



Maria-Goeppert-Straße 1

D-23562 Lübeck

Tel. 0049 451 2903-140 • Fax. 0049 451 2903-145

E-Mail: info@aquabiotec.com
www.aquabiotec.com

ABSCHLUSSBERICHT

Zum Vorhaben

**„Entwicklung eines modularen anaeroben Filters zur
hochgradigen Aufbereitung von Abwässern kleinerer bis
mittlerer Industriebetriebe“**

AZ 24823

zur Vorlage bei der

DBU
Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Abschlussbericht

Im Februar 2007 wurde ein Antrag auf Förderung über ein Konzept zur

**„Entwicklung eines modularen anaeroben Filters zur hochgradigen
Aufbereitung von Abwässern kleinerer bis mittlerer Industriebetriebe“**

mit der Projektnummer

AZ 24823: anaerober Filter

durch

Aquabiotec GmbH, Lübeck

in Kooperation mit

Delphin Umwelttechnik GmbH, Hamburg

an die

Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Osnabrück gestellt

und im Februar 2007 genehmigt.

Projektbeginn war der 5. September 2006.

Aufgabenstellung

Anwendungs-Ziel ist es, über anaerobe Teilstrombehandlung relativ geringe hydraulische Mengen an organisch mittel- bis hoch belasteten Abwasserteilströmen unter Einsatz einer modularen und flexiblen Anlagentechnik unter günstigen technisch-ökonomischen Bedingungen zu reinigen.

Genutzt wird hierbei der besondere Vorteil der Anaerobtechnik mit deutlich geringerer Überschussschlammproduktion bei zusätzlicher Nutzung der Biogasproduktion.

Gegenüber herkömmlichen Durchlaufverfahren, belastet mit regelmäßigem hohem Feststoffaustrag und damit hohen CSB-Konzentrationen im Ablauf, soll durch einen aufwärts durchströmten anaeroben Biofilter, befüllt mit Blähton, die Biomasse festgehalten und erst über gezielte Spülvorgänge ausgetragen, gesammelt und gegebenenfalls entsprechend aufgearbeitet werden. Der Ablauf kann über eine Ionenaustauschanlage zur Elimination von Ammonium rezirkuliert werden.

Die Aufgabe sollte über Laboruntersuchungen anhand einer Laborversuchsanlage bewerkstelligt werden.

Grundlegende Betrachtungen

Organisch hoch belastete Industrieabwässer führen bei ausschließlich aerober Reinigung meist zu Bläh- und Schwimmschlamm-Bildung, so dass häufig auf eine anaerobe Vorbehandlung zurückgegriffen wird.

Für die Behandlung hoch belasteter Abwässer stehen heute auf dem Markt bereits unterschiedliche Systeme zur Verfügung, wie z.B. der UASB, sowie Festbettreaktoren u.a. der Firmen Herding, Enviro-Chemie und Linde.

Mit den genannten Systemen kann bei geeignetem Einsatz anaerobe Abwasserreinigung erfolgen.

Allen Verfahren sind die Vorteile geringere Überschussschlammproduktion und die Bildung von Biogas gemein.

Da es sich bei den genannten Verfahren um Durchlaufreaktoren handelt, werden die im Reaktor gebildeten Feststoffe, insbesondere Feinsuspensa, mit dem behandelten Abwasser ausgetragen. Diese hohen Feststoffgehalte gehen einher mit hohen CSB-Konzentrationen im Ablauf, so dass lediglich CSB-Eliminationsraten von 70-80 % zu erreichen sind und somit eine aerobe Nachbehandlungsstufe erforderlich ist.

Die hierfür eingesetzten geordneten Trägermaterialien beinhalten die Neigung zur Verstopfung, wobei meist keine optimale Durchströmung der Reaktoren erfolgt. Resultat sind relativ geringe Raumumsatzleistungen.

Im Gegensatz hierzu bieten Biofilter, aufgebaut als Raumfilter mit eingebautem Düsenboden und Spültechnik, betrieben im Gleich- oder Gegenstrom die Möglichkeit, entstandene Feststoffe zunächst abzulagern um diese dann gezielt auszuspülen, wie auch einen Biofilm auf dem Träger-

material anzusiedeln, der die Umsatzleistung zum einen und den Rückhalt von Suspensa zum zweiten zusätzlich erhöht.

Neben den Vorteilen der Anaerobverfahren

- geringerer Energieverbrauch, da keine Belüftung
- weniger Überschussschlamm
- Gewinnung von verwertbarer Energie aus Biogas
- Kleinere Reaktoren

sind natürlich auch die Nachteile aufzuführen

- Komplexer störanfälliger Prozess, geringere Prozessstabilität
- schwierigere Problemzuordnung
- lange Phase der Inbetriebnahme

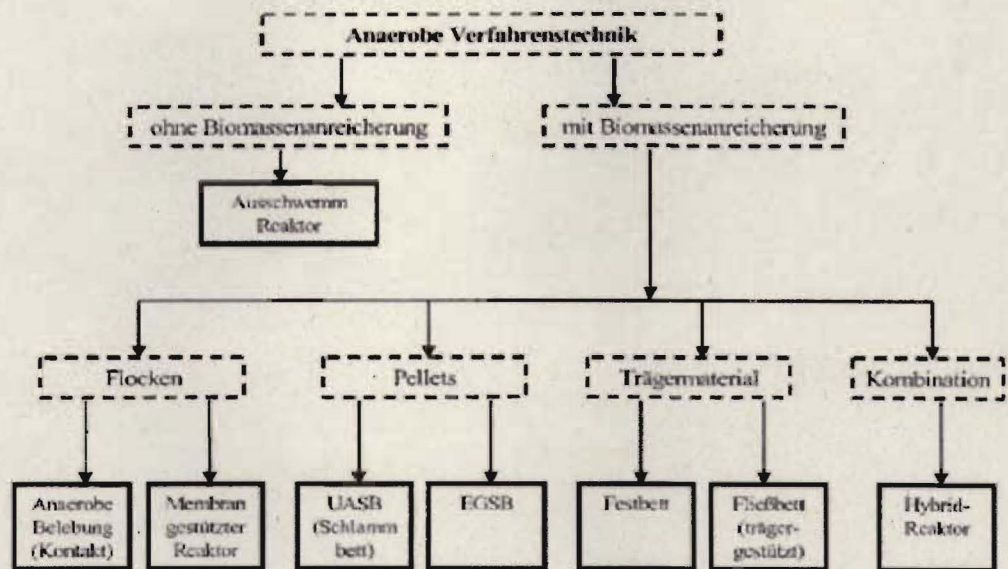
Dennoch verspricht die Kombination von Anaerobtechnik und Biofilter, befüllt mit dem Trägermaterial Blähton gute Aussichten auf hohe Raumumsatzleistungen bei optimalem Suspensarückhalt und somit hoher CSB-Ablaufqualität.

Grundlagen

1. Grundlagen der anaeroben Abwasserbehandlung:

Verfahrenstechniken:

Nachfolgend ein Schaubild über unterschiedliche Verfahrensmöglichkeiten in der Anaerobtechnik.



Gliederung anaerober Verfahren (ATV-Fachausschuss, 1990)

Einige typische Verfahrensdaten:

B_R bis 30 kg CSB/(m³*d)

Überschussschlammproduktion:

Versäuernde Bakterien: 0,15kg oTS/kg CSB

Methanogene Bakterien: 0,03kg oTS/kg CSB

Biogas:

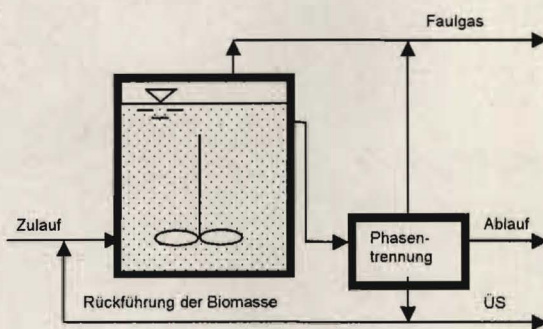
Methangehalt 40-80%

Energiegehalt (Heizwert): 6-8 kWh/m³

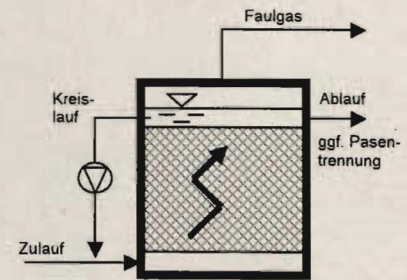
Wirkungsgrad: 65-95%

Nachfolgend einige schematische Darstellungen für die gängigsten Reaktor-Typen:

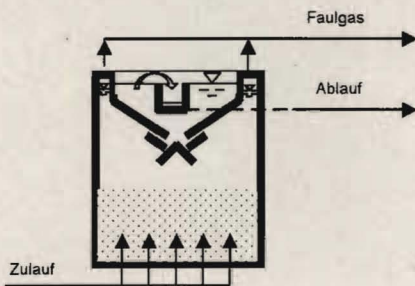
Durchmischer Reaktor



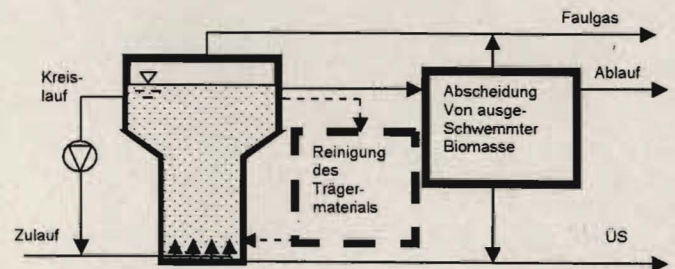
Festbett-Reaktor



Up-Flow-Reaktor

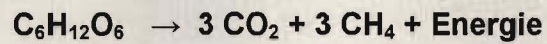


Fließbett-Reaktor



Erläuterung der biochemischen Prozesse:

Anaerob bedeutet „ohne Sauerstoff lebend“, was bedeutet, ohne frei gelösten Sauerstoff, wie auch ohne gebundenen Sauerstoff (z.B. NO_3)



Die Energieausbeute ist sehr viel geringer als bei aeroben Prozessen, dies gilt aber auch für den Massenzuwachs.

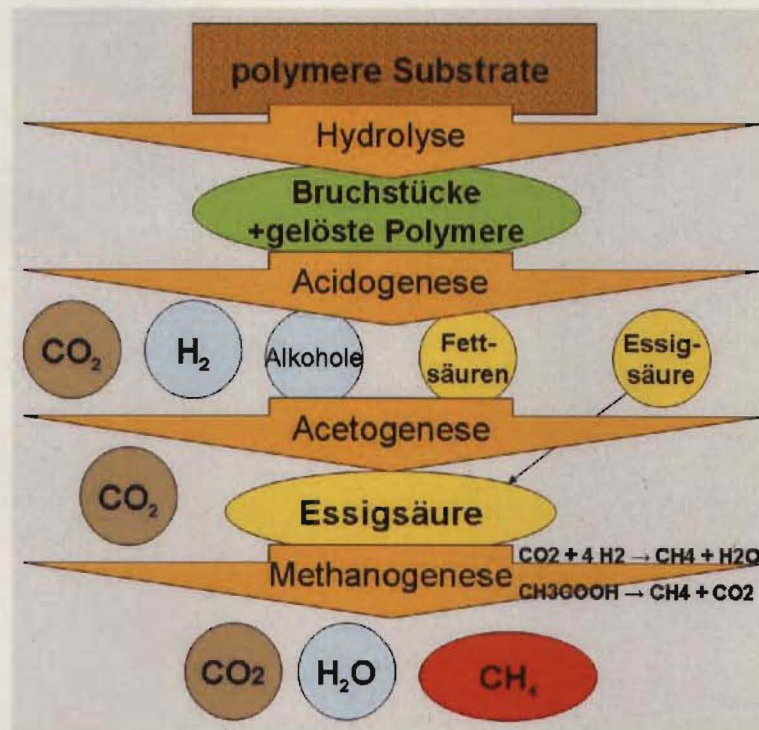
Das Substrat wird im Wesentlichen in 4 parallel, in Folge oder auch ineinandergreifenden Teilschritten zu Biogas umgesetzt, welches in Abhängigkeit vom Substrat durchaus unterschiedliche Zusammensetzungen haben kann:

	Schwankungsbreite	Durchschnitt
Methan	45 - 70 %	60 %
Kohlendioxid	25 - 55 %	35 %
Wasserdampf	0 - 10 %	3,1 %
Stickstoff	0,01 - 5 %	1 %
Sauerstoff	0,01 - 2 %	0,3 %
Wasserstoff	0 - 1 %	< 1%

Ammoniak	0,01 - 2,5 mg/m ³	0,7 mg/m ³
Schwefelwasserstoff	10 - 30.000 mg/m ³	500 mg/m ³

Bei **Kohlenhydraten** als **Nährstoff** ist lediglich mit ca. **50 % Methanbildung** zu rechnen.

Nachfolgend ein einfaches Abbauschema:



1. Die Hydrolysephase

Ziel ist die Verkleinerung der Substratgröße, damit die Zellwand passiert werden kann (KH, Eiweiße, Fette)

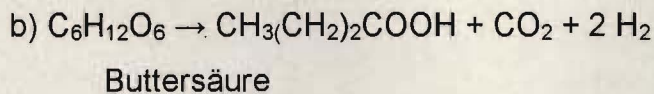
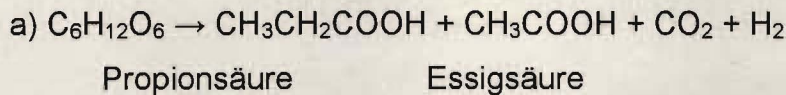
Hydrolyse von:

- partikulärer Substanz
- hochmolekularer gelöster bzw. kolloidaler Substanz

- im vorliegenden Fall ist dies nicht notwendig, da Glucose als Monosaccharid vorliegt.

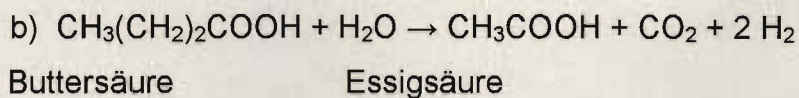
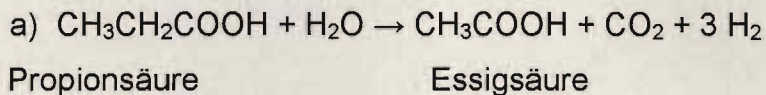
2. Versäuerungsphase/ Acidogene Phase

Ziel ist der Abbau der KH, Eiweiße, Fette zu niederen Fettsäuren und Alkoholen.



3. Essigsäurephase/Acetogene Phase

Ziel ist der Abbau niederer Fettsäuren in Essigsäure

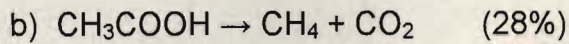
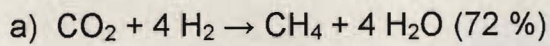


4. Methanogese Phase

Ist der langsamste Teilschritt

Ziel ist der Abbau der Essigsäure aus den vorhergegangenen Schritten in

Biogas (Methan und Kohlendioxid)



Mögliche Stoff-Umsätze

Der gesamte abgebaute CSB findet sich im produzierten Methan, der abgebaute TOC entspricht der Summe aus CO_2 und CH_4 .

$$1 \text{ g CSB} = 1/64 \text{ mol CH}_4 = 0,35 \text{ L CH}_4$$

$$1 \text{ g TOC} = 1/12 \text{ mol (CH}_4 + \text{CO}_2)$$

$$\Rightarrow \text{CH}_4/\text{CO}_2 = \frac{\text{CSB}/\text{TOC}}{3/8 - \text{CSB}/\text{TOC}}$$

Nährstofforderungen

Um optimale Stoffumsätze, also gute Umsatzleistungen mit guter Biogasausbeute zu erhalten, müssen bezüglich des Nährstoffzusammenspiels einige Grundbedingungen erfüllt werden:

Nährstoffe: N:P = 5:1; N-Bedarf: 6kg je 1000kg CSB bzw. 1kg N je 60m^3 Methan; S-Bedarf: 1,2kg je 1000kg CSB bzw. 1kg je 300m^3 Methan; C:N:P-Verhältnis bei KH von 300:5:1

Essentielle Spurenelemente: Ni, Co, Mo, Fe, Se, W

Wichtige Spurenelemente: As, I, F, Pb

Erforderliche Konzentrationen einiger Spurenelemente für einen optimalen anaeroben Abbau (nach Salm 1981)

Element	Konzentrationen	
	nach Salm (1981) in mol	Umgerechnet in mg/l
Kobalt	$1 \cdot 10^{-6}$	0,06
Molybdän	$5 \cdot 10^{-7}$	0,05
Nickel	$1 \cdot 10^{-7}$	0,006
Selen	$1 \cdot 10^{-7}$	0,008
Chrom	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,005 - 50
Mangan	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,005 - 50
Blei	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,02 - 200

Der pH-Wert

- Bei Versäuerung von Kohlenwasserstoffen kann der pH-Wert schnell und weit absinken (bis < 4)

Die pH-Senkung behindert die Methanbildung, da die Acetogenese erst bei H^+ -Konzentrationen $< 10^{-4}$ bar exogen wird d.h. nicht mehr freiwillig abläuft!

Kohlenhydratprodukte sind grundsätzlich leichter versäuerbar als Eiweißprodukte. Weiterhin werden beim Kohlenhydratabbau, im Gegensatz zu dem Eiweißabbau, keine pH-puffernden Ionen freigesetzt, so dass bei der Versäuerung von Kohlenhydraten eher die Gefahr besteht, dass der Prozess so schnell verläuft, dass die entstehenden sauren Produkte nicht mehr ausreichend schnell von den nachfolgenden Bakterien umgesetzt werden können und sich damit im System anreichern. Dies führt zu einem Absinken des pH-Wertes, in dessen Folge wiederum vermehrt Propionsäure gebildet wird. Die wirkt bereits bei niedrigen Konzentrationen hemmend auf die nachfolgenden Bakteriengruppen. Ein Anstieg der Propionsäurekonzentration deutet somit auf eine beginnende Überlastung der nachfolgenden Stufen hin. Versäuerungsbakterien haben eine große pH-Toleranz, die Säureproduktion läuft bis zu einem pH-Wert von ca. 4,0 ab. Bei pH-Werten $> 6,5$ verlässt die Glucoseversäuerung zwar ihren optimalen Bereich, ist jedoch auch im schwach alkalischen Bereich meist noch ausreichend.

Der Toleranzbereich für anaerober Mikroorganismen: pH = 6,8 – 7,5

Der optimale pH-Wert einstufiger Reaktoren im Ablauf: pH = 6,9 – 7,2

Maßnahmen zur pH-Korrektur:

- Erhöhung der Aufenthaltszeit
- Zugabe von Verdünnungswasser, bzw.
- Herabsetzen der organischen Raumbelastung
- pH-Korrektur mit Kalk (CaO), Natrium (NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃) oder Säure

Die Auswirkung von Sauerstoff im Prozess

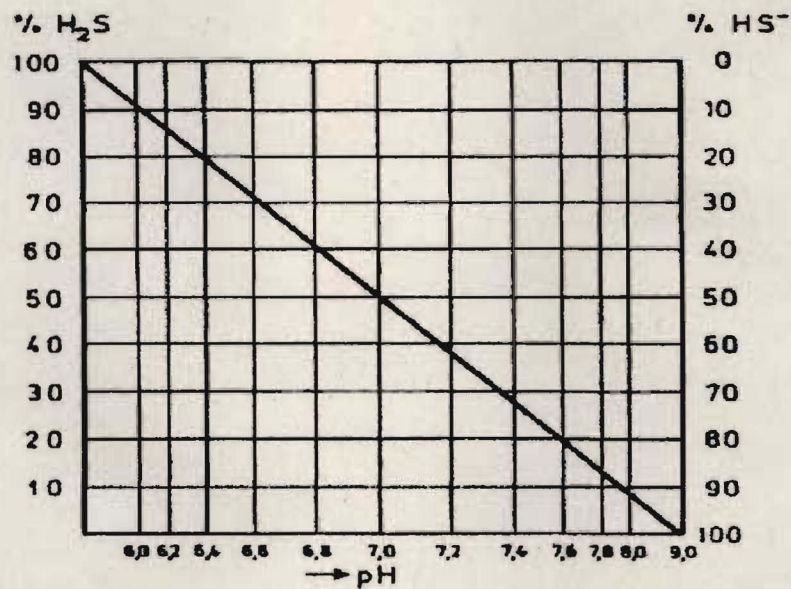
Wenngleich die Methanbakterien extrem empfindlich gegen O₂ sind, so gilt dies nicht so uneingeschränkt für die Mischpopulationen, auch anaerobe Mischbiozönosen in Anaerobanlagen und Faulschlamm. In diesen sind die Methanbakterien quasi eingebettet in Bakterienaggregate mit z.B. versäuernden Bakterien. Diese schützen die Methanogenen gegen einen direkten Kontakt mit O₂, da sie in der Regel in den Außenschichten von Aggregaten sitzen (Biomasseflocken, Biofilme). Diese Mischpopulationen vertragen kurzfristigen O₂-Kontakt ohne deutliche Aktivitätseinbußen. Auch kurzfristig saure pH-Werte müssen nicht zwangsläufig zum Erliegen der Methanbildung führen. Durch die mikrobielle Nischenbildung in Festbettmaterialien oder Pellets können auch Methanbakterien ungünstige Milieubedingungen ertragen.

Prozess-Störungen durch Hemmwirkung:

Sulfathemmung: Die Desulfurikanten reduzieren das Sulfat zu Schwefelwasserstoff. Dazu benötigen sie Wasserstoff, um welches sie mit den Methanbakterien konkurrieren. Die Methanbakterien bekommen weniger

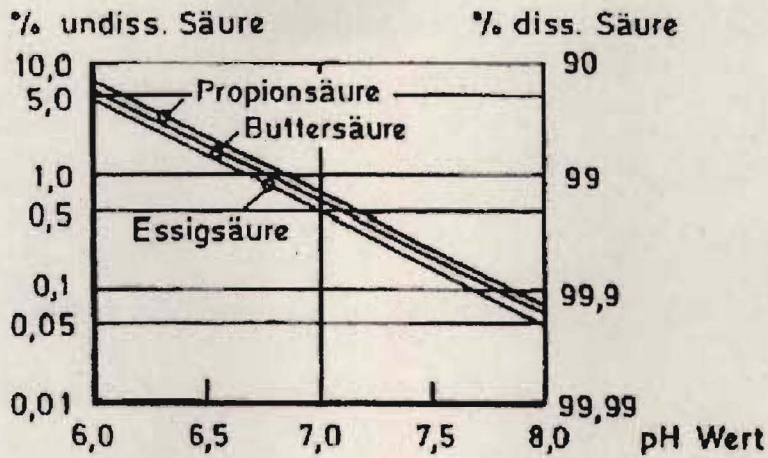
Substrat und bilden weniger Methan. Zum anderen wirkt Schwefelwasserstoff an sich toxisch auf die Methanbakterien.

H₂S-Hemmung nimmt mit sinkendem pH-Wert zu:



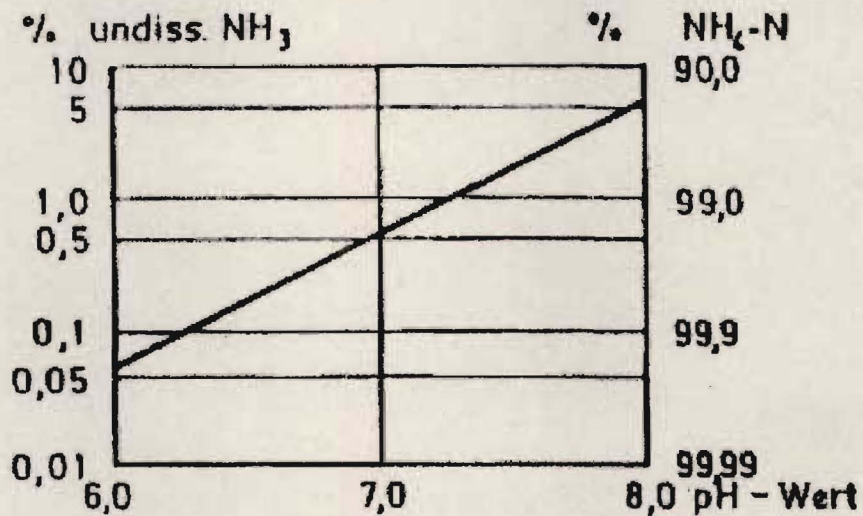
Ab einem Anteil von 1-2% H₂S im Faulgas (30mg/l) kann eine Hemmung (Methanos) eintreten.

Hemmung durch org. Säuren: bei Konzentrationen unter 200mg/l kein Problem. Hemmung erfolgt durch *undissoziierten* Anteil.



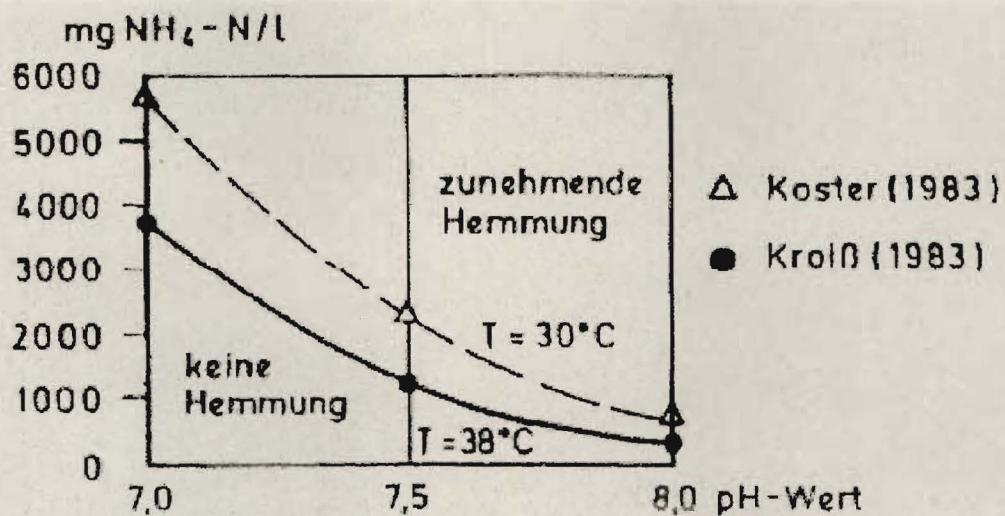
Prozentualer Anteil der undissoziierten Säuren an den Gesamtsäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert (Kroiss 1986)

Ammonium-Hemmung: Der undissoziierte Anteil (NH_3) wirkt hemmend, der NH_3 -Anteil ist wiederum abhängig vom pH-Wert, wie die folgende Graphik aufzeigt:



Abhängigkeit des $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ – Gleichgewichts in Abhängigkeit vom pH-Wert und unterschiedlichen Temperaturen im Reaktor (Kroiss 1986)

Das anschließende Diagramm verdeutlicht die Zunahme der Hemmwirkung mit Anstieg der Ammoniumkonzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert:



Zulässige NH₄-N – Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert und unterschiedlichen Temperaturen im Reaktor (Kroiss 1986)

2. Festbettreaktoren

Bei anaeroben Festbettreaktoren ist ein großer Anteil des Reaktorvolumens mit ortsfesten Trägermaterialien befüllt, die als Aufwuchsfläche dienen und so den Biomassengehalt im Reaktor erhöhen bzw. sicherstellen. Festbettreaktoren können entweder im *Abstrom* (downflow) oder im *Aufstrom* (upflow) betrieben werden. Heute überwiegt der Aufstrombetrieb, weil sich so, wie Untersuchungen u.a. von Hall (1982) und Weiland (1988) zeigen, eine insgesamt höhere Biomassenkonzentration im Reaktor einstellt, die vor allem daraus resultiert, dass bei den im Aufstrom betriebenen Reaktoren neben der auf dem Trägermaterial fixierten Biomasse ein mindestens gleich großer Teil in Form von suspendierter Biomasse (überwiegend in den Hohlräumen des Trägermaterials aber auch unterhalb des Trägermaterials) vorliegt. Nachteilig ist dagegen, dass im Aufstrom betriebene Reaktoren eher verstopfungsgefährdet sind. Aufgrund des Rückhalteeffekts werden Festbettreaktoren in der englischsprachigen Literatur häufig auch als „*anaerobe Filter*“ bezeichnet.

Das Trägermaterialvolumen kann zwischen < 25 und 100 % des Wasservolumens umfassen, wobei nach Austermann-Haun (1997b) die meisten Festbettreaktoren mit einer ca. 70 %-igen Teilfüllung gebaut werden, die im oberen Bereich der Wasserphase angeordnet ist. Young (1991) sieht bei einer Teilfüllung von 60-90 % gegenüber einer Vollfüllung den Vorteil, dass der untere Reaktorraum besser durchmischt wird und damit eine gleichmäßigere Reaktorbelastung ermöglicht wird.

Entsprechend dem Füllgrad wird zwischen *Festbettreaktoren* und *Teilfestbettreaktoren* unterschieden, wobei diesbezüglich jedoch derzeit noch keine allgemeingültige Definition existiert. Teilfestbettreaktoren werden häufig auch als *Hybridreaktoren* bezeichnet, deren unterer Reaktionsraum entweder mit überwiegend suspendierter Biomasse oder, wie ein UASB-Reaktor, mit pelletförmiger Biomasse betrieben wird. Um der Verstopfungsgefahr entgegen zu wirken, bzw. um hohe Abwasserkonzentrationen zu verdünnen, wird bei Festbettreaktoren gelegentlich ein Teil des anaerob gereinigten Abwassers rezirkuliert. Häufig wird dann vom sog. *Festbettumlaufreaktor* gesprochen. Aufgrund der Erkenntnis, dass bei den üblicherweise im Aufstrom betriebenen Festbettreaktoren trotz der Trägermaterialien die meiste Biomasse in suspendierter Form vorliegt, werden den Reaktoren teilweise Absetzbecken nachgeschaltet, um in Anlehnung an das anaerobe Belebungsverfahren, die Konzentration der suspendierten Biomasse im Reaktor weiter zu erhöhen. Für diese Verfahrenskombination existiert kein spezieller Name, so dass hier auch von einem Hybridreaktor gesprochen werden kann. Festbettreaktoren werden mit Gesamthöhen von ca. 3-13 m gebaut, wobei jedoch die Trägermaterialhöhe meist auf ca. 7,0 m begrenzt wird, da einerseits aufgrund der starken Ortsabhängigkeit der Abbauvorgänge (Pfropfenstrom) in höheren Festbettbereichen kein maßgeblicher Abbau mehr stattfindet und zum anderen die Festigkeit der Materialien häufig keine größeren Höhen erlaubt.

Während man früher eine Vielzahl von natürlichen Materialien eingesetzt hat, werden heute nahezu ausschließlich Kunststoffträgermaterialien oder modifizierte Materialien verwendet, die sowohl hohe spezifische Oberflächen, hohe Porositäten mit möglichst offenen Poren, sowie eine hohe Festigkeit bei geringem spezifischen Gewicht aufweisen. Wichtig ist weiterhin, dass sie eine möglichst gleichmäßige Durchströmung des Reaktors ermöglichen. Bei Austermann-Haun (1997b) ist eine gute Zusammenstellung der Anforderungen an die Materialien sowie der Eigenschaften verschiedener, auf dem Markt befindender, Materialien zu finden.

Neben den aus üblichen Kunststoffen (PE, PP, PVC) hergestellten Materialien (i. Allg. spezifische Oberflächen von $65-300 \text{ m}^2\text{m}^3$ und Porositäten $> 95 \%$) sind vor allem die modifizierten Kunststoffe (z.B. gesintertes PE mit Blähton als porösem Additiv (z.B. PELIA der Fa. Herding Filtertechnik), oder Polyurethan-Schaum mit Additiven (PUR modifiziert, der Fa. Bayer) sowie die keramischen Werkstoffe (offenporiges Sinterglas (z.B. SIRAN, der Fa. Schott)) zu nennen, die vergleichsweise größere spezifische Oberflächen und bessere Anhaftbedingungen für Mikroorganismen bieten.

Lose geschüttete Trägermaterialien haben gegenüber den geordnet gepackten in Blockbauweise den Vorteil, dass sie kostengünstiger errichtet werden können und i. Allg. eine größere Biomassenmenge (in suspensierter Form) im Reaktor zurückhalten können. Nachteilig ist jedoch die i. Allg. höhere Verstopfungsneigung.

Bei Festbettreaktoren ist neben einer möglichst flächigen Einlaufverteilung auch auf eine möglichst flächige Abzugseinrichtung zu achten, um eine weitestgehende und gleichmäßige Durchströmung aller Bereiche zu gewährleisten.

CSB-Raumbelastung

Da bei Festbettreaktoren im Gegensatz zu den anderen Reaktortypen eine Abschätzung der organischen Biomasse im System nur mit vergleichsweise hohem Aufwand möglich ist, wird die CSB-Raumbelastung bei diesem Reaktortyp auch in Zukunft die wichtigste Auslegungsgröße bleiben.

Es zeigt sich, dass Festbettreaktoren im Mittel auf CSB-Raumbelastungen von ca. $10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ausgelegt werden, wobei jedoch in beide Richtungen große Bandbreiten möglich sind. Maßgeblich für die Auslegung ist vor allem das Material des Festbetts, so dass bei entsprechender Wahl durchaus CSB-Raumbelastungen von $> 20 \text{ kg CSB}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ erreicht werden können.

Aufenthaltszeit

Da Festbettreaktoren häufig bei hoch konzentrierten Abwässern eingesetzt werden und die CSB-Raumbelastung im Mittel ca. $10 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ beträgt, sind die Aufenthaltszeiten i.d.R. vergleichsweise hoch. In den von Young (1991) aufgeführten 16 Anlagen in den USA und Kanada lagen sie zwischen 18 und 168 Stunden.

Praktische Untersuchungen

Beschreibung der Versuchsanlage:

Die Versuchsanlage besteht aus einem Reaktor mit einer Höhe von 1,8m und einem Durchmesser von 0,1m, in den Filtermaterial mit einem Volumen von 10L gegeben wird. Das zu reinigende Abwasser wird aus einem Vorlagebehälter von unten in den Reaktor gepumpt. Am Biofilter gibt es 5 Probenahmepunkte in verschiedenen Höhen, wodurch ein Konzentrationsprofil aufgenommen werden kann. Außerdem kann Filtermaterial zur Analyse des Biofilms entnommen werden.

Das Wasser durchströmt den Biofilter und läuft über einen Ablauf in den Rezirkulationsbehälter.

Das rezirkulierende Wasser wird über eine Heizplatte auf $25\text{-}35^\circ\text{C}$ erwärmt. Im Rezirkulationsbehälter wird der pH-Wert des Abwassers kontrolliert und eventuell durch Zugabe von Säure neutralisiert. Der pH-Wert und die Temperatur werden online gemessen und aufgezeichnet. Das Wasser wird durch einen Rührer homogenisiert. Des Weiteren werden die für den

anaeroben Prozess nötigen Nährstoffe Stickstoff und Phosphor in den Re-
zirkulationsbehälter dosiert (Verhältnis C:N:P = 350:5:2).

Aus dem Rezikaltionsbehälter wird das Wasser zum Erreichen der nöti-
gen Geschwindigkeit von unten in den Filter gepumpt. Die Rezikulations-
geschwindigkeit beträgt nach der Einfahrphase 30 l/h.

Das beim anaeroben Abbau produzierte Biogas wird abgezogen, so dass
der Überdruck im Filter nicht über 500mbar liegt. Dabei wird über einen
Gaszähler das Volumen des Biogases gemessen.

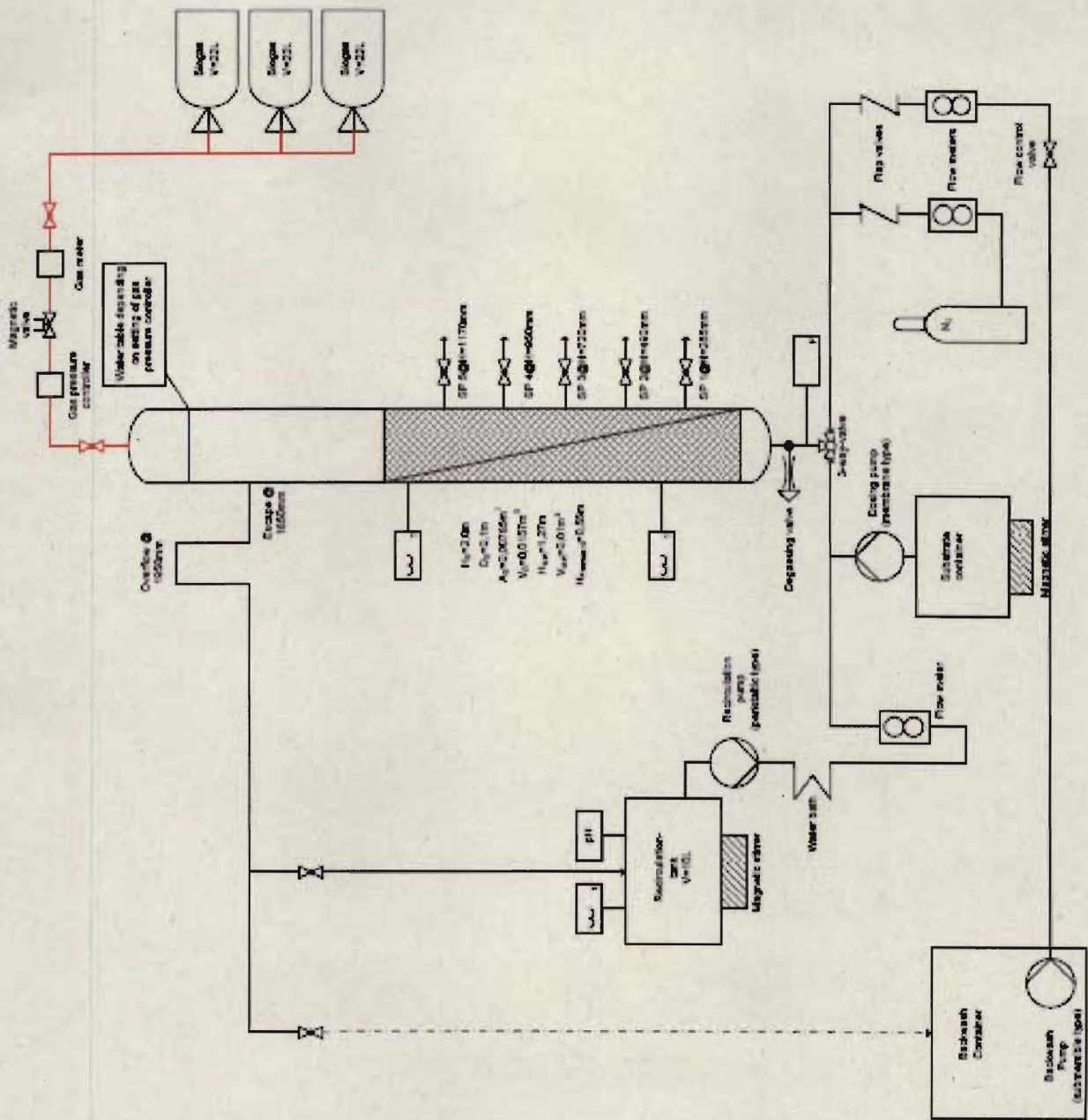
Die überschüssige Biomasse wird durch die regelmäßige Spülung aus
dem Filter entfernt. Dabei wird mit Frischwasser und mit gasförmigem
Stickstoff gespült. Die überschüssige Biomasse kann zur Analyse zusam-
men mit dem Spülwasser aufgefangen werden.

Anlagendaten

•	H_{Reaktor} :	1,8m
•	D_{Reaktor} :	0,1m
•	A_{Reaktor} :	0,00785m ²
•	V_{Reaktor} :	0,0143m ³
•	V_{Material} :	10L
•	H_{Material} :	1,27m
•	$V_{\text{Rezikulationsbehälter}}$:	10L
•	Temperaturbereich:	25-35°C
•	Höhe Probenahmepunkte	
1.		0m
2.		0,325m
3.		0,65m
4.		0,975m
5.		1,3m
•	$d_{\text{Probenahmepunkte}}$:	0,01m

Höhe Ablauf:

1,5m



Bilder:



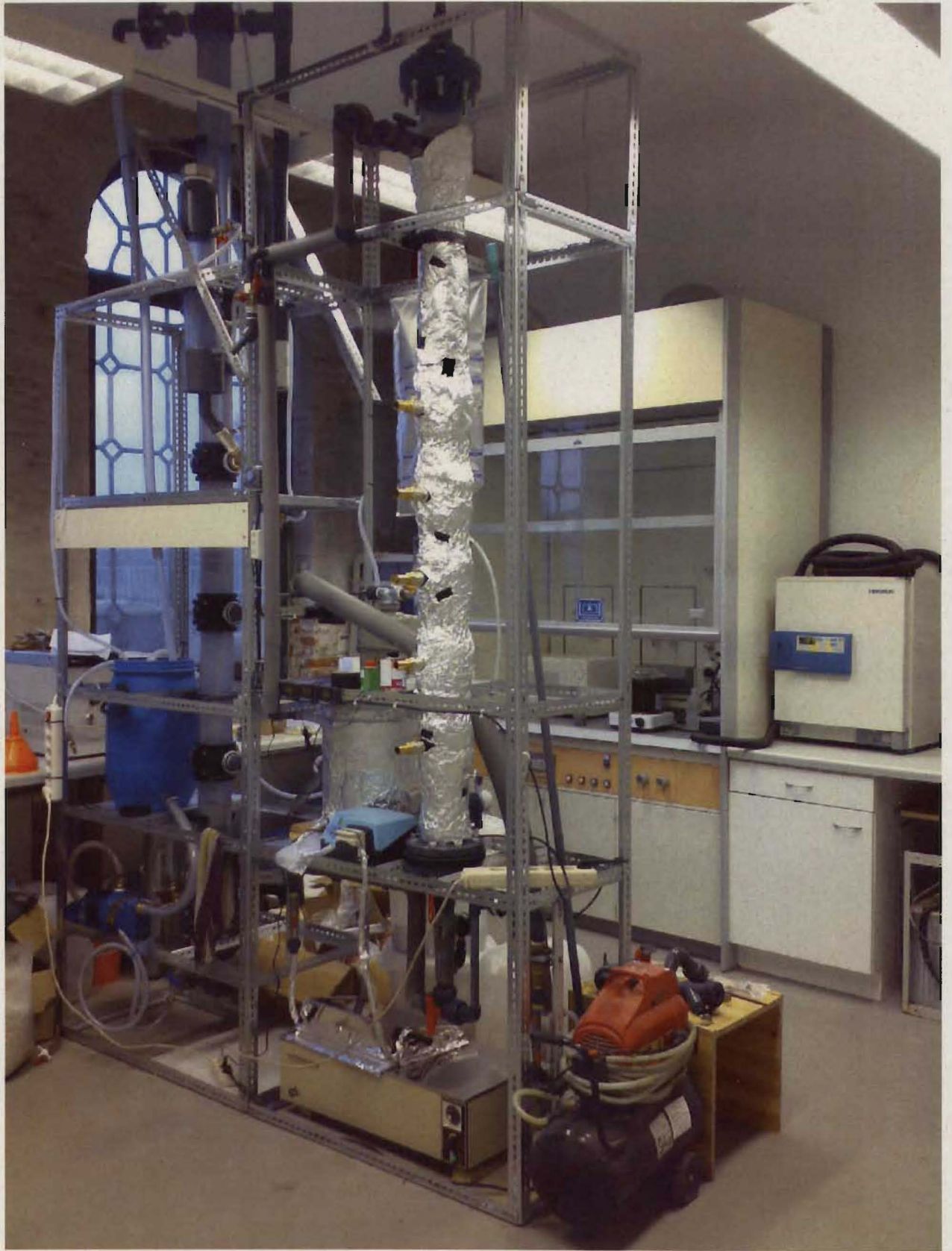
Laboranlage unbefüllt

Laboranlage befüllt



Düsenboden

Stüttschicht, darüber Blähton



Anlage in Betrieb

Inbetriebnahme der Versuchsanlage:

Die Inbetriebnahme des fertig gestellten Versuchsreaktors fand am 30.01.2007 in den Laborräumen der Delphin Umwelttechnik GmbH, Hamburg-Harburg, statt. Hierzu wurde zunächst das Bewuchsmaterial auf eine zuvor eingefüllte Stüttschicht aus Kies ($h=0,12\text{m}$, $V=0,9\text{L}$, $d=12-16\text{mm}$) gegeben. Bei dem Filtermaterial handelte es sich um 10 Liter eines Blähtons der Marke „Liapor“ mit einem Korndurchmesser von 2,5-5mm.

Um unter anderem die Hydraulik im System testen zu können, wurde der Rezirkulationsbehälter mit Leitungswasser gefüllt und der Reaktor durch Inbetriebnahme der Beschickungspumpe geflutet. Dabei wurde soviel Wasser in den Rezirkulationsbehälter nachgefüllt, bis dessen Überlauf ansprach und das System vollständig mit etwa 21,5 Litern Wasser gefüllt war. Bis einschließlich Freitag, den 02.02.2007 wurde die optimale Einstellung des wärmenden Wasserbades ausgelotet, um optimale Temperaturen von 35°C bis 37°C für die mesophile Flora in dem anaeroben Reaktor zu erreichen. Am darauf folgenden Montag, dem 05.02.2007 wurde der Filter geleert und 24 Liter Leitungswasser in den Rezirkulationsbehälter vorgelegt. Anschließend wurde die Vorlage mit 1L anaerobem Schlamm, teilweise aus einem anderen anaeroben Laborreaktor und teilweise aus einem Fermenter einer Biogasanlage, angeimpft. Der Trockensubstanzanteil in jenem Schlamm betrug 5g/L.

Bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C wurde die Rezirkulation bei 30L/h aktiviert und für die nächsten 18 Stunden aufrecht erhalten.

Am darauf folgenden Tag wurde das überschüssige Volumen aus dem Rezirkulationsbehälter abgelassen, so dass sich noch die bereits erwähnten 21,5 Liter im System befanden. Gegen 11:00 Uhr wurde damit begonnen, die Nährlösung zuzudosieren. Die Nährlösung sollte folgende Bedingungen erfüllen:

- CSB = 10 g/L

- Nährstoffverhältnis C:N:P = 350 : 5 : 1
- Alle notwendigen Spurenelemente vorhanden

Der erste Ansatz der Lösung (V=25L) beinhaltete die in Tabelle 1 aufgezeigten Komponenten:

Zusammensetzung der Nährlösung

Komponente	M [g/mol]	Quelle für	Konzentration [mg/l]
Glucose	180	Kohlenstoff	9375 (entsprechend 10.000mg/L CSB)
NH ₄ Cl	53,5	Stickstoff	550 (entsprechend c(N) = 143mg/L)
KH ₂ PO ₄	136	Phosphat	156 (entsprechend c(P) = 31mg/L)
KH ₂ PO ₄	136	Kalium	156 (entsprechend c(K) = 44,8mg/L)
ZnSO ₄ * 7H ₂ O	287	Zink	10 (entsprechend c(Zn) = 2,3mg/L)
MnCl ₂ * 4H ₂ O	198	Mangan	3 (entsprechend c(Mn) = 0,83mg/L)
H ₃ BO ₃	61,8	Bor	30 (entsprechend c(B) = 5,3mg/L)
Co(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	291	Cobalt	20 (entsprechend c(Co) = 5,2mg/L)
CuCl ₂ * 2H ₂ O	170	Kupfer	1 (entsprechend c(Cu) = 0,37mg/L)
NiSO ₄ * 6H ₂ O	263	Nickel	2 (entsprechend c(Ni) = 0,45mg/L)
NaMoO ₄ * 2H ₂ O	219	Molybdän	5 (entsprechend c(Mo) = 2,2mg/L)
FeSO ₄ * 7H ₂ O		Eisen	25 (entsprechend c(Fe) = 5mg/L)
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ * 12H ₂ O	500		50 (entsprechend c(Fe) = 5,6mg/L)
MgSO ₄ * 7H ₂ O	246	Magnesium	100 (entsprechend c(Mg) = 9,8mg/L)
Ca(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	236	Calcium	25 (entsprechend c(Ca) = 4,2mg/L)
o.g. Sulfate	-	Schwefel	Entsprechend c(S) = 18,7mg/L

Die anfängliche Raumbelastung B_R sollte näherungsweise 2,0 kg CSB/m³*d betragen. Entsprechend wurde die verwendete Dosierpumpe „Prominent Gamma/4“ eingestellt (10 Hübe/min bei 30% Hublänge) im Hinblick auf eine rechnerische Förderleistung von 0,078L/h. Die sich ergebende theoretische Raumbelastung betrug 1,872kg CSB/m³*d.

Zunächst wurde mit einem C:N:P-Verhältnis von 350:5:1 gearbeitet. Später wurde das Verhältnis nach Anweisung von Herrn Prof. Sekoulov auf 350:5:2 geändert.

Überblick über den Betriebsablauf

Zusammengestellt aus dem Betriebstagebuch

Die Laborversuchsanlage wurde am 30.1.2007 in Betrieb genommen.

- Zunächst wurde die Filtersäule mit Stützkies und Filtermaterial befüllt und mit Frischwasser/Luft gespült.

- Der nächste Schritt bestand aus dem Aufheizen des Filters und Einstellung der optimalen Temperatur über das Wasserbad

- Über eine Vorlage von Frischwasser plus anaerobem Schlamm folgte eine Animpfphase über 18 h.

- Am 6.2.2007 wurde überschüssiges Volumen aus dem Rezirkulationsbehälter abgelassen und mit der Dosierung der Glucose-Nährlösung mit C:N:P = 350:5:1 begonnen

- Die Belastung BR wurde allmählich von 0 auf 3,5 kg CSB/m³.d erhöht

- In den nächsten Tagen wurde der pH-Wert in der Vorlage (erhebliche Vorversäuerung) und in der Rezirkulation täglich auf pH 7 eingestellt.

- Da sich bis 18.2.2007 keine Gasbildung einstellte, wurde eine neue Vorlage mit zusätzlich Magnesiumionen dargestellt.

- Am 19.2.2007 wurden erste Gasbläschen sichtbar und eine geringe Gasproduktion messbar.

- Start der ca. wöchentlichen umfangreichen Analysen.
- Am 22.2.2007 wurde der Phosphatanteil in der Vorlage erhöht, so dass nunmehr ein Nährstoffverhältnis von 350:5:2 vorlag. Die Dosierung der Nährstofflösung lag inzwischen bei $Q = 0,05 \text{ l/h}$, was einer Raumbelastung BR von $1,98 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{d}$ entsprach.
- Bis zum 14.3.2007 war die Gasproduktion leicht angestiegen, so dass am nächsten Tag eine 1. Spülung durchgeführt wurde und ein Neuansatz des Substrats zur Verfügung gestellt wurde. A
- Zum 19.3.2007 wurde Biomassenbildung sichtbar und die Gasproduktion stieg deutlich auf bis zu $3,2 \text{ l/d}$.
- Am 23.3.2007 erfolgte die 2. Spülung. Infolge dieser ging die Gasproduktion erheblich zurück, was auf eine zu aggressive Spülung zurückgeführt wurde, zudem fiel ein stark erhöhter Ammoniumwert, entsprechend der 3-fachen Höhe des Hemmwertes auf. B
- Ab dem 10.4.2007 konnten wieder gute Werte für die Gasproduktion ($3,3 \text{ l/d}$) gemessen werden, so dass die Raumbelastung BR auf $5 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht wurde. 1
- Am 11.4.2007 erfolgte die 3. Spülung
- Am 19.4.2007 erfolgte die 4. Spülung ohne Einbruch der Gasproduktion. C
- Ein Anlagendefekt mit gerissenem Pumpenschlauch führt am 23.4.2007 zu einem Neustart. 2
- Da sich die Anlage schnell erholte, war am 2.5.2007 die Gasproduktion bis auf 19 l/d gestiegen.

- Am 9.5.2007 waren bereits 24,3 l Gasproduktion pro Tag erreicht und die Belastung wurde auf BR 7,5 kg CSB/m³.d erhöht. [3]

- Bereits am 11.5.2007 erfolgte eine weitere Spülung, die 5. Diese Spülung war bislang die schonendste und trotzdem erfolgreichste. (Spülgänge sind in einem anderen Kapitel beschrieben). [D]

- Dennoch erfolgte am 14.5.2007 ein reaktionskinetischer Zusammenbruch (Versäuerung) mit einem radikalen Absinken des pH-Wertes auf 4,5. Nach einer drastischen Absenkung der Raumbelastung auf BR 2,5 kg CSB/m³.d erholte sich die Anlage innerhalb der nächsten Tage, [4]

- so dass die Raumbelastung am 29.5.2007 wieder auf zumindest 5 kg CSB/m³.d erhöht werden konnte. Die Gasproduktion kam wieder in Gang.
5

- Nach einer 5. Spülung am 5.6.2007 konnte die Raumbelastung BR am 9.6.2007 wieder auf 7,5 kg CSB/m³.d erhöht werden. [E] [6]

- Am 11.6.2007 und 18.6.2007 folgten die 7. und 8. Spülung, die Gasproduktion ist mittlerweile auf ca. 32 l/d angestiegen.

- Mit dem 26.6.2007 wurde die Raumbelastung BR auf 10 kg CSB/m³.d erhöht. Es resultierte eine starke Versäuerung im Reaktor, so dass der pH-Wert über mehrere Tage korrigiert werden musste. Eine 8. Spülung brachte zunächst keine Verbesserung. [7]

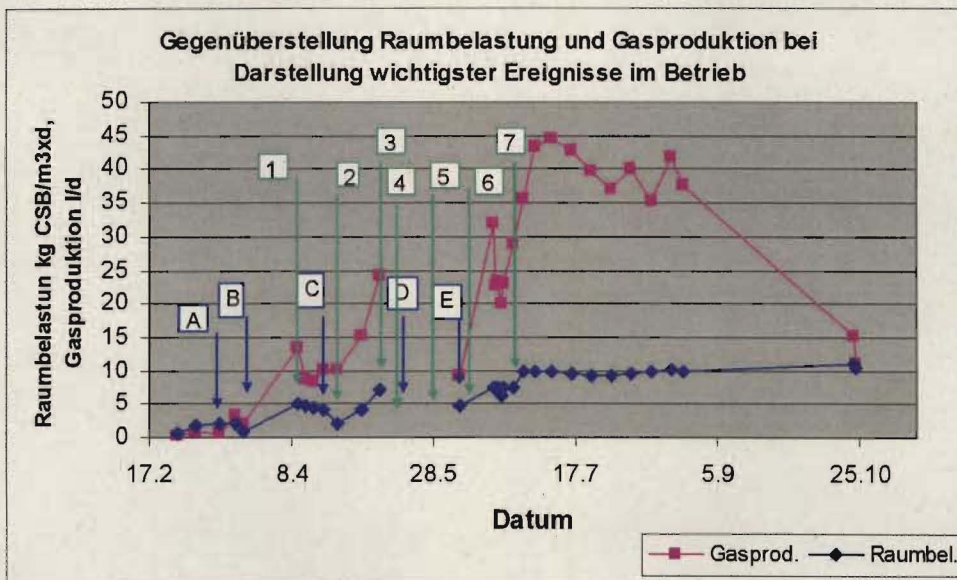
- Bis zum 12.7.2007 ist die Gasproduktion auf ca. 45 l/d angestiegen, bis zum 31.7.2007 auf ca. 50 l/d.

- Regelmäßig kann der Austrag von Biomasse beobachtet werden, so dass die Spülungen ab dem 10.8.2007 zunächst fast regelmäßig alle ca. 4 Tage, ab 20.8.2007 bis Versuchsende alle 7 Tage durchgeführt werden. Die Gasproduktion liegt bei 40-50 l/d.

Die Intensität der Betreuung wurde in den letzten 3 Wochen bis Versuchsende reduziert; es kommt zu schwankenden Gasproduktionen mit 15 bis 65 l/d.

Zur Verdeutlichung findet sich im Anschluss eine Graphik, in welcher sich die im Text gesetzten Zahlen für die Belastungsstufen und Buchstaben für die Spülvorgänge wiederfinden.

Graphische Darstellung des Betriebsablauf mit wichtigen Ereignissen im Betriebsablauf über den Gesamtzeitraum



Die eingefügten Zeichen und Buchstaben entstammen den Ausführungen aus dem Betriebstagebuch s.o.

Darstellung der Messergebnisse

Wie im vorigen Kapitel beschrieben, ist die Gesamtbetriebsdauer in verschiedene Abschnitte zu gliedern.

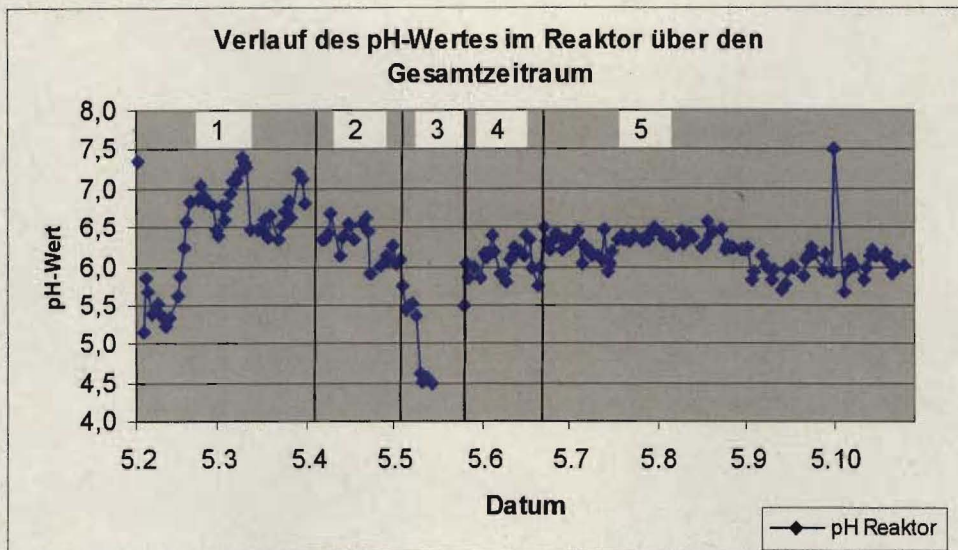
Aus diesen verschiedenen Abschnitten resultierten unterschiedliche Betriebsparameter und damit verbunden unterschiedliche Messdaten und Ergebnisse.

Die Betriebsparameter, verquickt mit den jeweiligen Messergebnissen für die unterschiedlichen Betriebszustände werden im folgenden graphisch dargestellt und erläutert, - zunächst in Übersichtsgraphiken über den gesamten Versuchszeitraum, dann teilweise aufgelöst in einzelne Versuchsperioden:

1. Darstellung der direkt ablesbaren Betriebsparameter, teilweise gegenübergestellt

den daraus errechenbaren Größen über den gesamten Zeitraum:

Der pH-Wert im Reaktor:



Eingezeichnet sind die unterschiedlichen Belastungen:

1 = Einfahrphase Raumbelastung BR= 0 – 2,0 kg CSB/m³.d

06.02.2007 bis 09.04.2007

2 = Raumbelastung auf 5 kg CSB/m³.d erhöht

10.04.2007 bis 08.05.2007

3 = Raumbelastung auf 7,5 kg CSB/m³.d erhöht

09.05.2007 bis 28.05.2007

4 = Raumbelastung wieder auf 5 kg CSB/m³.d eingestellt

29.05.2007 bis 25.06.2007

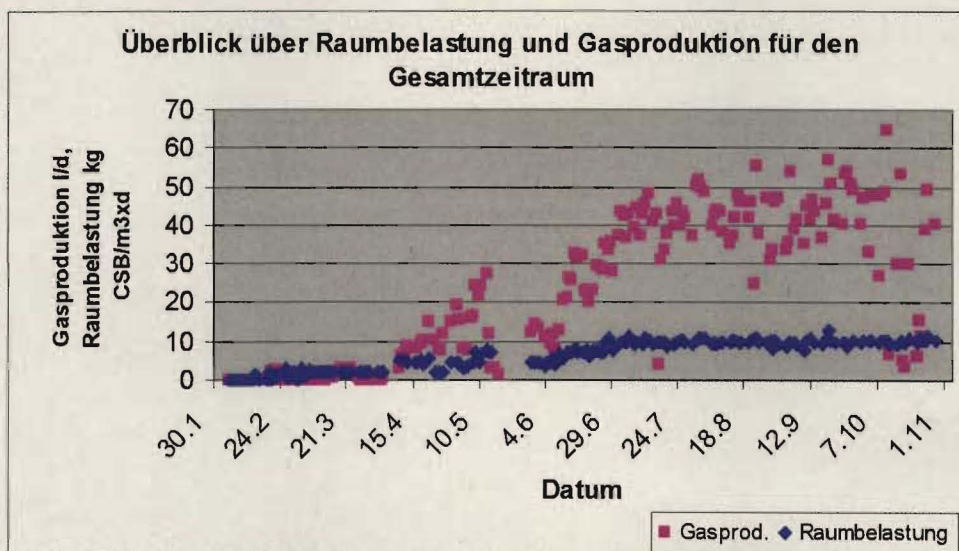
5 = Raumbelastung auf 10 kg CSB/m³.d eingestellt

26.06.2007 bis Versuchsende

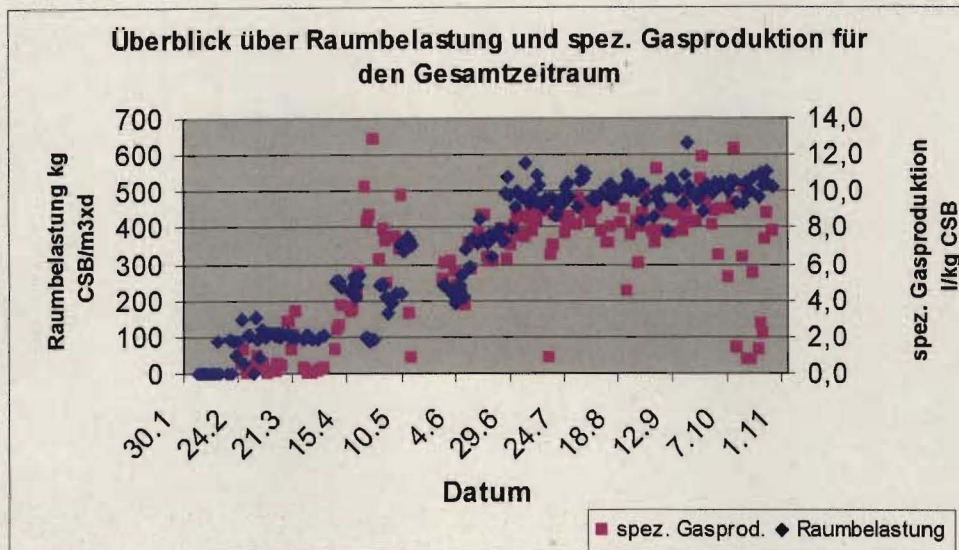
Nach zunächst einer recht pH-sauren ersten Einfahrphase nahmen die pH-Schwankungen innerhalb dieser 1. Phase ab und der pH-Wert pendelte sich auf einem höheren Niveau ein. Mit Belastungserhöhung in Phase 2 ist wieder ein Absinken des pH-Wertes zu beobachten. Nach einer weiteren Belastungserhöhung mit Phase 3 kommt es zur absoluten Versäuerung.

Die Belastung musste erheblich reduziert werden, Spülungen wurden durchgeführt, so dass mit Phase 4 die Belastung etwas erhöht werden konnte. Nach guter Stabilisierung konnte mit Phase 4 die höchste Belastung eingestellt werden, - und der pH-Wert hielt sich stabil bis Versuchsende.

Zum Vergleich die beiden nächsten Graphiken, in denen die Raumbelastung zum einen der Gasproduktion gegenübergestellt wurde, zum anderen der spezifischen Gasproduktion, also der Gasproduktion auf die Raumbelastung bezogen.



Bis 09.04.2007 blieb die Gasproduktion äußerst gering. Erst mit Beginn der Phase 2 und einer höheren Raumbelastung mit 5 kg CSB/m³*d setzte erkennbare und sich im Durchschnitt steigende Gasbildung ein.

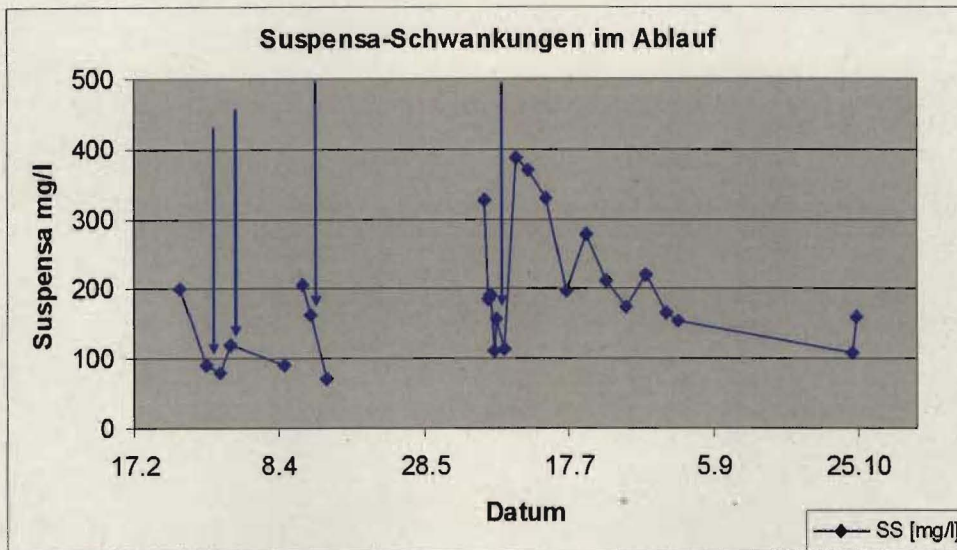


Die spezifische Gasproduktion stieg erwartungsgemäß mit Zunahme der Raumbelastung an. Vor dem Einbruch der Anlage in Phase 3 zeigte sich eine ausnehmend hohe spezifische Gasproduktion, die in diesem Maße erst wieder 4 Monate später kurzfristig auftrat.

2. Darstellung der Analysendaten, auch im Zusammenhang mit den Betriebsdaten

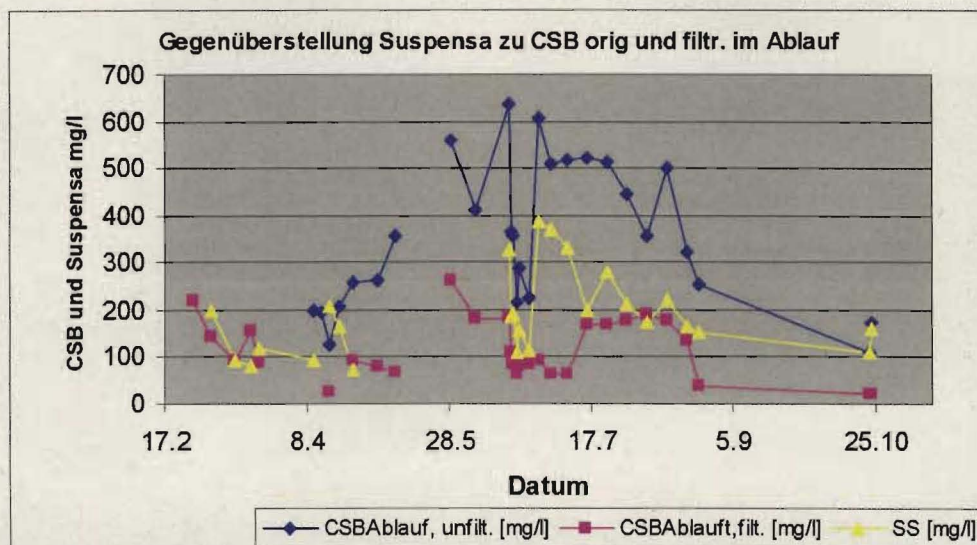
Über den Zeitraum von Mitte Februar bis Ende August wurden mindestens wöchentlich neben den Betriebsparametern im Ablauf der Anlage einige abwassertechnisch relevante Parameter analysiert: neben der Nährstoffkontrolle über N und P, die Kontrolle zur Ammoniumhemmung und der CSB original und membranfiltriert sowie der Feststoffaustrag über die Ermittlung der Suspensa.

Im Anschluss finden sich hierzu einige Diagramme:



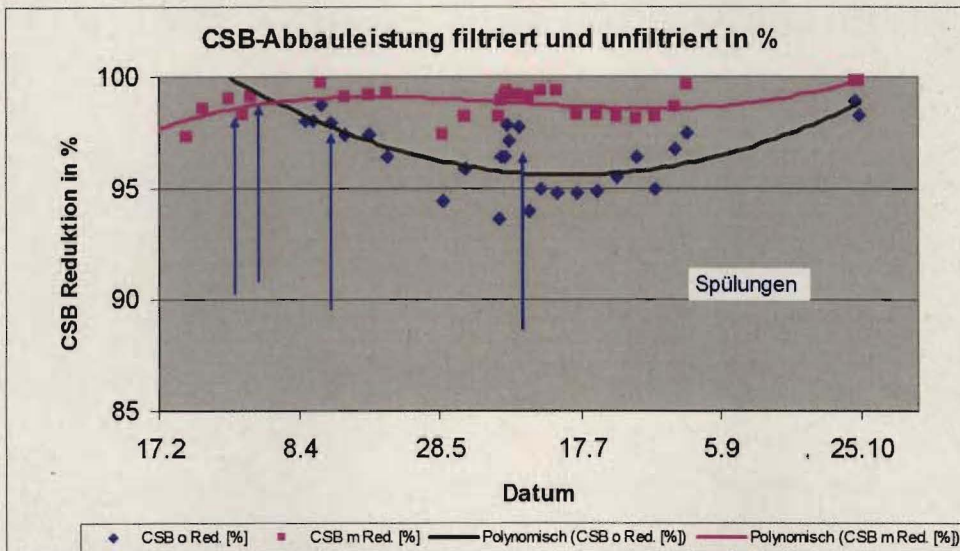
Der Feststoffaustrag lag kaum unter 100 mg/l, im Durchschnitt bei ca. 200 mg/l, konnte allerdings auch Werte zwischen 300 und 400 mg/l Suspensa erreichen.

Die eingezeichneten blauen Pfeile zeigen die erfolgten Spülungen auf. Mitte Mai erfolgte ein Totaleinbruch mit einigen im Betriebstagebuch (Auszug s.o.) beschriebenen Maßnahmen. Erst Ende Mai wurde der Routinebetrieb wieder aufgenommen. Ab Anfang August wurde die Anlage regelmäßig alle 4 bis 7 Tage gespült.



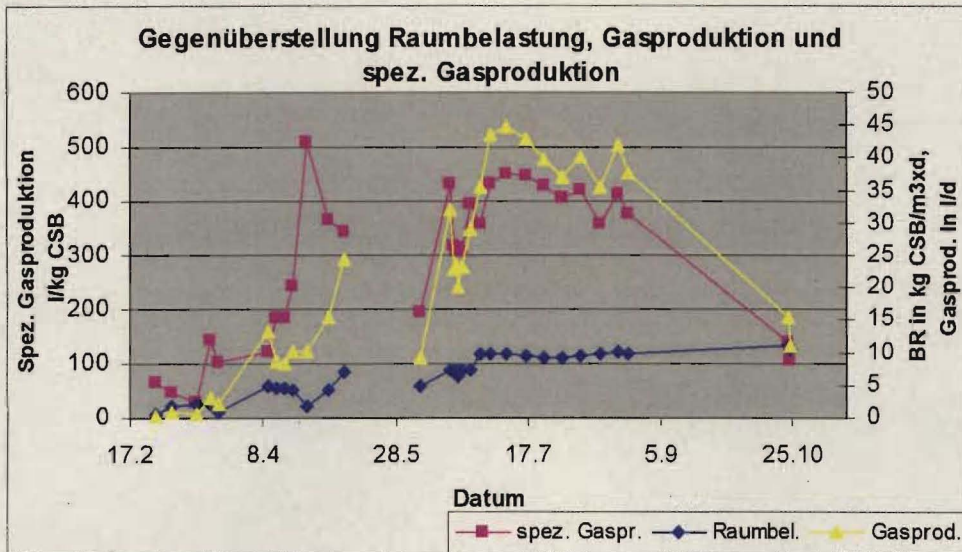
Diese Graphik verdeutlicht eindrucksvoll die Auswirkungen des Feststoffaustrags auf den CSB-Ablaufwert.

Die nachfolgende Graphik zeigt die CSB-Abbauleistung berechnet in % auf die jeweilige Zulaufkonzentration auf.



Die Blauen Pfeile zeigen auch hier auf, wann die Laboranlage gespült wurde. Es lassen sich keine positiven Zusammenhänge zwischen erfolgter Spülung und anschließender ev. verbesserter Abbauleistung in den Original-CSB-Ablaufwerten bzw. den daraus errechneten prozentualen Abbauleistungen erkennen.

Das anschließende Diagramm greift nochmals Raumbelastung und Gasproduktion, bzw. spezifische Gasproduktion für die an den „Analysentagen“ abgelesenen bzw. daraus berechneten Daten auf.



Gut zu erkennen sind wiederum die einzelnen Phasen im gesamten Untersuchungszeitraum: Einfahrphase mit allmählicher Steigerung der Raumbelastung, Systemzusammenbruch, erneute Leistungsaufnahme mit anschließender stabiler Laufzeit, Phase geringster Betreuung zum Projektende hin.

3. Darstellung der Analysendaten und Betriebsdaten einzelner Zeitschnitte

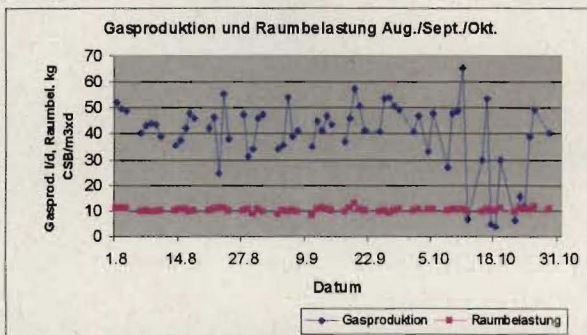
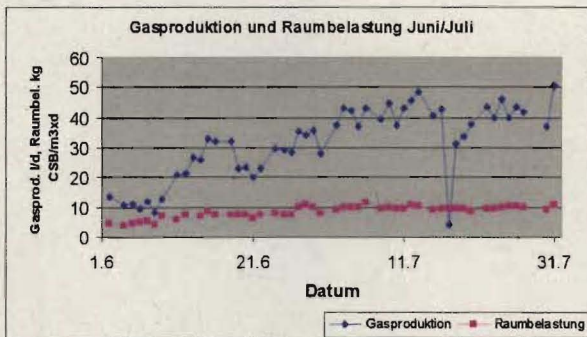
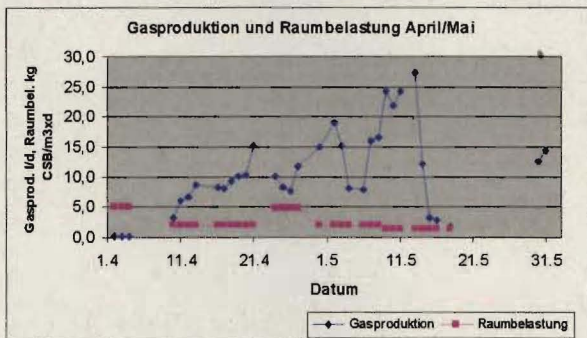
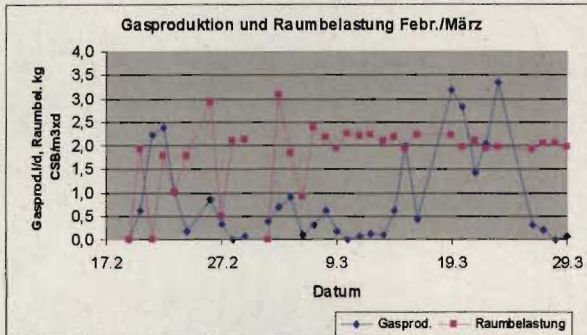


Bild 1 Februar/März

Die Raumbelastung konnte erst ab der 2. Märzwoche einigermaßen konstant bei $BR = \text{ca. } 2,0 - 2,2 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ gehalten werden. Die Gasproduktion, mit Start 3. Februarwoche erreichte weder hohe, noch konstante Werte. Die Spülungen am 15.3.2007 und 23.3.2007 verursachten zwar Einbrüche in der Gasproduktion, jedoch kam diese schnell wieder in Gang.

Bild 2 April/Mai

Die Raumbelastung konnte zwar immer wieder tageweise jeweils konstant gehalten werden, allerdings leider nicht auf gleich bleibendem Level; sie lag bei 2 bzw. 5 $\text{kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$. Die Gasproduktion stieg kontinuierlich an, hatte zwar Einbrüche nach betrieblichen Störungen (z.B. gerissener Pumpenschlauch) erholte sich aber jeweils wieder schnell. Mit Versuch die Raumbelastung auf $7,5 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ zu erhöhen, brach das System allerdings zusammen. Die Analyse des Ablaufs ergab für die organischen Säuren eine Konzentration von 2200 mg/l (sonst bei $150 - 200 \text{ mg/l}$), der CSB schnellte auf 4920 mg/l hoch.

Bild 3 Juni/Juli

Die Raumbelastung, nach dem Einbruch wieder auf $2,5 \text{ CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ zurückgefahren, wurde innerhalb dieser 2 Monate auf $10 \text{ CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ erhöht und konnte konstant gehalten werden. Die Gasproduktion stieg kontinuierlich an und pendelte sich bei ca. 45 l/d ein.

Bild 4 August/September/Oktober

Die Raumbelastung wurde durchgehend bei $10 \text{ CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ belassen, doch ließ sich die Gasproduktion nicht weiter steigern. Auch wurden die Schwankungen in der Gasproduktion mit 40-50 l/d größer. Im Oktober wurde die Betreuungsintensität herabgesetzt, - die Gasproduktion unterlag größten Schwankungen und verringerte sich kontinuierlich.

Die Erarbeitung des Spülprogramms

Die Grundlage für das Spülprogramm entstammt dem ATV-Arbeitsbericht „Biofilter zur Abwasserreinigung“ aus dem März 2000.

1. Spülung 15.3.2007

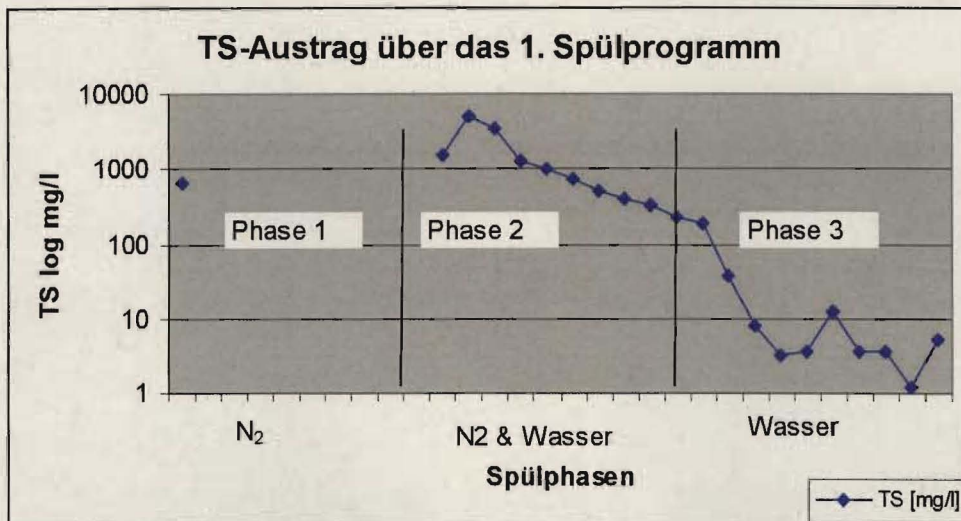
Die Spülung erfolgte von unten nach oben über 30 Minuten in 3 Abschnitten. Der Austrag von Feststoffen wurde als Trockensubstanz TS dokumentiert.

In den ersten 10 Minuten wurde mit Stickstoff N_2 bei $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ eine reine Gasspülung betrieben. Hierbei wurden 2,5 l Reaktorflüssigkeit ausgetrieben mit einer TS von 640 mg/l.

Danach wurde weitere 10 min mit einer Mischung aus Gas und Wasser gespült:

$0,22 \text{ m}^3/\text{h}$ Gas + $0,14 \text{ m}^3/\text{h}$ Wasser. Die ausgetragene TS wurde bestimmt und ist aus der nachfolgenden Graphik zu ersehen.

In der letzten Spülphase wurde lediglich mit Wasser gespült, 10 min mit $0,39 \text{ m}^3/\text{h}$. Auch hier wurde die TS bestimmt und in die Graphik übernommen.



2. Spülung 23.3.2007

Die Spülung erfolgte entsprechend der 1. Spülung, doch offensichtlich war das gewählte Intervall zur 1. Spülung zu aggressiv. Es wurde viel suspendierte Biomasse ausgetragen und es dauerte eine Woche bis der Reaktor wieder Gas produzierte.

3. Spülung 11.4.2007

Es erfolgte eine Modifizierung der 1. Spülung:

Zunächst erfolgte Gasspülung bei max 0,5 m³/h über nur 3 Minuten. Hierbei wurde die Geschwindigkeit stoßweise erhöht, bzw. erniedrigt. Sehr positiv zu beobachten war hierbei das Aufbrechen von dichter Masse am Boden. Auf eine Gas-Wasser-Spülung wurde verzichtet. Die anschließende Wasserspülung erfolgte mit etwa 25 l Ablaufwasser bei ca. 300l/h, entsprechend 40 m/h.

4. Spülung 19.4.2007

Diese Spülung erfolgte wie oben.

5. – 7. Spülung

Diese Spülungen erfolgten analog.

8. Spülung am 18.6.2007

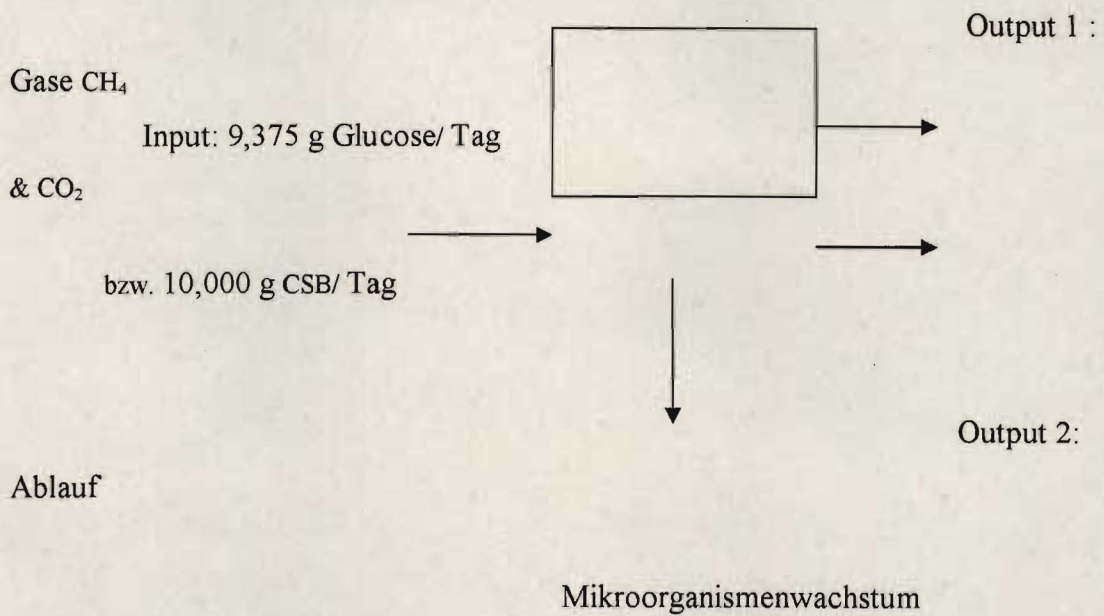
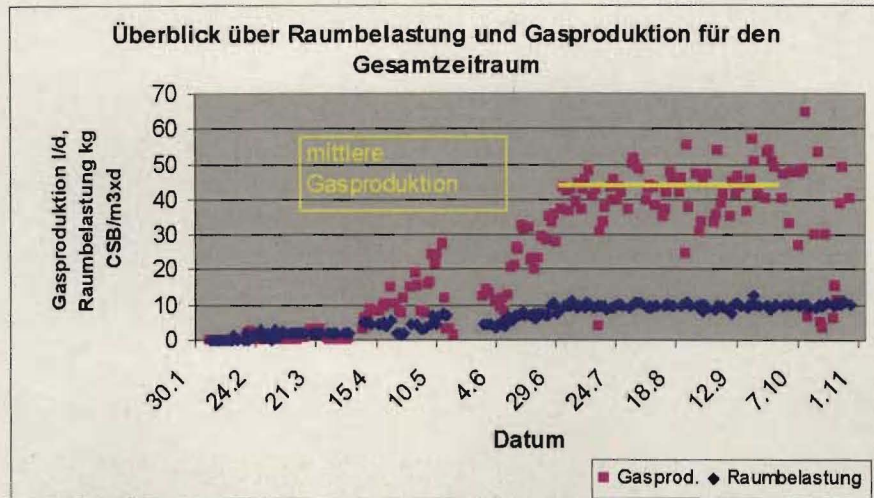
Zunächst wurde über 3 Minuten mit Stickstoff gespült, dann 1 Minute in Gas/Wasser-Mischung, zuletzt 7 Minuten nur mit Wasser. Es wurden hierbei 43 l Spülwasser eingesetzt und bei einem TS-Gehalt von 6600 mg/l insgesamt 28,4 g Trockensubstanz ausgespült.

Dieser zuletzt durchgeführte Verfahrens-Ablauf zur Reaktorspülung war sehr effektiv, passte offensichtlich sehr gut zur Raumbelastung von 10 kg CSB/m³*d und dem damit verbundenen Wachstum, denn die Laboranlage zeigte lediglich einen kurzen Einbruch der Gasproduktion auf. Aus diesem Grund wurde dieser Spülablauf über den Rest des Versuchszeitraums beibehalten.

Berechnungen/Auswertung

Massenbilanz

Die beispielhafte Aufstellung der Massenbilanz erfolgt hier beispielhaft für den 20.8.2007 mit einer Gasproduktion von 46,7 l; für den Zeitraum Juli/August dem guten Durchschnitt.



Input/Beaufschlagung:

$$0,425 \text{ l/h} * 24,25 \text{ h} = 10,31 \text{ l} * 9,375 \text{ g/l} = \mathbf{96,62 \text{ g Glucose}}$$

Output 1/Gasproduktion:

$$3,5301 \text{ m}^3 - 3,4834 \text{ m}^3 = 0,0467 \text{ m}^3 = \mathbf{46,7 \text{ l Gasproduktion}}$$

Output 2/Ablauf:

324 mg CSB / l

Biogas

a) Berechnung des Substratumsatzes über die entstandene und tatsächlich aufgefangene

Gasmenge

Gasgesetz: $P V = n R T$

$$1,003 \text{ atm} * V = 1 \text{ mole} * 0,082057 \text{ (atm*l)} / (\text{mole} * \text{K}) * (273,15 + 32)$$

$$V = 25,04 \text{ l} \quad 1 \text{ mol Gas entspr. } 25,04 \text{ l}$$

Gemäß obigem Beispiel wurden 46,7 l Gas produziert.

$$46,7 \text{ l} / 25,04 \text{ mol/l} \text{ dies entspricht } 1,87 \text{ mol Gas}$$

Das aufgefangene Gas beinhaltet CO_2 und CH_4 , entstanden aus der Kohlenstoffverbindung Glucose des Nährsubstrats. Glucose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ enthält 6 C, d.h.

$$1,87 \text{ mol} / 6 = 0,312 \text{ mol Glucose}$$

$0,312 \text{ mol } C_6H_{12}O_6 * 180 \text{ g } C_6H_{12}O_6 / \text{mole} = 56,16 \text{ g } C_6H_{12}O_6 \text{ Glucose}$

wurden verbraucht/umgesetzt für die Gasproduktion.

Da 96,62 g Glucose der Anlage zugeführt wurden, bedeutet dies, dass **58** % des Substrates in Biogas umgesetzt wurde, welches aufgefangen wurde.

b) Berechnung der Gasmenge, die das System über den Ablauf verlassen hat

Basis hierfür ist das Henry-Gesetz

$$p_A = H_A * X_A$$

p_A Partialdruck der Komponente A in der Gasphase(bar)

X_A Mol-Anteil der Komponente A in der Flüssigphase (mol/mol Lösung)
= (mol/mol
Wasser)

H_A Henry Konstante

Für die Temperaturkorrektur:

$$\log H_A = -H^0 / (R T) + K$$

R Gaskonstante(8,314 kJ / kmol K)

T absolute Temperatur (K)

H_0 Enthalpie-Änderung durch Phasenwechsel Gas/Flüssig der Komponente A(kJ/
kmol)

CO₂:

Zunächst muss die CO₂-Konzentrationsdifferenz zwischen Vorlagebehälter und Ablauf berechnet werden.

Vorlagebehälter:

Die Temperatur in der Vorlage beträgt 20°C, im Ablauf 32°C, der Partialdruck Luft bei 0,0003 bar

$$H^0 = 8660 \text{ kJ / kmol} \quad K = 6,74$$

$$\log H_{A \text{ CO}_2} = -8660 / (8,314 \cdot 305,15) + 6,74 = 3,33$$

$$H_{A \text{ CO}_2} = 2121 \text{ bar bei } 32 \text{ °C}$$

Genauso für die Vorlage bei 20 °C

$$\log H_{A \text{ CO}_2} = 3,19$$

$$H_{A \text{ CO}_2} = 1537,5 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}$$

$$0,0003 \text{ bar} = 1537,5 \text{ bar} X_{\text{CO}_2}$$

$$X_{\text{CO}_2} = 1,95 \cdot 10^{-7} \text{ mol CO}_2 / \text{mol Wasser}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 55600 \text{ mmol/l}$$

0,011 mmol CO₂ / l im Vorlagebehälter

Ablauf der Versuchsanlage:

Annahme: 52 % des Gases über dem Filter sind Methan CH₄ und 48 % CO₂

Druck über dem Filter = $1 \text{ atm} * 1,01325 \text{ bar/atm} + 0,003 \text{ bar} = 1,01025 \text{ bar}$

Partialdruck $\text{CO}_2 = 1,01025 \text{ bar} * 0,48 = 0,485 \text{ bar}$

$$p_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2}$$

$$0,485 \text{ bar} = 2121 \text{ bar} X_{\text{CO}_2}$$

$$X_{\text{CO}_2} = 2,29 * 10^{-4} \text{ mol CO}_2 / \text{mol Wasser}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 55600 \text{ mmol/l}$$

12,71 mmol CO_2 / l im Ablauf

CH₄:

Nach der Durchführung entsprechender Temperaturanpassungen, ließ sich berechnen:

$$H_{\text{CH}_4} (\text{bei } 32 \text{ }^\circ\text{C}) = 49175 \text{ bar}$$

$$p_{\text{CH}_4} = 1,01025 \text{ bar} * 0,52 = 0,52533 \text{ bar}$$

$$0,52533 \text{ bar} = 49175 \text{ bar} X_{\text{CH}_4}$$

$$X_{\text{CH}_4} = 1,07 * 10^{-5} \text{ mol CH}_4 / \text{mol Wasser}$$

c(CH₄) = 0,594 mmol / l im Ablauf

Zusammengefasst:

0,594 mmol / l CH₄ and 12,71 mmol CO₂ verlassen das System über den Ablauf.

Aus dem Kohlenstoffabbau entstandenes CO_2 und CH_4 kann zugezählt werden.

$$0,594 \text{ mmol/l} + 12,71 \text{ mmol/l} = 13,304 \text{ mmol/l}$$

Bezogen auf 1 C in $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ lässt sich weiter berechnen:

$$13,304 \text{ mmol/L} / 6 = 2,22 \text{ mmol/L}$$

Es wurden 10,31 l Ablauf produziert:

$2,22 \text{ mmol/l} * 10,31 \text{ l} = 22,89 \text{ mmol } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ entwichen über den Ablauf, was 4,12 g entspricht.

$$4,12 \text{ g} / 96,62 \text{ g} = 0,0426$$

4,26 % des Substrates entweichen als gebildetes CO_2 und CH_4 über den Ablauf aus der Versuchsanlage.

Output 2/ Ablauf:

$$324 \text{ mg CSB} / \text{l} * 10,31 \text{ l} = 3340,44 \text{ mg CSB} = 3,3132 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$$

$$3,3132 \text{ g} / 96,62 \text{ g} = 0,0343$$

3,43 % des Substrates verlassen die Versuchsanlage über den Ablauf

Weiter:

- Gemäß Literatur werden 3 % des Substrates in Biomasse umgesetzt

Aufsummierung des Substratverbleibs:

58 % des Substrates wurde in Biogas umgesetzt und aufgefangen.

4,26 % des Substrates verließen die Versuchsanlage umgesetzt in Biogas über den Ablauf.

3,43 % verließen die Versuchsanlage als Rest-CSB über den Ablauf.

3 % des Substrates wurden in Biomasse umgesetzt.

Gesamt: Somit ist der Umsatz von 68,7 % des Substrates geklärt und bekannt.

Abschätzung der Menge an produziertem Biogas bzw. Methan bezogen auf das Substrat

46,7 l Biogas wurden im beschriebenen Beispiel aus 96,62 g $C_6H_{12}O_6$ produziert.

Dies entspricht 0,483 l Biogas pro Gramm Glucose und weiter 0,453 l Biogas je Gramm eingesetztem CSB.

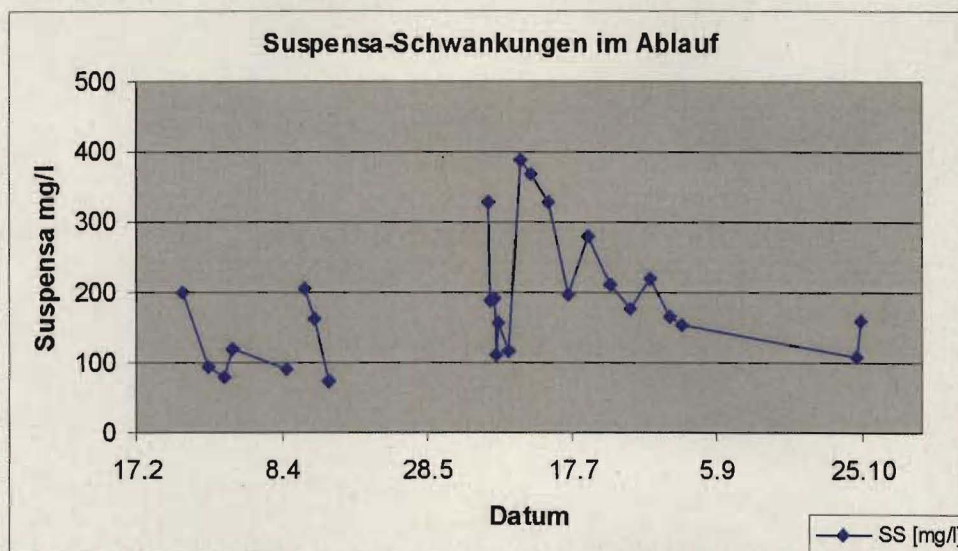
Unter der Annahme, dass das Biogas 52 % CH_4 Methan enthält, wären 0,235 l Methan je Gramm CSB entstanden.

In der Literatur sind Methan-Produktionsraten von ca. 0,350 l CH_4 /g CSB zu finden, so dass die gemessenen und berechneten Werte im Falle des bearbeiteten Beispiels niedriger ausfallen.

Feststoffrückhalt im Festbett

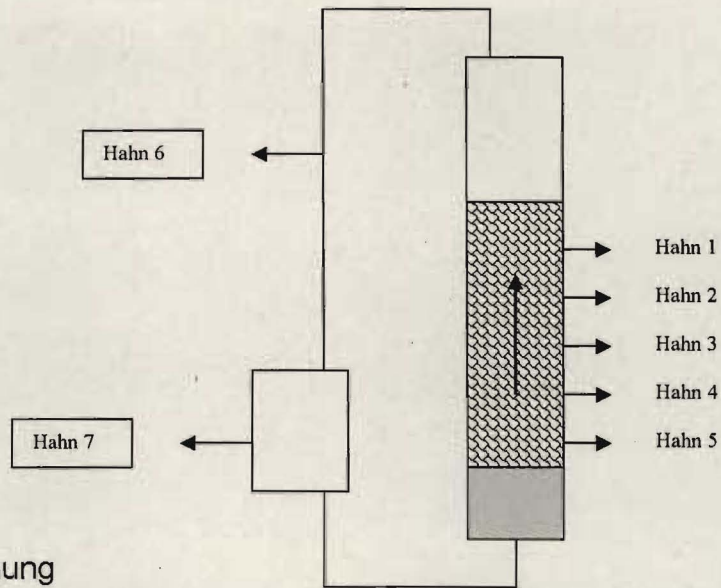
Eine der wichtigsten Säulen in den Überlegungen zu diesem Konzept war die vermutete höhere Leistungsfähigkeit dieses Reaktortyps bezüglich der Stoffumsätze durch Besiedlung des Blähtonmaterials mit Mikroorganismen bei gleichzeitiger verbesserter Suspensa-Rückhaltung.

Wie bereits im Kapitel „Darstellung der Messergebnisse“ aufgezeigt, war der Suspensa-Austrag aus dem Versuchsreaktor größeren Schwankungen unterworfen und nicht als gering zu bezeichnen. Zur Verdeutlichung nochmals die Graphik:



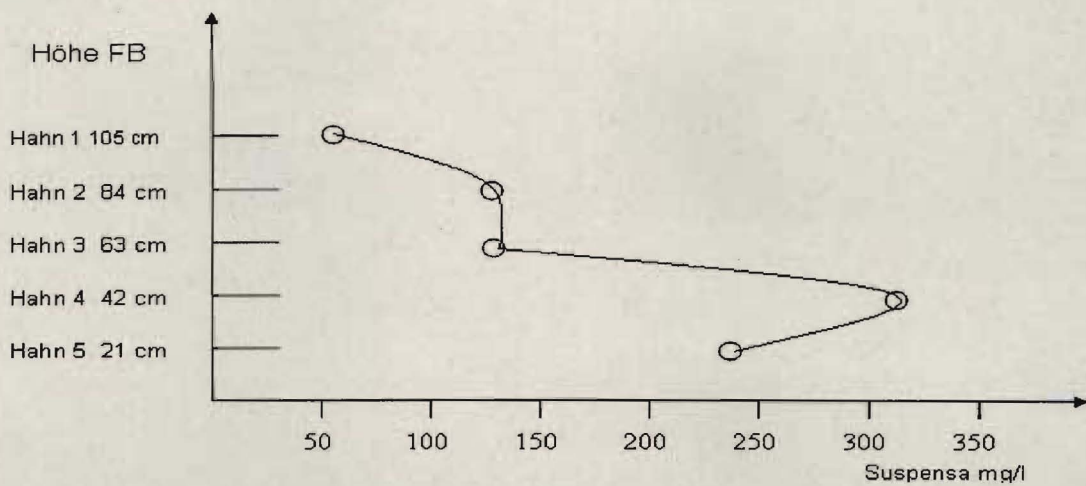
Um eine Vorstellung über die Feststoff-Verteilung über die Festbetthöhe zu erhalten, wurde hierzu ein Versuch durchgeführt:

Während des normalen Versuchsbetriebs wurden an den 5 Hahnöffnungen über die Festbetthöhe, aus der Rezirkulationsleitung und am Ablauf Proben entnommen zur Analyse des Feststoffgehalts.



Schemazeichnung

Ergebnisse:



Verteilung der Suspensa über die Höhe des Festbetts.

Im untersten Bereich des Festbetts (Hahn 5 und 4) lag die Suspensakonzentration mit 240 bis 310 mg sehr hoch. Im mittleren Bereich (Hahn 3 und 2) noch immer bei 140 mg/l. Erst im letzten Teilabschnitt (Hahn 1) vor Austritt aus dem Festbett lag die Suspensa-Konzentration bei einem geringeren Wert von 70 mg/l.

Betrachtet man nun die Messwerte für die Rezirkulationsleitung mit 160 mg/l und den Ablauf mit 110 mg/l Suspensa, wird deutlich, dass immer wieder höhere Feststoffkonzentrationen aus dem Festbett ausgetragen werden.

Bei diesen Untersuchungen wurde anhand der schlechten Filtriereigenschaften auch deutlich, wie ausnehmend fein die ausgetragenen suspendierten Stoffe sind.

In-Augenscheinnahme des Festbetts nach Versuchsende

Nach Beendigung der Versuche wurde die Laborversuchsanlage abgebaut und gereinigt. Bei dieser Gelegenheit konnte das Innere in Augenschein genommen werden.

Nachfolgend einige Bilder hierzu:



Ansicht des Düsenbodens und der Düsen



Ansicht von Stützschrift und Blähtonmaterial

Über den Düsen und im untersten Bereich des Festbetts (Stützschrift mit den ersten Blähtonkugeln) ist eine schleimige klebrige und farbige Masse zu erkennen.

Die Blähtonkugeln ließen keinen direkten außen aufliegenden Belag erkennen, jedoch waren die kleinen Hohlräume der Kugeln mit schwarzbrauner Masse gefüllt.

Zusammenfassung von Betrieb, Messergebnissen und Berechnungen

Die Laborversuchsanlage wurde am 30.1.2007 in Betrieb genommen.

Nach einer Animpfphase wurde mit der Zuführung von Nährlösung begonnen, welche den Hauptbestandteil Glucose beinhaltet, mit einem CSB von 10 g/l bei einem Nährstoffverhältnis von zu Beginn C:N:P = 350:5:1, dann 350:5:2, also mit erhöhtem Phosphatanteil und weiter einer zusätzlichen Magnesiumquelle.

Zunächst war der pH-Wert ein ständiges Problem; immer wieder sackte dieser unter der Versäuerung ab und musste korrigiert werden. Ab Mitte März stellte sich allmählich ein Gleichgewicht ein. Eine nennenswerte und stetig ansteigende Gasproduktion trat erst nach weiteren 4 Wochen ein.

Bei Erhöhung der Raumbelastung unter anfänglicher starker Versäuerung begann nach ca. 7 Wochen die Bildung von Biogas, zunächst in kleinen Mengen, dann unter Steigerung der Raumbelastung auf 5 kg CSB/m³*d in steigenden Mengen.

Mit Aufnahme einer Raumbelastung von 7,5 kg CSB/m³*d kam es zum Zusammenbruch des Betriebs. Nach der Wiederaufnahme konnte die Raumbelastung auf 10 kg CSB/m³*d erhöht werden, dabei musste der pH-Wert über ca. 5 Wochen wieder korrigiert werden. Bei stabilem Betrieb und weiter steigender Gasproduktion, welche sich auf mittlere Werte von ca. 45 l/d einpendelte, lief die Versuchsanlage bei der eingestellten Raumbelastung nahezu problemlos.

Die CSB-Abbauleistung erreichte Werte von ≥ 95 % im Originalablauf und ≥ 98 % im Filtrat, wobei leider zu beobachten war, dass der Ablauf mit wechselnden Mengen feinsten, schlecht filtrierbarer Suspensa belastet war.

Über den Versuchszeitraum konnte ein Spülprogramm erarbeitet werden, welches gleichzeitig schonend und sichtbar effektiv das Festbett von überschüssigen Feststoffen befreite. Trotzdem wurden weiter Feststoffe bei Konzentrationen um 150 – 300 mg/l ausgetragen.

Die Massenbilanz für Gasproduktion ergibt, dass knapp 70 % des Substrats in Biogas umgesetzt wurden, womit die Gasproduktion bei ca. 2/3 der Literaturwerte liegen würde; die Massenbilanz über die Nährstoffzugabe ergibt 98 % Stoffumsatz. Es ist davon auszugehen, dass das System entstandenes Biogas neben dem Austrag über den Ablauf zusätzlich über den Rezirkulationsbehälter verloren hat.

Betrachtung der Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung

Die erzielte Reinigungsleistung mit 95 bis 98 % bei einer Raumbelastung von 10 kg CSB/m³*d und den erreichten CSB-Ablaufwerten 200 bis 500 mg/l in der Originalprobe stellen ein hervorragendes Ergebnis dar.

Jedoch konnten nicht alle gesteckten Ziele im vorgegebenen Zeitrahmen erreicht werden.

Das Hauptproblem hierbei stellte der Feststoffaustrag dar:

Es wurden viele Versuche unternommen ein Spülprogramm zu entwickeln, das so effektiv ist, dass der Feststoffaustrag zwischen den Spülphasen minimal wird, aber das Gefüge im System nicht so sehr stört, dass es zu starken und/oder lang anhaltenden Prozesseinbrüchen kommt.

Es konnte zwar ein Spülprogramm erarbeitet werden, das eine gute Spülleistung bei geringer Störung des Prozesses ergab, aber der Feststoffaustrag mit sehr feinen Suspensa blieb immer noch so hoch, dass der Original-Ablauf-CSB bei 200 bis 500 mg/l analysiert wurde.

Aufgrund dieser Problematik wurde die Raumbelastung nicht weiter erhöht und bei 10 kg CSB/m³*d belassen.

Dieser hohe Suspensa-Austrag verhinderte die Untersuchungen zu einem weiteren Zielaspekt:

Über die Nährstoffdosierung musste bekannterweise auch Ammoniumstickstoff zugeführt werden. Die Ablaufwerte lagen in der Regel bei 40 bis 50 mg/l N-NH₄⁺ und würden somit eine weitere Reinigung erfordern. Angedacht war hierbei die Adsorption über Zeolith mit anschließender Desorption und Umsetzung zu Düngemittel.

Zu diesem Verfahrensansatz liefen bei Delphin Umwelttechnik GmbH im Rahmen eines weiteren Projektes (DBU AZ 23090) umfangreiche Untersuchungen.

Doch wie aus diesen Untersuchungen bereits bekannt, darf die Suspensibelastung des aufzuarbeitenden Wassers nur äußerst gering sein, da die Adsorbersäule, wie auch das Zeolith selbst sehr schnell verblockt.

Ausblick für die Zukunft

In einem Folgeprojekt sollten die gewonnenen Erkenntnisse nochmals aufgegriffen und weiter untersucht werden:

Eine Versuchsanlage im größeren Maßstab würde es ermöglichen, mehr Augenmerk auf den inneren Aufbau des Festbetts zu verwenden.

Da, wie in den vorliegenden Untersuchungen mehrfach erläutert, die Beschaffenheit und Menge der ausgetragenen Feststoffe den eigentlichen Hemmschuh für weiterführende Versuche bildeten, sollte dieses Thema ganz speziell angegangen werden.

Denkbar wären hierbei Untersuchungen zu unterschiedlichen Schichtungszonen im Festbett, mit eventuell unterschiedlichen Materialien und/oder verschiedenen Korndurchmessern, mit dem Ziel, den Suspensaustrag bei gleichzeitiger Steigerung der Raumbelastung zu verringern.