

Anaerobe Behandlung von Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren mit verschiedenen Trägermaterialien

Von Diplom-Ingenieur
Matthias Kozariszczuk
aus Berlin

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. U. Szewzyk

1. Bericht: Prof. Dr.-Ing. M. Kraume

2. Bericht: Prof. Dr.-Ing. U. Wiesmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08. Februar 2002

Berlin 2002

D83

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Februar 2002 unter der Leitung von Prof. Dr. M. Kraume am Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr. M. Kraume danke ich herzlichst für die Bereitstellung des Themas, die sehr guten Arbeitsbedingungen und seine stets bestehende Diskussionsbereitschaft.

Prof. Dr. U. Wiesmann danke ich sehr für die Bereitschaft, als Gutachter zur Verfügung zu stehen, sowie für seine konstruktive Kritik.

Bei Sandra Rosenberger, Dr. Joachim Ritter, Anja Drews, Kai Schulze, Christine Kloth sowie den anderen Kollegen des Arbeitskreises bedanke ich mich für das sehr gute Arbeitsklima, die konstruktiven Diskussionen und die Zeit, die wir außerhalb des Institutes verbrachten. Daneben seien die studentischen Hilfskräfte und Studien-/Diplomarbeiter erwähnt, die einen Teil des Grundsteins dieser Arbeit legten.

Vielen Dank an Prof. U. Szewzyk und die Mitarbeiter des Fachgebietes Ökologie der Mikroorganismen der Technischen Universität Berlin, für die Unterstützung in den mikrobiologischen Fragestellungen. Mein Dank richtet sich speziell an Dr. Wolfgang Wenzel, der mir die mikrobiologische Sicht auf ingenieurtechnische Problemstellungen eröffnete.

Mein besonderer Dank gilt vor allem meiner Freundin und meinen Eltern, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Abstract

Matthias Kozariszczuk

Anaerobe Behandlung von Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren mit verschiedenen Trägermaterialien

In den durchgeführten Untersuchungen wurde das komplexe und hochbelastete Abwasser Rübenmelasseschlempe sowie Essigsäure als Substrat eingesetzt. Ein Untersuchungsziel bestand in der Beschreibung des anaeroben Abbauverhaltens der Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren. In den Untersuchungen wurde im wesentlichen das Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik eingesetzt. Für den Verlauf der CSB-Konzentration über der Zeit wurde in Batchversuchen die Gültigkeit verschiedener kinetischer Ansätze (Kinetik 1. Ordnung, Monod-Kinetik) getestet. Der anaerobe Abbau konnte durch diese Ansätze nicht abgebildet werden. Eine Möglichkeit, die in diesen Batchversuchen gewonnenen Erkenntnisse zu beschreiben und mit anderen Ergebnissen vergleichen zu können, bestand in der Auftragung der Substratabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der zeitbezogenen CSB-Startkonzentration. Unterschiedliche CSB-Konzentrationen und entsprechend gebildete toxische Stoffwechselprodukte hatten in den durchgeführten Batchversuchen keinen messbaren Einfluß auf das Abbauverhalten.

Für die untersuchten Festbettreaktoren mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik wurde der methanogene Abbauschritt als der limitierende Abbau-schritt bestimmt. Untersuchungen im kontinuierlichen Reaktorbetrieb ergaben eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der Abbauleistungen für die Substrate Essigsäure und Rübenmelasseschlempe. In Untersuchungen zum Langzeitbetrieb wurde neben der maximalen Raumbelastung (50 g/Ld) eine hinsichtlich der Abbauleistung optimale Verweilzeit des Abwassers von ca. 15 - 20 h pro Festbettreaktor bestimmt. Die erreichten maximalen CSB-Abbaugrade von 80 % sind vergleichbar mit den Maximalwerten aus anderen Untersuchungen in denen ebenfalls das Abwasser Rübenmelasseschlempe eingesetzt wurde. Die Vorteile der hier untersuchten Festbettreaktoren lagen in den höheren

Raumzeitausbeuten von ca. 20 g/Ld - 25 g/Ld bei CSB-Abbaugraden von 80 %. Ergänzend zu dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik wurden in Parallelversuchen weitere Immobilisierungsmaterialien (Siran-Glas, Polypropylen, Blähton) eingesetzt. Im Vergleich der einzelnen Materialien wies der Festbettreaktor mit der geschäumten Keramik die höchste Abbauleistung auf. Bis zu einer Verweilzeit von 15 h betrug der CSB-Abbaugrad zwischen 75 % - 80 %. Diese hohe Leistungsfähigkeit ist vor allem auf die relativ hohe makroskopische Oberfläche zurückzuführen. Die hohe mikroskopische Oberfläche des Siran-Glases erwies sich als nicht ausschlaggebend für die Abbauleistung.

In verschiedenen Untersuchungen konnte das gute Verhalten der Festbettreaktoren gegenüber dynamischen Änderungen der CSB-Zulaufkonzentration und des Zulaufvolumenstromes festgestellt werden. Selbst auf einem sehr hohen Belastungsniveau, die reale Verweilzeit des Abwassers betrug in diesem Fall ca. 5,5 h, brach bei einer Halbierung der Verweilzeit der Abbau in dem Festbettreaktor nicht zusammen.

Eine wesentliche Rolle in den durchgeführten Untersuchungen spielte der Einsatz neuer mikrobiologischer Methoden. Durch die Anwendung von Gensonden war es möglich, die Aktivität und die Zusammensetzung der Bakterienpopulation zu bestimmen. Anhand der durchgeführten Versuche wurde deutlich, daß insbesondere bei der Verbesserung der Lebensbedingungen für die Bakterienpopulation die Gensonden zum besseren Verständnis des Reaktorstatus beitrugen.

Abstract

Matthias Kozariszczuk

Anaerobic Digestion of Sugar Cane Molasses in Fixed Bed Reactors with Different Immobilisation Materials

The anaerobic digestion of the complex and high concentrated waste water sugar cane molasses was investigated. A main aim of the investigations was the description of the anaerobic process in fixed bed reactors. In most cases highly porous ceramic was used as immobilisation material. In batch experiments first order kinetic and monod kinetic were tested to describe the reduction of COD-concentration. The results did not correspond with the kinetic approaches. However, to compare the results of the batch experiments with other batch experiments the chart of COD-removal rate versus batch-time weighted COD start-concentration was used. Different COD start-concentrations (13 g/L - 32 g/L) and resulting toxic metabolism concentrations (sulphide, ammonia) had no impact on the investigated degradation process.

The methanogenic reduction step was determined as limiting reduction step for digestion of sugar cane molasses in fixed bed reactors with highly porous ceramic. In investigations using acetic acid or sugar cane molasses as substrates very similar digestion performances were observed. In long term investigations an optimal hydraulic retention time for waste water in fixed bed reactors of 15 - 20 h per reactor was found. Using this retention time a maximal COD removal efficiency of 80 % was achieved which is in good correspondence with results of literature references. The advantage of the actually used fixed bed reactors is a higher observed removal efficiency rate of 20 g/Ld - 25 g/Ld coming along with a removal efficiency of 80 %.

A part from the immobilisation material highly porous ceramic other materials - siran glass, polypropylene, foamclay - were investigated. However, highly porous ceramic showed the best degradation performance, due to the big macroscopic surface of the material. The big microscopic surface of siran glass turned out not to be important for the degradation rate.

Different investigations proofed the good behaviour of fixed bed reactors at dynamic changes of COD-inlet-concentration and volumetric flow rate. Even for high COD-loading rates (retention time 2,75 h) no collapse of the anaerobic digestion did not occurred.

Very important for the performed investigations was the application of new microbiological methods. Oligonucleotide probes allowed to determine the activity and composition of the microbial population inside the fixed bed reactor. Especially for the improvement of growth conditions for the microbial population the gene probes lead to a better understanding of the microbial processes.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	xi
Abkürzungsverzeichnis	xiii
1 Einleitung	1
2 Ziel der Arbeit	3
3 Grundlagen zur Diskussion	5
3.1 Grundlagen des anaeroben Abbaus	5
3.1.1 Modell des anaeroben Abbaus	6
3.1.2 Inhibierungsfaktoren des anaeroben Abbauprozesses . .	8
3.2 Beschreibungsmöglichkeiten anaerober Reaktionen	14
3.2.1 Kinetiken anaerober Reaktionen	14
3.2.2 Empirische Beschreibungsansätze	18
3.3 Dynamik anaerober Reaktoren	19
3.4 Reaktoren mit immobilisierter Biomasse	21
3.4.1 Festbettreaktor	23
3.4.2 Wirbelschichtreaktor	28
3.5 Anwendung von Oligonukleotidsonden	29
3.5.1 Funktionsweise von Oligonukleotidsonden	30
3.5.2 Einsatzmöglichkeiten von Oligonukleotidsonden	32

3.6	Behandlung von Melasseschlempen	34
4	Material und Methoden	41
4.1	Aufbau der Versuchssysteme	41
4.2	Immobilisierungsmaterialien	44
4.3	Substrat	47
4.4	Analytik	48
4.4.1	CSB	48
4.4.2	Sulfid	49
4.4.3	Ammonium	49
4.4.4	pH - Wert	49
4.4.5	Kurzkettige Fettsäuren	50
4.5	Messmethoden	51
4.5.1	Biogasvolumenstrom / Biogaszusammensetzung	51
4.5.2	Probenvorbereitung zur Rasterelektronenmikroskopie und mikroskopische Untersuchungen	53
5	Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion	55
5.1	Langzeitbetrieb	55
5.1.1	Maximale Belastbarkeit des Festbettreaktors	56
5.1.2	Veränderung der Verweilzeit in den Festbettreaktoren	59
5.2	Einordnung des Abbauverhaltens von Rübenmelasseschlempe im kontinuierlichen Reaktorbetrieb	69
5.3	Bestimmung des Abbauverhaltens der Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren	73
5.3.1	Bestimmung des Abbauverhaltens durch Auswertung von Batchversuchen	74
5.3.2	Definitionsansätze zur Beschreibung des Abbauverhal- tens von Rübenmelasseschlempe	79
5.4	Bestimmung des Abbauverhaltens von Essigsäure in Festbette- raktoren	82

5.5	Dynamik des Abbauverhaltens von Rübenmelasseschlempe in anaeroben Festbettreaktoren	86
5.6	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf unterschiedliche Reaktordimensionen	92
5.7	Einfluß des Immobilisierungsmaterials auf die Abbauleistung .	94
5.8	Anfahrvorgang	101
5.8.1	Systematische Untersuchung der Anfahrstrategie	104
5.9	Alternativen zum Festbettreaktor	110
5.10	Anwendung von Oligonukleotidsonden während des Reaktorbetriebes	118
5.10.1	Statusbestimmung des Reaktors	119
5.10.2	Untersuchung zur Limitierung der Bakterienpopulation	122
5.10.3	Kontrollmöglichkeiten während des Anfahrvorgangs und im sequentiellen Reaktorbetrieb	123
6	Zusammenfassung	129

Formelzeichen

B_R	Raumbelastung	$g/(L\ d)$
B_{Rreal}	Raumbelastung bezogen auf das freie Reaktorvolumen	$g/(L\ d)$
c_{Sab}	Ablaufkonzentration	g/L
c_B	Bakterienkonzentration	g/L
c_{Sein}	Eingangskonzentration	g/L
$c_{Seinabb.}$	biologisch abbaubare Eingangskonzentration	g/L
c_0	Startkonzentration	g/L
c_S	Substratkonzentration	g/L
$c_{Sabb.}$	biologisch abbaubare Substratkonzentration	g/L
$c(t)$	Konzentration zum Zeitpunkt t	g/L
d	Konstante	
$\Delta G'_0$	Energiegewinn	kJ
k	Reaktionskonstante	$1/h$
K_B	Sättigungskonzentration	g/L
K_S	”Halbwertskonzentration”	g/L
P_{Gas}	Gasproduktivität	$1/h$
r_{BW}	Bakterienwachstumsgeschwindigkeit	$g_{oTS}/(L\ d)$
r_{Sint}	integrale Substratumwandlungsgeschwindigkeit	$g/(L\ d)$
r_{Smax}	maximale Substratumwandlungsgeschwindigkeit	$g/(L\ d)$
r_S	Substratumwandlungsgeschwindigkeit	$g/(L\ d)$

r_{Seff}	effektive Substratumwandlungsgeschwindigkeit	g/(L d)
RZA	Raumzeitausbeute	g/(L d)
t	Zeit	min, h, d
$\dot{V}$	Substratvolumenstrom	L/h
$\dot{V}_{\text{max}}$	maximaler Volumenstrom	L/h
$\dot{V}_{\text{G}}$	Biogasvolumenstrom	L/h
V_{R}	Reaktorvolumen	L
V_{Rreal}	reales Reaktorvolumen	L
$Y_{\text{B/S}}$	Ertragskoeffizient	g _{oTS} /gCSB
$Y_{\text{Gas/S}}$	Gasausbeute	L _{Biogas} /gCSB
α	Abbaugrad	%
μ	Wachstumsgeschwindigkeit	g/(L d)
μ_{max}	maximale Wachstumsgeschwindigkeit	g/(L d)
τ	Verweilzeit	h, d
τ_{real}	reale Verweilzeit	h, d

Abkürzungsverzeichnis

CSB	chemische Sauerstoffkonzentration	g/L
BSB ₅	biologisch abbaubare CSB-Konzentration in 5 Tagen	g/L
E	Enzym	
ES	Enzym-Substrat-Komplex	
k_1, k_2, k_3	Geschwindigkeitskonstanten	
oTS	organische Trockensubstanz	g/L
oTS _{aus}	ausgetragene organische Trockensubstanz	g/L
P	Produkt	
S	Substrat	

Kapitel 1

Einleitung

In dem letzten Jahrzehnt hat sich der industrielle Wasserverbrauch in der BRD um ca. 25% verringert. Diese Verringerung ist vor allem auf die hohe Wiedernutzung des eingesetzten Wassers zurückzuführen. Die Wassereinsparung betrifft vor allem die Entnahme von Oberflächenwasser. Der Bedarf an Grund- und Quellwasser ist mit 2,8 Mrd. m^3 nahezu gleich geblieben (STATISTISCHES BUNDESAMT [Stat00]). Besonders im Fall von Prozesswässern konnte durch den Einsatz von Aufkonzentrierungsverfahren (z.B. Membranverfahren) Wasser im Kreislauf geführt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Aufkonzentrierung von Spülwässern in der Stahlindustrie, die während des Beizvorganges anfallen. Durch die eingesetzten Verfahren entsteht häufig ein hoch belastetes Konzentrat, daß mit anaeroben Reinigungsverfahren behandelt werden kann. Gleiches gilt für andere hochbelastete Abwässer, zu deren Behandlung häufig anaerobe und aerobe Verfahrensstufen kombiniert werden.

Biologische Verfahren sind vor allem in der kommunalen Abwasserreinigung weit verbreitet. Obwohl diese Verfahren immer öfter für die Behandlung industrieller Abwässer eingesetzt werden, ist das Potential noch nicht ausgeschöpft. Ein Grund hierfür liegt unter anderem in dem Spezialwissen, daß das Betriebspersonal besitzen muss. Fehler im Anlagenbetrieb können oft nur

durch erhöhten Aufwand, z.B. die Reinstallation der Bakterienpopulation, kompensiert werden. Biologische Anlagen werden deshalb häufig als anfällige bzw. instabile Systeme angesehen.

Auch schon bestehende Anlagenkonzepte stabiler und sicherer zu gestalten, sollte deshalb Aufgabe der Forschung sein. Probleme im Langzeitbetrieb bzw. mit Betriebswässern können so schon während der Untersuchung im kleineren Maßstab erkannt und gelöst werden. Besondere Bedeutung werden in Hinblick auf die Anlagenstabilität die in jüngster Zeit häufig untersuchten Membranbioreaktoren erlangen. Mit diesen Reaktoren ist ein Rückhalt der Biomasse auch bei hohen hydraulischen Belastungen möglich. Ein Überimpfen mit neuer Biomasse, aufgrund zu geringer Verweilzeiten des Abwassers in dem Abwasserreaktor und der damit verbundenen Reduzierung der Bakterienkonzentration, ist dadurch nicht notwendig .

In den letzten Jahrzehnten sind auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreinigung vielfältige Untersuchungen durchgeführt worden, die zur Weiterentwicklungen der eingesetzten Reaktoren, im wesentlichen UASB,- Festbett- und Wirbelbettreaktoren, führten. Eine weitere Steigerung der Leistungsfähigkeit der eingesetzten Reaktoren bzw. die Stabilisierung des Anlagenbetriebes lässt sich vor allem durch die bessere Kenntnis der anaeroben Abbauwege erzielen. Neue mikrobiologische Methoden, die z.B. von LEMMER ET AL. [Lemm96] dargestellt wurden, erlauben den Einblick in die Aktivität und Zusammensetzung der etablierten Bakterienpopulation. Kann im aeroben Bereich die spezifische Aktivität der Bakterienpopulation gut mit Hilfe des Redoxfarbstoffes CTC bestimmt werden, kommen im anaeroben Bereich Oligonukleotidsonden zum Einsatz (RASKIN ET AL. [Rask95]). Die Ergebnisse der momentan auf diesem Gebiet durchgeführten Grundlagenforschung können in den kommenden Jahren immer häufiger in der Praxis angewendet werden. Erste Ansätze zur Kopplung dieser neuen mikrobiologischen Parameter mit verfahrenstechnischen Parametern werden unter anderem in dieser Arbeit vorgestellt.

Kapitel 2

Ziel der Arbeit

Ziel der Untersuchungen ist es, das Abbauverhalten von Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren, in denen eine komplexe Bakterienpopulation etabliert ist, zu bestimmen und eine geeignete Beschreibung vorzunehmen. Daneben werden Ergebnisse zur Dynamik von Reaktoren mit immobilisierter Biomasse vorgestellt. Es sollen Aussagen über das Verhalten dieser Reaktoren bei wechselnden Belastungen sowie während einer sequentiellen Betriebsweise getroffen werden. Trotz der vielfältigen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreinigung warfen Literaturrecherchen und eigene Voruntersuchungen die Frage nach einer Anfahrstrategie, die eine sichere und schnelle Inbetriebnahme von Anaerobreaktoren ermöglicht, auf. Es soll der Frage nachgegangen werden, welche verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen notwendig sind, um eine Inbetriebnahme mit den oben genannten Eigenschaften durchführen zu können. Zur Entwicklung eines hinsichtlich des Abbauverhaltens und der Reaktorstabilität optimalen Konzeptes werden unterschiedliche Reaktortypen mit verschiedenen Immobilisierungsmaterialien betrachtet. Neben guten Abbauleistungen, d.h. der vollständigen Reduktion der biologisch abbaubaren organischen Inhaltsstoffen, in den einzelnen Reaktoren stehen deren Stabilität und Langzeitverhalten im Mittelpunkt der Untersuchungen. Besonderer Wert wird auf die

Anwendbarkeit und die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Reaktordimensionen gelegt. Dieses Ziel beinhaltet den Anspruch, daß zur Optimierung des Abbauverhaltens dem Abwasser keine weiteren Chemikalien zugesetzt werden.

Als Abwasser dient in den Untersuchungen Rübenmelasseschlempe. Die Reduktion der organischen Fracht dieses Abwassers erfolgt durch eine komplexe Bakterienpopulation, die sich aufgrund des komplexen Abwassers und der verfahrenstechnischen Rahmenbedingungen entwickelt. Diese komplexe Bakterienpopulation bildet die Basis für die durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen.

Aufgrund der engen Kooperation mit den Partnern der Mikrobiologie vom Fachgebiet Ökologie der Mikroorganismen ist es möglich, neue mikrobiologische Methoden (Oligonukleotidsonden) zur Untersuchung und Überwachung des Abbauverhaltens einzusetzen. Dadurch stehen zur Beurteilung des "Betriebszustandes" des anaeroben Reaktors Parameter wie die Aktivität und die Zusammensetzung der etablierten Bakterienpopulation zur Verfügung. Es soll ein Ansatz zur Einbeziehung der neuen mikrobiologischen Methoden in die gesamtheitliche Beurteilung des anaeroben Abbaus für das komplexe Abwasser entwickelt werden. Von Interesse ist die Anwendbarkeit der neuen mikrobiologischen Parameter während des Anlagenbetriebes. In diesem Zusammenhang sind mögliche Unterschiede in der Bakterienpopulation, die sich aufgrund veränderter Betriebsbedingungen ergeben, von besonderer Bedeutung.

Durch die Verwendung des komplexen, realen Abwassers Rübenmelasseschlempe sollen die einzelnen Versuche möglichst praxisnah gehalten werden. Diese Vorgehensweise ist nicht nur für die verfahrenstechnische Beurteilung des Abbauprozesses sondern auch für die Anwendung der Oligonukleotidsonden von Bedeutung. Störfaktoren wie z.B. das Hintergrundsignal, daß bei der Fluoreszenzmikroskopie durch die verwendete Rübenmelasseschlempe entsteht, können in der Weiterentwicklung der neuen mikrobiologischen Verfahren mit berücksichtigt werden.

Kapitel 3

Grundlagen zur Diskussion

Auf dem Gebiet der anaeroben Abwasserreinigung ist in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt worden. Besonders die anaerobe Behandlung von industriellen und gewerblichen, stark belasteten Abwässern ist vielfach eine wirtschaftlich interessante Alternative. Gegenüber aeroben Belebungsverfahren liegen die Vorteile des anaeroben Verfahrens in dem Energiegewinn durch Biogasproduktion und der Unabhängigkeit vom Sauerstoffeintrag. Standen bislang im wesentlichen nur verfahrenstechnische Parameter für die Untersuchung und Optimierung der anaeroben Prozesse zur Verfügung, ist aufgrund der Entwicklung von Gensonden und der damit verbundenen Möglichkeit der Populations- und Aktivitätsanalyse heute eine kurzfristige Einbeziehung von mikrobiologischen Parametern möglich.

3.1 Grundlagen des anaeroben Abbaus

Es soll im folgenden zu den wesentlichen Punkten des anaeroben Abbauprozesses ein kurzer Überblick gegeben werden. In diesem Zusammenhang soll vor allem auf die für die Diskussion der Versuchsergebnisse wesentlichen Grundlagen eingegangen werden.

3.1.1 Modell des anaeroben Abbaus

Im allgemeinen wird heute der anaerobe Abbau als ein Vorgang von vier ineinandergreifenden Abbaustufen betrachtet. Abbildung 3.1 zeigt das vierstufige Abbaumodell. Die vier Abbaustufen können nach MUDRACK und KUNST

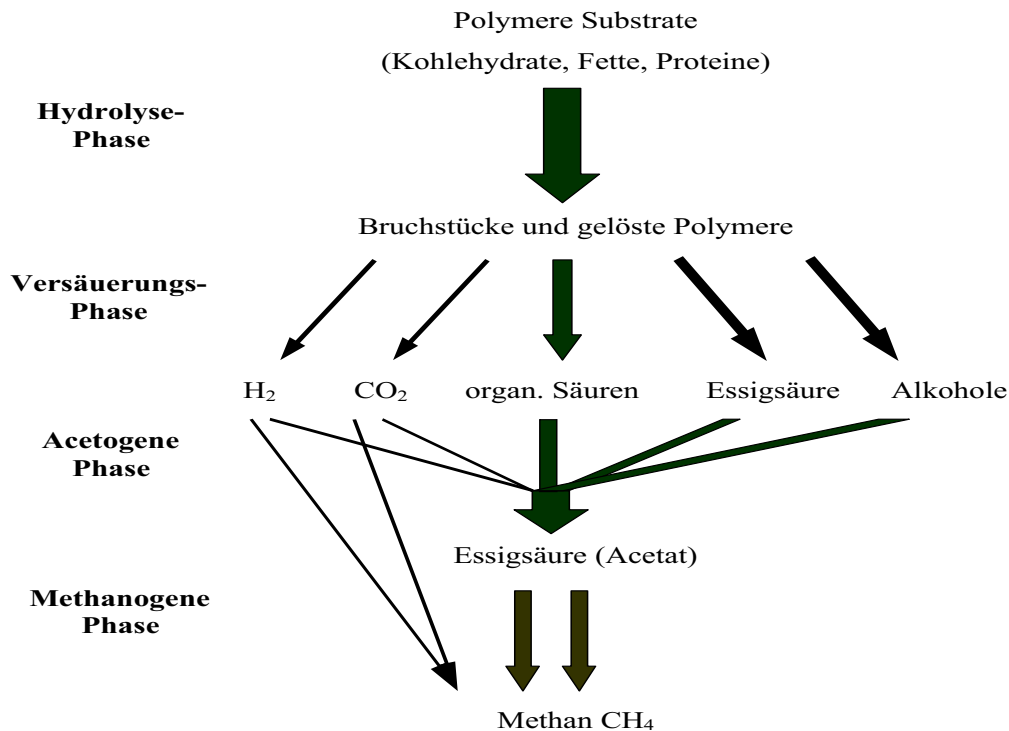


Abbildung 3.1: Schema des anaeroben Abbaus nach MUDRACK und KUNST [Mudr91]

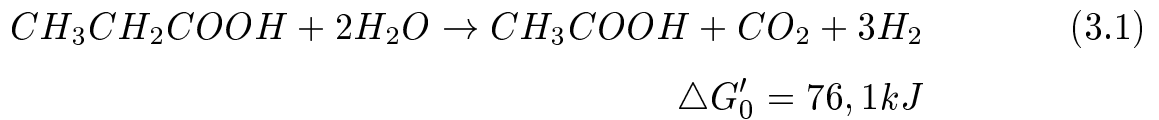
[Mudr91], BÖHNKE [Anae93], SCHLEGEL [Schl92], ZEHNDER [Zehn88] wie folgt beschrieben werden:

Hydrolysephase - durch fermentative Mikroorganismen werden Exoenzyme (Amylasen, Lipasen, Proteasen) ausgeschieden, die außerhalb der Zelle polymere Substanzen (Eiweiße, Fette, Kohlenhydrate) in deren Grundbausteine (Aminosäuren, Fettsäuren, Zucker) zerlegen. Dieser Abbauschritt ist energetisch günstig. Entsprechend ergeben sich für die beteiligten Organismen hohe Wachstumsgeschwindigkeiten. Eine Ausnahme bildet der Abbau partikulärer

oder faseriger Abfälle. Hier kommt es nach VALENTINI ET AL. [Vale97] aufgrund der Unzugänglichkeit der Fasern zu einer Umsatzlimitierung des anaeroben Abbauvorgangs durch die Hydrolysephase.

Fermentationsphase - Grundbausteine (Aminosäuren, Fettsäuren, Zucker) werden von fermentativen Bakterien aufgenommen und verstoffwechselt. Es kommt zur Bildung kurzkettiger organischer Säuren sowie von Wasserstoff und Kohlendioxid. Diese Phase wird wegen der Bildung leicht flüchtiger Fettsäuren auch als Versäuerungsphase bezeichnet. Im allgemeinen kommt es durch die Säurebildung zu einem Abfall des pH-Wertes. Nur bei der Behandlung proteinhaltiger Abwässer wird durch die Ammoniumbildung der pH-Wert konstant gehalten bzw. angehoben.

Acetogene Phase - die kurzkettigen organischen Säuren werden unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Acetat umgewandelt [Boon80]. Da diese Organismen sehr schnell durch die eigenen Stoffwechselprodukte gehemmt werden, leben acetogene Organismen in Symbiose mit den Methanbakterien. Bei Betrachtung des Abbauschritts von Propionsäure zu Essigsäure

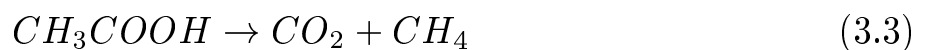


wird deutlich, daß unter normalen Bedingungen kein Energiegewinn möglich ist [Kus93]. Erst bei einer deutlichen Verringerung des Wasserstoffpartialdruckes unter 10^{-4} mbar ist ein Energiegewinn für die acetogenen Bakterien möglich.

Methanogene Phase - in der Regel wird Acetat zu Methan (nach BÖHNKE [Anae93] ca. 70% des gesamten Methans) und Kohlendioxid oder Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methan verstoffwechselt. Bei Betrachtung von $\Delta G'_0$ für die einzelnen Reaktionen (nach THAUER ET AL. [Thau77])



$$\Delta G'_0 = -136,8 kJ$$



$$\Delta G'_0 = -36 kJ$$

wird deutlich, daß autotrophe Methanbakterien durch den höheren Energiegewinn eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit besitzen können als heterotrophe Methanbakterien. Limitierend ist in diesem Zusammenhang die Wasserstoffkonzentration, so daß der größere Teil des Methans (s.o.) aus der Verstoffwechselung der Essigsäure entsteht.

Anhand der einzelnen Abbauschritte wird die enge Verflechtung zwischen den jeweiligen Mikroorganismengruppen deutlich. Daraus resultiert die Notwendigkeit des Zusammenschlusses der Einzelorganismen zu Bakterienflocken oder Biofilmen. Je nach Komplexität des zu behandelnden Abwassers variiert die Zeitdauer zur Reduktion der Inhaltsstoffe. Häufig existiert ein limitierender Abbauschritt. Ziel entsprechender Untersuchungen ist es, diesen zu finden und die Limitierung so weit wie möglich zu reduzieren. Die Möglichkeiten der Limitierung des anaeroben Abbaus sind aufgrund der vier unterschiedlichen Abbaustufen vielfältig.

3.1.2 Inhibierungsfaktoren des anaeroben Abbauprozesses

Grundsätzlich muss zwischen der Inhibierung aufgrund vorhandener Toxine in dem zulaufenden Abwasserstrom und entstehender, toxisch wirkender Stoffwechselprodukte unterschieden werden. Da die einzelnen Abbaureaktionen enzymatisch gesteuert und entsprechend temperatur- und pH-abhängig sind, führt eine Abweichung von der Idealtemperatur und dem idealen pH-Wert zu einer Verringerung der Abbauleistung. Neben diesen Inhibierungsfaktoren können fehlende Nährstoffe, Vitamine bzw. Spurenelemente ebenfalls limitierend wirken. Eine Limitierung wirkt sich in erster Linie auf die Wachstumsgeschwindigkeit der betroffenen Organismen aus. Die wichtigsten Spurenelemente und deren notwendige Konzentrationen sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Daneben wird u.a. für kohlenhydrathaltiges Abwasser ein CSB:N:P:S-Verhältnis von 300:5:1:1, ansonsten 800:5:1:1 vorgeschlagen [Mudr91].

Im folgenden soll vor allem auf die für die durchgeführten Untersuchungen

Spurenelemente	Konzentration in [mg/L]
Eisen	1 - 10
Nickel	0,005 - 0,5
Kobalt	0,003 - 0,06
Molybdän	0,005 - 0,05
Selen	0,08
Wolfram	0,1 - 0,4

Tabelle 3.1: Konzentrationsbereich für gelöste Spurenelemente nach ATV - ARBEITSBERICHTE [ATV90]

wichtigen Inhibierungen (hohe Sulfid-, Ammonium-, Fettsäurekonzentrationen) eingegangen werden. Weitere Angaben zu toxischen Konzentrationen können der Literatur entnommen werden [Ana93].

Entscheidend für die Toxizität der nachfolgenden Komponenten sind die undissoziierten Formen. Nur sie können durch die geladene Zellmembran in die Zelle gelangen und dort die Stoffwechselvorgänge stören.

Schwefelverbindungen wirken in der Form des Schwefelwasserstoffs schon in geringen Konzentration toxisch. Für die undissoziierte Form werden von verschiedenen Autoren (siehe Tabelle 3.2) unterschiedliche Konzentrationen angegeben, die zu einer Limitierung der Abbauleistung führen. Die prozentuale Verteilung der Formen HS^-/H_2 ist vom pH-Wert abhängig. Abbildung 3.2 zeigt das Dissoziationsgleichgewicht für Schwefelwasserstoff. In diesem Zusammenhang wird die Notwendigkeit eines neutralen bis leicht basischen pH-Wertes für den vollständigen anaeroben Abbauprozess deutlich.

Im Falle einer Inhibierung spielt neben der Adaption der Mikroorganismen an den Schwefelwasserstoff der betroffene Organismus an sich eine entscheidende Rolle. Die Angabe toxischer Sulfidkonzentrationen erfolgte in der Literatur häufig ohne Kenntnis der Zusammensetzung der etablierten Population. Da die Zusammensetzung der jeweils etablierten Bakterienpopulation aufgrund von unterschiedlichen Abwässern und Behandlungssystemen variiert, ist demzufol-

Autor	kritische Schwefelwasserstoffkonzentration
MUDRACK und KUNST [Mudr91]	ab 23 mg/L signifikante Hemmung
POLOMSKI UND MÄRKEL [Polo98]	50%-ige Hemmung der Methanogenen ab 85 mg/L
MIZUNO ET AL. [Mizu98]	Hemmung der Versäuerung ab 100 mg/L
KOLMERT ET AL. [Kolm97]	reversible Hemmung der Sulfatreduzierer ab ca. 110 mg/L
HOUTEN ET AL. [Hout94]	Inhibierung der Population ab ca. 110 mg/L
SHIN ET AL. [Shin95]	beginnende Hemmung der Methanogenen ab 100 mg/L; komplette Hemmung der Methanogenen ab 200 mg/L
MEYER-JENS ET AL. [Meye95]	kritische Sulfidkonzentration für Methanogene bei 65 mg/L
IMAI ET AL. [Imai98]	unter 200 mg/L keine Inhibierung
OLESZKIEWICZ ET AL. [Oles89]	50 %-ige Hemmung der Methanogenese bei 270 mg/L
KUNST [Kuns85]	Absinken der Methanbildungsrate um ca. 40 % bei 38 mg/L

Tabelle 3.2: Inhibierung durch undissoziierte Schwefelwasserstoffkonzentrationen

ge eine Übertragung der Ergebnisse auf andere Reaktorsysteme mit Fehlern behaftet. Anhand der Literaturdaten kann für die undissoziierte Schwefelwasserstoffkonzentration nur ein Grenzbereich von 40 mg/L - 100 mg/L angegeben werden, in dem eine Inhibierung anaerober Organismen beginnt. Um die maximale Inhibierungskonzentration für Schwefelwasserstoff angeben zu können, ist die Kenntnis der etablierten Bakterienpopulation notwendig. Das Wissen über die Zusammensetzung der Bakterienpopulation kann u.a. durch den Einsatz gruppen- bzw. artspezifischer Gensonden erfolgen, die in Kapitel 3.5 vorgestellt werden.

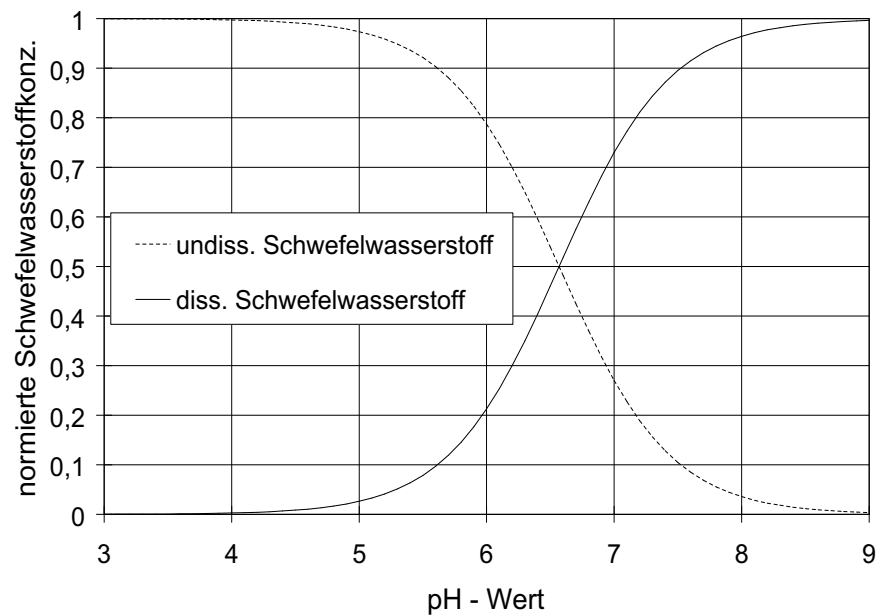


Abbildung 3.2: Dissoziationsgleichgewicht für Schwefelwasserstoff

In anaeroben Prozessen entsteht Schwefelwasserstoff aus der Reduzierung vorhandener Sulfate durch Sulfatreduzierer. Für diesen Stoffwechselvorgang benötigen die sulfatreduzierenden Bakterien dieselben Ausgangsstoffe (Wasserstoff, Essigsäure) wie die Methanbakterien. Aufgrund des höheren Energiegewinns, der bei der Sulfatreduktion möglich ist, kommt es zu einer Bevorteilung der Sulfatreduzierer gegenüber den methanogenen Organismen. Ein weiterer Vorteil für die Sulfatreduzierer besteht in der höheren Substrataffinität. KRISTHANSSON ET AL. [Kris82] geben den K_s -Wert bezüglich des Substrats Wasserstoff für *Desulfovibrio spec.* mit $1 \mu\text{M}$ und für *Methanobreviabacter* mit $6 \mu\text{M}$ an. Aufgrund der höheren Substrataffinität der sulfatreduzierenden Organismen im Vergleich zu den Methanbakterien kommt es nach OMIL ET AL. [Omil98] bei einem Verhältnis von CSB : SO_4^{2-} kleiner 0,67 zu einer vollständigen Behinderung der methanogenen Population.

Stickstoffverbindungen in Form von Nitrat werden von anaerob lebenden Mikroorganismen zu Ammoniak reduziert. Unter anaeroben Bedingungen wird die für die Stoffwechselvorgänge notwendige Energie durch Gärung bereitgestellt. Das Nitrat nimmt hier die Stellung des terminalen Elektronenakzep-

tors ein, ähnliche wie der Sauerstoff bei der aeroben Atmung. In der weiteren Reduzierung des Ammoniaks zu Ammonium findet keine Energiegewinnung statt. In diesem Schritt wird frei werdender Wasserstoff im Rahmen der Acetatgärung auf das Nitrit übertragen. Daneben wird Ammonium/Ammoniak hauptsächlich durch die Reduzierung von Proteinen oder Aminosäuren gebildet. Ähnlich wie im Fall des Schwefelwasserstoff stehen Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit des pH-Wertes im Gleichgewicht (Abbildung 3.3). Eine Inhi-

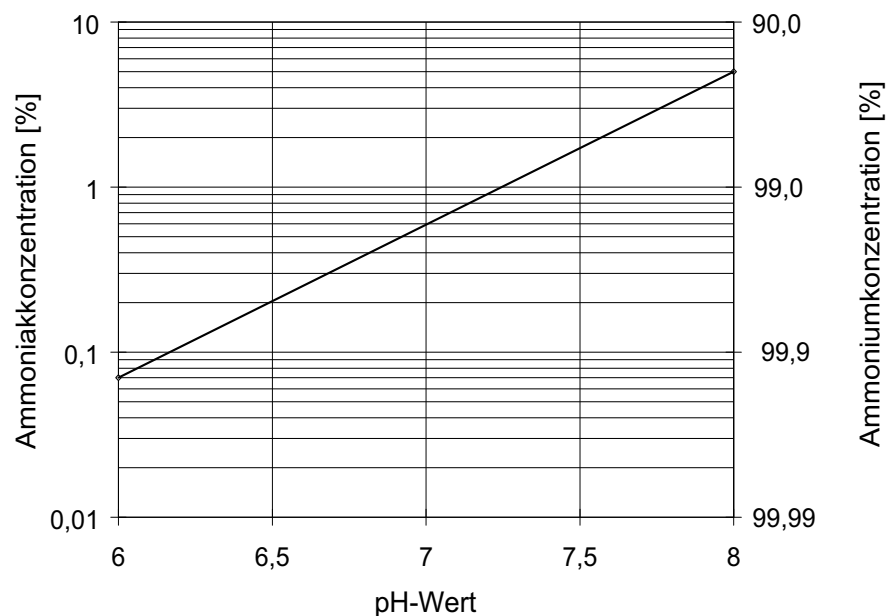


Abbildung 3.3: Dissoziationsgleichgewicht Ammonium/Ammoniak

bierung kann sowohl durch Ammonium als auch durch Ammoniak erfolgen. Im allgemeinen wird Ammoniak als die toxischere Komponente angegeben. LAY ET AL. [Lay98] untersuchten die Auswirkungen der vorhandenen Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen auf die methanogene Aktivität im mesophilen Bereich. Erste Inhibierungen wurden für Ammonium bei einem pH-Wertebereich zwischen 6,5 - 9 mit 1 g/L - 3 g/L NH_4^+ -N angegeben. Im Fall von Ammoniak ergaben sich für denselben pH-Bereich zwischen 60 mg/L und 800 mg/L NH_3 -N toxische Effekte. Die Werte der toxischen Grenzkonzentrationen hängen wie auch im Fall des Schwefelwasserstoffs von der Adaption und der Empfindlichkeit der betroffenen Mikroorganismen ab. Neben der Abhängigkeit vom pH-

Wert liegt ein Einfluß der Temperatur auf die Toxizität vor. Nach MUDRACK und KUNST [Mudr91] verschieben sich die toxischen Konzentrationen mit steigenden Temperaturen nach unten. Diese Aussagen finden sich bei BÖHNKE [Anae93] wieder. Er beschreibt die Erhöhung der zulässigen Konzentrationen für $\text{NH}_4\text{-N}$ um ca. 35 % bei einer Verringerung der Temperatur von 38°C auf 30°C .

Die Hemmung durch **organische Fettsäuren** kann entweder durch hohe Konzentrationen in dem zugeführten Substrat oder durch eine Akkumulation der Fettsäuren innerhalb des Anaerobreaktors erfolgen. Der zweite Fall ist im allgemeinen auf eine Eigenhemmung der Fettsäure abbauenden Bakterien zurückzuführen, die u.a. durch oben genannte toxische Stoffwechselprodukte initiiert werden kann. Die Akkumulation und die damit verbundene toxische Wirkung der Fettsäuren kommt als Folgeerscheinung zu der verursachenden Inhibierung hinzu. Inhibierungen durch organische Fettsäuren treffen vor allem die methanogene Population. Im Falle einer Hemmung kommt es zu einer sich verstärkenden Wirkung der organischen Fettsäuren. Nach MÄRKEL UND PIETSCH [Maer98], AUSTERMANN-HAUN [Aust97] u. a. sind die undissoziierten Fettsäuren für die toxische Wirkung auf die Mikroorganismen entscheidend. Durch das ungehinderte Eindringen der undissoziierten Fettsäuren in die Bakterienzelle kommt es in dieser zu einer Störung des Ionenhaushaltes. Der mit dem Eindringen der undissoziierten Fettsäuren verbundene Abfall des pH-Wertes in der Zelle, kann im Extremfall zu einer Eiweißfällung und damit zum Zelltod führen [Gall98]. Das Dissoziationsgleichgewicht verläuft qualitativ ähnlich dem des Schwefelwasserstoffs. Mit steigendem pH-Wert sinkt die Konzentration der undissoziierten Fettsäuren und damit auch deren Toxizität (Abbildung 3.4). So setzt nach KROIS [Kroi85] für undissoziierte Essigsäure ab ca. 10 mg/L - 20 mg/L und für undissoziierte Propionsäure ab ca. 3 mg - 5 mg/L die hemmende Wirkung auf die methanogene Population ein.

Entsprechend der Wirkung der aufgeführten toxischen Stoffwechselkomponenten wird die Notwendigkeit deutlich, pH-Werte zwischen 7 und 8 einzustellen. Bei Einsatz eines Abwassers mit einem hohen Stickstoffanteil können, wie im

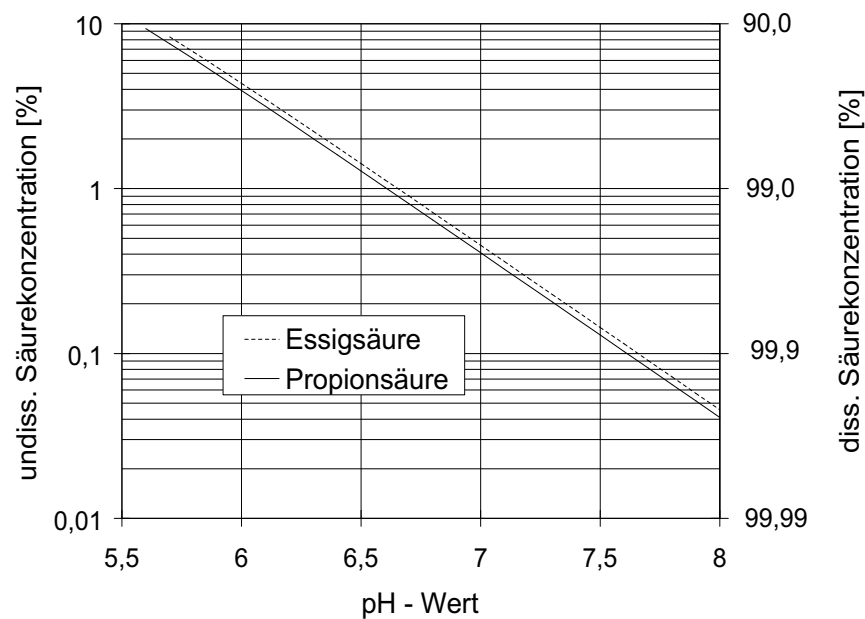


Abbildung 3.4: Dissoziationsgleichgewicht der Fettsäuren

vorliegenden Fall, diese pH-Werte durch die Mikroorganismen selbst eingestellt werden. Ist das aufgrund der Abwassermatrix nicht möglich, wird für einen stabilen Anlagenbetrieb der Einsatz einer pH-Wert-Regelung notwendig.

3.2 Beschreibungsmöglichkeiten anaerober Reaktionen

3.2.1 Kinetiken anaerober Reaktionen

Allgemein werden mit einer Kinetik die Gesetze zur Ermittlung der Reaktions- bzw. Stoffwechselgeschwindigkeit unter bestimmten Voraussetzungen beschrieben [Wolf91]. Dazu ist eine vollständige Bilanzierung der Ausgangs- und Endprodukte für die einzelnen Abbaustufen bzw. für den gesamten Abbauprozess notwendig. In der biologischen Abwasserreinigung bietet sich die Untersuchung der dem Abbauprozess zugrunde liegenden Kinetik an, um die bestehenden Abbauvorgänge zu verstehen. Die gewonnenen Erkenntnisse können direkt zu einer besseren Nutzung der Mikroorganismen und damit zur

Optimierung des Reinigungsverfahrens beitragen. Daneben ist bei Kenntnis z.B. der Substratabbaukinetik eines Prozesses die Auslegung einer Abwasseranlage oder die Maßstabsübertragung von Ergebnissen einer Labor- bzw. Technikumsanlage auf eine reale Anlagengröße möglich. Die Beschreibung von Kinetiken erfolgt anhand charakteristischer Größen (z.B. max. Substratabbaugeschwindigkeit $\mu_{\max}$, Halbwertskonzentration K_S). Zur Bestimmung der Kinetik werden diese Größen in praktischen Versuchen bestimmt. Kinetiken in der Abwasserreinigung werden im allgemeinen in Wachstumskinetiken und Substratabbaukinetiken unterschieden. Zwar sind beide Kinetiken miteinander verknüpft - ein Substratabbau impliziert fast immer ein Bakterienwachstum - sicherer ist es, für eine Anlagenauslegung die Kinetik des Substratabbaus zu bestimmen, da die Schlussfolgerungen von der Wachstumskinetik auf eine Substratabbaukinetik durchaus mit Fehlern behaftet sein können. Eine Einschränkung bieten in diesem Zusammenhang Membranbioreaktoren, bei denen das Erhaltungsstoffwechselprinzip wirkt. Nach PIRT [Pirt82] kommt es in dem Membranbioreaktor aufgrund sehr hoher Zelldichten zu einem guten Abbau des Substrates, nicht aber zu einer weiteren Bildung von Biomasse.

Wachstumskinetiken

Wachstumskinetiken basieren auf der Überlegung, daß ein Teil des Substrates in Biomasse umgewandelt wird. Das Wachstum der Bakterien in Abhängigkeit der Substratkonzentration hat Monod für die Substrate Glucose und Lactose untersucht. Er fand ähnlich wie Michaelis-Menten zur Beschreibung der spezifischen Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der wachstumslimitierenden Substratkonzentration folgenden nichtlinearen Zusammenhang:

$$\mu(c_S) = \mu_{\max} \frac{c_S}{K_S + c_S} \quad (3.4)$$

Das Zellwachstum unterteilt sich nach Monod in einen Anstieg 1. Ordnung (Abbildung 3.5) und in ein Ausklingen des Zellwachstums (0. Ordnung). Der Wert K_S entspricht der Substratkonzentration bei der Hälfte der maximalen

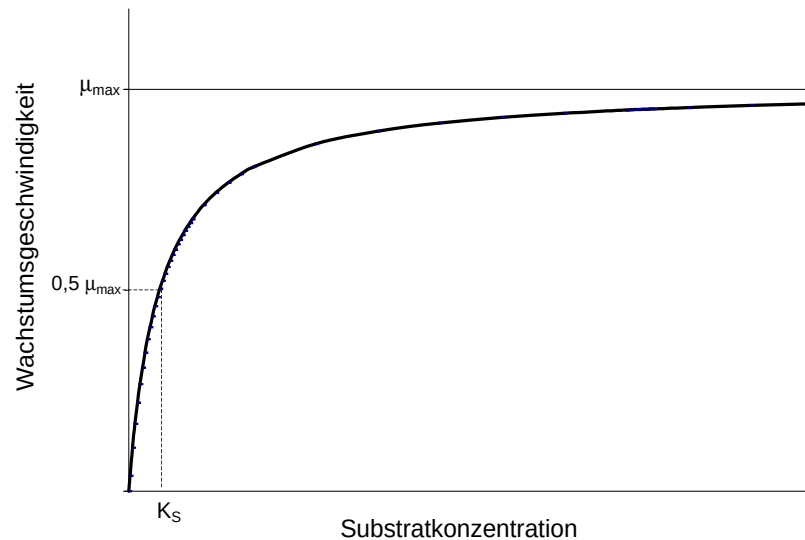


Abbildung 3.5: Spezifische Wachstumsgeschwindigkeit nach Monod [Wolf91]

Wachstumsgeschwindigkeit $\mu_{\max}$.

Je nach Anwendung des untersuchten Prozesses sind unterschiedliche Ziele gegeben. In der biologischen Abwasserreinigung besteht das Ziel möglichst viel Substrat bei möglichst wenig gebildeter Biomasse abzubauen. Folglich wird bei einer Anlagenauslegung der Arbeitspunkt innerhalb des Bereiches mit dem Anstieg der ersten Ordnung liegen. Um eine optimale Substratversorgung der Mikroorganismen zu erreichen, ist eine Wahl der Substratkonzentration oberhalb des K_s -Wertes notwendig. Über diesen Zusammenhang kann direkt von dem Abwasseraufkommen auf die Anlagengröße geschlossen werden.

Einschränkungen bei der Verwendung von Wachstumskinetiken für anaerobe Prozesse liegen vor allem in der sicheren Detektierbarkeit der vorhandenen Bakterienmasse. In Reaktoren mit einer immobilisierten Biomasse ist dies nur aufgrund von Abschätzungen [Chen94] oder durch Messungen der Biomassekonzentration nach Abschluss der Untersuchungen möglich [Puna99]. Aufgrund dieses Problems wird vor allem in suspendierten Systemen und bei einer bekannten Populationszusammensetzung die Wachstumskinetik untersucht [Daus97], [Klee99], [Schm90]. Ein weiterer Nachteil bei der Bestimmung

der Wachstumskinetik liegt in dem relativ unspezifischen Einsatzfeld. In einer komplex zusammengesetzten Bakterienpopulation sind die einzelnen Bakteriengruppen anhand der bislang durchgeführten Messung der Trockenmasse nicht bestimmbar. Besonders im Fall des anaeroben Abbauprozesses kann so die Wachstumskinetik der an den einzelnen Abbaustufen beteiligten Organismen nicht ermittelt werden. Eine Möglichkeit bietet sich durch die Verwendung gruppenspezifischer Gensonden, mit denen die Anzahl vorhandener spezifischer Bakteriengruppen bestimmt werden kann.

Substratabbaukinetiken

Basierend auf der Überlegung, daß Bakterien zur Erhaltung des Stoffwechsels und für das weitere Wachstum organische Substanzen reduzieren, erfolgt die Bilanzierung des abgebauten Stoffes. Für die Bakterienwachstumsgeschwindigkeit folgt aus Gleichung 3.4

$$r_{BW} = \mu(c_S)c_B \quad (3.5)$$

Wird das Substrat als alleinige Kohlenstoff- und/oder Energiequelle genutzt, ergibt sich ein konstanter Ertragskoeffizient Y_{BW} .

$$Y_{B/S} = \frac{r_{BW}}{r_S} = konst. = \frac{\text{gebildete Zellmasse}}{\text{verbrauchte Substratmasse}} \quad (3.6)$$

Voraussetzung für einen konstanten Ertragskoeffizienten ist die Kopplung von Wachstum und Substratkonzentration.

Im Fall der Gültigkeit der Monod-Kinetik kann die Substratabbaugeschwindigkeit r_S als

$$r_S = \frac{\mu_{max} c_S c_B}{Y_{B/S}(K_S + c_S)} \quad (3.7)$$

geschrieben werden. Aus der Substratbilanz ergibt sich für die Substratabbaugeschwindigkeit bei einem vollständig durchmischten und kontinuierlich betriebenen Reaktor folgender Zusammenhang.

$$0 = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{S_{ein}} - c_S) - \frac{\mu_{max} c_S c_B}{Y_{B/S}(K_S + c_S)} \quad (3.8)$$

Voraussetzung hierfür ist die Gültigkeit der Monod-Kinetik.

Wird während der Versuche eine konstante Bakterienkonzentration sowie ein konstanter Ertragskoeffizient angenommen, kann die maximale Substratabbaugeschwindigkeit eingeführt und die Gleichung 3.7 wie folgt umformuliert werden.

$$r_S = \frac{\mu_{max} c_B}{Y_{B/S}} \frac{c_S}{(K_S + c_S)} = r_{Smax} \frac{c_S}{(K_S + c_S)} \quad (3.9)$$

Wichtig für die Aufstellung der Substratbilanz ist die vollständige Erfassung des Substrates und dessen Stoffwechselprodukte. Für den anaeroben Abbau ergibt sich das Problem, daß aufgrund der Mehrstufigkeit die organische Substanz häufig unterschiedliche Reduzierungsstufen durchläuft. Entsprechend werden zur Bestimmung der Substratabbaukinetik häufig Substrate verwendet, deren Abbauewege genau bekannt und gut verfolgbar sind (z.B. Glukose). Um eine Aussage über die Geschwindigkeit des gesamten anaeroben Abbauprozesses treffen zu können, steht im allgemeinen der langsamste Abbauschritt im Mittelpunkt der Untersuchungen. Für feststoff- und zellulosehaltige Abwässer oder Abfälle wird der hydrolysierende/versäurende Abbauschritt als geschwindigkeitslimitierend angegeben [Vale97]. Dagegen ist für feststofffreie Abwässer mit gelösten Substanzen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt vorwiegend in der acetogenen oder der methanogenen Phase zu finden. Aufbauend auf dem Zusammenhang aus Gleichung 3.7 wurde von unterschiedlichen Autoren eine Ermittlung der Koeffizienten K_S und r_{Smax} in Abhängigkeit der Substratkonzentration für die methanogene Population durchgeführt [Kus95], [Maer98], [Fuku90], [Agui95] u.a. .

3.2.2 Empirische Beschreibungsansätze

Für Festbettreaktoren stellten YU ET AL. [Yu98] eine empirische Beschreibung der Substratabbaugeschwindigkeit vor, die unabhängig von der im Festbettreaktor vorhandenen Biomasse ist. Von Vorteil ist diese Beschreibungsmöglichkeit für Reaktoren, bei denen die vorhandene Biomasse nur ungenau bzw. nicht

bestimmt werden kann. Für die Beschreibung des Abbauvorgangs wird die Substratabbaugeschwindigkeit

$$r_S = \frac{\dot{V}}{V_R}(c_{S_{ein}} - c_S) \quad (3.10)$$

auf die Raumbelastung

$$B_R = \frac{\dot{V}}{V_R}c_{S_{ein}} \quad (3.11)$$

bezogen. Dieser Beschreibung liegt kein kinetischer Ansatz zugrunde. Hintergrund für diese Vorgehensweise bilden die Überlegungen von KINCANON UND STOVER [Kinc82], die für die Beschreibung des Abbauverhaltens von Rotations-scheibenreaktoren die Substratabbaugeschwindigkeit auf die vorhandene Oberfläche beziehen. Durch die Auftragung der inversen Substratabbaugeschwindigkeit über der inversen Raumbelastung kam es bei YU ET AL. [Yu98] zur Ausbildung einer Geraden, die durch den Anstieg und den Schnittpunkt mit der y-Achse beschrieben werden konnte. Mit Hilfe dieser beiden Konstanten war eine Berechnung der CSB-Ablaufkonzentration in Abhängigkeit der CSB-Zulaufkonzentration und des freien Reaktorvolumens möglich. In den durchgeführten Untersuchungen wurde das Abbauverhalten von Abwasser aus der Sojabohnen-Verarbeitung in verschiedenen Reaktordimensionen ($V = 11,3 \text{ L}$; 120 L , $2 \times 118 \text{ m}^3$) bestimmt. Durch die dargestellte Vorgehensweise konnten das Abbauverhalten des behandelten Abwassers in allen drei Reaktordimensionen übereinstimmend beschrieben werden.

3.3 Dynamik anaerober Reaktoren

Das dynamische Verhalten von Reaktoren in der Abwasserreinigung ist an die sich ändernden Parameter:

- Substratzusammensetzung
- Substratkonzentration
- Substratvolumenstrom
- Temperatur

gekoppelt. Die Anforderungen an die Abwasseranlagen hinsichtlich auftretender Änderungen, entweder Schock- oder höhere Dauerbelastung, betreffen vor allem die Stabilität des Abbauverhaltens. Auswirkungen von pH-Schocks auf die methanbildenden bzw. sulfatreduzierenden Bakterien wurden u.a. von OMIL ET AL. [Omil96] und JAIN UND MATTIASSON [Jain98] durchgeführt. Ein vereinfachtes mathematisches Modell für Schockbelastungen wurde von MARSILI-LIBELLI UND BENI [Mars96] vorgestellt. Sie beschreiben unter Einbeziehung dynamischer Gleichungen und einer erweiterten Ionenbilanz die Effekte der Alkalinität, der flüchtigen Fettsäuren und der Kohlendioxidkonzentration bei auftretenden Schockzuständen. Die Anpassung der Modellparameter erfolgte durch praktische Versuche, in denen ein Anaerobfilter über 8 h mit der doppelten CSB-Zulaufkonzentration (9,13 g/L) beaufschlagt wurde. Die Raumbelastung erhöhte sich dadurch von 9,7 g/Ld auf 18,9 g/Ld.

CHUA ET AL. [Chua97] untersuchten das dynamische Verhalten anaerober Festbettreaktoren (normale Verweilzeit 5 d) bei starker Verkürzung der Verweilzeit des Abwassers auf 0,5 d. Bis zu einer hydraulischen Überbelastung um den Faktor 5 war lediglich ein Absinken des CSB-Abbaugrades von 98,1 % auf ca. 86 % festzustellen. Im Fall der 10-fachen Überbelastung erfolgte durch starke Akkumulation von Fettsäuren, verbunden mit einer Versäuerung ein Abfall der Reaktorleistung. Mit dem Einstellen der Verweilzeit auf den Ausgangswert von 5 d konnte der Festbettreaktor wieder stabilisiert werden. Als Grund für dieses gute dynamische Verhalten wurde der belastbare Biofilm angegeben. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der hydraulischen Überbelastung wurden u.a. von PANSWALD UND KOMOLMETHEE [Pans97] für die Kombination Septic Tank/Anaerobfilter durchgeführt.

In anderen Untersuchungen stand nicht die Änderungen der Verweilzeit, sondern die Variation der Eingangskonzentration des Substratvolumenstromes im Vordergrund. HANAKI ET AL. [Hana97] variierten die zugeführten Phenolkonzentrationen eines Wirbelschichtreaktors. Neben der Belastbarkeit der Bakterien wurde in diesem Zusammenhang auch die absorbierende Wirkung von Aktivkohle als Immobilisierungsmaterial getestet. Zur Modellierung der Was-

serstoffkonzentration und weiterer Stoffwechselprodukte untersuchte FURUMAI [Furu97] die Systemantwort bei kurzzeitiger Zugabe von Propionat und Ethanol.

Dynamische Veränderungen des Zulaufvolumenstromes treten besonders bei sequentiell betriebenen Anaerobreaktoren auf. Untersuchungen zum Einsatz sequentieller Batchreaktoren im psychophylen Temperaturbereich wurden von BANIK und DAGUE [Bani97] durchgeführt. Trotz geringer Temperaturen bis zu 5°C und minimaler Verweilzeiten von 6 h konnte die CSB-Konzentration des gering belasteten Abwassers um 62 % - 75 % gesenkt werden. MASSE und DROSTE [Mass97] erstellten für den psychophilen Temperaturbereich ein einfaches Modell, mit dem der Verlauf der CSB-Konzentration, der flüchtigen Fettsäuren und der Methanbildungsrate abschätzbar ist. Die Änderungen des Zulaufvolumenstromes finden bei sequentiellen Batchreaktoren in einem kurzen Zeitraum statt. TIMUR und ÖTZTURK [Timu99] stellten den Zyklus Befüllen, Abbau, Absetzen und Austragen auf 24 h ein. Bei NDON und DRAGUE [Ndon97] durchlief der sequentielle Batchreaktor diesen Zyklus in 4 h. Hinweise auf Zyklen von mehreren Tagen konnten in der Literatur nicht gefunden werden, obwohl ein Einsatz längerer Zyklen in der Fruchtverarbeitung bzw. anderen Industrien, die chargenweise arbeiten, vorstellbar ist.

Andere Einsatzgebiete bei denen Veränderungen im Zulaufvolumenstrom auftreten, sind u.a. die anaerobe Schlammbehandlung [Hur99] oder die Kofermentation von Rinder- oder Schweinemist mit organischen Abfällen [Call97], [Hamz98].

3.4 Reaktoren mit immobilisierter Biomasse

Wie in Kap. 3.1.1 beschrieben, ist die Wachstumsgeschwindigkeit der anaeroben Organismen der limitierende Faktor bei der hydraulischen Belastbarkeit anaerober Reaktoren. Um ein Ausspülen der anaeroben Population aus dem Reaktor zu vermeiden, ist das Reaktorvolumen so groß zu wählen, daß die Verweilzeit des Abwassers über der Wachstumsgeschwindigkeit der anaeroben

Organismen liegt. Als Alternative kann die Kopplung von Bakterienwachstum und hydraulischer Belastung durch den Rückhalt der Mikroorganismen in dem Reaktor aufgehoben werden. Dieser Rückhalt der Bakterien erfolgt z.B. durch:

- Abtrennung der Bakterien durch Einsatz einer Membran
- Dekantierung/Absetzen der Bakterien im Reaktor
- Immobilisierung der Bakterien im Reaktor

Mit der Abtrennung der Bakterien durch Einsatz von Ultra- oder Mikrofiltration steht eine neue Alternative für die Rückhaltung der Bakterien im Reaktor zur Verfügung. Der Einsatz solcher Reaktoren ist jedoch nach BROCKMANN [Broc98] nur als eine Lösung für Sonderfälle anzusehen. Die Bildung von extrapolymeren Substanzen (Deckschichtbildung), das damit verbundene Membranfouling und die anschließende Verblockung der Membran führt zu Problemen im großtechnischen Einsatz. Dagegen findet der kommerzielle Einsatz von Ultrafiltrationsmembranen in dem Bereich der anaeroben Kofermentation seit längerem erfolgreich statt (unter anderem von der Fa. Bioscan - www.bioscan.dk). Das Dekantieren bzw. Absetzen von Mikroorganismen in Reaktoren findet vor allem in UASB-Reaktoren Anwendung [Lett86]. In diesen Reaktoren besteht durch Pelletbildung der Bakterien die Möglichkeit, die Trennung der Bakterien und der flüssigen Phase zu erreichen. Eine Begrenzung der hydraulischen Belastbarkeit erfolgt durch die Sinkgeschwindigkeit der Pellets in dem UASB-Reaktor.

Im sequentiell betriebenen Batchreaktor erfolgt die Trennung der festen und flüssigen Phase ebenfalls über das Absetzen/Dekantieren. Nach dem Durchmischen des Reaktorinhaltes durchläuft vor dem Einbringen von neuem Abwasser der Reaktor eine Phase der Dekantierung, in der sich ein Teil der Bakterienmasse absetzt.

In den Kap. 3.4.1 und 3.4.2 werden Reaktoren vorgestellt, in denen eine Immobilisierung von Bakterien an Trägermaterialien erfolgt. Neben der Entkopplung von Wachstumsgeschwindigkeit und Verweilzeit kommt es durch die Biofilmbildung zur Ausbildung eines sehr stabilen Abbausystems.

3.4.1 Festbettreaktor

Die im letzten Kapitel beschriebene Immobilisierung der Bakterien findet sowohl in Festbettreaktoren als auch in Wirbelschichtreaktoren an inerten Materialien statt. Durch die Bildung des Biofilms kann ein großer Teil der wachsenden Bakterien in dem Reaktor zurückgehalten werden.

Vor allem die Zusammensetzung des Abwassers, die vorhandenen Durchströmungsbedingungen sowie die Beschaffenheit der Oberfläche des Immobilisierungsmaterials beeinflussen die Geschwindigkeit, mit der sich die Bakterienpopulation in dem Reaktor ausbildet. Der zeitliche Ablauf der Biofilmbildung lässt sich in die drei Phasen **Induktionsphase**, **logarithmische Akkumulation** und **Plateauphase** unterteilen [Flem91]. Zu Beginn der Biofilmbildung (Induktionsphase) erfolgt in den ersten Stunden der Aufbau eines Konditionierungsfilms. Das Immobilisierungsmaterial wird mit Polysacchariden, Huminstoffen und Proteinen bzw. anderen lipophilen Stoffen belegt. Infolge der Durchströmung des Reaktors und der damit verbundenen Konvektion gelangen Mikroorganismen bis zur laminaren Deckschicht dieses Konditionierungsfilms. Durch Diffusion, Brownsche Molekülbewegung, elektrostatische Anziehung bzw. hydrophobe Wechselbeziehungen wird diese Grenzschicht durchdrungen. Im Fall von z.B. Flagellaten kann das Durchdringen der Grenzschicht auch mit Hilfe eigener Muskelbewegungen (Chemotaxis) erfolgen. In der sich anschließenden Primäradhäsion kommt es infolge von Wasserstoffbrückenbindungen, van der Waals- und elektrostatischen Kräften sowie anderen Anhaftungskräften zu einer reversiblen Besiedlung des Immobilisierungsmaterials. Erst mit der Bildung extrazellulärer polymerer Substanzen schaffen die Mikroorganismen einen stabilen Biofilm. Hierbei entscheiden u.a. die Art und Rauigkeit des angebotenen Fixierungsmaterials über die Güte des ausgebildeten Biofilms. Im weiteren Verlauf kommt es durch das Wachstum bereits anhaftender Zellen und die Akkumulation neuer Zellen zu einer weiteren Ausbildung des Biofilms. Die Eigenschaften des Immobilisierungsmaterials sind für die anschließende Entwicklung des Biofilms nun nicht mehr entscheidend, da

die Mikroorganismen auf den bereits gebildeten Biofilm treffen.

Die Nährstoffversorgung der Bakterien in den oberen Schichten des Biofilms wird durch konvektiven Stofftransport bestimmt, während vor allem in den tiefen Schichten des Biofilms der Stofftransport durch Diffusion erfolgt. Sie wirkt sich neben der vorhandenen Temperatur limitierend auf das weitere Wachstum der Mikroorganismen aus. Aufgrund des Transportwiderstandes innerhalb des Biofilms kommt es bei steigender Biofilmdicke in den tieferen Schichten zu einer Unterversorgung mit Nährstoffen. Entsprechend tragen die Bakterien dort nur unwesentlich zum Schadstoffabbau bei. Mit zunehmender Dicke des Biofilms kommt es zu einem Ablösen der oberen Schichten des Biofilms und zu einer Aktivierung der unteren Biofilmschichten.

Die Mehrstufigkeit des anaeroben Abbaus bedingt häufig die Nähe einzelner symbiotischer Bakteriengruppen (s. Kap. 3.1.1). Gemeinschaften unterschiedlicher Spezies, die jeweils einen Schritt des anaeroben Abbaus übernehmen, tragen im wesentlichen zu den guten Abbaueigenschaften des anaeroben Biofilms bei. Weitere Vorteile bestehen in der Akkumulation von Nährstoffen innerhalb der EPS-Matrix, dem Schutz vor toxischen Stoffen und pH-Extremen. Im Fall des Eintretens der beiden letztgenannten Störungen ist durch das Absterben der oberen Biofilmschichten und das Aktivieren der unteren Schichten eine Regenerierung des Biofilms möglich. Im Gegensatz zu anderen Reaktortypen, bei denen die Bakterien suspendiert oder in Pelletform vorliegen, können Festbettreaktoren Belastungssituationen sehr gut kompensieren.

Reaktoren werden i.a. als Festbettreaktoren bezeichnet, wenn das Reaktorvolumen zu mehr als 50 % mit einem inerten Immobilisierungsmaterial gefüllt ist. Aufgrund der Belastbarkeit kommen Festbettreaktoren vor allem für höher belastete Abwässer zum Einsatz. Einen sehr guten Überblick über in Deutschland eingesetzte Festbettreaktoren gibt AUSTERMANN-HAUN [Aust97]. In Abbildung 3.6 sind die von ihr weiterentwickelten Anwendungsbereiche unterschiedlicher anaerober Reaktoren im Vergleich zu Festbettreaktoren dargestellt. Die schraffierten Flächen stellen die Gebiete mit der größten Einsatzhäufigkeit dar.

Bei gleicher Raumzeitausbeute

$$RZA = \frac{\dot{V}}{V_R} (c_{S_{ein}} - c_{S_{ab}}) \quad (3.12)$$

kann gegenüber dem Schlammbettreaktor der Festbettreaktor mit höheren CSB-Zulaufkonzentrationen beaufschlagt werden. Wirbelschichtreaktoren werden im Vergleich zu den Festbettreaktoren zwar mit geringeren CSB-Zulaufkonzentrationen (unter 10 g/L) aber wesentlich höheren Abwasservolumenströmen betrieben.

Festbettreaktoren werden je nach Fahrweise im Abstrom oder Aufstrom be-

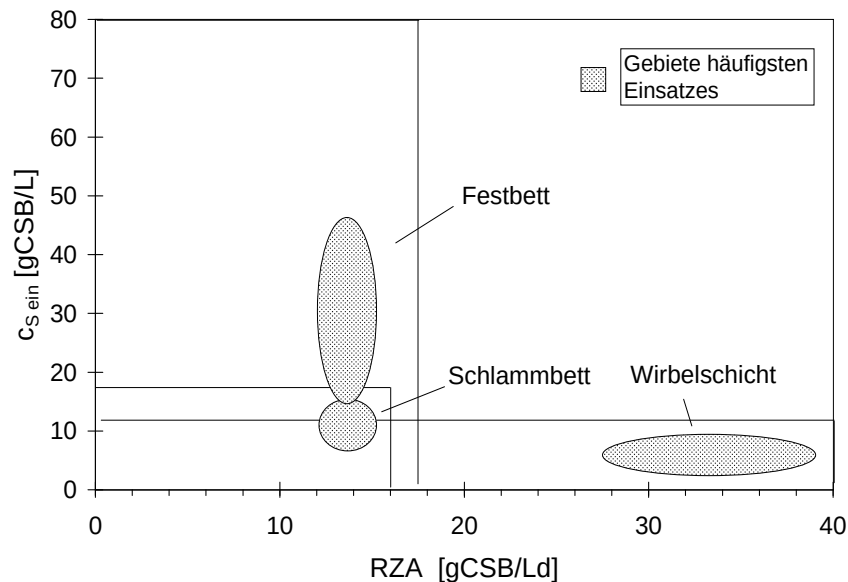


Abbildung 3.6: Anwendungsgebiete für Fest-, Wirbel- und Schlammbettreaktoren nach AUSTERMANN-HAUN [Aust97]

trieben. Aufgrund der Gefahr von Verstopfungen werden Festbettreaktoren vor allem für Abwässer mit einem geringen Feststoffanteil z.B.:

- Brennereiabwasser
- Brauereiabwasser
- Deponiesickerwasser
- Abwasser von Tierkörperbeseitigungsanlagen

- Fruchtsaftabwasser
- Molkereiabwasser

eingesetzt. Durch die unterschiedlichen Fahrweisen (Abstrom, Aufstrom) ergeben sich geringe Variationsmöglichkeiten der Feststoffkonzentration in dem eingesetzten Abwasser. Aufgrund der Verstopfungsgefahr ist im Aufstrombetrieb ein möglichst geringer Feststoffanteil notwendig. Der Reaktorbetrieb im Aufstrom bietet jedoch die Möglichkeit der zusätzlichen Akkumulation suspendierter Organismen im Sumpf des Reaktors. Da diese Organismen im Gegensatz zum Abstrombetrieb mit an der Elimination von organischen Stoffen beteiligt sind [Stro86], ergibt sich für den Aufstrombetrieb eine höhere Abbauleistung. Durch das Ausspülen von Feststoff im Abstrombetrieb kann in diesem Fall der Feststoffanteil im Zulauf höher sein. Entscheidend für die Güte der Abbauleistung ist die Rückhaltung der Bakterien in dem Reaktor. Diese ist unmittelbar mit den Aufwuchseigenschaften des Immobilisierungsmaterials verbunden. Tab. 3.3 gibt einen Überblick über Immobilisierungsmaterialien, die in Festbettreaktoren eingesetzt wurden. Für die Bildung des Biofilms sind Eigenschaften wie Porosität, Rauigkeit, Oberflächenladung und der hydrophobe oder hydrophile Charakter des Immobilisierungsmaterials von Bedeutung. Prinzipiell wird zwischen lose geschüttetem Material und Packungen unterschieden. Die Vorteile der Füllart für die Abbauleistung werden in der Literatur unterschiedlich beurteilt. Neben der Abbauleistung sind der Preis des eingesetzten Materials und die Neigung zur Totzonenbildung entscheidend. Deutliche Preisvorteile haben die in Massenfertigung hergestellten Kunststofffüllkörper oder Kunststoffpackungen gegenüber Spezialprodukten wie z.B. Siran-Glas der Fa. Schott. Hinsichtlich der Totzonenbildung bieten gut durchströmbare Füllkörper oder Packungen Vorteile, da sie im Fall einer Verstopfung durch einen erhöhten Volumenstrom (z.B. durch Rezirkulation) freigespült werden können.

Die Strömungsverhältnisse in einem Festbettreaktor variieren zwischen Pfropfenströmung und vollständig durchmischter Strömung. Der Strömungszustand wird u.a. durch die Verwendung einer externen Rezirkulation (Festbettumlaufreaktoren) bestimmt. Die externe Rezirkulation dient neben der Vermeidung

Autor	Material	Lückengrad	Abwasser
[Aiva91]	Siran-Glas	0,72 - 0,85	Weinmelasse
[Offe90]	Sinterglas	0,75	Melasseschlempe
[Offe90]	Lavagestein	0,67	Melasseschlempe
[Baum97]	Polyesterflies	-	Dextrose Brenztraubensäure
[Chen94]	Sand	0,37	Lactatlösung
[Huan97]	Keramik	0,67	Acetat Hefeextrakt
[Sanc96]	Kiessteine	0,64	Zuckerabwasser
[Zaia97]	Polyurethanschaum	-	Glukose
[Jhun95]	Plastikfüllkörper	0,94	Melasseschempe
[Liu91]	Schieferton	0,49	synthetisches Abwasser
[Trit92]	Bambusringe	0,89	Schlachthofabwässer
[Wies88]	Schaumstoffpartikel	0,5	Acetat
[Gosl88]	Koks	-	Melasseschlempe
[Kolm97]	Sinterglas	0,6	Sulfatlösung

Tabelle 3.3: Überblick über eingesetzte Immobilisierungsmaterialien

von Verstopfungen zur bestmöglichen Verteilung der abzubauenen Stoffe in dem Festbettreaktor. Weiterhin können durch Rezirkulation aufgrund der Abwasserrückführung, geringe pH-Werte des zugeführten Abwassers ausgeglichen werden. Kommt es jedoch während des anaeroben Abbaus zur Bildung toxischer Stoffwechselprodukte gilt es den Betrieb des Reaktors als Festbettumlaufreaktor trotz der ungünstigeren Substratverteilung zu überdenken. Abweichungen von der Propfen- bzw. Rohrströmung ergeben sich u.a. bei einer hohen Biogasproduktion durch schnell aufsteigende Gasblasen. Die Bestimmung der Vermischungscharakteristik kann, wie in Kap. 5.1.2 beschrieben, durch die Verwendung von Tracerstoffen erfolgen. Änderungen der Durchströmung eines Festbettreaktors ergeben sich gegenüber dem Anfangszustand vor allem durch die Verstopfung des Festbettes. Infolge der Verringerung des Strömungsquerschnittes werden höhere Durchströmungsgeschwindigkeiten der Flüssigkeit und des Biogases erreicht, wodurch eine bessere Durchmischung des Reaktors hervorge-

rufen wird. Aufgrund des geringeren freien Volumens und der damit verbundenen kürzeren Verweilzeit ergibt sich jedoch eine deutliche Verschlechterung der Abbauleistung. Durch die geeignete Wahl des Immobilisierungsmaterials und periodische Reaktorspülungen kann die Verstopfung von Festbettreaktoren jedoch vermieden werden.

3.4.2 Wirbelschichtreaktor

Der Vorteil der Wirbelbettreaktoren gegenüber Festbettreaktoren liegt in der besseren Verteilung des Substrates innerhalb des Reaktors. Aufgrund dessen eignen sich Wirbelbettreaktoren besonders gut für den Einsatz zur Behandlung hoher Abwasservolumenströme bei geringen CSB-Konzentration (s. Abbildung 3.6). SUIDAN ET AL. [Suid96] wendeten Wirbelbettreaktoren zur Dechlorierung von Abwasser an. Neben den guten Abbaugraden (97,2 %) des Phenols und des 2 - CP (Orthochlorphenol), bei einer Acetatkonzentration von 2 g/L - 5 g/L Acetat und einer Gesamtkonzentration (Phenol und 2 - CP) von 3 g/L - 6 g/L, wurde die Stabilität gegenüber dynamischen Veränderungen des Zulaufvolumenstromes hervorgehoben.

Während des Anlagenbetriebes kommt es durch die ständige Rezirkulation des Reaktorinhaltes zu einer Suspension der festen Inhaltsstoffe in dem Reaktor. Diese suspendierten Feststoffe werden ausgetragen, so daß die Gefahr einer Verstopfung des Reaktors sehr gering ist. Die TS-Zulaufkonzentration kann deshalb nach BÖHNKE [Anae93] bis zu 15 g/L betragen.

Zwar ist der in Kap. 3.4.1 beschriebene Aufwuchsprozess der Bakterien auf dem Immobilisierungsmaterial identisch, im Gegensatz zu Festbettreaktoren kommt es jedoch in Wirbelbettreaktoren durch die ständige Abscherung der Biomasse zur Ausbildung einer geringeren Biofilmdicke. Nach BÖHNKE [Anae93] liegt die durchschnittliche Dicke des gebildeten Biofilms in Wirbelbettreaktoren bei ca. 1 mm, wodurch die Limitierung des Stofftransportes durch Diffusion innerhalb des Films deutlich verringert wird. In der geringen Dicke des Biofilms liegt unter anderem der Grund für das empfindlichere Verhalten von Wirbelschicht-

reaktoren gegenüber hohen Substratkonzentrationen.

Bevorzugtes Immobilisierungsmaterial in verschiedenen Untersuchungen war Sand (u.a. [Heij84], [Fros82], [Copp81]). Daneben wurden andere Materialien wie Zeolithe [Imai98], Sepiolithe [Bala92], Saponite [Borj93] aber auch Sinterglas [Aiva91] eingesetzt. Die Durchmesser der eingesetzten Materialien lagen zwischen 0,3 mm - 3 mm. In anderen Untersuchungen wurde aufgrund des notwendigen Leistungseintrages für die Rezirkulation auf Schaumstoffträger zurückgegriffen, die eine geringere Dichtedifferenz zu Wasser besitzen [Kus93].

3.5 Anwendung von Oligonukleotidsonden

Wie in Kap.3 beschrieben, sind an dem anaeroben Abbau eine Vielzahl unterschiedlicher Organismen beteiligt. Für den sicheren Betrieb einer anaeroben Reinigungsstufe bzw. deren Inbetriebnahme ist die Information über den Zustand einzelner Bakterien oder auch Bakteriengruppen von großem Vorteil. Um eine Aussage über den Zustand der Bakterienpopulation bzw. einer Reinkultur treffen zu können, ist deren Identifizierbarkeit unerlässlich. Eine Möglichkeit der Identifizierung vorhandener Bakterien bietet die Bestimmung charakteristischer Ausgangs- oder Stoffwechselprodukte. Allerdings kann im Fall der Behandlung eines komplexen Abwassers und dem damit verbundenen Auftreten einer komplexen Bakterienpopulation keine eindeutige Zuordnung der Ausgangs- und Stoffwechselprodukten für die jeweiligen Bakterien erfolgen, da diese häufig um dieselben Substrate konkurrieren bzw. dieselben Stoffwechselprodukte bilden. Speziell autotrophe methanogene Organismen können über ein gebildetes Koenzym (F_{420}), das mit der Wellenlänge von 420 nm angeregt wird, nachgewiesen werden. Es spielt in dem methanogenen Abbauschritt eine wesentliche Rolle [Zehn88]. Unter anderem wurde dieser Faktor von THAVERSI ET AL. [Thav95] eingesetzt. Aus der Gruppe der acetoklastischen Bakterien ist mit dieser Methode nur *Methanosarcina* nachweisbar. Andere acetoklastische Bakterien wie *Methanosaeta* werden nicht erfasst. Weitere Möglichkeiten des Nachweises von Bakterien einer komplexen Population

liegen in der Kultivierung und der anschließenden Bestimmung anhand der Kultur. Nachteil dieser Methode ist der hohe Zeitbedarf, bevor eindeutige Aussagen getroffen werden können.

In dem letzten Jahrzehnt ist durch die Entwicklung und Anwendung von Gensonden (Oligonukleotidsonden) eine gute Nachweismöglichkeit für unterschiedlichste Bakterien geschaffen worden. Mit Hilfe der Gensonden ist es möglich, sich in kurzer Zeit einen Überblick über das Vorhandensein und die Aktivität einzelner Bakterien oder Bakteriengruppen zu schaffen.

3.5.1 Funktionsweise von Oligonukleotidsonden

Der Einsatz von Oligonukleotidsonden baut auf dem Vorhandensein von ribosomalen Ribonukleinsäuren (rRNS) auf. Diese Nukleinsäuren werden im Rahmen der Proteinsynthese in der Bakterie gebildet und stellen einen Aktivitätsparameter des Stoffwechsels dar. Je größer die Konzentration der gebildeten Säuren ist, desto höher ist die Stoffwechselaktivität des Organismus. Anhand der Anordnung (Sequenz) einzelner Nukleotide (Basenzusammensetzung) in der rRNS kann ein Bakterium oder eine Bakteriengruppe eindeutig charakterisiert werden. Die Leistung der Mikrobiologie bestand in den letzten Jahren in der Bestimmung der Basensequenzen für unterschiedlichste Bakterien und Bakteriengruppen. Mit dem Wissen der Sequenz der Nukleotide ist es möglich, für den nachzuweisenden Organismus die passende Oligonukleotidsonde synthetisch herzustellen.

Die Oligonukleotidsonde umfasst eine Sequenz von 16 - 20 Nukleotiden. Durch das Einschleusen der Sonde in die Bakterie ist ein Ankoppeln der Sonde an die freie rRNS möglich. Mit Hilfe der Wasserstoffbrückenbindung entsteht in der Bakterie ein Doppelstrang, dessen Stabilität u.a. von der Länge und Zusammensetzung des Oligonukleotids, der Temperatur und der Ionenstärke abhängt. Vor dem Einschleusen der Gensonden in die Bakterie ist durch eine Ethanol- oder Paraformaldehydlösung ein Festhalten des Zustandes der Bakterie not-

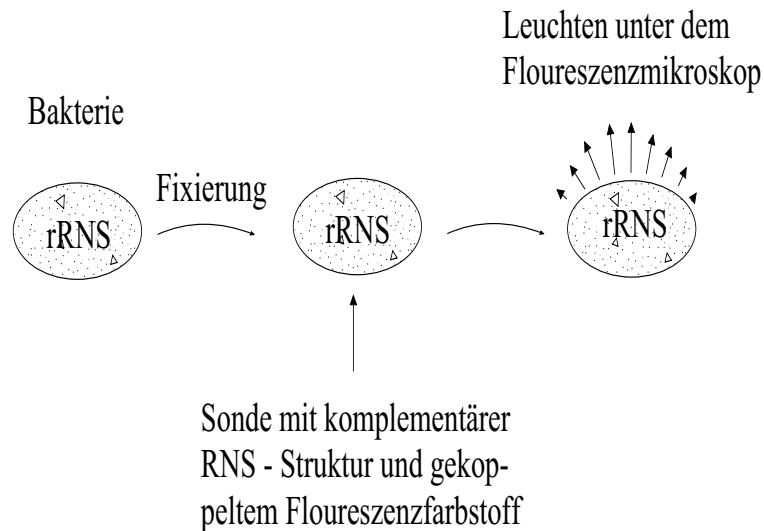


Abbildung 3.7: Vorgehensweise bei der Hybridisierung

wendig (Fixierung). Der Vorgang der Fixierung und des Einbringens der Oligonukleotidsonde in die Bakterie wird als Hybridisierung bezeichnet (s. Abbildung 3.7). Der Zeitraum zwischen der Probenahme und der Fixierung ist möglichst klein zu halten, da sonst eine Verringerung des Ribosomengehaltes durch RNasen und damit eine Verfälschung des Untersuchungsergebnisses erfolgt. Während der Fixierung kommt es zu einem Aufweichen der Zellmembran, die so für die Gensonden durchlässig wird. In einem weiteren Schritt wird durch die Anwendung einer Ethanolreihe (Entwässerungsstufe) die Zugänglichkeit des Bakteriums für die Sonden weiter erhöht. Im Folgenden werden die Probe und die Sondensuspension miteinander in Kontakt gebracht. Durch das Anbinden eines fluoreszierenden Farbstoffes an die Oligonukleotidsonde kann die Bakterie anschließend durch ein Fluoreszenzmittel sichtbar gemacht werden.

Vor der Anwendung der *in situ* Hybridisierung ist die Frage zu klären, wie repräsentativ die zu untersuchende Probe für den Anaerobreaktor ist. Soll ein suspendiertes, vollständig durchmisches System betrachtet werden, erübrigt sich diese Frage. Problematischer gestaltet sich der Einsatz von Gensonden bei immobilisierten Bakterien. Hier muss die Voraussetzung erfüllt sein, daß ein Teil der in dem Reaktor vorhandenen Organismen in suspendierter Form vorliegt. Die Wahrscheinlichkeit das gesamte Spektrum der Bakterien zu erfassen,

erhöht sich durch das vollständige Durchmischen des zu untersuchenden Reaktors (z.B. infolge einer externen Rezirkulation).

Die Grenze für die Anwendung von Oligonukleotidsonden liegt in der Bedingung eines vorhandenen Stoffwechsels der zu untersuchenden Bakterien. Aufgrund der Kopplung zwischen Nachweisbarkeit der Bakterien und deren Stoffwechselaktivität ist eine Aussage über die Zusammensetzung einer Bakterienpopulation nur in einem aktiven Zustand dieser möglich. Weitere Aussagen über die Populationszusammensetzung können dann nur anhand der Physiologie der Bakterien getroffen werden.

3.5.2 Einsatzmöglichkeiten von Oligonukleotidsonden

Wie in Kap. 3.5 und Kap. 3.5.1 beschrieben, ist durch den Einsatz von Oligonukleotidsonden die Bestimmung der Zusammensetzung und der Aktivität einer Bakterienpopulation möglich. Daraus ergeben sich folgende Möglichkeiten zur Analyse eines Abwasserreaktors:

- Bestimmung von Hemmungen
- Kontrolle abwasserspezifischer Organismen
- Überwachung verfahrenstechnischer Änderungen

Wie bei den bisher durchgeführten kinetischen Untersuchungen (s. Kap. 3.2.1), stand auch bei dem Einsatz von Oligonukleotidsonden bislang die methanogene Population im Mittelpunkt. Erste Anwendungen erfolgten durch z.B. RASKIN ET AL. [Rask95], die mit Hilfe der Oligonukleotidsonden die Population von vier Festbetteaktoren charakterisierte. Ebenfalls in Festbetteaktoren wendete KOZARISZCZUK ET AL. [Koz00] Oligonukleotidsonden zur Überwachung von Änderungen verfahrenstechnischer Parameter an. Auswirkungen von Veränderungen im Durchmischungsverhalten bei der anaeroben Kofermentation auf die Bakterienpopulation wurden von McMAHON ET AL. [McMa01] mit Hilfe von Oligonukleotidsonden erfasst. Infolge der Erhöhung der Rührerdrehzahl wurde eine deutliche Verringerung der Aktivität synthropher und methanogener Bakterien festgestellt. ROCHELEAU ET AL. [Roch99] entwickelten Gensonden

zur Validierung von *Methanosaeta concilii* und *Methanosarcina barkeri*. Mit Hilfe der Gensonden konnten diese Bakterien in mesophil betriebenen Reaktoren nachgewiesen werden. In weiteren Untersuchungen wurden von RASKIN ET AL. [Rask96] die Koexistenz methanogener und sulfatreduzierender Bakterien in einem komplett durchmischten Festbettreaktor betrachtet. Im Mittelpunkt stand die Populationszusammensetzung methanogener und sulfatreduzierender Organismen vor und nach der Sulfatzugabe. Mit Hilfe der Oligonukleotidsonden konnte eine deutliche Verschiebung der Bakterienpopulation hin zu den Sulfatreduzierern nachgewiesen werden.

In Kombination mit der konfokalen Lasermikroskopie untersuchten SEKIGUCHI ET AL. [Seki99] die vorhandene Population der Methanbakterien in Pellets von mesophil und thermophil betriebenen UASB-Reaktoren. Ebenfalls in einem thermophilen Anaerobreaktor wurde von AHRING ET AL. [Ahri01] die Reaktion der Bakterienpopulation auf eine Temperaturerhöhung von 55°C auf 65°C untersucht. Aufgrund der vorgenommenen Veränderung konnte eine Verringerung der methanogenen Aktivität mit Hilfe der Oligonukleotidsonden festgestellt werden.

Trotz der bislang durchgeführten Untersuchungen methanogener Organismen wird ein Teil der Organismen nicht detektiert. Dies wird bei MERKEL ET AL. [Merk99] deutlich, die Modellberechnungen Messungen der Populationszusammensetzung für Methan- und EUB-Bakterien gegenüberstellen. Die Abweichungen von zwischen Berechnung und Messung betrugen 50 % - 100 %. Diese Abweichungen deuten auf die Anzahl der durch Gensonden nicht erfassbaren methanogenen Bakterien hin.

Neben den Methanbakterien charakterisierten OUDE ELFERINK ET AL. [Oude98] sulfatreduzierende Bakterien in einem Papierabwasser behandelnden UASB-Reaktor. Im Mittelpunkt der Untersuchungen standen die Interaktionen zwischen sulfatreduzierenden, acetogenen und methanogenen Bakterien in einer Sulfat-limitierten Umgebung. Die wichtigsten Vertreter zur Reduzierung der Propionsäure waren die Spezies *Synthrophobacter* und *Desulfovulbus*. Weitere Untersuchungen, speziell zur Spezies der *Desulfovulbus*, wurden von HARM-

SEN ET AL. [Harm96] mit Gensonden durchgeführt. In zwei unterschiedlichen UASB-Reaktoren wurden syntrophe Propionsäure-Reduzierer charakterisiert. Das Verhalten von Sulfatreduzierern unter Sauerstoffstress wurde von BADE ET AL. [Bade00] mit Hilfe von Gensonden untersucht.

In aeroben Biofilmen wurden von SANTEGOEDS ET AL. [Sant98] ebenfalls die Anaerobier *Desulfovulbus* und *Desulfovibrio* untersucht. Unterschiede in den Wachstumsbedingungen aerober Organismen in Rieselfilmreaktoren und Reaktoren mit immobilisierter Biomasse stellte HEKMAT ET AL. [Hekm98] durch Anwendung gruppenspezifischer Gensonden fest.

Im Gegensatz zu den Informationen über die Zusammensetzung der Bakterienpopulation wurde der Parameter Aktivität der Bakterien seltener verwendet. Der Grund liegt in der schwierigen Interpretation von Aktivitätsmessungen mit Hilfe von Oligonukleotidsonden, da das Sondensignal durch verschiedene andere Umstände (Hintergrundsignal durch andere Stoffe, unterschiedlich gute Qualität der einzelnen Hybridisierungen u.a.) beeinflusst wird. Anwendungen von Oligonukleotidsonden zur Optimierung anaerober Reaktoren bzw. zur Überwachung des Anlagenbetriebes konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

3.6 Behandlung von Melasseschlempen

Als Ausgangsmaterial für die biologische Alkoholproduktion werden durch Zerkleinerung sowie durch Zusetzen von Wasser kohlenhydrathaltige Naturprodukte (Zuckerrüben, Wein, verschiedenste Beerenfrüchte) zu Melasse verarbeitet. In der nachfolgenden Vergärung durch Hefen kommt es zur Alkoholbildung. Die Melasseschlempe bleibt als Abfallprodukt aus dem sich anschließenden Destillationsschritt übrig. Da sowohl die Melasse als auch die Melasseschlempe in Untersuchungen zur Abbaubarkeit sowie als Nährmedium [Most98], [Vavi96] für Organismen eingesetzt wurde, ist eine genaue Kontrolle des in der Literatur angegebenen Abwassers notwendig. Obwohl die Inhaltsstoffe beider Abfallprodukte ähnlich sind, bestehen gravierende Unterschiede in der Konzentration biologisch schwer abbaubarer Bestandteile, die während der Destillation (Maillard-

Reaktion) gebildet werden. Im Vergleich zur Melasse weist die Melasseschlempe eine deutlich höhere Konzentration biologisch schwer abbaubarer Inhaltsstoffe auf. Weiterhin ist der deutlich höhere Zuckeranteil der Melasse als Unterscheidungsmerkmal zu nennen. Hauptbestandteile der Melasseschlempen sind nicht umgesetzte pflanzliche Bestandteile, Restalkohol sowie Heferückstände. Nach GLOWATZKI [Glow92] setzt sich die organische Fracht aus Polysacchariden, kurzkettigen Zuckern, Dextrinen, Melanoidinen, Proteinen, Lipiden und organischen Säuren zusammen. Durch die Einstellung optimaler Bedingungen für die eingesetzte Hefen mit Hilfe von Schwefelsäure kommt es zu hohen Sulfatkonzentrationen zwischen 5 g/L - 8 g/L und niedrigen pH-Werten zwischen 4,0 - 5,5. Das anfallende Volumen beträgt ca. das 10-fache bezogen auf die gebildete Ethanolmenge. Der größte Teil der anfallenden Melasse wird jedoch in der Landwirtschaft als Viehfutter eingesetzt. Andere Einsatzgebiete sind die erwähnte Fermentierung zu Bioalkohol sowie die pharmazeutische und Lebensmittel verarbeitende Industrie.

Die anaerobe Behandlung der Melasseschlempen eignet sich aufgrund der hohen CSB-Konzentrationen, die zwischen 25.000 mg/L - 100.000 mg/L liegen. Durch die hohe Belastbarkeit von Biofilmen bieten sich zur Reinigung dieser Abwässer Festbettreaktoren an. BRAUN UND HUSS [Brau82] verwenden als Immobilisierungsmaterial Raschigringe in einer Labor- (13 L) und einer Pilotanlage (500 L). Während des einjährigen Betriebes wurde in den Festbettreaktoren keine Verstopfungen festgestellt. Ein großer Teil der Biomasse lag in suspendierter Form zwischen den Raschigringen vor. JHUNG UND CHOI [Jhun95] verglichen in ihren Untersuchungen Festbett- und UASB-Reaktoren. Sowohl während der Anfahrphase als auch in der folgenden Betriebszeit erreichte der Festbettreaktor bei der Behandlung der synthetischen Melasse bessere Abbauleistungen. Trotzdem wurden in den durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen mit einem SEM (Scanning Electron Microscope) keine Unterschiede in der Populationszusammensetzung beider Reaktoren festgestellt. Für Raumbelastungen von 1 g/Ld bis 20 g/Ld lagen die CSB-Abbaugrade des Festbettreaktors bzw. UASB-Reaktors zwischen 50 % und 80 %. Der Nachteil des UASB-Reaktors

bestand neben der längeren Anfahrphase in der höheren Instabilität gegenüber Zulaufschwankungen. Bei dem Einsatz von konzentriertem Abwasser konnte in der Anfahrphase, die mehr als ein Jahr betrug, keine Pelletbildung festgestellt werden. Erst durch die Verdünnung des Abwassers wurde die gewünschte Pelletbildung innerhalb von 8 Wochen erreicht. Weitere Untersuchungen zum Einsatz von UASB-Reaktoren bei der Behandlung von Brennereiabwässern finden sich bei DRIESSEN ET AL. [Drie94]. JAYANTHA UND RAMANULAM [Jaya95] geben ebenfalls für einen UASB-Reaktor mit einer Verweilzeit von 12 - 24 d den Zeitraum bis zur ersten Pelletbildung mit 8 Wochen an.

Über einen Anfahrzeitraum von 3 Monaten für eine Wirbelschicht berichtet FROSTELL [Fros82]. Das von ihm verwendete Abwasser stammt aus einer Backhefeproduktion und ist bis auf die geringeren Konzentrationen der Maillardprodukte mit der Melasseschlempe vergleichbar. Für das gleiche Abwasser stellen CIFTCI UND ÖTZTURK [Cift95] Versuchsergebnisse einer über 9 Jahre betriebenen anaeroben/aeroben Abwasseranlage vor. Der durchschnittliche Abbaugrad der mesophil betriebenen Anlage lag bei 75 %. In der nachgeschalteten aeroben Anlage konnten bezogen auf die CSB-Zulaufkonzentration dieser Stufe noch einmal 60 % - 75 % der organischen Fracht reduziert werden. Neben den Maillardprodukten bilden Betaine einen wesentlichen Anteil der organischen Fracht, da sie von den Hefen nicht verstoffwechselt werden können. Ihre Konzentration ist von dem jeweiligen Anbauggebiet der Zuckerrüben abhängig und entsprechend Schwankungen unterlegen. Im Gegensatz zu den Maillardprodukten findet nach GLANSER ET AL. [Glan85] ein anaerober Abbau der Betaine ohne Probleme statt.

Ein wesentliches Problem bei der Behandlung von Melasseschlempe stellt der aus Sulfat gebildete Schwefelwasserstoff dar. In Kap. 3.1.2 wurde auf die Toxizität des Schwefelwasserstoffs eingegangen. In einigen Untersuchungen wurde zur Verbesserung des Abbauverhaltens eine Trennung von Schwefelwasserstoffbildung und Methanbildung bzw. eine Störung des Sulfatabbaus initiiert. Die Behinderung der Sulfatreduktion durch Molybdän erbrachte für die Methanbakterien keinen entscheidenden Vorteil. Sie wurden ebenso gehemmt, wie

die Sulfatreduzierer [Yada89]. Mit hohem Aufwand wurde von OFFER [Offe90] durch jeweils den Einsatz einer Fällung des gebildeten Schwefelwasserstoffs mit Hilfe von Eisen(II)chlorid, der Strippung des Schwefelwasserstoffs mit Kohlendioxid und einer Fällung des Sulfates durch Bariumchlorid die Trennung von Methan- und Schwefelwasserstoffbildung untersucht. Die CSB-Konzentration der verwendeten Melasseschlempe konnte so in einer zweistufigen anaeroben Abwasseranlage, bestehend aus Versäuerung ($V = 100$ L) und zwei Festbettreaktoren ($V = 31$ L, 35 L), um 96 % reduziert werden. GOSLICH UND FÖRSTER [Gosl88] setzten eine ein- bzw. zweistufige anaerobe Festbettanlage für ihre Untersuchungen ein. Die besten Ergebnisse erbrachte der zweistufige Anlagenbetrieb. Um einen möglichst hohen CSB-Abbaugrad zu erreichen, wurde das Abwasser in einer dritten aeroben Stufe nachbehandelt. Bei einer Gesamtverweilzeit von ca. 8 d wurden für das zweistufige System CSB-Abbaugrade von 70 % erreicht. Besondere Probleme traten bei dem Abbau der Fettsäuren in dem Methanreaktor auf. Wurden Raumbelastungen von mehr als 4 g/Ld gewählt, kam es aufgrund akkumulierter Fettsäuren (2,6 g/L - 4,6 g/L) zu einer starken Versäuerung verbunden mit einem Abfall der Abbauleistung. In der nachgeschalteten aeroben Stufe (Verweilzeit ca. 1 d) konnte der Gesamtbaugrad nochmals um 20 % erhöht werden. Ähnliche CSB-Abbaugrade (65 % - 85 %, $\tau = 5,6$ d - 36 d) erreichte YEOH [Yeoh97] in einem thermophil arbeitenden, gerührten Fermenter. Eine Entfärbung von Melasseschlempe führten NAKAJIMA-KAMBEET ET AL. [Naka99] durch und erreichten unter thermophilen Bedingungen ($\tau = 20$ d) eine Entfärbung um 35,5 %. Um einen Überblick hinsichtlich der Reaktorleistung geben zu können, wurden in Tabelle 3.4 die Abbauleistungen aus einigen der oben angeführten Literaturstellen aufgelistet.

Autor	Reaktor 1. Stufe 2. Stufe	Abwasser Herkunft	τ [d]	B_R [gCSB/Ld]	α [%]	c_{Sein} [gCSB/L]
[Yeoh97]	Chemostat / Chemo- stat	Melasse Brennerei	7,6	20,3	74	154,4
[Yada89]	Festbett	Melasse Hefeprod.	14,7	1,13	65	16,6
[Offe90]	Chemostat / Festbett	Melasse Brennerei	7,8	2,82	61,6	22
[Gosl88]	Festbett / Festbett	Melasse Brennerei	7,6	3,3	68	25
[Dura98]	Chemostat	Melasse Hefeprod.	15	2	87	30
[Fros82]	Wirbelsch- schicht	Melasse Hefeprod.	0,33	27,5	45	9,1
[Jaya95]	UASB	Melasse Brennerei	1/0,5	0,65/4,2	60/75	0,65/2,1
[Brau82]	Festbett	Melasse synthe- tisch	1,6	29	47	47,5
[Glow92]	Hubstrahl- reaktor	Melasse Brauerei	2	12,5	60	25
[Jhun95]	UASB	Melasse synthe- tisch	3,2/0,34	12,5/20,4	52/56	29/6
[Jhun95]	Festbett	Melasse synthe- tisch	1,7/0,56	19,3/13,5	49/56	29/6

Tabelle 3.4: Überblick über Betriebsdaten von Reaktoren, die mit Melasse betrieben wurden

Aufgrund der unterschiedlichen Raumbelastungen liegt der CSB-Abbaugrad in

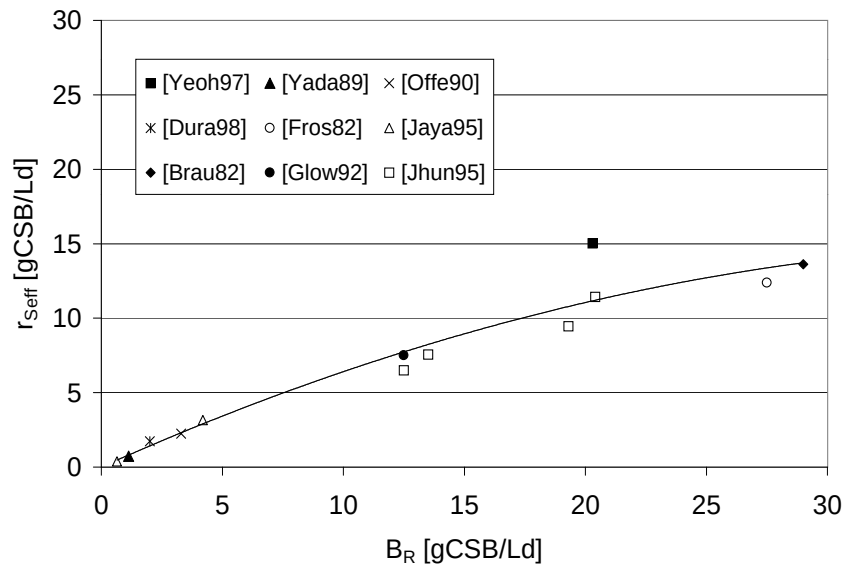


Abbildung 3.8: Darstellung verschiedener Untersuchungen aus Tabelle 3.4

einem Bereich zwischen 45 % und 87 %. Durch die Verwendung verschiedener Reaktorkonzepte ist die Bestimmung der Abbaukinetik anhand der Literaturquellen nicht möglich. Mit Hilfe des empirischen Beschreibungsansatzes von YU ET AL. [Yu98] können die Abbaudaten der verschiedenen Untersuchungen verglichen werden. Unter Verwendung dieses Ansatzes lassen sich die einzelnen Ergebnisse sehr gut durch eine Kurve darstellen (s. Abbildung 3.8).

In diesem Zusammenhang soll darauf verwiesen werden, daß aus den einzelnen Literaturstellen nicht die Werte der maximalen Abbaugrade, sondern die Werte der maximalen Belastung dargestellt wurden.

Kapitel 4

Material und Methoden

4.1 Aufbau der Versuchssysteme

Für die praktischen Versuche wurden drei Versuchssysteme verwendet. Unterschiede zwischen den Reaktoren der einzelnen Systeme bestanden in den Abmessungen, im Fall der Versuchsanlage in dem Volumen des Festbettes (Festbettreaktor, Hybridreaktor, Reaktor mit aufwirbelbarem Festbett) sowie dem eingesetzten Immobilisierungsmaterial. Um eine eindeutige Zuordnung der Reaktorsysteme sicherzustellen, werden sie im folgenden als **Minianlage** ($V = 0,19 \text{ L}$), **Laboranlage** ($V = 1,86 \text{ L}$) und **Versuchsanlage** ($V = 28,3 \text{ L}$) bezeichnet. In den aufgeführten Systemen stand folgende Anzahl von Reaktoren für die Versuche zur Verfügung: Minianlage - 8 Reaktoren, Laboranlage - 2 Reaktoren, Versuchsanlage - 3 Reaktoren.

Die Reaktoren der Labor- und Versuchsanlage sind mit einem Heizmantel ausgestattet, über den in den Reaktoren eine Temperatur von 38°C eingestellt wurde. Die Beheizung der Minianlage erfolgte durch ein Heizbecken dessen Temperatur ebenfalls 38°C betrug. Das Einstellen der jeweiligen Temperaturen erfolgte über Heizthermostaten. Speziell für Versuche, in denen zu Vergleichszwecken Reaktoren der einzelnen Reaktorsysteme parallel betrieben wurden,

erfolgte die Beheizung über einen Heizthermostaten, so daß Ausfälle und Temperaturschwankungen für die jeweiligen Reaktoren gleich auftraten. Der Aufbau der Reaktoren der Mini-, Labor- und Versuchsanlage war identisch. Aufgrund der geringen Reaktorhöhe der Minireaktoren wurde auf die Installation von Probenahmestellen über der Reaktorhöhe verzichtet. In allen Reaktorsystemen bestand die Möglichkeit einer externen Rezirkulation für jeden einzelnen Reaktor sowie bei zweistufigem Anlagenbetrieb über das Gesamtsystem. Des weiteren konnten die Reaktoren jedes Systems beliebig (parallel/in Reihe) verschaltet werden. Die Verbindungsleitungen zu und zwischen den einzelnen Reaktoren der Labor,- und Versuchsanlage wurden aus 12 mm PVC-Rohren realisiert. In Abbildung 4.1 ist beispielhaft der Aufbau der Versuchsanlage dargestellt, in der der erste und zweite Reaktor parallel und der dritte mit dem ersten Reaktor in Reihe geschaltet ist.

	Minianlage	Laboranlage	Versuchsanlage
Reaktorhöhe [m]	0,22	1,0	1,1
Ablaufhöhe [m]	0,205	0,95	1,0
Volumen [L]	0,192	1,86	28,3
Durchmesser [m]	0,035	0,05	0,19
Reaktorboden	flach zulaufend	konisch zulaufend	konisch zulaufend

Tabelle 4.1: Überblick über die Reaktorabmessungen der Versuchssysteme

Die Substratzufuhr erfolgte in allen Systemen mit Hilfe von Schlauchpumpen. Als Schlauchmaterial wurde Peripren der Firma Watson Marlow eingesetzt. Die Abmessungen der einzelnen Versuchssysteme sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Anhand der unterschiedlichen Reaktorgrößen sollte die Übertragbarkeit der getroffenen Aussagen überprüft werden. Entsprechend wichtig war das H/D-Verhältnis der Reaktoren. Die Reaktoren der Miniatur- und Versuchsanlage sind nach dem Prinzip der Ähnlichkeit ausgelegt. Ihr H/D-Verhältnis beträgt 5. Für die Reaktoren der Laboranlage wurde ein H/D-Verhältnis von 20 gewählt.

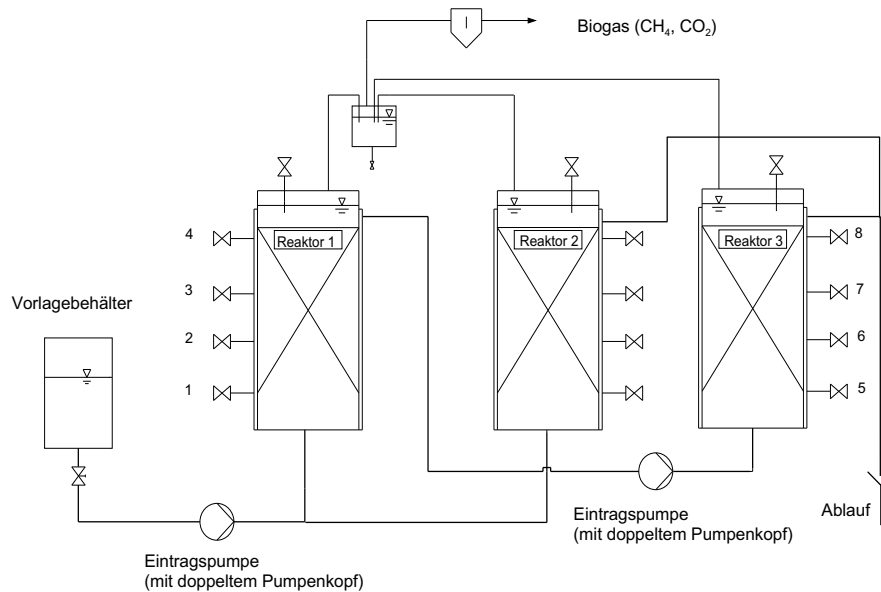


Abbildung 4.1: Fließbild der Versuchsanlage

Aufgrund der identischen Reaktorhöhen der Reaktoren der Labor- und Versuchsanlage konnten durch Variationen der Substratvolumenströme dieselben Durchströmungsgeschwindigkeiten eingestellt werden.

In den durchgeführten Experimenten wurden Reaktoren verwendet, in denen Mikroorganismen die Möglichkeiten hatten, auf einem Immobilisierungsmaterial zu wachsen. Die Unterschiede zwischen den drei eingesetzten Reaktortypen (nur Versuchsanlage) bestanden in der Art des eingesetzten Festbettes.

kompletter Festbettreaktor	Höhe der Festbettschicht 90%
Hybridreaktor - (Teilfestbett im Kopf des Reaktor)	Höhe der Festbettschicht 30%
Reaktor mit aufwirbelbarem Festbett - (Teilfestbett im Sumpf des Reaktors)	Höhe der Festbettschicht 30%

Der prinzipielle Aufbau des Hybridreaktors und des Reaktors mit aufwirbelbarem Festbett ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

In den verwendeten Reaktoren kamen unterschiedliche Immobilisierungsmate-

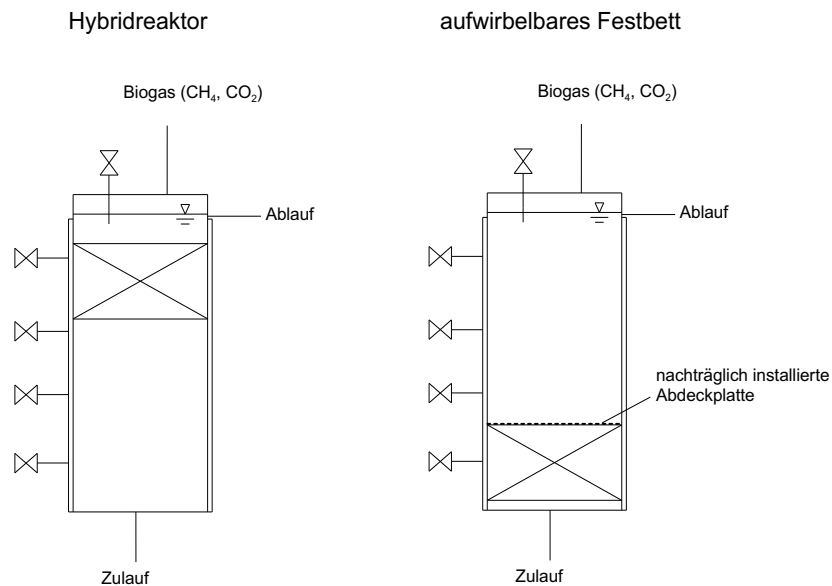


Abbildung 4.2: Aufbau des Hybridreaktors und des Reaktors mit aufwirbelbarem Festbett

rialien zum Einsatz, die in dem folgenden Kapitel beschrieben werden.

4.2 Immobilisierungsmaterialien

Um den Einfluß des Immobilisierungsmaterials auf die Immobilisierung der Bakterien und damit auf das Abbauverhalten der anaeroben Reaktoren zu untersuchen, wurden vier unterschiedliche Immobilisierungsmaterialien eingesetzt und in Parallelversuchen verglichen. Die verwendeten Materialien wurden nach den Kriterien Preis (Blähton - Produkt aus der Baustoffindustrie), Verfügbarkeit (Hi-Flow-Ringe aus PP - häufig verwendeter Füllkörper der chemischen Industrie), Leistungsfähigkeit (Siran - wird in der Literatur als sehr gut besiedelbar beschrieben) und Einsatzhäufigkeit (geschäumte Keramik - das im Arbeitskreis am häufigsten eingesetzte Material) ausgewählt.

Zur Abschätzung der besiedlungsfähigen Oberfläche der verwendeten Immo-

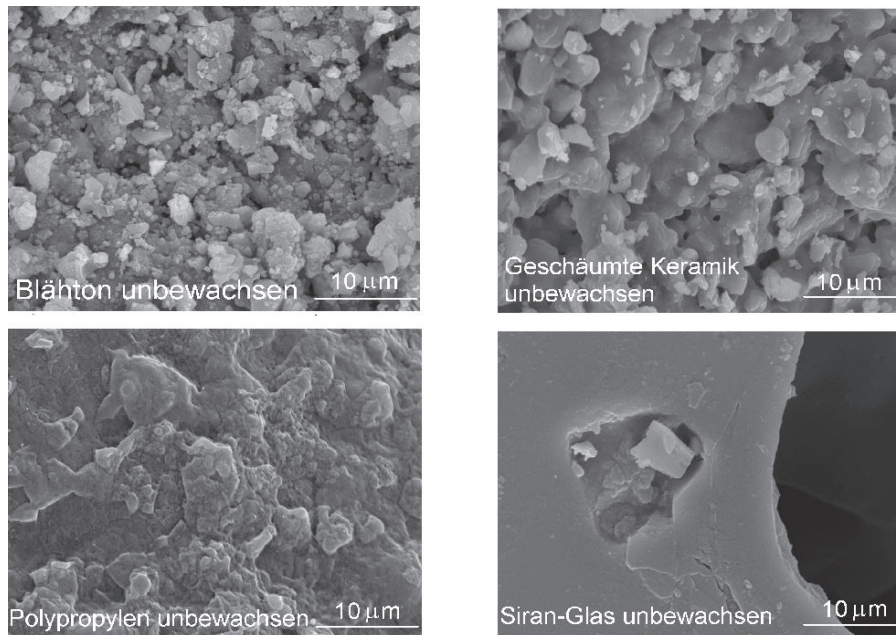


Abbildung 4.3: REM - Aufnahmen der eingesetzten Immobilisierungsmaterialien

lisierungsmaterialien muss zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Oberfläche unterschieden werden. In Abbildung 4.3 ist die Oberfläche der eingesetzten Materialien stark vergrößert (8000 : 1) dargestellt. Deutlich wird, daß sich die mikroskopischen Strukturen der eingesetzten Füllkörper kaum unterscheiden. Bedeutend für die Beurteilung des Immobilisierungsmaterials ist, welche Oberfläche die Bakterien während des Anlagenbetriebes nutzen können. In der Inbetriebnahmephase eines Anaerobreaktors ist durch die geringe Besiedlung der Effekt der mikroskopischen Oberfläche deutlich größer einzuschätzen als nach einer längeren Betriebsdauer. Durch das Bewachsen des Immobilisierungsmaterials wird mit zunehmender Betriebsdauer die Verfügbarkeit der mikroskopischen Oberfläche immer geringer. Entscheidend ist dann nur noch die makroskopische Oberfläche Abbildung 4.4 (Vergrößerung 64 : 1). Das wurde besonders im Fall des Immobilisierungsmaterials Siran-Glas festgestellt, dessen spezifische Oberfläche vor allem aus der großen inneren Oberfläche resultiert. Diese große innere Oberfläche konnte während der Versuche nicht für eine höhere Abbauleistung genutzt werden.

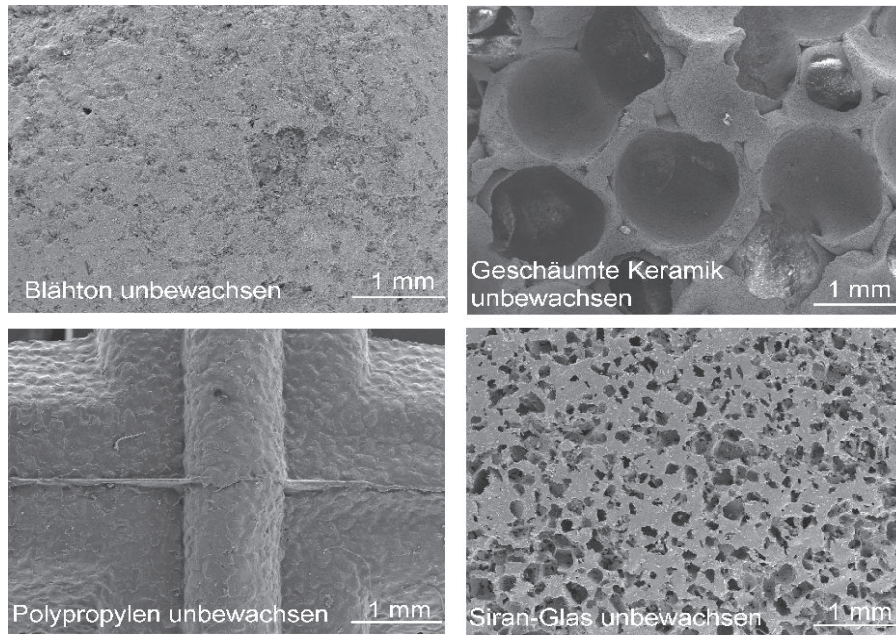


Abbildung 4.4: REM - Aufnahmen der eingesetzten Immobilisierungsmaterialien

Für die Materialien Siran-Glas, Blähton und Polypropylen ist eine Abschätzung der makroskopischen Oberfläche aufgrund der regelmäßigen Strukturen leicht durchzuführen. Die Angabe der Oberfläche für die geschäumte Keramik ist dagegen mit einem relativ großen Fehler behaftet, da diese eine unregelmäßige Oberfläche aufweist.

Immobilisierungsmaterial	makroskopische Oberfläche
geschäumte Keramik - unregelmäßig	max. 3140 m ² /m ³
Siran Glas - zylinderförmig	310 m ² /m ³
Blähton - kugelförmig	600 m ² /m ³
Polypropylen - Hi-Flow-Ringe	350 m ² /m ³

Die spezifische Oberfläche für das Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik wurde von der Lieferfirma (Dohse Aquaristik Bonn) mit ca. 25000 m²/m³ angegeben. Die Berechnung basiert auf der Angabe des Herstellers, nach der die massenspezifische Gesamtoberfläche ca. 0,05 m²/g beträgt. Bei einer Schüttdichte von 500 kg/m³ kann dann die spezifische Oberfläche berechnet werden.

Da das keramische Material sehr porös ist, könnte die Angabe des Herstellers, ähnlich wie im Fall des Siran-Glas, die gesamte innere Oberfläche mit einbeziehen. Zur Abschätzung der spezifischen Oberfläche wurde eine monodisperse Kugelschüttung mit einem Kugeldurchmesser von 1 mm (ungefährer Durchmesser der Hohlräume) angenommen. Es ergibt sich dann eine spezifische Oberfläche aller Kugeln von $3140 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Trotz der ungenauen Angaben, kann die spezifische Oberfläche des keramischen Immobilisierungsmaterials als die größte im Vergleich zu den anderen Materialien angenommen werden. Im folgenden beziehen sich Angaben zur Oberfläche der Füllkörper nur auf die makroskopische Oberfläche.

4.3 Substrat

Das verwendete Abwasser Rübenmelasseschlempe wird im folgenden als Beispiel für ein komplexes Modellabwasser angesehen. Rübenmelasseschlempe entsteht in dem Prozess der biologischen Alkoholproduktion nach der Abdestillation des Ethanols. Der Lieferant des Abwassers war die Versuchs- und Lehranstalt für Spirituosen-Fabrikation Berlin. Charakteristisch für das Abwasser (Tabelle 4.2) waren der hohe CSB-Wert (ca. 70 g/L), der große Sulfatanteil sowie der Anteil von biologisch schwer oder nicht abbaubaren Stoffen wie z.B. Betaine und Melanoidine. Aufgrund der biologisch schwer abbaubaren Bestandteile des Abwasser sind durch den anaeroben Abbauprozess maximal 70 % - 80 % der CSB-Eingangskonzentration abbaubar. Der Wert des maximalen Abbaugrades richtete sich in den durchgeführten Untersuchungen nach der Lagerzeit des Abwassers und der damit verbundenen Reduzierung leicht abbaubarer Bestandteile, sowie der jeweiligen Charge des Abwassers. Aufgrund von Veränderungen an dem Fermentationsprozess seitens der Versuchs- und Lehranstalt für Spirituosen-Fabrikation Berlin schwankte die CSB-Konzentration des Abwassers zwischen 60 g/L und 100 g/L . Versuche zur Abbaubarkeit der organischen Fracht mit aeroben Bakterien erbrachten maximale CSB-Abbaugrade von 90 %. Die Anlieferung des Abwassers erfolgte ca. alle 3 Monate wodurch es zu entspre-

Inhaltsstoffe	
CSB(nicht sedimentierte Probe)[g/L]	60 - 100
BSB ₅ [g/L]	51 - 85
Stickstoff [g/L]	4 - 5,2
Nitrat [g/L]	0 - 0,97
Gesamtschwefel [g/L]	1,6 - 2,3
Sulfat - Schwefel [g/L]	1,6 - 2,3
pH	4,3

Tabelle 4.2: Charakteristische Daten der Rübenmelasseschlempe

chenden Lagerzeiten kam. In dieser Zeit erfolgte aufgrund der relativ geringen Lagertemperaturen von ca. 10 - 15°C ein Abbau leicht reduzierbarer organischer Komponenten. Die Reduktion der CSB-Konzentration lag über einen Zeitraum von 3 Monaten bei ca. 5%. Deutlich wurde der Abbau der CSB-Konzentration in den Vorratstanks durch eine leichte Erhöhung des pH-Wertes sowie die Bildung kurzkettiger Fettsäuren. Je nach gewünschter CSB-Zulaufkonzentration wurde die konzentrierte Rübenmelasseschlempe mit Leitungswasser verdünnt.

4.4 Analytik

In regelmäßigen Abständen wurden Werte für CSB, Sulfid, Ammonium, pH, kurzkettige Fettsäuren und die Zusammensetzung des Biogases bestimmt. Zur Verfolgung einzelner Experimente wurden TS und oTS bestimmt.

4.4.1 CSB

Die Messung der CSB-Konzentration orientiert sich an der Methode von Dr. Lange (Oxidation der Inhaltsstoffe durch Kaliumdichromat unter Einwirkung des Katalysators Quecksilber-(II)-Sulfat). Diese Methode richtet sich nach der DIN 38414 des Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser,- Abwasser,- und Schlammuntersuchung. Die CSB-Konzentration wurde aus der für 5 Minuten

bei 10000 g zentrifugierten Probe bestimmt. Durch photometrische Messungen wurde die Zunahme der Grünfärbung des Cr^{3+} bestimmt.

4.4.2 Sulfid

Da gelöstes Sulfid sehr schnell aus der Probe ausgast, wurde für diese Messung keine Zentrifugation durchgeführt. Unmittelbar nach der Probenahme erfolgte die Ausfällung des Sulfids mit Hilfe von Zinkacetat in Form von Zinksulfid. Durch Versetzen mit Dimethyl-p-phenylendiamin wird eine schwefelhaltige Intermediärverbindung (Leukomethylenblau) gebildet, die durch die Zugabe von Eisen(III)-Ionen oxidiert wird. Die entstehende methylenblaue Färbung kann photometrisch bestimmt werden.

Problematisch bei der Anwendung dieser Messmethode war der Einfluß von im Abbauprozess gebildeten Eisensulfiden, die besonders stark an die Biomasse gebunden waren. Wurde aus der Abwasserprobe während der nasschemischen Untersuchung Biomasse mit pipetiert, kam es aufgrund der Einstellung einer sauren Umgebung innerhalb der Messmethode zu einem Freisetzen gebundener Sulfide und zu einer Verfälschung des Ergebnisses.

4.4.3 Ammonium

Die Bestimmung der Ammoniumkonzentration erfolgte aus der bei 10000 g zentrifugierten Probe. In einem ersten Schritt werden die Ammonium-Ionen bei alkalischen Milieu in Ammoniak überführt. Durch die Verbindung mit Neßlers Reagenz bildet das Ammoniak ein Jodsatz, daß eine gelbe bis gelbbraune Färbung besitzt. Anhand der Färbung, die photometrisch bestimmt wurde, konnte auf die Ammoniumkonzentration geschlossen werden. Dieser Nachweis ist an die Methode von Dr. Lange angelehnt.

4.4.4 pH - Wert

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte mit einem pH-Meter 761 der Firma Knick und einer pH-Sonde InLab^R415 der Firma Mettler Toledo.

4.4.5 Kurzkettige Fettsäuren

Die Konzentrationsbestimmung der kurzkettigen Fettsäuren Essig-, Propion-, Iso-Butter-, Butter-, Iso-Valerian-, Valerian-, Iso-Capron-, und Capronsäure erfolgte gaschromatografisch. Aufgrund der komplexen Abwassermatrix musste für das Messverfahren zur Konzentrationsbestimmung der kurzkettigen Fettsäuren eine Vorbehandlung eingeführt werden. Durch eine 25 minütige Wasserdampfdestillation wurden die flüchtigen Fettsäuren aus der polaren Abwasserprobe (25 mL - mit Phosphorsäure angesäuertes Abwasser 1:5 verdünnt) entfernt und in einem definierten Volumen aufgefangen. Um sicherzustellen, daß die Fettsäuren in undissoziierter Form vorliegen, wurde der pH-Wert der destillierten Probe mit konzentrierter Ameisensäure abgesenkt. Anschließend konnte die Analyse mit einem Gaschromatograph HP 5170 (ausgestattet mit einem Autosampler) der Firma Hewlett Packard durchgeführt werden.

Technische Daten:

Säule	Kapillarsäule permabond FFAP Länge 25 m Innendurchmesser 0,32 mm, DF 0,25 μ m	
Vorsäule	deaktivierte FS-Kapilare Länge 2,0 m, Innendurchmesser 0,32 mm	
Detektor	Flammenionisationsdetektor FID	
Trägergas	Stickstoff Split 1:50	
Ofentemperatur	220°C	
Injektionstemperatur	115°C/5 min $\rightarrow$ 150°C/1 min $\rightarrow$ 180°C/5 min	
Retentionszeiten	Essigsäure	6,5 min
	Propionsäure	7,6 min
	i-Buttersäure	8,0 min
	n-Buttersäure	8,7 min
	i-Valeriansäure	9,2 min
	n-Valeriansäure	10,0 min
	i-Capronsäure	10,6 min
	n-Capronsäure	11 min

4.5 Messmethoden

4.5.1 Biogasvolumenstrom / Biogaszusammensetzung

Für die Bestimmung des Biogasvolumenstromes wurden je nach anfallender Größenordnung zwei unterschiedliche Messverfahren angewendet. Für kleine Volumenströme unter 0,5 L/h wurde die entstandene Biogasmenge in einen Behälter eingeleitet, aus dem durch den entstehenden Überdruck angesäuertes Wasser verdrängt wurde. Zur Messung größerer Biogasvolumenströme wurde eine Gasuhr (Trommelgaszähler) der Fa. Ritter verwendet, die mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt war und nach dem Verdrängerprinzip arbeitet. Als Sperrflüssigkeit wurde angesäuertes Wasser eingesetzt um eine Rücklösung des Kohlendioxids/Schwefelwasserstoffs zu verhindern.

Das entstehende Biogas bestand im wesentlichen aus Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. Die prozentuale Zusammensetzung des Biogases wurde mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. In der ersten Methode, die hauptsächlich angewandt wurde, erfolgte die Bestimmung des Methananteils mit Hilfe eines Gasanalysegeräts (nach Hübener). Das Gerät besteht aus zwei Büretten, die über einen Zweiwegehahn miteinander verbunden sind. Die erste Bürette diente als Vorlage für eine 1 molare Natriumhydroxidlösung. In der zweiten Bürette, die ein definiertes Volumen von 50 mL besitzt, wurde das zu analysierende Gas aufgefangen. Durch das Verbindungsstück wurden beide Büretten miteinander verbunden. Es kam zu einer Reaktion des Kohlendioxids/Schwefelwasserstoffs mit der Natriumhydroxidlösung. In Abhängigkeit von dem reagierten Volumen der Natriumhydroxidlösung konnte eine Aussage über den prozentualen Anteil des Kohlendioxids plus des Schwefelwasserstoffs sowie des Methans getroffen werden. Da das Methan nicht mit der Natriumhydroxidlösung reagiert, stellte die Differenz zwischen der in die zweite Bürette eingezogenen Natriumhydroxidlösung und dem Gesamtvolumen das Methan-

volumen dar. Um die Volumenanteile des Kohlendioxids und des Schwefelwasserstoffs zu bestimmen, wurde ein definiertes Volumen der Reaktionslösung mit 1 molarer Salzsäure auf einen pH-Wert von 8,4 eingestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch den Farbumschlag des Phenolphthalein von lila nach farblos. Bei diesem pH-Wert liegt das entstandene Natriumcarbonat als Natriumhydrogencarbonat vor. Durch eine weitere Titration wurde mit 0,1 molarer Salzsäure das Hydrogencarbonat von dem Natrium getrennt. Bei diesem Schritt entspricht ein Mol Natriumhydrogencarbonat einem Mol Kohlendioxid. Mit dem Volumen der verbrauchten Menge an 0,1 molarer Salzsäure konnte der prozentuale Anteil an Kohlendioxid berechnet werden. Entsprechend ergab die Differenz zu 100 % den Volumenanteil des Schwefelwasserstoffs. Die zweite Nachweismethode wurde zur Analyse des entstehenden Biogases bei den parallel verlaufenden Anfahrexperimenten angewendet (Minianlage). Es wurde auf eine bereits existierende Methode des Fachgebiets Ökologie der Mikroorganismen von Prof. Szewzyk an der TU-Berlin zurückgegriffen. Die Bestimmung der prozentualen Zusammensetzung des Biogases erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatografen Sh1 der Fa. Shimadzu.

Technische Daten:

Säule	Gepacktsäule	
	Länge 2 m, Innendurchmesser 4 mm,	
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD	
Trärgas	Stickstoff	
Ofentemperatur	50°C	
Retentionszeiten	Wasserstoff	0,95 min
	Sauerstoff	1,1 min
	Methan	1,45 min
	Kohlendioxid	3,05 min
	Schwefelwasserstoff	13,4 min

Zur Kalibrierung des Gaschromatografen wurde ein Testgas verwendet, dessen Zusammensetzung in etwa der des entstehenden Biogases entsprach.

Prozentuale Zusammensetzung des Testgases:

Methan	80%
Kohlendioxid	10 %
Wasserstoff	5 %
Schwefelwasserstoff	3 %
Stickstoff	2 %

Die relative Genauigkeit des Testgases wurde von dem Lieferanten, der Linde AG, für den Schwefelwasserstoffanteil mit ± 2 % angegeben. Für die anderen Komponenten betrug relative Genauigkeit ± 1 %. Die relative Abweichung der verwendeten gaschromatographischen Messmethode betrug für die einzelnen Gaskomponenten maximal ± 3 %. Diese Methode war gegenüber der oben beschriebenen nasschemischen Gasanalytik genauer. Lag die relative Genauigkeiten des bestimmten Methananteils mit Hilfe dieser Methode bei ± 7 % konnten durch die Titration die Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxidanteile nur mit einer relativen Genauigkeit von ± 10 % - 15 % bestimmt werden.

4.5.2 Probenvorbereitung zur Rasterelektronenmikroskopie und mikroskopische Untersuchungen

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden durch die Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZELMI) der TU-Berlin durchgeführt. Das Aufbereiten der Proben vor der Sputterung soll im folgenden beschrieben werden.

Vor der Fixierung der Bakterien in dem Biofilm wurden anhaftende Nährstoffe von dem Biofilm und dem Immobilisierungsmaterial mit einer einfachen gepufferten Phosphat-Lösung (PBS-Lösung) abgewaschen. Die Fixierung erfolgte über einem Zeitraum von 15 min mit einer 5 %-igen Glutaraldehydlösung. Diese

Fixierung dient zur Stabilisierung der Probe in der Vakuumkammer. Des weiteren wird die Lysierung der Zelle durch eigene Enzyme verhindert. Anschließend wurde die Probe mit einfacher PBS-Lösung gewaschen. Um die Trocknung der Probe durchführen zu können, war eine Substitution des vorhandenen Wasser durch Ethanol notwendig. Dieser Schritt war aufgrund der Unlöslichkeit des Trocknungsmittels 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan (HMDS) in Wasser erforderlich. Die Verwendung von Ethanol in der Entwässerungsreihe (30 %, 50 %, 70 %, 90 %) garantierte die geringe Veränderung des Gesamtvolumens der Bakterien. Die Einwirkzeit des Trocknungsmittel auf die Bakterien betrug 10 min. Anschließend wurde die Probe zur Entgasung 24 h in einem abgedeckten Gefäß aufbewahrt. Die nachfolgende Bedampfung mit Gold (Sputtering) wurde im ZELMI durchgeführt.

Sowohl die lichtmikroskopischen als auch die fluoreszenzmikroskopischen Untersuchungen wurden im Fachgebiet Ökologie der Mikroorganismen der TU-Berlin von Hr. Dipl.-Biol. W. Wenzel durchgeführt. Beschreibungen speziell zur Anwendung und Verfahrensweise mit Oligonukleotidsonden wurden in Kap. 3.5 vorgenommen und sollen hier nicht weiter erläutert werden.

Kapitel 5

Experimentelle Ergebnisse und deren Diskussion

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden an den in Kap. 4.1 beschriebenen Reaktorsystemen über einem Zeitraum von mehr als 3 Jahren gewonnen. Da die meisten Versuche an den unterschiedlichen Systemen parallel zueinander verliefen, wird in der Auswertung der Ergebnisse und deren Diskussion nicht chronologisch vorgegangen.

5.1 Langzeitbetrieb

Die Untersuchungen zum Langzeitverhalten und zur maximalen Belastbarkeit der Festbettreaktoren wurden an der Labor- und der Versuchsanlage durchgeführt. In beiden Anlagen kam das Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik zur Anwendung. Zur Betrachtung des Langzeitverhaltens wurden die beiden zweistufigen Abwassersysteme mehr als zwei Jahre kontinuierlich betrieben. Aufgrund der während des Abbauprozesses gebildeten toxischen Stoffwechselprodukte wurde eine kontinuierliche Rezirkulation des Abwassers nicht durchgeführt.

5.1.1 Maximale Belastbarkeit des Festbettreaktors

Für Abwasseranlagen sind die folgenden drei Fälle der maximalen Belastung zu unterscheiden.

- maximale Zulaufkonzentrationen
- maximale hydraulische Belastung
- maximale Raumbelastung

In Abbildung 5.1 ist der Verlauf der CSB-Konzentration für die zweistufige Laboranlage dargestellt.

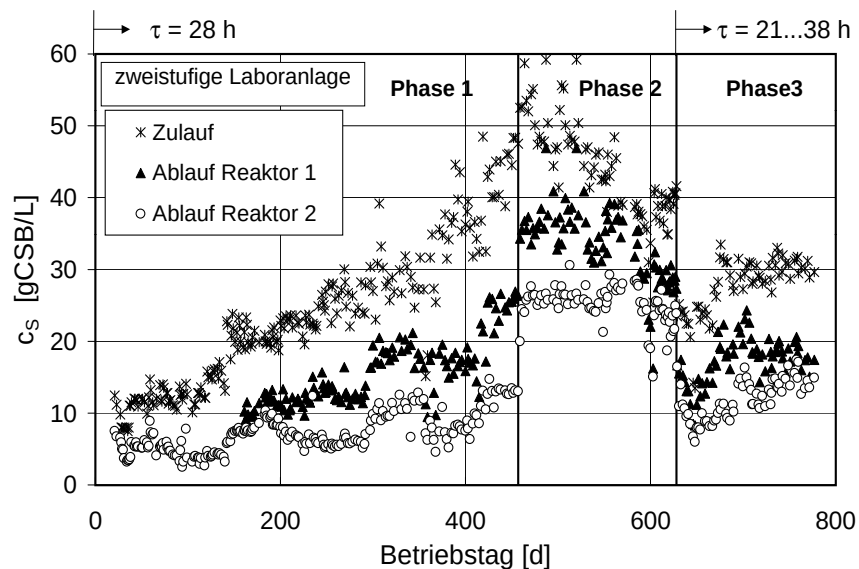


Abbildung 5.1: Verlauf der CSB-Konzentration in der zweistufigen Laboranlage im Langzeitbetrieb

Der Versuchszeitraum kann in drei Phasen unterteilt werden:

- 1. Phase** - Anheben der CSB-Zulaufkonzentration bis zum Zusammenbruch des Systems am 435. Betriebstag
- 2. Phase** - Schrittweises Absenken der CSB-Zulaufkonzentration bis zum 628. Betriebstag, ab dem dann höhere CSB-Abbaugrade erzielt wurden.
- 3. Phase** - Veränderungen der Durchströmungsbedingungen durch Variation

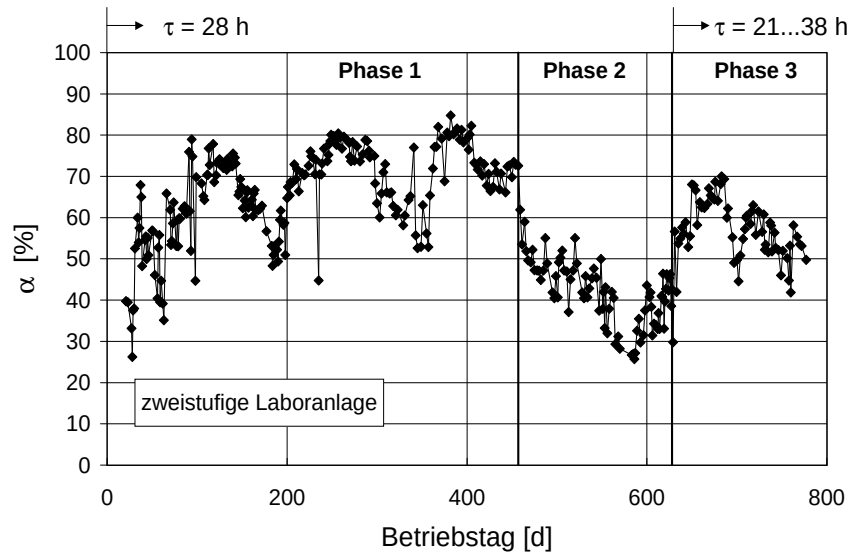


Abbildung 5.2: Verlauf des CSB-Abbaugrades der zweistufigen Laboranlage im Langzeitbetrieb

der Verweilzeiten des Abwassers ab dem 628. Betriebstag.

Innerhalb der ersten Phase wurden die organischen Inhaltsstoffe des Abwassers gut abgebaut. Der maximale CSB-Abbaugrad betrug hier 80 % (s. Abbildung 5.2). Die maximalen Raumbelastungen und Raumzeitausbeuten lagen bei 52 g/Ld bzw. 35 g/Ld. Erst bei einer CSB-Zulaufkonzentration von 55 g/L brach die Abbauleistung innerhalb von vier Tagen zusammen. Der CSB-Abbaugrad fiel von 72 % auf 53 %. Die toxischen Stoffwechselprodukte Sulfid und Ammonium betrugen zu diesem Zeitpunkt 0,2 g/L bzw. 2,2 g/L (pH-Wert 7,9). Anhand der Sulfidkonzentration (10 mg/L undissoziierter Schwefelwasserstoff) ist ersichtlich, daß sie nicht allein der ausschlaggebende Faktor für die Verringerung der Abbauleistung sein konnte. Eher wirkte die Ammoniumkonzentration (0,11 g/L Ammoniak) toxisch auf die Bakterienpopulation. Im Vergleich zu LAY ET AL. [Lay98], hier wurde der Beginn des toxischen Bereiches der Ammoniakkonzentration mit 60 mg/L - 800 mg/L angegeben, lagen die vorhandenen Werte eher im unteren toxischen Bereich. Neben den toxischen Konzentrationen bestand die Möglichkeit der Substratinhibierung, die

durch die Verstopfung des Festbettes und der damit verbundenen Reduzierung der Verweilzeit hervorgerufen wird. Zwar lagen am Ausgang des zweiten Reaktors nur 3 mg/L undissoziierte Essigsäure vor, dagegen lag die Konzentration der undissoziierten Essigsäure im ersten Reaktor mit ca. 220 mg/L deutlich im Bereich der Substratinhibierung.

Grund zur Annahme einer vorhandenen Verstopfung bietet die Tatsache, daß wie in Abbildung 5.2 ersichtlich, nach dem Zusammenbruch der Abbauleistung Abbaugrade von mehr als 70 % nicht mehr erreicht wurden.

Nach dem Zusammenbruch des Systems wurde die CSB-Zulaufkonzentration auf ca. 40 g/L verringert. Diese Reduzierung der Raumbelastung führte zu keiner Steigerung des Abbaugrades. Erst bei einer CSB-Zulaufkonzentration von 15 g/L erholte sich die Bakterienpopulation, konnte aber die oben erwähnten Abbauleistungen nicht wieder erreichen.

Die maximale hydraulische Belastung anaerober Reaktoren ist von der Wachstumszeit der Bakterien bzw. deren Immobilisierung abhängig. Findet kein Rückhalt der Bakterien in dem Reaktor statt, muss, um ein Ausspülen der Bakterien aus dem Reaktor zu vermeiden, die Verweilzeit des Abwassers über der Generationszeit der Bakterien liegen. Für den Fall des Rückhalts der Bakterien im Reaktor (Biofilm,- Membranreaktor) sind höhere hydraulische Belastungen möglich.

Die Auswirkungen maximaler hydraulischer Belastungen wurden an der Minianlage untersucht. Wie in Kap. 5.7, Abbildung 5.28 gezeigt wird, verringerte sich für das Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik der CSB-Abbaugrad erst ab einer Verweilzeit unter 15 h. Ein ähnliches Verhalten wurde in der zweistufigen Laboranlage gefunden (s. Abbildung 5.3). Bei der Verringerung der gesamten Verweilzeit von 38,4 h auf 27,4 h blieb der CSB-Abbaugrad mit 60 % stabil. Erst durch die weitere Reduzierung der Verweilzeit auf 21,3 h wurde eine Verringerung des CSB-Abbaugrades auf ca. 50 % festgestellt. Aus den untersuchten Gesamtverweilzeiten ergab sich hinsichtlich der Abbauleistung eine optimale Verweilzeit von ca. 15 h - 20 h pro Reaktor.

Die für die Minianlage angeführten maximalen hydraulischen Belastungen ent-

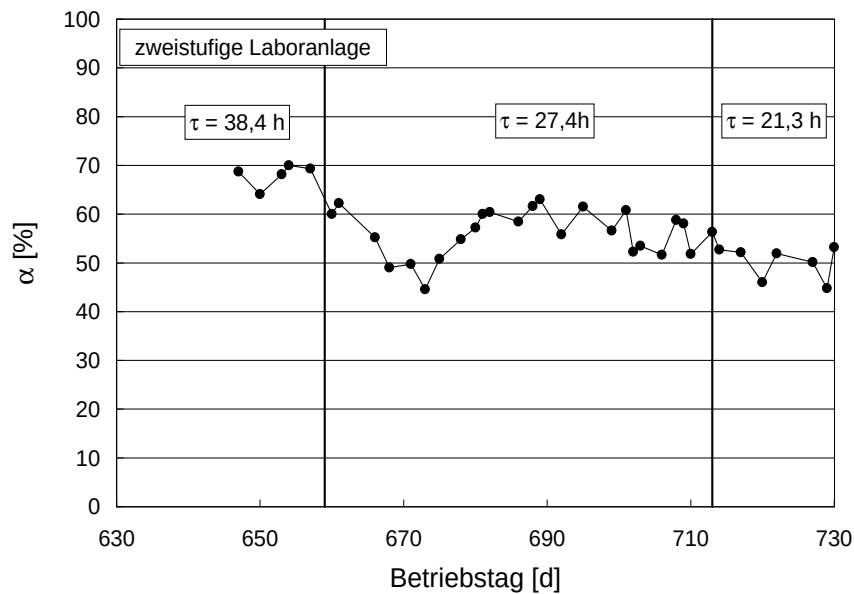


Abbildung 5.3: Auswirkung der Verweilzeitverringerung auf den Gesamtabbaugrad der zweistufigen Laboranlage

sprechen den maximalen Raumbelastungen. Abbildung 5.27 in Kap. 5.6 zeigt den Verlauf der Raumzeitausbeute in Abhängigkeit der Raumbelastung für den einstufigen Reaktorbetrieb. Die maximale Raumbelastung von ca. 50 g/Ld entspricht der, die im zweistufigen Betrieb bei maximaler CSB-Konzentration (Abbildung 5.1) eingestellt wurde. Wird nur der erste Reaktor der zweistufigen Laboranlage betrachtet, lagen die maximalen Werte der Raumbelastung bei ca. 90 g/Ld.

5.1.2 Veränderung der Verweilzeit in den Festbettreaktoren

Im Langzeitverhalten der zweistufigen Laboranlage waren erste Anzeichen einer Verstopfung des Reaktorsystems nach ca. 420 Betriebstagen erkennbar (Rückgang der Abbauleistung). In der anschließenden Variation der hydraulischen Verweilzeit wirkten sich die Veränderungen besonders auf den zweiten Reaktor aus. Es wird angenommen, daß die im ersten Reaktor gebildete und

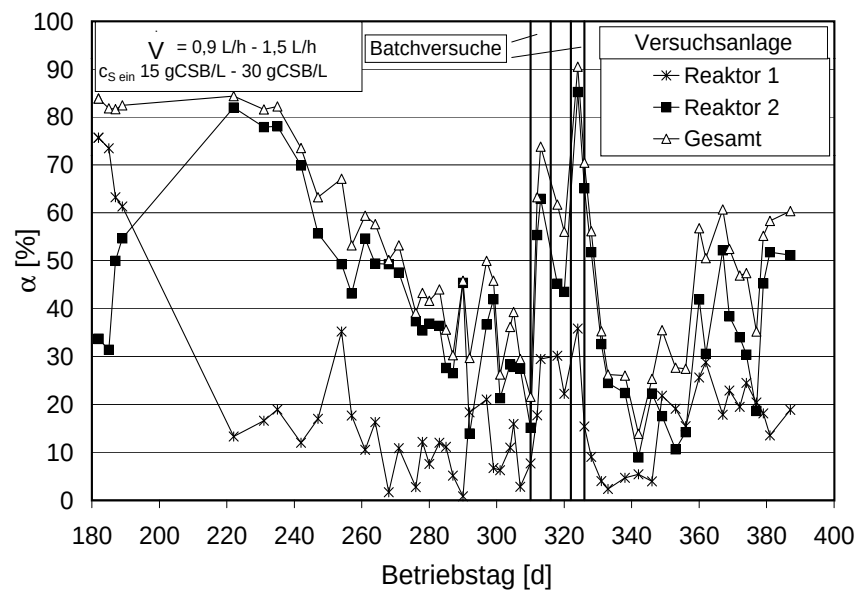


Abbildung 5.4: Absinken des Abbaugrades infolge der Verweilzeitverkürzung durch auftretende Verstopfungen in der Versuchsanlage

ausgetragene Biomasse im zweiten Reaktor nicht vollständig verstoffwechselt und durch den Rückhalteeffekt des Festbettes im zweiten Reaktor akkumuliert wurde. Im Gegensatz zu der Laboranlage kam es in der Versuchsanlage nach 220 Betriebstagen zu einem starken Absinken des CSB-Abbaugrades (s. Abbildung 5.4). Aufgrund der auftretenden Verringerung des freien Reaktorvolumens muss von einer theoretischen und einer realen Verweilzeit ausgegangen werden. Während sich die theoretische Verweilzeit aus dem freien Anfangsvolumen des Reaktors und dem zugeführten Volumenstrom berechnen lässt, ist die Angabe der realen Verweilzeit zu einem beliebigen Zeitpunkt schwierig, da der zeitliche Verlauf der Verringerung des freien Reaktorvolumens durch Verblockungen nicht bekannt ist. Unabhängig von den durch das Abwasser eingetragenen unlöslichen Stoffen, kommt es mit zunehmender Verblockung zu einem ansteigenden Filtereffekt durch das Festbett sowie aufgrund der Reduzierung der organischen Inhaltsstoffe zu einer verstärkten Akkumulation von Biomasse. Der Rückgang der Abbauleistung betraf vor allem den ersten Reaktor, dessen CSB-Abbaugrad bei konstanter Gesamtverweilzeit (1,3 d) und kon-

stanter CSB-Konzentration (ca. 25 g/L) innerhalb von 40 Betriebstagen von ca. 75 % auf 15 % fiel. Da keine Veränderung des Abwassers vorgenommen wurde und auch durch den Einsatz der Gensonden keine Inhibierungen der Bakterienpopulation festgestellt werden konnte, lag die Möglichkeit einer Verringerung der Verweilzeit infolge einer fortschreitenden Verstopfung des Festbettes nahe. Der kurze Zeitraum in dem der Abbaugrad im ersten Reaktor abnahm, kann durch den vorhandenen Leistungspuffer der Bakterien erklärt werden. Aus den Versuchen zur Dynamik des Abbauverhaltens (s. Kap. 5.5) ist bekannt, daß steigende hydraulische Belastungen (Halbierung der Verweilzeit) sowie höhere CSB-Eingangskonzentrationen gut kompensiert werden können. Bei einer weitergehenden, längeren Belastung reagiert das anaerobe System, und der Abbauprozess bricht aufgrund der Verkettung der einzelnen Abbaustufen in kurzer Zeit zusammen. Der Zusammenbruch wird im allgemeinen durch eine Substratinhibierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes hervorgerufen. Diese Substratinhibierung führt in den folgenden Abbauschritten zu einer Substratlimitierung sowie zur Akkumulation von Ausgangsprodukten des inhibierten Abbauschrittes. Durch die Verkettung der einzelnen Abbaustufen werden die vorherigen Abbauschritte durch eine Akkumulation der Endprodukte gehemmt. Wird z.B. die Leistungsfähigkeit der methanogenen Population aufgrund zu hoher Essigsäurekonzentrationen gehemmt, kommt es durch die Akkumulation der Essigsäure sowie weiterer Fettsäuren aus den vorherigen Abbauschritten zu einer Absenkung des pH-Wertes. Das Absinken des pH-Wertes verstärkt die Inhibierung aufgrund der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts hin zu den toxisch wirkenden undissoziierten Säuren. Wird zu diesem Zeitpunkt nicht das Niveau der Fettsäuren abgesenkt und der pH-Wert im neutralen Bereich stabilisiert, kommt es zu einer weiteren Verminderung der Abbauleistung.

Ab dem 180. Betriebstag erfolgte in einem Zeitraum von 40 Betriebstagen eine Verschiebung der Abbauleistung von dem ersten in den zweiten Reaktor. Um zu überprüfen, ob eine Hemmung der Abbauvorgänge durch toxische Stoffe vorlag, wurden am 314. und 324. Betriebstag Batchversuche durchgeführt. Infolge der Verweilzeitverlängerung von 24 h stieg der CSB-Abbaugrad auf den bekann-

ten maximalen Wert von ca. 80 %. Die Hemmung der Bakterienpopulation infolge toxischer Stoffwechselprodukte konnte ausgeschlossen werden. Entsprechend konnte der Grund für die Verschiebung der Abbauleistung nur in einer Verkürzung der Verweilzeit, d.h. in der Verstopfung des Festbettes im ersten Reaktor liegen.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die unterschiedliche Entwicklung der Labor- und der Versuchsanlage boten die ausgebildeten Profile über der Reaktorhöhe. In Abbildung 5.5 sind die pH-Profile der beiden Anlagen nach einer Betriebszeit von ca. 1,5 Jahren dargestellt. Der Verlauf des pH-Profiles in der Laboranlage

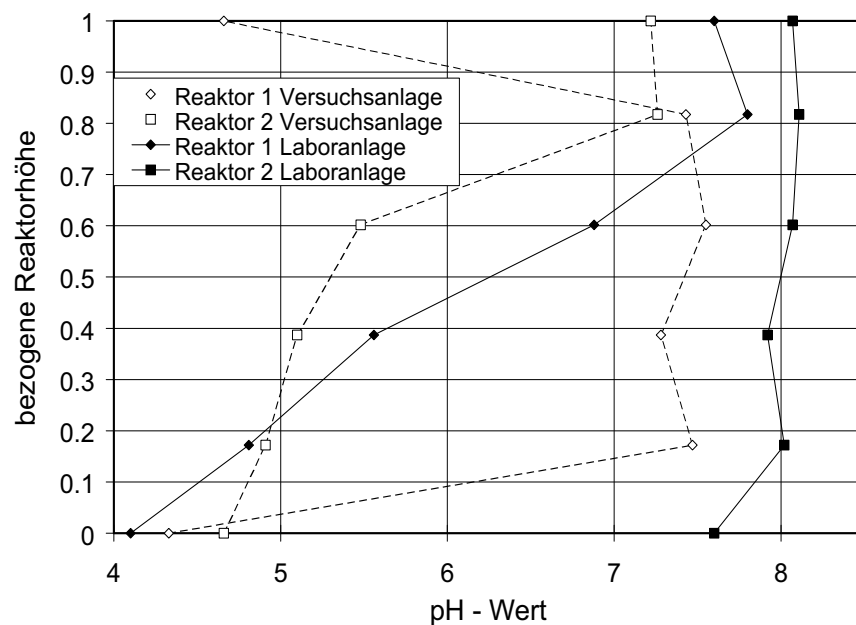


Abbildung 5.5: Vergleich der pH-Profile für die Labor- und Versuchsanlage nach einer Betriebszeit von ca. 1,5 Jahren

gibt keinen Hinweis auf eine vorhandene Verstopfung. Im Gegensatz dazu stieg der pH-Wert in der Versuchsanlage nach dem Eintritt in den ersten Reaktor auf ein Plateau von 7,5 und fiel am Kopf des Reaktors auf einen pH-Wert von unter 5. Der Verlauf des pH-Wertes im zweiten Reaktor der Versuchsanlage war mit dem im ersten Reaktor der Laboranlage vergleichbar. Umgekehrt proportional zu den pH-Werten fand die Reduktion der CSB-Konzentration statt. Stieg z.B. im ersten Reaktor der Laboranlage der pH-Wert über der Reak-

torhöhe an, kam es umgekehrt zu einer Verringerung der CSB-Konzentration über der Reaktorhöhe. Anhand des Reaktorprofils konnte nicht auf den Grad der Verstopfung bzw. das freie Reaktorvolumen geschlossen werden. Zur Bestimmung des freien Reaktorvolumens wurden verschiedene Untersuchungen durchgeführt.

Die praktische Ermittlung des freien Reaktorvolumens von Festbettreaktoren erfolgt allgemein durch Auslitern. Problematisch ist die Anwendung dieses Verfahrens bei stark bewachsenem Immobilisierungsmaterial. Aufgrund der Verstopfungen innerhalb des Festbettes und den damit verbundenen Totzonen kann ein Teil der flüssigen Phase nicht abfließen. Es kommt zu einer Verfälschung des Ergebnisses. Um dies zu vermeiden, wurde in einer ersten Untersuchung der Zusammenhang zwischen abgebauter CSB-Menge und gebildetem Biogasvolumen verwendet. Dieser Zusammenhang wird durch die Gasausbeute $Y_{Gas/S}$ beschrieben, auf die in Kapitel 5.5 näher eingegangen wird. Der durchschnittliche Wert für die Gasausbeute betrug in den durchgeführten Untersuchungen für Rübenmelasseschlempe ca. 0,7 LBiogas/gCSB (s. Abbildung 5.22). Das in einem Batchversuch gebildete Biogas zwischen den Zeitpunkten t_1 und t_2 berechnet sich wie folgt

$$\dot{V}_{Gas} = \frac{c_1 - c_2}{t_2 - t_1} V_{Real} Y_{Gas/S} \quad (5.1)$$

Durch Umstellen der Gleichung 5.1 kann das freie Reaktorvolumen berechnet werden.

$$V_{Real} = \frac{t_2 - t_1}{c_1 - c_2} \frac{\dot{V}_{Gas}}{Y_{Gas/S}} \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.6 ist der Verlauf des nach Gleichung 5.2 berechneten freien Reaktorvolumens für zwei Batchversuche mit den CSB-Eingangskonzentrationen 13 gCSB/L und 28,5 gCSB/L dargestellt. Anhand der durchgeführten Versuche wurde das freie Reaktorvolumen mit 3 L bis 5 L bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, daß nach einer Betriebszeit von ca. 2 Jahren das freie Reaktorvolumen von 23 L um ca. 75 % auf 5 L reduziert wurde.

Im folgenden soll eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Verweilzeit dargestellt werden. Um Aussagen über die Verweilzeit des Abwassers in dem Fest-

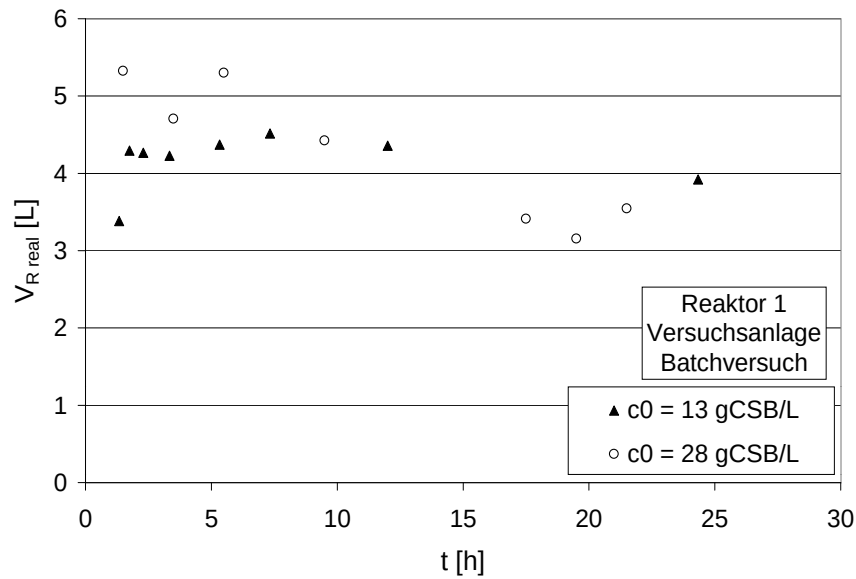


Abbildung 5.6: Verlauf des berechneten freien Reaktorvolumens für zwei Batchversuche

bettreaktor treffen zu können, soll die Systemantwort eines zu detektierenden Stoffes bei Aufgabe eines Einheitssprungs betrachtet werden. Nach mehreren Experimenten stellte sich die CSB-Eingangskonzentration als einzig verwendbarer Parameter zur Bestimmung der Verweilzeit heraus. Versuche mit anderen Tracerstoffen scheiterten an dem hohen Salzgehalt des Abwassers sowie dem Puffervermögen des Festbettes. Neben der Abschätzung der Verweilzeit des Abwassers in dem Reaktor lassen sich bei geeigneten Voraussetzungen Aussagen über den Grad der Vermischung in dem Reaktor treffen.

Im Fall der vollständigen Vermischung innerhalb des Festbettreaktors liegt dem Kurvenverlauf der Konzentration im Reaktorablauf eine exponentielle Funktion zugrunde. Ergibt sich bei dem Vergleich der theoretischen Sprungantwort für ein vollständig durchmisches System und der experimentell ermittelten Sprungantwort eine Übereinstimmung, kann auf die vollständige Durchmischung des Reaktors geschlossen werden. Da der CSB kein inerter Spurstoff ist und von den Mikroorganismen abgebaut wird, muss in die Bilanzierung der Abbauvorgang mit einbezogen werden. Zur korrekten Bilanzierung wird der biologisch

abbaubare CSB verwendet. Unter der Annahme, daß der Festbettreaktor ein vollständig durchmisches System darstellt und eine Reaktion erster Ordnung vorliegt, ergibt sich folgende Bilanzgleichung

$$V_R \frac{dc}{dt} = \dot{V}(c_{Sein} - c(t)) - k c(t) V_R \quad (5.3)$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{c_{Sein} - c(t)}{\tau} - k c(t) \quad (5.4)$$

Die hier angenommene Reaktion erster Ordnung stellt einen einfachen kinetischen Ansatz zur Beschreibung des biologischen Abbauvorgangs dar, der in dem Kapitel 5.3.1 überprüft wird. Die Überprüfung zeigt, daß der Reaktionsansatz erster Ordnung zur Beschreibung des Abbauverhaltens der Rübenmelasse in Festbettreaktoren nicht geeignet ist. Dennoch soll dieser Ansatz zur Überprüfung der Ergebnisse aus der ersten Untersuchung, in der das freie Reaktorvolumen mit ca. 5 L bestimmt wurde, verwendet werden. Die zu erwartenden Abweichungen sind gegenüber der Abschätzung des freien Reaktorvolumens von ca. 5 L vernachlässigbar.

Durch Umstellen und Integration der Gleichung 5.3 ergibt sich

$$\ln[c_{Sein} - c(t)(1 + k\tau)] \left(\frac{-1}{1 + k\tau} \right) = \frac{t}{\tau} + d \quad (5.5)$$

Für die Konstante d ergibt sich aus der Anfangsbedingung $t = 0$, $c(0) = 0$ (kein biologisch abbaubarer CSB in dem Reaktor) zu

$$d = \ln(c_{Sein}) \frac{-1}{1 + k\tau} \quad (5.6)$$

Das Einsetzen der Konstante d und das Umformen der Gleichung 5.5 liefert $c(t)$

$$c(t) = \frac{c_{Sein}(1 - \exp(-\frac{t}{\tau}(1 + k\tau)))}{1 + k\tau} \quad (5.7)$$

Durch Gegenüberstellung der Konzentration $c(t)$, die sich theoretisch aus der Bilanzgleichung 5.7 ergibt und der tatsächlich gemessenen Konzentration kann bei richtiger Annahme der Reaktion erster Ordnung das Verweilzeitverhalten des Festbettreaktors überprüft werden. Liegt in dem Reaktor eine vollständige

Durchmischung vor, stimmen die Verläufe der theoretisch berechneten Konzentration $c(t)$ unter Einbeziehung des in Gleichung 5.2 berechneten freien Reaktorvolumens und der daraus resultierenden Verweilzeit τ sowie der gemessenen CSB-Konzentration annähernd überein. Zur Berechnung der theoretischen Konzentration $c(t)$ mit Hilfe von Gleichung 5.7 ist die Bestimmung des Terms $k \tau$ notwendig. Da die Substratzufuhr des Reaktors für 4 bzw. 21 Tage unterbrochen wurde, ist von unterschiedlichen Werten hinsichtlich des Reaktionsterms k für Batchversuche (Kapitel 5.3.1) und den hier durchgeführten Versuchen auszugehen. Der Term $k\tau$ ergibt sich in diesen Versuchen aus der Endwertbetrachtung für Gleichung 5.7 mit $t \rightarrow \infty$ und $c(t) = c_{\text{end}}$.

$$c_{\text{end}} = \frac{c_1}{1 + k \tau} \quad (5.8)$$

$$k \tau = \frac{c_1}{c_{\text{end}}} - 1 \quad (5.9)$$

Im Folgenden soll die theoretische Betrachtung mit Hilfe von Versuchsergebnissen überprüft werden. Die Messungen zur Bestimmung der Verweilzeit und der Analyse der Verweilzeitverteilung wurden an der Versuchsanlage nach einer Betriebszeit von ca. 2 Jahren durchgeführt. Vor den Versuchen wurde die Substratzufuhr für einen Zeitraum von 4 Tagen bzw. 3 Wochen unterbrochen. Die Variation des Zeitraumes der Substratunterbrechung wurde durchgeführt, um den Einfluß des entstehenden Biogases auf das Vermischungsverhalten zu bestimmen. In Kap. 5.5 werden die unterschiedlichen Anfangsaktivitäten der Bakterienpopulation und die damit verbundenen Biogasvolumenströme bei Unterbrechungen der Substratzufuhr von 4 und 10 Tagen sowie 3 Wochen verdeutlicht. Für die Substratunterbrechung von 4 Tagen bzw. 3 Wochen stellte sich in dem Reaktor am Ende eine biologisch nicht abbaubare CSB-Konzentration von 4,5 g/L ein. Biologisch abbaubarer CSB war in dem Reaktor nicht vorhanden. Nach dem Einschalten der Substratzufuhr ($\dot{V} = 0,9 \text{ L/h}$, $c_{\text{Sein_abb}} = 24,2 \text{ gCSB/L} - 25,5 \text{ gCSB/L}$) wurde der Verlauf der CSB-Konzentration am Kopf des Reaktors gemessen. Abbildung 5.7 zeigt den Verlauf der gemessenen CSB-Konzentration für die oben dargestellten Fälle. Aufgrund der unterschiedlichen Anfangsaktivitäten, die mit den verschiedenen

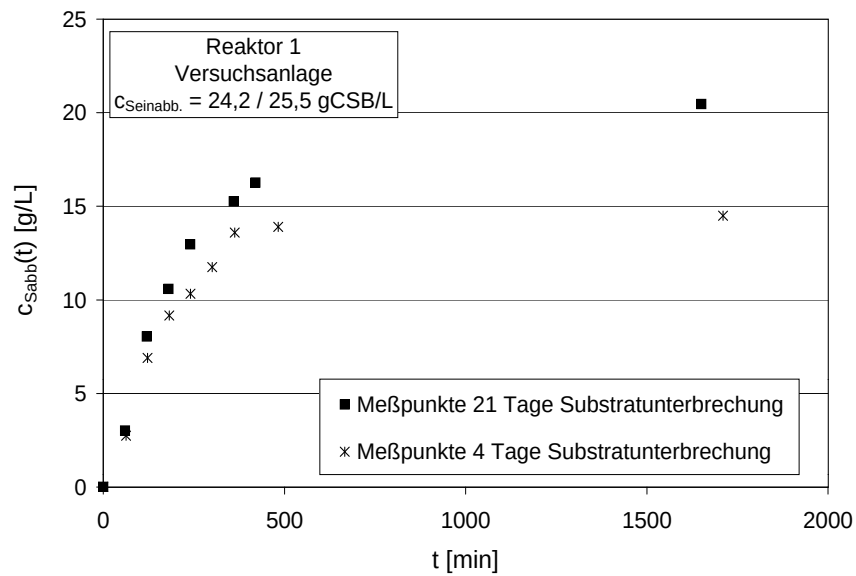


Abbildung 5.7: Verlauf der gemessenen Sprungantwort für unterschiedliche Anfangszustände

Standzeiten begründet werden, ergaben sich in den beiden Versuchen abweichende CSB-Endkonzentrationen von 14,5 g/L (4 Tage Substratunterbrechung) bzw. 20,5 g/L (3 Wochen Substratunterbrechung). Zur Überprüfung der Annahme der Reaktion erster Ordnung wird auf das Kapitel 5.3.1 verwiesen. Mit Hilfe des anhand von Gleichung 5.2 berechneten freien Reaktorvolumens sowie des eingestellten Volumenstroms lässt sich die Verweilzeit $\tau = 330 \text{ min}$ berechnen. Aus der Endwertbetrachtung (s. Gleichung 5.8) ergibt sich für den Versuch mit einer Substratunterbrechung von 4 Tagen $k\tau = 0,758$ ($k = 0,137 \text{ h}^{-1}$). Analog wurde für den Fall der Substratunterbrechung von 3 Wochen $k\tau = 0,172$ ($k = 0,031 \text{ h}^{-1}$) ermittelt. Unter Verwendung von $k\tau$ sowie der berechneten Verweilzeit von 5,5 h wurde die theoretische CSB-Konzentration $c(t)$ für die untersuchten Fälle berechnet. In Abbildung 5.8 ist der berechnete dem gemessenen Verlauf der CSB-Konzentration $c(t)$ nach Aufgabe eines Einheitssprungs gegenübergestellt.

Der Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen Werten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Unter den getroffenen Annahmen wird das in der

ersten Abschätzung bestimmte freie Reaktorvolumen von ca. 5 L bestätigt. Die Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß die Annahme einer sehr guten Vermischung in dem freien Volumen des Festbettreaktors korrekt ist. Gleiches hat Austermann-Haun [Aust97] für einen nicht rezirkulierten, unbewachten Festbettreaktor bestimmt. In Versuchen zur Verweilzeitanalyse bestimmte sie für die Vergleichsdurchflußzeit einen Wert von 0,693 bezogen auf die Eingangskonzentration des Tracers. Der theoretische Wert der Vergleichsdurchflußzeit

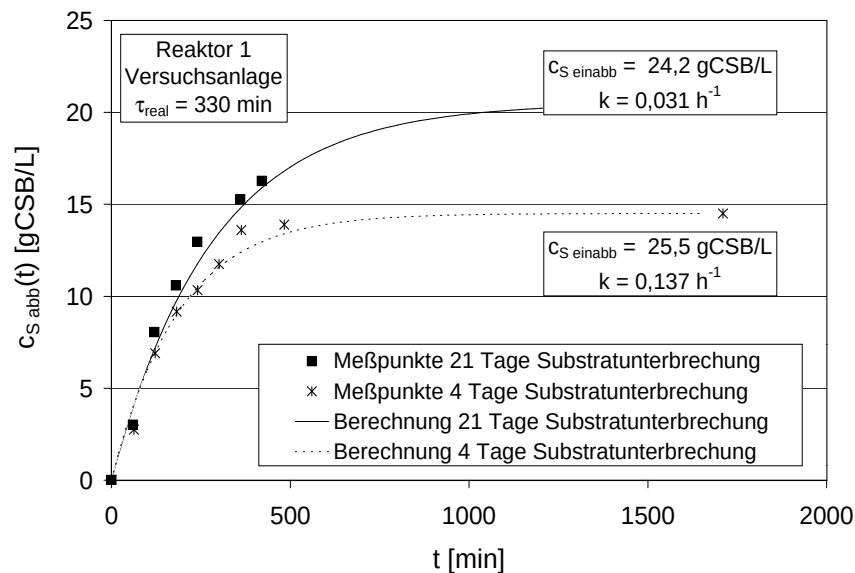


Abbildung 5.8: Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Sprungantwort bei Variation des Anfangszustandes (Betriebszeit ca. 2 Jahre)

liegt für einen vollständig durchmischten Reaktor bei 0,63 und für eine Pfropfenströmung bei einem Wert von 1. Für die hier durchgeführten Versuche kann davon ausgegangen werden, daß innerhalb des Festbettreaktors durch das gebildete Biogas zusätzliche Rückvermischungen auftreten, die die Vermischung in dem Festbettreaktor verstärken.

5.2 Einordnung des Abbauverhaltens von Rübenmelasseschlempe im kontinuierlichen Reaktorbetrieb

YU [Yu98] bestimmte das Abbauverhalten von Abwasser aus der Sojabohnenverarbeitung in Festbettreaktoren mit Hilfe kontinuierlicher Abbauprobungen. Dem Beispiel folgend wurde mit Hilfe von Werten, die aus dem kontinuierlichen Betrieb stammen, die effektive Substratabbaugeschwindigkeit

$$r_{Seff} = \frac{\dot{V}}{V_R} (c_{Sein} - c_{Sab}) \quad (5.10)$$

in Abhängigkeit von der Raumbelastung

$$B_R = \frac{\dot{V}}{V_R} c_{Sein} \quad (5.11)$$

aufgetragen (s. Abbildung 5.9). Die effektive Substratabbaugeschwindigkeit wird aufgrund der nur mit Abweichungen bestimmten vollständigen Vermischung des Festbettreaktors verwendet (s. Kapitel 5.1.2). Anhand der in Abbildung 5.9 dargestellten effektiven Substratabbaugeschwindigkeit bezogen auf die Raumbelastung ist keine Aussage über das Abbauverhalten oder eines zugrunde liegenden Zusammenhangs möglich. Ein Grund für die breite Streuung der Werte liegt in den unterschiedlichen Betriebszuständen (Variation der CSB-Zulaufkonzentration, Verweilzeit), die über einen Zeitraum von ca. 1 Jahr eingestellt wurden. Aus der folgenden Gleichung

$$r_{Seff} = \frac{\dot{V}(c_{Sein} - c_{Sab})}{V_R} = B_R - \frac{\dot{V}c_{Sab}}{V_R} = B_R - \frac{c_{Sab}}{\tau} \quad (5.12)$$

wird die Ursache für die Streuung bei größeren c_{Sab}/τ deutlich.

Weiterhin ist mit einem Anstieg der akkumulierten Biomasse und dadurch mit einer Verringerung des freien Volumens zu rechnen (s. Kap. 5.1.2). Um beide Ursachen für die Streuungen der Messwerte voneinander ausschließen zu können, wurden in Abbildung 5.10 nur die Werte im Zeitraum (3 Monate) nach der Inbetriebnahme des Festbettreaktors dargestellt. Der Verlauf dieser Werte lässt

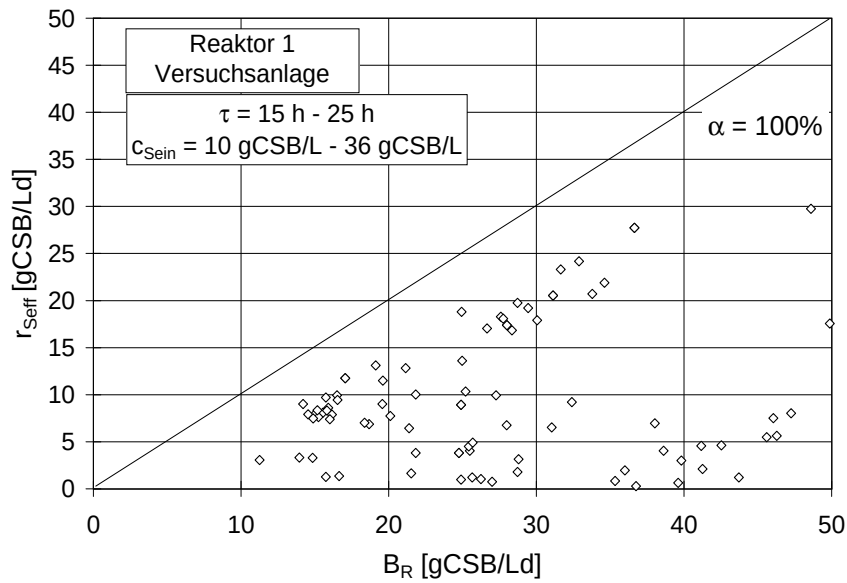


Abbildung 5.9: Effektive Substratabbaugeschwindigkeit über Raumbelastung für Daten aus dem kontinuierlichen Reaktorbetrieb der Versuchsanlage

in dem dargestellten Bereich einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Raumbelastung und effektiver Substratabbaugeschwindigkeit erkennen. Da die Raumbelastung und die effektive Substratabbaugeschwindigkeit über den Abbaugrad in Beziehung stehen,

$$\frac{r_{\text{seff}}}{B_R} = \frac{c_{\text{Sein}} - c_{\text{Sab}}}{c_{\text{Sein}}} \quad (5.13)$$

konnten in dem untersuchten Bereich der CSB-Konzentration kaum Unterschiede des CSB-Abbaugrades festgestellt werden. Für höhere Raumbelastungen ist aufgrund der einsetzenden Substrathemmung eine Abflachung des Kurvenverlaufes zu erwarten.

Auftragungen, in denen statt der Raumbelastung die Substratkonzentration verwendet wurde, erbrachten keinen eindeutigen Zusammenhang. Die Darstellung der effektiven Substratabbaugeschwindigkeit über der Raumbelastung ist durch das Einbeziehen der CSB-Konzentration und des Substratvolumenstromes in diesem Fall aussagefähiger, als die über der eigentlichen Substratkonzentration.

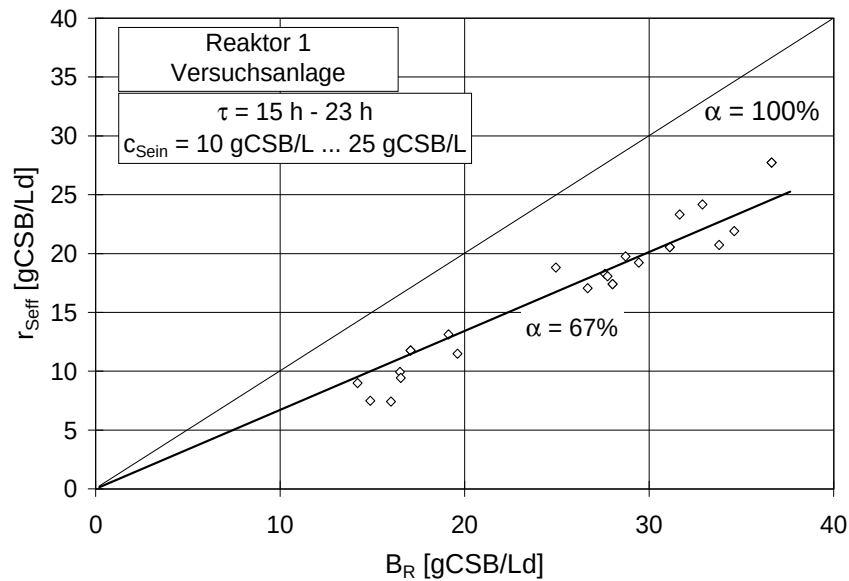


Abbildung 5.10: Effektive Substratabbaugeschwindigkeit über Raumbelastung für Daten nach dem abgeschlossenen Anfahrprozess der Versuchsanlage

Um die Ergebnisse anderer Autoren mit den hier ermittelten Werten vergleichen zu können, wurden in Abbildung 5.11 Abbaudaten kontinuierlicher Versuche von GLOWATZKI [Glow92] eingetragen. Die Untersuchungen wurden von ihm in gepulsten Bioreaktoren bei Einsatz von Schaumstoffpartikeln als Immobilisierungsmaterial mit dem gleichen Abwasser Rübenmelasseschlempe durchgeführt. Die Abbaudaten von GLOWATZKI [Glow92] entsprechen für geringere Raumbelastungen der bestimmten Abbaucharakteristik für den kontinuierlichen Betrieb des Festbettreaktors. Unterschiede hinsichtlich der Leistungsfähigkeit des verwendeten Festbettreaktors und des gepulsten Bioreaktors bestehen in den Bereichen hoher Raumbelastung. Hier liegt die Abbauleistung des Festbettreaktors über der des gepulsten Bioreaktors. YEOH [Yeoh97] gibt als Ergebnis seiner Untersuchungen hinsichtlich der Behandlung von Abwässern aus der biologischen Alkoholproduktion in einem thermophilen System beschreibende Parameter für die Methanbildung an (minimale Verweilzeit 6,6 d). Ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit den hier beschriebenen Untersuchungsergebnissen ist anhand der Parameter nicht möglich. Werden die von ihm angegebenen

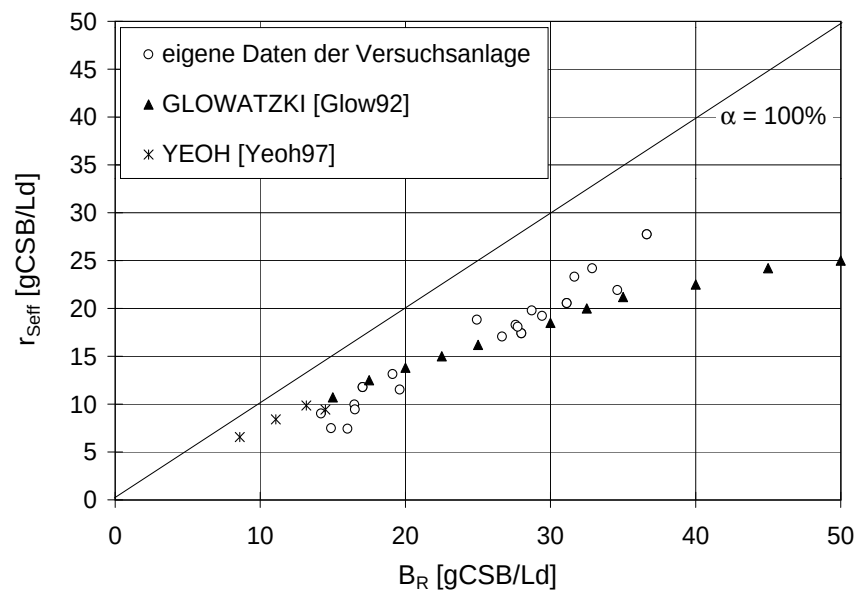


Abbildung 5.11: Abbaudaten verschiedener Autoren

Daten nach der vorgeschlagenen Methode analysiert, ergibt sich bei einem Vergleich der Kurvenverläufe ebenfalls gute Übereinstimmung (s. Abbildung 5.11). Gleiches gilt für die in Kap. 3.6 zusammengestellten Untersuchungsergebnisse anderer Autoren (s. Abbildung 3.8). In Abbildung 5.12 sind zusätzlich die hier ermittelten Abbauleistungen eingetragen. Es wird deutlich, daß gegenüber den aus der Literatur bekannten Daten das ein- bzw. zweistufige Festbettssystem mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik vor allem im Bereich hoher Raumbelastungen sehr gute Abbauergebnisse aufwies.

Ein Nachteil bei der Bestimmung des Abbauverhaltens im kontinuierlichen Reaktorbetrieb liegt in dem Fehler, der durch das Wachstum der Bakterien während der Versuchszeit hervorgerufen wird. Für die verwendeten Festbettreaktoren kam es während der Betriebszeit aufgrund der geringen Leerrohrgeschwindigkeiten (max. 6 cm/h) zu einer Sedimentation bzw. Akkumulation von Biomasse und anderer Stoffen. Als Folge verringert sich die Verweilzeit des Abwassers in dem Reaktor, was zu einer Reduzierung der Abbauleistung führt. Ein weiterer Nachteil liegt in dem relativ langen Zeitraum, der für die Messungen im kontinuierlichen Reaktorbetrieb notwendig ist.

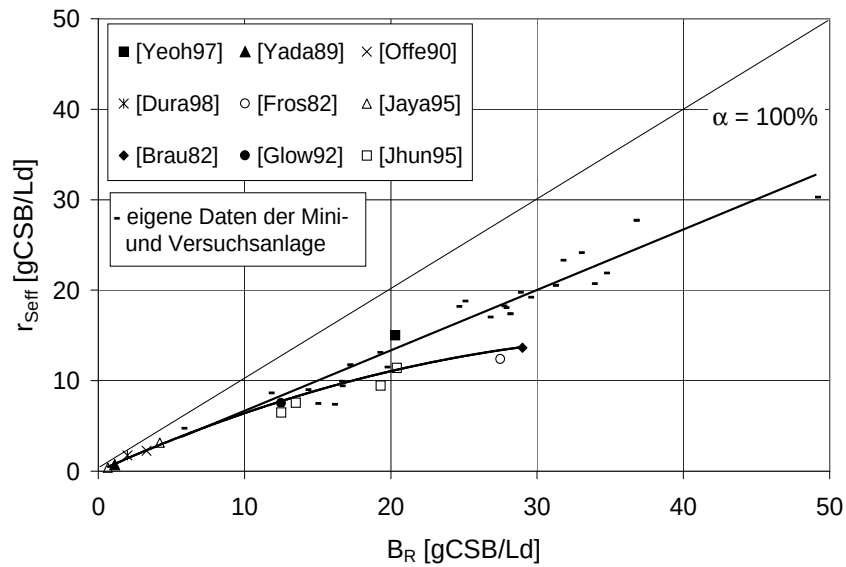


Abbildung 5.12: Vergleich der aus der Literatur bekannten Abbaudaten mit den hier ermittelten Abbauleistungen

Aufgrund der oben angeführten Nachteile, die bei der Bestimmung des Abbauverhaltens aus den Daten des kontinuierlichen Betriebes auftreten, bestand die Aufgabe, ein geeignetes Verfahren für die Analyse des Abbauverhaltens in einem Batchversuch zu finden.

5.3 Bestimmung des Abbauverhaltens der Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren

Eines der wesentlichen Untersuchungsziele lag in der Bestimmung des Abbauverhaltens des verwendeten Abwassers Rübenmelasseschlempe für unterschiedlich dimensionierte Festbettreaktoren. Mit der Kenntnis des Abbauverhaltens in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Abwassers ist die Übertragung der gewonnenen Ergebnisse unter der Voraussetzung der gleichen Verweilzeitverteilung, der annähernd gleichen aktiven Biomasse sowie der korrekten Be-

stimmung des Abbauverhaltens des Abwassers auf andere Reaktordimensionen möglich. Im Idealfall kann die dem Abbauverhalten zugrunde liegende Kinetik bestimmt werden. Die Ermittlung der Kinetik erfolgt anhand von Stoffbilanzen (s. Kap. 3.2.1).

Im vorliegenden Fall handelt es sich bei dem eingesetzten Abwasser um ein komplexes Substrat (s. Tabelle 4.2), das schrittweise abgebaut wird. Grundlage für die Beschreibung des Abbauverhaltens können Untersuchungen des kontinuierlichen Reaktorbetriebes sowie des Batchbetriebes bilden.²

5.3.1 Bestimmung des Abbauverhaltens durch Auswertung von Batchversuchen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuche wurden ca. 1,5 Jahre nach den in Kap. 5.2 beschriebenen Versuchen an der Versuchsanlage durchgeführt. Innerhalb dieses Zeitraumes wurde durch die Akkumulation von Biomasse in dem Festbett das freie Reaktorvolumen um ca. 75 % reduziert. Für die Bestimmung des freien Volumens aus der Verweilzeitverteilung wird auf Kap. 5.1.2 verwiesen. Die Berechnung der Substratabbaugeschwindigkeit findet auf der Basis des zu diesem Zeitpunkt realen freien Reaktorvolumens von ca. 5 L statt. Aufgrund der zusätzlichen Durchmischung des Reaktors infolge der externen Rezirkulation kann von einer vollständigen Durchmischung des Reaktors ausgegangen werden. Um in relativ kurzer Zeit das Abbauverhalten in einem Festbettreaktor bestimmen zu können, wurde folgende Vorgehensweise angewendet:

- Erhöhen des Substratvolumenstromes um 100 % auf ca. 1,7 L/h
- Einstellen des stationären Zustandes nach ca. 1 Woche
- Unterbrechen der Substratzufuhr
- Einschalten einer externen Rezirkulation
- Erfassung wesentlicher Parameter (CSB, Biogas, Fettsäuren) über der Zeit

Durch die Erhöhung des Substratvolumenstromes war es möglich, sehr hohe Belastungen und damit hohe Substratkonzentrationen einzustellen, so daß auch

über diese Arbeitspunkte Aussagen getroffen werden konnten. Die zusätzlich eingeschaltete Rezirkulation diente vor allem zur vollständigen Durchmischung des Reaktors, ohne die keine zuverlässigen Messungen möglich gewesen wären. Im einzelnen wurden Versuche mit unterschiedlichen CSB-Konzentrationen durchgeführt. Neben dem Einfluß der Substratkonzentration konnten die Auswirkungen der gebildeten Stoffwechselprodukte (Sulfid, Ammonium) ebenfalls erfasst werden. Der gesamte Versuchszeitraum betrug ca. 4 Monate. Um eine mögliche Veränderung des freien Reaktorvolumens festzustellen, wurden zu Beginn sowie am Ende dieses Zeitraumes Verweilzeitmessungen durchgeführt. Eine Veränderung des freien Reaktorvolumens konnte nicht festgestellt werden. Mit den CSB-Startkonzentrationen $c_1 = 13 \text{ g/L}$, $c_2 = 17,8 \text{ g/L}$, $c_3 = 28,75 \text{ g/L}$, $c_4 = 32 \text{ g/L}$ wurde der in Kap. 5.1 als optimal festgestellte Wertebereich für die CSB-Konzentration abgedeckt. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der CSB-Konzentrationen in den einzelnen Batch-Abbauversuchen über der Zeit. Es wird deutlich, daß die größten Änderungen der CSB-Konzentration in den ersten 10 Stunden stattfanden. Bis zu diesem Zeitpunkt wurden CSB-

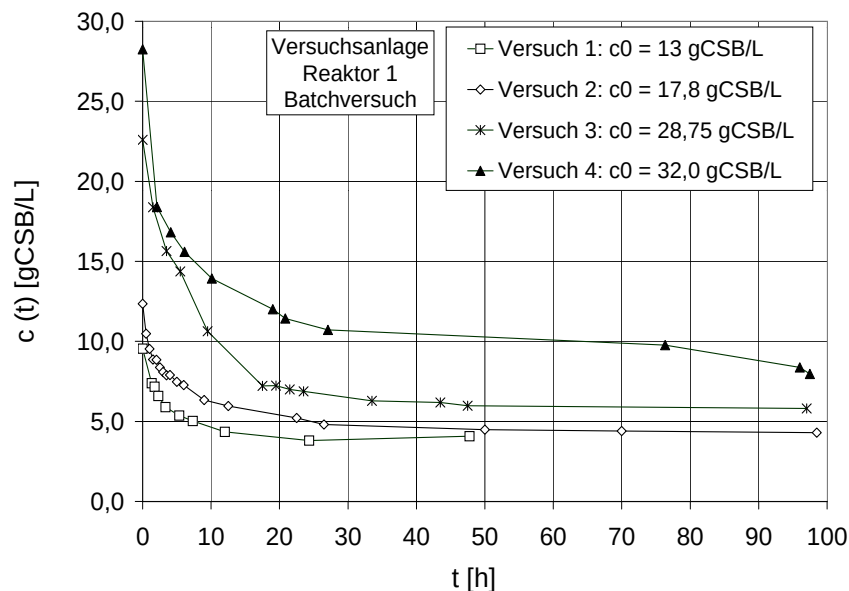


Abbildung 5.13: Verlauf der CSB-Konzentration über der Zeit für unterschiedliche CSB-Anfangskonzentrationen (Batchbetrieb)

Abbaugrade von 55 % - 65 % erreicht. Im weiteren Versuchsverlauf erhöhten sich die Abbaugrade bis auf 70 % - 80 %. Diese Werte entsprachen denen, die aus Abbauversuchen mit einer deutlich größeren Verweilzeit (ca. 60 h) bekannt waren. Eine Abhängigkeit des CSB-Abbaugrades (am Ende eines Versuchs) von der CSB-Eingangskonzentration und den damit entstandenen Konzentrationen der Stoffwechselprodukte konnte nicht festgestellt werden. Im Rahmen dieser Versuche wurde der niedrigste Abbaugrad (70 %) bei der CSB-Konzentration $c_1 = 13 \text{ g/L}$ gemessen. Ein Grund für die geringen Abweichungen hinsichtlich der Abbaugrade liegt in der Reduktion leicht abbaubarer Bestandteile des konzentrierten Abwassers in den Lagertanks (s. Kap. 4.2).

Für die Beschreibung des Abbauverhaltens des verwendeten Abwassers werden unterschiedliche Modellansätze getestet. Zur korrekten Bilanzierung der Modellansätze wird die biologisch abbaubare CSB-Konzentration verwendet. Diese ergibt sich durch den Abzug der biologisch nicht abbaubaren CSB-Konzentration (CSB-Endkonzentration des jeweiligen Versuches) von der gemessenen CSB-Konzentration zum Zeitpunkt t .

In einem ersten Schritt wird der Ansatz (Reaktion erster Ordnung)

$$\frac{dc_S}{dt} = r_S = -kc_S \quad (5.14)$$

überprüft. Nach Umstellung und Integration der Gleichung 5.14 ergibt sich

$$\ln \frac{c_S}{c_{S0}} = -kt \quad (5.15)$$

Der biologische Abbau wird durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben, wenn zwischen $\ln \frac{c_S}{c_{S0}}$ und t ein linearer Zusammenhang vorliegt ($k = \text{const.}$).

In Abbildung 5.14 ist der Zusammenhang aus Gleichung 5.15 dargestellt.

Es wird deutlich, daß der biologische Abbau nicht durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann. Dies erkennt man auch an Abbildung 5.14 bei der Auftragung von c_{Sabb} über der Zeit. Die eingezeichneten Kurven sind durch Anpassung der Reaktion 1. Ordnung an die Messergebnisse erhalten worden.

Im weiteren soll überprüft werden, ob dem Abbauverhalten eine Monod-Kinetik

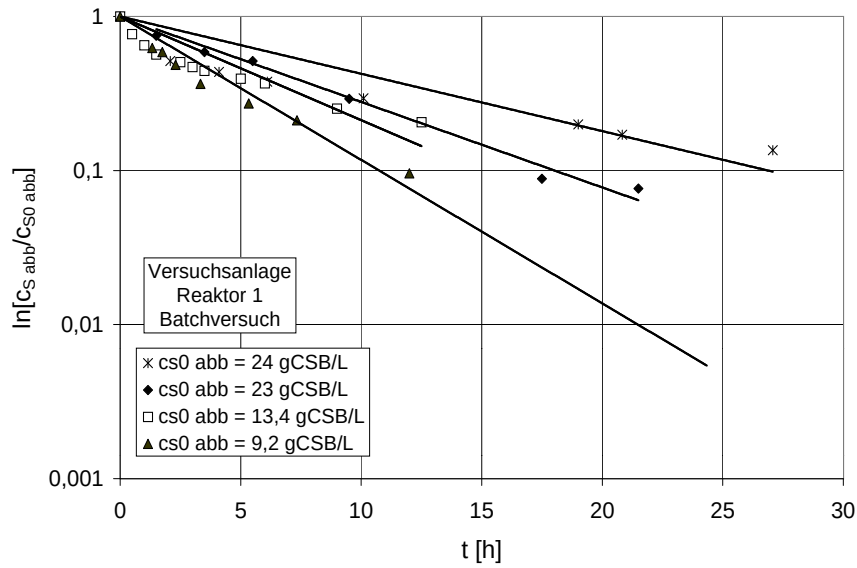


Abbildung 5.14: Überprüfung des Ansatzes Reaktion erster Ordnung Reaktor 1
- Versuchsanlage

zugrunde liegt. Dazu wird unter Verwendung der biologisch abbaubaren CSB-Konzentration der Ansatz nach Monod für den Batchbetrieb eingeführt

$$r_{Sabb}(c_{Sabb}) = \frac{dc_{Sabb}}{dt} = -r_{Smax} \frac{c_{Sabb}}{K_s + c_{Sabb}} \quad (5.16)$$

Die Überprüfung der Gültigkeit der Monod-Kinetik kann über eine Linearisierung der gelösten Gleichung erfolgen. Nach Trennung der Variablen, Integration und mit Hilfe der Anfangsbedingungen $t=0$, $c_{Sabb} = c_{S0abb}$ ergibt sich folgende Lösung

$$K_s \ln \frac{c_{Sabb}}{c_{S0abb}} + (c_{Sabb} - c_{S0abb}) = -r_{Smax} t \quad (5.17)$$

Durch Umstellung der Gleichung 5.17 ergibt sich

$$\frac{c_{Sabb} - c_{S0abb}}{\ln \frac{c_{S0abb}}{c_{Sabb}}} = \frac{r_{Smax}}{\ln \frac{c_{S0abb}}{c_{Sabb}}} t - K_s \quad (5.18)$$

Sind die Parameter K_s und r_{Smax} Konstanten, d.h. ergibt sich bei Auftragung von $\frac{c_{Sabb} - c_{S0abb}}{\ln \frac{c_{S0abb}}{c_{Sabb}}}$ über $\frac{t}{\ln \frac{c_{S0abb}}{c_{Sabb}}}$ ein linearer Verlauf, kann auf die Gültigkeit

der Monod-Kinetik geschlossen werden. Die Steigung der Kurven entspricht dann $r_{S_{\max}}$ während K_S aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der y-Achse (im negativen Bereich) bestimmt wird. Für die durchgeführten Batchversuche ist die Auftragung in Abbildung 5.15 dargestellt. Deutlich wird, daß die einzel-

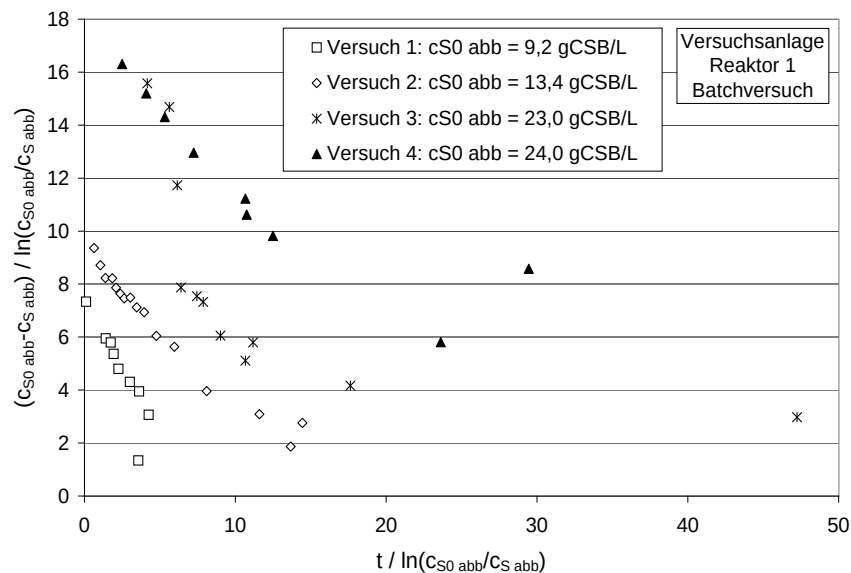


Abbildung 5.15: Linearisierung der der analytischen Lösung des Monod-Ansatzes - Versuchsanlage

nen Kurven einen nicht linearen Verlauf aufweisen. Das Abbauverhalten der Rübenmelasseschlempe kann deshalb nicht mit der Monod-Kinetik beschrieben werden. Theoretische Betrachtungen ergeben, daß zur Bildung eines linearen Kurvenverlaufes mit positiver Steigung der Term $\ln \frac{C_{S0\text{ abb}}}{C_{S\text{ abb}}}$ schneller wachsen muss, als t . Dazu wäre in dem hier untersuchten Fall eine deutlich schnellere Reduzierung des CSB notwendig. Durch die Überlagerung der einzelnen, für die Abbauschritte charakteristischen Kinetiken ist aufgrund fehlender Bilanzierungsparameter die Bestimmung der Gesamtkinetik nicht möglich. Die während des anaeroben Abbaus von Rübenmelasseschlempe vorhanden Stoffwechsel- und Transportvorgänge ließen sich nicht in ein Bilanzmodell fassen.

5.3.2 Definitionsansätze zur Beschreibung des Abbauverhaltens von Rübenmelasseschlempe

Um die Ergebnisse mit denen aus anderen Versuchen vergleichen zu können, wurden unterschiedliche Auftragungen einzelner Parameter gewählt. Vielversprechend erscheint die Darstellung der integralen Substratabbaugeschwindigkeit über c_0/t . Die integrale Substratabbaugeschwindigkeit ist wie folgt definiert:

$$r_{Sint} = \frac{c_0 - c(t)}{t - t_0} \quad (5.19)$$

Abbildung 5.16 zeigt den Verlauf der einzelnen Kurven für unterschiedliche CSB-Startkonzentrationen. Der in Abbildung 5.16 dargestellte Zusammenhang

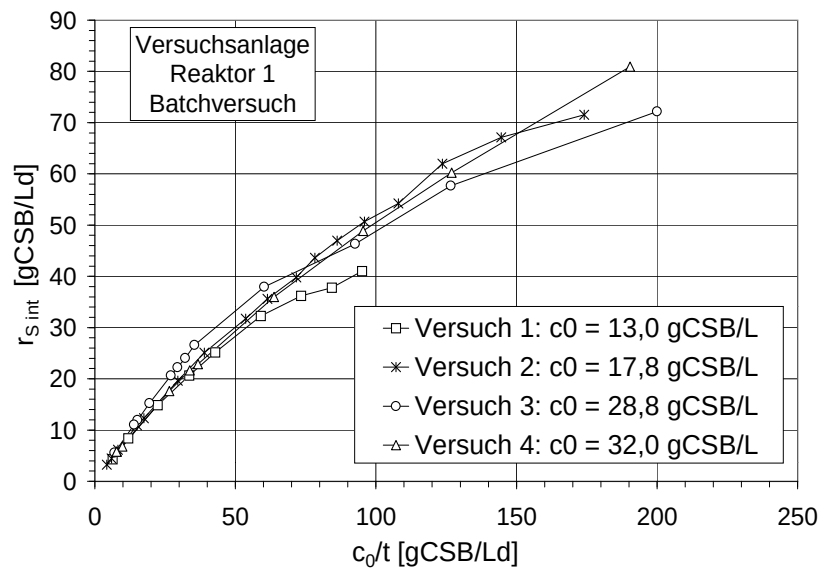


Abbildung 5.16: Darstellung der Substratabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von c_0/t ; Reaktor 1 - Versuchsanlage

zwischen der Substratabbaugeschwindigkeit und c_0/t , wird aus der folgenden Gleichung deutlich.

$$\frac{r_{Sint}}{\frac{c_0}{t}} = \frac{\frac{(c_0 - c_S)}{t}}{\frac{c_0}{t}} = \alpha \quad (5.20)$$

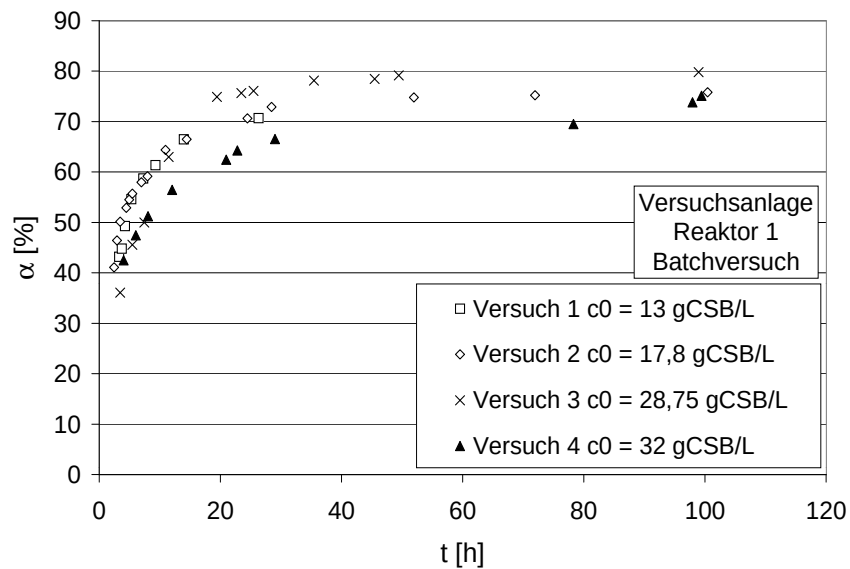


Abbildung 5.17: Vergleich des zeitlichen Verlaufs des Abbaugrades einzelner Batchversuche in der Versuchsanlage

Für alle Kurven lässt sich ein annähernd identischer Verlauf feststellen. Lediglich die Startwerte variieren aufgrund der unterschiedlichen CSB-Eingangskonzentration der einzelnen Versuche. Die hohen Werte für die Substratabbaugeschwindigkeit (70 g/Ld - 80 g/Ld) resultieren aus den sehr geringen Zeiten, nach denen die ersten CSB-Messungen durchgeführt wurden.

Die Abbildung 5.16 verdeutlicht, daß trotz der Variation der CSB-Zulaufkonzentration sich keine Änderungen für das Abbauverhalten ergaben. Es kann festgestellt werden, daß die Konzentrationen der gebildeten toxischen Stoffwechselprodukte (Sulfid/Ammonium bei pH 7 max. 0,3 g/L / max. 1,1 g/L) in dem Bereich der CSB-Zulaufkonzentration zwischen 13 g/L und 32 g/L keinen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des CSB-Abbaus hatten.

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des Abbauverhaltens besteht in der Darstellung des Abbaugrades der einzelnen Batchversuche über der Zeit. In Abbildung 5.17 ist diese Auftragung dargestellt. Ähnlich wie in Abbildung 5.16 kann eine gute Übereinstimmung der einzelnen Versuche festgestellt werden.

Im Gegensatz zu der Auftragung der integralen Substratabbaugeschwindigkeit über c_0/t sind in diesem Fall größere Abweichungen festzustellen.

Neben der CSB-Konzentration wurde in einigen Batchversuchen parallel die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren bestimmt. Um eine Vorstellung über die Geschwindigkeit des Abbauschritts der Versäuerung geben zu können, ist in Abbildung 5.18 die gesamte CSB-Konzentration, die Zusammensetzung der CSB-Konzentration in Form von Fettsäuren und die für die Hydrolyse zur Verfügung stehenden Stoffe über der Zeit dargestellt. Die Konzentration für

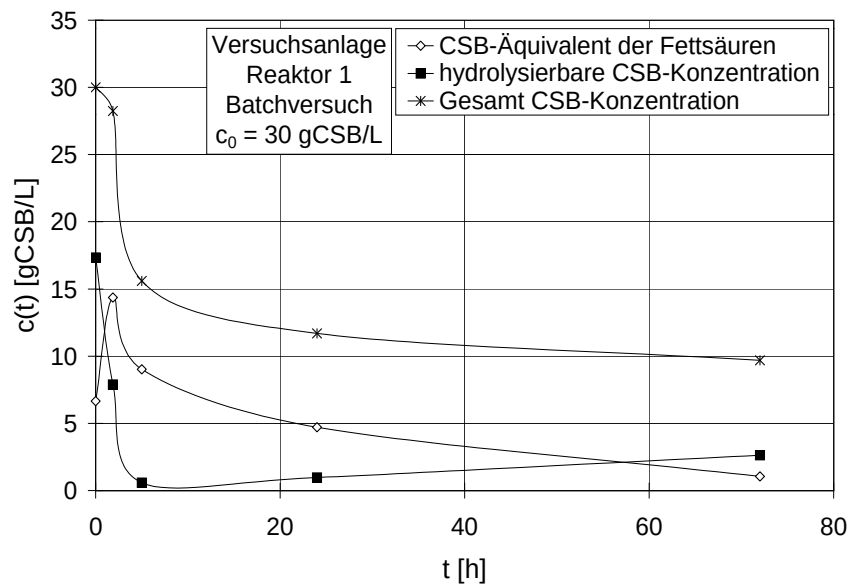


Abbildung 5.18: Verlauf CSB-Konzentrationen für die Phase der Versäuerung und des Fettsäureabbaus in einem Batchexperiment

die der Hydrolyse zur Verfügung stehenden organischen Stoffe berechnet sich aus der gemessenen CSB-Konzentration abzüglich des CSB-Äquivalents der kurzkettigen organischen Fettsäuren und des anaerob nicht abbaubaren CSB-Anteils von ca. 20% der CSB-Zulaufkonzentration (s. Gleichung 5.21).

$$c_{Hydrolyse} = c_{gemessen} - c_{Fettsaeureaequivalent} - 0,2 c_{Zulauf} \quad (5.21)$$

Da der anaerob nicht abbaubare Anteil der CSB-Zulaufkonzentration von der Abwassermatrix abhängig ist, sollen im weiteren nur das Verhältnis des

CSB-Äquivalents der Fettsäuren und die verbleibende anaerob abbaubare CSB-Konzentration betrachtet werden. Abbildung 5.18 zeigt die deutlich höhere Geschwindigkeit der Versäuerungsstufe im Vergleich zum Fettsäure reduzierenden Abbauschritt. Nach einer Verweilzeit von 5 Stunden waren nahezu alle der Hydrolyse zur Verfügung stehenden Stoffe verbraucht. Dieser Wert entspricht dem Minimalwert, da durch eine mögliche Adsorption von leicht abbaubaren Stoffen sich eine Rücklösung und dadurch eine Verlängerung der Abbauphase leicht hydrolysierbarer Stoffe ergibt. Im Gegensatz dazu wurden die vorhandenen Fettsäuren erst nach ca. 70 Stunden nahezu vollständig reduziert. Diese Untersuchungen führten zu der Feststellung, daß die Limitierung der Geschwindigkeit des Gesamtabbaus durch den Fettsäureabbau erfolgt. Mit Hilfe der in den Batchversuchen ermittelten Ergebnisse kann eine gute Abschätzung des Abbauverhaltens der Rübenmelasseschlempe im kontinuierlichen Reaktorbetrieb erfolgen.

5.4 Bestimmung des Abbauverhaltens von Essigsäure in Festbettreaktoren

Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, konnte aufgrund der Komplexität des Abwassers, der Vielstufigkeit des anaeroben Abbauprozesses und der fehlenden Voraussetzung des vollständig durchmischten Reaktors keine Bestimmung der Abbaukinetik sondern nur eine Beschreibung des Abbauverhaltens erfolgen. Eine Abschätzung der Abbaugeschwindigkeit der Versäuerungsstufe wurde in Kap. 5.3.2 vorgenommen. Um einen Überblick über die Geschwindigkeit des methanogenen Schrittes zu erhalten, wurde in kontinuierlichen Versuchen Essigsäure statt des komplexen Abwassers Rübenmelasseschlempe eingesetzt. Aufgrund des kontinuierlichen Reaktorbetriebes wird auch für dieses Abwasser die effektive Substratabbaugeschwindigkeit nach Gleichung 3.10 bestimmt. Die hier dargestellten Versuche fanden im Anschluss an die in Kap. 5.3.2

beschriebenen Experimente statt. Abbildung 5.19 zeigt den Verlauf der effektiven Substratabbaugeschwindigkeit. Aufgrund der nicht nachgewiesenen vollständigen Durchmischung des Reaktors wurde die effektive Substratabbaugeschwindigkeit auf die Substratzulaufkonzentration bezogen. Während des

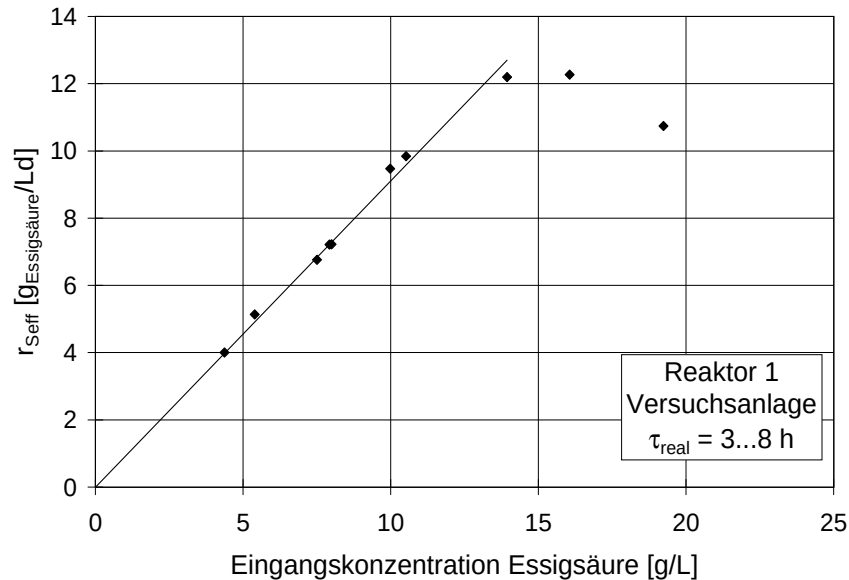


Abbildung 5.19: Effektive Substratabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit der undissoziierten Essigsäurekonzentration (kontinuierliche Versuche mit Essigsäure)

kontinuierlichen Reaktorbetriebes mit dem Substrat Essigsäure wurden eine maximale effektive Substratabbaugeschwindigkeit von ca. $12 \text{ g}_{\text{Essigsäure}}/\text{Ld}$ bei einer Zulaufkonzentration von $15 \text{ g}_{\text{Essigsäure}}/\text{L}$ erreicht. Der pH-Wert wurde im Reaktor auf den Wert 7 eingestellt. Im Ablauf des Reaktors wurde eine maximale undissoziierte Essigsäurekonzentration von $55 \text{ mg}_{\text{undiss. Essigsäure}}/\text{L}$ gemessen.

Ein Vergleich mit dem in Kap. 5.2 ermittelten Abbauverhalten ist nur durch Umrechnung der Essigsäurekonzentration in das CSB-Äquivalent sowie der anschließenden Bestimmung der effektiven Substratabbaugeschwindigkeit und Raumbelastung möglich. Die umgerechneten Werte im Vergleich mit den Ergebnissen aus den Abbauprobungen (Kap. 5.2) sowie den Werten aus

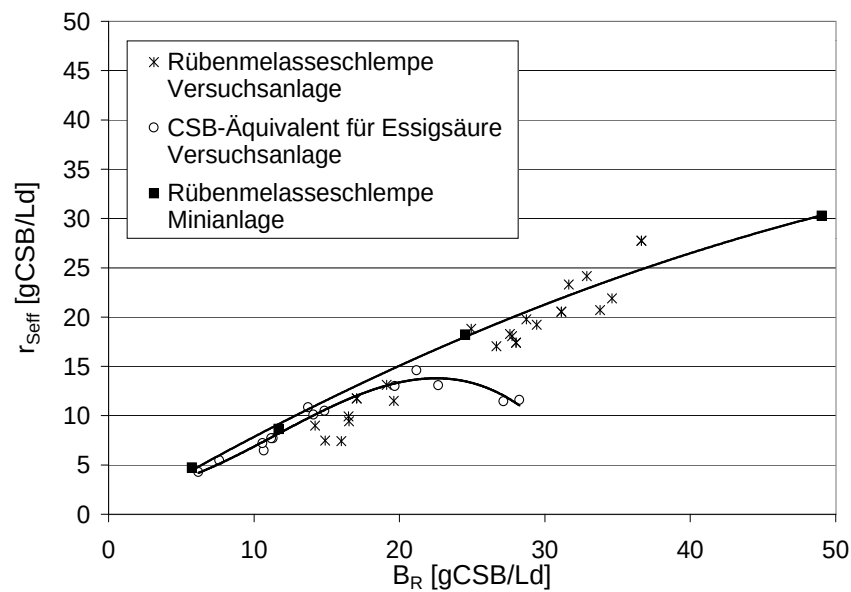


Abbildung 5.20: Vergleich des Abbauverhaltens für die Substrate Essigsäure und Rübenmelasseschlempe im kontinuierlichen Reaktorbetrieb - Versuchsanlage/Minianlage

dem kontinuierlichen Betrieb der Minianlage zeigt die Abbildung 5.20. Die Verläufe der Kurven sind bis zu einer Essigsäurekonzentration von 15 g/L (ph 7) nahezu identisch. Es kann davon ausgegangen werden, daß bis zu dieser Essigsäurekonzentration der methanogene Schritt für den anaeroben Abbau der Rübenmelasseschlempe geschwindigkeitsbestimmend ist. Ab der angeführten Grenzkonzentration bildet sich eine Substrathemmung aus, die anhand der Reduzierung der effektiven Substratabbaugeschwindigkeit bei weiterer Steigerung der Substratkonzentration erkennbar ist. Diese Substrathemmung durch Essigsäure wurde bei dem Einsatz des Abwassers Rübenmelasseschlempe nicht erreicht, da sowohl am Reaktorablauf als auch über der Reaktorhöhe eine maximale Essigsäurekonzentration von ca. 8 g/L (ph 7,5) gemessen wurde.

Aus den durchgeführten Experimenten kann der Schluss gezogen werden, daß bei der Behandlung der Rübenmelasseschlempe der methanogene Abbauschritt in dem untersuchten Festbettreaktor mit dem eingesetzten Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik den geschwindigkeitslimitierenden Schritt

darstellte.

Um eine Vorstellung über die Leistungsfähigkeit der methanogenen Population zu erhalten, sollen die Ergebnisse mit Daten anderer Autoren verglichen werden. In Abbildung 5.21 sind die Ergebnisse der Untersuchungen des methanogenen Schrittes von KUS [Kus93] eingetragen. Bei der Gegenüber-

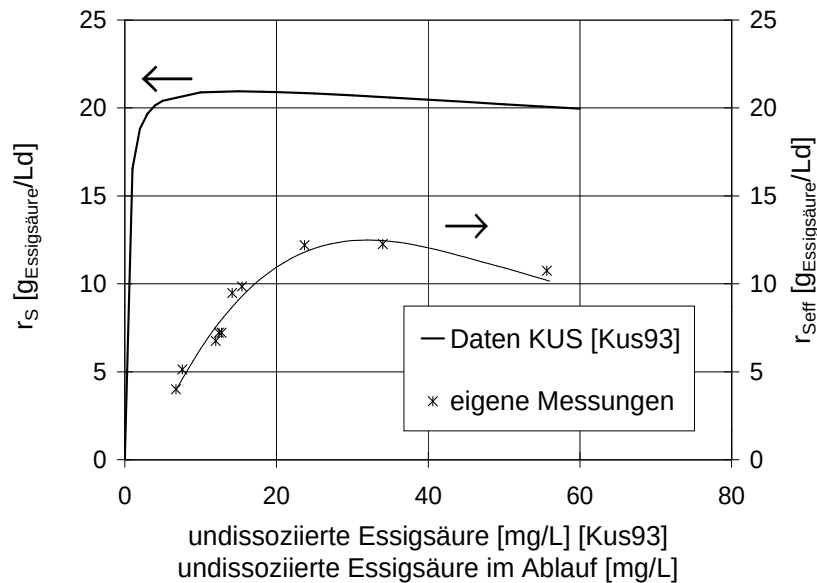


Abbildung 5.21: Leistungsfähigkeit der methanogenen Population in Vergleich zu KUS [Kus93]

stellung der beiden methanogenen Populationen steht nicht die Bestimmung der spezifischen Leistungsfähigkeit der Methanbakterien des untersuchten Festbettreaktors im Mittelpunkt. Die Bestimmung der spezifischen Leistungsfähigkeit (Abbaugeschwindigkeit der Essigsäure bezogen auf die Konzentration der Methanbakterien) ist nicht möglich, da die Konzentration der Methanbakterien in dem Festbettreaktor unbekannt ist. Es soll vor allem die Einordnung der Leistungsfähigkeit des methanogenen Abbauschritts (Abbau der Essigsäurekonzentration bezogen auf die Verweilzeit) im Vergleich mit Daten anderer Autoren erfolgen. Da KUS [Kus93] mit einem vollständig durchmischten Wirbelbettreaktor arbeitete, kann in diesem Fall von einer im kinetischen Sinne korrekten Substratabbaugeschwindigkeit ausgegangen

werden. Diese entspricht zugleich der effektiven Substratabbaugeschwindigkeit und kann dadurch mit den hier ermittelten Ergebnissen verglichen werden. In den hier kontinuierlich durchgeführten Versuchen konnte nur die effektive Substratabbaugeschwindigkeit der Essigsäure bestimmt werden, da der Nachweis der vollständigen Durchmischung des Reaktors nicht möglich war.

Im Vergleich der maximalen Abbaugeschwindigkeiten wird die geringere maximale Leistungsfähigkeit (12 g/Ld gegenüber 21 g/Ld) der methanogenen Population des Festbettreaktors deutlich. Gründe für die geringere Leistungsfähigkeit der Methanbakterien können in dem ständigen Wirken inhibierender Stoffe (Sulfid und Ammonium) während des Reaktorbetriebes mit Rübenmelasseschlempe liegen, die zur Entwicklung der leistungsschwächeren methanogenen Population beitrugen. So konnte z.B. ein typisches Essigsäure verwertendes Methanbakterium wie *Methanosaeta* in den Reaktorsystemen nicht dauerhaft etabliert werden.

5.5 Dynamik des Abbauverhaltens von Rübenmelasseschlempe in anaeroben Festbettreaktoren

Neben Betrachtungen zur Reaktion des Reaktorsystems auf Veränderungen der CSB-Zulaufkonzentration und des Substratvolumenstromes stand die Untersuchung der Dynamik anaerober Festbettreaktoren (Versuchsanlage) während des sequentiellen Reaktorbetriebes im Mittelpunkt. Der sequentielle Reaktorbetrieb ist durch wechselnde Phasen der Substratzufuhr und der Unterbrechung der Substratzufuhr gekennzeichnet. Als Parameter wurde die Stillstandszeit zwischen den Phasen des kontinuierlichen Betriebs (4, 10, 21 Tage) variiert.

In Abbildung 5.22 ist das Verhältnis von abgebautem CSB-Massenstrom und gebildetem Biogasvolumenstrom dargestellt. Die Gasausbeute wird über den

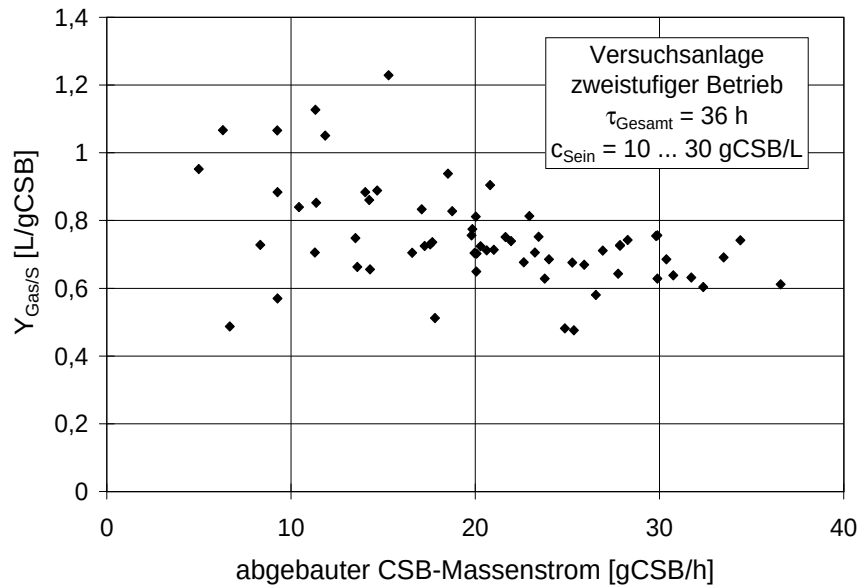


Abbildung 5.22: Verlauf der Gasausbeute in Abhängigkeit von dem abgebautem CSB-Massenstrom

Zusammenhang

$$Y_{Gas/S} = \frac{P_{Gas}}{RZA} = \frac{\frac{\dot{V}_G}{V_R}}{(c_{Sein} - c_{Sab}) \frac{\dot{V}}{V_R}} \quad (5.22)$$

berechnet. Anhand der gebildeten Biogasmenge können Veränderungen hinsichtlich des Abbauverhaltens in dem Reaktor eher analysiert werden, als das über die Bestimmung nasschemischer Parameter möglich ist, da deren Konzentrationsänderungen erst nach einer längeren Totzeit bestimmbar sind. Aus Abbildung 5.22 wird der annähernd konstante Zusammenhang zwischen Biogasbildung und abgebautem CSB-Massenstrom deutlich. Eine Überwachung anhand des Biogasvolumenstromes ist deshalb möglich.

Die Entwicklung der auf den Endwert bezogenen Biogasvolumenströme nach Zuschalten der Substratzufuhr in Abhängigkeit vom Zeitraum der Substratunterbrechung (4 Tage, 10 Tage, 21 Tage) zwischen den Phasen des kontinuierlichen Betriebs ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Während der Substratzufuhr kommt es zu einer Überlagerung der drei Teilprozesse: Abbau des zugeführten Substrats durch aktive Bakterien, Beschickung des Reaktors mit Substrat

und Nachwachsen von abgestorbenen Bakterien, bzw. Reaktivierung von nicht aktiven Bakterien. Der Vorgang der Reaktorfüllung erfolgt relativ unabhängig vom Zeitraum der Unterbrechung der Substratzufuhr. Entscheidend für die gebildete Biogasmenge ist die Menge aktiver Organismen zu Beginn der Substratzufuhr, sowie die im Laufe des Versuches aktivierte bzw. nachgebildete Anzahl an Bakterien.

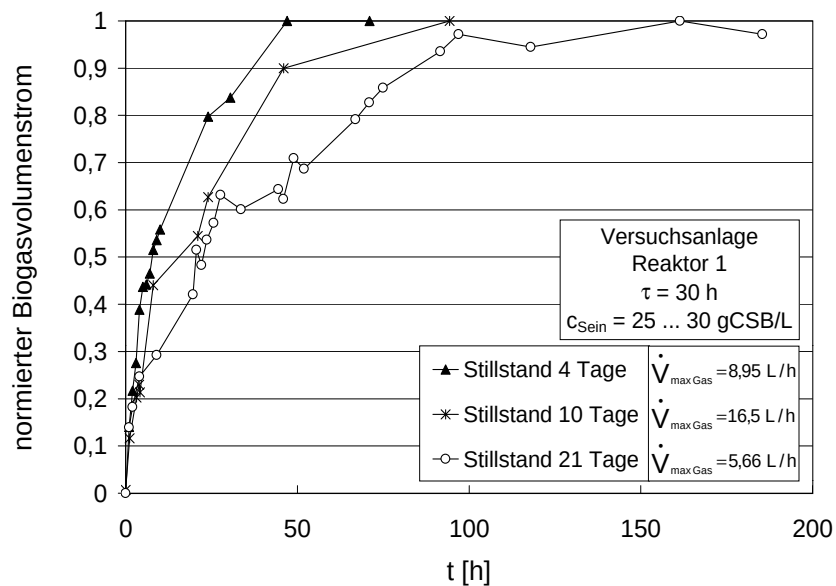


Abbildung 5.23: Verlauf des auf den Maximalwert bezogenen Biogasvolumenstromes bei der Wiederinbetriebnahme des Festbettreaktors für unterschiedliche Stillstandszeiten

Bei einer Unterbrechung der Substratzufuhr für einen Zeitraum von 4 - 5 Tagen benötigte der Reaktor ca. 2 Tage, um sein maximales Leistungsniveau vor Versuchsbeginn zu erreichen. Der maximale Gasvolumenstrom betrug $\dot{V}_{max Gas} = 8,95 \text{ L/h}$. Innerhalb dieses Versuches blieb die Zusammensetzung des Biogases (Methankonzentration 60 %, Kohlendioxidkonzentration 40 %) nahezu konstant. Eine Verzögerung der Wiederinbetriebnahme durch die methanogene Population konnte anhand dieser Daten ausgeschlossen werden. Wurde die Substratzufuhr für 10 Tage unterbrochen erreichte der Reaktor seinen stationären Zustand nach ca. 2 - 3 Tagen. Dieser Versuch wurde

ca. 1,5 Jahre vor den beiden anderen Experimenten vorgenommen, so daß sich aufgrund des größeren freien Reaktorvolumens (s. Kap. 5.1.2) auch ein größerer maximaler Volumenstrom von 16,5 L/h ergibt. Für den Fall der 3-wöchigen Unterbrechung der Substratzufuhr war ein Zeitraum von 4 Tagen für das Erreichen des stationären Betriebszustandes notwendig ($\dot{V}_{maxGas} = 5,66$ L/h). Parallel zu den verfahrenstechnischen Untersuchungen wurden mikrobiologische Analysen durchgeführt, deren Ergebnisse in Kap. 5.10.3 vorgestellt werden.

Analog zu der oben beschriebenen Wiederinbetriebnahme von Festbettreaktoren wurden vergleichende Untersuchungen zwischen dem Hybridreaktor und dem Reaktor mit einem aufwirbelbaren Festbett durchgeführt. In Abbildung 5.24 ist der Verlauf eines Parallelversuches zur Wiederinbetriebnahme für einen Zeitraum der Substratunterbrechung von 4 Tagen dargestellt. Unabhängig vom jeweiligen Reaktor, in dem sich das Immobilisierungsmaterial

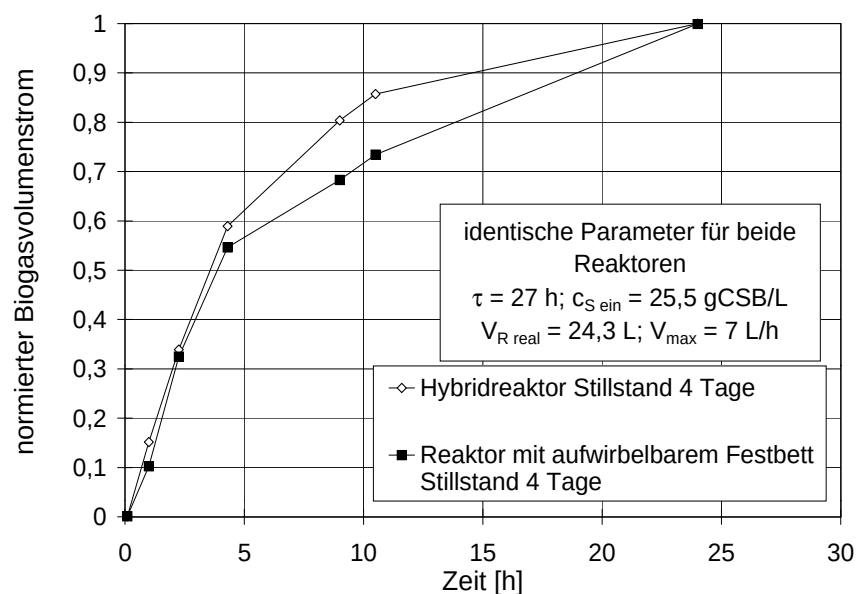


Abbildung 5.24: Verlauf des normierten Biogasvolumenstromes während der Wiederinbetriebnahme bei einer Stillstandszeit von 4 Tagen

im unteren Drittel (Reaktor mit aufwirbelbarem Festbett) bzw. im oberen Drittel (Hybridreaktor) befand, ergab sich ein nahezu gleicher zeitlicher

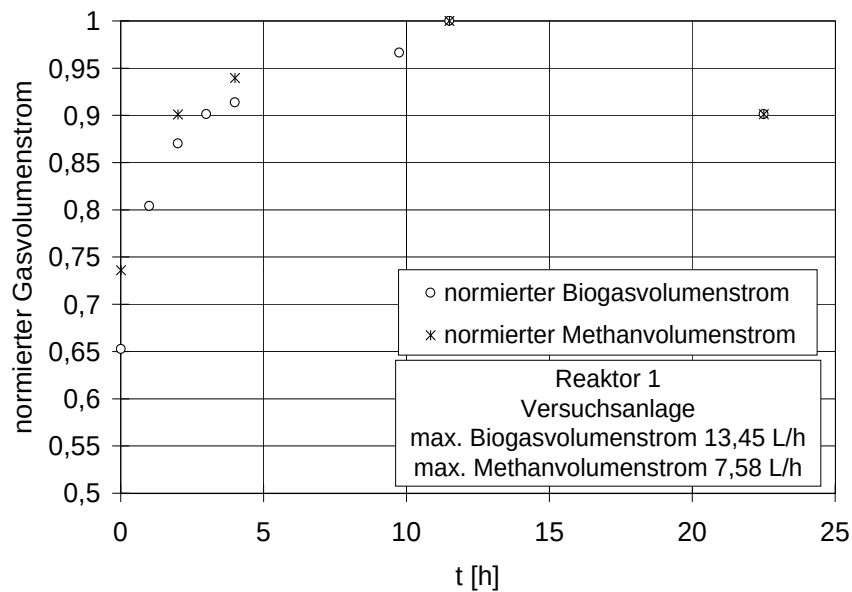


Abbildung 5.25: Verlauf des normierten Biogas- und Methanvolumenstromes nach Verdoppelung des Abwasservolumenstromes zum Zeitpunkt $t = 0$ von 0,9 L/h auf 1,8 L/h

Verlauf des Biogases bis zum Erreichen des stationären Betriebszustandes ($\dot{V}_{maxGas} = 7 \text{ L/h}$ für beide Reaktoren). Der Grund hierfür lässt sich in dem gleichen Durchmischungsverhalten der Reaktoren finden. Eine Aufwirbelung des Immobilisierungsmaterials in dem Reaktor mit aufwirbelbarem Festbett erfolgte aufgrund des geringen Zulaufvolumenstromes nicht.

Ebenso wie in dem oben dargestellten Versuch blieb in den Untersuchungen zur Dynamik des Abbauverhaltens bei einer Verdoppelung des Zulaufvolumenstromes von 0,9 L/h auf 1,8 L/h die Methankonzentration in dem Biogas nahezu konstant. Sie verringerte sich im Verlauf des Versuches von 63 % auf 57 % . Abbildung 5.25 zeigt den Verlauf des Methan- und Biogasvolumenstromes. An den Start- und Endwerten des Biogasvolumenstroms ist zu erkennen, daß bei der Verdoppelung des Eingangsvolumenstroms keine Verdoppelung des Biogasvolumenstromes erzielt wurde. Der Endwert lag nur 50 % über dem Startwert. Es kann geschlussfolgert werden, daß zwar die Abbauleistung gesteigert wurde, der CSB-Abbaugrad und damit die CSB-Ablaufkonzentration nicht

konstant blieb. Aufgrund des hohen Belastungsniveaus des Reaktors durch die Verringerung der realen Verweilzeit des Abwassers im Reaktor von 5,5 h auf 2,8 h wurden die geringer werdenden Abbauleistungen nach der Erhöhung des Abwasservolumenstromes erwartet. Trotzdem ist das dynamische Verhalten des Festbettreaktors als gut einzuschätzen. Kurzfristige Schwankungen des Substratvolumenstromes von 100 % wurden ohne nennenswerte Einbrüche der Abbauleistung abgepuffert.

Die Dynamik bei Veränderung der CSB-Zulaufkonzentration wurde an dem Hybridreaktor (Versuchsanlage) untersucht. Auch hier ergab sich ein ähnlich stabiles Abbauverhalten. Bei einer Steigerung der CSB-Zulaufkonzentration von 7,5 g/L auf 23 g/L erhöhte sich in den folgenden 24 h der Biogasvolumenstrom von 1,3 L/h auf 6,5 L/h. Der Grund für die gegenüber der CSB-Zulaufkonzentration höheren Steigerung des Biogasvolumenstromes lag in der Aufhebung der vermutlich vorhandenen Substratlimitierung. Trotz der relativ hohen CSB-Zulaufkonzentration von 7,5 g/L ist der Anteil der leicht abbaubaren Inhaltsstoffe so gering, daß der Stoffwechsel der Bakterien auf einem geringen Niveau stattfindet. Bei einer Erhöhung der CSB-Zulaufkonzentration steigt proportional der Anteil der leicht abbaubaren Inhaltsstoffe, was zu einer Steigerung des Stoffwechsels der Bakterien führt. Im Zuge dieser Steigerung des Stoffwechsels werden dann auch schwer abbaubare Stoffe reduziert. Der gleiche Effekt der Leistungssteigerung konnte innerhalb des in Kap. 5.8 beschriebenen Anfahrvorgangs der Versuchsanlage festgestellt werden. Auch hier wurde die Stoffwechselaktivität der Bakterienpopulation durch Erhöhung der CSB-Zulaufkonzentration überproportional gesteigert.

5.6 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf unterschiedliche Reaktordimensionen

Im Betrieb der drei unterschiedlich dimensionierten Abwasseranlagen (Mini-, Labor- und Versuchsanlage) stellte sich generell die Frage nach der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den verschiedenen Maßstäben. Die Verknüpfung der einzelnen Reaktorgrößen durch die Betriebsparameter Verweilzeit und Leerrohrgeschwindigkeit bestand nur bei der Laboranlage sowie der Versuchsanlage. In Abbildung 5.26 sind die Raumzeitausbeuten bezogen auf die CSB-Eingangskonzentration dargestellt. Aus den Messergebnissen lässt sich eine gute

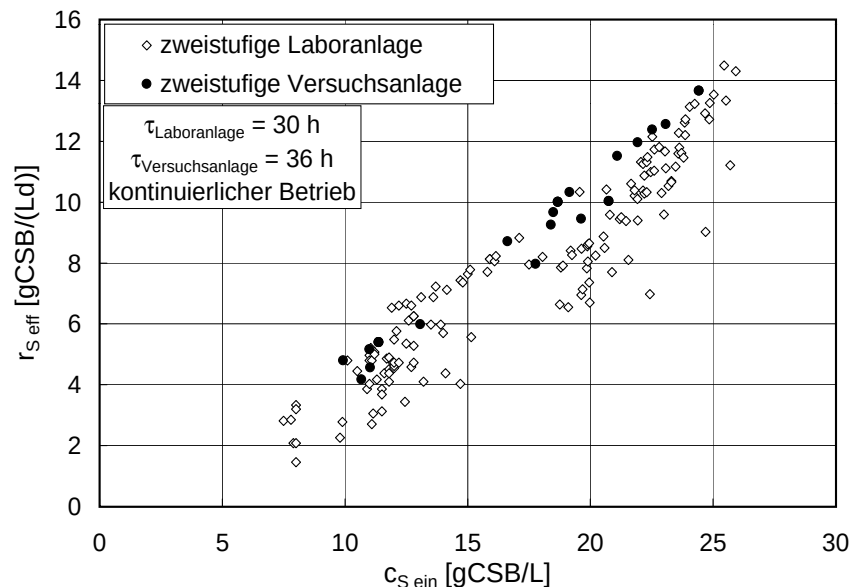


Abbildung 5.26: Vergleich der Raumzeitausbeute der Labor- und der Versuchsanlage in Abhängigkeit von der CSB-Eingangskonzentration

Übereinstimmung der Abbauleistungen beider Abwassersysteme feststellen. Da für die Versuche an der Minianlage im wesentlichen die Verweilzeit variiert wurde, ist ein Einbeziehen dieser Abbaudaten in die Abbildung 5.26 nicht möglich. Um trotzdem eine Einordnung der Abbauleistungen vorzunehmen, kann das in Kap 5.3.1 bestimmte Abbauverhalten mit dem der Minianlage verglichen werden. In Abbildung 5.27 sind, basierend auf der Abbildung 5.20, die Ergebnisse

5.6. Übertragbarkeit der Ergebnisse auf unterschiedliche Reaktordimensionen

des kontinuierlichen Reaktorbetriebes der Versuchs- und der Minianlage dargestellt. Wie im Fall des Vergleichs der Labor- und der Versuchsanlage stimmen

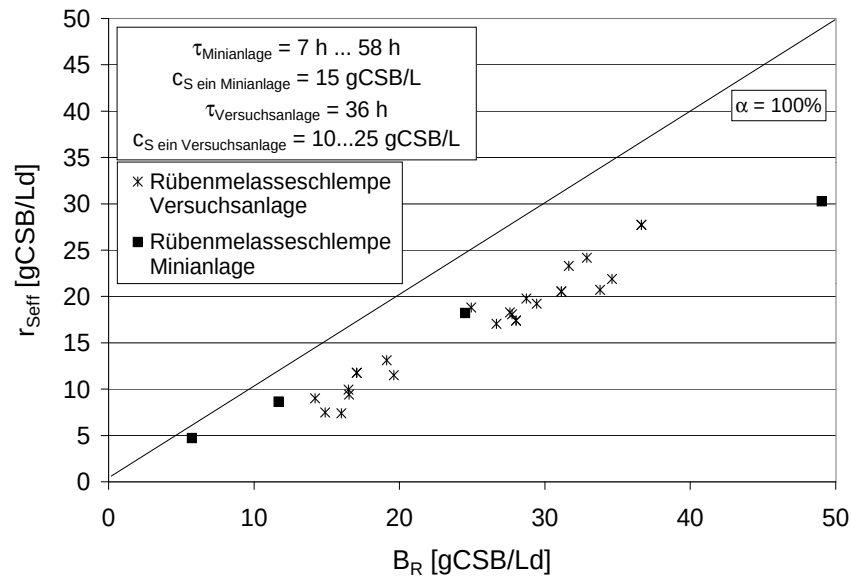


Abbildung 5.27: Vergleich des Abbauverhaltens der Minianlage und der Versuchsanlage

auch hier für den gesamten Belastungsbereich die Abbauleistungen überein. Es kann davon ausgegangen werden, daß geringe Abweichungen in dem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Reaktors (unterschiedliche Durchströmungsgeschwindigkeiten) eine untergeordnete Rolle für die Abbauleistung spielen.

Ein Vergleich der drei untersuchten Reaktorsysteme kann indirekt über das identische Abbauverhalten der Labor- und der Versuchsanlage (s. Abbildung 5.26) sowie der Versuchs- und der Minianlage (s. Abbildung 5.27) erfolgen. Da die Mini- und die Laboranlage das gleiche Abbauverhalten wie die Versuchsanlage aufweisen, kann auf die Übereinstimmung der reaktorspezifischen Abbauleistungen geschlossen werden. Die Übereinstimmung der Abbauleistungen erlaubt eine Übertragung der unterschiedlichen Ergebnisse (Einfluss Immobilisierungsmaterial, Anfahrvorgang, erreichte Abbauleistung) der jeweiligen Abwasseranlage auf die anderen Reaktorsysteme.

5.7 Einfluß des Immobilisierungsmaterials auf die Abbauleistung

Zur Untersuchung des Einflusses des Immobilisierungsmaterials wurden in vier parallel betriebenen Reaktoren der Minianlage die Materialien geschäumte Keramik, Polypropylen, Blähton und Siran-Glas untersucht. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Analyse der Leistungsfähigkeit und die Zusammensetzung der sich entwickelnden Bakterienpopulation. Über den gesamten Versuchszeitraum blieb die CSB-Zulaufkonzentration mit ca. 15 g/L konstant. Um die Ergebnisse dieser Versuche mit Ergebnissen der Labor- und Versuchsanlage vergleichen zu können, erfolgte keine Regelung des pH-Wertes. Änderungen der Raumbelastung wurden durch die Variation der Verweilzeit des Abwassers (7 h - 58 h) eingestellt. In Abbildung 5.28 ist der Verlauf der Abbaugrade für die einzelnen Materialien in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Abwassers dargestellt. Anhand der Abbaugrade werden die Unterschiede zwischen den

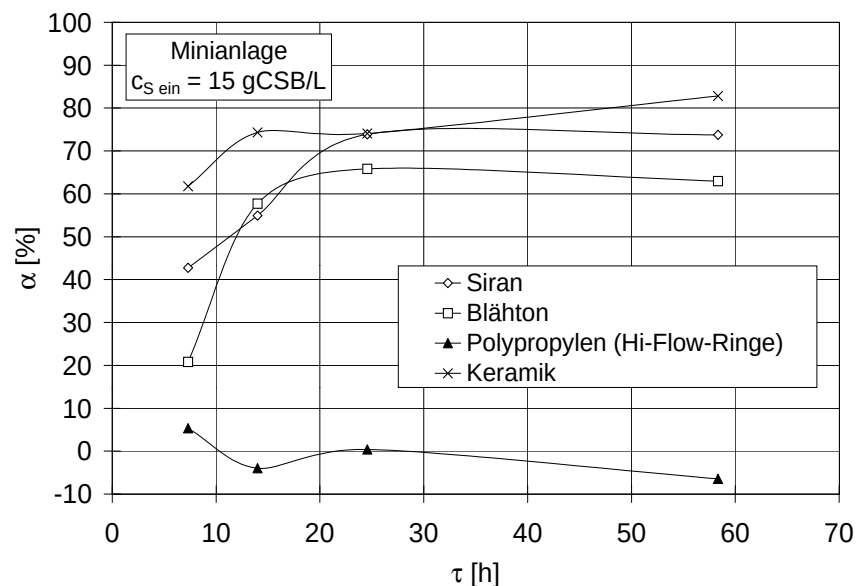


Abbildung 5.28: Verlauf des CSB-Abbaugrades in Abhängigkeit von der Verweilzeit und dem Immobilisierungsmaterial

einzelnen Materialien deutlich. Die besten Abbaueigenschaften wies der Reaktor mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik auf. Erst für eine Verweilzeit kleiner 15 h sank der CSB-Abbaugrad unter 70 %. In der Reihenfolge der Abbauleistungen folgten die Reaktoren mit den Immobilisierungsmaterialien Siran, Blähton und Polypropylen. Hierbei zeigte sich, daß eine sehr große spezifische Oberfläche (Siran Glas $60000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) im mikroskopischen Bereich keinen entscheidenden Einfluß auf die Abbauleistung des Reaktors hatte. Diese große spezifische Oberfläche wird vor allem durch die große innere Oberfläche des Siran-Glases erzeugt. Der Porendurchmesser des Siran-Glas liegt deutlich über $10 \mu\text{m}$ (s. Bild 4.3), so daß der Träger von innen heraus von den Bakterien bewachsen wird. Durch diesen Bewuchs des Trägers steht nach kurzer Zeit die spezifische Oberfläche innerhalb des Immobilisierungsmaterials nicht mehr zur Verfügung. Vielmehr scheint die angebotene makroskopische Oberfläche (s. Abbildung 4.4) die Abbauleistung zu beeinflussen. In diesem Bereich bietet das Material geschäumte Keramik die größte Oberfläche an.

Neben der Abbauleistung steht bei der Wahl des Immobilisierungsmaterials der Anschaffungspreis im Vordergrund. Bei einem Vergleich der Materialien Siran-Glas und Blähton erbringt zwar der Reaktor mit dem Siran-Glas die höheren Abbauleistungen, trotzdem stellt der Blähton aufgrund seines geringen Anschaffungspreises (ca. $50 \text{ DM}/\text{m}^3$) eine Alternative dar. Aus diesem Grund wurde dieses Immobilisierungsmaterial für die Ausstattung des Reaktors mit einem aufwirbelbaren Festbett (s. Kap. 5.43) dem Siran-Glas vorgezogen. Der Träger geschäumte Keramik kam aufgrund seiner unregelmäßigen Geometrie für diese Aufgabe nicht in Frage. Durch die Möglichkeit der Verzahnung der einzelnen Füllkörper war die Aufwirbelfähigkeit des keramischen Materials deutlich eingeschränkt.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Materialien war die Abbauleistung des Reaktors mit Polypropylen sehr gering. Dieses Abbauverhalten wurde bereits in früheren Versuchen ermittelt und konnte durch diese Untersuchung reproduziert werden. Der Grund für die niedrige Abbauleistung lag in dem

zu geringen Stoffwechsel der fettsäureverwertenden Bakterien. Ein Indiz hierfür waren die relativ hohen Konzentrationen der einzelnen Fettsäuren. Abbildung 5.29 zeigt das Fettsäurespektrum im Abfluss der Reaktoren bei einer CSB-Zulaufkonzentration von 15 g/L und einer Verweilzeit von 12 h. Für den Reaktor mit Polypropylen lag die CSB-Ablaufkonzentration zu

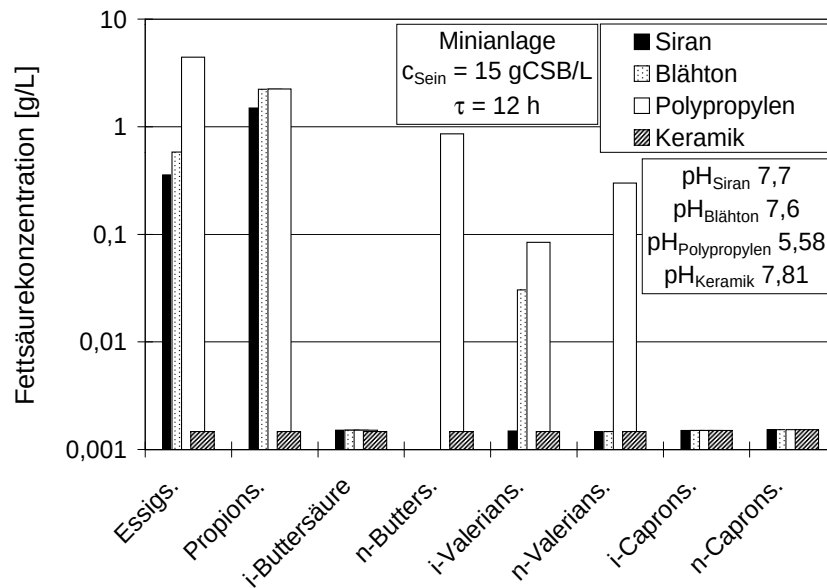


Abbildung 5.29: Fettsäurespektrum im Reaktorablauf für die unterschiedlichen Immobilisierungsmaterialien, Minianlage

70 % - 75 % in Form von Fettsäuren vor (pH-Wert 5,6). Aufgrund dieses geringen pH-Wertes kann für den Reaktor mit dem Immobilisierungsmaterial Polypropylen von einer Substratinhibierung ausgegangen werden. Diese Aussage gilt für alle untersuchten Betriebszustände. Die Versäuerung in diesem Reaktor verlief ohne Probleme, jedoch konnten die Mikroorganismen der folgenden Abbaustufen nicht immobilisiert bzw. deren Stoffwechsel nicht angeregt werden. Im Gegensatz dazu wurden in dem Reaktor mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik zum selben Zeitpunkt alle Fettsäuren vollständig abgebaut.

Eine Verbesserung der Abbauleistung des Reaktors mit dem Immobilisierungsmaterial Polypropylen kann für diesen Fall durch die Regelung des

pH-Wertes erreicht werden. Infolge der Erhöhung des pH-Wertes kommt es zu einer Verringerung der Konzentrationen undissoziierter Fettsäuren, die zu einem Aufheben der Substratinhibierung führt. Die Limitierung der fettsäureverwertenden Abbaustufe wird aufgehoben. Um die Abbauergebnisse aller vier untersuchten Immobilisierungsmaterialien vergleichen zu können, wurde auf die Installation einer pH-Wert Regelung verzichtet.

Da die geschäumte Keramik das ideale Immobilisierungsmaterial für die Fettsäure verwertenden Bakterien darstellte und in dem Reaktor mit Polypropylen eine sehr gute Versäuerung stattfand, wurden zur Optimierung des Abbauprozesses (Trennung von Versäuerung und Methanisierung) beide Materialien in einem zweistufigen Verfahren verwendet. Die Abbauleistung dieses zweistufigen Systems lag jedoch nicht über der des einstufigen Reaktors mit geschäumter Keramik (Vergleich Abbildung 5.30 und 5.28). Auch

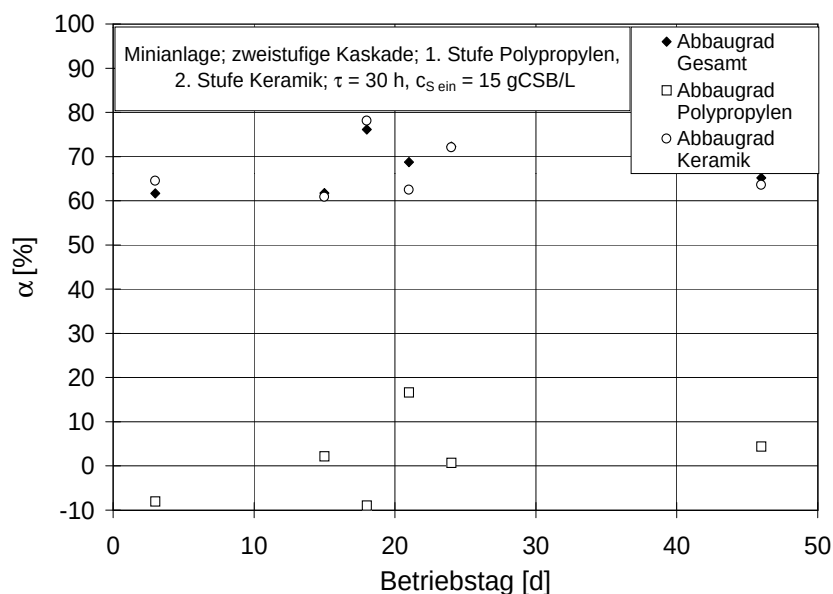


Abbildung 5.30: Verlauf des Abbaugrades bei der Verschaltung der Reaktoren mit dem Immobilisierungsmaterial Polypropylen, geschäumte Keramik (Minianlage)

nach einem Betriebszeitraum von 24 Tagen wurde die für den einstufigen Reaktorbetrieb mit geschäumter Keramik ermittelte Abbauleistung von dem

untersuchten zweistufigen Reaktorsystem nicht erreicht. Durch die Messung der Fettsäurespektren konnte der unvollständige Abbau der kurzkettigen Fettsäuren festgestellt werden. Am 46. Betriebstag wurde bei einer CSB-Eingangskonzentration von 15 g/L das CSB-Äquivalent der Fettsäuren am Ausgang des 2. Reaktors mit 1,83 g/L bestimmt. Bei einer vollständigen Reduzierung der Fettsäuren wäre statt des Abbaugrades von 65 % ein Abbaugrad von 76 % möglich gewesen.

Die Ursachen für die Abhängigkeit der Abbauleistung von dem Immobilisierungsmaterial lagen neben der vorhandenen makroskopischen Oberfläche in der Ausbildung unterschiedlicher Bakterienpopulationen. Abbildung 5.31 zeigt REM-Aufnahmen für den ausgebildeten Biofilm der Materialien Blähton und Keramik. Mit Hilfe der REM-Aufnahmen sind trotz paralleler Fahrweise der Reaktoren deutliche Unterschiede in dem Aufbau der materialspezifischen Biofilme erkennbar. Anhand der kondensierten EPS (Extra-Polymere-Substanzen), die als fädige Struktur erkennbar sind, kann im Fall des Materials geschäumte Keramik auf einen stabileren Biofilm geschlossen werden, da die EPS sowohl als Puffer für Nährsubstanzen als auch als Schutz gegen das Einwirken toxischer Stoffe fungiert. Kondensierte EPS entsteht während des Trocknungsvorgangs der Proben aus der am Immobilisierungsmaterial haftenden EPS. Da die an dem Immobilisierungsmaterial haftende EPS durch Bakterien gebildet wird, ist eine hohe Konzentration von EPS mit einer hohen Aktivität während des vorangegangenen Betriebszeitraumes verbunden. Ein direkter Schluss auf die momentane Aktivität der Bakterienpopulation über die Konzentration der EPS ist nicht möglich. Die hohen Abbauleistungen des Reaktors mit dem Immobilisierungsmaterial Keramik in dem vorangegangenen Zeitraum ließen sich so auch durch die Untersuchung des Biofilms bestätigen. Mikrobiologische Untersuchungen der methanogenen Population erbrachten keine Hinweise auf die höhere Leistung des Reaktors mit dem keramischen Material.

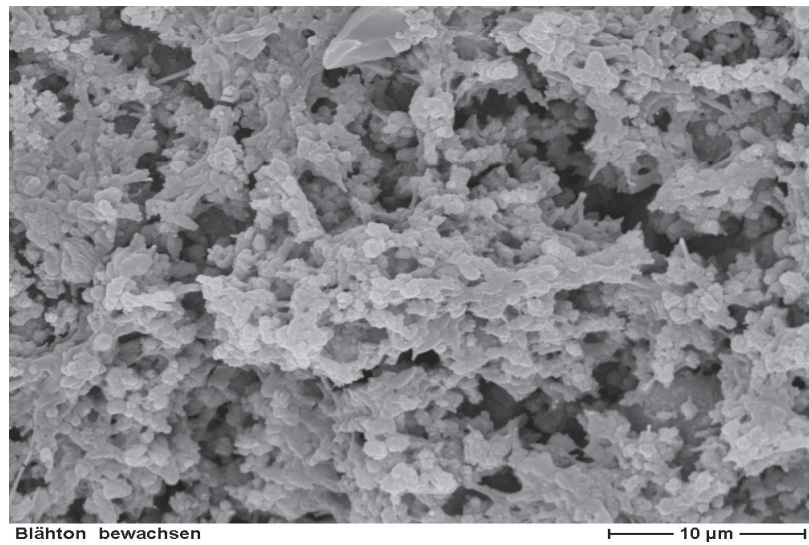
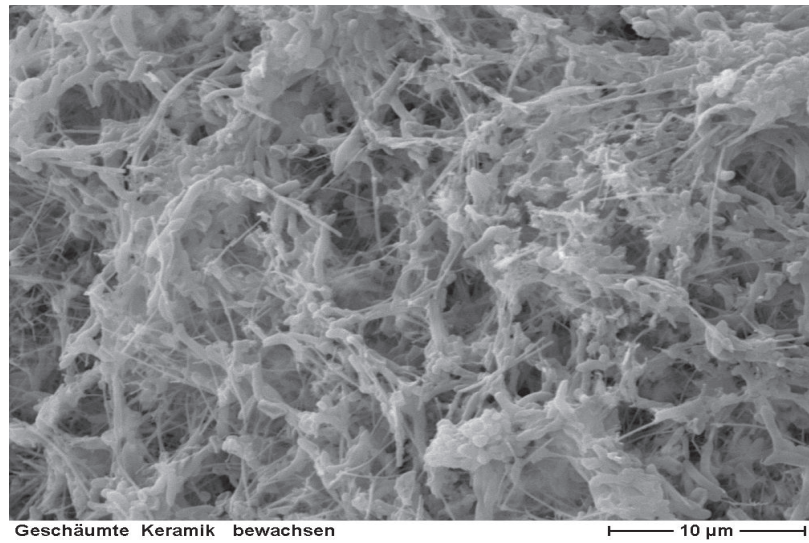


Abbildung 5.31: REM - Aufnahmen der bewachsenen Immobilisierungsmaterialien geschäumte Keramik (oberes Bild) und Blähton (unteres Bild)

Die Analyse der in der suspendierten Phase vorhandenen sulfatreduzierenden Population erbrachte für Keramik die höchste Anzahl aktiver Zellen (s. Abbildung 5.32). Die Anzahl der hybridisierbaren sulfatreduzierenden Bakteri-

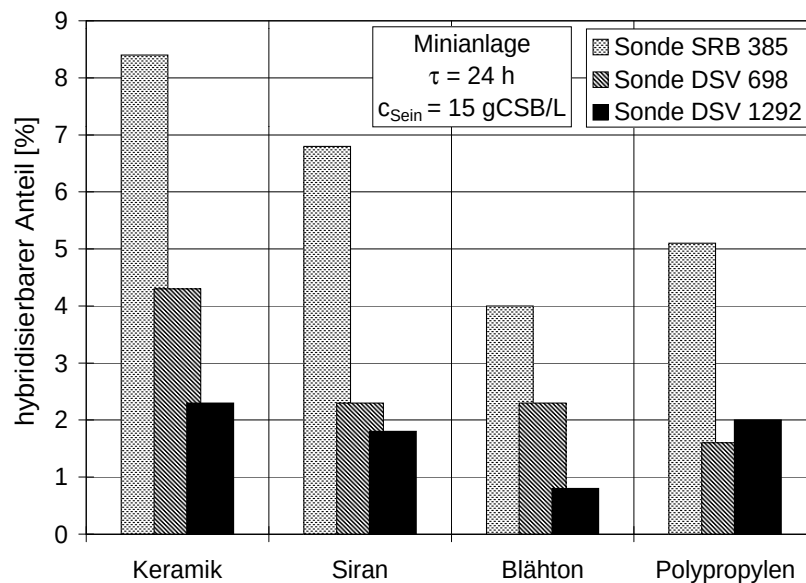


Abbildung 5.32: Spektrum der hybridisierbaren, sulfatreduzierenden Bakterien

en wurde mit unterschiedlich spezifischen Sonden bestimmt. Mit der Sonde SRB 385 sind allgemein die sulfatreduzierenden Bakterien detektierbar. Dagegen werden mit den Sonden DSV 698 und DSV 1292 nur die *Desulfovibrio* erfasst. Im Fall der *Desulfovibrio* ergänzen sich die beiden angewendeten Sonden, wobei jedoch Überschneidungen möglich sind. Aus der Abbildung 5.32 wird deutlich, daß der überwiegende Teil der in den Reaktoren vorhandenen Sulfatreduzierer von der Gattung der *Desulfovibrio* sind. Anhand dieser Untersuchung wird für das Material Polypropylen deutlich, daß neben den Bakterien der Versäuerungsstufe die sulfatreduzierenden Bakterien ebenfalls vorhanden und aktiv waren. Diese Aussage wurde durch die gemessene Sulfatreduzierung und die Bildung von Schwefelwasserstoff bestätigt.

5.8 Anfahrvorgang

Aufgrund der geringen Wachstumsraten vieler anaerober Bakterien und der Mehrstufigkeit des anaeroben Abbaus ist die Inbetriebnahme von Festbettreaktoren häufig mit Problemen und langen Zeiträumen verbunden (s. Kap. 3.4.1). Anhand der durchgeführten Inbetriebnahmen soll auf die unterschiedlichen Anfahrstrategien und Möglichkeiten zur Problemlösung eingegangen werden. Anhand der im Vorfeld durchgeführten Untersuchungen lassen sich Schwierigkeiten während der Inbetriebnahme auf eine nicht entwickelte oder eine nicht aktive Bakterienpopulation zurückführen. In Abhängigkeit des Zustandes der Bakterienpopulation ist eine jeweils andere Strategie zu verwenden.

Für den Fall der entwickelten aber nicht aktiven Bakterienpopulation wurde mit Erfolg eine Substratsupplementierung angewandt. Durch mikrobiologische Untersuchungen (Kap. 5.10.2) wurde während des Anfahrvorgangs der Versuchsanlage trotz der eingestellten CSB-Zulaufkonzentration von 15 g/L eine geringe Bakterienaktivität festgestellt. Um den Grund der geringen Aktivität zu bestimmen, wurde u.a. ein Experiment zur Stimulierung des Stoffwechsels durchgeführt. Über einen Zeitraum von 18 h wurde ein synthetisches Abwasser (50 mmol Glucose, 25 mmol Lactat, 25 mmol Ethanol) zusätzlich zu der Rübenmelasseschlempe ($c_{\text{Sein}} = 15 \text{ g/L}$, Verweilzeit 15 h pro Reaktor) in das zweistufige Reaktorsystem gegeben. Durch dieses Zufüttern leicht abbaubarer Substanzen konnte der Stoffwechsel initiiert werden (s. Abbildung 5.33). Der Erfolg der Substratsupplementierung basierte neben den zugeführten leicht abbaubaren Inhaltsstoffen auf neutralen pH-Werten (pH 7,5), die sich ab dem 70. Betriebstag einstellten. In dem Betriebszeitraum vor dem 70. Betriebstag lagen die pH-Werte bei 5 - 6. Die Abbauleistung stieg in kurzer Zeit an und konnte über den Zeitraum der Substratsupplementierung hinaus weiter gesteigert werden. Der Grund für die geringe Abbauleistung ist auf biologisch schwer abbaubare Stoffe zurückzuführen. Erst mit der Substratsupplementierung wurde der Stoffwechsel der Bakterien angeregt, so daß diese anschließend die schwer abbaubaren Inhaltsstoffe abbauen konnten. Der Abbaugrad des gesamten Systems

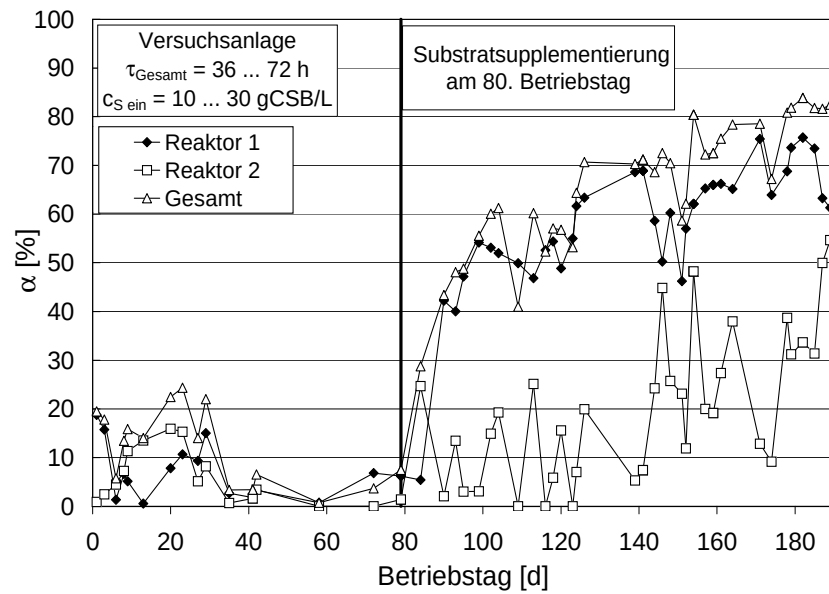


Abbildung 5.33: Inbetriebnahme der Versuchsanlage durch Supplementierung von leicht abbaubarem Substrat (Glucose, Lactat, Ethanol)

stieg in den folgenden 20 Betriebstagen von ca. 30% auf 60 % an. Im folgenden Zeitraum wurde der Abbaugrad, trotz Erhöhung der CSB-Zulaufkonzentration von 15 g/L auf 25 g/L sowie Verringerung der Gesamtverweilzeit von 46 h auf ca. 30 h, bis zum Maximalwert von 80 % gesteigert.

In einer späteren Inbetriebnahme der Laboranlage konnte die Strategie der Substratsupplementierung nicht erfolgreich umgesetzt werden. Das Zugeben leicht abbaubarer Substrate führte zu einer Verschlechterung des Reaktorzustandes. In den parallel durchgeführten mikrobiologischen Untersuchungen konnte der Grund in der nicht vorhandenen methanogenen Population gefunden werden. Erst durch erneutes Animpfen mit Methanbakterien wurde dieses Problem gelöst (s. Kap. 5.10.1).

Während des Anfahrprozesses der Minianlage, zum Vergleich der unterschiedlichen Immobilisierungsmaterialien, wurde die von PRETORIUS [Pret94] beschriebene pH auxostatische Anfahrweise angewendet. Aufgrund der Verknüpfung des pH-Wertes und der Konzentration leicht flüchtiger Fettsäuren wurde die Substratzufuhr an den pH-Wert gekoppelt. Lag der pH-Wert über 7 erfolgte

eine Substratzufuhr. Bei einem Absinken des pH-Wertes unter 7 wurde die Substratzufuhr unterbrochen und erst bei einem Überschreiten der pH-Wertgrenze wieder eingeschaltet. Blieb der pH-Wert mehr als 2 Tage unter der angegebenen Grenze, erfolgte eine Pufferung des Substrats mit Natriumhydrogencarbonat für ca. 1 Woche. Das Volumen des eingesetzten Inokulums entsprach dem Reaktorvolumen. Mit Hilfe dieser Strategie konnten die Reaktoren der Minianlage innerhalb von 3 Monaten angefahren werden.

Eine weitere Anwendung fand diese Anfahrstrategie in der gegenüber dem Anfahrvorgang der Minianlage deutlich besser überwachten Inbetriebnahme des Reaktors mit aufwirbelbarem Festbett. Abbildung 5.34 zeigt den zeitlichen Verlauf der Inbetriebnahme bei einer konstanten CSB-Zulaufkonzentration von ca. 15 g/L. Das Volumen des eingesetzten Inokulums betrug ca. 15 % des Reaktorvolumens. Aufgrund der zeitlich optimierten pH-statischen Anfahrstrategie, die

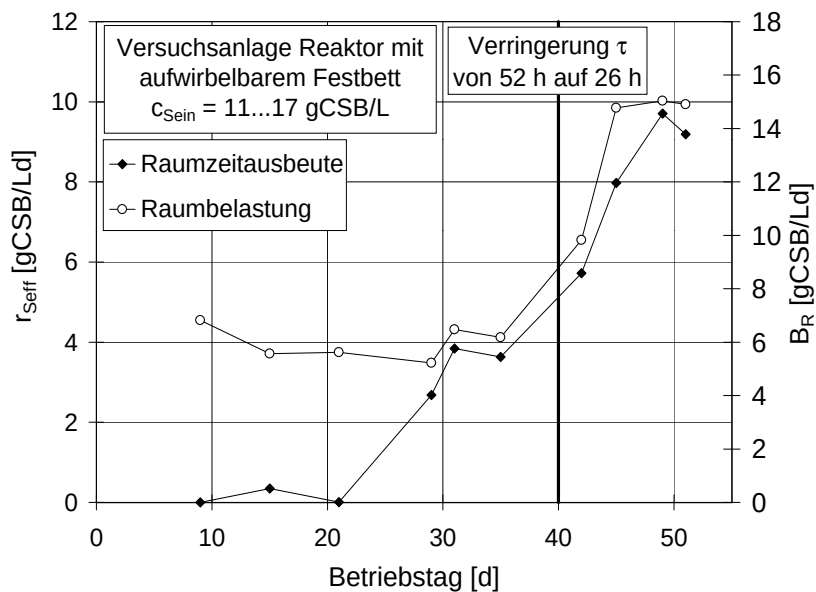


Abbildung 5.34: Inbetriebnahme eines Festbettreaktors mit aufwirbelbarem Immobilisierungsmaterial (Blähton)

auf den Erfahrungen des oben beschriebenen Anfahrvorgangs der Minianlage basierte, konnte der Zeitraum der Inbetriebnahme auf 50 Tage verkürzt werden. Daneben wurde auf Basis der Ergebnisse aus den Versuchen zur Dynamik

der anaeroben Abbauprozesse (Kap. 5.5) auf die Adaptionszeit (14 Tage) zu Beginn der Inbetriebnahme verzichtet. Der Grund hierfür liegt in der Verringerung der Aktivität der Bakterien. Innerhalb von 14 Tagen nach dem Abschalten der Substratzufuhr verringerte sich die hybridisierbare Anzahl der Bakterien um ca. 80 %. Nach der Erhöhung des Substratvolumenstromes von 0,45 L/h auf 0,9 L/h (Betriebstag 40) wurden CSB-Abbauraten von 50 % - 60 % erreicht. Um die gewonnenen Erkenntnisse zur Inbetriebnahme zu validieren, wurden in der Minianlage parallel vier verschiedene Inbetriebnahmekonzepte untersucht.

5.8.1 Systematische Untersuchung der Anfahrstrategie

Zur Validierung der Aussagen über das Verhalten der Anaerobreaktoren bei unterschiedlichen Startbedingungen wurden folgende Anfahrkonzepte in der Minianlage umgesetzt:

- 1. Reaktor** - Pufferung des Substrates auf pH 7 bei Zugabe leicht abbaubarer Inhaltsstoffe im Verhältnis der CSB-Konzentration von 1:1 mit Rübenmelasseschlempe (Verweilzeit des Abwassers 55 h) - für diesen und für alle folgenden Reaktoren, in denen leicht abbaubares Substrat zugegeben wurde, setzte sich dieses aus Lactat-Lösung, Glukose-Lösung und Ethanol in gleichen CSB-Teilen zusammen
- 2. Reaktor** - Pufferung der Rübenmelasseschlempe auf pH 7 (Verweilzeit des Abwassers 55 h)
- 3. Reaktor** - Zugabe leicht abbaubarer Inhaltsstoffe zur Rübenmelasseschlempe im Verhältnis von 1:1, zusätzlich Umsetzung der oben beschriebenen pH - auxostatischen Anfahrstrategie nach PRETORIUS [Pret94] (Verweilzeit des Abwassers ca. 55 h)
- 4. Reaktor** - Umsetzung der oben beschriebenen pH - auxostatischen Anfahrstrategie mit Rübenmelasseschlempe (Verweilzeit des Abwassers ca. 55 h)
- 5. Reaktor** - Durchführung der Inbetriebnahme nach der früheren Vorgehensweise (Adaptionszeit nach dem Animpfen des Reaktors ca. 2 - 3 Wochen, anschließende Verweilzeit des Abwassers ca. 30 h)

Das Inokulum stammte aus der kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage, wobei jeder der Minireaktoren mit einem Volumen von 175 mL angeimpft wurde. Die reaktorspezifischen Veränderungen wurden für 4 Wochen beibehalten. Ab dem 27. Betriebstag wurden für die Reaktoren 1 - 4 die gleichen Bedingungen (Substrat: Rübenmelasseschlempe, CSB-Zulaufkonzentration 15 g/L, Verweilzeit 55 h) eingestellt. Die Einstellung des Minireaktors 5 wurde beibehalten. Die Variation der CSB-Eingangskonzentration, die für alle 5 Reaktoren identisch war, ist in Abbildung 5.35 dargestellt.

In Abbildung 5.36 ist der Verlauf der CSB-Abbaugrade während des Anfahr-

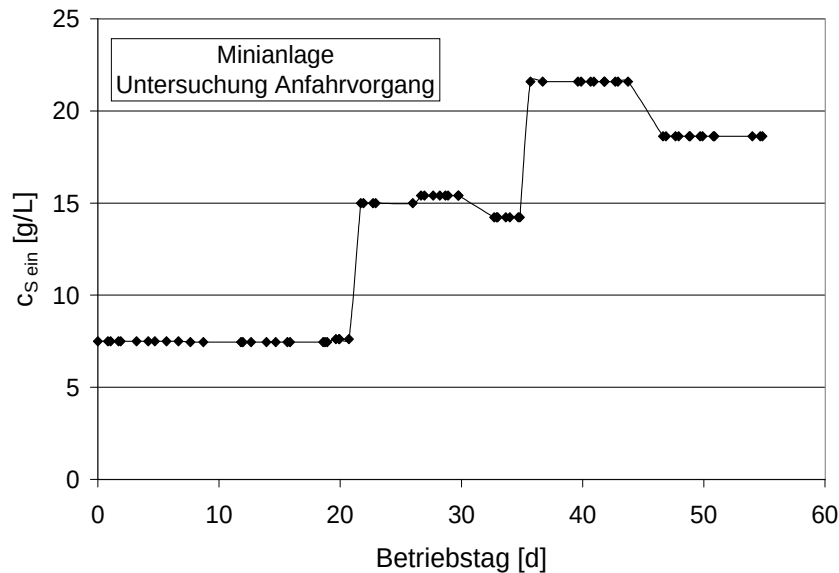


Abbildung 5.35: Verlauf der CSB-Eingangskonzentration für die 5 Anfahrkonzepte

versuches für die Reaktoren 1, 2 und 4 dargestellt. Die Konzepte dieser Reaktoren stellten sich als geeigneter heraus und werden aus Gründen der besseren Übersicht getrennt von denen der Reaktoren 3 und 5 betrachtet. Die Abbaugrade der einzelnen Reaktoren sind nach

$$\alpha_i = \frac{c_{S\text{ein}} - c_{S\text{abi}}}{c_{S\text{ein}}} \quad (5.23)$$

berechnet, wobei aufgrund der identischen CSB-Eingangskonzentrationen sich lediglich die CSB-Ablaufkonzentration ändert. Besonders auffällig ist im Ver-

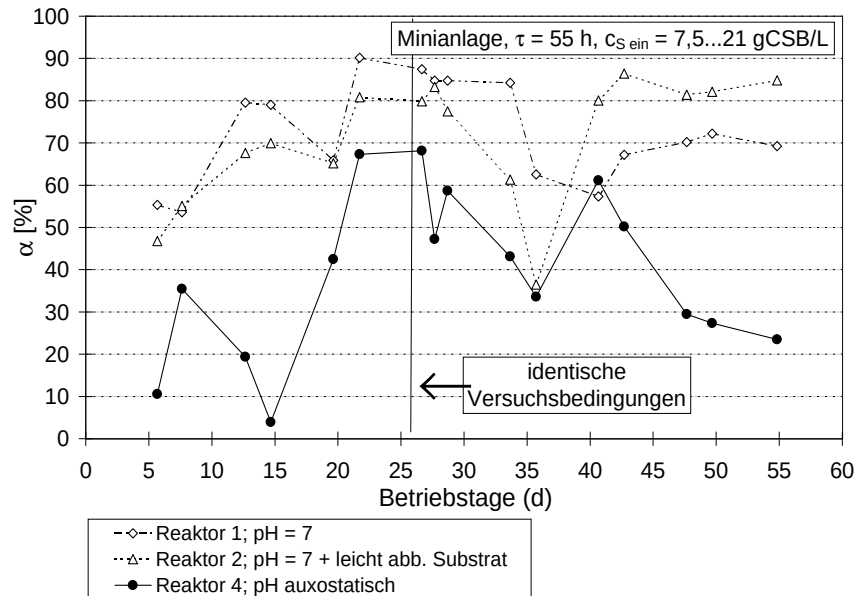


Abbildung 5.36: Auswirkungen unterschiedlicher Anfahrbedingungen während der simultanen Inbetriebnahme - Minianlage

lauf der Inbetriebnahme der Rückgang der Abbauleistung am 35. Betriebstag. Die Verringerung des Abbaugrades an diesem Tag war auf ein Versagen der Temperierung zurückzuführen. Der Temperatureinbruch wirkte sich vor allem auf den pH-Wert des 4. Reaktors aus. In diesem Reaktor sank der pH-Wert von 7,5 auf 4,7 (s. Abbildung 5.37). Im weiteren Versuchsverlauf stieg der pH-Wert wieder auf pH-Werte zwischen 7-7,5 an. Hinsichtlich der Abbauleistung (der CSB-Abbaugrad betrug im stationären Betriebszustand ca. 80 %) und der Stabilität gegenüber dem angeführten Ausfall der Temperaturregelung zeigte der Reaktor 2 die besten Eigenschaften. Die Abbauleistungen stimmten mit denen überein, die im idealen Fall mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik erreicht wurden. Die Anfahrstrategie für Reaktor 1 war ähnlich erfolgreich. Aufgrund der Zugabe leicht abbaubarer Inhaltsstoffe wurden vor dem Einstellen der identischen Versuchsbedingungen CSB-Abbaugrade bis zu 90 % erreicht. Bei einem Mischungsverhältnis von Rübenmelasseschlempe und leicht

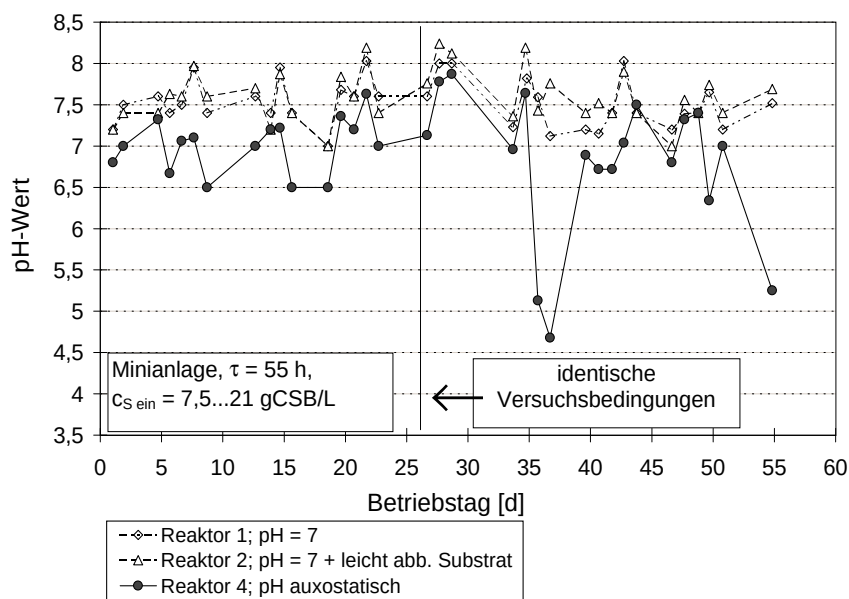


Abbildung 5.37: Verlauf pH-Wert bei unterschiedlichen Anfahrbedingungen während der simultanen Inbetriebnahme - Minianlage

abbaubaren Substraten von 1:1 entspricht dieser Wert dem maximal möglichen Abbaugrad. Das Anfahrkonzept von Reaktor 4 war identisch mit dem des aufwirbelbaren Festbettreaktors (Versuchsanlage). Bei diesem Reaktor hatte der Ausfall der Temperierung einen deutlicheren Einfluß auf den weiteren Verlauf der Abbauleistung. Wurden vor der Störung Abbaugrade von ca. 70 % erreicht, führte der Ausfall der Temperierung zu Störungen der Bakterienpopulation, die sich anschließend nicht mehr beheben ließen. Es kam zu einer Versäuerung des Reaktors die auch durch Pufferung des Substrates auf einen pH-Werte von 7 nicht behoben werden konnte. Das hohe Konzentrationsniveau der Fettsäuren blieb bestehen. Die durch diese Anfahrstrategie entwickelte methanogene/acetogene Population war instabiler als die der vorher betrachteten Reaktoren 1 und 2. Trotz dieses Nachteils ist der Vorteil, daß keine Chemikalien eingesetzt werden mussten, nicht zu vernachlässigen. Aufgrund der Parallelität der Untersuchungen und dem Ziel der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde von einem erneuten Animpfen des 4. Reaktors abgesehen.

Die Konzepte der Reaktoren 3 und 5 führten zu keinen guten Abbauleistungen.

In Abbildung 5.38 sind die CSB-Abbaugrade und in Abbildung 5.39 die pH-Werte für diese beiden Reaktoren über der Betriebszeit dargestellt. Grund für

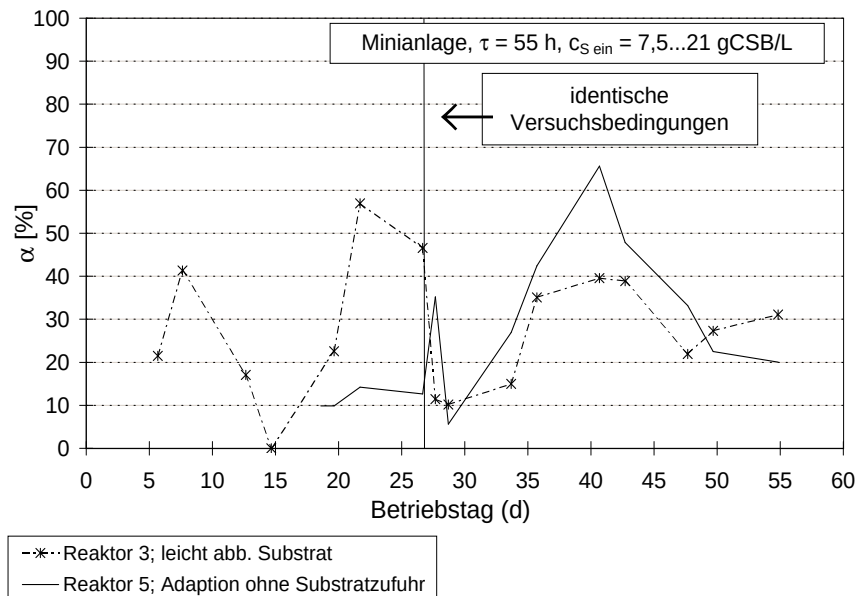


Abbildung 5.38: Auswirkungen unterschiedlicher Anfahrbedingungen während der simultanen Inbetriebnahme - Minianlage

die geringen Abbauleistungen in beiden Reaktoren war die geringe Aktivität der methanogenen Population. Diese geringe Aktivität konnte sowohl über den Einsatz von Gensonden (s. Kap. 5.10.3) als auch über die Messungen des Methananteils im Biogas festgestellt werden. Der Methananteil im Biogas lag für die Reaktoren 3 und 5 unter 5 % gegenüber 70 % in den Reaktoren 1 und 2 (s. Abbildung 5.40). Der verbleibende Gasanteil wurde als Kohlendioxid gemessen, wobei davon auszugehen ist, daß daneben ein hoher Wasserstoffanteil vorhanden war, der aufgrund der leichten Flüchtigkeit des Wasserstoff nicht erfasst wurde. Durch die schnelle Reduktion der leicht abbaubaren Substanzen in Reaktor 3 kam es zu einer Akkumulation von Fettsäuren. Verbunden mit dem niedrigen pH-Wert (s. Abbildung 5.39) ergaben sich am 20. Betriebstag für z.B. die undissoziierte Essigsäure toxische Konzentrationen von 300 mg/L. Trotz der nachfolgenden Einstellung des pH-Wertes auf 7 (25.-30. Betriebstag) konnte die methanogene Population nicht aktiviert werden. Im Vergleich zu dem darge-

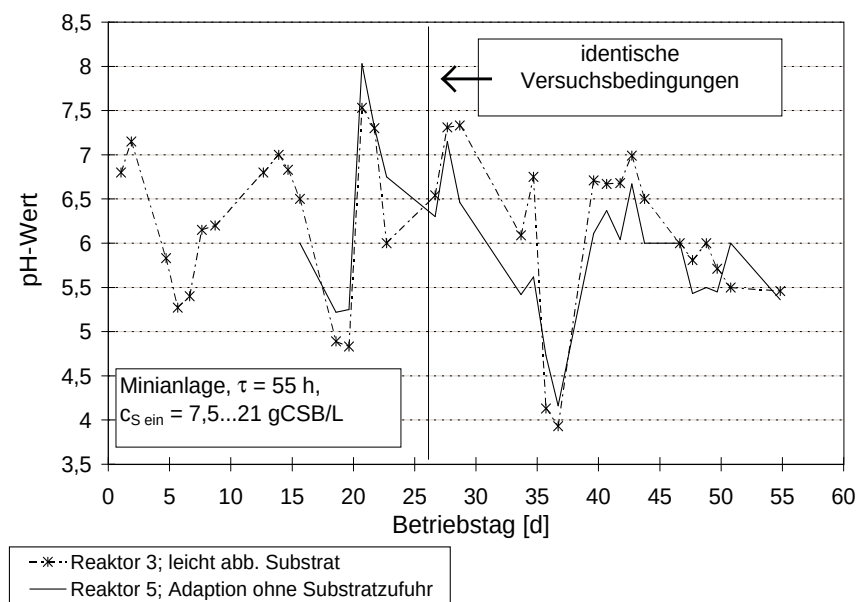


Abbildung 5.39: Verlauf des pH-Wertes für unterschiedliche Anfahrbedingungen während der simultanen Inbetriebnahme - Minianlage

stellten Anfahrvorgang der Reaktoren der Versuchsanlage verschlechterte die Supplementierung von leicht abbaubaren Substraten die Inbetriebnahme des Reaktors. Ähnliches Verhalten zeigte Reaktor 5. Auch hier kam es durch relativ hohe Raumbelastungen zu einer Übersäuerung des Systems.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der stabilste Abbau durch den Einsatz einer pH-Wertpufferung zu Beginn des Anfahrzeitraumes erreicht wurde. Durch diese Einstellung des pH-Wertes wurde sowohl eine Substratlimitierung als auch eine Substrathemmung vermieden. Die Supplementierung von leicht abbaubaren Substraten erbrachte nicht den gewünschten Erfolg. Wurde nicht gleichzeitig das zugeführte Abwasser auf einen pH-Wert von 7 gepuffert, kam es durch die schnelle Reduzierung der leicht abbaubaren Bestandteile des synthetischen Substrats zu einer Versäuerung des Reaktors. Die in früheren Versuchen erfolgreich durchgeführte pH-auxostatische Anfahrstrategie (Kapitel 5.8) war in diesen Untersuchungen nur bedingt erfolgreich. Soll diese Anfahrstrategie erfolgreich umgesetzt werden, ist eine genaue Kontrolle des Abbauprozesses sowie ein schnelles Eingreifen bei eventuell auftretenden Störungen notwendig.

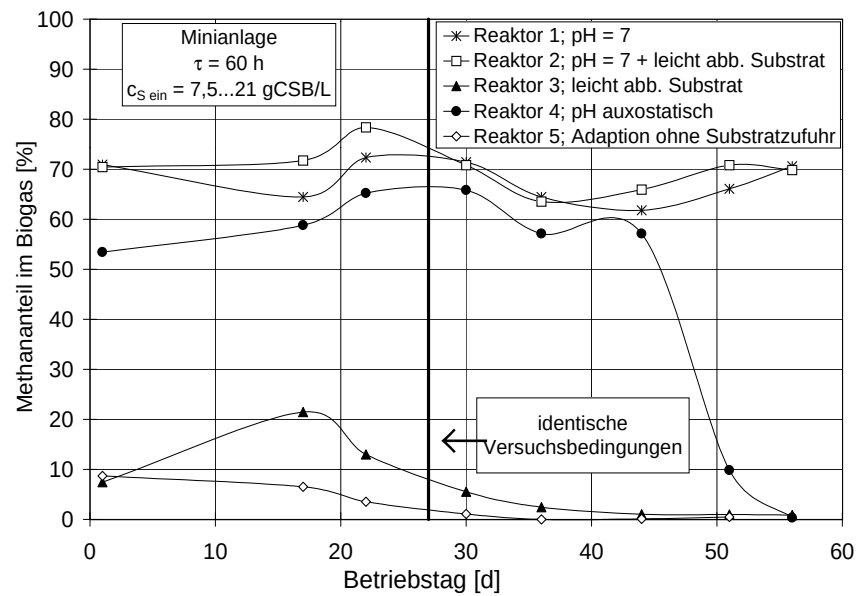


Abbildung 5.40: Methananteil im Biogas während des simultanen Anfahrvorgangs

5.9 Alternativen zum Festbettreaktor

Als Konsequenz aus den beschriebenen Verstopfungserscheinungen des Festbettreaktors wurden zwei abgeänderte Reaktorkonzepte betrieben und untersucht. Ziel war es, den Festbettreaktor so zu modifizieren, daß eine beliebig lange Betriebszeit möglich ist. Da das Wachstum von Mikroorganismen innerhalb des Festbettes immer erfolgt, bestand die Notwendigkeit überschüssige Biomasse aus dem kontinuierlich betriebenen Reaktor zu entfernen.

In dem untersuchten Hybridreaktor befand sich das Festbett (Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik) im oberen Drittel des Reaktors. Durch den beschriebenen Rückhalteeffekt des Festbettes bestand die Möglichkeit, einen großen Teil der in der flüssigen Phase suspendierten Biomasse in dem Reaktor zurückzuhalten. Zusätzlich konnte im Fall der Schädigung der suspendierten Biomasse mit Hilfe einer externen Rezirkulation immobilisierte Biomasse vom oberen in den unteren Teil des Reaktors gebracht werden.

Aufgrund des geringen Festbettvolumens gestaltete sich der Anfahrprozess

schwierig. Nach einer ersten Animpfung mit 2,5 L Inokulum war aufgrund der geringen biologischen Aktivität innerhalb der ersten 2 Monate eine weitere Überimpfung der vorhandenen Bakterienpopulation notwendig. Das erneute Animpfen erfolgte durch Einleiten des Ablaufes der zweistufigen Versuchsanlage in den Hybridreaktor (Animpfvolumen = 60 L). Mit Hilfe der pH-optimierten Anfahrstrategie (s. Anfang Kapitel 5.8) konnte der Reaktor bei einer CSB-Eingangskonzentration von 15 g/L in Betrieb genommen werden. Aufgrund der geringen hydraulischen Belastungen (ca. 0,9 L/h, Leerrohrgeschwindigkeit 3,18 cm/h) der Rückvermischung durch gebildetes Biogas konnte innerhalb des Reaktors kein Konzentrationsprofil festgestellt werden. Trotz des freien Reaktorvolumens bestand die Möglichkeit der Verstopfung des Festbettes im oberen Teils des Reaktors.

Um die Vorteile einer Wirbelschicht (Abscherung der Biomasse von den einzelnen Trägern) und eines Festbettes (Bildung eines belastbaren Biofilms) zu verbinden, wurde ein Reaktor aufgebaut, dessen Immobilisierungsmaterial aufwirbelbar war. Die aufwirbelbare Feststoffschüttung betrug ca. 1/3 des Gesamtvolumens. Als Immobilisierungsmaterial wurde der in Kap. 5.7 bereits untersuchte Blähton verwendet. Es sollte herausgefunden werden, ob durch eine Aufwirbelung die gebildete Biomasse von dem Immobilisierungsmaterial abgelöst und ausgetragen werden kann. Des weiteren bestand die Frage, ob und in welcher Zeit der Reaktor nach dem Aufwirbeln des Festbettes die ursprüngliche Abbauleistung erreicht. Der Anfahrzeitraum des Reaktors konnte durch die bis zu diesem Zeitpunkt gesammelten Erkenntnisse auf ca. 6 - 8 Wochen begrenzt werden (s. Kap. 5.8). Die im Vergleich zum Festbettreaktor mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik geringere Abbauleistung ergibt sich durch das geringere Festbettvolumen. Der CSB-Abbaugrad lag für unterschiedliche CSB-Eingangskonzentrationen in kontinuierlichen Versuchen zwischen 45 % und 60 %. Nach einer Betriebsdauer von ca. 3 Monaten wurde eine erste Aufwirbelung des Festbettes durchgeführt. Die Konzentrationen der organischen Trockensubstanz betrugen in der flüssigen Phase innerhalb des Festbettes 14,7 g/L und in der suspendierten Phase im oberen Teil des Reaktors

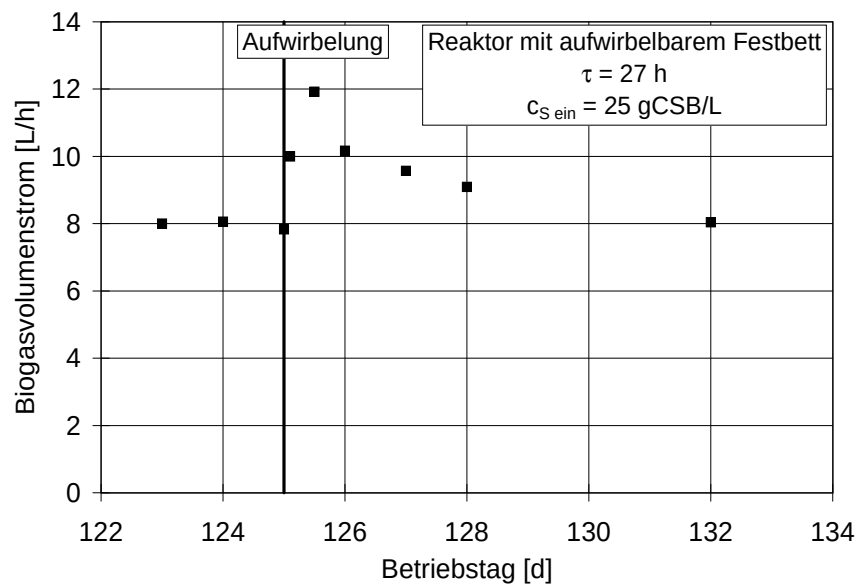


Abbildung 5.41: Verlauf des Biogasvolumenstromes vor und nach der Aufwirbelung des Festbettes

7 g/L. Die Aufwirbelung des Festbettes wurde nur durch die Einleitung von Stickstoff (max. 400 L/h) erreicht, da die Verwendung von rezirkuliertem Abwasser zu hohe Volumenströme (ca. 1000 L/h) erfordert hätte. Der Erfolg dieser Strategie konnte durch die Messung der organischen Trockensubstanz nach dem Versuch bestätigt werden. In dem teilweise abgesetzten Festbett und der flüssigen Phase wurden gleiche Biomassekonzentrationen von ca. 14 g/L festgestellt. Im folgenden Versuchszeitraum konnte anhand des gebildeten Biogasvolumenstromes festgestellt werden, daß durch den Aufwirbelversuch die Abbauleistung nicht negativ beeinflusst wurde. Vor und nach dem Aufwirbelversuch wurden Biogasvolumenströme von ca. 8 L/h bzw. 9 L/h - 10 L/h gemessen. Aufgrund der Aufwirbelung des Festbettes wurden Totzonen, in denen keine optimale Substratversorgung erfolgte, beseitigt. Durch die daraus resultierende höhere Abbauleistung kam es in den folgenden Betriebstagen zu einem Anstieg des Biogasvolumenstromes.

In der anschließenden Betriebsphase ergaben sich neben dem positiven Effekt der Aufwirbelung (Verringerung der Totzonen) Probleme mit dem Absetzen des

aufgewirbelten Immobilisierungsmaterials. Da sich an und unter dem Blähton Biogas ansammelte, konnte erst durch das Einsetzen einer Abdeckplatte, die bei Bedarf entfernbar war, der Blähton im unteren Teil des Reaktors fixiert werden. Während des Zeitraumes, in dem das Festbett im oberen Teil des Reaktors vorhanden war, kam es zu einer Verringerung der CSB-Abbauleistung. Erst durch die erwähnte Fixierung des Festbettes wurden wieder CSB-Abbaugrade zwischen 45 % und 60 % erreicht. Für die Anwendung des beschriebenen Reaktorkonzeptes muss entsprechend ein Immobilisierungsmaterial verwendet werden, das eine deutlich höhere Dichte gegenüber Wasser besitzt.

Die im Abbauprozess entstandenen Sulfidkonzentrationen lagen in Abhängigkeit von der CSB-Zulaufkonzentration zwischen 0,1 g/L - 0,35 g/L. Nach Abbildung 3.2 ergab sich bei einem pH-Wert von 7 eine toxisch wirkende Konzentration von 27 mg/L - 94,5 mg/L undissoziiertem Schwefelwasserstoff. Den Literaturangaben zufolge beginnt in diesem Konzentrationsbereich die inhibierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Mikroorganismen (s. Tabelle 3.2). Um den toxischen Einfluß der Sulfidkonzentration zu untersuchen, wurde der **Festbettreaktor** (Reaktor 1 der Versuchsanlage) **mit** Hilfe einer externen **Biogasrezirkulation**, die die Sulfidkonzentration in dem Festbettreaktor absenkte, betrieben. Mit Hilfe der erwähnten Gasrezirkulation (12 L/h, Gasleerrohrgeschwindigkeit 0,44 m/h), in der das Biogas durch einen mit Eisenhydroxid gefüllten Adsorber geleitet und das Sulfid entfernt wurde, konnte die Sulfidkonzentration in dem Reaktor um ca. 60% gesenkt werden. Die Endkonzentration des undissoziierten Schwefelwasserstoffs lag während des Abbauversuches bei ca. 19 mg/L. Trotz der Verringerung der Sulfidkonzentration konnte keine Verbesserung des Abbauverhaltens festgestellt werden. Zum Vergleich verschiedener Reaktorkonzepte wurden Batchversuche durchgeführt. Durch die infolge der Gasrezirkulation (beobachtete Aufstiegsgeschwindigkeiten der Gasblasen ca. 3 cm/s) auftretende hohe mechanische Belastung verschlechterte sich das Abbauverhalten im Vergleich zu dem normal betriebenen Festbettreaktor. Vor allem für Werte von c_0/t über 25 g/Ld weicht der Verlauf des Abbauverhaltens von dem ungestörten Betrieb ab. Erst im Bereich

geringerer Werte für c_0/t folgt der Reaktor mit Sulfidstrippung dem bekannten Abbauverhalten und erreicht einen maximalen CSB-Abbaugrad von 79 % (s. Abbildung 5.43).

Da in dem untersuchten **Hybridreaktor** nur 1/3 des Reaktorvolumens als Festbett (ca. 8 L) vorhanden ist, überrascht die gegenüber dem Festbettreaktor geringere Abbauleistung nicht (Batchversuch - s. Abbildung 5.43). Unter der Annahme, daß der Hybridreaktor aufgrund seines um 1/3 geringeren Festbettvolumens auch nur 1/3 der Abbauleistung erreicht und bei höherem Festbettvolumen höhere CSB-Belastungen und entsprechend höhere Substratabbaugeschwindigkeiten möglich sind, wurde die Substratabbaugeschwindigkeit auf ein Festbettvolumen von 100 % berechnet (s. Abbildung 5.42). Aufgrund

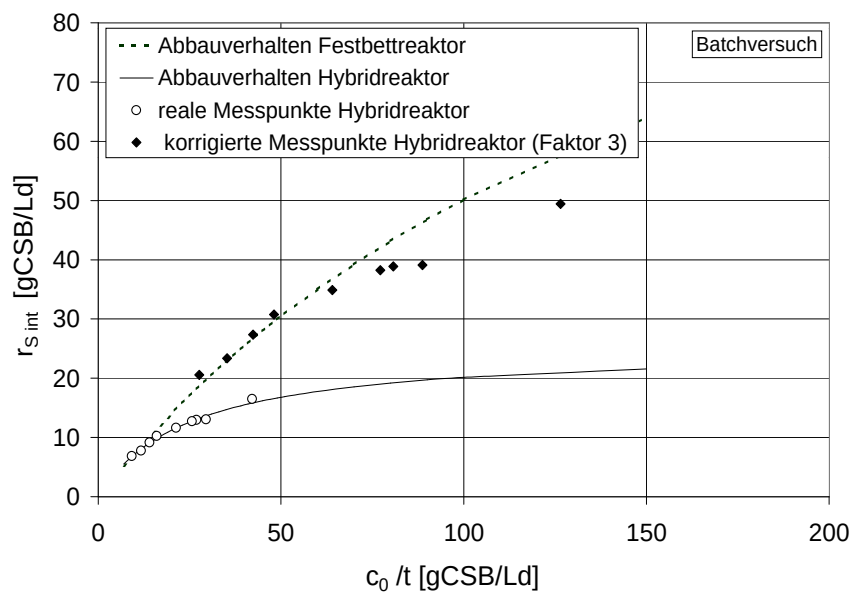


Abbildung 5.42: Verlauf des korrigierten Abbauverhalten des Hybridreaktors

der Korrektur der Abbauleistung liegt der Verlauf des Abbauverhaltens des Hybridreaktors nahe an dem des Festbettreaktors. Durch die Akkumulation von Biomasse in dem Festbett trägt der Volumenanteil des eingesetzten Immobilisierungsmaterials bezogen auf das gesamte Reaktorvolumen entscheidend zu der Abbauleistung bei. Mit einer organischen Trockensubstanz (Biomasse) von 13 g/L in der suspendierten Phase lag die Konzentration der Mikroorga-

nismen deutlich unter der des Festbettes. Hier wurde der Wert der organischen Trockensubstanz mit ca. 45 g/L (TS = 90 g/L) gemessen. Die Messung der organischen Trockensubstanz erfolgte für die Versuchsanlage. Nach dem kontinuierlichen Betrieb über einen Zeitraum von ca. 2,5 Jahren wurde ein Teil des Reaktorvolumens (Füllkörper und Biomasse) entnommen, die Biomasse von dem Immobilisierungsmaterial abgespült und anschließend die organische Trockensubstanz (bezogen auf das Volumen ohne Immobilisierungsmaterial) bestimmt.

Wie in Kap. 5.3.1 beschrieben, kam während der Batchversuche eine Rezirkulation zum Einsatz, mit der eine vollständige Durchmischung des Reaktors erreicht wurde. Die infolge der Rezirkulation des Abwassers auftretende hydraulische Belastung (Durchströmungsgeschwindigkeit ca. 0,4 m/h) des Schlamm-bettes in dem Hybridreaktor erwies sich als nachteilig. Aufgrund der während des Batchversuches steigenden Biomassekonzentrationen am Kopf des Reaktors wurde auf eine Verteilung des Schlamm-bettes über der gesamten Höhe des Reaktors geschlossen. Die Zerstörung des vorhandenen Biofilms innerhalb des Festbettes wirkte sich nachteilig auf das Abbauverhalten aus. Vor allem im höheren Belastungsbereich lagen die CSB-Abbauleistungen unter denen des Festbettreaktors. Trotzdem kann von der Etablierung einer vollständig intakten Bakterienpopulation ausgegangen werden. Begründet wird diese Annahme durch die Tatsache, daß wie auch im Fall des Reaktors mit zugeschalteter Gasrezirkulation für lange Verweilzeiten ein CSB-Abbaugrad von 75 % erreicht wurde. Dieser Abbaugrad entsprach in etwa dem maximal erreichbaren anaeroben Abbaugrad für dieses Abwasser.

Trotz der gleichen Festbettvolumina des Hybridreaktors und des aufwirbelbaren **Teilfestbettreaktors** (Wirbelbett) wies dieser eine noch geringere Abbauleistung bei hohen Werte für c_0/t auf (s. Abbildung 5.43). Um ein aufwirbelbares System zu erhalten, wurde der in Kap. 4.2 vorgestellte Träger Blähton verwendet. Das Ziel der durchgeführten Modifikation des Festbettreaktors lag in der Verlängerung der Standzeit des Reaktors, bzw. in der Möglichkeit, Verstopfungen durch Aufwirbeln des Festbettes zu beseitigen und überschüssige Bio-

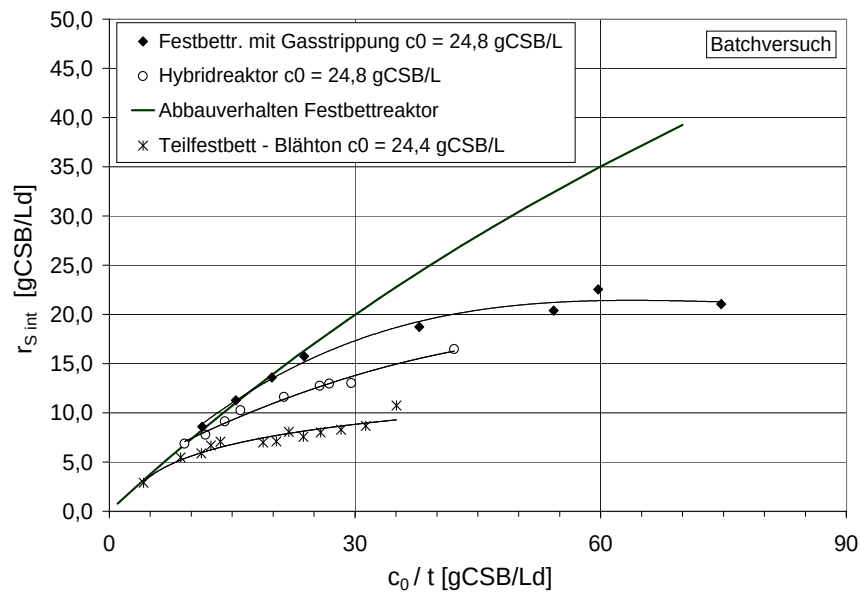


Abbildung 5.43: Abbauverhalten modifizierter Biofilmreaktoren

masse auszutragen. Durch die gleichmäßige Körnung und den geringen Dichteunterschied (Dichte Blähton $1,2 \text{ g/cm}^3$) zu Wasser erfüllte dieses Material die gestellten Anforderungen. Nachteile lagen in der geringeren Abbauleistung bei höheren Raumbelastungen gegenüber dem Material geschäumte Keramik (s. Kap. 5.7). Für Verweilzeiten von 140 h konnte in diesem Reaktor die CSB-Konzentration um ca. 70 % reduziert werden. Dieser Wert lag ca. 5 % - 10 % unter den bisher bekannten maximalen CSB-Abbaugraden. Wurden in den bisherigen Abbauprobungen die Konzentrationen der kurzkettigen Fettsäuren auf nahezu 0 g/L abgesenkt, lag das CSB-Äquivalent der Fettsäuren am Ende dieses Versuches bei ca. 1,8 g/L. Bei vollständiger Reduzierung der Fettsäuren hätte sich ein CSB-Abbaugrad von ca. 77 % (CSB-Zulaufkonzentration 25 g/L) ergeben. Wie in den anderen Abbauprobungen lag auch hier die Geschwindigkeitslimitierung in der Phase des Fettsäureabbaus. Analog zu den vorherigen Abbauprobungen im Festbettreaktor konnte davon ausgegangen werden, daß die methanogene Phase den geschwindigkeitslimitierenden Schritt bildete. Abbildung 5.44 zeigt den Konzentrationsverlauf der Propion- und Essigsäure sowie den prozentualen Anteil des Methans im Biogas während eines Abbauprobens

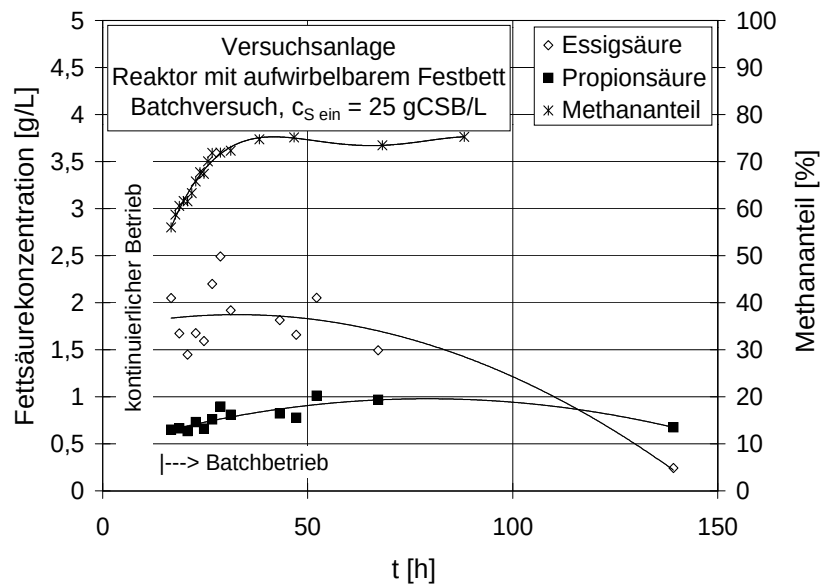


Abbildung 5.44: Verlauf der Propionsäure- und Essigsäurekonzentration sowie des Methananteils über der Zeit für den aufwirbelbaren Festbettreaktor

im Batchbetrieb über der Verweilzeit. Deutlich wird, daß für die Essigsäure, mit Ausnahme des letzten Messpunktes ($\tau = 139$ h), die höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Daraus lässt sich schlussfolgern, daß auch hier die methanogene Phase den geschwindigkeitslimitierenden Schritt darstellte. Erst nach einer Verweilzeit von ca. 140 h konnte die Essigsäure fast vollständig reduziert werden. Neben dem Verlauf der Essigsäurekonzentration deutet ebenfalls der Verlauf der Methankonzentration in dem Biogas auf eine Limitierung des Abbauprozesses durch die methanogene Phase. Nach dem Umschalten vom kontinuierlichen Betrieb auf den Batchbetrieb stieg die Methankonzentration in dem Biogas von 56 % auf 75 % an. D.h. mit Verlängerung der Verweilzeit verschob sich der Abbau zur methanogenen Phase. Dabei wurde die Propionsäurekonzentration nicht weiter verringert. Bei einem pH-Wert von 7,5 betrug die undissoziierte Propionsäurekonzentration nach 140 h Verweilzeit 0,8 mg/L. Aufgrund dieser geringen undissoziierten Säurekonzentration kann von einer Substratlimitierung der Propionsäure verwertenden Bakterien ausgegangen werden. Ein ähnliches Verhalten konnte zu Beginn der in Kap. 5.7 beschriebenen Versu-

che für das eingesetzte Immobilisierungsmaterial Blähton beobachtet werden. Für die verschiedenen Verweilzeiten des Abwassers von 7 h - 58 h ergaben sich in dem kontinuierlichen Reaktorbetrieb Ablaufkonzentrationen der Propionsäure von 0,6 g/L - 2,5 g/L. Bis auf wenige Ausnahmen (5 % - 10 % der Messungen) lagen im Anfangszeitraum die Ablaufkonzentrationen der Propionsäure unter denen der Essigsäure. Erst nach einem Betriebszeitraum von ca. 3 Monaten wurde die Essigsäure fast vollständig reduziert, während die Ablaufkonzentrationen der Propionsäure nahezu unverändert blieben. Hier kam es zur Anpassung und Entwicklung einer leistungstärkeren methanogenen Population bei nahezu unveränderter Leistungsfähigkeit der acetogenen Bakterienpopulation. Diese Population unterschied sich von der in dem Festbettreaktor mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik etablierten acetogenen Bakterienpopulation. Für Reaktoren mit diesem Immobilisierungsmaterial lagen die Ablaufkonzentrationen der Propionsäure stets unter denen der Essigsäure. Es kann geschlussfolgert werden, daß Reaktoren mit dem Immobilisierungsmaterial Blähton eine deutlich geringere Abbauleistung gegenüber Reaktoren mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik aufweisen. Bildete zu Beginn der Versuche die methanogene Phase den limitierenden Abbauschritt, erfolgte in den ersten drei Monaten des kontinuierlichen Reaktorbetriebes eine Verlagerung des limitierenden Schrittes von der methanogenen zur acetogenen Phase.

5.10 Anwendung von Oligonukleotidsonden während des Reaktorbetriebes

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen bestand in der Einbeziehung neuer mikrobiologischer Parameter in die verfahrenstechnische Planung und Steuerung anaerober Reaktoren. Vor diesem Hintergrund wurden verfahrenstechnische und mikrobiologische Parameter korreliert und neue Strategien zur Problemlösung entwickelt. Wie in Kap. 3.5 angeführt, lassen sich durch den Einsatz von Gen-

sonden, je nach Spezifikation, Aussagen über die Aktivität und die Zusammensetzung der in dem anaeroben Reaktor vorhandenen Bakterienpopulation innerhalb weniger Stunden (minimal 5 h) treffen. Aufgrund des mit den Untersuchungen verbundenen Aufwandes wurden die mikrobiologischen Parameter vor allem in Situationen bestimmt, in denen sich die Betriebsbedingungen der Reaktoren änderten (z.B. Anfahrzeitraum, veränderte Systemparameter). Daneben erfolgte die Anwendung der Oligonukleotidsonden bei einer positiven oder negativen Änderung der Abbauleistung, die aufgrund von verfahrenstechnischen Analysen festgestellt wurde. Folgend sollen Anwendungsfälle beschrieben werden, in denen der Einsatz der Gensonden sinnvoll und nutzbringend war. Es wird weiterhin auf die Grenzen der Anwendbarkeit der Oligonukleotidsonden eingegangen. In den dargestellten Ergebnissen werden vor allem die Archeabakterien, zu denen die Methanbakterien gehören, und die Eubakterien, zu denen die Bakterien der hydrolysierenden, acidogenen und acetogenen Stufe gehören, betrachtet.

5.10.1 Statusbestimmung des Reaktors

Zur Statusbestimmung des Reaktors werden für die unterschiedlichen Arten der vorhandenen Bakterien gruppenspezifische Gensonden eingesetzt. Der Einsatz der Gensonden ist an eine Mindestaktivität der zu detektierenden Bakterien gebunden (s. Kap. 3.5.1). Die Statusbestimmung besitzt vor allem aufgrund des modularen Aufbaus der anaeroben Nahrungskette Bedeutung. Der vollständige Abbau der organischen Stoffe ist nur dann gewährleistet, wenn alle Bakteriengruppen effizient arbeiten. Bei Störungen einer Gruppe ist eine schnelle Diagnose erforderlich, um geeignete Maßnahmen ergreifen zu können.

Im Verlauf der Inbetriebnahmephase (CSB-Zulaufkonzentration 15 g/L, Verweilzeit 36 h) der Laboranlage kam es über einen Zeitraum von 50 - 60 Betriebstagen zu einer Akkumulation von Fettsäuren, was eine Verringerung des pH-Wertes auf Werte unter 5 zur Folge hatte. Zu diesem Zeitpunkt wurden die beiden Reaktoren der Laboranlage parallel mit den Immobilisierungsma-

terialien geschäumte Keramik und Siran betrieben. Der anaerobe Abbau der Rübenmelasseschlempe erfolgte lediglich bis zum Acetat. Diese Anzeichen ließen auf eine Inhibierung oder Schädigung der methanogenen Population bzw. auf eine zu geringe Konzentration der Methanbakterien im System schließen. In dem folgenden Zeitraum (30 Betriebstage) wurde der pH-Wert in den Reaktoren auf einen Wert von 7 eingestellt. Trotz dieser Maßnahme, mit der die Konzentrationen der undissoziierten Fettsäuren auf unkritische Werte reduziert wurden, erfolgte kein Abbau des Acetats. Eine Substrathemmung der methanogenen Population konnte dadurch ausgeschlossen werden. Es bestand die Frage, ob die methanogene Population gehemmt oder nicht mehr vorhanden war. In mikrobiologischen Untersuchungen, die eine Hybridisierung, die Anregung des Kofaktors F_{420} sowie den Nachweisversuch methanogener Organismen mit Hilfe einer Anreicherungskultur aus dem Reaktor beinhalteten, konnten keine Methanbakterien in dem Reaktor gefunden werden. Es musste von einer irreversiblen Schädigung der methanogenen Population infolge der anfänglichen niedrigen pH-Werte (ca.5) und den damit verbundenen hohen Konzentrationen toxischer Stoffwechselprodukte (Butter,- Essigsäurekonzentration 1,5-2 g/L) ausgegangen werden.

Zur Lösung des Problems musste die methanogene Population in dem Reaktor neu etabliert werden. Dazu wurden in ersten Schritten die hohen Fettsäurekonzentrationen durch Spülen des Reaktors mit verdünntem Abwasser und der niedrige pH-Wert mit Hilfe der Pufferung des Abwassers (pH 7) aufgehoben. Anschließend erfolgte eine erneute Überimpfung des Reaktors mit einer aus der Versuchsanlage gewonnenen Anreicherungskultur methanogener Bakterien ($V = 50 \text{ mL}$). In dem folgenden zweiwöchigen Zeitraum wurde das Abwasser weiterhin auf einen pH-Wert von 7 gepuffert. In der darauf folgenden Betriebszeit, in der keine pH-Pufferung erfolgte, stabilisierte sich der pH-Wert bei einem Wert von 7 -7,5. Die Ablaufkonzentrationen der Fettsäuren, besonders die der Essigsäure und der n-Buttersäure, konnten durch die oben beschriebene Maßnahme deutlich reduziert werden. Abbildung 5.45 zeigt die Wirkung der Maßnahme auf das Spektrum der Fettsäurekonzentration für den Reaktor

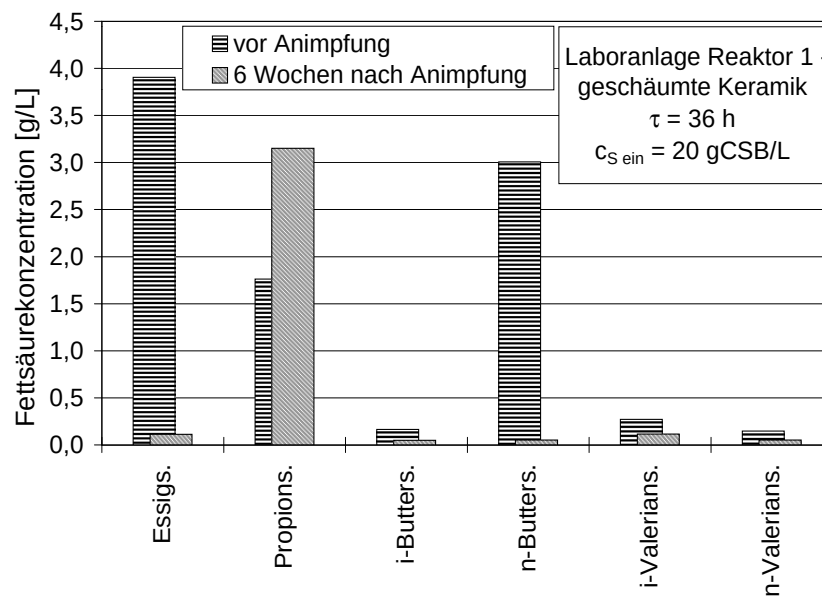


Abbildung 5.45: Fettsäurespektrum vor und nach dem Spülen des Reaktors mit verdünntem Abwasser sowie der anschließenden Überimpfung mit Methanbakterien

mit geschäumter Keramik. Die hohe Essigsäurekonzentration von bis zu 4 g/L (vor den Untersuchungen) konnte durch diese Maßnahme vollständig reduziert werden. Des weiteren wurde die Buttersäure vollständig abgebaut. Die Aktivität der methanogenen Population war nach der Überimpfung sowohl durch Biogasmessungen (Anstieg des Biogasvolumenstromes) als auch durch mikrobiologische Untersuchungen (in-situ Hybridisierung) nachweisbar. Der CSB-Abbaugrad stieg von nahezu 0 % vor der Überimpfung auf ca. 50 % danach an. In ähnlicher Weise verbesserte sich der Zustand der methanogenen Population in dem Reaktor mit dem Immobilisierungsmaterial Siran. Hier konnte die Essigsäurekonzentration von über 5 g/L auf unter 1 g/L abgesenkt werden. In beiden Reaktoren kam es nach der Überimpfung zu einer verstärkten Akkumulation von Propionsäure (Anstieg auf ca. 3 g/L). Durch die beschriebene Maßnahme kam es anscheinend zu einer Verschiebung der Limitierung vom methanogenen hin zum acetogenen Abbauschritt. Im Normalfall lagen die Konzentrationen der Propionsäure in dem Bereich zwischen 0,5 g/L - 2,3 g/L.

Während des weiteren Reaktorbetriebes kam es zu einer irreversiblen Schädigung der gesamten Bakterienpopulation, so daß dieser Sachverhalt nicht weiter untersucht werden konnte.

Neben der untersuchten methanogenen Population lassen sich weitere Gruppen z.B. die der Sulfatreduzierer bestimmen. Die angegebene Möglichkeit des Einsatzes der Gensonden zur Feststellung des Reaktorstatus lässt sich mit Hilfe mikroskopischer Untersuchungen der Bakterien weiter verfeinern. Dies erfolgt durch eine mikrobiologische Abschätzung der Teilungsstadien einzelner Bakteriengruppen.

5.10.2 Untersuchung zur Limitierung der Bakterienpopulation

Bei der Untersuchung von Limitierungen, die auf die Bakterienpopulation wirken, sind die Fälle Verschlechterung und Verbesserung der Lebensbedingungen für die Bakterien zu unterscheiden. Mit Hilfe der Oligonukleotidsonden kann bei einem schnellen Informationsbedarf nur der Fall der Verbesserung untersucht werden. Der Grund liegt in der Kopplung der Oligonukleotidsonden an die rRNS, die bei einer Verschlechterung der Bedingung über einen bestimmten Zeitraum weiter erhalten bleibt (s. Kap. 5.10.3). Findet dagegen eine Verbesserung der Bedingungen statt, erfolgt die Bildung der rRNS analog zu einer Verbesserung des Abbauverhaltens.

Beispiele für das Aufheben von Limitierungen wurden in Kap. 5.8 und Kap. 5.10.1 beschrieben. Im Beispiel aus Kap. 5.8 wurde während des Anfahrvorgangs eine sehr schwache Aktivität der Bakterienpopulation festgestellt. Als Grund wurde eine Substratlimitierung oder eine Hemmung vermutet. Zur Stimulierung der Stoffwechselaktivität wurde, wie in Kap. 5.8 angegeben, über einen Zeitraum von 18 h leicht abbaubares Abwasser (Glucose, Lactat, Ethanol) zugefüttert. Innerhalb von 16 h konnte eine Reaktion der Bakterien auf diese Veränderungen festgestellt werden. Abbildung 5.46 zeigt Hybridisierungsergebnisse vor und 16 h nach der Zufütterung des leicht abbaubaren Abwas-

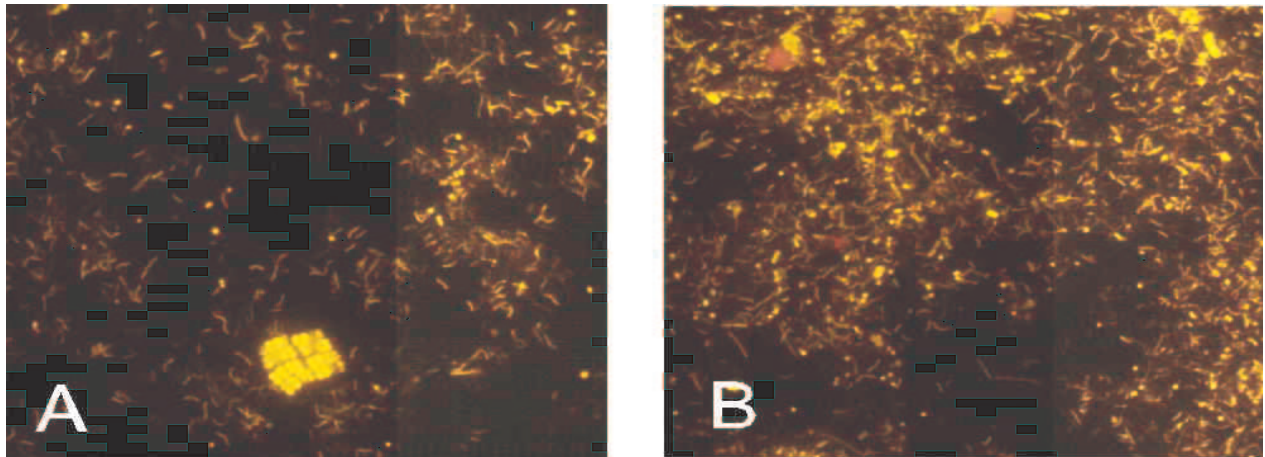


Abbildung 5.46: Vergleich der Hybridisierungssignale vor (A) und 16 Stunden nach der Substratsupplementierung (B) (gleiche Belichtungszeit beider Bilder)

sers. Deutlich werden die Unterschiede der Hybridisierungssignale beider Proben. Vor Zufütterung (Bildteil A) zeigten nur wenige Bakterien ein gutes Signal, während der überwiegende Teil der Zellen schwach fluoreszierte. Nach der Zufütterung verstärkte sich das Fluoreszenzsignal der Bakterien deutlich. Darüber hinaus konnten wesentlich mehr aktive Bakterien festgestellt werden. Diese Anzeichen ließen auf eine höhere physiologische Aktivität schließen. Im vorliegenden Fall erbrachte die Supplementierung leicht abbaubarer Substanzen eine Aktivierung der Bakterienpopulation, die sich durch die Erhöhung der CSB-Zulaufkonzentration im anschließenden Betriebszeitraum weiter verstärken ließ (s. Kap. 5.8).

5.10.3 Kontrollmöglichkeiten während des Anfahrvorgangs und im sequentiellen Reaktorbetrieb

Da die mikrobiologischen Untersuchungen vor allem bei Veränderungen im Betrieb der Anlagen durchgeführt wurden, sollten während des Vergleichs unterschiedlicher Anfahrkonzepte (s. Kap. 5.8.1) die mikrobiologischen Parameter kontinuierlich erfasst werden. Die Bezeichnung der Reaktoren erfolgt in diesem Kapitel analog zu der in Kap. 5.8.1. In den Untersuchungen zeigte sich,

daß Aussagen über die Leistungsfähigkeit des Reaktors nur dann sinnvoll sind, wenn alle wesentlichen Bakteriengruppen, die am Abbau beteiligt sind, in die Betrachtungen einbezogen werden. Vergleicht man beispielsweise für die einzelnen Reaktoren der Minianlage (s. Kap. 5.8.1) den prozentualen Anteil der EUB Bakterien am 22. Betriebstag, lag die Anzahl der aktiven Bakterien bezogen auf die Gesamtzellzahl in dem 5. Reaktor mit 85 % gegenüber 55 % - 60 % in den anderen Reaktoren am höchsten. Der CSB-Abbaugrad für den 5. Reaktor betrug jedoch zu diesem Zeitpunkt nur ca. 10 % (s. Abbildung 5.38). Hier trat ein Widerspruch zwischen den mikrobiologischen und verfahrenstechnischen Parametern auf. Werden die methanogenen Bakterien in den Vergleich mit einbezogen, kann die Aussage über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Reaktoren relativiert werden (s. Kapitel 5.8.1). Anhand des Anteils der aktiven

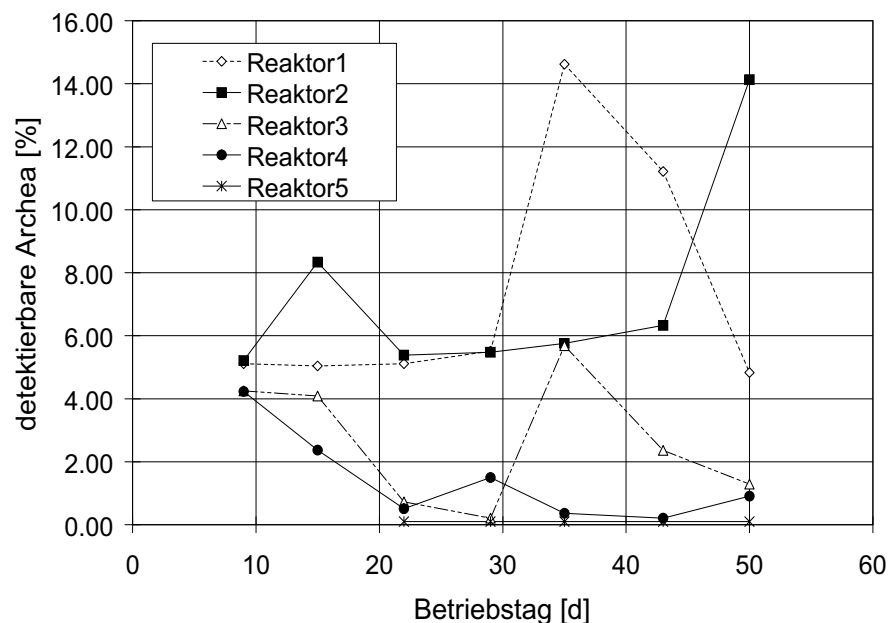


Abbildung 5.47: Anteil der aktiven Archea an der Gesamtpopulation während der Inbetriebnahme der Minireaktoren

Archea an der Gesamtpopulation wird der Einfluß der methanogenen Population auf die Abbauleistung deutlich. Die Reaktoren 1 und 2 wiesen zum Zeitpunkt des 22. Betriebstages sowohl die höchsten Abbaugrade (ca. 65 % s. Abbildung 5.36), die höchste methanogene Aktivität (Anteil der aktiven Archea an der

Gesamtpopulation ca. 5,5 %) als auch die höchsten Methananteile im Biogas (ca. 74% s. Abbildung 5.40) auf.

Eine exakte Korrelierung der verfahrenstechnischen und mikrobiologischen Ergebnisse war bei diesen Untersuchungen schwierig, da die Probenahme nur am Kopf des jeweiligen Reaktors erfolgen konnte. Die Annahme, daß ein Teil der vorhandenen Bakterienpopulation in der suspendierten Phase des Festbettreaktors vorlag und damit den mikrobiologischen Untersuchungen zugänglich war, bestätigte sich nicht immer. So konnte der unmittelbare Einbruch der Abbauleistung des 3. Reaktors nach dem 35. Betriebstag durch die mikrobiologischen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Erst nach einem Zeitraum von weiteren 15 Betriebstagen wurde die geringe Aktivität der Methanbakterien durch entsprechende mikrobiologische Untersuchungen (der hybridisierbare Anteil der Archea betrug ca. 1 %) bestätigt. Als Grund hierfür kann die nicht vollständige Durchmischung des Reaktors und die relativ lange Zeitdauer, die für den Abbau der RNS benötigt wurde, angegeben werden.

Anders als in dem obigen Abschnitt konnte bei den Experimenten zum sequentiellen Betrieb des Festbettreaktors (s. Kap. 5.5) die Verknüpfung der verfahrenstechnischen und mikrobiologischen Parameter gezeigt werden. Im Unterschied zu dem oberen Beispiel (Minireaktoren) konnte aus dem untersuchten Reaktor der Versuchsanlage direkt aus dem Festbett Proben entnommen werden. Wie in Kap. 5.5 beschrieben, wurde während des sequentiellen Reaktorbetriebes die Substratzufuhr für unterschiedlich lange Zeiträume unterbrochen. Für den Fall einer 3 wöchigen Stillstandszeit wurden nach der Unterbrechung der Substratzufuhr die Anzahl der physiologisch aktiven (hybridisierbaren) EUB-Bakterien sowie der Biogasvolumenstrom gemessen (s. Abbildung 5.48). Es zeigte sich, daß der verfahrenstechnische Parameter Biogas schnell auf die Unterbrechung der Substratzufuhr reagierte, während die Hybridisierbarkeit der Bakterien nur langsam abnahm. So konnte daraus geschlossen werden, daß bei einer Verschlechterung der Bedingungen für die Bakterien die verfahrenstechnischen Parameter sensibler reagierten als die mikrobiologischen Parameter. Aufgrund der notwendigen Zeit für den Abbau der rRNS durch RNasen (Ri-

bonukleasen) in der Bakterie waren aussagekräftige Ergebnisse nach ca. 7 - 10 Tagen möglich. Der Zeitraum für den Abbau der RNS hängt vor allem von der Konzentration der RNasen ab. Da die RNS wesentliche Funktionen bei der Eiweißsynthese übernimmt, existieren in den Bakterien entsprechende Schutzmechanismen gegen den Abbau der RNS. Diese Schutzmechanismen bestimmen die Zeitdauer, in der die RNS innerhalb der Bakterie abgebaut wird. Erst nach einem Zeitraum von ca. 14 Tagen wurde die geringste physiologische Aktivität der Bakterien gemessen.

In Versuchen zur Wiederinbetriebnahme des ersten Reaktors der Versuchsanlage wurden die gleichen Parameter aufgenommen (s. Abbildung 5.49). Es ergab

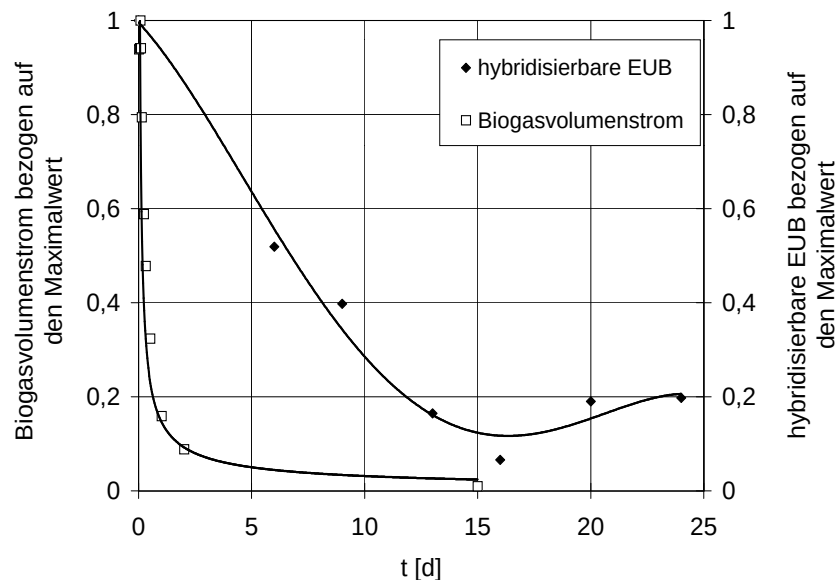


Abbildung 5.48: Vergleich der auf den Maximalwert bezogenen hybridisierbaren EUB Bakterien und des Biogasvolumenstroms nach dem Abschalten der Substratzufuhr

sich eine deutlich engere Verknüpfung zwischen der Anzahl der hybridisierbaren Bakterien und dem Biogasvolumenstrom. Die auf den Maximalwert bezogene Anzahl physiologisch aktiver Organismen erreicht fast parallel zum bezogenen Biogasvolumenstrom den Endwert. Die bessere Anwendbarkeit der Gensonden liegt in diesem Fall an der beschriebenen Kopplung zwischen der Bildung der

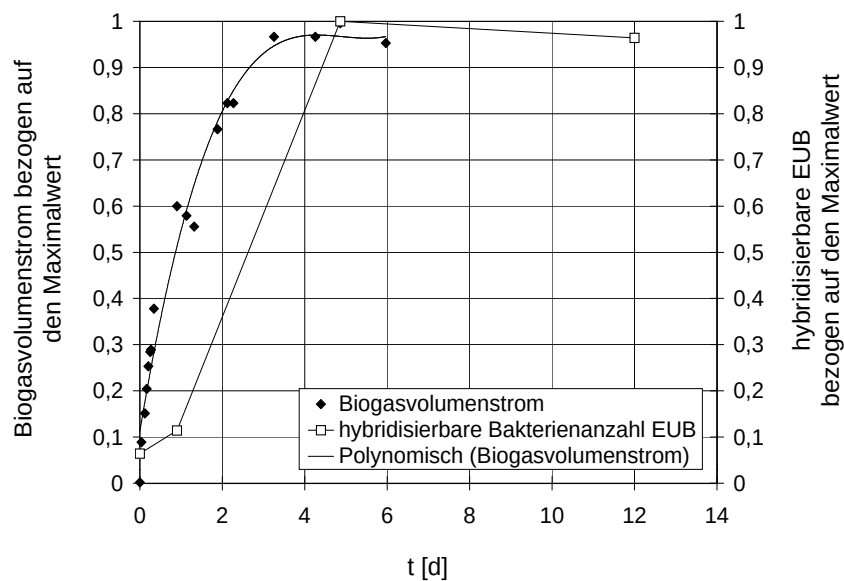


Abbildung 5.49: Vergleich der hybridisierbaren EUB Bakterien und des Biogasvolumenstroms nach dem Anschalten der Substratzufuhr

rRNS und dem vorhandenen Stoffwechsel. Wird der Stoffwechsel aufgrund der Substratzugabe angeregt, kommt es sofort zu einer Bildung der rRNS und der damit verbundenen Nachweisbarkeit durch Gensonden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß ein sinnvoller Einsatz von Gensonden, bei dem kurze Zeiten zwischen verfahrenstechnischer Änderung und der durch mikrobiologische Untersuchungen festgestellten Auswirkung auf die Bakterienpopulation notwendig sind, von der Verbesserung der Lebensbedingungen für die Mikroorganismen abhängt. Verschlechtern sich die Bedingungen für die Mikroorganismen, kann eine Detektierung dieser Verschlechterung durch Oligonukleotidsonden erst nach der Zeit erfolgen, in der RNasen vorhandene und nicht mehr verwendete RNS reduzieren. Für den Einsatz der Gensonden zur Detektierung von immobilisierten Mikroorganismen ist eine vollständige Durchmischung des Reaktors erforderlich. Annahmen, daß sich ein Teil der immobilisierten Mikroorganismen in der suspendierten Phase befinden und infolge des vorhandenen Volumenstromes ausgetragen werden, bestätigten sich nicht. Bei Erfüllung der oben beschriebenen Kriterien ist der Einsatz von Gensonden

zur Untersuchung der Bakterienpopulation hinsichtlich Zusammensetzung und Aktivität eine sinnvolle Ergänzung zu verfahrenstechnischen Analysen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In den durchgeführten Untersuchungen wurde das komplexe und hochbelastete Abwasser Rübenmelasseschlempe sowie Essigsäure als Substrat eingesetzt. Ein wesentliches Untersuchungsziel bestand in der Beschreibung des Abbauverhaltens der Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren. Hierzu wurden Batchversuche mit unterschiedlichen CSB-Startkonzentrationen ($c_0 = 13 \text{ g/L}$; $17,8 \text{ g/L}$; $28,8 \text{ g/L}$; 32 g/L) durchgeführt. Für den Verlauf der CSB-Konzentration über der Zeit wurde die Gültigkeit verschiedener kinetischer Ansätze (Kinetik 1. Ordnung, Monod-Kinetik) getestet. Die während des anaeroben Abbaus der Rübenmelasseschlempe stattfindenden Transportvorgänge in das Immobilisierungsmaterial und in die Biomassepartikel sowie die ablaufenden Stoffwechselvorgänge konnten durch diese Ansätze nicht abgebildet werden.

Eine Möglichkeit, die in diesen Batchversuchen gewonnenen Erkenntnisse zu beschreiben und mit anderen Ergebnissen vergleichen zu können, bestand in der Auftragung der Substratabbaugeschwindigkeit in Abhängigkeit von der zeitbezogenen CSB-Startkonzentration. Unterschiedliche CSB-Konzentrationen und entsprechend gebildete toxische Stoffwechselprodukte (Sulfid max. $0,3 \text{ g/L}$ /Ammonium max. $1,1 \text{ g/L}$ bei pH 7) hatten in den durchgeführten

Batchversuchen keinen messbaren Einfluß auf das Abbauverhalten.

Bei der anaeroben Behandlung von hochbelasteten Abwässern liegt häufig in dem methanogenen Abbauschritt die Limitierung des gesamten Abbaus. Für die untersuchten Festbettreaktoren mit dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik galt dies ebenfalls. Durch die Umrechnung der Essigsäurekonzentration in ein CSB-Äquivalent konnte das Abbauverhalten der Rübenmelasseschlempe und der Essigsäurelösung (Zulaufkonzentration der Essigsäure 4 g/L bis 19 g/L, pH-Wert 7) für den kontinuierlichen Reaktorbetrieb verglichen werden. Es ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung hinsichtlich der effektiven Substratabbaugeschwindigkeiten für beide Substrate. Folglich stellt auch bei der Behandlung von Rübenmelasseschlempe in Festbettreaktoren der methanogene Abbauschritt den limitierenden Abbauprozess dar. Die effektive Substratabbaugeschwindigkeit konnte aufgrund der nicht nachweisbaren vollständigen Durchmischung des Festbettreaktors während des kontinuierlichen Betriebes nicht zur Analyse der dem Abbauprozess zugrunde liegenden Kinetik verwendet werden.

In Untersuchungen zum Langzeitbetrieb wurde neben der maximalen Raumbelastung (50 g/Ld) eine hinsichtlich der Abbauleistung optimale Verweilzeit des Abwassers von ca. 15 - 20 h pro Festbettreaktor bestimmt. Die erreichten maximalen CSB-Abbaugrade von 80 % sind vergleichbar mit den Maximalwerten aus anderen Untersuchungen ([Offe90], [Gosl88], [Glow92]), in denen ebenfalls das Abwasser Rübenmelasseschlempe eingesetzt wurde. Die Vorteile der hier untersuchten Festbettreaktoren lagen in den höheren Raumzeitausbeuten von ca. 20 g/Ld - 25 g/Ld bei CSB-Abbaugraden von 80 %.

Vergleichende Untersuchungen an Festbettreaktoren mit unterschiedlichen Volumina (0,175 L; 1,85 L; 28,3 L) und dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik erbrachten bei gleichen Verweilzeiten annähernd gleiche Abbauleistungen. Es kann davon ausgegangen werden, daß Ergebnisse, die an einem Reaktorsystem gewonnen wurden, auf die anderen Systeme übertragbar sind.

Ergänzend zu dem Immobilisierungsmaterial geschäumte Keramik wurden in Parallelversuchen die Abbauleistungen weiterer Immobilisierungsmaterialien (Siran-Glas, Polypropylen, Blähton) untersucht. Im Vergleich der einzelnen Materialien wies der Festbettreaktor mit der geschäumten Keramik die höchste Abbauleistung auf. Bis zu einer Verweilzeit von 15 h betrug der CSB-Abbaugrad zwischen 75 % - 80 %. Diese hohe Leistungsfähigkeit ist vor allem auf die relativ hohe makroskopische Oberfläche (maximal $3140 \text{ m}^2/\text{m}^3$) zurückzuführen. Die hohe mikroskopische Oberfläche des Siran-Glases ($60000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) erwies sich als nicht ausschlaggebend für die Abbauleistung. Um den Rückhalt von Biomasse in dem Festbettreaktor zu beeinflussen, wurden zwei abgeänderte Reaktorkonzepte betrieben und untersucht. Ein wesentlicher Vorteil dieser Reaktorkonzepte bestand darin, während des kontinuierlichen Betriebes überschüssige Biomasse aus dem Reaktor entfernen zu können. Die Abbauleistung des Hybridreaktors mit einem Festbett im oberen Drittel des Reaktors lag unter der des untersuchten Festbettreaktors. Unter der Annahme, daß bei einem um $2/3$ größeren Festbett die Belastbarkeit und die Abbauleistung proportional zum Festbettvolumen steigen, wurde die Abbauleistung des Hybridreaktors korrigiert. Der Vergleich zwischen dem korrigierten Abbauverhalten des Hybridreaktores und dem Abbauverhalten des Festbettreaktors führte zu annähernd gleichen Ergebnissen. In einem zweiten modifizierten Festbettreaktor mit aufwirbelbarer Festbettschüttung im unteren Drittel des Reaktors konnte durch Aufwirbelversuche gezeigt werden, daß ein Abscheren und ein Austragen der Biomasse möglich ist, ohne die Abbauleistung des Reaktors negativ zu beeinflussen. Das hohe Niveau der mit den Festbettreaktoren erzielten Abbauleistungen wurde mit diesem Reaktortyp jedoch nicht erreicht.

In verschiedenen Untersuchungen konnte das gute Verhalten der Festbettreaktoren gegenüber dynamischen Änderungen der CSB-Zulaufkonzentration und des Zulaufvolumenstromes festgestellt werden. Selbst auf einem sehr hohen Belastungsniveau, die reale Verweilzeit des Abwassers betrug in diesem Fall ca. 5,5 h, brach bei einer Halbierung der Verweilzeit der Abbau in dem

Festbettreaktor nicht zusammen. In weiteren Versuchen zum sequentiellen Batchbetrieb der Festbettreaktoren wurde die Zeit zur Wiederinbetriebnahme des jeweiligen Reaktors nach einer Unterbrechung der Verweilzeit von 4, 10 und 21 Tagen mit 50 h bis 100 h bestimmt.

Eine wesentliche Rolle in den durchgeführten Untersuchungen spielte der Einsatz neuer mikrobiologischer Methoden. Durch die Anwendung von Gensonden war es möglich, die Aktivität und die Zusammensetzung der Bakterienpopulation zu bestimmen. Anhand der durchgeführten Versuche wurde deutlich, daß insbesondere bei der Verbesserung der Lebensbedingungen für die Bakterienpopulation die Gensonden zum besseren Verständnis des Reaktorstatus beitrugen.

Einschränkungen mussten bei der Verschlechterung der Lebensbedingungen hingenommen werden. Aufgrund der Kopplung des Nachweises der Bakteri- enaktivität an die Konzentration der rRNS in der Bakterie konnten negative Auswirkungen anhand des mikrobiologischen Parameters Aktivität nur mit einer Zeitverzögerung von ca. 10 Tagen festgestellt werden.

Literaturverzeichnis

- [Agui95] **Aguilar, A.; Casas, C.; Lema, J.M. (1995)**: Degredation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: kinetics and inhibition. *Water Research*, 29, (2), 505-509.
- [Ahri01] **Ahring, B.K.; Ibrahim, A.A.; Mladenovska, Z. (2001)**: Effect of temperature increase from 55 to 65°C on performance and microbial population dynamics of an anaerobic reactor treating cattle manure. *Water Research*, 35, (10), 2446-2452.
- [Aiva91] **Aivasidis, A. (1991)**: Auslegung, Dimensionierung und reaktiointechnische Optimierung von aneroben Festbett-Umlauf und Wirbelschichtreaktoren. *Korrespondenz Abwasser*, 38, (11), 1526-1544.
- [Anae93] **Anaerobtechnik (1993)**: Anaerobtechnik, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg 1993).
- [ATV90] **ATV - Arbeitsberichte (1990)**: Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern. *Korrespondenz Abwasser*, 10, 1247-1250.
- [Aust97] **Austermann-Haun, U. (1997)**: Inbetriebnahme anaerober Festbettreaktoren, (93).
- [Bade00] **Bade, K.; Manz, W.; Szewzyk, U. (2000)**: Behavior of sulfate reducing bacteria under oligotrophic conditions and oxygen stress in

particle-free systems related to drinking water. FEMS Microbiology, 32, 215-223.

- [Bala92] **Balaguer, M.D.; Vicent, M.T.; Paris, J.M. (1992):** Anaerobic fluidized bed reactor with sepiolite as support for anaerobic treatment of vinasse. Biotechnology Letters, 14, (5), 433-438.
- [Bani97] **Banik, G.C.; Dague, R.R. (1997):** ASBR Treatment of low strength industrial wastewater at psychrophilic temperatures. Water Science Technology, 36, (2-3), 337-344.
- [Baum97] **Baumann, U.; Müller, M.T. (1997):** Determination of anaerobic biodegradability with simple continous fixed-bed reactor. Water Research, 31, (6), 1513-1517.
- [Boon80] **Boone, D.R.; Bryant, M.P. (1980):** Propionate degrading bacterium *Syntrophobacter wolinii* sp. nov. gen. nov. from methanogenic ecosystem. Applied and Environmental Microbiology, 40, 626-632.
- [Borj93] **Borja, R.; Martin, A.; Luque, M.; Duran, M.M. (1993):** Kinetic study of anaerobic digestion of wine distillery wastewater. Process Biochemistry, 28, 83-90.
- [Brau82] **Braun, R.; Huss, S. (1982):** Anaerobic filter treatment of molasses distillery slops. Water Research, 16, 1167-1171.
- [Broc98] **Brockmann, M. (1998):** Beitrag zur membranunterstützten biologischen Abwasserreinigung. Fortschrittsberichte VDI, (98).
- [Call97] **Callaghan, F.J.; Luecke, K.; Wase, D.A.J., Thayanithy K.; Forster, C.F. (1997):** Co-digestion of cattle slurry and waste milk under shock loading conditions. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 68, (4), 405-410.
- [Chen94] **Chen, C.; Mueller, R.F.; Griebe, T. (1994):** Kinetic analysis of microbial sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* in an anaerobic

- upflow porous media biofilm reactor. *Biotechnology and Bioengineering*, 43, 267-274.
- [Chua97] **Chua, H.; Hu, W.F.; Cheung, M.W (1997)**: Response of an anaerobic fixed-film reactor to hydraulic shock loadings. *Bioresource Technology*, 61, (1), 79-83.
- [Cift95] **Ciftci, T.; Ozturk, I. (1995)**: Nine years of full-scale anaerobic-aerobic treatment experiences with fermentation industry effluents. *Water Science Technology*, 32, (12), 131-139.
- [Copp81] **Copper, P.F.; Atkinson, B. (1981)**: Biological fluidised bed treatment of water and wastewater, Ellis Horwood Limited (Chichester 1981).
- [Dura98] **Duran, M.; Speece, R.E. (1998)**: Staging of anaerobic processes for reduction of chronically high concentrations of propionic acid, *Water Environment Research*, 70, (2), 241-248.
- [Daus97] **Daußmann, T.; Aivasidis, A.; Wandrey, C. (1997)**: Kinetic data and new enzymatic activities of *methanosarcina barkeri* grown on methanol as the sole carbon source. *Water Science Technology*, 36, (6-7), 175-182.
- [Drie94] **Driessen, W.J.B.M.; Tielbaard, M.H.; Vereijken, T.L.F.M. (1994)**: Experience on anaerobic treatment of distillery effluent with the UASB process. *Water Science Technology*, 30, (12), 193-201.
- [Flem91] **Flemming H.-C. (1991)**: Biofilme und Wassertechnologie. *Gas Wasser Fach (gwf)*, 132, (4), 197-207.
- [Fros82] **Frostell, B. (1982)**: Anaerobic fluidized bed experimentation with a molasses waste water. *Process Biochemistry*, (11-12), 37-40.
- [Fuku90] **Fukuzaki, S.; Nishio, N.; Nagai, S. (1990)**: Kinetics of the methanogenic fermentation of acetate. *Applied and Environmental Microbiology*, 56, (10), 3158-3163.

- [Furu97] **Furumai, H (1997)**: Modelling of hydrogen behavior and reduced product formation following perturbation with hydrogenic substrate in a methanogenic reactor. *Water Science Technology*, 36, (6-7), 255-262.
- [Gall98] **Gallert, C.; Winter, J. (1998)**: Mikrobiologie anaerober Gärprozesse. *Technik anaerober Prozesse - Dechema Fachgespräche Umweltschutz*, 19-34, Dechema e.V. (Frankfurt am Main 1998).
- [Glan85] **Glanser, M., Dvoracek, L.; Ban, S.N. (1985)**: Faste fermentation on methan of waste water. *Wissenschaft und Umwelt*, (1), 42-47.
- [Glow92] **Glowatzki, H. (1992)**: Anaerobe Reinigung eines mit organischen und anorganischen Schadstoffen hoch belastetes Abwasser durch getrennte Versäuerung und Methanisierung. *Fortschrittsberichte VDI*, (97), VDI Verlag (Düsseldorf 1992).
- [Gosl88] **Goslich, V.; Förster, B. (1988)**: Biogasgewinnung aus Melasseschlempen. *Die Branntweinwirtschaft*, (2.Juniheft), 198-204.
- [Hamz98] **Hamzawi, N.; Kennedy, K.J.; McLean, D.D. (1998)**: Anaerobic digestion of co-mingled municipal solid waste and sewage sludge. *Water Science Technology*, 38, (2), 127-132.
- [Hana97] **Hanaki, K.; Saino, T.; Matsuo, T. (1997)**: Anaerobic treatment utilizing the function of activated carbon. *Water Science Technology*, 35, (8), 193-201.
- [Harm96] **Harmsen, H.J.M.; Akkermans A.D.L.; Stams, A.J.M.; De Vos, W.M. (1996)**: Population dynamics of propionate-oxidizing bacteria under methanogenic and sulfidogenic conditions in anaerobic granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, (6), 2163-2168.
- [Heij84] **Heijnen, J.J. (1984)**: Technik der anaeroben Abwasserreinigung. *Chemie Ingenieur Technik*, 56, (7), 526-532.

- [Hekm98] **Hekmat, D.; Amann, R.; Lin, A.; Stephan, M.; Stoffels, M.; Vortmeyer, D. (1998):** Biofilm population dynamics in a trickle-bed bioreactor. *Water Science Technology*, 37, (4-5), 167-170.
- [Huan97] **Huang, J.; Jih, C.G. (1997):** Deep-biofilm kinetics of substrate utilization in anaerobic filters. *Water Research*, 31, (9), 2309-2317.
- [Hur99] **Hur, J.M.; Chang, D.; Chung, T.H. (1999):** Dynamic process response to sludge thickening behaviors in the anaerobic sequencing batch reactor treating high-solids-content wastewater. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87, (4), 525-530.
- [Imai98] **Imai, T.; Ukita, M.; Sekin, M.; Nakanishi, H.; Fukagawa, M. (1998):** Treatment characteristics of high strength fermentation wastewater consisting of high sulfate and ammonia by UAHB process. *Water Science Technology*, 38, (8-9).
- [Jain98] **Jain, S.R.; Mattiasson, B. (1998):** Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process. *Biotechnology Letters*, 20, (8), 771-778.
- [Jaya95] **Jayantha, K.S.; Ramanujam, T.K. (1995):** Start-up criteria for a Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor. *Bioprocess Engineering*, 13, 307-310.
- [Jhun95] **Jhung, J.K.; Choi, E. (1995):** A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation. *Water Research*, 29, (1), 271-277.
- [Kinc82] **Kincannon, D.F.; Stover, E.L. (1982):** Design methodology for fixed film reactors-RBC's and Biological Towers. *Civil Engineering for Practicing and Design Engineers*, (2), 107-124.
- [Klee99] **Kleerebezem, R.; Pol, L.W.H.; Lettinga, G. (1999):** Anaerobic degradation of phthalate isomers by methanogenic consortia. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, (3), 1152-1160.

- [Kolm97] **Kolmert, A.; Henrysson, T.; Hallberg, R.; Mattiasson, B. (1997):** Optimization of sulphide production in an anaerobic continuous biofilm process with sulfate reducing bacteria. *Biotechnology Letters*, 19, (10), 971-975.
- [Koza00] **Kozariszczuk, M.; Wenzel, W.; Kraume, M.; Szewzyk, U. (2000):** Microbiology and chemical engineering - new possibilities for interdisciplinary cooperation in the development of small anaerobic wastewater treatment plants. *Water Science Technology*, 41, (1), 17-20.
- [Kris82] **Kristjansson, J.K.; Schönheit, P.; Thauer, R.K. (1982):** Different K_s -values for hydrogen of methanogenic bacteria and sulfate reducing bacteria: an explanation for the apparent inhibition of methanogenesis by sulfate. *Arch. Microbiol.*, 131, 278-282.
- [Kroi85] **Krois, H. (1985):** Anaerobe Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilungen Wasser - Abwasser - Gewässer*, 62.
- [Kuns85] **Kunst, S. (1985):** Zum Einfluß von Sulfat und Sulfid auf den anaeroben Abbau. *Korrespondenz Abwasser*, 32, (8), 686-692.
- [Kus93] **Kus, F. (1993):** Kinetik des anaeroben Abbaus von Essigsäure und Propionsäure in Bioreaktoren mit immobilisierter Bakterien. *Fortschrittsberichte VDI*, (112), VDI Verlag (Düsseldorf 1993).
- [Kus95] **Kus, F.; Wiesmann, U. (1995):** Degradation kinetics of acetate and propionate by immobilized anaerobic mixed cultures. *Water Research*, 29, (6), 1137-1143.
- [Lay98] **Lay, J.J.; Li, Y.Y.; Noike, T. (1998):** The influence of pH and ammonia concentration on the methane production in high-solids digestion processes. *Water Environment Research*, 70, (5), 1075-1082.
- [Lemm96] **Lemmer, H.; Griebe, T.; Flemming, H.-C. (1996):** Ökologie der Abwasserorganismen, Springer Verlag (Berlin, Heidelberg, New York 1996).

- [Lett86] **Letinga, G.; Hulshoff-Pol, L. (1986):** Advanced reator design, operation and economy. *Water Science Technology*, 18, (12), 99-108.
- [Liu91] **Liu, B.Y.M., Pfeffer, J.T.; Suidan, M.T. (1991):** Loading capacity of a packed bed anaerobic reactor. *Research Journal WPCF*, 63, (2), 145-152.
- [Maer98] **Märkl, H.; Pietsch, T. (1998):** Methemathical modelling and kinetics of anaerobic digestion. *Technik anaerober Prozesse - Dechema Fachgespräche Umweltschutz*, 69-81, Dechema e.V. (Frankfurt am Main 1998).
- [Mars96] **Marsili-Libelli, S.; Beni, S. (1996):** Shock load modelling in the anaerobic digestion process. *Ecological Modelling*, 84, 215-232.
- [Mass97] **Masse, D.I.; Droste, R.L. (1997):** Microbial interaction during the anaerobic treatment of swine manure slurry in a sequencing batch reactor. *Canadian Agriculture Engineering*, 39, (1), 35-41.
- [McMa01] **McMahon, K.; Stroot, P.G.; Mackie, R.I.; Raskin, L. (2001):** Anaerobic codigestion of municipal solid waste and biosolids under various mixing conditions - II: Microbial population dynamics. *Water Research*, 35, (7), 1817-1827.
- [Merk99] **Merkel, W.; Manz, W.; Szewzyk, U.; Krauth, K. (1999):** Population dynamics in anaerobic wastewater reactors: modelling and in situ characterization. *Water Research*, 33, (10), 2392-2402.
- [Meye95] **Meyer-Jens, T.; Matz, G.; Märkl, H. (1995):** On-kine measurement of dissolved and gaseous hydrogen sulphide in anaerobic biogas reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 43, 341-345.
- [Mizu98] **Mizuno, O.; Takagi, H.; Noike, T (1998):** Biological sulfate removal in an acidogenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system. *Water Science Technology*, 38, (4-5), 513-520.

- [Most98] **Mostafa, N.A.; Magdy, Y.H. (1998)**: Utilization of molasses and alkalona hydrolyzate for continuous glycerol production in a packed bed bioreactor. *Energy Conversion and Management*, 39, (7), 671-677.
- [Mudr91] **Mudrack, K.; Kunst, S. (1991)**: *Biologie der Abwasserreinigung*, Gustav Fischer Verlag (Stuttgart 1991).
- [Naka99] **Nakajima-Kambe T.; Shimomura M.; Nomura N.; Chanpornpong T.; Nakahara T. (1999)**: Decolorization of molasses wastewater by *Bacillus* sp. under thermophilic and anaerobic conditions. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87, (1), 119-121.
- [Ndon97] **Ndon, U.J.; Dague R.R. (1997)**: Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic sequencing batch reactor treatment of low-strength wastewater. *Water Research*, 31, (10), 2455-2466.
- [Offe90] **Offer, G. (1990)**: Untersuchung zur Verminderung der Hemmstoffe bei der Erzeugung von Biogas aus hochkonzentrierten Abwässern der Gärungsindustrie, insbesondere Melasseschlempen. *Die Branntweinwirtschaft*, (1.Juniheft), 186-191.
- [Oles89] **Oleszkiewicz, J.A.; Mastaller, T.; McCartney, D.M. (1989)**: Effects of pH on sulfide toxicity in anaerobic processes. *Environmental Technology Letters*, 10, 815-822.
- [Omil96] **Omil, F.; Lens, P.; Hulshoff-Pol, L.; Lettinga, G. (1996)**: Effect of upward velocity and sulphide concentration on volatile fatty acid degradation in a sulphidogenic granular sludge reactor. *Process Biochemistry*, 31, (7), 699-710.
- [Omil98] **Omil, F.; Lens, P.; Visser, A.; Hulshoff, L.W.; Lettinga, G. (1998)**: Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and Bioengineering*, 57, (6), 676-685.

- [Oude98] **Oude Elferinf, S.J.W.H.; Vorstman, W.J.C.; Sopjes, A.; Stams, A.J.M. (1998):** Characterization of the sulfate-reducing and syntrophic population in granular sludge from a full-scale anaerobic reactor treating papermill wastewater. *FEMS Microbiology*, 27, 185-194.
- [Pans97] **Panswald, T.; Komolmethee, L. (1997):** Effects of hydraulic shock loads on small on-site sewage treatment unit. *Water Science Technology*, 35, (8), 145-152.
- [Pirt82] **Pirt, S.J. (1982):** Maintenance energy: a general model for energy-limited and energy-sufficient growth. *Archives of Microbiology*, 133, 300-302.
- [Polo98] **Polomski, A.; Märkl, H. (1998):** Einfluß des Stofftransports auf die Methanbildung in Biogas-Reaktoren. *Technik anaerober Prozesse - Dechema Fachgespräche Umweltschutz*, 117-132, Dechema e.V. (Frankfurt am Main 1998).
- [Pret94] **Pretorius, W.A. (1994):** pH-controlled feed-on-demand for high-rate anaerobic systems. *Water Science Technology*, 30, (8), 1-8.
- [Puna99] **Punal, A.; Mendez-Pampin, R.J.; Lema, J.M. (1999):** Characterisation and comparison of biomasses from single- and multi-fed Upflow Anaerobic Filters. *Bioresource Technology*, 68, 293-300.
- [Rask95] **Raskin, L.; Amann, R.I.; Poulsen, L.K.; Rittmann, B.E.; Stahl, D.A. (1995):** Use of ribosomal RNA-based molecular probes for characterization of complex microbial communities in anaerobic biofilms. *Water Science Technology*, 31, (1), 261-272.
- [Rask96] **Raskin, L.; Rittmann, B.E.; Stahl, D.A. (1996):** Competition and coexistence of sulfate-reducing and methanogenic populations in anaerobic biofilms. *Applied and Environmental Microbiology*, 62, (10), 3847-3857.

- [Roch99] **Rocheleau, S.; Greer, C.W.; Lawrence, J.R.; Cantin, C.; Laramée, L.; Guiot, S.R. (1999):** Differentiation of *Methanosaeta concilii* and *Methanosarcina barkeri* in anaerobic mesophilic granular sludge by fluorescent in situ hybridization and confocal scanning laser microscopy. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, (5), 2222-2229.
- [Sanc96] **Sanchez, E.; Borja, R.; Traviso, L. (1996):** Kinetics of sugar mill wastewater treatment by down-flow anaerobic fixed bed reactors. *Bioprocess Engineering*, 14, 145-150.
- [Sant98] **Santegoedes, C.M.; Ferdelmann, T.G.; Muyzer, G.; De Beer, D. (1998):** Structural and functional dynamics of sulfate-reducing populations in bacterial biofilms. *Applied and Environmental Microbiology*, 64, (10), 3731-3739.
- [Schl92] **Schlegel, H. G. (1992):** Allgemeine Mikrobiologie, Thieme Verlag (Stuttgart 1992).
- [Schm90] **Schmidt, M. (1990):** Anaerobe Hochleistungsverfahren zur Reinigung von Abwasser der Lebensmittelindustrie (II). *Lebensmitteltechnik*, (1-2), 53-58.
- [Schr98] **Schramm, A.; Amann, R. (1998):** In situ structure and function analysis of biofilms. *Technik anaerober Prozesse - Dechema Fachgespräche Umweltschutz*, 45-54, Dechema e.V. (Frankfurt am Main 1998).
- [Seki99] **Sekiguchi, Y.; Kamagata, Y.; Nakamura, K.; Ohashi, A.; Harada, H. (1999):** Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules. *Applied and Environmental Microbiology*, 65, (3), 1280-1288.
- [Shin95] **Shin, H.S.; Jung, J.Y.; Bae, B.U.; Paik, B.C. (1995):** Phase-separated anaerobic toxicity assays for sulfate and sulfide. *Water Research*, 67, (5), 802-806.

- [Stat00] **Statistisches Bundesamt, Pressestelle (2000)**: Industrielle Wasserentsorgung und Abwasserbeseitigung 1998. Pressemitteilung Statistisches Bundesamt, November 2000.
- [Stro86] **Stronach, S.M.; Rudd, T.; Lester, J.N. (1986)**: Anaerobic digestion process in industrial wastewater treatment, Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York 1986).
- [Suid96] **Suidan, M.T.; Flora, J.R.V.; Boyer, T.K.; Wuellner, A.M.; Narayanan, B. (1996)**: Anaerobic dechlorination using a fluidized-bed GAC reactor. *Water Research*, 30, (1), 160-170.
- [Thau77] **Thauer, R.K.; Jungermann, K.; Deckerm, K. (1977)**: Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.*, 41, 100-180.
- [Timu99] **Timur, H.; Ötzturk, I. (1999)**: Anaerobic sequencing batch reator treatment of landfill leachate. *Water Research*, 33, (15), 3225-3230.
- [Thav95] **Thaversi, J.; Daffonchio, D.; Liessens B.; Verstrate W. (1995)**: Different types of sludge granules in UASB reactors treating acidified wastewaters. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 68, (4), 327-337.
- [Trit92] **Tritt, W.P.; Meyer-Jacob, H. (1992)**: Einstufige anaerobe Behandlung von nicht abgesetzten Schlachthofabwasser in einem Festbettreaktor. *Gas Wasser Fach gwf*, 133, (1), 5-11.
- [Vale97] **Valentini, A.; Garuti, G.; Rozzi, A.; Tilche, A. (1997)**: Anaerobic degradation kintics of particulate organic matter: a new approach. *Water Science Technology*, 36, (6-7), 239-246.
- [Hout94] **van Houten, R.T.; Hulshoff Pol, L.W.; Lettinga, G. (1994)**: . *Biotechnology and Bioengineering*, 44, 586-594.

- [Vavi96] **Vavilin, V. A.; Lokshina, L. Ya. (1996)**: Modeling of volatile fatty acids degradation kinetics and evaluation of microorganism activity. *Bioresource Technology*, 57, (1), 69-80.
- [Wies88] **Wiesmann, U. (1988)**: Kinetik und Reaktionstechnik der anaeroben Abwasserreinigung. *Chemie Ingenieur Technik*, 60, (6).
- [Wolf91] **Wolf, K.H. (1991)**: Kinetik in der Bioverfahrenstechnik, Behr's Verlag (Hamburg 1991).
- [Yada89] **Yadav, V.K.; Archer, D.B. (1989)**: Sodium molybdate inhibits sulphate reduction in the anaerobic treatment of high-sulphate molasses wastewater. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 31, 103-106.
- [Yeoh97] **Yeoh, B.G. (1997)**: Two-phase anaerobic treatment of cane-molasses alcohol stillage. *Water Science Technology*, 36, (6-7), 441-448.
- [Yu98] **Yu, H.; Wilson, F.; Tay, J.H. (1998)**: Kinetic analysis of an anaerobic filter treating soybean wastewater. *Water Research*, 32, (11), 3341-3352.
- [Zaia97] **Zaiat, M.; Vieira, L.G.T.; Foresti, E. (1997)**: Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by immobilized anaerobic sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, 53, 220-225.
- [Zehn88] **Zehnder, A.J.B. (1988)**: Biology of anaerobic microorganisms, John Wiley & Sons (New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1988).

Lebenslauf

Name		Matthias Kozariszczuk
Anschrift		Hardt Str. 55 40629 Düsseldorf Tel.: 0211-6980655
Geburtsdatum/-ort		31.05.1971 in Berlin
Familienstand		ledig
Bildungsweg	09/77 - 08/87	Polytechnische Oberschule Berlin
	09/87 - 08/89	Erweiterte Oberschule Berlin; Abschluss Abitur
	10/90 - 1/97	Hochschulstudium an der TU Berlin, Abschluss als Diplom Ingenieur für Informationstechnik im Maschinenwesen Diplomarbeit: "Untersuchung des Einflusses betrieblicher Parameter in einer zweistufigen anaeroben Abwasserbehandlungsanlage"
Wehr-/Zivildienst	11/89 - 04/90	Wehrdienst in Torgelow-Spechtberg
	05/90 - 09/90	Zivildienst in einer Einrichtung zur Integration behinderter Jugendlicher in "Betreutes Wohnen", Berlin
beruflicher Werdegang	2/97 - 12/99	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der TU Berlin
	seit 6/00	Projektleiter am Betriebsforschungsinstitut, Düsseldorf