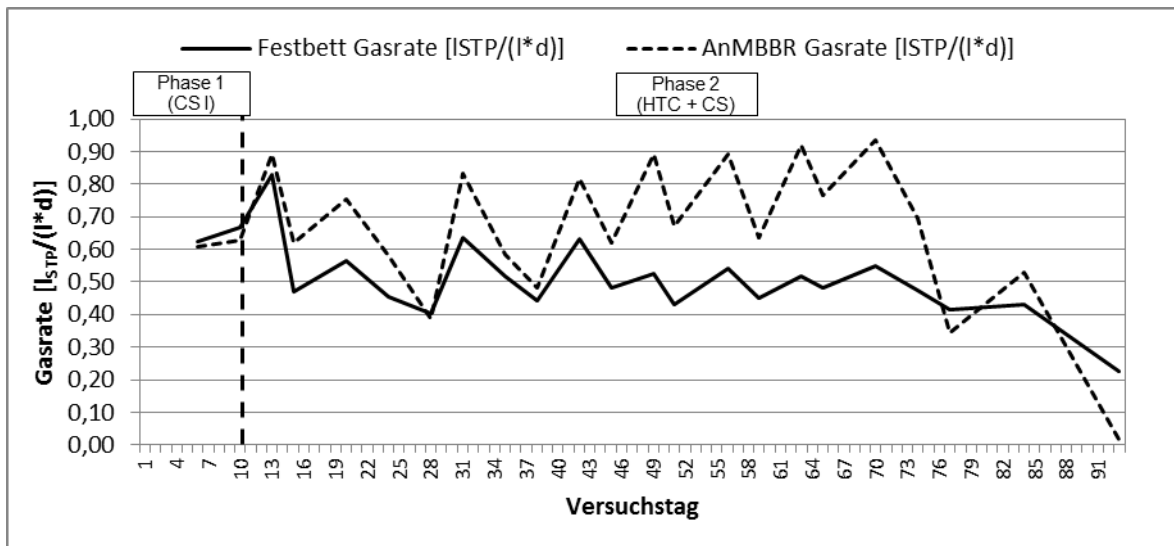


Abb. A3-14: Gasraten im anaeroben Festbettreaktor und AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Gärresten, vermischt mit Co-Substrat, Mischung von $C_{CSB,HTC} + C_{CSB,CS} = 25\% + 75\%$

Tab. A3-3: Nährstoffverhältnisse während der Versuchsphase 3 – Gärreste, anaerober Festbettreaktor (pH 4)

Parameter	Einheit	anaerober Festbettreaktor		AnMBBR	
		Gärrest (pH 4) + CS	Ablauf Festbett	Gärrest (pH 8) + CS	Ablauf AnMBBR
C_{CSB}	[g/l]	24.770	10.168	32.010	12.474
S_{CSB}	[g/l]	19.275	7.262	18.725	9.556
S_{CSB}/C_{CSB}	[-]	0,78	0,71	0,58	0,77
S_{NO3-N}	[mg/l]	47	51,8	n.n.	28,4
S_{NO2-N}	[mg/l]	0	0,47	1	0,16
S_{NH4N}	[mg/l]	487	203,5	319	501,6
C_{TKN}	[mg/l]	1.112	940	1.270	990
C_{TNb}	[mg/l]	1.160	992,2	1.272	1.018,6
$C_{org. N}$	[mg/l]	625	736	951	488
C_{PO4-P}	[mg/l]	87	59,51	283	239,8
LF	[mS/cm]	36.500	40.400	19.350	23.600
pH-Wert	[-]	4	6,38	4	5,86
X_{TS}	[g/l]	1	0,11	1	0,12
X_{oTS}	[g/l]	1	0,05	1	0,04
X_{TR}	[g/l]	34	19,30	29	13,98
X_{oTR}	[g/l]	13	2,80	17	4,10
	[%]	37	14	56	29
CSB:N:P	-	800:16,5:1,2	800:78,1:4,7	800:21,6:4,8	800:65,3:15,4

A 3.4 CSB-Bilanzen

Für die Beurteilung der Reaktoren und deren Abbauleistung ist es notwendig, eine CSB-Bilanz zu erstellen. Die Bilanzierung erfolgte auf Grundlage des zugeführten CSB, der gleich 100 % gesetzt wird. In die Bilanz gehen ein: der homogenisierte CSB im Zu- und Ablauf, der Kohlenstoff im produzierten Biogas und im Biomassezuwachs (Yield). Da der CSB in den HTC-Prozesswässern nahezu vollständig in gelöster Form vorlag, konnte auf die Berücksichtigung des filtrierten CSB verzichtet werden. Durch Aufsummieren der einzelnen CSB-Fraktionen wurde die Bilanz erstellt (Formel A-1).

$$CSB_{Zulauf} = CSB_{Schlamm} + CSB_{Ablauf} + CSB_{CH_4} + CSB_{CH_4,Verlust} \quad \text{Formel A-1}$$

Die einzelnen CSB-Fraktionen wurden nach folgenden Formeln berechnet:

$$CSB_{Schlamm} = B_{CSB,Zu} \times Y \quad \text{Formel A-2}$$

$$CSB_{Ablauf} = B_{CSB,Zu} - B_{CSB,AN} \quad \text{Formel A-3}$$

$$CSB_{CH_4} = \frac{V_{ges, Biogas} \times n_{CH_4}}{350} \quad \text{Formel A-4}$$

$$CSB_{CH_4, Verlust} = p_{CH_4} \times k_{H, CH_4} \times \rho_{CH_4} \times V_{Abwasser} \times 1000 \quad \text{Formel A-5}$$

- mit: $B_{CSB,Zu}$ = Zugeführte Gesamt-CSB-Fracht über den Versuchszeitraum in g CSB
 $B_{CSB,AN}$ = Gesamt-CSB Fracht im Ablauf des Reaktors über den Versuchszeitraum in g CSB
 Y = Yield (Ertragsfaktor) in g CSB/g CSB_{abgebaut}
 $V_{ges, Biogas}$ = Gesamtvolumen des gebildeten Biogases in ml
 n_{CH_4} = Prozentualer Anteil des Methangas am Gesamtgasvolumen in ml CH₄/ml Gas
 p_{CH_4} = Partialdruck des Methangases in bar
 k_{H,CH_4} = Henry-Konstante des Methangases bei 35 °C in mol/(l·bar)
 ρ_{CH_4} = Gasdichte des Methangases in l/mol
 $V_{Prozesswasser}$ = Summe des anaerob gereinigten Prozesswassers in l
350 = spezifische Methangasbildung in ml CH₄/g CSB

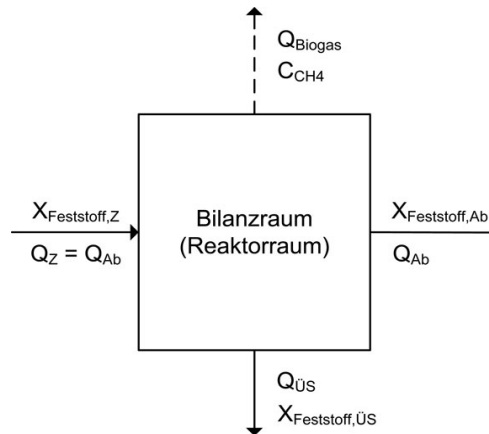
Für den Yield wird ein Wert von 0,1 g oTR/g CSB angenommen. Dieser Wert entspricht dem Mittelwert der in der Literatur angegebenen Werte von 0,05-0,15 g oTR/g CSB (Trautmann, 2007).

Tab. A3-4: Ergebnisse der CSB-Bilanzierungen für beide Versuchsreaktoren in den jeweiligen Versuchsphasen bei Einsatz von HTC-Prozesswasser und Co-Substrat

	CSB-Bilanzsumme [%]	CSB-Bilanzrest [%]
Versuchsphase 1 – Feinmulch		
Feinmulch I		
Festbettreaktor	112	+ 12
AnMBBR	116	+ 16
Feinmulch II (Kurzversuch)		
Festbettreaktor	104	+ 4
AnMBBR	101	+ 1
Versuchsphase 2 – Biertreber		
Festbettreaktor	119	+ 19
AnMBBR	121	+ 21
Versuchsphase 3 – Gärrest		
Festbettreaktor (Gärrest, pH 4)	80,5	- 19,5
AnMBBR (Gärrest, pH 8)	93,1	- 6,9

A 3.5 Feststoff-Bilanzen

Um den Verbleib der den Reaktoren zugeführten Feststoffe zu bestimmen, wurde für jeden Reaktor während der drei Versuchsphasen eine Feststoffbilanz erstellt. Betrachtet wurden die Feststoffparameter TS, oTS, TR und oTR. Der Bilanzraum wird um den jeweiligen Reaktorraum gezogen (Abb. A3-15).



- mit:
- $X_{\text{Feststoff,Z}}$ = Konzentration des jeweiligen Feststoffes im Zulauf in mg/l
 - $X_{\text{Feststoff,Ab}}$ = Konzentration des jeweiligen Feststoffes im Ablauf in mg/l
 - Q_Z = Prozesswasservolumen in das System in l
 - Q_{Ab} = Prozesswasservolumen aus dem System in l
 - Q_{Biogas} = Biogasvolumen aus dem System in l_{STP}
 - C_{CH_4} = Konzentration an Methan im Biogas in %
 - $Q_{\text{ÜS}}$ = Überschussschlammvolumen aus dem System in l
 - $X_{\text{Feststoff,ÜS}}$ = Konzentration des jeweiligen Feststoffes im ÜS in mg/l

Abb. A3-15: Bilanzraum und Parameter für die Feststoffbilanzierung in den anaeroben Reaktoren

Zur Aufstellung der Feststoffbilanz wurden neben den durchgesetzten Abwassermengen die Feststoffparameter im Zu- und Ablauf der Reaktoren bestimmt. Da zu keiner Zeit Überschussschlamm aus einem der Versuchsreaktoren abgezogen wurde, gilt $Q_{\text{ÜS}} = 0$ und $X_{\text{Feststoff,ÜS}} = 0$. Deshalb wurde der Biomassezuwachs im Weiteren nicht berücksichtigt. Da der CSB der verwendeten Mischungen (HTC-Prozesswässer + Co-Substrat) in allen Fällen nahezu vollständig in gelöster Form vorlag wird, auch die Produktion von Biogas aus Feststoffen im Weiteren nicht berücksichtigt.

Die ermittelten Konzentrationen der Feststoffparameter stehen repräsentativ für die Konzentrationen der jeweiligen Parameters über den betrachteten Zeitraum zwischen zwei Probenahmen. Der Zeitraum erstreckte sich von der aktuellen bis zur vorherigen Probenahme. Die jeweiligen Feststoffmengen ($M_{\text{Feststoff}}$), die dem jeweiligen Reaktor zu- und aus ihm abgeführt werden, sind nach folgender Formel ermittelt.

$$M_{\text{Feststoff}} [\text{mg}] = X_{\text{Feststoff}} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \times Q [\text{l}]$$

Formel A-6

Die im betrachteten Zeitraum im Reaktor akkumulierte oder daraus ausgeschwemmte Feststoffmenge (M_{Akk}) wird durch Subtraktion der Feststoffmenge, die den Reaktor verlassen hat ($M_{\text{Feststoff, Ab}}$), von der, die dem Reaktor zugeführt wird ($M_{\text{Feststoff, Zu}}$), ermittelt.

$$M_{\text{Akk}} [\text{mg}] = M_{\text{Feststoff, Zu}} [\text{mg}] - M_{\text{Feststoff, Ab}} [\text{mg}] \quad \text{Formel A-7}$$

Die gesamte akkumulierte oder ausgeschwemmte Menge des Feststoffes ($M_{\text{Akk, Ges}}$) über den Zeitraum einer Versuchsphase wird durch Addition der Einzelwerte ermittelt.

$$M_{\text{Akk, Ges}} [\text{mg}] = M_{\text{Akk, 1}} [\text{mg}] + M_{\text{Akk, 2}} [\text{mg}] + \dots + M_{\text{Akk, n}} [\text{mg}] \quad \text{Formel A-8}$$

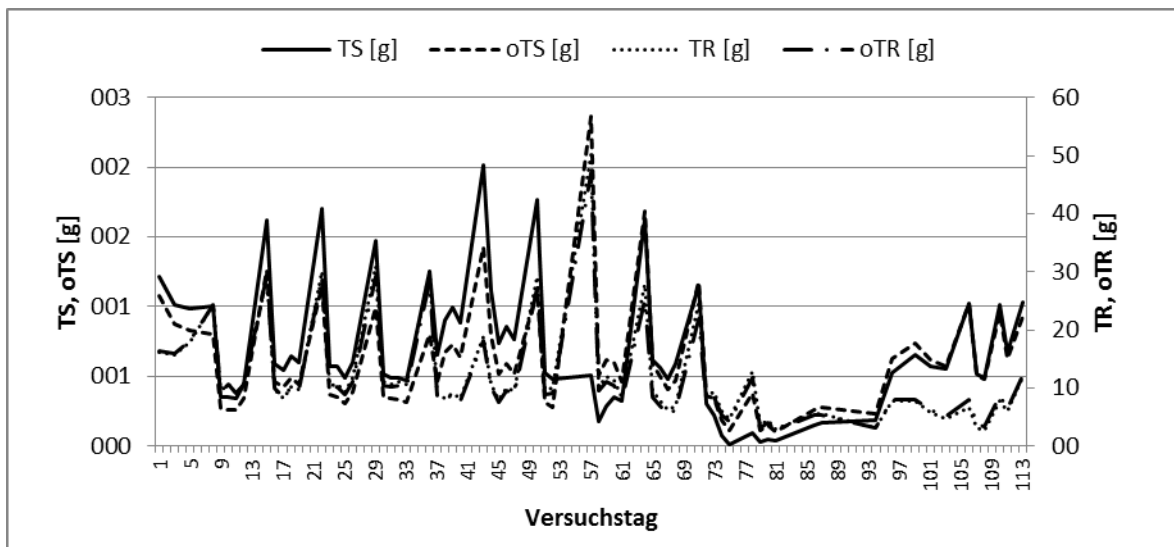


Abb. A3-16: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im anaeroben Festbettreaktor mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch in Kombination mit Co-Substrat

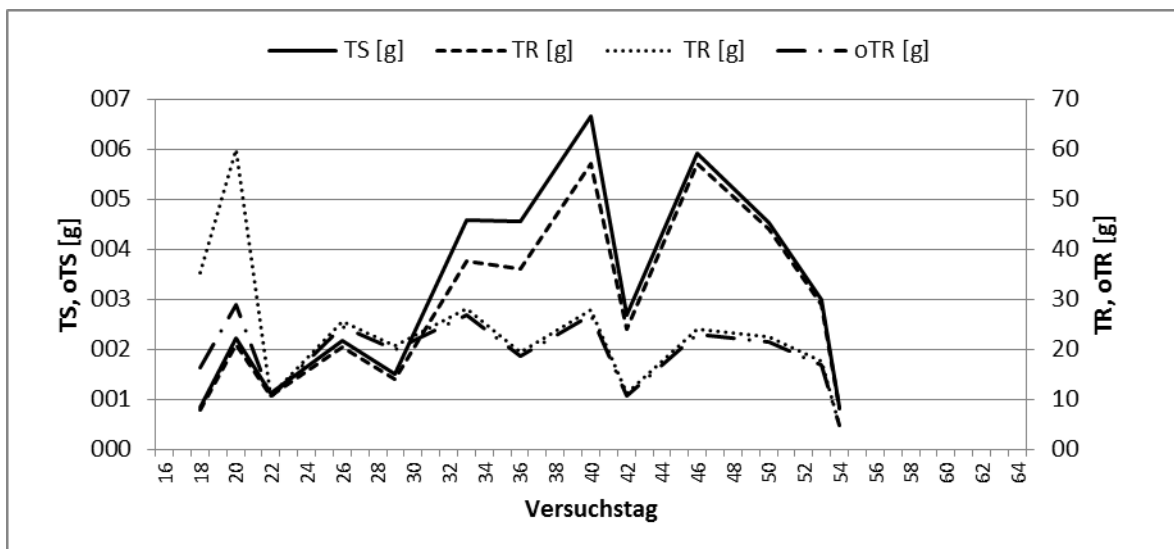


Abb. A3-17: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im anaeroben Festbettreaktor mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber in Kombination mit Co-Substrat

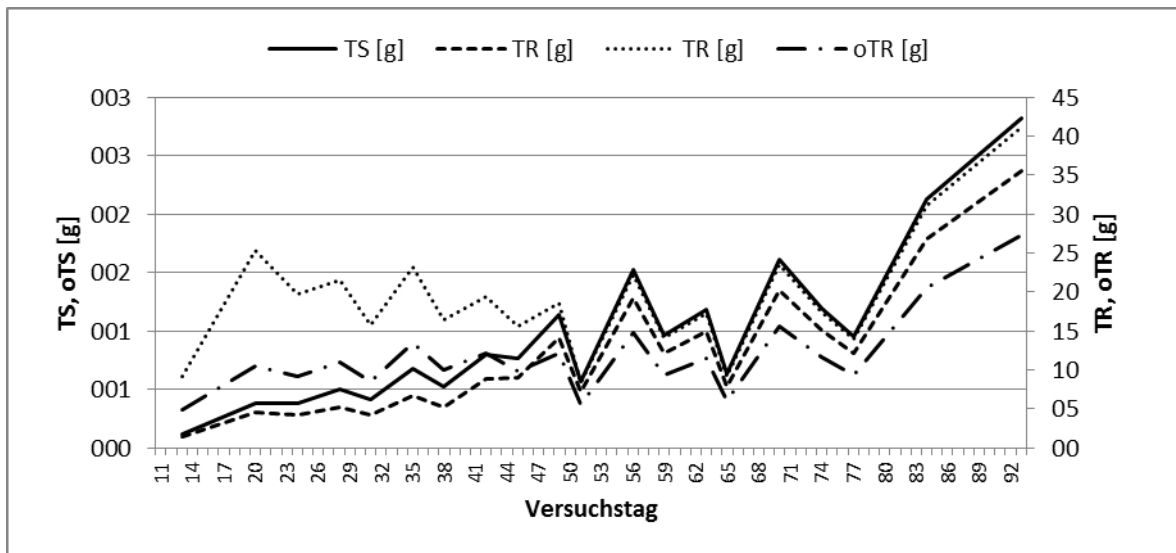


Abb. A3-18: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im anaeroben Festbettreaktor mit HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 4) in Kombination mit Co-Substrat

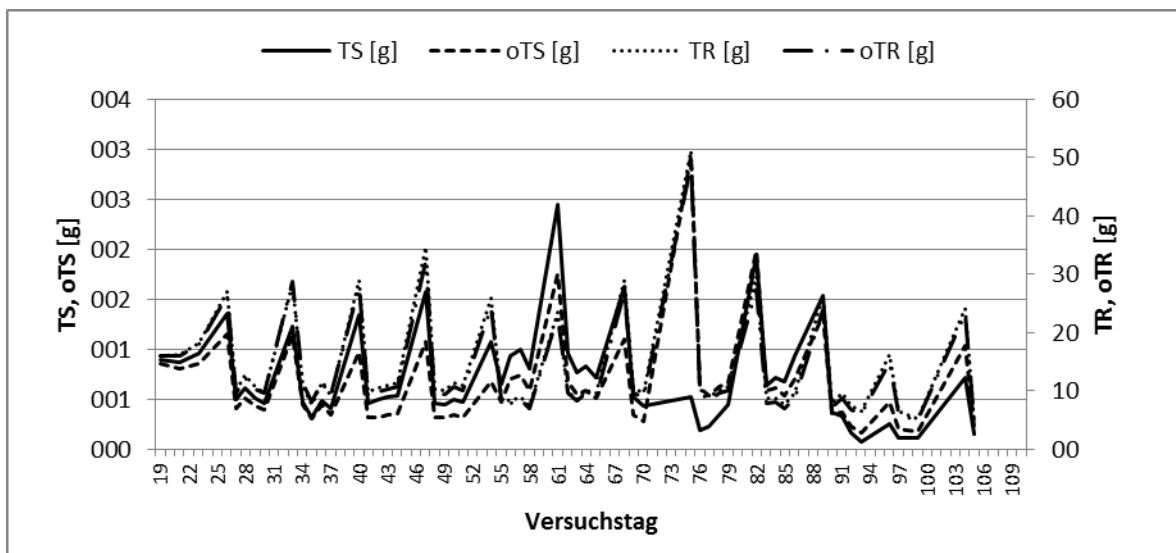


Abb. A3-19: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Feinmulch in Kombination mit Co-Substrat

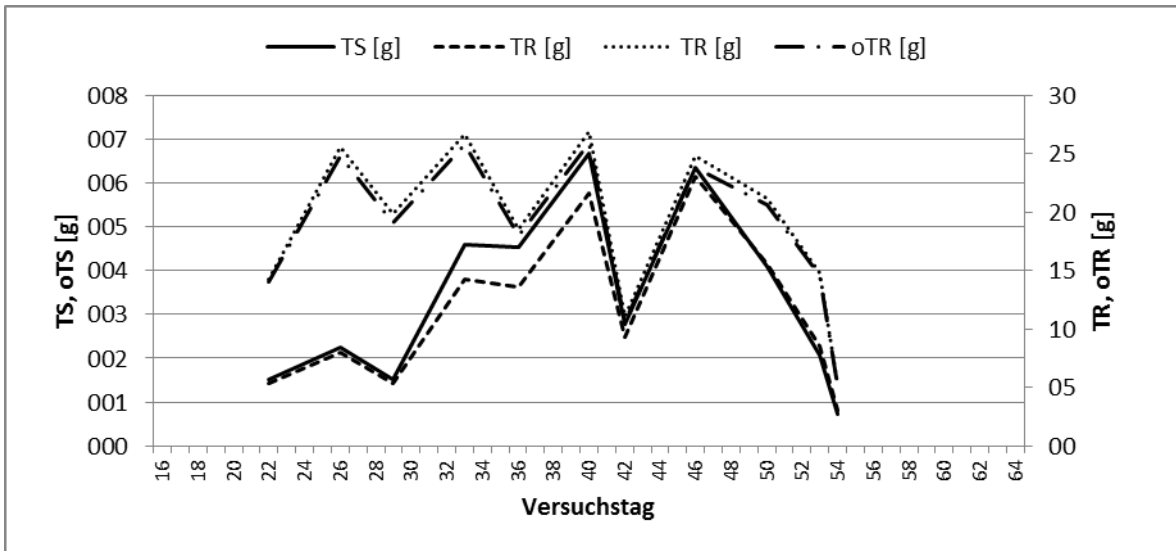


Abb. A3-20: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Biertreber in Kombination mit Co-Substrat

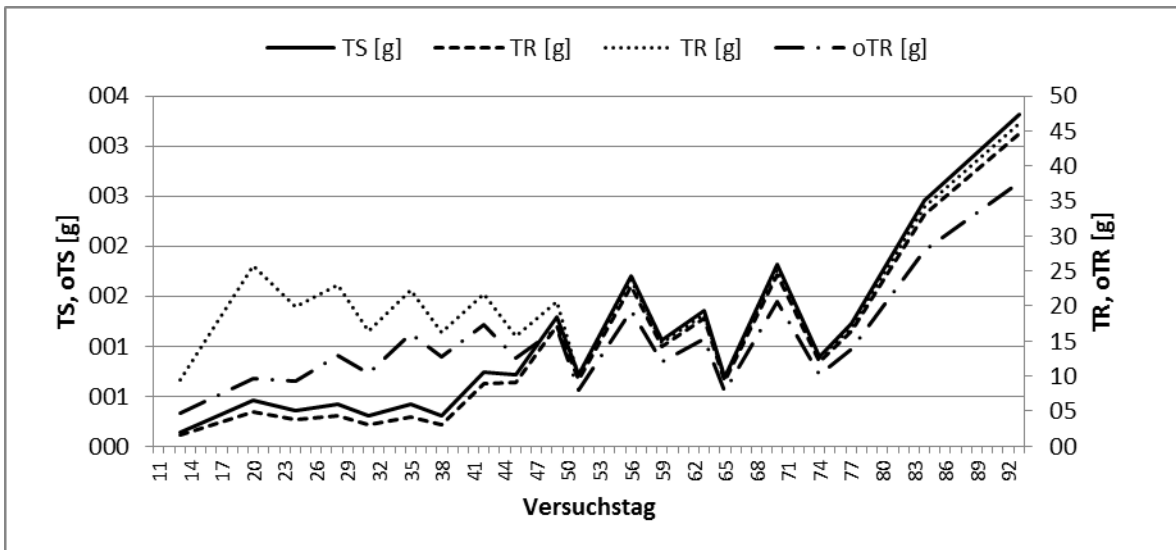


Abb. A3-21: Akkumulierte TS-, oTS-, TR- und oTR-Mengen im AnMBBR mit HTC-Prozesswasser aus Gärrest (pH 8) in Kombination mit Co-Substrat