

Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie
der Technischen Universität München

Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial

Martin Grepmeier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado
3. Univ.-Prof. Dr.-Ing., Dr. h.c. Peter Wilderer

Die Dissertation wurde am 21.10.2002 bei der Technischen Universität
München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum
Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 18.12.2002
angenommen.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Forschungsprojektes „Hybride Fuzzy-Systeme zur biologischen Abwasserreinigung“, gefördert durch die Bayerische Forschungstiftung, in Zusammenarbeit des Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie und des Lehrstuhls für Fluidmechanik und Prozessautomation der TU-München.

Ich danke Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff für die Überlassung des Themas, für die Betreuung während meiner Zeit am Lehrstuhl und die Motivationsvermittlung zur Fertigstellung der Arbeit.

Ich danke Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Antonio Delgado für die Übernahme der Zweitkorrektur, Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Peter Wilderer für die Übernahme der Drittkorrektur und Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl Sommer für die Übernahme des Vorsitzes.

Ferner danke ich Herrn Dr.-Ing. Ernst Murnleitner für die gute kollegiale Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft während der Durchführung des Forschungsprojektes. Ich danke allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und stets ein gutes Arbeitsklima am Lehrstuhl ermöglicht haben.

Ich danke auch allen Diplomanden, Semestranten und Studienarbeitern für ihren Beitrag zu meiner Arbeit.

Ferner danke ich meinen Eltern, meiner Frau und allen Freunden und Arbeitskollegen, die mich während der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben und zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IV
Formelzeichen und Abkürzungen	IX
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen des anaeroben Abbaus organischer Substanzen	4
2.1 Vergleich des aeroben und anaeroben Abbaus	4
2.2 Biochemische Vorgänge beim anaeroben Abbau	8
2.2.1 Hydrolyse der organischen Substanzen	9
2.2.2 Reaktionen der Säurebildung	10
2.2.3 Reaktionen in der acetogenen Phase	11
2.2.4 Reaktionen in der methanogenen Phase	14
2.3 Einflussparameter auf den anaeroben Abbau organischer Substanzen	16
2.3.1 pH-Wert in den verschiedenen Abbaustufen	16
2.3.2 Auswirkungen hohen Wasserstoffpartialdruckes	20
2.3.3 Temperaturoptima der Mikroorganismen	21
2.3.4 Hemmende und toxische Substanzen	24
2.3.4.1 Schwefelwasserstoff	24
2.3.4.2 Organische Säuren	28
2.3.4.3 Ammonium und Ammoniak	30
2.3.4.4 Sauerstoff	32
2.3.4.5 Metalle	32
2.3.5 Zusammensetzung des Substrates	33
2.3.6 Verweilzeit	35
2.3.7 Durchmischung	36
2.4 Zusammensetzung und Eigenschaften von Biogas	37
2.5 Aufbereitung und Verwertung von Biogas	41
2.5.1 Entschwefelung	42
2.5.2 Gasnutzung	45

2.6	Verschiedene Fermentertypen zum anaeroben Abbau organischer Substanzen	46
2.6.1	Rührkesselreaktor	46
2.6.2	Kontaktschlammverfahren (anaerobes Belebungsverfahren)	47
2.6.3	Fließbettreaktor (Wirbelbettreaktor)	49
2.6.4	UASB-Reaktor (Upflow anaerobic sludge blanket)	50
2.6.5	IC-Reaktor (Internal Circulation Reactor)	52
2.6.6	Festbettreaktor	53
3	Grundlagen der Fuzzy-Logik	54
3.1	Herkunft der Fuzzy-Logik und Begriffsdefinitionen	54
3.2	Fuzzy Set Theorie	55
3.3	Grundlagen des Fuzzy-Control	56
3.3.1	Wissensbasis	57
3.3.2	Eingangskodierung (Fuzzifizierung)	57
3.3.3	Folgerungen (Inferenz)	59
3.3.4	Ausgangskodierung (Defuzzifizierung)	61
4	Untersuchungen zur Eignung verschiedener Trägermaterialien als Festbett	62
4.1	Recherche nach geeigneten Trägermaterialien	62
4.2	Material und Methoden	65
4.2.1	Aufbau der Versuchsanlage in einem Industriebetrieb	65
4.2.2	Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes als Substrat	67
4.2.3	Messtechnik	68
4.2.3.1	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	68
4.2.3.2	Ammonium-Stickstoff	69
4.2.3.3	Gaserfassung	70
4.3	Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Festbettmaterialien	70
4.3.1	Hydraulische Verweilzeit und CSB Raumlast	71
4.3.2	Verlauf der CSB-Werte und erzielter Abbaugrad	73
4.3.3	Ammoniumkonzentration in Hydrolyse- und Methanstufe	76

4.3.4	Spezifische Biogasausbeute	78
4.4	Diskussion der Versuchsergebnisse	82
5	Ergebnisse aus dem Betrieb der Versuchsanlage mit Fuzzy-Control	85
5.1	Material und Methoden	85
5.1.1	Aufbau der Technikums-Versuchsanlage	86
5.1.2	Online-Messgrößen	89
5.1.2.1	Messgrößen in der Gasphase	89
5.1.2.2	Messgrößen in der Flüssigphase	94
5.1.3	Offline-Analytik	96
5.1.3.1	Gaschromatographische Analyse der freien Fettsäuren	96
5.1.3.2	Bestimmung der CSB-Werte	98
5.1.4	Aufbau des Fuzzy-Control und der Wissensbasis	99
5.1.4.1	Aufbau des Fuzzy-Control	99
5.1.4.2	Entwurf der Regler	101
5.1.4.3	Aufbau der Wissensbasis	101
5.1.5	Eingesetzte Substrate	103
5.1.5.1	Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes	104
5.1.5.2	Hochkonzentrierte Abwässer	108
5.2	Konstanter Zulauf-Volumenstrom mit Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes	108
5.2.1	Verlauf der CSB-Konzentrationen und des Abbaugrades	109
5.2.1.1	Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d	110
5.2.1.2	Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d	111
5.2.2	Konzentration und Einfluss der freien Fettsäuren	112
5.2.2.1	Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d	113
5.2.2.2	Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d	114
5.2.3	Darstellung der Online-Messgrößen	115
5.2.3.1	Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d	115
5.2.3.2	Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d	118

5.2.4	Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen mit konstantem Zulauf-Volumenstrom	121
5.3	Reales Zulaufprofil eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes	122
5.3.1	Abwässer mit stark unterschiedlichen CSB-Konzentrationen	122
5.3.2	Einfluss der Reinigungsmittel	126
5.3.2.1	Vergleich mit Leitungswasser bei geringer Belastung	126
5.3.2.2	CSB-Konzentrationen einer Betriebswoche mit saurem und basischem Reinigungsmittel	129
5.3.3	Überlastungsversuch mit vorgegebenem Profil des Zulauf-Volumenstromes	130
5.3.4	Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen mit realem Profil des Zulauf-Volumenstromes	133
5.4	Versuche mit hochkonzentrierten Abwässern aus der Lebensmittelindustrie	134
5.4.1	Abwasser aus der Pektinherstellung	134
5.4.1.1	Überlastungsversuch mit Fuzzy-Regelung	134
5.4.1.2	Überlastungsversuch ohne Fuzzy-Regelung	136
5.4.2	Restbier	138
5.4.3	Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit hochkonzentrierten Abwässern	141
5.5	Betrachtung auftretender Versuchsprobleme	142
5.5.1	Pumpen und Leitungen	142
5.5.2	Leitfähigkeit und Redoxpotential	142
5.5.3	Schwefelwasserstofffilter	143
5.5.4	Volumenstrommessung – Biogasanalyse	144
5.6	Adaptierte Regelbasis	145
6	Dimensionierung einer Abwasserreinigungsanlage	147
6.1	Entscheidung für das Anlagenkonzept	147
6.2	Verfahrenstechnische Dimensionierung der Anlage	148
6.3	Energiegewinn aus Biogas	152
6.4	Eigenenergieverbrauch der Anlage	152

6.4.1	Wärmedurchgang durch Behälter	153
6.4.2	Energieverbrauch durch Pumpen und Rührwerke	154
6.5	Gesamtenergiebilanz	155
6.6	Einsparung an Abwassergebühren	155
6.7	Anlagenkosten	156
6.8	Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebes	158
7	Zusammenfassung	160
8	Summary	166
9	Literaturverzeichnis	169

Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	bevorzugte Einheit	Bezeichnung
A	- oder m ²	Konstante oder Oberfläche
\tilde{A}		Unschärfe Menge
α	W/(K m ²)	Wärmeübergangskoeffizient
ADP		Adenosindiphosphat
ATP		Adenosintriphosphat
C1		Versäuerungsstufe
C2		Methanstufe
C-2		Essigsäure
C-3		Propionsäure
C-4		Buttersäure
C-5		Valeriansäure
C-6		Capronsäure
C-7		Oenathsäure
C _{CH4}		Methananteil
C ₆ H ₁₂ O ₆		allgemeine Summenformel für Kohlehydrate
C ₁₆ H ₃₂ O ₂		allgemeine Summenformel für Lipide
CH ₃ (CH ₂) _n COOH		allgemeine Summenformel für langkettige Fettsäuren
C ₁₃ H ₂₅ O ₇ N ₃ S		allgemeine Summenformel für Proteine
CoA		Acetyl-Coenzym A
c _p	kJ/(kg K)	isobare spezifische Wärmekapazität
CSB	kg/m ³ ; g/l	chemischer Sauerstoffbedarf
CSB _{red}	kg/m ³ ; g/l	reduzierbarer CSB
D	m	Durchmesser
δ	m	Schicht-, Wanddicke
ΔT_{RM}	K	Temperaturdifferenz Reinigungsmittel
E _a	kJ/mol	Aktivierungsenergie
FID		Flammenionisationsdetektor
[H ⁺]		Wasserstoffionenkonzentration
[HS]		Konzentration des undissoziierten Anteiles des Substrates
H _u	MJ/m _n ³	Heizwert
IC		internal circulation
i C-4		Isobuttersäure
i C-5		Isovaleriansäure
k	- oder W/(K m ²)	Reaktionsgeschwindigkeit oder Wärmedurchgangskoeffizient
K _{DS}		Dissoziationskonstante des Substrates
K _t		Zeitfaktor
λ	W/(K m)	Wärmeleitfähigkeit
m _{RM}	kg	Masse Reinigungsmittel
$\mu_{\tilde{A}}$		Zugehörigkeitsfunktion
NAD		Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid

NADH ₂		Reduziertes Nicotinamid-Adenin-Dinucleotid
P	W	Leistung
PN		Probenahme
\dot{Q}	W	Wärmestrom
Θ	h	hydraulische Verweilzeit
\bar{R}	kJ/(mol K)	universelle Gaskonstante (8,314 J/(mol K))
ρ	kg/m ³	Dichte
R-COOH		Fettsäure allgemein
[S]		Konzentration des Substrates
[S ⁻]		Konzentration des dissoziierten Anteils des Substrates
SBR		sequencing batch reactor
S _{red}	kg/m ³ ; g/l	Reduzierbarer Schwefel
T	K	Temperatur
t _{Zul}	h	Zulaufzeitraum
UASB		upflow anaerobic sludge blanket
\dot{V}	m ³ /h	Volumenstrom
V _{AW}	m ³ /m ³	spezifische Biogasproduktion, bezogen auf Abwasser
V _R	m ³	Reaktorvolumen
W _{RM}	MJ	notwendige Energie zum Aufheizen des wässrigen Reinigungsmittelgemisches
x		Element aus unscharfer Menge

1 Einleitung und Zielsetzung

Die anaerobe Stabilisierung von Schlämmen und Abwässern ist das älteste bekannte Verfahren zur Abwasser- und Schlammbehandlung.

Vor etwa 100 Jahren wurde in Deutschland der erste Emscherbrunnen zur Schlammstabilisierung aus der aeroben Abwasserreinigung in Betrieb genommen /1/.

Erst deutlich später wurden die Vorteile der Anaerobtechnik, nämlich die geringe Schlammproduktion und die Bereitstellung des Energieträgers Biogas, nicht nur für die Vergärung feststoffreicher Substrate (Schlamm und Gülle), sondern auch für die Behandlung industrieller Abwässer erkannt.

Zunehmendes Umweltbewusstsein und finanzieller Druck durch steigende Abwassergebühren und Entsorgungskosten für organische Reststoffe förderten den Einzug der Anaerobtechnik in die Lebensmittelindustrie.

Gerade dort fallen bei zahlreichen Prozess- und Verarbeitungsschritten organische Reststoffe und organisch hoch belastete Abwässer an. Der erste Schritt vor einer weiteren Behandlung der anfallenden organischen Fraktionen ist eine genaue Erfassung der Reststoffe aus den verschiedenen Produktionsschritten und eine Untersuchung bezüglich ihrer Eignung auf Vergärbarkeit /2, 3/. Anschließend erfolgt eine Kanalisierung der organischen Fraktionen in Fest- und Flüssigphase.

Ein Großteil der organischen Feststofffraktionen wird außerbetrieblich weiterbehandelt (landwirtschaftliche anaerobe Behandlung) oder als Futtermittel verwertet. Für die meisten Abwässer muss vor dem Ableiten in eine Kläranlage oder den Vorfluter eine innerbetriebliche Vorbehandlung zur Reduzierung der organischen Fraktion stattfinden.

Das Hauptaugenmerk bei der Gestaltung der Verfahren und Reaktoren zur anaeroben Behandlung der Abwässer richtet sich dabei nach der Effizienz, d.h. dem organischen Abbaugrad der Verfahren, in Abhängigkeit von der Zeit.

Um lange Verweilzeiten und große Volumina der Anlagen bzw. eine Auswaschung der Mikroorganismen zu vermeiden, wurden in neuerer Zeit

zahlreiche Verfahren und Reaktortypen entwickelt mit dem Hauptziel, Biomasse anzureichern.

Vor allem bei der industriellen Abwasserreinigung ist die Biomasseanreicherung von großer Bedeutung, um bei hohen hydraulischen Belastungen, d.h. hydraulischen Verweilzeiten, die unterhalb der Generationszeit der Mikroorganismen liegen, eine Auswaschung der Mikroorganismen zu vermeiden.

Zur Biomasseanreicherung stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung, nämlich eine Rückhaltung der Mikroorganismen durch Abscheidevorrichtungen (z.B. Kontaktschlammverfahren, UASB-Reaktor, IC-Reaktor) oder die Fixierung der Mikroorganismen auf geeigneten Aufwuchsflächen (z.B. Fließbettreaktor, Festbettreaktor).

Dabei ist der technische und finanzielle Aufwand, die Ziele der Biomasseanreicherung, Verweilzeitverkürzung und Leistungssteigerung zu erreichen, sehr hoch.

Neben den verfahrenstechnischen Aspekten zur Leistungssteigerung ist die Erhöhung der Betriebssicherheit bei anaeroben Verfahren von großer Bedeutung. Aufgrund der geringen Vermehrungsraten der Mikroorganismen und der streng einzuhaltenden Milieubedingungen ist die Gefahr der Überlastung des anaeroben Abbauprozesses oft gegeben.

Die Überlastung von anaeroben Anlagen kann bis zum Stillstand des Produktionsbetriebes führen, wenn geforderte Grenzwerte im Ablauf nicht mehr eingehalten werden können.

Allen Anlagentypen sind die Probleme der Überlastung gemeinsam. Ursache für Überlastungen sind schwankende organische Konzentrationen im Zulauf oder wechselnde Abwasserzusammensetzung. Beginnende Überlastungen werden oft zu spät erkannt, da keine Kenntnis über die organische Belastung des Zulaufes vorhanden ist. Die Folge ist nicht selten ein vollständiger Zusammenbruch des anaeroben Abbaus.

Zudem ist bisher keine geeignete Prozessanalytik verfügbar, die schnell und zuverlässig Überlastungszustände, unabhängig von der Abwasserzusammensetzung und dem Reaktortyp, erkennt und vermeiden hilft. Oft ist die

Leistungsfähigkeit der Abwasserreinigung eng verbunden mit der Kenntnis und dem Engagement des zuständigen Anlagenbetreibers.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Biomasseanreicherung. Ziel ist es, geeignete Trägermaterialien auf organischer Basis oder Trägermaterialien, die als Reststoff anfallen, zu finden, und bezüglich Ihrer Eignung zum anaeroben Abbau organischer Inhaltsstoffe zu testen, im Vergleich zu herkömmlichen Festbettmaterialien.

Neben finanziellen Vorteilen sollen die Trägermaterialien schnelles Anwachsen der Mikroorganismen ermöglichen und hohe Betriebssicherheit bei guter Durchströmung gewährleisten.

Die Untersuchungen zu den verschiedenen Trägermaterialien werden mit industriellem Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Betriebes durchgeführt.

Mit einem geeigneten Trägermaterial soll anschließend eine Versuchsanlage betrieben werden, mit dem Ziel, aussagekräftige Prozessparameter zu finden, die Überlastungen frühzeitig erkennen und vermeiden helfen. Die betreffenden Parameter sollen mit vertretbarem technischen, zeitlichen und finanziellen Aufwand Eingang in eine Online-Prozessanalytik finden.

Um neben der Online-Prozessanalytik auch das menschliche Wissen über die Verfahrensabläufe und den Prozesszustand, wie es etwa ein Kläranlagenbetreiber sich ereignet hat, integrieren zu können, wird die Einsatzmöglichkeit des Fuzzy-Control untersucht.

Zusammen mit der Online-Prozessanalytik und dem Aufbau und der Adaption einer Wissensbasis während dem Betrieb einer Versuchsanlage soll ein Regelungssystem entwickelt werden, das hohe Betriebssicherheit und Anlagenverfügbarkeit ermöglicht.

Frühzeitige Überlastungserkennung und –vermeidung sowie eine Anpassung des Regelungssystems an stark unterschiedliche organische Abwasserbelastungen sind die Hauptzielsetzung. Die Wissensbasis soll weder anlagen- noch abwasserspezifisch sein, sondern eine große Einsatzbreite ermöglichen.

2 Grundlagen des anaeroben Abbaus organischer Substanzen

Im folgenden Abschnitt werden die biochemischen Grundlagen des anaeroben Abbaus organischer Substanzen und Abwasserinhaltsstoffe, die Vorgänge in den einzelnen Phasen des anaeroben Abbaus, der Prozessablauf und zahlreiche Einflussfaktoren und deren Auswirkungen auf den Abbauprozess näher betrachtet.

2.1 Vergleich des aeroben und anaeroben Abbaus

Für die biologische Umsetzung der organischen Substanzen und Verunreinigungen im Abwasser gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, nämlich eine Umsetzung unter Anwesenheit von Sauerstoff (aerober Abbau, Denitrifikation) oder unter Abwesenheit von Sauerstoff (anaerober Abbau, Fermentation). Beide Möglichkeiten des mikrobiellen Abbaus organischer Substanzen unterscheiden sich wesentlich in der Kohlenstoffbilanz, der Energiebilanz und den beim Reinigungsprozess anfallenden Reststoffmassen.

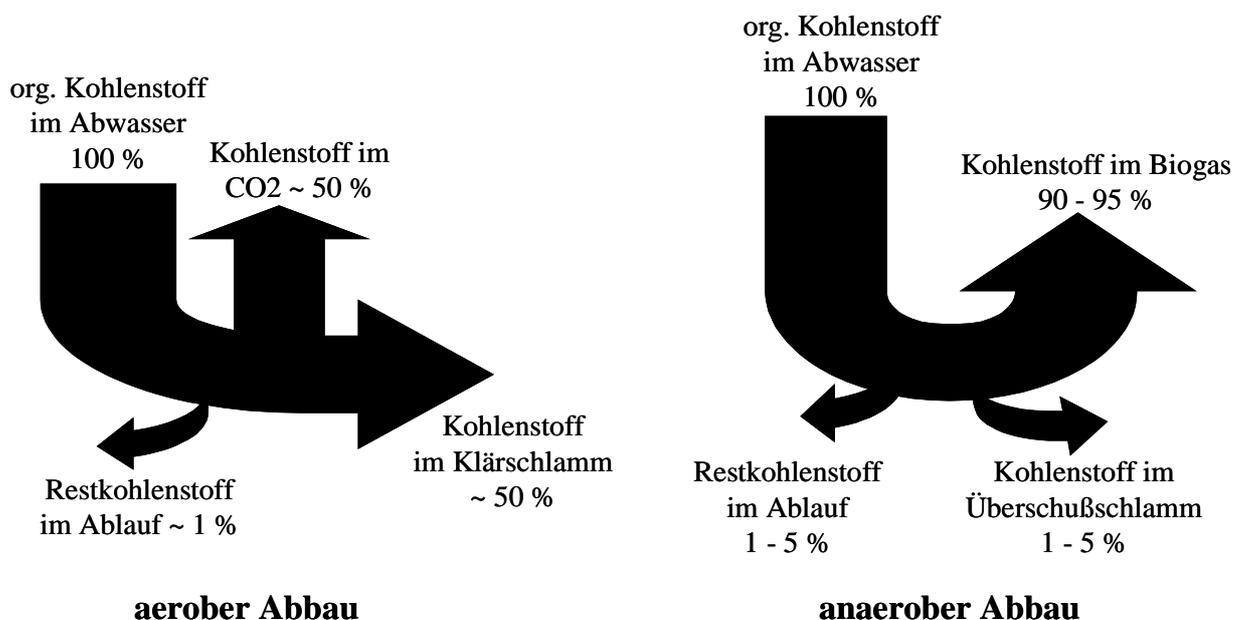


Abbildung 2-1: Kohlenstoffbilanzen des mikrobiellen Abbaus

Kohlenstoffbilanz:

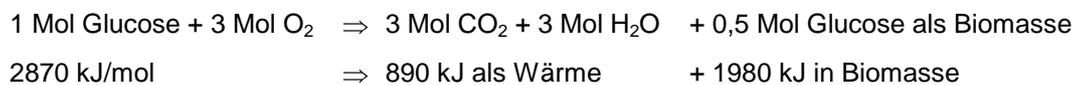
Von dem zugeführten Kohlenstoff im organischen Material werden beim anaeroben Abbau 90 - 95 % zu Biogas umgesetzt, ein bis fünf Prozent des Kohlenstoffes werden zum Aufbau von Mikroorganismenmasse umgesetzt (Überschussschlamm) und weitere ein bis fünf Prozent Restkohlenstoff findet sich im Ablauf wieder.

Beim aeroben Abbau hingegen beträgt der Kohlenstoffanteil im Überschussschlamm 50 %, etwa 50 % des Kohlenstoffanteils werden zu Kohlendioxid veratmet und nur etwa ein Prozent Restkohlenstoff ist im Ablauf enthalten (Abbildung 2-1).

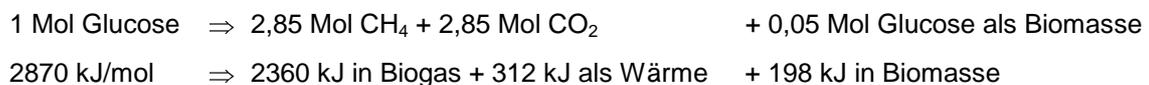
Energiebilanz und Reststoffmengen:

Nachfolgend werden am Beispiel von Glucose die Energiebilanz und die anfallenden Reststoffmengen des aeroben und anaeroben Abbaus dargestellt /4/.

(a) Veratmung von Glucose (100 % C) zu Kohlendioxid (50 % C) unter Bildung von Überschussschlamm (50 % C) in einem Hochlastverfahren:



(b) Vergärung von Glucose (100 % C) zu Methan und Kohlendioxid (95 % C) unter Bildung von wenig Überschussschlamm (5 % C):



Beim aeroben Verfahren wird etwa ein Drittel des Energieinhaltes als Wärme freigesetzt und mit dem Abgas (CO₂) abgeführt, zwei Drittel werden über ATP-Bildung in Phosphoanhydridbindungen konserviert und zur Biomasseneubildung verwendet.

Bei der Vergärung werden nur 7 % des Energieinhaltes in der Biomasse fixiert weitere 11 % gehen als Wärme verloren und 82 % stehen in Form von Biogas als Energieträger einer energetischen Verwertung zur Verfügung /4/. Grund für diese Energiebilanz ist der entscheidende biochemische Schritt des mikrobiellen Abbaus

von organischen Substanzen, nämlich der Abspaltung von Wasserstoff, der mit Hilfe eines Trägersystems (z.B. $\text{NAD} \rightarrow \text{NADH}_2$) auf einen Wasserstoff-Akzeptor übertragen wird.

Beim aeroben Stoffwechsel steht den Mikroorganismen Sauerstoff als Wasserstoff-Akzeptor zu Verfügung. So können bei der Veratmung die energiearmen Endprodukte Wasser und Kohlendioxid unter hohem Energiegewinn der aeroben Mikroorganismen gebildet werden. Daraus resultiert die starke Bildung von Überschussschlamm /5/.

Beim anaeroben Stoffwechsel hingegen fehlt Sauerstoff als terminaler Wasserstoff-Akzeptor. Der Wasserstoff muss daher auf ein endogen bereitgestelltes Substrat übertragen werden. Beim anaeroben Abbau von Glucose z.B. wird der Abbauweg schon nach der ersten Stufe, der Glycolyse, abgebrochen, so dass das in der Glycolyse entstehende Pyruvat als Ausgangsmaterial für verschiedenste weitere Abbauwege dient (alkoholische Gärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung...)/6/.

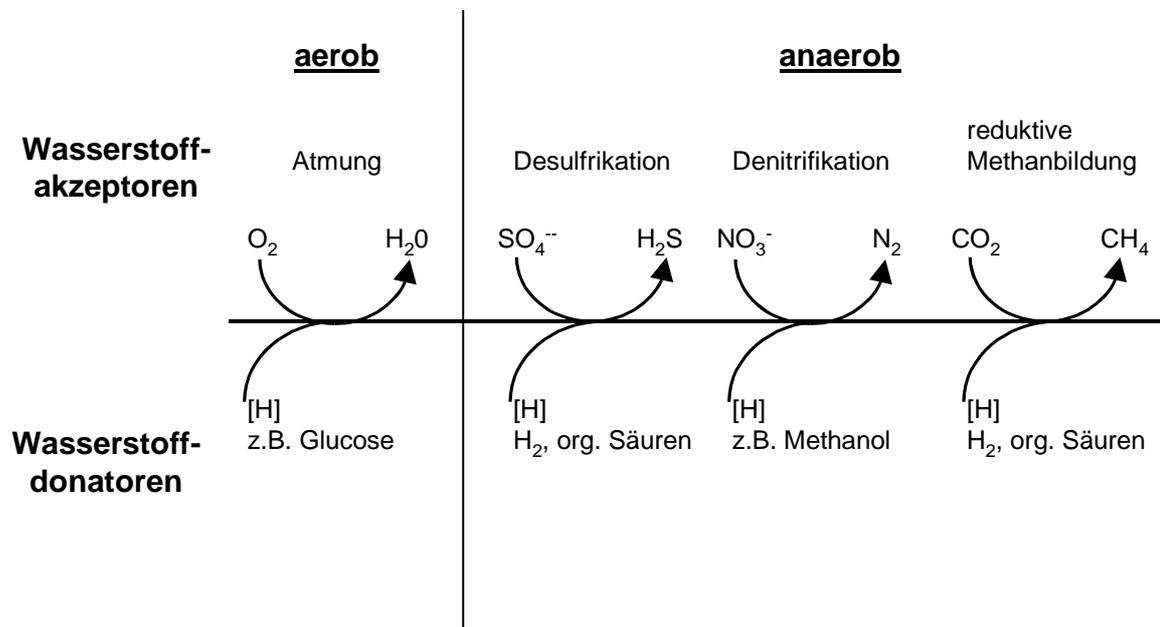


Abbildung 2-2: Vergleich zwischen aeroben und anaeroben Abbau mit verschiedenen anorganischen Wasserstoff-Akzeptoren /5/

Neben diesen endogenen Wasserstoff-Akzeptoren sind verschiedene Mikroorganismengruppen sowohl aerob als auch anaerob in der Lage, anorganische Stoffe als Wasserstoff-Akzeptoren zu verwenden. Die verschiedenen anorganischen Wasserstoff-Akzeptoren sind in nachfolgender

Abbildung 2-2 dargestellt. Der Energiegewinn bei diesen Umsetzungen ist größer, da die Endprodukte energieärmer sind.

Für die biologische Abwasserreinigung sind sowohl aerobe als auch anaerobe Verfahren geeignet. Je nach Abwasserzusammensetzung und organischer Belastung, aber auch gefordertem Endreinigungsgrad werden die Verfahren einzeln oder in Kombination eingesetzt.

Tabelle 2-1: Bewertungs- und Auswahlkriterien für aerobe und anaerobe Abwasserreinigungsanlagen

	Aerobe Verfahren	Anaerobe Verfahren
Anlagenkosten	Gering; einfache Bauweise, offene Betonbehälter.	Hoch; geschlossene, gasdichte Bauweise, meist aus Edelstahl oder Kunststoff.
Platzbedarf	Hoch; flache Becken mit großer Oberfläche.	Gering; schlanke, hohe Behälter.
Betriebskosten	Sehr hoch; starker Sauerstoffeintrag; Entsorgung des Überschussschlammes.	Gering; Heizen und Durchmischen des Reaktors; hohe Erlöse durch entstehendes Biogas; kaum Überschussschlamm.
Verfahrensstabilität	Sehr hoch.	Geringer; empfindlichere Biozönose etwa bei Substrat- oder Temperaturschwankung.
Anfahrzeit	Gering; starkes Mikroorganismenwachstum durch hohen Energiegewinn und energiearme Endprodukte.	Lange; hohe Generationszeiten, langsames Wachstum der Mikroorganismen durch geringen Energiegewinn; dadurch energiereiche Endprodukte.
Abwasserzusammensetzung	Keine Einschränkung, u.U. Zusatz von Kohlenstoff.	Nicht geeignet bei hohen Stickstofffrachten; besonders geeignet bei hohen organischen Frachten durch Energiegewinn in Form von Biogas.
Endreinigungsgrad	Reinigung bis auf Direkt-einleiterqualität möglich.	Vorreinigung hochbelasteter Abwässer; zu lange Verweilzeit bei geringer Belastung, um Direkt-einleiterqualität zu erreichen.

So werden hochkonzentrierte Abwässer je nach Nitratbelastung aerob oder anaerob zum Abbau des größten Teils der Schmutzfracht vorbehandelt, wenig belastete Abwässer werden einer aeroben Endreinigung zugeführt. Dies ist einerseits in den Investitionskosten für den Bau der Anlage, den Betriebskosten, den Kosten für die Beseitigung des anfallenden Überschussschlammes, dem Platzbedarf und andererseits in der Stabilität der den Verfahren

zugrundeliegenden Biologie begründet /4/. Die Tabelle 2-1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Entscheidungskriterien für aerobe oder anaerobe Verfahren.

2.2 Biochemische Vorgänge beim anaeroben Abbau

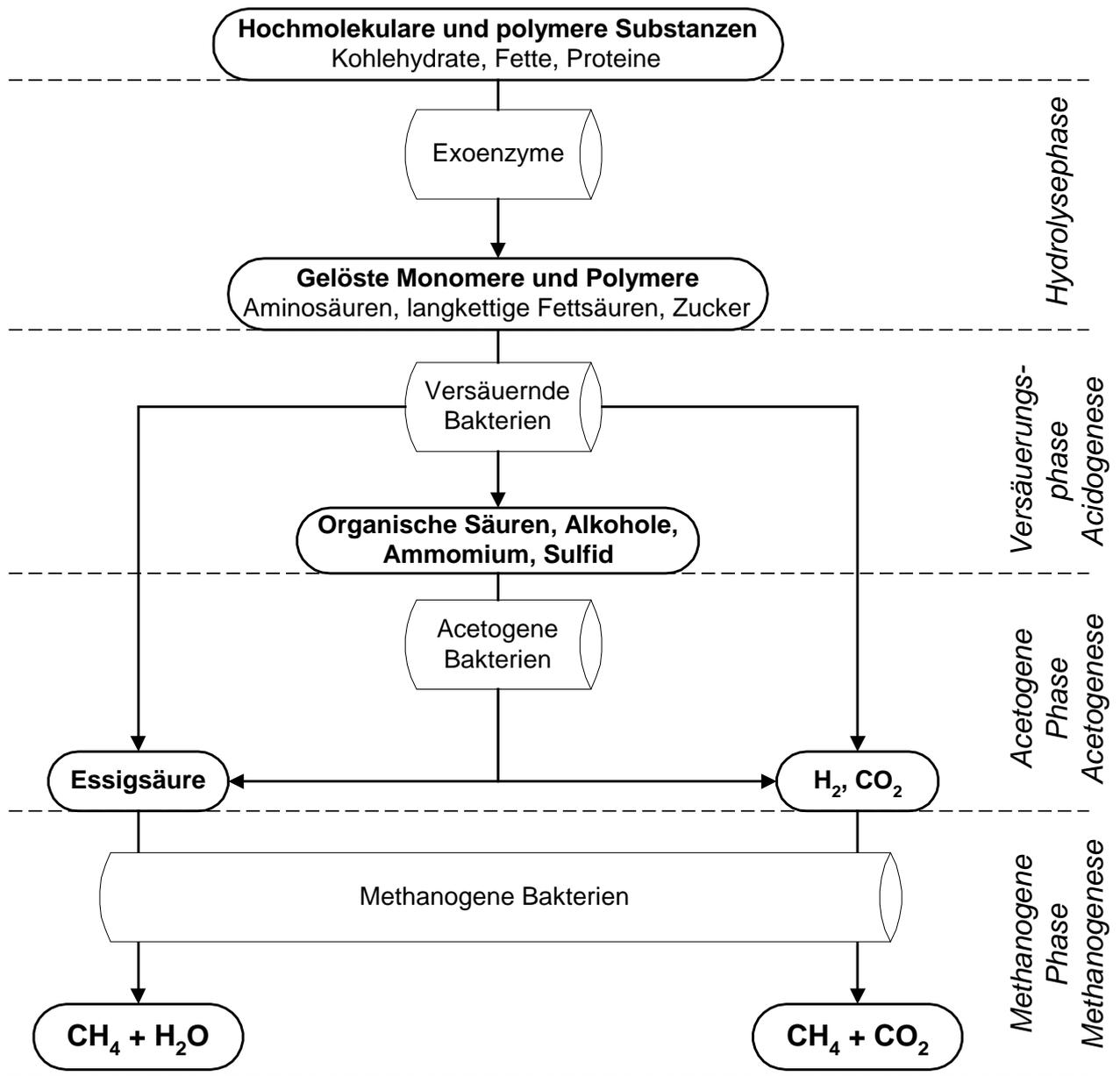


Abbildung 2-3: Mikrobiologischer Weg des mehrstufigen anaeroben Abbaus organischer Materialien zu Biogas

Beim anaeroben Abbau organischer, hochmolekularer Substanzen zu Methan und Kohlendioxid sind verschiedene Mikroorganismengruppen beteiligt. Die Abbildung

2-3 zeigt schematisch den mehrstufigen anaeroben Abbau, die beteiligten Mikroorganismengruppen und die entstehenden Abbauprodukte.

Grundsätzlich lassen sich die Abbauvorgänge in die vier Hauptschritte Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese unterteilen. Die einzelnen Teilschritte unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich beteiligter Mikroorganismen und entstehender Produkte, sondern auch wesentlich durch die notwendigen Milieubedingungen. Die einzelnen Phasen des Abbaus werden nachfolgend näher erläutert.

2.2.1 Hydrolyse der organischen Substanzen

In dieser ersten Phase des anaeroben Abbaus werden die hochmolekularen Substanzen Polysaccharide, Lipide und Proteine durch fakultativ und obligat anaerobe Mikroorganismen in niedermolekulare lösliche Bruchstücke zerlegt, wie Einfachzucker, Oligosaccharide, Glycerin, langkettige Fettsäuren, Aminosäuren, Di- und Oligopeptide. Diese Umwandlung erfolgt durch extrazelluläre Enzyme (Hydrolasen) der versäuernden Bakterien /7/. Die fakultativ anaeroben Mikroorganismen verbrauchen den restlichen im Abwasser gelösten Sauerstoff und führen somit ein ausreichend tiefes Redoxpotential herbei, das für obligat anaerobe Mikroorganismen unabdingbar ist.

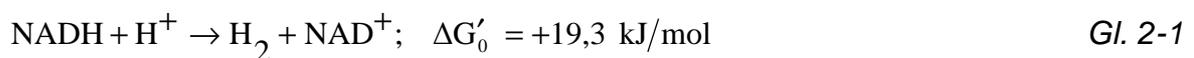
Die Hydrolyse der meisten Biopolymere benötigt wenige Stunden (Kohlehydrate) bis zu wenigen Tagen (Proteine, Lipide). Materialien mit einem hohen Anteil an Lignocellulose und Lignin werden nur langsam und unvollständig abgebaut, da Lignin anaerob nicht gespalten werden kann und somit hemmend auf die Hydrolyse der inkrustierten Polysaccharide Cellulose und Hemicellulose wirkt /8/. In diesem Fall kann die Hydrolyse zum geschwindigkeitslimitierenden Schritt in der Kette des anaeroben Abbaus werden. Durch alkalische Vorbehandlung der Ligninfraktion wird ein Aufweichen der Lignocellulosestruktur erreicht, und die Bindungen zwischen Lignin und Hemicellulose werden gelöst. Nach Herauslösen der alkalilöslichen Hemicellulosefraktion aus dem Verbund entstehen Angriffsstellen für die enzymatische Hydrolyse /2/.

2.2.2 Reaktionen der Säurebildung

Die in der Hydrolysephase gebildeten Monomere und Oligomere werden von den gleichen Bakterien, deren Exoenzyme in der Hydrolysephase wirken, aufgenommen und weiter abgebaut. Den Hauptteil der entstehenden Produkte bilden Carboxylsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Zudem werden auch Milchsäure, Alkohole, Wasserstoff und Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat gebildet.

Die Höhe des Wasserstoffpartialdruckes bestimmt während dieses Abbauschrittes in deutlichem Maße die Zusammensetzung der entstehenden Gärprodukte. Je höher der Wasserstoffpartialdruck ist, desto weniger entstehen Essigsäure und Wasserstoff, es werden in vermehrtem Maße reduziertere Verbindungen wie Propion-, Butter-, Valerian- oder Capronsäure gebildet /9/. Die in der Acidogenese (Säurebildung) entstehenden Produkte sind auch stark abhängig von der Raumlast und damit vom pH-Wert (siehe 2.3 Einflussparameter des anaeroben Abbaus).

Die Verschiebungen in der Zusammensetzung der entstehenden Produkte hängen mit der Rolle des Wasserstofftransporters NAD^+ zusammen. Bei vielen Gärungsreaktionen werden die vom Substrat abgespaltenen H^+ -Ionen auf das NAD^+ übertragen. Den geringsten Einfluß auf den Gärungsweg nehmen die beladenen NAD-Moleküle ($\text{NADH} + \text{H}^+$), wenn ihre Regeneration durch Wasserstoffproduktion erfolgt /10/.



Eine Oxidation des $\text{NADH} + \text{H}^+$ ist jedoch abhängig vom H_2 -Partialdruck. Obiges Gleichgewicht ist nur bei geringem H_2 -Partialdruck zur Seite von NAD^+ und H_2 gerichtet. Die Auswirkungen des Wasserstoffes auf die Vergärung werden in 2.3.2 noch näher erläutert.

Der optimale pH-Wert für die Hydrolyse und Acidogenese liegt zwischen pH 4,5 und pH 6,0 /11/. Bei der Versäuerung von Kohlehydraten kommt es, im Gegensatz zur Versäuerung proteinhaltiger Substanzen, zu einem Abfallen des pH-Wertes.

Beim Abbau von Proteinen entsteht Ammoniak, welcher als starke Base wirkt und die organischen Säuren neutralisiert /4/.

2.2.3 Reaktionen in der acetogenen Phase

Die acetogenen Mikroorganismen bilden das Bindeglied zwischen Versäuerung und Methanogenese. Die Stoffwechselprodukte der acidogenen Mikroorganismen, bestehend aus kurzkettigen Fettsäuren (Propion-, Butter-, Isobutter-, Valerian-, Isovalerian- und Capronsäure), Milchsäure, Alkoholen und Glycerin, werden von den acetogenen Mikroorganismen zu methanogen nutzbaren Substanzen, wie Essigsäure, Hydrogencarbonat, Wasserstoff und Kohlendioxid, umgesetzt /12/.

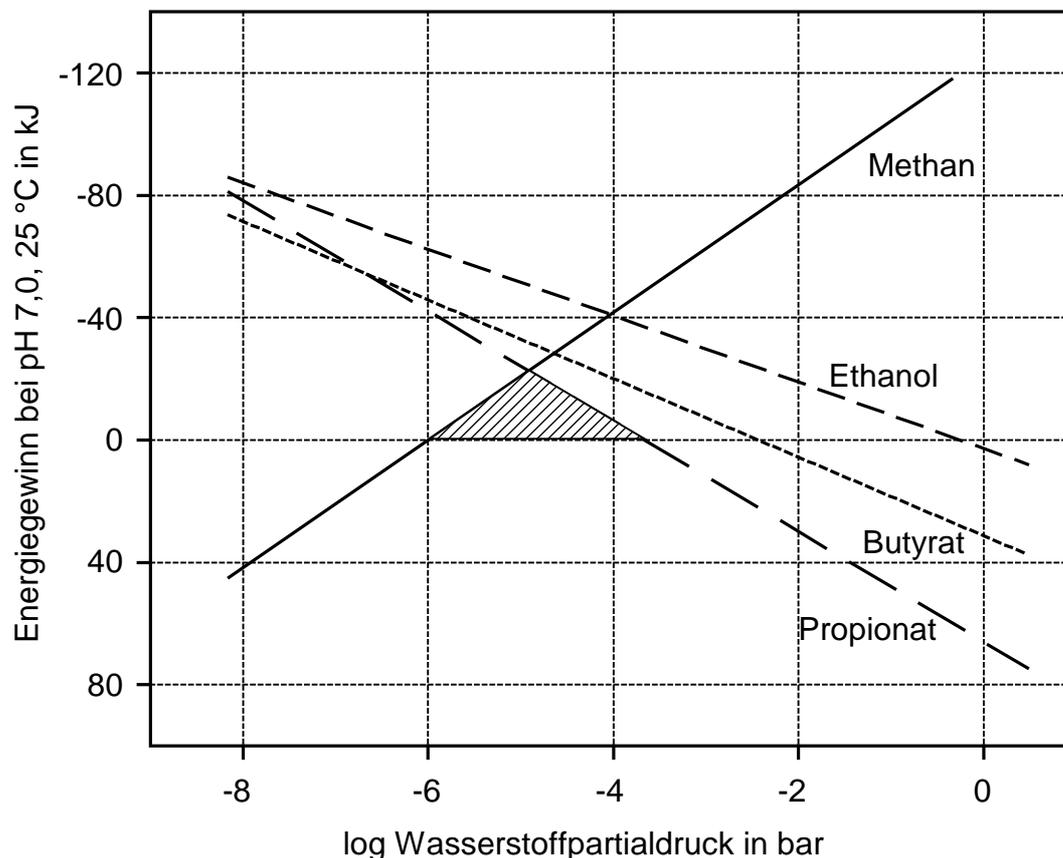


Abbildung 2-4: Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen vom Wasserstoffpartialdruck

Aus reaktionskinetischen Gründen (siehe Abbildung 2-4) und um nicht durch ihr Ausscheidungsprodukt Wasserstoff gehemmt zu werden, leben die

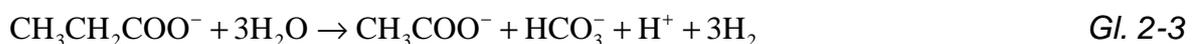
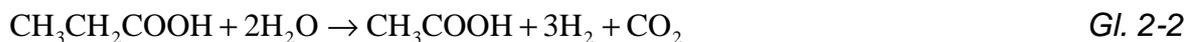
Mikroorganismen dieser Stufe in Symbiose mit den methanogenen Mikroorganismen. Die wasserstoffverbrauchenden Methanbakterien sorgen für einen ausreichend niedrigen Wasserstoffpartialdruck im Fermenter.

Wie aus obiger Abbildung ersichtlich ist, finden die acetogenen Reaktionen aus energetischer Sicht auf Kosten der methanogenen Reaktionen statt. Je geringer der Wasserstoffpartialdruck ist, desto schwächer exergon werden die methanogenen Reaktionen (Substratmangel) und desto stärker exergon werden die acetogenen Reaktionen. In der Symbiose der Mikroorganismen muss ein Kompromiss gefunden werden.

Ein Teil der Energie der exergonen Reaktionen der methanogenen Mikroorganismen wird auf den acetogenen Partner transferiert. Der schraffierte Bereich in Abbildung 2-4 stellt ein „thermodynamisches Fenster“ für den Abbau von Propionsäure dar. Ein Abbau von Propionsäure findet demnach erst unterhalb einem Wasserstoffpartialdruck von 10^{-4} bar statt, ein Buttersäureabbau unterhalb 10^{-3} bar, ein Abbau von Ethanol wird auch bei einem Wasserstoffpartialdruck von etwa einem bar kaum inhibiert /13/.

Bei der Vergärung leicht hydrolysierbarer und versäuerbarer Substanzen kann dieser Reaktionsschritt der geschwindigkeitslimitierende Schritt des Abbaus sein. Grund hierfür sind auch die hohen Generationszeiten der acetogenen Mikroorganismen von zwei bis fünf Tagen, selbst bei optimalen Milieubedingungen /14/. Nachfolgend werden die wichtigsten Reaktionen der acetogenen Mikroorganismen dargestellt /10, 15, 16, 17/:

Propionsäure



Buttersäure



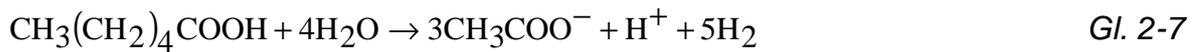
Valeriansäure



Isovaleriansäure



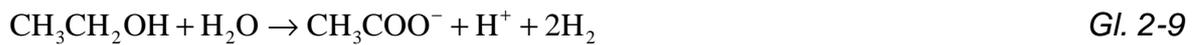
Capronsäure



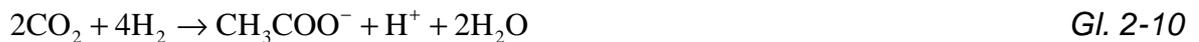
Milchsäure



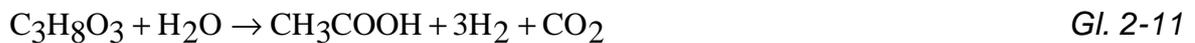
Ethanol



Kohlendioxid und Wasserstoff

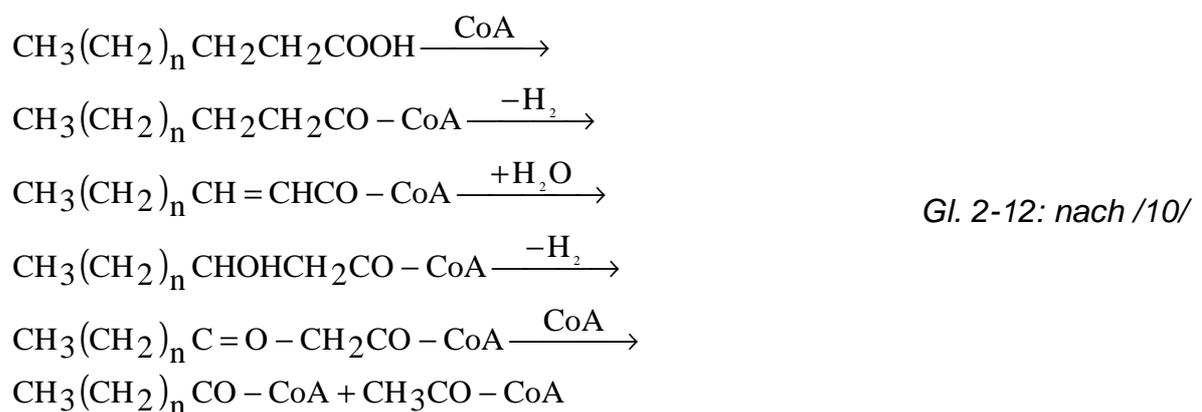


Glycerin



Bei diesen Reaktionen werden die Ausgangssubstrate für die letzte Stufe des anaeroben Abbaus, die methanogene Phase, gebildet.

Der Abbau der längerkettigen Fettsäuren erfolgt ebenfalls in der acetogenen Phase durch β -Oxidation. Die Fettsäureketten werden schrittweise, jeweils um zwei Kohlenstoffatome gekürzt /11/, katalysiert durch das Acetyl-Coenzym A.



Eine langkettige Fettsäure wird mit dem Coenzym A aktiviert, nach zweimaliger Dehydrierung und Aufnahme eines Moleküls Wasser entsteht nach Ablauf der Reaktionen eine um zwei Kohlenstoffatome gekürzte Fettsäure und Essigsäure. Das Essigsäuremolekül kann unmittelbar in den Zitronensäurezyklus eingeschleust werden.

2.2.4 Reaktionen in der methanogenen Phase

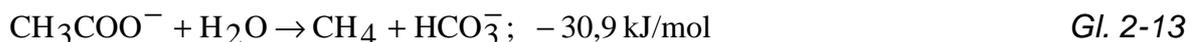
Die Methanbakterien gehören zur Art der Archaeobakterien und gehören zu den ältesten Lebewesen der Welt /18/. Die Zuteilung zu den Archaeobakterien erfolgt aufgrund ihrer Zellwandstruktur ohne Murein und Cytoplasmamembranen und dem Vorhandensein bestimmter Coenzyme (Coenzym M, F420, F430). Diese Coenzyme wurden bei der reduktiven Methanbildung aus Kohlendioxid und Wasserstoff entdeckt. Aufgrund ihrer Zellwandstruktur werden diese Mikroorganismen nicht durch Antibiotika gehemmt, welche sich auf die Mureinsynthese auswirken /19/.

Die Methanbakterien sind strikte Anaerobier und benötigen für ihr Wachstum ein Redoxpotential kleiner -300 mV /20/. Diese anaeroben Milieubedingungen werden von den acetogenen Mikroorganismen erzeugt. Unter der Einwirkung von Sauerstoff werden die verschiedenen Coenzyme in ihrer Funktion beeinträchtigt und die Bakterien zum Teil sehr schnell abgetötet.

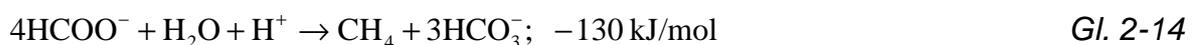
Als Substratspezialisten können die Methanbakterien nur sehr wenige Substrate umsetzen, z.B. Essigsäure, Ameisensäure, Methanol und Kohlendioxid /21/. Wasserstoff dient dabei als universelles Substrat und Kohlendioxid dient als Kohlenstoffquelle und Elektronenakzeptor.

Reaktionen methanogener Mikroorganismen /10, 17, 22, 23, 24/:

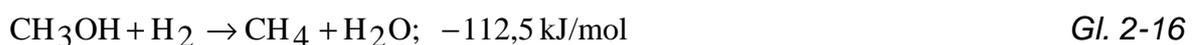
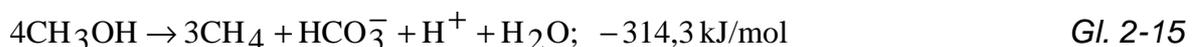
Essigsäure



Ameisensäure



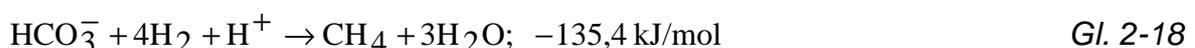
Methanol



Ethanol



Hydrogencarbonat/ Kohlendioxid



Alle Spezies der methanogenen Bakterien sind in der Lage, Kohlendioxid bzw. Hydrogencarbonat umzusetzen, während nur wenige Spezies in der Lage sind, Essigsäure direkt umzusetzen, und nur eine Spezies kann Methanol direkt zu Methan umsetzen.

Eine Gefahr für den anaeroben Abbau besteht darin, dass die acetogenen Mikroorganismen einen anderen symbiotischen, wasserstoffverbrauchenden Partnerorganismus haben. So können z.B. bei sulfathaltigem Abwasser Desulfrikanten anwachsen, die Sulfat zu Schwefelwasserstoff reduzieren. Diese konkurrieren mit den methanogenen Mikroorganismen um das Substrat Wasserstoff und hemmen durch ihr Produkt Schwefelwasserstoff die methanogenen Mikroorganismen (siehe Kapitel 2.3.4).

Wie in obigen Reaktionsgleichungen zu sehen, ist der Energiegewinn aus der Reduktion des Kohlendioxids mit Wasserstoff zu Methan wesentlich höher als der Energiegewinn beim Abbau aus Essigsäure. Dennoch entstehen etwa 70 % des Methans aus Acetat /5, 15/. Ursachen hierfür sind das begrenzte Angebot an Wasserstoff und der hemmende Einfluss hoher Konzentrationen an Wasserstoff auf die acetogenen Mikroorganismen (vgl. Kapitel 2.3.2). Die Synthese von Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid stellt somit eine wichtige Wasserstoffsенke dar und verhindert die Akkumulation des in der Acetogenese entstehenden Wasserstoffes.

Da die Generationszeiten methanogener Mikroorganismen bei über 100 Stunden liegen, bei Abbau energiereicher Substanzen wie Methanol bei etwa 40 Stunden, ist bei Reaktoren mit geringer Verweilzeit eine Ansiedlungsfläche für die Mikroorganismen in Form eines Festbettes oder Biomasserückführung unabdingbar. Außerdem ist die räumliche Nähe der symbiotischen Mikroorganismen durch Durchmischung sicherzustellen, die allerdings langsam erfolgen muss, um eine übermäßige Scherbeanspruchung zu vermeiden.

2.3 Einflussparameter auf den anaeroben Abbau organischer Substanzen

Die vier Stufen des anaeroben Abbaus und die dabei wirkenden Mikroorganismengruppen sind abhängig von zahlreichen Milieubedingungen und Einflussparametern. So kann der anaerobe Abbauprozess nur unter Einhaltung bestimmter Milieubedingungen aufrecht erhalten werden. Je nach Substrat, verfahrenstechnischer Anlagenausstattung und Auswirkung verschiedener Milieubedingungen kann der Prozess gehemmt werden. Im folgenden Kapitel werden die einzelnen Einflussparameter und ihre Auswirkungen auf die entstehenden Produkte bzw. die Mikroorganismen der einzelnen Abbaustufen detailliert dargestellt.

2.3.1 pH-Wert in den verschiedenen Abbaustufen

Beim anaeroben Abbau wirken verschiedene Mikroorganismengruppen, die bei unterschiedlichen Milieubedingungen optimal arbeiten. Deshalb lässt sich für den Gesamtprozess kein optimaler pH-Wert angeben.

Die hydrolisierenden und versäuernden Mikroorganismen benötigen einen niederen pH-Wert zwischen 4,5 und 6. Es findet auch unterhalb eines pH-Wertes von 4,5 noch eine Versäuerung statt, jedoch findet eine Verschiebung hin zur Milchsäuregärung statt.

Die Methanbakterien hingegen bevorzugen ein neutrales Milieu bei einem pH-Wert zwischen 6,8 und 7,4 /25/. Unterhalb eines pH-Wertes von 6,6 findet ein deutlicher Aktivitätsverlust statt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass Methanbakterien auch zwei Monate bei einem pH-Wert von 5 noch überleben /26/. Eine Methanproduktion wurde auch noch bei pH-Wert von 3,5, beim Abbau von Methanol beobachtet /27/ oder in Sedimenten von Salzseen bei einem pH-Wert von 9,2 /28/.

Der pH-Wert ist ebenfalls abhängig von den eingesetzten Substraten. Bei stark kohlehydrathaltigem Substrat kommt es zu einer schnellen und starken

Versäuerung und damit zu einem Absinken des pH-Wertes. Wird hingegen proteinhaltiges Substrat verwendet, wird beim Abbau Ammonium gebildet. Ammonium stellt eine starke Lauge dar und führt damit zu einem Anstieg des pH-Wertes.

Der pH-Wert hat einen sehr hohen Einfluss auf das Mikroorganismenwachstum und die Abbauaktivität der Mikroorganismen. Nach /29/ kann nur der undissoziierte Anteil der Substrate von den Mikroorganismen verwertet werden. Der undissoziierte Anteil der Substrate hängt über folgende Beziehungen von der Gesamtkonzentration an Substrat und vom pH-Wert bzw. der Wasserstoffionenkonzentration ab:

$$[\text{HS}] = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_{\text{DS}}} \cdot [\text{S}]. \quad \text{Gl. 2-20}$$

Die Konzentration des Substrates ergibt sich als Summe des dissoziierten und des undissoziierten Anteils des Substrates zu:

$$[\text{S}] = [\text{S}^-] + [\text{HS}]. \quad \text{Gl. 2-21}$$

Die Dissoziationskonstante für das Substrat ergibt sich über das Massenwirkungsgesetz:

$$K_{\text{Ds}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^-]}{[\text{HS}]}. \quad \text{Gl. 2-22}$$

Der Zusammenhang zwischen pH-Wert und Wasserstoffionenkonzentration lautet:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}. \quad \text{Gl. 2-23}$$

Durch eine Absenkung des pH-Wertes steigt, wie aus Gleichung 4-20 ersichtlich, der undissoziierte Anteil an freien Fettsäuren und damit das Nährstoffangebot für die methanogenen Mikroorganismen. Allerdings kann eine überhöhte Konzentration an freien Fettsäuren auch zu Hemmungen des anaeroben Abbaus führen. Auch der Anteil an undissoziierten Hemmstoffen wie z.B. Sulfid steigt mit sinkendem pH-Wert.

Bei einer Erhöhung des pH-Wertes hingegen steigt der Anteil an undissoziiertem Ammoniak, was ebenfalls zu Hemmungen führen kann. In Abbildung 2-5 sind die Konzentrationen der undissoziierten Anteile von Essig- und Propionsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

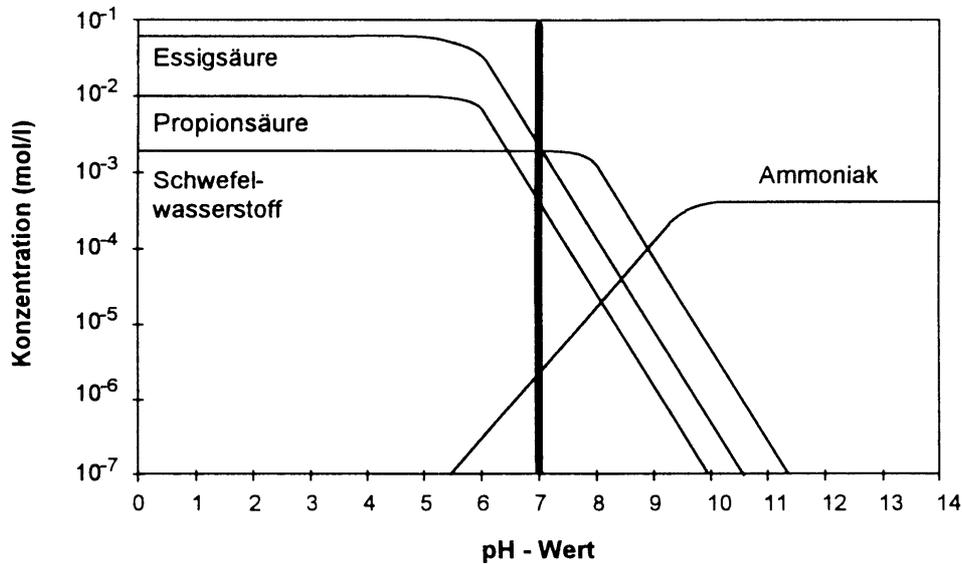


Abbildung 2-5: Undissoziierte Anteile wichtiger Substrate und Hemmstoffe in Abhängigkeit vom pH-Wert /30/

Bei nur geringfügigen Veränderungen des pH-Wertes im Zulauf wird der pH-Wert im Fermenter durch zwei Puffersysteme konstant im neutralen Bereich gehalten. Im leicht sauren Bereich arbeitet das Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem und im leicht alkalischen Milieu das Ammoniak-Ammonium-Puffersystem.

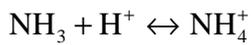
- Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem:



Bei einem Abfallen des pH-Wertes und damit hoher Wasserstoffionenkonzentration verschiebt sich dieses Gleichgewicht auf die linke Seite, und es wird vermehrt Kohlendioxid frei. Bei steigendem pH-Wert dissoziiert das gelöste Kohlendioxid, damit werden Wasserstoffionen frei, die dem Anstieg des pH-Wertes entgegenwirken.

Das Kapazitätsoptimum dieses Puffersystems liegt bei einem pH-Wert von etwa 6,5. Die Wirkungsweise dieses Puffersystems kann an der Gaszusammensetzung verfolgt werden.

- Ammoniak-Ammonium-Puffersystem:



Gl. 2-25

Bei sinkendem pH-Wert verschiebt sich das Gleichgewicht dieses Puffersystems auf die Seite des Ammoniums, wobei Hydroxidionen freigesetzt werden. Bei steigendem pH-Wert wird vermehrt undissoziiertes Ammoniak gebildet. Das Kapazitätsoptimum dieses Puffersystems liegt etwa bei einem pH-Wert von 10.

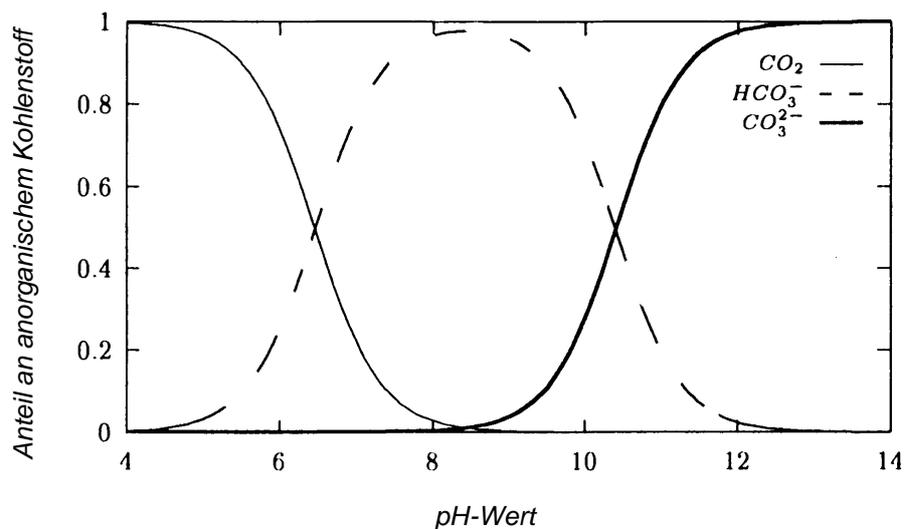


Abbildung 2-6: Anteile des anorganischen Kohlenstoffes im Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem in Abhängigkeit vom pH-Wert /15/

In Abbildung 2-6 sind die Anteile der drei Komponenten dieses Puffersystems in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Bei einem pH-Wert von 4 liegt der gesamte anorganische Kohlenstoff in Form von undissoziiertem Kohlendioxid vor. Bei einem pH-Wert von 13 hingegen liegt der anorganische Kohlenstoff vollständig gelöst als Carbonat vor. In dem zwischenliegenden pH-Bereich puffert dieses System durch Verschiebung obigen Gleichgewichtes.

Bei schnell versäuernden Abwässern oder organischen Ausgangsmaterialien werden oftmals zur Anhebung oder Stabilisierung des pH-Wertes Neutralisationsmittel wie Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Natriumcarbonat Na_2CO_3 oder Natronlauge NaOH zugegeben /31/.

2.3.2 Auswirkungen hohen Wasserstoffpartialdruckes

Wie schon unter 2.2 erläutert, spielt der Wasserstoff bei den anaeroben Abbauvorgängen eine entscheidende Rolle. Besonders bei der Symbiose zwischen acetogenen und methanogenen Mikroorganismen. Hier wirken wasserstoffproduzierende und wasserstoffverbrauchende Mikroorganismen eng zusammen. Die wasserstoffproduzierenden acetogenen Mikroorganismen werden durch ihr eigenes Ausscheidungsprodukt ab einer gewissen Konzentration gehemmt und sind auf den Wasserstoffverbrauch durch die methanogenen Mikroorganismen angewiesen. Diese gegenseitigen Wechselwirkungen, der sogenannte „Interspecies Hydrogen Transfer“, setzen eine räumliche Nähe der verschiedenen Mikroorganismen voraus. Durch Immobilisierungsmechanismen (z.B. Festbetten, Mikroorganismenagglomerate) kann dieser Kontakt verbessert werden, da der entstehende Wasserstoff nicht durch die Flüssigphase diffundieren muss, sondern direkt verwertet werden kann /32/.

Die Auswirkungen hohen Wasserstoffpartialdruckes auf die versäuernden Mikroorganismen äußern sich in der Zusammensetzung der Ausscheidungsprodukte. Es werden stärker reduzierte Produkte wie Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Milchsäure und Ethanol anstelle Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet. Dennoch findet aber eine Versäuerung der organischen Substanzen statt.

In der acetogenen Stufe hingegen verhindert ein hoher Wasserstoffpartialdruck die β -Oxidation der Fettsäuren (Abspaltung von Essigsäure), da keine Dehydrierung stattfinden kann.

Die methanogenen Mikroorganismen benötigen Wasserstoff als Elektronendonator und sind auch gegenüber höheren Konzentrationen an Wasserstoff nicht empfindlich.

Eine übermäßige Wasserstoffbildung ist ein frühzeitiges Anzeichen für einen folgenden Abfall des pH-Wertes. Bei hohem pH-Wert sind die Reaktionen der acetogenen Phase, bei denen Wasserstoff gebildet wird, gehemmt. Die in der Acidogenese gebildeten flüchtigen Fettsäuren reichern sich an und werden nicht mehr zu Methan und Kohlendioxid umgesetzt werden. Die Folge ist ein Absinken des pH-Wertes.

Die Messung des Wasserstoffgehaltes im Biogas ist sehr aussagekräftig, da sich Veränderungen hier sofort bemerkbar machen. Aufgrund der geringen Dichte des Wasserstoffes (ca. 1/10 der Dichte von Methan und ca. 1/20 der Dichte von Kohlendioxid), kann entstehender Wasserstoff sehr schnell detektiert werden.

Es werden Schwellgrenzen von etwa 1300 ppm im Biogas, entsprechend 10^{-6} mol/l in der Flüssigkeit angegeben /33/. Es kann allerdings keine Absolutgröße angegeben werden. Erste Auswirkungen werden schon bei Wasserstoffkonzentrationen von wenigen ppm festgestellt.

2.3.3 Temperaturoptima der Mikroorganismen

Grundsätzlich haben chemische und biochemische Reaktionen eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrheniusbeziehung /34/:

$$k = A * e^{(-E_a / RT)} \quad \text{Gl. 2-26}$$

Bei den biologischen Vorgängen des anaeroben Abbaus trifft dies nur bedingt zu, da die biochemischen Reaktionen durch Enzyme und Exoenzyme katalysiert sind. Diese Enzyme können nur in einem bestimmten engen Temperaturbereich arbeiten. In diesem Temperaturbereich ist die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Arrheniusbeziehung gegeben. Wird dieser Temperaturbereich unter- oder überschritten, werden die Enzyme irreversibel geschädigt. Die Temperaturzunahme bewirkt also zuerst eine Umsatzsteigerung,

bei Überschreitung eines Temperaturmaximums allerdings werden die Enzyme inaktiviert, und der Umsatz bzw. die Abbauleistung nimmt stark ab.

Bezüglich der Temperaturoptima können die anaeroben Mikroorganismen in die drei Gruppen:

- psychrophil ($< 20\text{ °C}$),
- mesophil ($20\text{ °C} - 45\text{ °C}$) und
- thermophil ($> 45\text{ °C}$)

eingeteilt werden /63/. Dies trifft hauptsächlich auf die acetogenen und methanogenen Mikroorganismen zu. Die versäuernden Mikroorganismen sind deutlich temperaturunempfindlicher. Das Temperaturoptimum der versäuernden Mikroorganismen liegt bei etwa 30 °C /9/.

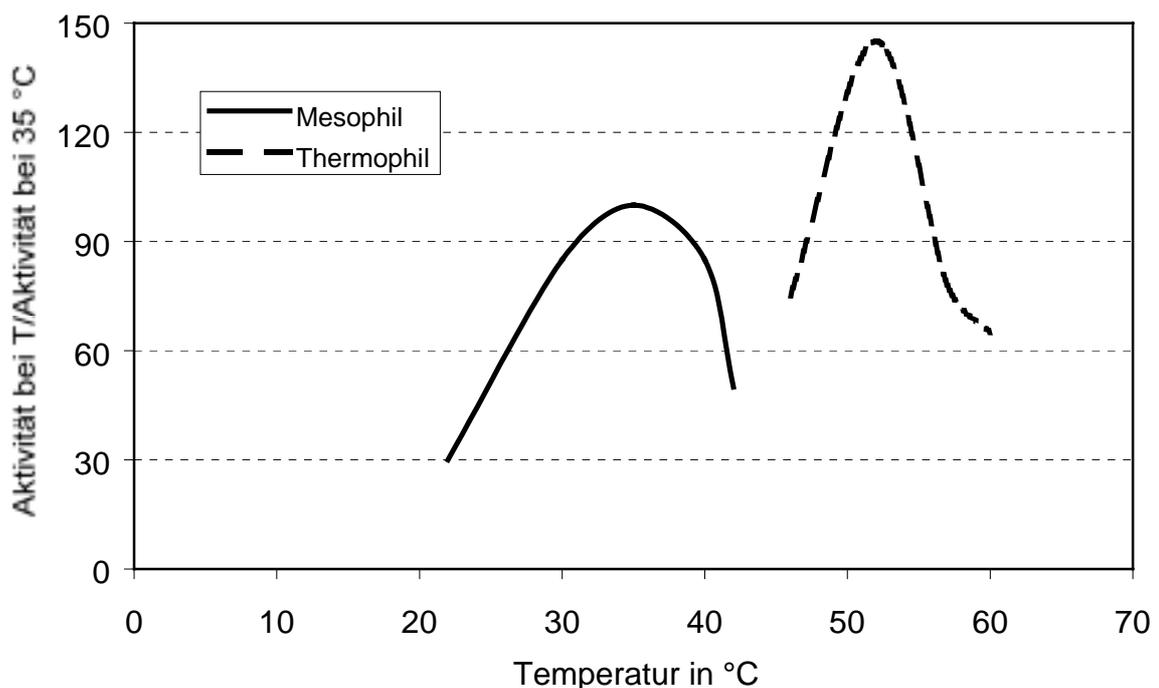


Abbildung 2-7: Aktivität der anaeroben Mikroorganismen beim Abbau von Glucose in Abhängigkeit von der Temperatur (nach /35/)

Prinzipiell findet eine Methangärung in allen Temperaturbereichen statt. Im mesophilen Bereich liegt das Temperaturoptimum der methanogenen Mikroorganismen bei $35-37\text{ °C}$, im thermophilen Bereich bei $52-55\text{ °C}$. Überdies existieren auch im hochthermophilen Bereich zwischen 65 und 75 °C noch

Methanbildner /36/. Im hochthermophilen Bereich arbeiten aber nur wenige, spezialisierte Mikroorganismen, so dass dieser Bereich technisch uninteressant ist.

Der Vorteil der mesophilen Betriebsweise ist eine hohe Prozessstabilität auch bei Temperaturschwankungen (siehe breite Kurve des Temperaturoptimums).

Nach /63/ haben bei einer mittleren Gärtemperatur von 30 - 35 °C Temperaturschwankungen um 3 - 4 K kaum einen Einfluss auf die Gasausbeute. Starke Gaseinbußen (>30 %) wurden dagegen bei kurzzeitiger Überhitzung festgestellt, da die mesophilen Mikroorganismen irreversible Schädigungen erleiden.

Beim thermophilen Prozess ist die Prozessstabilität geringer, da die Enzyme und Mikroorganismen nur in einem sehr engen Temperaturbereich optimal arbeiten (siehe Abbildung 2-7). Bei geringen Abweichungen von dieser optimalen Temperatur sinken die Ertragsausbeuten schnell ab. Der Einfluss von Temperaturschwankungen wirkt sich stärker aus, und die Gefahr einer Ammoniakhemmung wird temperaturbedingt größer (siehe 2.3.4.3).

Durch das geringere Lösungsvermögen von Kohlendioxid in der Fermenterflüssigkeit bei höherer Temperatur steigt der Kohlendioxidanteil im Biogas. Der Methangehalt erniedrigt sich deshalb um einige Vol.-%, wodurch auch der Heizwert des Biogases sinkt.

Vorteile der thermophilen Betriebsweise sind ein erhöhter Umsatz und damit geringere Verweilzeit, allerdings ist die Energie, die zur Beheizung der Fermenter benötigt wird, höher.

Bei der Behandlung hygienisierungspflichtiger Reststoffe wie Biomüll oder Fettabscheider kann bereits durch thermophile Betriebsweise unter Beachtung einiger Prozessführungsparameter eine ausreichende Hygienisierung erreicht werden /37/. Allerdings ist der Umsatz von Fetten bei der thermophilen Betriebsweise geringer als bei mesophiler Betriebsweise /38/.

Durch das schlechtere Lösungsvermögen von Sauerstoff bei höheren Temperaturen werden schneller anaerobe Milieubedingungen erreicht /39/.

2.3.4 Hemmende und toxische Substanzen

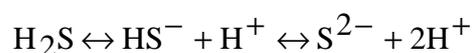
In dem nachfolgenden Kapitel werden negative Auswirkungen auf den anaeroben Abbauprozess durch verschiedene Substanzen näher erläutert. Bei diesen Substanzen spielen zum einen die Konzentrationen, ab der sie einen hemmenden Einfluss ausüben, eine Rolle, zum anderen hängt die Auswirkung der Hemmung stark vom pH-Wert ab. Die Wirkung verschiedener Hemmstoffe kann auch durch antagonistische oder synergistische Effekte beeinflusst werden, z.B. kann die Hemmwirkung von Schwermetallionen durch Komplexbildung oder Ausfällung unter Anwesenheit von Schwefelwasserstoff vermindert werden.

Bei anaeroben Fermentern kann auch eine Adaptation der Mikroorganismen an bestimmte Milieubedingungen erfolgen, so dass man schwer von klaren Schwellenkonzentrationen sprechen kann, sondern immer das komplette Umfeld betrachten muss.

2.3.4.1 Schwefelwasserstoff

Schwefel spielt eine wichtige Rolle, da Schwefel zum einen ein essentieller Mineralstoff ist und zum anderen in höheren Konzentrationen eine hemmende Wirkung auf die Mikroorganismen ausüben kann. Quellen für Schwefel sind proteinhaltige Abwässer oder Abfallstoffe (Aminosäuren Cystein und Methionin), Schwefelsäure, aus der Reinigung von Edelstahlbehältern, oder Sulfate, z.B. aus der Schwefelung von Kartoffeln vor der Verarbeitung.

Sulfate werden von schwefelreduzierenden Mikroorganismen zu Schwefelwasserstoff umgewandelt. Der entstehende Schwefelwasserstoff wird zum Teil mit dem entstehenden Biogas frei, ist aber auch wasserlöslich und dissoziiert nach untenstehender Gleichung als schwache Säure, wobei Hydrogensulfid und Sulfidionen entstehen.



Gl. 2-27

Bei einer Überlastung des Fermenters und einem daraus resultierenden Absinken des pH-Wertes verschiebt sich obiges Gleichgewicht auf die Seite des undissoziierten Schwefelwasserstoffes, und die Hemmwirkung nimmt zu.

Eine besonders starke Abhängigkeit vom pH-Wert liegt in einem Bereich zwischen pH 6 bis pH 8 vor, der für den Betrieb von Anaerobanlagen wichtig ist (siehe Abbildung 2-8). Bei pH 6 liegen etwa 90 % des Gesamtsulfids als Schwefelwasserstoff vor, bei pH 8 hingegen weniger als 10 % /10/.

Einen weiteren Einfluss auf die Toxizität des Schwefelwasserstoffes hat die Temperatur; mit steigender Temperatur nimmt die Toxizität des Schwefelwasserstoffes zu.

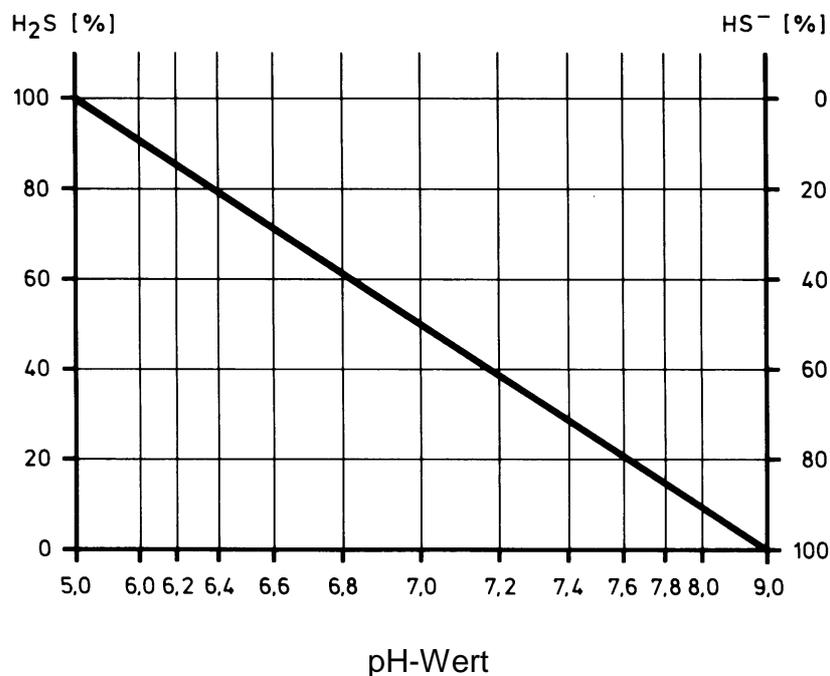
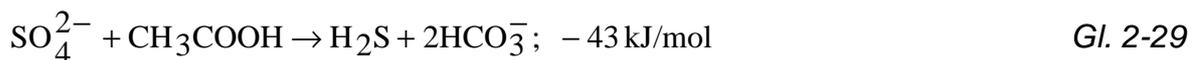
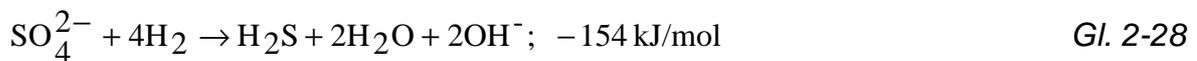


Abbildung 2-8: Prozentualer Anteil des undissoziierten, toxischen Schwefelwasserstoffes in Abhängigkeit vom pH-Wert /40/

Aber auch Sulfidionen können ab einer gewissen Konzentration toxisch auf die anaeroben Mikroorganismen wirken. Normalerweise stören Konzentrationen bis zu 100 mg/l H₂S den Metabolismus der Mikroorganismen nicht, nach längerer Adaptationsphase wirken sich auch doppelt so hohe Konzentrationen nicht negativ aus. Es wurden bei adaptierten Kulturen auch Konzentrationen von 600 mg/l Na₂S und 1000 mg/l H₂S /39/ akzeptiert. In Abhängigkeit vom pH-Wert wurde eine 50 %-ige Hemmung der Methanbildung bei Konzentrationen von 350 bis

850 mg H₂S/l gemessen /41/. /42/ schreibt von einer 50 %-igen Inhibierung der Methanbildung bei 270 mg/l undissoziiertem Schwefelwasserstoff.

Eine Hemmung kann auch durch Konkurrenz um das Substrat Wasserstoff zwischen sulfatreduzierenden und methanogenen Mikroorganismen unter Anwesenheit von Sulfat geschehen. Aus energetischen Gründen wird die Reduktion des Sulfates zu Schwefelwasserstoff der Methanbildung vorgezogen, für die Methanbildung fehlen der nötige Wasserstoff bzw. Essigsäure. Nachfolgende Gleichungen zeigen die Synthese von Schwefelwasserstoff aus Wasserstoff, Essigsäure und Sulfat /43/.



Die Reaktionsenthalpie bei diesen Umsetzungen beträgt -154 kJ/mol bzw. -43 kJ/mol , bei der Umsetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff oder Essigsäure zu Methan hingegen nur $-135,4 \text{ kJ/mol}$ bzw. $-30,9 \text{ kJ/mol}$.

Ein weiterer Zusammenhang besteht zwischen der Hemmung durch Schwefelwasserstoff und dem Verhältnis zwischen CSB und reduzierbarem Schwefel.

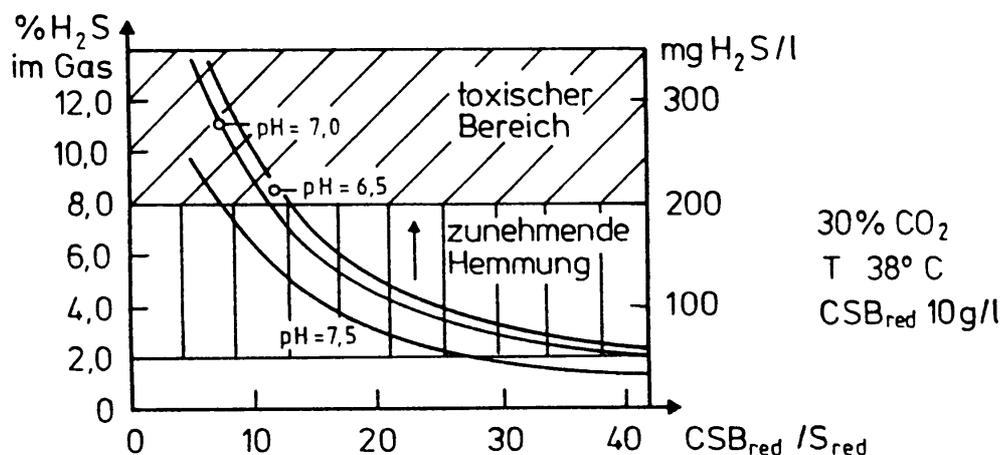


Abbildung 2-9: H₂S-Konzentration in der Gas- bzw. Flüssigphase in Abhängigkeit vom CSB_{red}/S_{red}-Verhältnis bei verschiedenen pH-Werten /40/

Abbildung 2-9 zeigt die Schwefelwasserstoffkonzentration in Gas- und Flüssigphase in Abhängigkeit vom CSB_{red}/S_{red} -Verhältnis unter Einfluss verschiedener pH-Werte. Hier ist zu sehen, dass mit abnehmendem CSB_{red}/S_{red} -Verhältnis der Einfluss des pH-Wertes auf die Hemmwirkung stärker wird.

Ein $CSB:SO_4^{2-}$ Verhältnis kleiner als 0,67 reicht aus, um die Methanbakterien in anaeroben Ökosystemen zu verdrängen /44/. Ein weiterer Selektionsvorteil der Sulfatreduzierer ist die Vielfalt an Kohlenstoffquellen, die verwertet werden kann. Außerdem sind die Sulfatreduzierer nicht auf einen syntrophen Partnerorganismus angewiesen, da sie keine Elektronen auf Protonen übertragen müssen /45/.

Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff kann auch durchaus positive Effekte haben, wie die Ausfällung von Schwermetallionen, welche ab einer gewissen Konzentration die Mikroorganismen ebenfalls schädigen, oder durch Verminderung des pH-Wertes und des Wasserstoffpartialdruckes.

Umgekehrt kann es auch zu einer Hemmung des Prozesses kommen, falls Fällungsreaktionen einen Mangel an essentiellen Schwermetallen hervorrufen. Metallionen wie etwa Cobalt oder Nickel werden für den Aufbau der Coenzyme benötigt /46/.

Die Auswirkungen der Sulfatreduktion bzw. die Konzentration an Schwefelwasserstoff beeinflussen jedoch die hydrolisierenden und versäuernden Mikroorganismen nicht. Durch zweistufige Prozessführung kann in der ersten Stufe, bedingt durch den niederen pH-Wert, ein Großteil des Schwefels in Form von Schwefelwasserstoff mit dem Hydrolysegas entfernt werden. Dies bringt zwei entscheidende Vorteile mit sich. Zum einen ist die Gefahr einer Hemmung durch Schwefelwasserstoff in der Methanstufe dadurch minimiert, zum anderen ist der Anteil an Schwefelwasserstoff im Biogas der zweiten Stufe deutlich geringer. Falls das Gas der ersten Stufe getrennt erfasst und z.B. über einen Biofilter abgeleitet wird, vermindert dies die Notwendigkeit einer aufwendigen Gasreinigung und Korrosionsprobleme bei der anschließenden Gasverwertung.

Zur Überwachung der Schwefelwasserstofftoxizität ist eine Analyse des Anteils im Biogas der sicherste Betriebsparameter, da er online gemessen werden kann und somit direkt und schnell auf den Prozess eingegriffen werden kann, z.B. durch Erhöhung des pH-Wertes oder Zugabe Fällungsmitteln (Schwermetalle).

2.3.4.2 Organische Säuren

Die organischen Säuren (flüchtige Fettsäuren) gelangen zum Teil mit dem Substrat (Abwasser) in die Fermenter oder werden im Verlauf der oben geschilderten anaeroben Abbaureaktionen aus dem Substrat gebildet. Während eines stabilen Prozessverlaufes stehen die Säurebildung aus den Substraten und der Säureabbau in der acetogenen und methanogenen Phase im Gleichgewicht.

Bei einer Unterversorgung mit Substrat geht die Bildung der freien Fettsäuren und damit die Biogasproduktion zurück. Übersteigt das Angebot an freien Fettsäuren, aufgrund zu starkem Substratangebot oder schlechten Milieubedingungen in der Methanstufe die Abbaukapazität der Methanbakterien, kommt es zu einer Anhäufung an flüchtigen organischen Fettsäuren im Fermenter. Für die wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren lässt sich folgendes Dissoziationsgleichgewicht, zwischen dissoziiertem und undissoziiertem Anteil, in wässriger Lösung angeben.



Ähnlich wie bei der Hemmung durch Schwefelwasserstoff geht man davon aus, dass vornehmlich der undissoziierte Anteil der freien Fettsäuren für die Hemmeffekte verantwortlich ist. In dieser undissoziierten Form sind die freien Fettsäuren lipophil und können unkontrolliert in die Mikroorganismenzelle diffundieren. Durch das neutrale Milieu im Inneren der Zelle verschiebt sich obiges Dissoziationsgleichgewicht wieder zur Seite der dissoziierten Fettsäuren. Diese Dissoziation bewirkt eine Ladungsverschiebung innerhalb der Zelle, welche eine Denaturierung von Zellproteinen verursacht.

Eine Anhäufung an organischen Säuren führt zunächst zum Absinken des pH-Wertes, vor allem bei ungenügender Pufferkapazität des Fermenterinhalt, einhergehend mit einem ansteigenden Kohlendioxidgehalt im Biogas. Der niedrige pH-Wert wirkt sich negativ auf die Methanbildung aus, da die methanogenen Mikroorganismen ein neutrales Milieu bevorzugen. Dieser Effekt wird verstärkt durch einen zunehmenden Anteil an hemmenden, undissoziierten organischen Säuren, einhergehend mit sinkendem pH-Wert.

In Abbildung 2-10 sind die prozentualen Anteile an undissoziierten Fettsäuren für die drei Fettsäuren Essig-, Propion- und Buttersäure in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen.

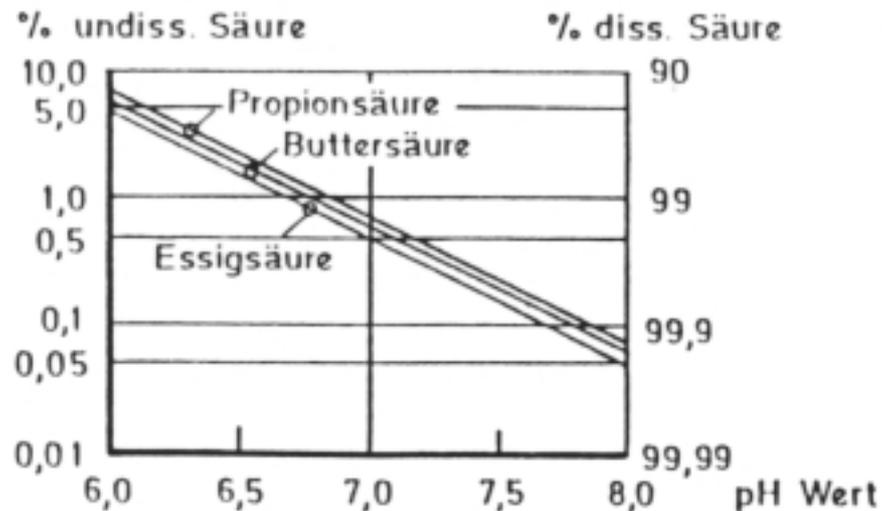


Abbildung 2-10: Prozentualer Anteil von undissoziierten flüchtigen Fettsäuren an den Gesamtfettsäuren in Abhängigkeit vom pH-Wert /40/

In der folgenden Abbildung 2-11 ist speziell für Essigsäure der Verlauf der Hemmung in Abhängigkeit von der Essigsäurekonzentration über den pH-Wert aufgetragen. Bei pH-Werten von unter 7 können bei Konzentrationen von mehreren 100 mg/l Essigsäure Hemmerscheinungen auftreten. Nach /26/ liegt die Grenze für die methanogenen Mikroorganismen bei 30 mg/l Essigsäure. Für verzweigte Fettsäuren, wie Isobuttersäure oder Isovaleriansäure, kann die verträgliche Obergrenze bei unadaptierten Kulturen schon bei wenigen ppm (50 ppm für Isobuttersäure /47/) undissoziiertem Fettsäureanteil liegen. Zudem spielt das molare Verhältnis der freien Fettsäuren untereinander eine Rolle /48/.

Die Effekte des negativen Einflusses höherer Konzentrationen flüchtiger Fettsäuren sind vor allem bei der Behandlung stärkehaltiger, leicht versäuerbarer Abwässer und Reststoffe zu beachten, um ein übermäßiges Absinken des pH-Wertes zu vermeiden.

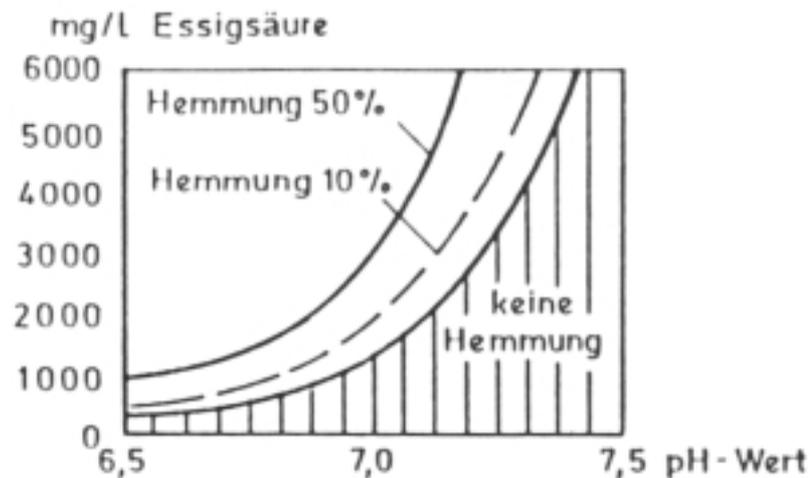
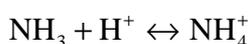


Abbildung 2-11: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Essigsäurekonzentration /40, 49/

Auch langkettige Fettsäuren, die beim anaeroben Fettabbau entstehen, hemmen in größeren Konzentrationen sowohl die acetogenen, als auch die methanogenen Mikroorganismen. Eine Hemmung kann schon bei 1,2 mM C12 und C18 eintreten /50/. Es wurde eine 50 %-ige Inhibierung der Methanogenese bei 4,4 mM Ölsäure und bei 3,2 mM Linolsäure beobachtet /51/.

2.3.4.3 Ammonium und Ammoniak

Ammonium stellt eine wichtige Nährstoffquelle für die methanogenen Mikroorganismen dar. Ammoniak wird beim Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen, vor allem von Proteinen, freigesetzt. Abhängig vom pH-Wert und der Temperatur kann Ammonium und das damit in Gleichgewicht stehende Ammoniak zu einem wesentlichen Hemmfaktor für die methanogenen Mikroorganismen werden. Die versäuernden Mikroorganismen werden in ihren Abbaureaktionen hingegen kaum beeinträchtigt /52/. Auch für Ammonium und Ammoniak lässt sich in wässriger Lösung ein pH-Wert abhängiges Dissoziationsgleichgewicht angeben.



Gl. 2-31

Für die Hemmwirkung ist vornehmlich der undissoziierte Anteil, das Ammoniak verantwortlich. Der Anteil des undissoziierten Ammoniak steigt in wässriger Lösung nach obigem Gleichgewicht mit steigendem pH-Wert. Bei einem pH-Wert größer pH 9 liegt das Gleichgewicht vollständig auf der linken Seite des undissoziierten Ammoniaks, das sehr gut wasserlöslich ist.

Eine beginnende Hemmung nicht adaptierter methanogener Mischpopulationen wurde bei Ammoniumstickstoffkonzentrationen von 700 mg NH_4^+ /l /53/ bzw. 1800 mg NH_4^+ /l beobachtet /54/. Für methanogene Reinkulturen wurden höhere Werte von 3300 mg NH_4^+ /l /55/ und 4200 mg NH_4^+ /l /56/ für eine beginnende Hemmung ermittelt. /57/ gibt eine Hemmung in einem Bereich von 4000-10000 mg NH_4^+ /l an. Die hemmende Wirkung des freien Ammoniaks im Fermenter tritt bereits bei wesentlich geringeren Konzentrationen auf. So konnte eine einsetzende Hemmung bereits bei 80 mg NH_3 /l /58/ und eine vollständige Hemmung der Methanbildung bei 150 mg NH_3 /l /59/ beobachtet werden. /60/ gibt eine 50 %-ige Inhibierung bei einer Konzentration von 220 mg NH_3 /l an.

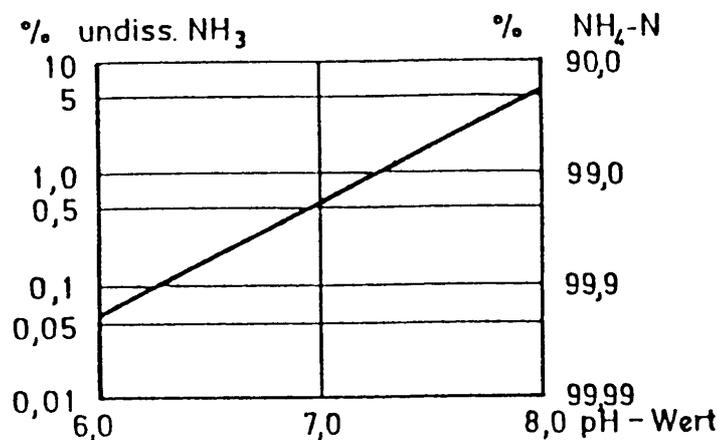


Abbildung 2-12: Abhängigkeit des Ammonium- (NH_4^+) / Ammoniak- (NH_3) Gleichgewichtes vom pH-Wert /40/

Obiges Gleichgewicht ist nicht nur vom pH-Wert sondern auch stark von der Temperatur abhängig. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht auf die rechte Seite.

Bei einer Temperatur von 35 °C und einem pH-Wert von 7 liegt 1,1 % des Ammoniumstickstoffes als freies Ammoniak vor, bei gleicher Temperatur und einem pH-Wert von 8 sind es bereits 10,2 % /61/.

Nach /61/ sollte der Anteil an freiem Ammoniak im Gas kleiner als 80 – 100 ppm sein. Ammonium führt zu Kalium-Verlust der methanogenen Zellen /62/ und kann je nach Spezies auch Wechselwirkungen mit Ca^{2+} oder Na^+ eingehen /56/.

Anhand der oben angegebenen, stark voneinander abweichenden Literaturwerte ist bereits ersichtlich, dass die Hemmung stark von Milieubedingungen beeinflusst ist und dass es in weiten Bereichen zu einer Adaptation der Mikroorganismen kommen kann. Experimentell ermittelte Werte dienen nur als Anhaltswerte.

2.3.4.4 Sauerstoff

Wie unter 2.2.4 beschrieben, sind die obligat anaeroben methanogenen Mikroorganismen sehr empfindlich gegen das Einbringen von Sauerstoff in den Fermenter. D.h. größere Mengen an Sauerstoff können die letzte Stufe des anaeroben Abbaus zum Erliegen bringen. Beim Eintrag nur kleiner Mengen an Sauerstoff, z.B. durch Substratzufuhr oder mechanische Eingriffe, ist die Auswirkung meist gering, da bis zu 50 % der versäuernden Bakterien aerob oder fakultativ anaerob sind und den Sauerstoff in Kürze verbrauchen /63/. Zudem wird durch reduzierende Substanzen das Redoxpotential auf ein genügend niedriges Niveau von unter -300 mV gebracht. Ein Anteil von Stickstoff im Biogas ist ein sicheres Zeichen für Sauerstoffeintrag in den Fermenter.

2.3.4.5 Metalle

Alkali-, Erdalkali- und viele Schwermetalle werden in bestimmten Konzentrationen für den anaeroben Abbau benötigt. Alkali- und Erdalkalimetalle, wie Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium, regulieren den osmotischen Druck und den Elektrolythaushalt der Zellen. Viele Schwermetalle werden auch als Spurenelemente benötigt. Bei Anwesenheit geringer Konzentrationen an Eisen, Nickel, Kupfer, Kobalt und Molybdän konnte eine stimulierende Wirkung auf die Methanbildung beobachtet werden /64/.

Chemische Fällungsreaktionen der Metalle mit gelöstem Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid haben eine entgiftende Wirkung (mit Ausnahme von Chrom) /10/.

Tabelle 2-2: Hemmende und toxische Konzentrationen verschiedener Metalle in der flüssigen Phase des Reaktorinhaltes, nach Autoren unterteilt

Substanz	Konzentration: Hemmung (Toxizität) [mg/l]			
	/65, 66, 67, 68/	/69/	/70/	/71/
Chrom	28-200	100-300 (500)	120-300 (260-500)	120-300 (200-500)
Nickel	50-200	100-300 (500)	10-300 (130-500)	10-300 (30-1000)
Kupfer	5-100	150-200 (300)	40-250 (170-300)	40-250 (170-300)
Zink	3-100	150 (250)	250-400 (250-600)	150-400 (250-600)
Cadmium	70	k.A.	150-600 (k.A.)	k.A. (20-600)
Blei	8-30	k.A.	340 (340)	300-340 (340)
Natrium	5000-14000	k.A.	k.A.	k.A.
Kalium	2500-5000	k.A.	k.A.	k.A.
Calcium	2500-7000	k.A.	k.A.	k.A.
Magnesium	1000-1500	k.A.	k.A.	k.A.

Der Übergang von positiver Auswirkung über Hemmung und Toxizität durch Metalle ist fließend und stark beeinflusst von den Milieubedingungen. Eine Störung im anaeroben Prozess durch Schwermetalle äußert sich zuerst in einem Rückgang der Gasproduktion durch Inhibierung der Methanbakterien. Dies bewirkt einen Anstieg der flüchtigen Fettsäuren, gefolgt von einer pH-Wert-Absenkung. Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über die wichtigsten Metalle und die hemmenden bzw. toxischen Konzentrationen.

Dabei ist die toxische Wirkung der zweiwertigen Kationen der Erdalkalimetalle (Calcium und Magnesium) stärker als die der Einwertigen.

2.3.5 Zusammensetzung des Substrates

Die Substratzusammensetzung hat starken Einfluss auf den weiteren Verlauf der Vergärung. Je nach Substratzusammensetzung können Hemmerscheinungen auftreten bis zum Zusammenbruch der Vergärung. Starke Versäuerung, der Gehalt an Schwefelwasserstoff im Biogas, der Ammoniakanteil und der Abbaugrad werden stark von der Substratzusammensetzung beeinflusst. Ein

Mangel, ungünstige Verteilung der Nährstoffe oder unzureichender Kohlenstoffgehalt haben ebenfalls starke Auswirkungen auf den Gärprozess.

Die Mikroorganismen, vor allem die Methanbakterien, benötigen für ihr Wachstum Nährstoffe. Stickstoff, in Form von Ammonium, stellt dabei einen Hauptfaktor dar. Der meist in gebundener Form von Aminosäuren, Eiweißmolekülen oder Peptiden vorliegende Stickstoff muss durch Ammonifikation zuerst in eine verwertbare Form übergeführt werden.

Für eine optimale Gasausbeute sollte ein Kohlenstoff : Stickstoff- (C : N) Verhältnis zwischen 16 : 1 und 25 : 1 angestrebt werden /72/, /73/, /74/. Für den anaeroben Abbau von Kohlehydraten ist ein Nährstoffverhältnis von CSB : N : P von 300 : 5 : 1, für den Abbau von Lipiden und Proteinen von CSB : N : P von 800 : 5 : 1 /75/, /10/, erforderlich. Bei Stickstoffmangel kann der Kohlenstoff nur unvollständig genutzt werden. Im Überschuss vorhandener Stickstoff wird von den Mikroorganismen ammonifiziert und kann als Ammonium oder Ammoniak hemmende und toxische Einflüsse ausüben.

Tabelle 2-3: Erforderliche Konzentrationen einiger Spurenelemente für einen optimalen anaeroben Abbau /76/

Substanz	Konzentration [mg/l]
Kobalt	0,06
Molybdän	0,05
Nickel	0,006
Selen	0,008
Chrom	0,005 – 50
Mangan	0,005 – 50
Blei	0,02 - 200

Für den Phosphorbedarf, bezogen auf Stickstoff sollte ein N:P-Verhältnis von 7:1 nicht unterschritten werden, der Schwefelbedarf liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung /77/. Phosphate werden zur Synthese von Nucleinsäuren und Phospholipiden und zur Synthese des Energieträgers Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) benötigt. In wachsenden Mikroorganismenzellen werden die ATP-Moleküle alle zwei Stunden regeneriert /78/. Verwertbare

Schwefelquellen stellen etwa Sulfid oder die schwefelhaltige Aminosäure Cystein dar.

Für eine optimale Versorgung der Mikroorganismen und um den Zellaufbau zu gewährleisten, werden neben Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel auch Mindestmengen der unter 2.3.4.5 genannten Alkali-, Erdalkalimetalle und sonstiger Spurenelemente benötigt. Für den Aufbau der Coenzyme werden Cobalt und Nickel benötigt [46]. Da die Spurenelemente einen sehr hohen Wirkungsgrad haben, können sowohl Mangel als auch Überdosierung schädlich wirken. Tabelle 2-3 gibt einen Überblick über die erforderlichen Konzentrationen einiger Spurenelemente für einen optimalen anaeroben Abbau.

2.3.6 Verweilzeit

Allgemein bedeutet die durchschnittliche Verweilzeit in einem Fermenter die Zeit, in der der Fermenterinhalt einmal ausgetauscht wird. Die hydraulische Verweilzeit lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$\Theta = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad \text{Gl. 2-32}$$

Die notwendige Verweilzeit in einem Fermenter hängt von zahlreichen Faktoren ab, wie:

- Temperatur
- Fermenterbelastung (organische Trockensubstanz, Zulaufvolumen, Substratzusammensetzung)
- Konzentration an aktiver Biomasse
- gewünschter Abbaugrad

und kann u.U. auch durch Schwimm- oder Sinkschichten und eine dadurch bedingte Volumenreduktion beeinflusst werden.

Da die Generationszeit, vor allem der methanogenen Mikroorganismen, bei mehreren Tagen liegt (siehe 2.2.4), kommt es bei zu geringen Verweilzeiten, unterhalb der Generationszeit, zu Auswaschungen der Mikroorganismen und damit einem sinkenden Abbaugrad. Um die Verweilzeit weiter verkürzen zu

können, was vor allem bei der industriellen Abwasserreinigung anzustreben ist, um zu große Reaktorvolumina bei gering konzentrierten Abwässern zu vermeiden, muss deshalb eine Anreicherung aktiver Biomasse im Reaktor stattfinden. Dies kann durch Immobilisierung der Mikroorganismen auf Trägermaterialien (Fest-, Wirbelbett) oder durch Schlammrückführung geschehen. Verschiedene Reaktorsysteme, die auch zur Anreicherung von Biomasse geeignet sind, werden unter 2.6 näher beschrieben.

2.3.7 Durchmischung

Gute Durchmischung und Verteilung beeinflussen in starkem Maße die Geschwindigkeit und Vollständigkeit des anaeroben Abbaus. Um einen guten Kontakt zwischen dem Substrat und den Mikroorganismen herzustellen und einen intensiven Stoffwechsel zu ermöglichen, ist eine starke Durchmischung, besonders während der Hydrolyse und Acidogenese, notwendig. Eine kräftige Durchmischung verringert Temperatur- und pH-Wert-Gradienten innerhalb des Fermenters und ermöglicht einen leichten Austritt der Gasbläschen. Die Ausbildung von Schwimm- und Sinkschichten wird ebenfalls verringert oder unterbunden.

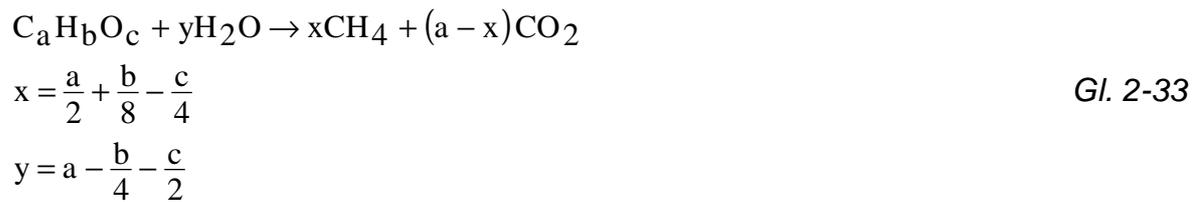
Gegen eine zu starke Durchmischung spricht aber der hohe Energieaufwand. Außerdem ist für eine gute Methanisierung eine schonende Umwälzung anzustreben, um die Symbiose zwischen den acetogenen und methanogenen Mikroorganismengruppen durch Scherbeanspruchung nicht negativ zu beeinflussen. Bei zu starker Durchmischung kann es hier zu einer Abnahme der Methanproduktion kommen.

Um den unterschiedlichen Anforderungen der beteiligten Mikroorganismengruppen bezüglich der Durchmischung besser zu entsprechen, ist eine zweistufige Prozessführung von Vorteil oder ein Reaktor mit Festbetteinbauten.

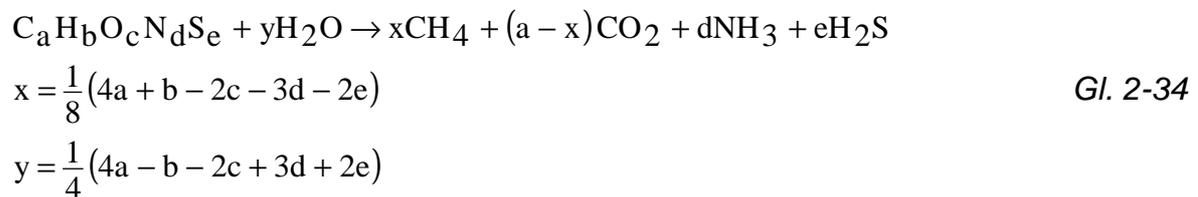
Ausreichende Durchmischung und Verteilung können durch verschiedene Möglichkeiten erzielt werden wie die mechanische Umwälzung durch Umwälzpumpen oder durch Rührwerke. Eine schonende Umwälzung kann auch durch das Einblasen von Biogas am Behälterboden verwirklicht werden /79/.

2.4 Zusammensetzung und Eigenschaften von Biogas

Von entscheidendem Einfluss auf die Zusammensetzung des entstehenden Biogases ist die Zusammensetzung der Ausgangssubstrate. Entsprechend der Formel nach Buswell /80, 81/ kann die theoretische Biogaszusammensetzung aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Ausgangssubstanz bezüglich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach folgender Reaktionsgleichung ermittelt werden:



Diese Formel zur theoretischen Berechnung der Biogaszusammensetzung wurde von Boyle /82/ um die Elemente Stickstoff und Schwefel erweitert, um auch die theoretische Biogaszusammensetzung bei eiweißhaltigen Substraten berechnen zu können:



Mit diesen Formeln ergeben sich die in untenstehender Tabelle angegebenen theoretischen Biogaszusammensetzungen und Biogaserträge für die Ausgangssubstrate Kohlenhydrate, Proteine und Lipide.

Tabelle 2-4: Theoretische Biogaszusammensetzung und spezifische Biogaserträge für die Ausgangssubstrate Kohlenhydrate, Proteine und Lipide /83/

Substrat	CH ₄ [Vol.-%]	CO ₂ [Vol.-%]	NH ₃ [Vol.-%]	H ₂ S [Vol.-%]	m ³ /kg oTS
Kohlenhydrate	50	50			0,75
Proteine	38	38	18	6	1,00
Lipide	72	28			1,40

Für die Berechnung dieser Werte wurden nach /84/ folgende Summenformeln verwendet:

Kohlenhydrate: $C_6H_{12}O_6$

Proteine: $C_{13}H_{25}O_7N_3S$

Lipide: $C_{16}H_{32}O_2$.

Die praktisch erzielten Biogaszusammensetzungen weichen jedoch von der theoretischen Berechnung ab, da das Lösungsvermögen der verschiedenen Gasanteile in der Fermenterflüssigkeit unterschiedlich ist. Kohlendioxid und Ammonium lösen sich in Abhängigkeit vom pH-Wert stärker in der Fermenterflüssigkeit als das Methan. Besonders bei der Umsetzung von Proteinen reagiert das entstehende Ammoniak mit Kohlendioxid zu Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$. Damit verschiebt sich die Gaszusammensetzung zu Gunsten des Methans.

Schwefelwasserstoff wird zum Teil durch im Abwasser enthaltene Schwermetalle ausgefällt oder geht ebenfalls in Lösung. Zudem wird kein 100 %-iger Abbau der Ausgangssubstrate erreicht. Die folgende Tabelle zeigt die real erzielten Biogaszusammensetzungen.

Tabelle 2-5: Reale Biogaszusammensetzung

Bestandteil		Konzentration
Methan	CH_4	50 - 75 (80) Vol.-%
Kohlendioxid	CO_2	25 - 50 Vol.-%
Wasser	H_2O	2 (20 °C) - 7 (40 °C) Vol.-%
Schwefelwasserstoff	H_2S	20 - 20000 ppm (2 Vol.-%)
Stickstoff	N_2	< 2 Vol.-%
Wasserstoff	H_2	< 1 Vol.-%

Der in obiger Tabelle angegebene Stickstoff kann in Form von Luft mit dem Ausgangsmaterial in den Fermenter gelangen. Hohe Anteile an Schwefelwasserstoff können negative Auswirkungen auf eine anschließende Biogasverwertung haben und erfordern unter Umständen eine Reinigung des Gases.

In der nachfolgenden Tabelle 2-6 werden die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten von Biogas im Überblick dargestellt und daraus die Eigenschaften eines Biogases mit einer Zusammensetzung von 60 Vol.-% Methan und 40 Vol.-% Kohlendioxid ermittelt.

Tabelle 2-6: Bestandteile und physikalische Eigenschaften von Biogas /63, 85, 86/

physikal. Eigenschaft	Einheit	Bestandteile				Gemisch 60 % CH ₄ , 40 % CO ₂
		CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ S	
Anteil	Vol.-%	50 - 75	25 - 50	<1	<2	100
Heizwert (H _u)	MJ/m _n ³	35,9	--	10,8	22,8	21,5
Zündgrenze	Vol.-% in Luft	5 - 15	--	4 - 80	4 - 45	6 - 12
Zündtemperatur	°C	595	--	585	--	700
Dichte (Normalzustand)	g/dm ³	0,72	1,98	0,09	1,54	1,2
kritischer Druck	bar	47	73,9	13	89	75 - 89
kritische Temperatur	°C	-82,5	31,0	-240	100	-82,5
kritische Dichte	g/dm ³	138,1	465	31	349	320

Die Dichte von Biogas ist ab einem Methananteil von mehr als 65 Vol.-% im Regelfall kleiner als die Dichte der Umgebungsluft. Daher sammelt sich austretendes Biogas nicht immer am Boden, wie etwa Propan oder reines Kohlendioxid, sondern verflüchtigt sich abhängig von der Zusammensetzung.

Eine Einschränkung der Nutzungsmöglichkeit von Biogas liegt in der Schwierigkeit der Verflüssigung, die nur bei sehr tiefen Temperaturen möglich ist. Die kritische Temperatur von Methan liegt bei -82,5 °C.

Der Heizwert H_u von Biogas ist abhängig vom Methananteil. Reines Methan hat einen Heizwert von 35,9 MJ/m³ oder 9,97 kWh/m³. Der Heizwert von Biogas lässt sich nach folgender Beziehung berechnen:

$$H_u = c_{\text{CH}_4} \cdot 35,9 \frac{\text{MJ}}{\text{m}^3}$$

Gl. 2-35

Der theoretische Luftbedarf zur stöchiometrischen Verbrennung von Biogas lässt sich folgendermaßen ermitteln:

$$\lambda = c_{\text{CH}_4} \cdot \lambda_{\text{CH}_4}$$

Gl. 2-36

Da die Zusammensetzung des Gas/Luft-Gemisches nicht konstant ist, wird in der Praxis Luft im Überschuss zugegeben, um eine vollständige Verbrennung des Gases zu gewährleisten.

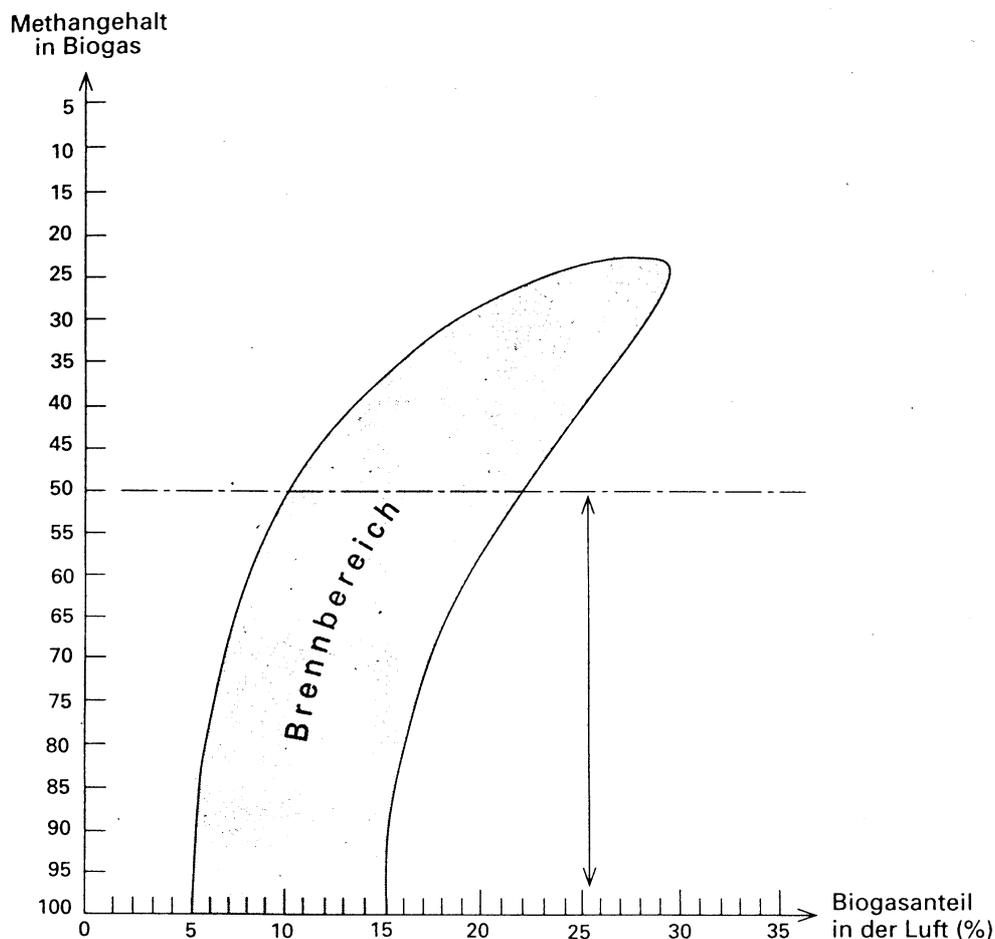


Abbildung 2-13: Zündbarer Bereich von Biogas/Luft-Gemischen

In der Abbildung 2-13 ist der zündbare Bereich von Biogas/Luft-Gemischen aufgetragen. Biogas ist unterhalb eines Methangehaltes von 23 Vol.-% Methan nicht entzündbar. Bei einem Methangehalt von 70 Vol.-% ist ein Biogasgemisch zwischen 7 und 17 Vol.-% in Luft entzündbar.

2.5 Aufbereitung und Verwertung von Biogas

Für die Verwertung des beim anaeroben Abbauprozess entstehenden Energieträgers Biogas gibt es verschiedene Möglichkeiten, wie z.B.:

- Einsatz in Verbrennungsmotoren zur Strom- und Wärmeerzeugung (BHKW)
- Thermische Nutzung in Kesseln
- Einspeisung ins Gasnetz
- Einsatz als Treibstoff.

Für die konventionelle Nutzung des Biogases in stationären Motoren zur Kraft-Wärme-Kopplung oder Kesseln zur Dampferzeugung werden vor einer weiteren Gasaufbereitung Kondensatabscheider und Schmutzfilter eingebaut. Je nach Verwertungsform des Biogases (Art der Verbrennungsanlage) und Anlagengröße müssen unterschiedliche rechtliche Normen (Bundesimmissionsschutzgesetz, TA-Luft) eingehalten werden und fordern damit evtl. eine weitergehende Reinigung des Biogases. Wichtig kann vor allem eine Entfernung des Schwefelwasserstoffanteils sein, der bei der Verbrennung zu Schwefeldioxid oxidiert wird.

Die unterschiedlichen Verwertungsverfahren stellen verschiedene Ansprüche an die Gasqualität. Schwefelwasserstoff stellt das Hauptproblem für eine weitergehende Verwertung dar, da durch Schwefelwasserstoffeinwirkung und Schwefeloxide, die bei der Verbrennung entstehen, bei Unterschreitung des Taupunktes starke Korrosionen an metallischen Bauteilen auftreten können (Kessel, Motor). Zudem verringern sich die Ölwechselintervalle durch starke Versäuerung des Motoröles.

Zur Einspeisung in das Erdgasnetz oder zur Kraftstoffgewinnung ist eine zusätzliche Abtrennung des Kohlendioxidanteiles notwendig /87/.

2.5.1 Entschwefelung

Nachfolgend werden verschiedene Möglichkeiten zur Schwefelwasserstoffentfernung aus Biogas, dem wichtigsten Reinigungsschritt vor einer weitergehenden Verwertung des Gases, näher erläutert.

Entschwefelung mit Raseneisenerz

Die Entschwefelung wird in Turmkolonnen durchgeführt, in denen das Biogas die Kolonne von unten nach oben durchströmt. Die Entschwefelung mit pelletiertem Raseneisenerz /88/ oder Stangpresslingen geschieht laut folgenden Gleichungen:



Mit diesem Verfahren kann eine Schwefelbeladung des Raseneisenerzes bis 40 Mass.-% erreicht werden. Eine Regeneration des beladenen Raseneisenerzes geschieht mit Luftsauerstoff in einer kommunizierenden Kolonne:



Nach mehrmaliger Beladung und erneuter Regeneration verliert das Raseneisenerz an Wirksamkeit, da angelagerter Schwefel die Oberfläche verringert, und muss deponiert werden. Als Indikator für einen Wechsel der Sorptionsmasse dient eine Farbänderung bei Erschöpfung.

Entschwefelung mit Aktivkohle

Bei diesem Verfahren wird der Schwefelwasserstoff im Biogas auf der inneren Oberfläche der Aktivkohle adsorbiert. Schwefelwasserstoff reagiert dabei unter katalytischem Einfluss der Aktivkohle mit Sauerstoff und wird zu elementarem Schwefel oxidiert. Bei diesem Vorgang wird Wasser von der Katalysatoroberfläche desorbiert /89, 90/:



Gl. 2-41

Bei diesem Verfahren können Schwefelbeladungen bis 50 Mass.-% erreicht werden. Bei Temperaturen über 450 °C kann der elementare Schwefel wieder desorbiert werden.

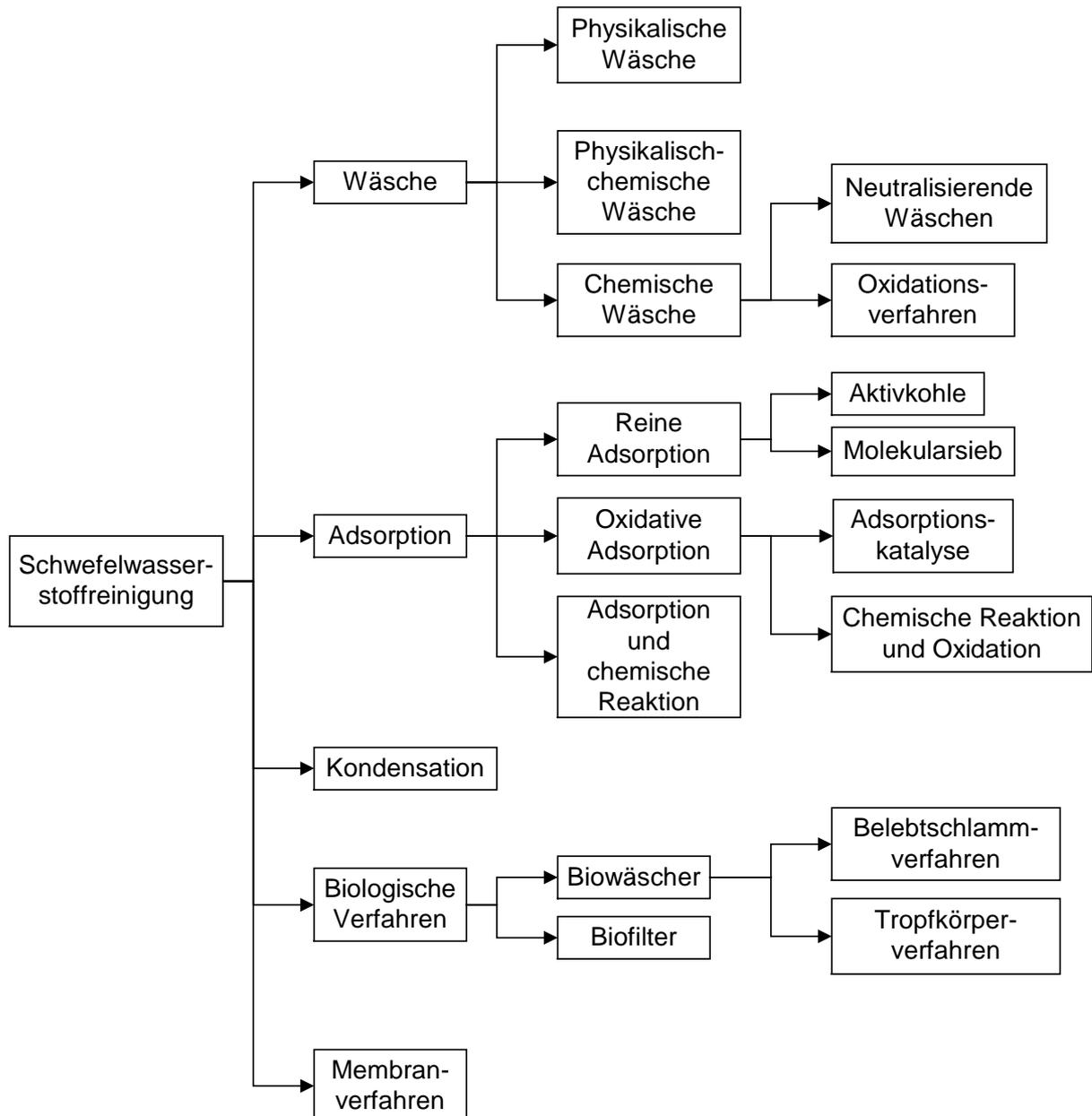


Abbildung 2-14: Übersicht über Verfahren zur Schwefelwasserstoff-Entfernung aus Biogas (nach /91/)

Entschwefelung mit oxidativer Gaswäsche

Das schwefelwasserstoffbeladene Biogas wird in einem Absorber mit einem Eisenchelat-Komplex als Absorptionsmittel nach folgender Reaktionsgleichung zu elementarem Schwefel oxidiert. Dabei wird das Biogas von unten in den Absorber geleitet und das Absorptionmittel im Gegenstrom geführt.



Die Waschflüssigkeit, bestehend aus einem Eisenchelat-Komplex in wässriger Lösung /92/, wird im Gegenzug reduziert. In einem zweiten Behälter wird die Waschflüssigkeit durch Einleiten von Umgebungsluft regeneriert. Der gebildete Schwefel setzt sich bei diesem Verfahren als Schlamm ab.

Mikrobiologische Entschwefelung

Bei der mikrobiologischen Schwefelentfernung wird Schwefelwasserstoff durch Mikroorganismen zu elementarem Schwefel nach folgender Reaktionsgleichung oxidiert:



Vor dem Eintritt in eine Kolonne mit Füllkörperschüttung muss das Biogas in einem definierten Verhältnis mit Luft gemischt werden (5 Vol.-% Luft). Auf der Füllkörperschüttung bildet sich ein Bakterienrasen aus, auf dem sich nach Oxidation der elementare Schwefel sammelt. Durch diskontinuierliches oder kontinuierliches Spülen mit Wasser oder einem Nährsubstrat im Gegenstrom werden die Mikroorganismen mit Wasser und Nährstoffen versorgt, und der elementare Schwefel wird ausgewaschen.

Die Abbildung 2-14 gibt neben den beschriebenen Verfahren einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten der Schwefelwasserstoffentfernung.

2.5.2 Gasnutzung

Nach einer entsprechenden Reinigung (H_2S -Entfernung, wenn notwendig auch CO_2 -Entfernung) kann das aufbereitete Biogas einer weitergehenden energetischen Verwertung zugeführt werden.

Einsatz in Verbrennungsmotoren zur Strom- und Wärmeerzeugung (Kraft-Wärme-Kopplung)

Das Biogas wird in einem Verbrennungsmotor verbrannt, der einen Generator zur Stromerzeugung antreibt. Die Abwärme in Kühlwasser, Schmieröl oder Abgasen kann mittels Wärmetauschern zu Heizzwecken verwendet werden. Hier sollte bei der Wärmerückgewinnung aus den Abgasen die Kondensationstemperatur nicht unterschritten werden, um Korrosion an Anlagenbauteilen zu vermeiden.

Als Verbrennungsmotoren werden Gas-Otto-Motoren oder Gas-Diesel-Motoren (Zündstrahlmotoren) verwendet.

Thermische Nutzung in Feuerungen

Für eine thermische Nutzung des Biogases in Feuerungen muss eine Anpassung des Brenners an die Eigenschaften des Biogases bezüglich Heizwert, Wobbezahl (Kennzahl zur Beschreibung der Düsenausströmung) und Zündgeschwindigkeit vorgenommen werden /63/.

Schwefelwassertstoff im Biogas führt zu Schwefeloxiden bei der Verbrennung, die eine Taupunkterhöhung mit sich führen. Durch die Taupunkterhöhung können Kondensationserscheinungen auftreten, die Säurekorrosion verursachen.

Einspeisung ins Gasnetz und Einsatz als Kraftstoff

Soll Biogas zur Einspeisung in öffentliche Netze auf Erdgasqualität gereinigt werden, sind nach der Abtrennung von Schwefelwasserstoff weitere Aufbereitungsschritte wie die Abtrennung halogenierter Kohlenwasserstoffe und die anschließende Trocknung und Methananreicherung notwendig. Für die Trocknung und Methananreicherung (Entfernung des Kohlendioxidanteils im Biogas) stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

- Absorption mit verschiedenen Waschmitteln
- Druckwechseladsorption an Kohlenstoff-Molekularsieben
- Membrantrennverfahren /93/.

2.6 Verschiedene Fermentertypen zum anaeroben Abbau organischer Substanzen

Die Grundtypen der Fermenter zur anaeroben Behandlung von Abwasser, Schlämmen oder festen organischen Abfällen haben ihren Ursprung in der landwirtschaftlichen Vergärung von Gülle und der anaeroben Behandlung von Schlämmen aus der aeroben Abwasserreinigung in Kläranlagen (Faultürme). Diese Systeme sind sehr einfach aufgebaut. Um geringere hydraulische Verweilzeiten zu erreichen und auch hoch konzentrierte Abwässer zu reinigen, wurden verschiedene Verfahren zur Anreicherung von Biomasse entwickelt. Somit können auch Verweilzeiten unterhalb der Generationszeiten der Mikroorganismen erzielt werden. Verschiedene Anlagensysteme und Reaktortypen zum anaeroben Abbau werden im folgenden Kapitel dargestellt.

2.6.1 Rührkesselreaktor

Die einfachen, einstufigen Anlagensysteme haben ihren Ursprung in der Landwirtschaft (Güllevergärung) oder in der Klärschlammbehandlung (Faulturm, hier allerdings ohne Rührwerk).

Bei diesen Systemen, die meist als Speicher-Durchfluss-Systeme ausgeführt sind, kann man zwischen völlig durchmischten Fermentern als auch Fermentern, die mit Pfropfenströmung arbeiten, unterscheiden. Die Anreicherung von Biomasse im Fermenter wird durch lange Verweilzeiten von mehreren Wochen (30 - 40 Tage, bei manchen Substraten auch darüber hinaus) erzielt. Die Fermenter werden in stehender oder liegender Form, zylindrisch oder rechteckig ausgeführt. Zum Großteil sind die Fermenter mit einfachen Propellerrührwerken ausgestattet.

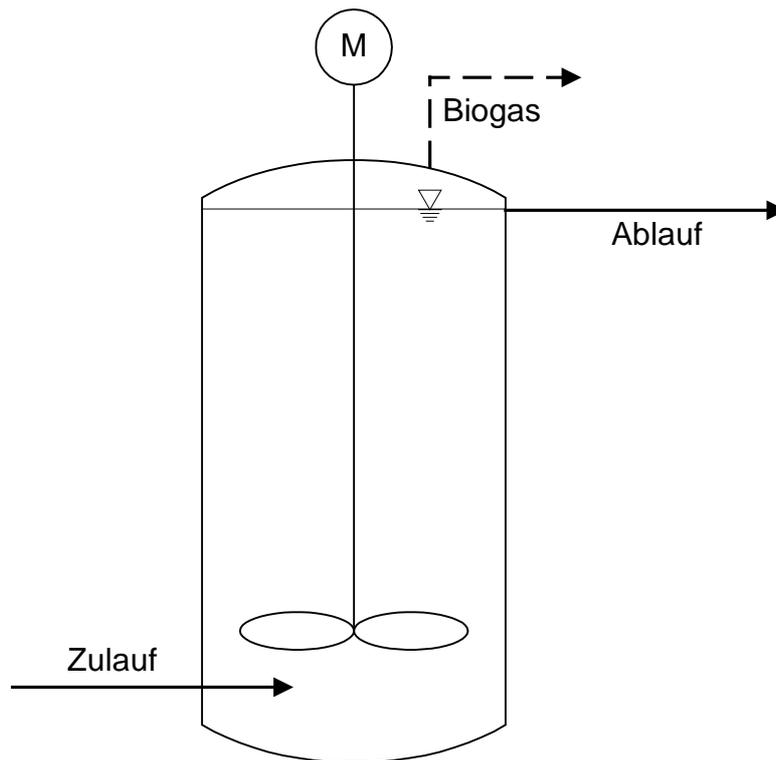


Abbildung 2-15: Schema eines Rührkesselreaktors

Für die industrielle Abwasserreinigung werden überwiegend zweistufige Systeme zur Vergärung eingesetzt. Damit kann eine bessere Prozessführung bezüglich der unterschiedlichen Milieubedingungen der beteiligten Mikroorganismengruppen erzielt werden.

2.6.2 Kontaktschlammverfahren (anaerobes Belebungsverfahren)

Um die Verweilzeiten auch unterhalb der Generationszeiten der acetogenen und methanogenen Mikroorganismen verkürzen zu können, wurden verschiedene Reaktortypen (zweite Stufe der zweistufigen Prozessführung) zur Anreicherung von Biomasse entwickelt. Vor diesen Methanreaktoren zur Biomasseanreicherung befinden sich einfache Substratspeicherbehälter, zum Teil mit Rührwerk, die einer vorhergehenden Versäuerung des Abwassers dienen. Die wichtigsten Typen zur Biomasseanreicherung werden nachfolgend beschrieben.

Im Falle des Kontaktschlammverfahrens handelt es sich um Reaktoren mit außenliegenden Absetzbehältern zur Biomasseanreicherung. Die Durchmischung wird durch Einströmen von Abwasser, Rücklaufschlamm und durch Rührwerke erreicht.

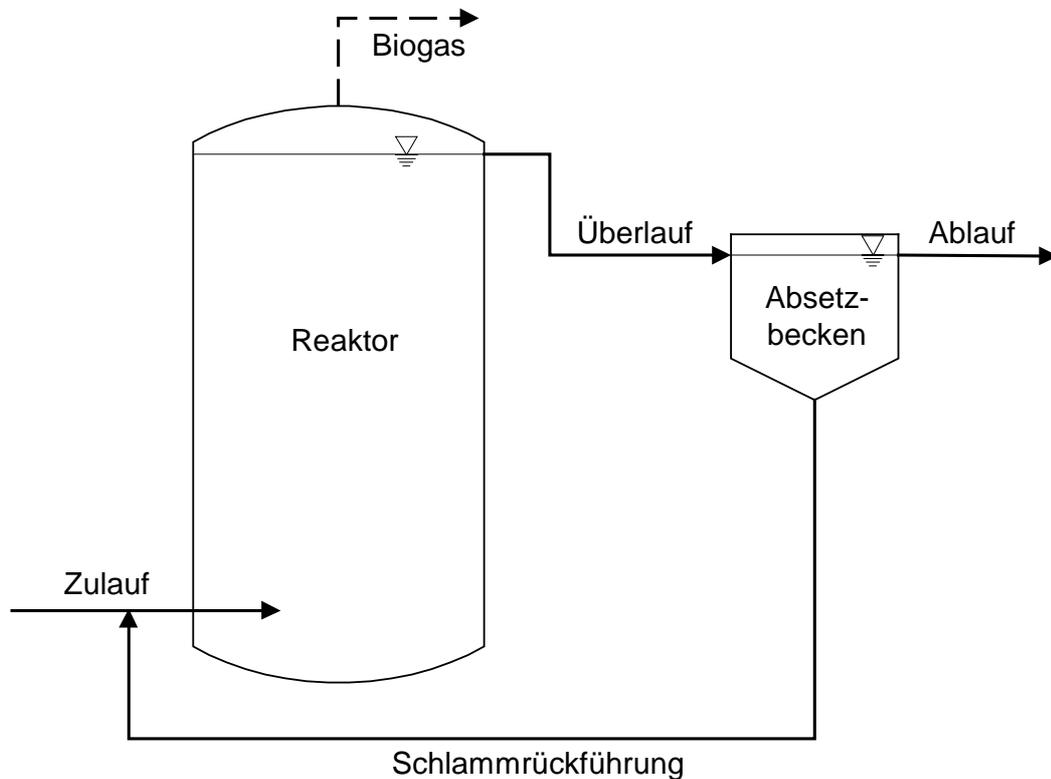


Abbildung 2-16 : Schema des Kontaktschlammverfahrens mit Absetzbecken und Substratrückführung (anaerobe Belebung)

Für die Schlamm-Abwasser-Trennung werden dem Reaktor Lamellenabscheider, Absetzbecken oder Membrantrennverfahren nachgeschaltet. Von diesen Separationsstufen aus wird der Schlamm dem Reaktor rückgeführt. Das Rücklaufverhältnis dieser Reaktoren liegt zwischen 50 % und 150 % des Zulaufvolumenstromes.

Bei diesem Verfahren werden CSB-Frachten von 6 bis 12 kg CSB/(m³_{Reaktor} * d) erzielt. Dabei werden die Volumina der Anbauten zur Biomasseanreicherung nicht berücksichtigt.

Besonders zur Behandlung feststoffreicher Schlämme ist dieses Verfahren mit externer Biomasserückführung sehr gut geeignet, da nicht die Gefahr einer Verstopfung, wie bei Reaktoren mit Festbettmaterialien besteht /94/.

2.6.3 Fließbettreaktor (Wirbelbettreaktor)

Im Fließbettreaktor wird die Anreicherung von Mikroorganismen durch Immobilisierung auf kleinen, inerten, fluidisierten Partikeln gewährleistet. Als Trägermaterial bzw. Aufwuchsfläche dienen Al_2O_3 , PVC, Ton, Aktivkohle, Bentonit oder Sand. Die Reaktoren werden zu 10 - 20 Vol.-% mit diesen Trägermaterialien gefüllt. Die spezifischen Oberflächen dieser Materialien betragen $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bis $3000 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Die benötigten Strömungsgeschwindigkeiten für die Verwirbelung des Fließbettes (2 m/h – 30 m/h Leerrohrgeschwindigkeit, je nach Partikelgröße /95/) werden durch Rückführung von Abwasser in den Reaktor und schlanke, hohe Bauweise der Reaktoren bewirkt /96/, wodurch eine zusätzliche Durchmischung durch aufsteigendes Biogas entsteht.

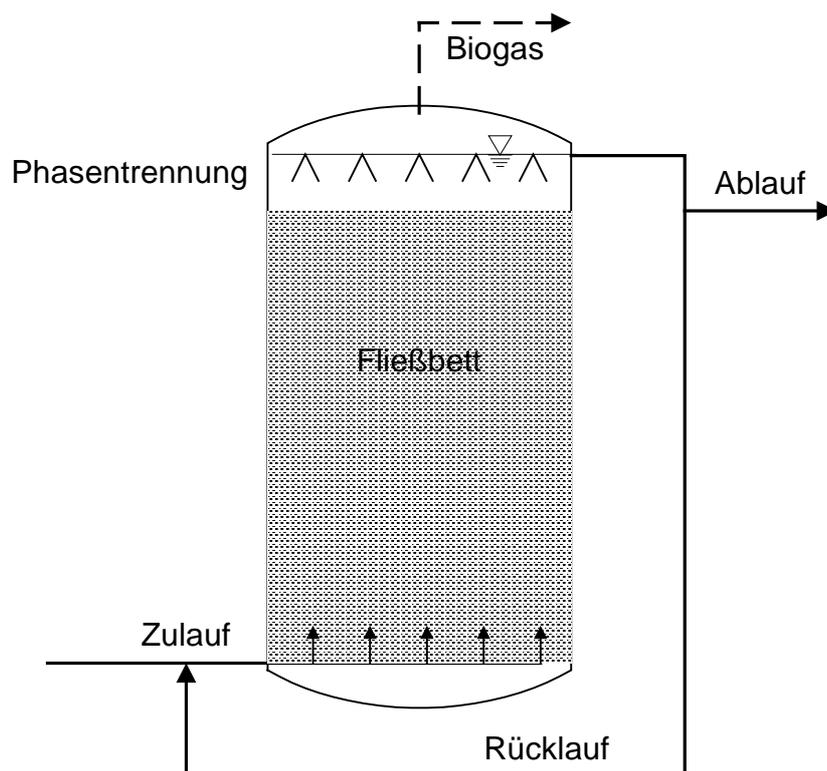


Abbildung 2-17: Schema eines Fließbettreaktors mit Substratrückführung und Phasentrennung

Bei diesen Reaktortypen werden Raumlasten zwischen $20 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$ und $70 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$ erzielt /97/, bedingt durch sehr große

Aufwuchsflächen. Durch die Fließgeschwindigkeit lagern sich keine Feststoffe am Reaktorboden an. Zudem ist die Zufuhr von Trägermaterial sehr einfach. Nachteile dieses Verfahrens sind hoher Materialverschleiß an Anlagenbauteilen und eine relativ lange Anfahrphase.

2.6.4 UASB-Reaktor (Upflow anaerobic sludge blanket)

Der UASB-Reaktor ist eine neuere Entwicklung eines anaeroben Hochleistungsreaktors zur Abwasserreinigung. In einem am Boden befindlichen Verteilsystem strömt das Abwasser in den Reaktor, durchströmt diesen von unten nach oben und sorgt damit für die notwendige Durchmischung des Systems. Im unteren Drittel des Reaktors befindet sich ein Schlammbett aus Mikroorganismenpellets. In diesem Schlammbett findet der Hauptabbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe statt. Das im Schlammbett entstehende Biogas durchströmt den Reaktor und sorgt für weitere Durchmischung.

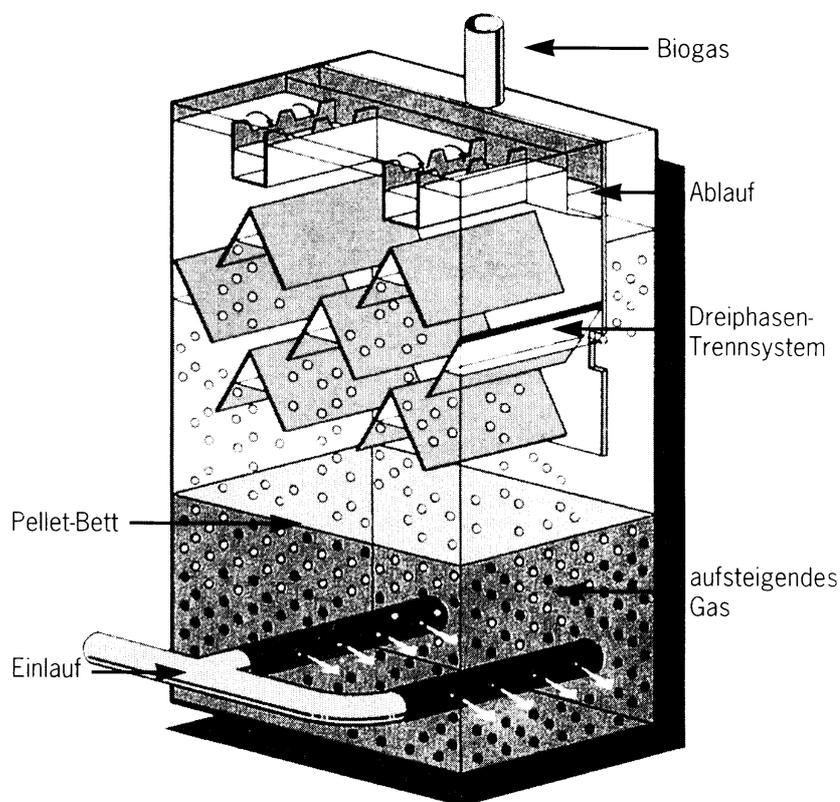


Abbildung 2-18: Schema eines UASB-Reaktors /98/

Die Besonderheit dieses Verfahrens, im Vergleich zu Kontaktschlammverfahren oder anderen Verfahren zur Anreicherung von Biomasse, stellen die Einbauten zur „Drei-Phasen-Trennung“ zwischen Flüssigkeit, Gas und Feststoffen (Mikroorganismenpellets) dar. Das Biogas steigt in dafür vorgesehenen Sammelleitungen auf, die Feststoffe werden durch die „Drei-Phasen-Trennung im Reaktor gehalten und das gereinigte Abwasser kann an Überläufen abfließen. Mit dieser „Drei-Phasen-Trennung“ wird die Scherbeanspruchung auf die Mikroorganismen minimiert.

Bei den UASB-Reaktoren werden Raumbelastungen von 6 bis 14 kg CSB/(m³_{Reaktor}*d), in Ausnahmefällen sogar bis zu 25 kg CSB/(m³_{Reaktor}*d), erzielt.

Der UASB-Reaktor eignet sich allerdings nicht für Abwasser mit hohen Feststofffrachten oder fetthaltige Abwässer.

Nachteile diese Systems sind eine Anreicherung von Abwasserfeststoffen im Reaktor, eine Begrenzung der hydraulischen Belastung und eine schlechte Raumausnutzung durch rechteckige Bauweise.

Die hier eingesetzten Mikroorganismenpellets, die auch beim IC-Reaktor (Internal Circulation) eingesetzt werden, entstehen und bestehen jedoch nur unter bestimmten verfahrenstechnischen Bedingungen und vor allem definierter Abwasserzusammensetzung /99/.

Folgende Bedingungen sind für die Ausbildung der Mikroorganismenpellets von entscheidender Bedeutung /100/, /101/:

- CSB-Zulauf sollte geringer als 10 g/l sein.
- Versäuerung im Fermenter sollte vermieden werden (zweistufiges Verfahren mit Vorversäuerung empfehlenswert).
- Calcium sollte gewisse Mindest- und Höchstwerte nicht unter- bzw. überschreiten (200 – 800 mg Ca²⁺/l).
- Hohe Ammoniumstickstoff-Konzentrationen (>1000 mg/l) und hohe Natriumchlorid- (NaCl) Konzentrationen (>13 – 15 g/l) hemmen die Pelletbildung.
- Hohe Fett-Konzentrationen (>50 mg/l) führen zu Schwimmdeckenbildung.

2.6.5 IC-Reaktor (Internal Circulation Raector)

Der IC-Reaktor stellt eine Sonderform des UASB-Reaktors dar. Es ist die gleiche „Drei-Phasen-Trennung“ in verschiedenen Reaktorhöhen eingebaut.

Die Vermischung wird in diesem Reaktor durch das entstehende Biogas erzielt. Das Biogas steigt, nachdem es im Phasentrennsystem gesammelt wird, in einer Gasleitung (Riser) in den Kopfraum des Reaktors. Dort entsteht ein geringer Überdruck, der dazu führt, dass das Biogas in einer weiteren Gasleitung (Downer) wieder nach unten und von dort erneut in den Reaktor einströmt und für eine Durchmischung sorgt. Eine Zwangsumwälzung des Reaktorinhaltes ist nur beim Anfahren der Anlage notwendig.

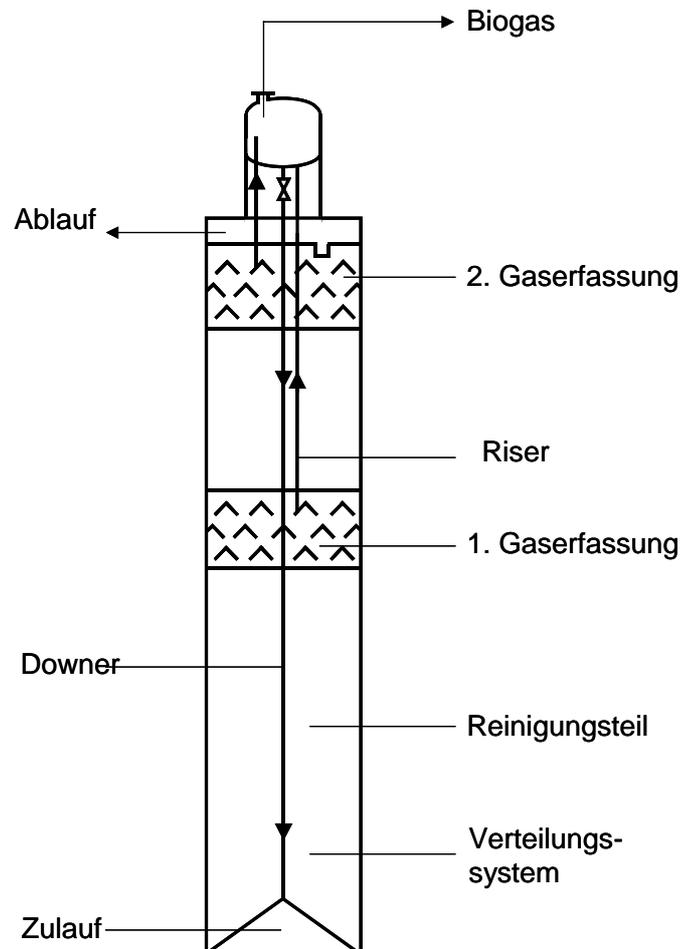


Abbildung 2-19: Schema eines IC-Reaktors

2.6.6 Festbettreaktor

Im Gegensatz zum Fließbettreaktor wird beim Festbettreaktor ein stationäres Festbett als Aufwuchsoberfläche für Mikroorganismen in den Reaktorraum eingebracht. Damit bleiben die Mikroorganismen unabhängig von der hydraulischen Verweilzeit im Fermenter. Wieviel Biomasse sich im Fermenter ansiedelt, ist von den hydraulischen Bedingungen anhängig (Scherbeanspruchung, Faulgasaufstiegsgeschwindigkeit).

Festbettreaktoren können im Upflow- oder Downflow-Betrieb mit oder ohne Substratrückführung betrieben werden.

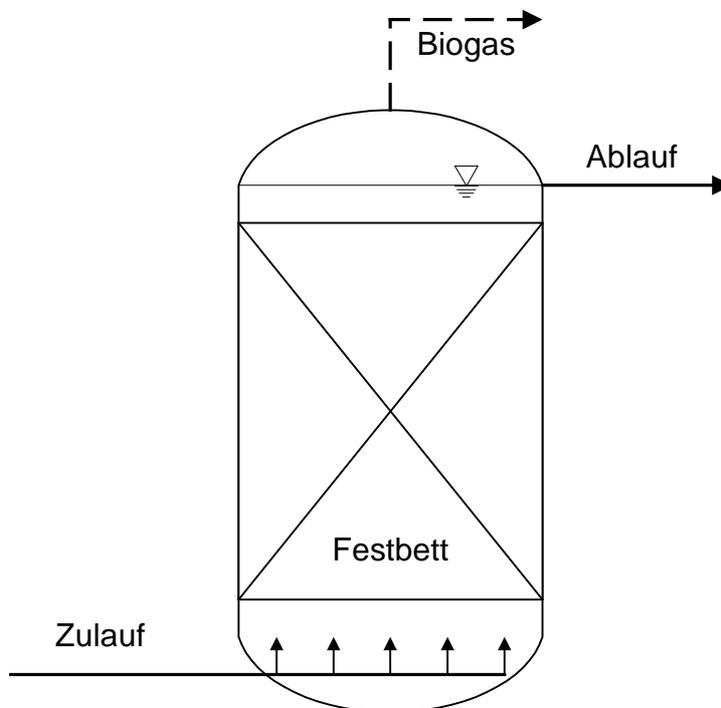


Abbildung 2-20: Schema eines Festbettreaktors in Upflow-Betriebsweise

Als Festbettmaterial dienen inerte Materialien in geschütteter Form (Tonsteine Blähton, Lavaschlacke oder kleinere Kunststoffelemente, wie Raschig-Ringe) oder geordnete Packungen aus Kunststoff. Die spezifischen Oberflächen dieser Materialien liegen zwischen $70 \text{ m}^2/\text{m}^3$ und $400 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Die CSB-Raumlast der Reaktoren liegen zwischen $5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$ und $100 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$. Hauptgefahr beim Einsatz stark feststoffhaltiger Schlämme oder Abwässer ist eine Verstopfung des Festbettes.

3 Grundlagen der Fuzzy-Logik

Fuzzy-Logik oder auch „unscharfe Logik“ bewirkt im Gegensatz zur klassischen Logik sozusagen eine „menschlichere Logik“. Im Unterschied zur klassischen binären Logik mit den möglichen Wahrheitswerten „wahr“ und „falsch“ (bzw. 1 oder 0) beschreibt die Fuzzy-Logik Wahrheitswerte auf einer linguistischen Werteskala (z.B. sehr falsch, falsch, wahr und sehr wahr). Mit Hilfe von charakteristischen Funktionen werden diese verbalen Ausdrücke auf die numerischen Wahrheitswerte 1 und 0 abgebildet.

3.1 Herkunft der Fuzzy-Logik und Begriffsdefinitionen

Der Begriff „Fuzzy-Logik“ wurde zuerst im Jahr 1965 von Lotfi A. Zadeh erwähnt /102/, der die herkömmliche Mengenlehre um die Beschreibung und Verknüpfung unscharfer Mengen (Fuzzy-Set-Theorie) erweiterte und verbale Ausdrücke wie „linguistische Variable“ und „Operatoren“ einführte. Die Theorie der Fuzzy-Logik hat ihre Grundlagen in der Theorie der mehrstufigen Logik, der Wahrscheinlichkeitstheorie und in der mathematischen Statistik /103/.

Bei Anwendung der Fuzzy-Logik werden die einzelnen Elemente einer „unscharfen Menge“ (linguistische Werteskala) nicht mehr durch die beiden Zustände 1 oder 0 charakterisiert, sondern durch ihren Zugehörigkeitsgrad. Bei voller Zugehörigkeit ergibt sich ein Zugehörigkeitsgrad von eins. Wenn der Wert nicht zur Menge gehört, ergibt sich der Zugehörigkeitsgrad null. Dazwischen sind alle Zugehörigkeitsgrade möglich.

Diese Eigenschaften sind vor allem bei Problemstellungen von Vorteil, bei denen die klassische Regelungs- und Steuerungstechnik an ihre Grenzen stößt und etwa menschliche Experten bessere Ergebnisse erzielen. Dieses menschliche Expertenwissen kann in Form einer Wissensbasis dem Fuzzy-System zugrunde gelegt werden.

3.2 Fuzzy Set Theorie

Die Basis für alle Fuzzy-Anwendungen ist die Theorie der unscharfen Mengen, die „Fuzzy-Set-Theorie“. Im Gegensatz zur normalen Mengentheorie (Menge = Gesamtheit von Elementen mit mindestens einer gemeinsamen Eigenschaft) werden diese Grenzen bei der Theorie der Fuzzy Sets nicht so exakt festgelegt /104/. Es wird eine charakteristische Funktion eingeführt, die für alle Mengen Merkmale bestimmt und ermittelt, in wie weit sie eine gemeinsame Eigenschaft besitzen. Mit dieser Eigenschaft wird der Grad der Zugehörigkeit zu einer unscharfen Menge bestimmt.

$$\tilde{A} := \{ (x, \mu_{\tilde{A}}(x)); x \in X \}$$

\tilde{A} : unscharfe Menge auf X

x : Element aus der Menge \tilde{A}

$\mu_{\tilde{A}} : X \rightarrow \mathfrak{R}$: reelwertige Zugehörigkeitsfunktion

Gl. 3-1

Die Funktion $\mu_{\tilde{A}}(x)$ ist eine kontinuierliche, charakteristische Funktion aus dem Intervall 0 bis 1.

Dabei ist die Grundmenge (Wertemenge) einer unscharfen Menge stets eine klassische, scharfe Menge. Jedem Element x der Grundmenge wird ein bestimmter Zugehörigkeitswert $\mu_{\tilde{A}}(x)$ zugeordnet. $\mu_{\tilde{A}}(x) = 1$ bedeutet, dass das Element x mit einer Wahrscheinlichkeit von 1,0 zu dem Ereignis \tilde{A} gehört. 0 bedeutet, dass das Element x sicher nicht zum Ereignis \tilde{A} gehört.

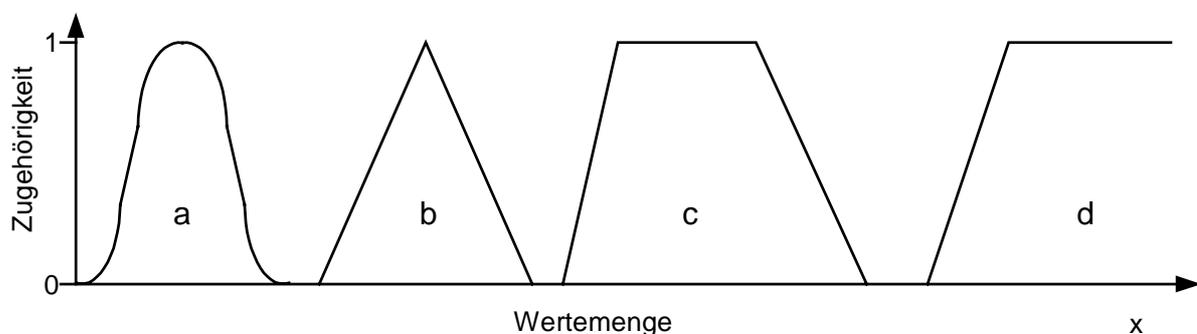


Abbildung 3-1: Verschiedene typische Formen von Zugehörigkeitsfunktionen

Die Zugehörigkeitsfunktionen können, je nach Anwendungsfall verschiedene Formen haben, wie etwa

- a: Glockenkurve,
- b: Dreieck,
- c: Trapez oder
- d: offenes Intervall.

3.3 Grundlagen des Fuzzy-Control

Der Kern eines Fuzzy-Reglers (Fuzzy-Control-Unit) als wissensbasiertes System besteht aus den Komponenten Fuzzyfizierungseinheit, Inferenzeinheit und Defuzzyfizierungseinheit (siehe Abbildung 3-2).

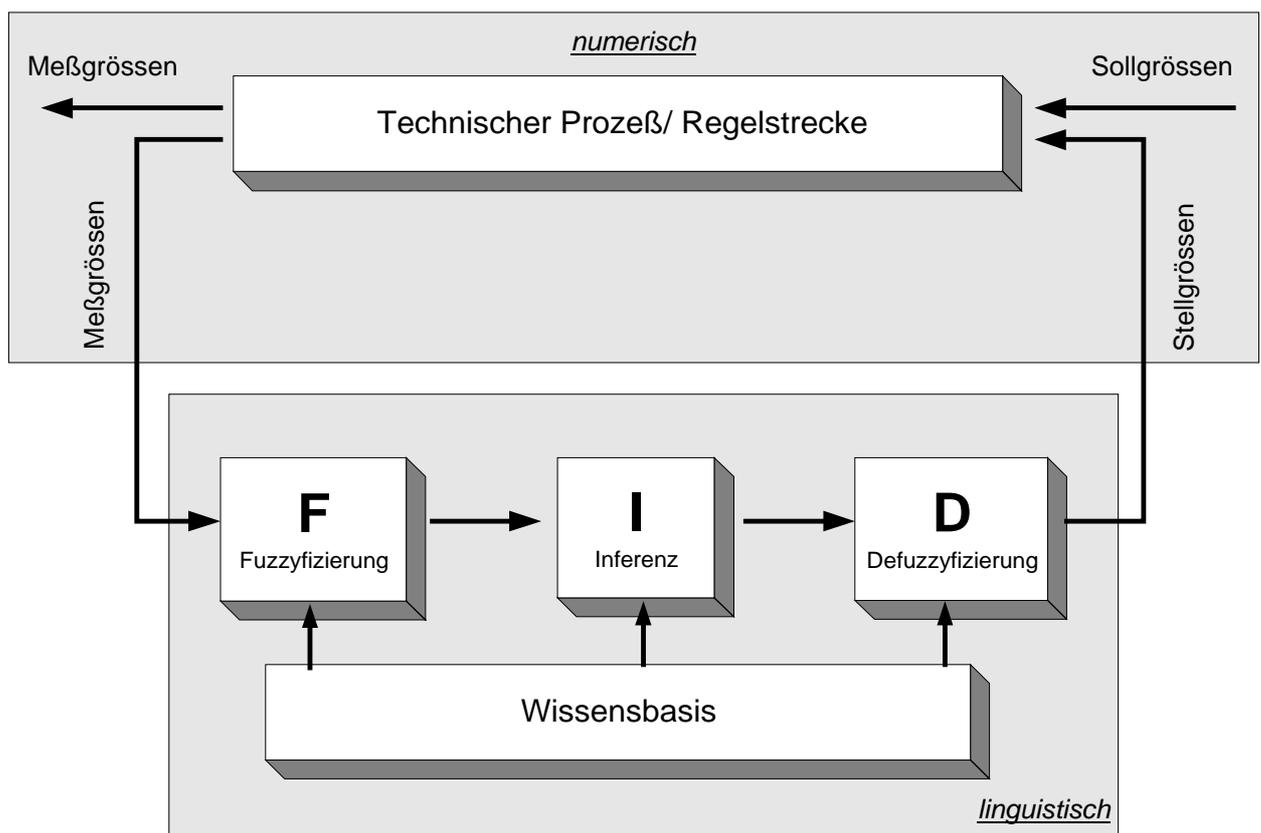


Abbildung 3-2: Schema eines Fuzzy-Reglers (nach/105/)

Mit Hilfe der Fuzzyfizierung gewinnt man aus klassischen, scharfen Messgrößen mittels der Zugehörigkeitsfunktionen und linguistischen Variablen einen unscharfen Wert, der in der Inferenzeinheit weiter verarbeitet wird.

In der Inferenzeinheit befindet sich die eigentliche Wissensbasis, in der das Expertenwissen in Form von WENN-DANN-Regeln zugrunde gelegt wird.

Mit Hilfe von Operatoren werden unscharfe Schlußfolgerungen getroffen, die in der Defuzzifizierungseinheit wieder in scharfe Schlussfolgerungswerte verarbeitet werden /106/.

Fuzzy-Control bietet vor allem unter folgenden Voraussetzungen Vorteile bei der Anwendung bei /107/:

- Regelstrecken, die nicht oder nur schwer durch ein mathematisches Modell erfassbar sind (z.B. Mühlen, Abwasserreinigung), bei denen jedoch Erfahrungen mit der Prozesssteuerung vorliegen. Die linguistischen Aussagen bilden die Grundlagen für den Entwurf einer Fuzzy-Control.
- Regelstrecken mit einer hohen Anzahl an Einflussgrößen, d.h. jede Stellgröße hängt von mehreren Einflussgrößen ab.
- Zeitlich veränderliche Regelstrecken, d.h. eine genaue Anpassung ist nur schwer möglich.

3.3.1 Wissensbasis

In der Wissensbasis sind die sogenannte Regelbasis und die Datenbasis zusammengefasst. Die Regelbasis enthält die WENN-DANN-Regeln für die Fuzzy-Inferenz. Hier werden alle notwendigen Kombinationen der Terme des Bedingungsteils und des Schlussfolgerungsteils gespeichert

Die Datenbasis enthält die Verläufe und Parameter der Zugehörigkeitsfunktionen sowohl für die Fuzzifizierung als auch für die Defuzzifizierung.

3.3.2 Eingangskodierung (Fuzzifizierung)

Die Eingangskodierung ist die Feststellung der Zugehörigkeit eines meist scharfen Messwertes der Messstrecke (technischer Prozess) zu einem unscharfen Zustand. Dabei wird die Zugehörigkeit des (numerischen) Messwertes zu jedem Term der jeweiligen linguistischen Variablen bestimmt.

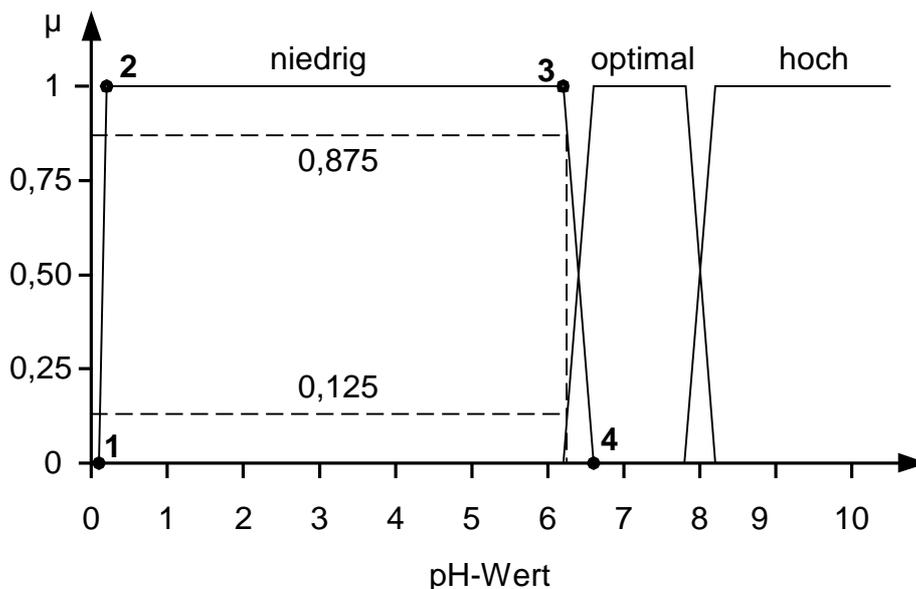


Abbildung 3-3: Zugehörigkeitsfunktion μ des pH-Wertes in der Methanstufe

Als Beispiel wird hier ein Fuzzy-Controller zur Regelung des pH-Wertes in der Methanstufe (C2) einer zweistufigen Vergärungsanlage herangezogen. Die Regelung des pH-Wertes erfolgt über Änderung des Füllstandes in der Versäuerungsstufe (C1) und damit Änderung der Substratzufuhr in die Methanstufe.

Der Verlauf der Zugehörigkeitsfunktion des pH-Wertes in der Methanstufe ist durch nachfolgende Werte definiert. Die grafische Darstellung ergibt sich, wie aus Abbildung 3-3 ersichtlich, aus diesen Werten. Beispielhaft sind die Punkte eins bis vier für einen niedrigen pH-Wert gekennzeichnet.

<i>pH-Wert niedrig:</i>	0,1	0,2	6,2	6,6
<i>pH-Wert optimal:</i>	6,2	6,6	7,8	8,2
<i>pH-Wert hoch:</i>	7,8	8,2	9	9

Abbildung 3-4 zeigt die Zugehörigkeitsfunktion des Füllstandes in der Versäuerungsstufe. Die Verlauf der Zugehörigkeitsfunktion ist nachfolgend aufgelistet:

<i>Füllstand leer:</i>	-30	-10	10	50
<i>Füllstand mittel:</i>	10	50	50	90
<i>Füllstand voll:</i>	50	90	100	100

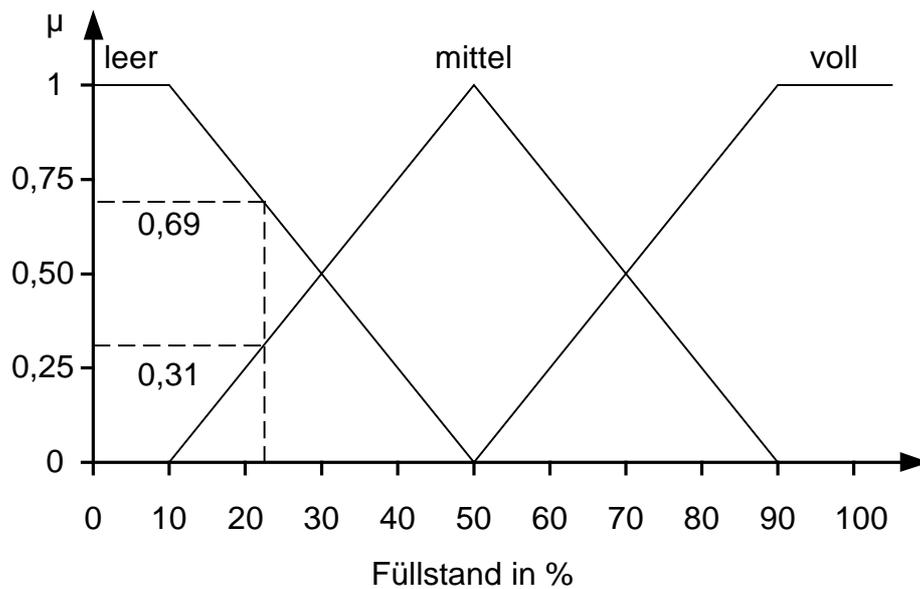


Abbildung 3-4: Zugehörigkeitsfunktion μ des Füllstandes in der Versäuerungsstufe

Angenommen sei hier ein Messwert von pH 6,25 in der Methanstufe und ein Füllstand von 22,5 % in der Versäuerungsstufe. Dies bedeutet eine Zugehörigkeit des pH-Wertes von 0,875 zu dem Term niedrig und 0,125 zu optimal. Die Zugehörigkeit des Füllstandes in der Versäuerungsstufe ist zu 0,31 mittel und 0,69 leer.

3.3.3 Folgerungen (Inferenz)

Bei der Inferenz (Schlussfolgerung) müssen die in der Fuzzyifizierung aus den Messwerten ermittelten linguistischen Werte und Zugehörigkeiten mittels der in der Wissensbasis zugrunde liegenden WENN-DANN-Regeln in linguistische Ausgangssignale umgewandelt werden.

Nachfolgend sind die zugrundeliegenden Regeln bezüglich der pH-Wert-Regelung in der Methanstufe (C2) über den Füllstand in der Versäuerungsstufe (C1) dargestellt. In diesem Schritt wird nun ein Sollfüllstand ermittelt.

1. WENN pH_C2=niedrig UND Füllstand_C1=leer DANN Sollfüllstand_C1=mittel
2. WENN pH_C2=niedrig UND (Füllstand_C1=mittel ODER Füllstand C1=voll) DANN Sollfüllstand_C1=voll

3. WENN pH_C2=hoch UND Füllstand_C1=mittel DANN Sollfüllstand_C1=leer
4. WENN pH_C2=hoch UND Füllstand_C1=hoch DANN Sollfüllstand_C1=mittel

Um die Werte weiter behandeln zu können, müssen sowohl UND als auch ODER Bedingungen in mathematische Rechenoperationen umgewandelt werden. Der Erfüllungsgrad der Zugehörigkeit ist dabei so definiert, dass er bei der Fuzzy-UND-Verknüpfung so groß wie der kleinste Zugehörigkeitsgrad der Eingangsgrößen ist und bei der Fuzzy-ODER-Verknüpfung so groß wie der größte Zugehörigkeitsgrad der Eingangsgrößen.

Der Verlauf der Zugehörigkeitsfunktion für den Sollfüllstand in der Versäuerungsstufe (siehe Abbildung 3-1) ist folgendermaßen definiert:

<i>Sollfüllstand leer:</i>	-30	-10	10	30
<i>Sollfüllstand mittel:</i>	10	40	60	90
<i>Sollfüllstand voll:</i>	70	90	100	100

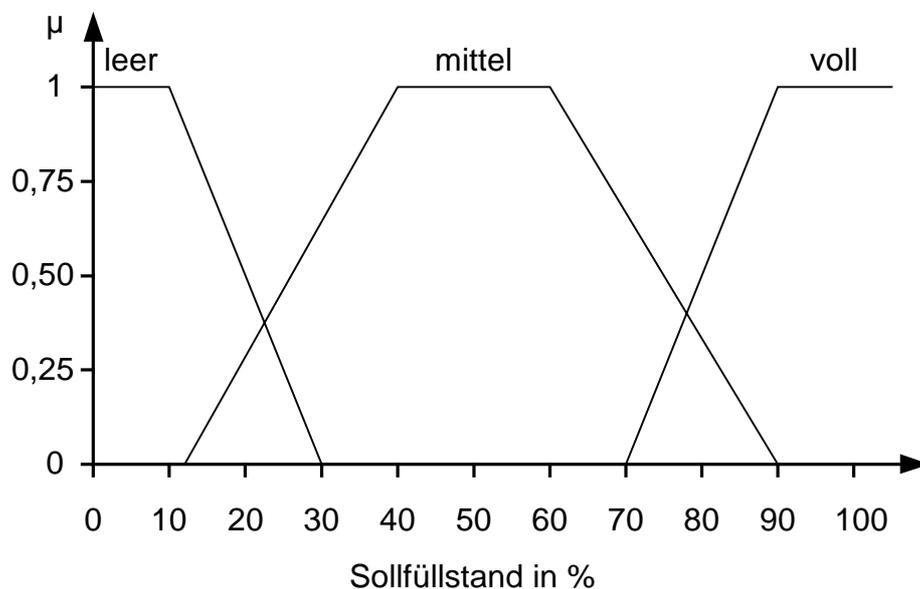


Abbildung 3-5: Zugehörigkeitsfunktion μ des Sollfüllstandes in der Versäuerungsstufe

Mit dem angenommenen Füllstand von 22,5 % und einem pH-Wert von pH 6,25 und den unter 3.3.2 ermittelten Zugehörigkeiten lässt sich aus den Regeln 1 bis 4 die Zugehörigkeit des Sollfüllstandes ermitteln (siehe Abbildung 3-6). Aus Regel 1 ergibt sich damit eine Zugehörigkeit des Sollfüllstandes in C1 zu mittel von 0,69, nach Regel 2 ergibt eine Zugehörigkeit des Sollfüllstandes in C1 zu voll von 0,31.

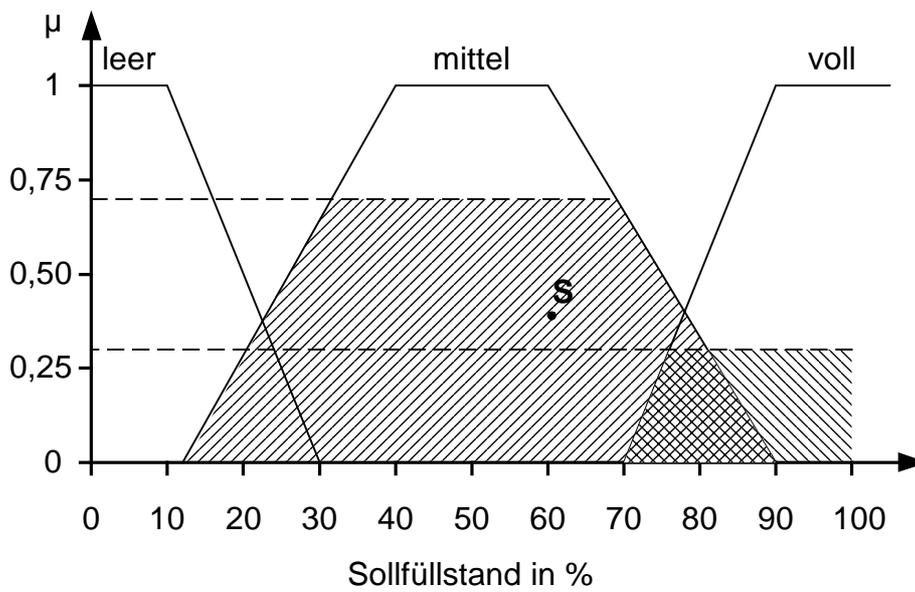


Abbildung 3-6: Ermittlung des Zugehörigkeitsgrades μ des Sollfüllstandes mittels der Zugehörigkeitsgrade der Eingangsgrößen und der Fuzzy-Regeln

3.3.4 Ausgangskodierung (Defuzzifizierung)

In diesem letzten Schritt muss aus der vorhergehenden Interferenz nun wieder ein scharfer Wert entstehen, der es ermöglicht die gewünschten Steuerungsmaßnahmen durchzuführen. Die hierfür am häufigsten benutzte Variante ist die Ermittlung der Flächenschwerpunkte.

Für das durchgeführte Beispiel ist der Flächenschwerpunkt in Abbildung 3-6 eingezeichnet (Punkt S). Es ergibt sich für das aufgeführte Beispiel ein Sollfüllstand von 60 %.

4 Untersuchungen zur Eignung verschiedener Trägermaterialien als Festbett

Die Grundvoraussetzung für eine gute Abbauleistung und hohe Raum-Zeit-Ausbeute ist die Anreicherung großer Mengen aktiver Biomasse im Reaktorraum. Besonders bei Reaktoren mit hohen Durchsätzen finden dabei verschiedene Systeme der Biomasseanreicherung im Reaktor Anwendung. Eine Möglichkeit der Biomasseanreicherung ist dabei das Festbettverfahren.

Dabei siedelt sich Biomasse als Biofilm auf der Oberfläche des Trägermaterials an, verbleibt als Feststoff in Hohlräumen des Trägermaterials und kann sich auch unterhalb des Trägermaterials als Schlamm anreichern.

Aufgrund des Filtereffektes bei der Rückhaltung der Biomasse werden Festbettreaktoren auch als anaerobe Filter bezeichnet /108/.

4.1 Recherche nach geeigneten Trägermaterialien

Neben der Hauptaufgabe der Biomasseanreicherung im Fermenter soll das Festbett auch zur Vergleichmäßigung der Durchströmung führen und den Stoffaustausch zwischen Abwasser und Biomasse intensivieren.

Tabelle 4-1: Anforderungen an ein leistungsfähiges Trägermaterial

Kategorie	Merkmal
Verfahrenstechnische Merkmale	Spezifische Oberfläche
	Oberflächenbeschaffenheit: Porosität, Rauigkeit
	Gleichförmigkeit der Durchströmung, Verstopfungssicherheit
Wirtschaftliche Merkmale	Materialpreis, Einbaukosten
	Bezugsmöglichkeit und Entsorgungskosten
Sonstige Merkmale	Langlebigkeit
	Beständigkeit
	Gewicht
	Umweltverträglichkeit

Eine Einteilung der Trägermaterialien kann nach der Form der Einbringung in den Reaktor geschehen. Materialien, welche in loser Schüttung eingebracht werden (z.B. Basalt, Lavaschlacke, Keramik, Blähton oder Sand), werden bei der Wahl des Trägermaterials nicht berücksichtigt, da einer möglichst geordneten Packung und damit guter Durchströmung der Vorzug gegeben wird.

Bisher bekannte oder eingesetzte geordnete Packungen bestehen aus Röhrenkörpern oder Bahnen aus verschiedenen Kunststoffmaterialien oder Keramikformkörpern.

Die Anforderungen an ein geeignetes Trägermaterial lassen sich u.a. nach den in Tabelle 4-1 aufgelisteten Gesichtspunkten aufteilen. Neben diesen Anforderungen an das Trägermaterial bietet es sich zudem an, nach Trägermaterialien zu suchen, die natürliche Herkunft haben (Pflanzenmaterialien) oder als Abfallstoff anfallen. Hierbei ist der Einsatz folgender Trägermaterialien denkbar:

- Biertreber (z.B. in Form von Pressplatten)
- Naturfasern: Hanf, Flachs, Sisal, Baumwolle, Jute oder Kokos
- Bambusstäbe
- Holzplatten, Wurzelholz
- Knochen
- Altreifen.

Damit beim Einsatz von Faserstoffen als Trägermaterial eine geordnete Packung erzielt werden kann, muss die Anbringung an einer Stützmatrix bedacht werden.

Für die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen bezüglich der Eignung verschiedener Trägermaterialien wurden folgende vier Trägermaterialien ausgewählt:

- TYP 1: Kunststoffträger aus Hart-PVC mit einer spezifischen Oberfläche von $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- TYP 2: Kunststoffträger aus PE mit einer spezifischen Oberfläche von $110 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

- TYP 3: Kunststoffträger aus PE mit einer spezifischen Oberfläche von $200 \text{ m}^2/\text{m}^3$.
- TYP 4: Kokosfasermatten mit einer Maschenweite von 10 mm, spezifische Oberfläche $\gg 40 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (keine Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit).

Die verschiedenen Kunststoffmaterialien werden gewählt, da in verschiedenen Literaturquellen ein deutlich besserer Aufwuchs der methanogenen Mikroorganismen auf Trägermaterialien aus PP und PE im Vergleich zu PVC-Trägermaterialien nachgewiesen werden konnte /109, 110/. Zudem soll der Einfluss einer doppelten spezifischen Oberfläche erforscht werden. Nach /111/ bewirkte eine Verdoppelung der spezifischen Oberfläche bei aufwärts durchströmten Festbettreaktoren nur eine Steigerung der Abbaurrate von 5 %, da ein wesentlicher Anteil des Abbaus in Biomasseflocken geschieht, die in der Trägermatrix gehalten sind.

Bei abwärts durchströmten Reaktoren hingegen ist die Trägeroberfläche entscheidend, da die in Suspension befindliche Biomasse hier ständig ausgespült wird /112/. Sogar nach längerer Betriebszeit kommt es hier zu keiner wesentlichen Anreicherung suspendierter Biomasse /113/.

Mit dem Trägermaterial vom TYP 4 sollen die Abbauleistung, Anfahrtdauer und Langzeitbeständigkeit eines natürlichen Trägermaterials im Gegensatz zu den Kunststoffträgern untersucht werden. Entscheidend beim Einsatz der Kokosfasermatten ist der wirtschaftliche Vorteil. Im Gegensatz zu ca. 350,- DM/ m^3 Materialkosten bei den verschiedenen Kunststoffträgern liegen die flächenspezifischen Kosten bei den Kokosfasermatten bei ca. 60,- DM/ m^3 , zuzüglich den Kosten für die Einbringung (Stützmatrix).

4.2 Material und Methoden

Nach der Auswahl der vier verschiedenen Trägermaterialien wird in einem kartoffelverarbeitenden Industriebetrieb eine Versuchsanlage zum Test dieser Festbetten aufgebaut, in der Abwasser aus dem Betrieb direkt in die Anlage geleitet wird.

Während der Versuchsphase sollen vergleichende Daten bezüglich Abbauleistung, Anwachsverhalten, Biogasbildung und längerfristigem Verhalten der Festbettmaterialien gesammelt werden.

4.2.1 Aufbau der Versuchsanlage in einem Industriebetrieb

Die Versuchsanlage zur Untersuchung der vier verschiedenen Trägermaterialien wird direkt mit frischem Abwasser aus dem Produktionsablauf des kartoffelverarbeitenden Betriebes versorgt.

In Abbildung 4-1 ist der Aufbau der Versuchsanlage dargestellt. Die Versäuerungsstufe (C1) ist als Rührkesselreaktor mit einem schnelllaufenden Propellerrührwerk ausgeführt. Die Versäuerungsstufe wird im SBR-Betrieb einmal täglich mit frischem Produktionsabwasser befüllt. Die Durchmischung erfolgt diskontinuierlich, zur besseren Hydrolyse des Substrates und zum Schlammrückhalt. Das Volumen der Versäuerungsstufe mit variablen Füllstand beträgt maximal 200 Liter. Ein Mindestanteil versäuertes Substrat bleibt täglich in C1.

Von der Versäuerungsstufe aus wird das vorbehandelte Abwasser über Schlauchpumpen den beiden Methanstufen C21 und C22 zugeführt. Die Methanstufen werden als Festbettumlaufreaktoren betrieben und täglich sechsmal mit gleichen Mengen an versäuertem Substrat beschickt. Die beiden Methanstufen haben ein Reaktorvolumen von jeweils 70 Liter.

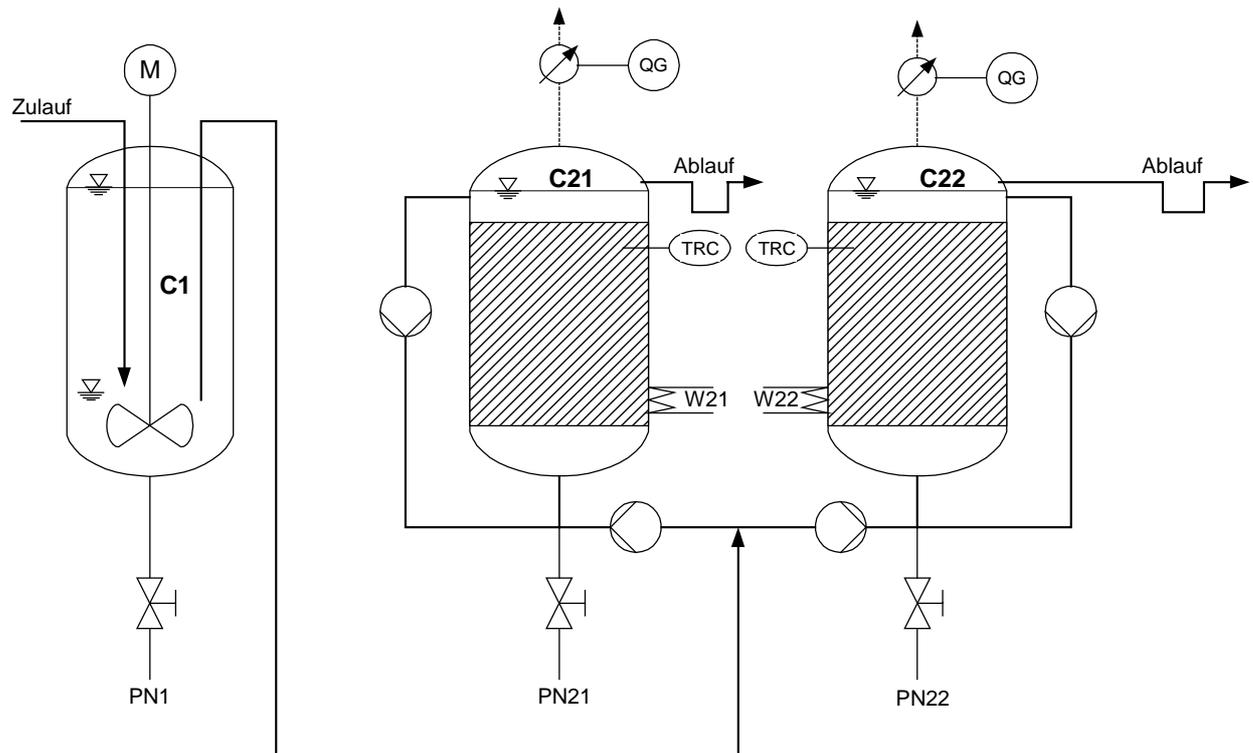


Abbildung 4-1: R & I-Schema der Versuchsanlage zur Untersuchung der verschiedenen Trägermaterialien

Die Versäuerungsstufe C1 wird bei Raumtemperatur betrieben. Die beiden Festbettreaktoren werden mit einer elektrischen Mantelheizung beheizt und mesophil bei 37 °C betrieben.

Alle Reaktoren sind mit Probenahmeventilen (PN1, PN21 und PN 22) zur Analyse von Parametern in der flüssigen Phase versehen. An den beiden Festbettreaktoren ist am Gasausgang je ein Nassgaszähler angebracht (QG) zur Durchflussmessung.

Die beiden Festbettreaktoren werden parallel betrieben, damit jeweils zwei Festbettmaterialien gleichzeitig getestet werden können. Die Zugabe von versäuertem Material erfolgt ebenfalls parallel, es werden täglich die gleichen Mengen in sechs über den Tag verteilten Intervallen zugegeben.

4.2.2 Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes als Substrat

Als Substrat zum Betrieb der Versuchsanlage am Standort eines kartoffelverarbeitenden Lebensmittelbetriebes wird das Abwasser aus dem Produktionsbetrieb zur Bestimmung der Eignung verschiedener Trägermaterialien als Festbett eingesetzt.

Der Produktionsablauf lässt sich in die folgenden Arbeitsschritte einteilen:

1. Vom Kartoffellager werden die Kartoffeln zu den Wäschern geführt.
2. Die Kartoffeln werden geschält.
3. Nach dem Schälen erfolgt eine Schwefelung der Kartoffeln, um eine Verfärbung zu vermeiden.
4. Nach dem Schwefeln und einer Größensortierung gelangen die Kartoffeln zu den Verarbeitungs- und Verpackungshallen.

Die Abwässer und Feststoffe aus den Schritten 1 und 2 werden verfüttert bzw. landwirtschaftlich verwertet. Die restlichen, anfallenden Abwässer aus den Schwefelungs-, Verarbeitungs- und Reinigungsschritten werden gesammelt erfasst und einem Lamellenklärer zugeführt. Die abgesetzten Feststoffe aus diesem werden ebenfalls landwirtschaftlich verwertet.

In dieser Versuchsphase wird der Überlauf aus dem Lamellenklärer betrachtet, auf den Einsatz des Abwassers aus den Reinigungsschritten wird vorerst verzichtet.

Es handelt sich um ein Abwasser mit vorwiegend organischer, stärkehaltiger Verunreinigung, mit einem CSB-Wert zwischen 2000 und 5000 mg/l, je nach Produktionsvorgängen.

4.2.3 Messtechnik

Zum Vergleich der vier verschiedenen Festbettmaterialien werden Gasmenge, CSB-Konzentration und Ammoniumstickstoff-Konzentration bestimmt.

4.2.3.1 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf ist ein Maß für die organische Verunreinigung des Abwassers. Er bezeichnet die Menge an Sauerstoff, die benötigt wird, um alle Inhaltsstoffe vollständig zu oxidieren.

Zur Bestimmung des löslichen CSB-Wertes werden die Proben 10 Minuten bei 14000 U/min abzentrifugiert (Laborzentrifuge TYP 5415 C, Eppendorf AG).

0,2 bzw. 2 ml des Überstandes werden in Küvetten pipettiert (Küvettentests TYP LCK 514; 100-2000 mg CSB/l und TYP LCK 014; 1000-10000 mg CSB/l; Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG).

Tabelle 4-2: Präzision und statistische Kenndaten der CSB Küvettentests /114/

	LCK 514	LCK 014
Konzentration/Vertrauensbereich in mg/l	100/±27	1000/±140
	1000/±40	5000/±300
	2000/±55	10000/±500
Statistische Kenndaten nach DIN 38 409 A 51		
Verfahrenskennsumme	79,2 mg/l	326 mg/l
maximal zulässig	360 mg/l	1000 mg/l
Verfahrensvariationskoeffizient	0,49 %	0,55 %
maximal zulässig	2,0 %	2,5 %

Danach werden die Küvetten 120 min bei 148 °C erhitzt (Thermostat TYP LT 1W, Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG).

Die Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs erfolgt photometrisch (Photometer TYP LP 2W, Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG). Die Auswertung

erfolgt bei einer Wellenlänge von 605 nm, gemessen wird dabei die Grünfärbung als Maß für den Sauerstoffbedarf.

In der Tabelle 4-2 werden die statistischen Kenndaten der Küvettentests dargestellt. Bei den Werten handelt es sich um Durchschnittswerte von zehn produzierten Küvettentestchargen. Die Verfahrenskennsumme ermittelt sich aus der Summe der Abweichungen zwischen Sollwert und Istwert. Der Verfahrensvariationskoeffizient gibt die durchschnittliche Streuung über den gesamten Messbereich an.

4.2.3.2 Ammonium-Stickstoff

Die Konzentration an Ammoniumstickstoff ermöglicht eine Abschätzung des C/N-Verhältnisses. Damit können Mangel- oder Hemmerscheinungen durch zu geringe oder zu hohe Stickstoffkonzentration detektiert werden.

Zur Bestimmung der Ammoniumstickstoff-Konzentration werden die Proben zuvor 10 min bei 14000 U/min abzentrifugiert (Laborzentrifuge TYP 5415 C, Eppendorf AG).

Tabelle 4-3: Präzision und statistische Kenndaten der Ammonium Küvettentests /114/

	LCK 302	LCK 303
Konzentration/Vertrauensbereich in mg/l	47/±6,7	2,0/±0,49
	80/±10,0	25/±1,5
	130/±15,0	47/±2,5
Statistische Kenndaten nach DIN 38 409 A 51		
Verfahrenskennsumme	14,6 mg/l	11,6 mg/l
maximal zulässig	36,0 mg/l	15,0 mg/l
Verfahrensvariationskoeffizient	1,33 %	1,09 %
maximal zulässig	3,0 %	3,0 %

Nach geeigneter Verdünnung von 1 ml des Überstandes mit destilliertem Wasser werden 0,2 ml der verdünnten Probe in eine Küvette pipettiert (TYP LCK 303; 2,5-

60 mg NH₄/l und TYP LCK 302; 60-167 mg NH₄/l; Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG).

Nach einer Reaktionszeit von 15 min bei Zimmertemperatur erfolgt eine photometrische Auswertung der Proben (Photometer TYP LP 2W, Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG). Die Auswertung erfolgt bei einer Wellenlänge von 695 nm. In Tabelle 4-3 sind die statistischen Kenndaten und die Genauigkeit der Ammoniumküvettestests dargestellt.

4.2.3.3 Gaserfassung

Das Gasvolumen wird mit Nassgaszählern (TYP TG 05, Ritter Apparatebau GmbH) bestimmt, mit einer Messskala von minimal 1 dm³/h und Maximal 50 dm³/h. Das Gasvolumen kann auf 0,002 dm³ genau bestimmt werden durch Verdrängung einer Flüssigkeit aus einer rotierenden Mehrkammer-Messtrommel, die mit einem mechanischen Zählwerk verbunden ist.

4.3 Ergebnisse der Untersuchungen mit verschiedenen Festbettmaterialien

Vor Versuchsbeginn werden die beiden Methanstufen jeweils mit 50 % ausgefaultem Klärschlamm aus der kommunalen Kläranlage und 50 % entgastem Wasser befüllt. Eine Beschickung mit Substrat erfolgt erst nach vollständigem Ausgasen des Klärschlammes.

Während der ersten Versuchsreihe werden die beiden Kunststoffmaterialien vom TYP 1 (Hart-PVC, Reaktor C21) und TYP 2 (PE, Reaktor C22) miteinander verglichen, in der zweiten Versuchsreihe die Festbettmaterialien vom TYP 3 (PE, Reaktor C21) und TYP 4 (Kokosfaser, Reaktor C22). Die beiden Methanstufen C21 und C22 werden während der Versuchsreihen jeweils parallel mit vergleichbaren Volumina versäuertem Abwasser aus dem Reaktor C1 beschickt (siehe Abbildung 4-1).

Eine Erhöhung der Zulaufmenge bzw. der Raumlast erfolgt unter Berücksichtigung des CSB-Wertes im Auslauf des Reaktors. Der CSB-Wert im Auslauf soll dabei nach Möglichkeit 500 mg/l nicht stark übersteigen, da dies die Obergrenze für den BSB₅-Wert bezüglich der Indirekteinleitung darstellt, der während der Versuchsreihen eingehalten werden soll (Grenze, bis zu der kein Starkverschmutzerzuschlag entrichtet werden muss).

Wird die Grenze für den CSB-Wert eingehalten, ist sichergestellt, dass die Grenze für den BSB₅-Wert eingehalten wird. Nach der anaeroben Behandlung des Abwassers ist der BSB₅-Wert deutlich geringer als der CSB-Wert, da nur die organische Fraktion, die für den BSB₅-Wert verantwortlich ist selektiv abgebaut wird. Man kann im Auslauf ein CSB/BSB₅-Verhältnis größer zwei annehmen.

4.3.1 Hydraulische Verweilzeit und CSB Raumlast

Während der ersten Versuchsreihe wird die Zulaufmenge nur sehr langsam gesteigert, um ein optimales Anwachsen von Biomasse auf den Festbettmaterialien zu ermöglichen. Die Steigerung der Zulaufmengen und damit die Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit erfolgt sehr langsam unter Berücksichtigung des erzielten CSB-Wertes im Ablauf der Fermenter.

Die Abbildung 4-2 zeigt den Verlauf der hydraulischen Verweilzeit für die beiden Festbettmaterialien vom TYP 1 und 2. Das Festbettmaterial vom TYP 2 wird erst später eingesetzt und von Anfang an mit höheren Mengen an Substrat beaufschlagt, da das Anwachsen beim Festbett vom TYP 1 völlig unproblematisch verlief.

Ab dem 50. Versuchstag etwa werden beide Festbettmaterialien mit gleicher hydraulischer Verweilzeit betrieben. Die zudosierte Menge an Abwasser wird während der Versuchsreihe kontinuierlich erhöht bis zu einer Verweilzeit von minimal zwei Tagen in den beiden Methanstufen. Bei diesen Verweilzeiten werden die geforderten CSB/BSB₅-Grenzwerte deutlich unterschritten.

Während der ersten 50 Tage der Versuche wird die Raumlast nur wenig erhöht, bis 0,5 kg CSB/m³_{Reaktor}*d. Die nachfolgende kontinuierliche Verringerung der

hydraulischen Verweilzeit führt zu einem Anstieg der Raumlast auf etwas über 2,5 kg CSB/m³Reaktor*d, in Abhängigkeit von den schwankenden CSB-Wert-Konzentrationen im Zulauf.

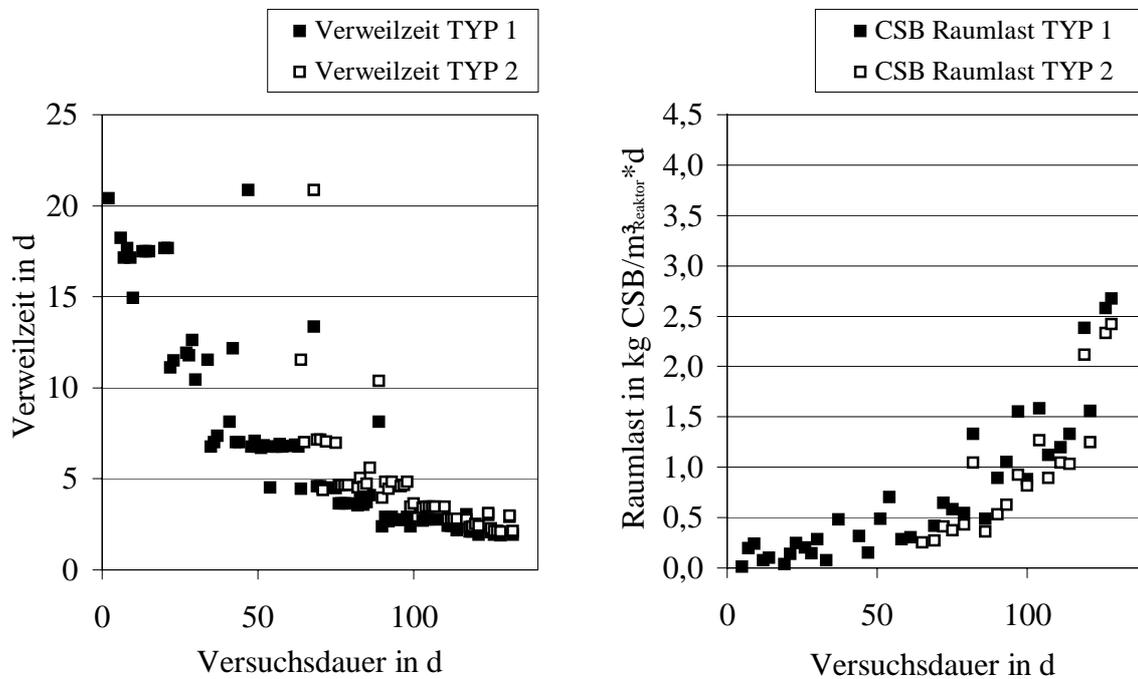


Abbildung 4-2: Verweilzeit und Raumlast aus der ersten Versuchsreihe mit Festbett TYP 1 (Hart-PVC, $a=100 \text{ m}^2/\text{m}^3$, in Reaktor C21) und Festbett TYP 2 (PE, $a=110 \text{ m}^2/\text{m}^3$, in Reaktor C22)

Bei der Durchführung der zweiten Versuchsreihe mit den Festbettmaterialien vom TYP 3 und 4 wird die Verweilzeit deutlich schneller verkürzt als in der ersten Versuchsreihe, da die Abbauleistung während der „Anwuchsphase“ der ersten Versuchsreihe sehr gut war.

Beginnend mit einer hydraulischen Verweilzeit von 15 Tagen erfolgt eine schnelle Verkürzung auf eine Verweilzeit von fünf Tagen. Danach wird die Verweilzeit kontinuierlich weiter verkürzt zu einer kürzesten Verweilzeit von einem Tag in beiden Methanstufen, auch hier wiederum unter Berücksichtigung der CSB-Grenzwerte.

Bei der kürzesten Verweilzeit von einem Tag in dieser Versuchsreihe beträgt die Raumlast in den beiden Reaktoren bis 4 kg CSB/m³Reaktor*d.

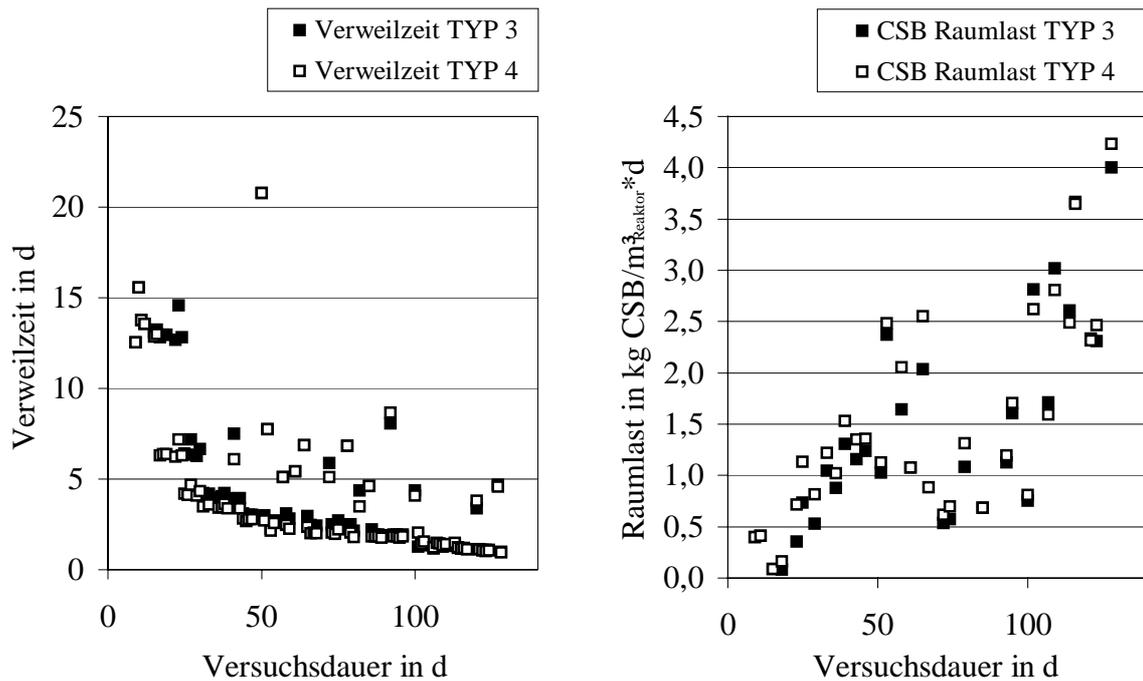


Abbildung 4-3: Verweilzeit und Raumlast aus der zweiten Versuchsreihe mit Festbett TYP 3 (PE, $a=200 \text{ m}^2/\text{m}^3$, in Reaktor C21) und Festbett TYP 4 (Kokosfasermatten, $a \gg 40 \text{ m}^2/\text{m}^3$, in Reaktor C22)

4.3.2 Verlauf der CSB-Werte und erzielter Abbaugrad

Während der ersten Versuchsreihe wird zu Beginn die Raumlast nur sehr langsam erhöht, um ein übermäßiges Ansteigen der CSB-Konzentrationen im Auslauf zu verhindern. Daher ist der CSB-Abbaugrad von Anfang an sehr hoch.

Die Erhöhung der Raumlast bzw. Verminderung der hydraulischen Verweilzeit erfolgt im Hinblick auf die CSB-Werte im Ablauf der beiden Methanstufen bzw. den Abbaugrad an löslichem CSB in den beiden Methanstufen.

In Abbildung 4-4 sind die Verläufe für den CSB-Abbaugrad, CSB-Konzentration im Auslauf der Methanstufen und CSB-Konzentration im Zulauf (Versäuerungsstufe) für die erste Versuchsreihe dargestellt.

Trotz steigender Raumlast bis zum Versuchende und gleichzeitiger Verkürzung der Verweilzeit bleiben die CSB-Abbauraten in beiden Reaktoren bis zu Versuchende bei etwa 90%.

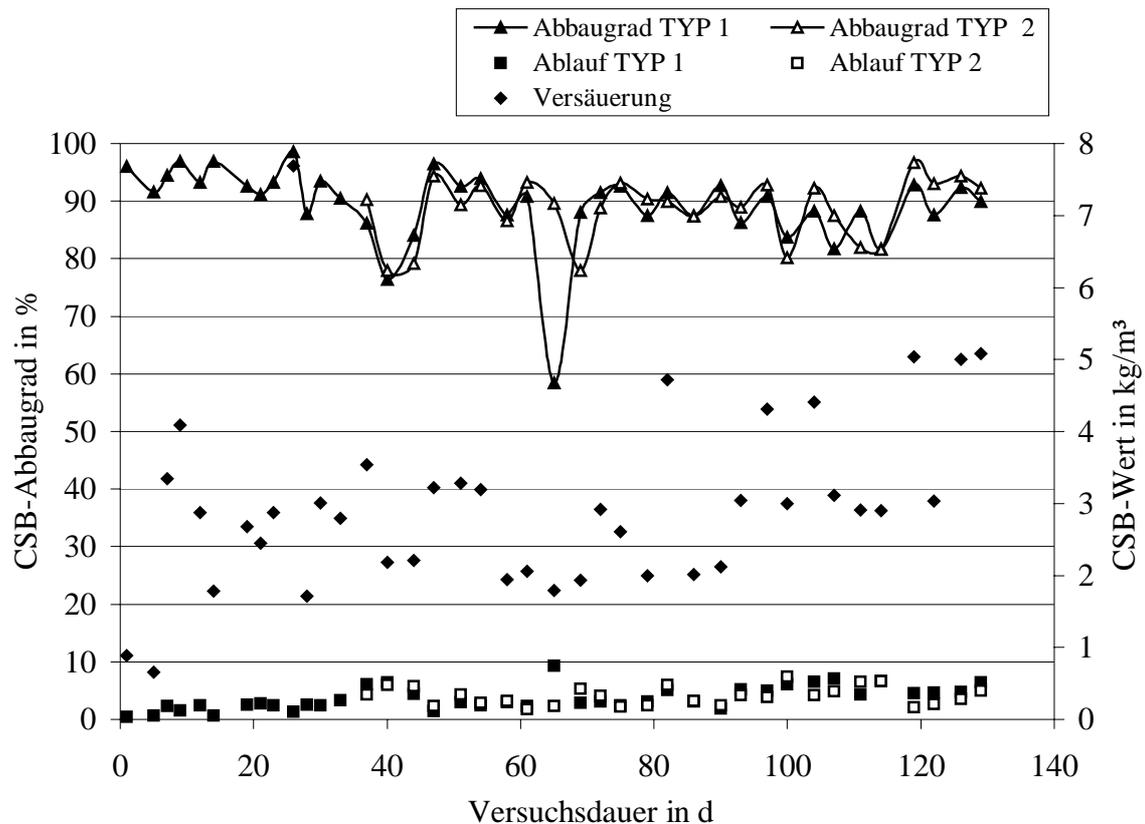


Abbildung 4-4 : Lösliche CSB-Konzentration in der Versäuerungsstufe und den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 1) und C22 (Festbett TYP 2) während der ersten Versuchsreihe und zugehöriger CSB-Abbaugrad

Mit Trägermaterial vom TYP 2 können sogar etwas geringere CSB-Ablaufkonzentrationen erzielt werden, obwohl dieses Trägermaterial erst deutlich später zum Einsatz kam.

Trotz der stark schwankenden Zulaufkonzentrationen (Versäuerungsstufe) zwischen 2 und 5 kg CSB/m³ liegen die Konzentrationen im Auslauf relativ konstant unter 0,5 kg CSB/m³. Dies zeigt ein sehr gutes Pufferverhalten der Festbettreaktoren bzw. des angewachsenen Biofilms.

Bei der Durchführung der zweiten Versuchsreihe mit den Festbetten vom TYP 3 und 4 liegt der CSB-Abbaugrad während der ersten 20 Versuchstage im Vergleich zur ersten Versuchsreihe etwas niedriger, da die Erhöhung der Raumlast hier deutlich schneller vorgenommen wird. Nach dem 20. bis 25. Versuchstag liegt der CSB-Abbaugrad bei beiden Festbettmaterialien über 90 % Abbauleistung.

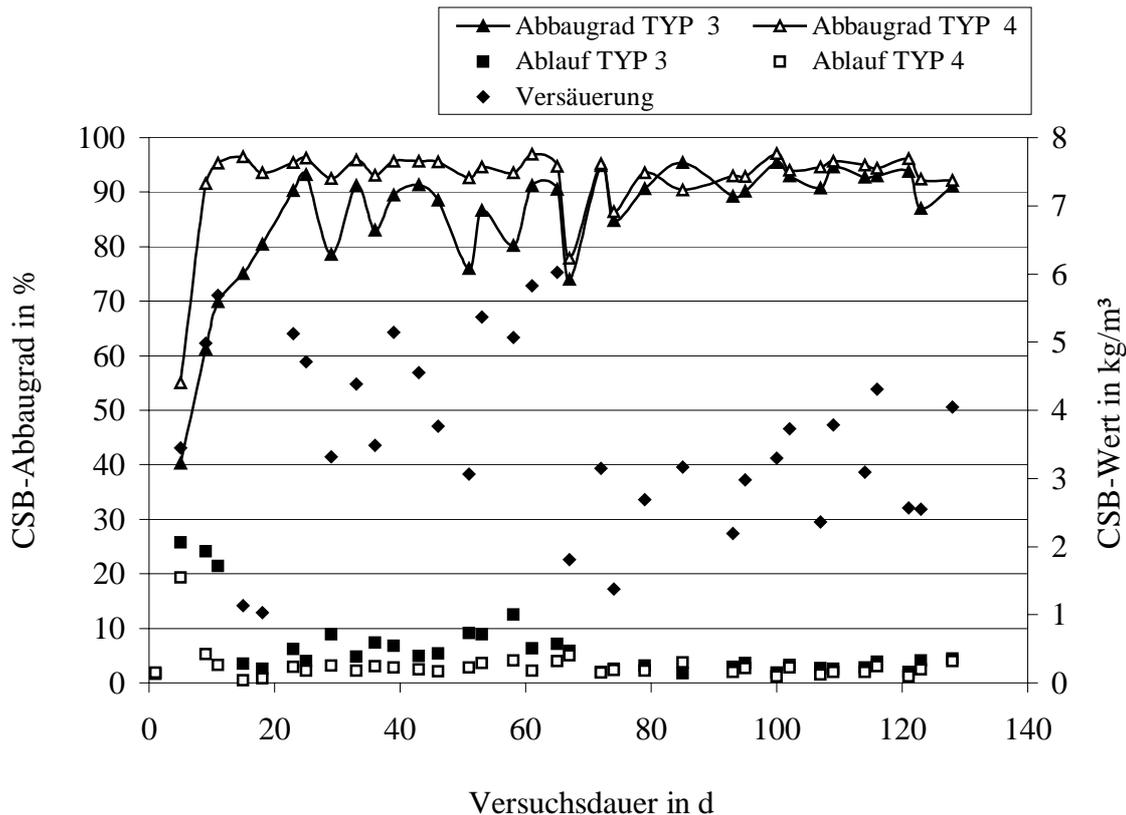


Abbildung 4-5 : Lösliche CSB-Konzentration in der Versäuerungsstufe und den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 3) und C22 (Festbett TYP 4) während der zweiten Versuchsreihe und zugehöriger CSB-Abbaugrad

Bei ebenfalls stark variierenden CSB-Konzentrationen in der Versäuerungsstufe zwischen 2 und 6 kg CSB/m³ liegen die Konzentrationen im Auslauf schon nach wenigen Tagen unter 0,5 kg CSB/m³.

Sowohl bei der CSB-Abbauleistung als auch bei der CSB-Auslauf-Konzentration zeigt das Festbett vom TYP 4 deutliche Vorteile. Die Abbauleistung steigt schon innerhalb der ersten 8 Tage auf über 90 %, während beim Festbett vom TYP 3 diese Abbauleistung erst nach 23 Tagen erreicht wird.

Bei einer Erhöhung der CSB-Konzentration im Zulauf zwischen dem 55. und 65. Versuchstag steigt die CSB-Konzentration im Ablauf beim Festbett vom TYP 3 auf 1 kg CSB/m³ an, während beim Festbett vom TYP 4 kaum erhöhte Ablaufkonzentrationen festzustellen sind.

Auch bei der kürzesten Verweilzeit von einem Tag bei Versuchende zeigen beide Festbetten noch Ablaufkonzentrationen von deutlich unter 0,5 kg CSB/m³.

Die Konzentrationen im Ablauf liegen beim Festbett vom TYP 4 während der ganzen Versuchsreihe deutlich unter denen vom TYP 3, im Schnitt etwa 50 % geringer.

4.3.3 Ammoniumkonzentration in Hydrolyse- und Methanstufe

Die Konzentration an Ammonium in der Versäuerungsstufe und in den Methanstufen wird bestimmt, um mögliche Hemmung durch zu hohe Konzentrationen an freiem Ammoniak bzw. Mangelerscheinung durch zu geringe Konzentrationen an Stickstoff auszuschließen.

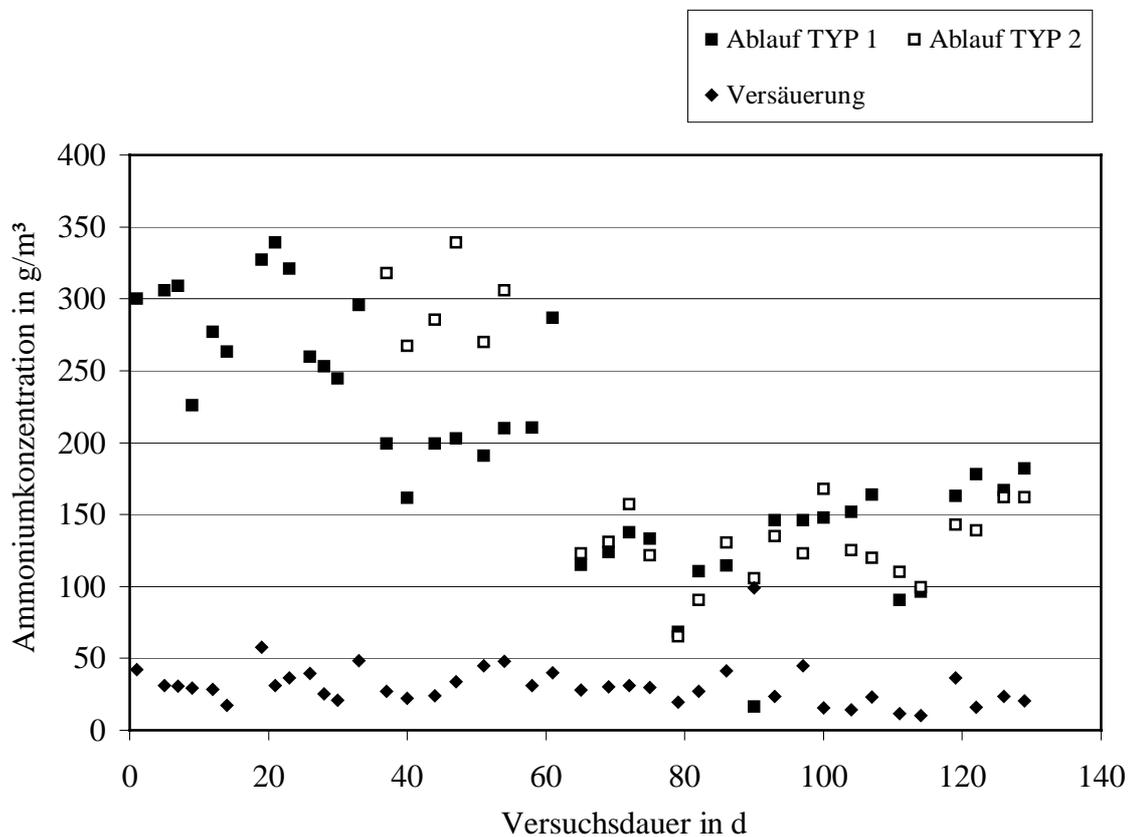


Abbildung 4-6: Ammonium-Konzentration in der Versäuerungsstufe und den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 1) und C22 (Festbett TYP 2) während der ersten Versuchsreihe

Während der ersten Versuchsreihe liegt die Konzentration an Ammonium in der Versäuerungsstufe zwischen 20 und 40 g NH₄/m³.

Die Konzentration an Ammonium in den beiden Methanstufen verläuft nahezu parallel. Während der ersten Versuchshälfte können Konzentrationen in den beiden Methanstufen bis 350 g NH₄/m³ gemessen werden.

Die Konzentration an Ammonium verringert sich während der Versuchsdurchführung. In der zweiten Versuchshälfte werden nur noch Konzentrationen zwischen 100 und 170 g NH₄/m³ gemessen. Der Grund der Abnahme kann durch den steigenden Anteil an immobilisierter Biomasse auf den Festbettmaterialien und damit größere Substratspeicherefähigkeit oder aber durch stärkeren Verbrauch an Stickstoff durch die Mikroorganismen bedingt sein.

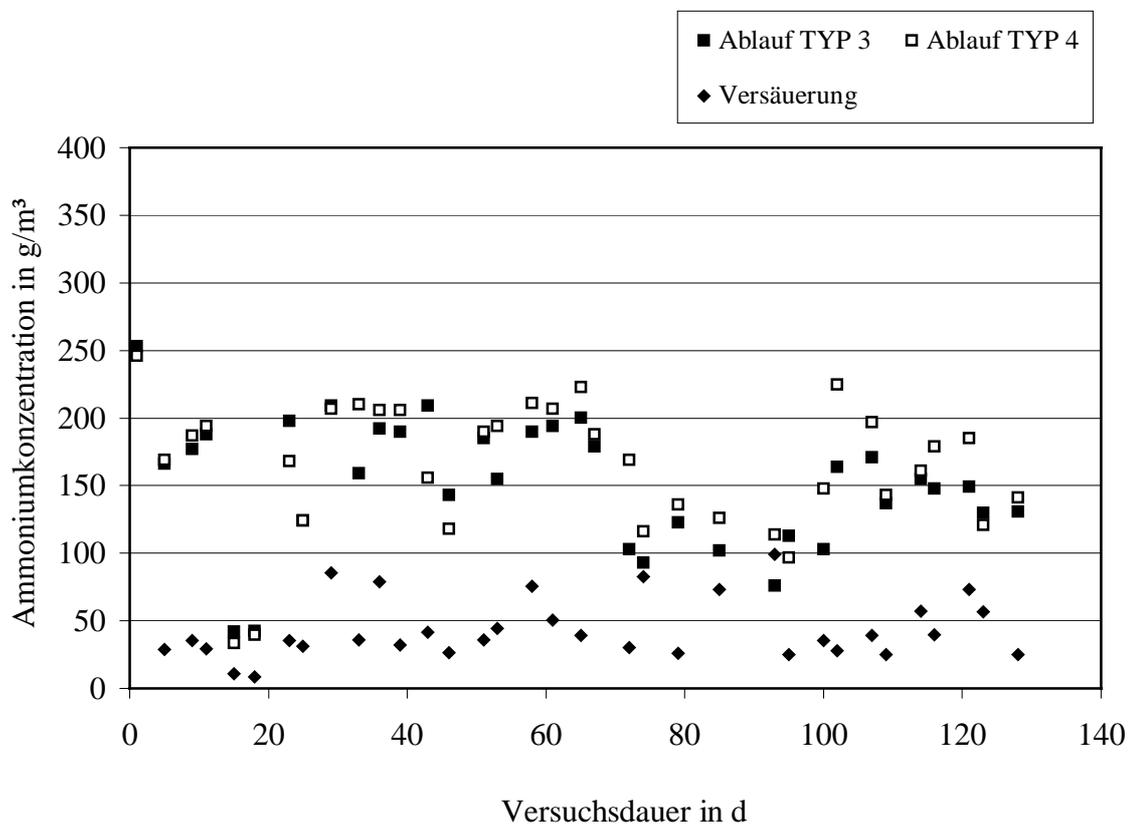


Abbildung 4-7: Ammonium-Konzentration in der Versäuerungsstufe und den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 3) und C22 (Festbett TYP 4) während der zweiten Versuchsreihe

Während der zweiten Versuchsreihe mit Festbettmaterialien mit erhöhter spezifischer Oberfläche ist keine Abnahme der Ammoniumkonzentration während des Versuches in den Methanstufen erkennbar. Anscheinend ist die

Substratspeicherfähigkeit bzw. der Verbrauch hier von Beginn an besser bzw. größer.

Die Abbildung 4-7 zeigt den Verlauf der Ammoniumkonzentrationen während der zweiten Versuchsreihe. Auch hier liegt die Konzentration des Ammoniums in der Versäuerungsstufe vergleichbar zur ersten Versuchsreihe bei 20 bis 50 g NH₄/m³. In den beiden Methanstufen werden Konzentrationen zwischen 100 und 200 g NH₄/m³ erreicht.

Während beider Versuchsreihen liegt die Konzentration an Ammonium weder in einem Bereich, der limitierend für den anaeroben Abbau ist, noch in einem Bereich, der sich hemmend auswirkt.

4.3.4 Spezifische Biogasausbeute

In den nachfolgenden Abbildungen sind die spezifischen Biogasausbeuten für die beiden Versuchsreihen mit jeweils zwei Festbettmaterialien aufgetragen. Verglichen werden dabei die spezifischen Biogasausbeuten im Hinblick auf das Reaktorvolumen und auf den abgebauten CSB-Wert.

Während der ersten Versuchsreihe mit den Festbetten vom TYP 1 und TYP 2 sieht man, einhergehend mit der kontinuierlichen Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit und dem damit verbundenen Anstieg der CSB-Raumlast, eine langsame, kontinuierliche Zunahme der spezifischen Gasproduktion, bezogen auf das Reaktorvolumen.

Das Festbett vom TYP 2, das erst deutlich später zum Einsatz kommt, liegt in der spezifischen Gasbildung entsprechend zurück, bis Versuchende kommt es jedoch fast zu einem Angleichen der spezifischen Gasbildungsrate der beiden Festbettmaterialien.

In der zweiten Versuchshälfte werden steigende spezifische Gasbildungsraten zwischen 0,5 und 1,5 m³/m³_{Reaktor}*d, gegen Versuchende sogar bis 2,0 m³/m³_{Reaktor}*d erreicht.

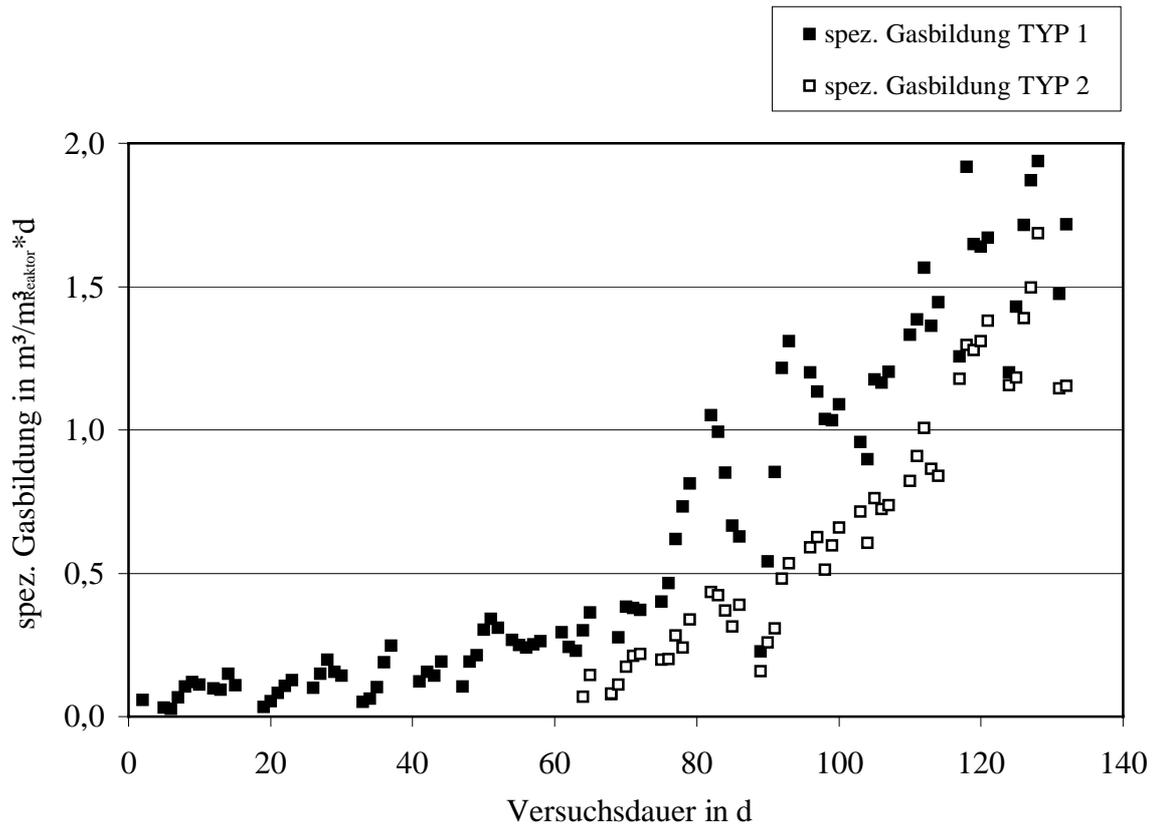


Abbildung 4-8: Tägliche spezifische Gasbildungsrate bezogen auf das Reaktorvolumen in den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 1) und C22 (Festbett TYP 2) während der ersten Versuchsreihe

Betrachtet man die spezifische Biogasbildung bezogen auf die abgebaute CSB-Fracht, so sind die Werte stark schwankend, in Anhängigkeit von der stark schwankenden CSB-Konzentration im Zulauf bzw. in der Versäuerungsstufe.

Während des viermonatigen Versuchszeitraumes liegen die Werte zwischen 0,5 und 1,5 m³/kg CSB_{abgebaut}. Auch hier gleichen sich gegen Versuchsende die Werte für die beiden Festbetttypen an.

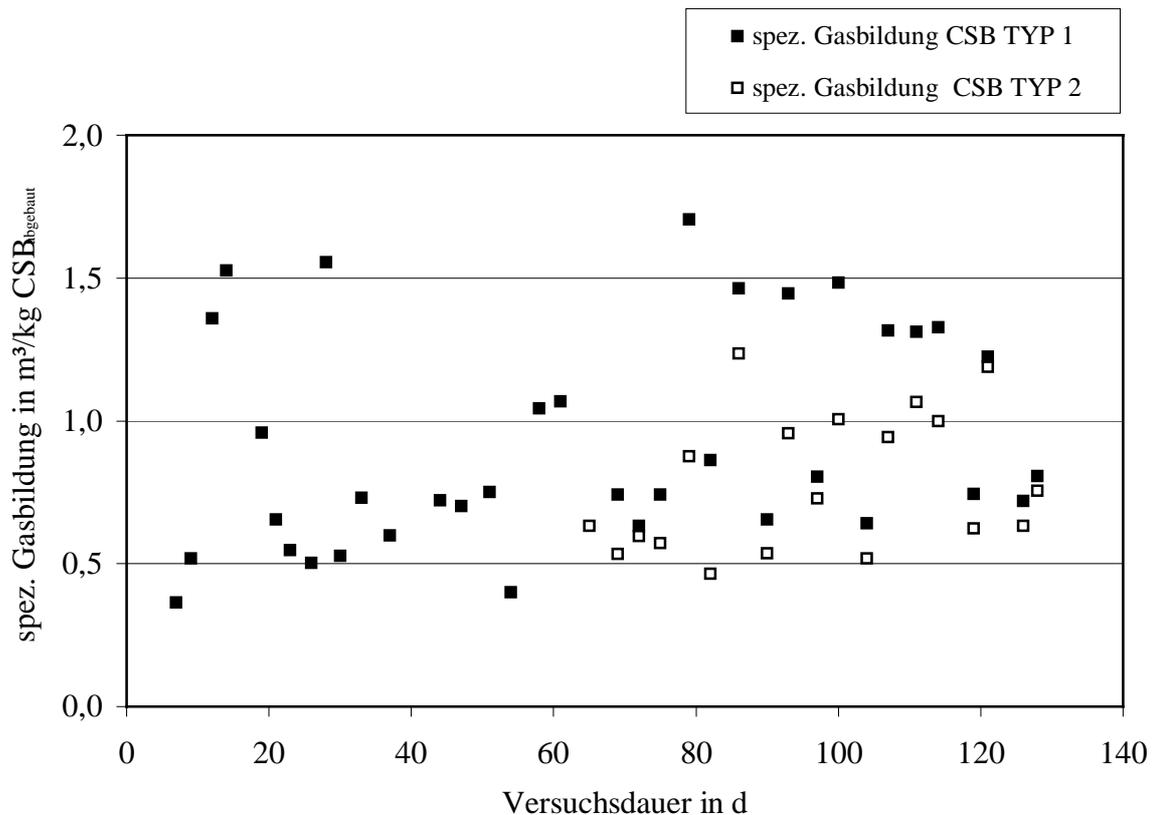


Abbildung 4-9: Spezifische Gasbildungsrate bezogen auf den CSB-Abbaugrad in den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 1) und C22 (Festbett TYP 2) während der ersten Versuchsreihe

Die nachfolgenden beiden Abbildungen zeigen die spezifischen Gasbildungswerte für die Festbettmaterialien vom TYP 3 und TYP 4 während der zweiten Versuchsreihe.

Der Anstieg der spezifischen Gasbildungsrate ist hier deutlich schneller als in der ersten Versuchsreihe. Nach etwa 40 Tagen übersteigt die spezifische Gasbildungsrate des Festbettes vom TYP 4 die des Festbettes vom TYP 3 deutlich und bleibt auch bis Versuchende höher. Auch hier liegen die Höchstwerte bei knapp $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}$.

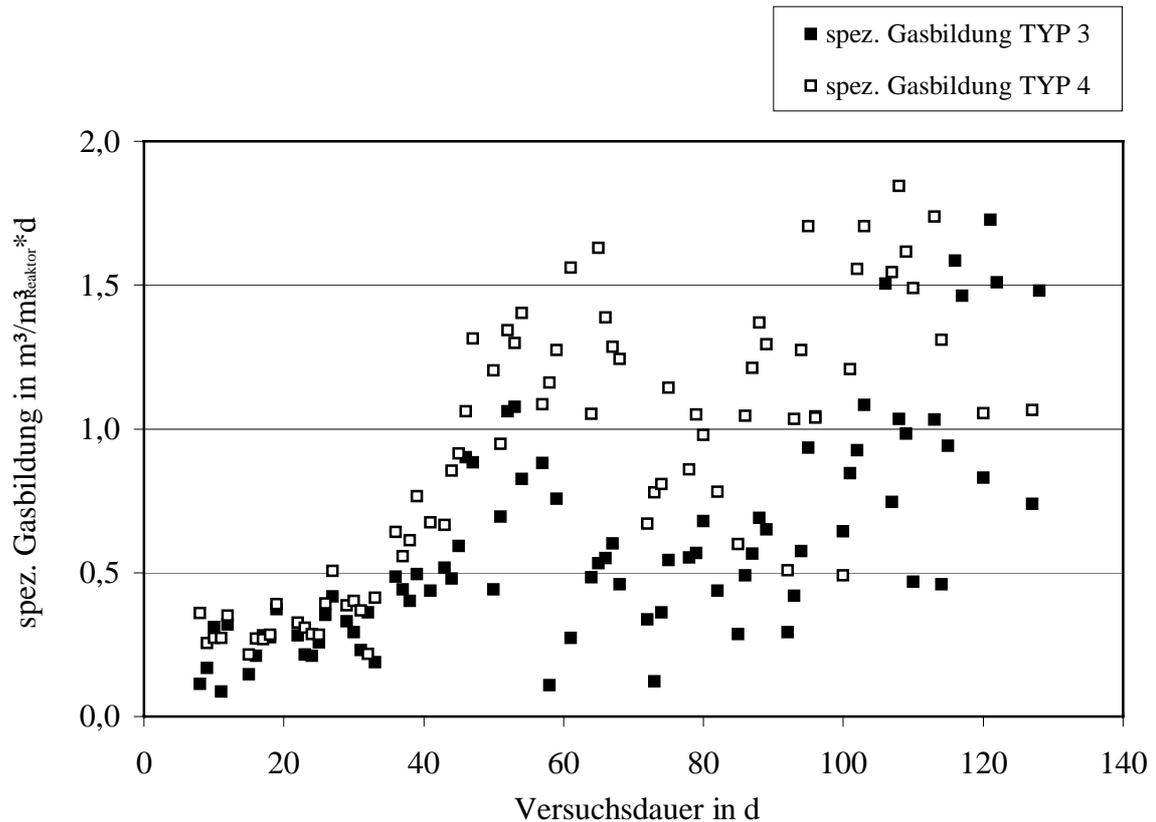


Abbildung 4-10: Tägliche spezifische Gasbildungsrate bezogen auf das Reaktorvolumen in den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 3) und C22 (Festbett TYP 4) während der zweiten Versuchsreihe

Die spezifische Gasbildung bezogen auf den abgebauten CSB liefert auch hier vergleichbare Ergebnisse zur ersten Versuchsreihe. Die Werte liegen durchschnittlich zwischen 0,5 und 1,0 m³/kg CSB_{abgebaut} und die Höchstwerte betragen bis 1,5 m³/kg CSB_{abgebaut}.

Die erzielten spezifischen Gasproduktionsraten liegen dabei für das Festbett vom TYP 4 durchgehend etwas höher. Auch hier sind starke Schwankungen aufgrund der stark unterschiedlichen CSB-Zulaufkonzentration zu verzeichnen.

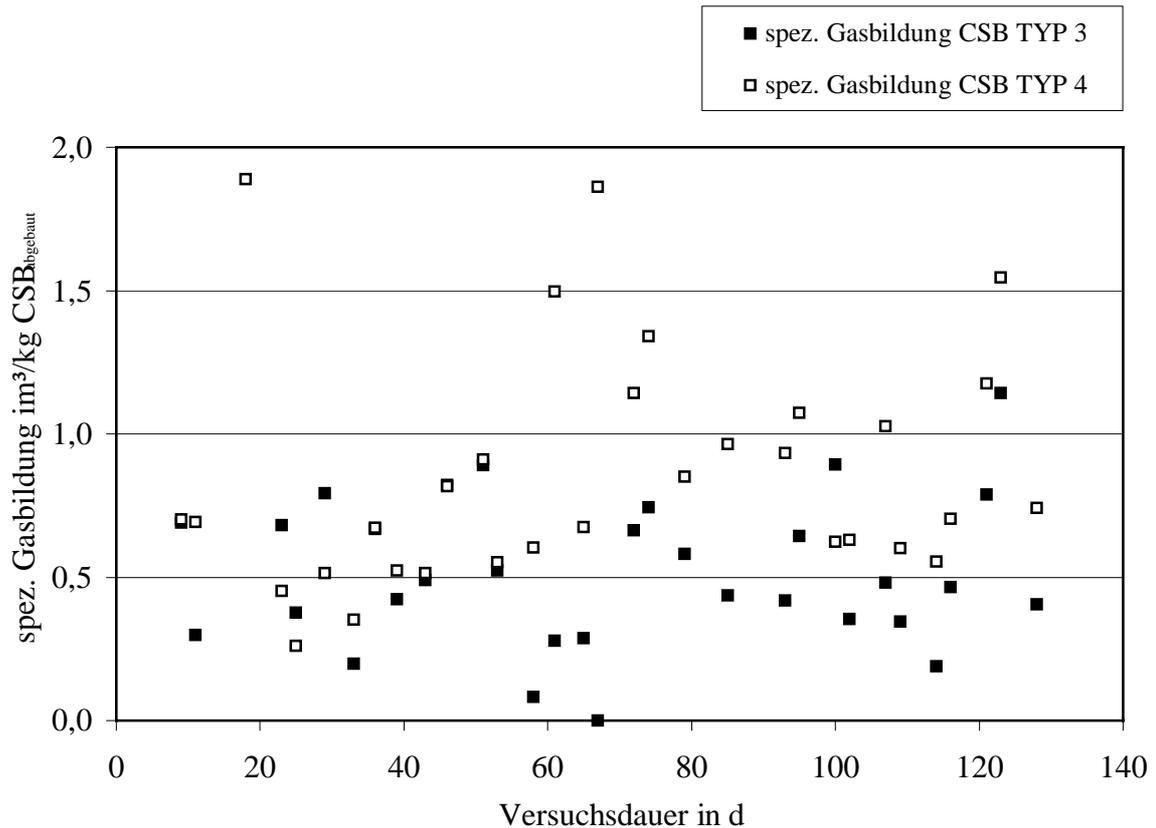


Abbildung 4-11: Spezifische Gasbildungsrate bezogen auf den CSB-Abbaugrad in den beiden Methanstufen C21 (Festbett TYP 3) und C22 (Festbett TYP 4) während der zweiten Versuchsreihe

4.4 Diskussion der Versuchsergebnisse

Es werden in zwei aufeinanderfolgenden viermonatigen Versuchsreihen vier verschiedene Festbettmaterialien bezüglich ihrer Eignung zum anaeroben Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe getestet. Neben drei Kunststofffestbetten aus unterschiedlichen Materialien, verschiedener Oberflächenform und unterschiedlicher spezifischer Oberfläche wird ein natürliches Festbett aus Kokosfasern getestet.

Während der Versuchsdurchführungen werden regelmäßig chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), Ammoniumkonzentration und Gasbildung kontrolliert.

Jeweils zwei Festbetten werden in parallel betriebenen Reaktoren mit gleichem Substrat in vergleichbaren Mengen beschickt. Während der ersten Versuchsreihe

erfolgte eine langsame Erhöhung der Raumlast, um eine Überlastung der Reaktoren zu vermeiden. Hier werden zwei verschiedene Kunststofffestbetten mit gleicher spezifischer Oberfläche verglichen.

Bei einer Verkürzung der Verweilzeit auf zwei Tage und bei einer Raumlast von maximal $2,5 \text{ kg CSB/m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}$ können bei den Festbettmaterialien vom TYP 1 und TYP 2 kaum Unterschiede festgestellt werden. CSB-Abbaugrad und Auslaufkonzentration des CSB-Wertes verlaufen nahezu parallel, ebenso die spezifische Biogasausbeute. Gegen Versuche gleichen sich die Abbauleistungen der beiden Festbettmaterialien fast vollständig an.

Es lässt sich also hinsichtlich der eingesetzten Kunststoffmaterialien, bzw. der Oberflächenform bei gleicher spezifischer Oberfläche kein Unterschied im Anwachsverhalten oder in der Abbauleistung erkennen, zumindest bei den relativ geringen Raumlasten in dieser Versuchsreihe.

Während der zweiten Versuchsreihe kommen ein weiteres Kunststofffestbett mit doppelter spezifischer Oberfläche im Vergleich zum ersten Versuch und das Festbett aus Kokosfasern zum Einsatz. Hier wird die Verweilzeit deutlich schneller verkürzt, nachdem in der ersten Versuchsreihe keine Probleme erkennbar waren. Während des Versuches wird die Verweilzeit auf unter einen Tag verkürzt, und die Raumlast steigt auf $4,5 \text{ kg CSB/m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}$.

Beide Materialien sind den Festbetten aus der ersten Versuchsreihe deutlich überlegen. Es werden höhere Abbauleistungen erzielt, der CSB-Wert im Ablauf ist auch bei starken Schwankungen im Zulauf relativ konstant.

Deutliche Vorteile gegenüber dem Kunststofffestbett weist hier das Kokosfasermaterial auf. Von Versuchsbeginn an sind die Abbauleistungen sehr gut. Der CSB-Wert im Auslauf bleibt auch bei hohen Zulaufkonzentrationen konstant und deutlich unterhalb dem des Kunststofffestbettes. Vermutlich ist die Substrat- und Nährstoffspeicherfähigkeit durch die raue Oberfläche bei den Kokosfasern begünstigt.

Auch nach einem Versuchszeitraum von vier Monaten ist keine Verschlechterung der Abbauleistung zu verzeichnen. Dies deutet auch auf eine hohe

Langzeitbeständigkeit dieses organischen Trägermaterials hin. Der Hauptbestandteil Lignin wird unter anaeroben Milieubedingungen nicht abgebaut.

Die Abbauleistung steigt also mit zunehmender spezifischer Oberfläche des Trägermaterials. Oberflächenbeschaffenheit und Kunststoffart spielen eine untergeordnete Rolle. Das natürliche Festbett aus Kokosfasern zeigte bessere Eigenschaften im Anwachsen, in der Abbauleistung und in der Gleichmäßigkeit der Ablaufkonzentration und bietet starke Vorteile im Beschaffungspreis.

Nach diesen Vorversuchen wird das Festbettmaterial aus Kokosfasern auch für weitergehende Versuche eingesetzt.

5 Ergebnisse aus dem Betrieb der Versuchsanlage mit Fuzzy-Control

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Betrieb der zweistufigen Versuchsanlage, deren Methanreaktor ein Festbett aus Kokosfasermatten hat, dargestellt.

Während der Versuche erfolgt eine ständige Anpassung und Feinabstimmung des Fuzzy-Control (Regelbasis, Werte der linguistischen Variablen) aufgrund der ermittelten Ergebnisse.

Durchgeführt werden Versuche zur Ermittlung der kürzesten Verweilzeit bei konstantem Zulauf, zum Einfluss von Reinigungsmitteln, zum Verhalten bei voreingestelltem Zulaufprofil und Überlastungsversuche mit hochkonzentrierten organischen Abwässern.

5.1 Material und Methoden

Nachdem in vorangegangenen Versuchen das Festbettmaterial aus Kokosfasermatten effizienter war, werden die weiteren Versuche mit diesem Festbettmaterial durchgeführt.

Als Versuchsanlage dient eine zweistufige Laboranlage mit einem gekühlten Substratspeichertank. Nachfolgend sind der Aufbau der Anlage und die verfahrenstechnische und messtechnische Ausstattung dargestellt.

Die Regelung der Anlage erfolgt mit Fuzzy-Control, anfangs mit einer Grundversion der Wissensbasis.

Als eingesetztes Substrat wird das Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Betriebes auch im Hinblick auf Reinigungsmittel und das reale Zulaufprofil des Betriebes betrachtet.

5.1.1 Aufbau der Technikums-Versuchsanlage

In Abbildung 5-1 ist der Aufbau der zweistufigen Versuchsanlage dargestellt. Beide Reaktoren sind zylinderförmig aufgebaut, zum Großteil aus PVC-Rohren, mit Zwischenrohrstücken aus Edelstahl (V2A) zur Beheizung der Reaktoren mittels Heizmatten von außen.

Die zweistufige Versuchsanlage hat eine Versäuerungsstufe (C1) mit einem Volumen von 8 l. Die Versäuerungsstufe ist als volldurchmischter Rührkesselreaktor mit variablem Füllstand ausgeführt. Zur Offline Analyse aus der Flüssigphase ist eine Probenahmestelle (V_{C1PN}) am Reaktorboden angebracht. Als Online Messgrößen in der Flüssigphase dienen pH-Wert, Füllstand und Temperatur.

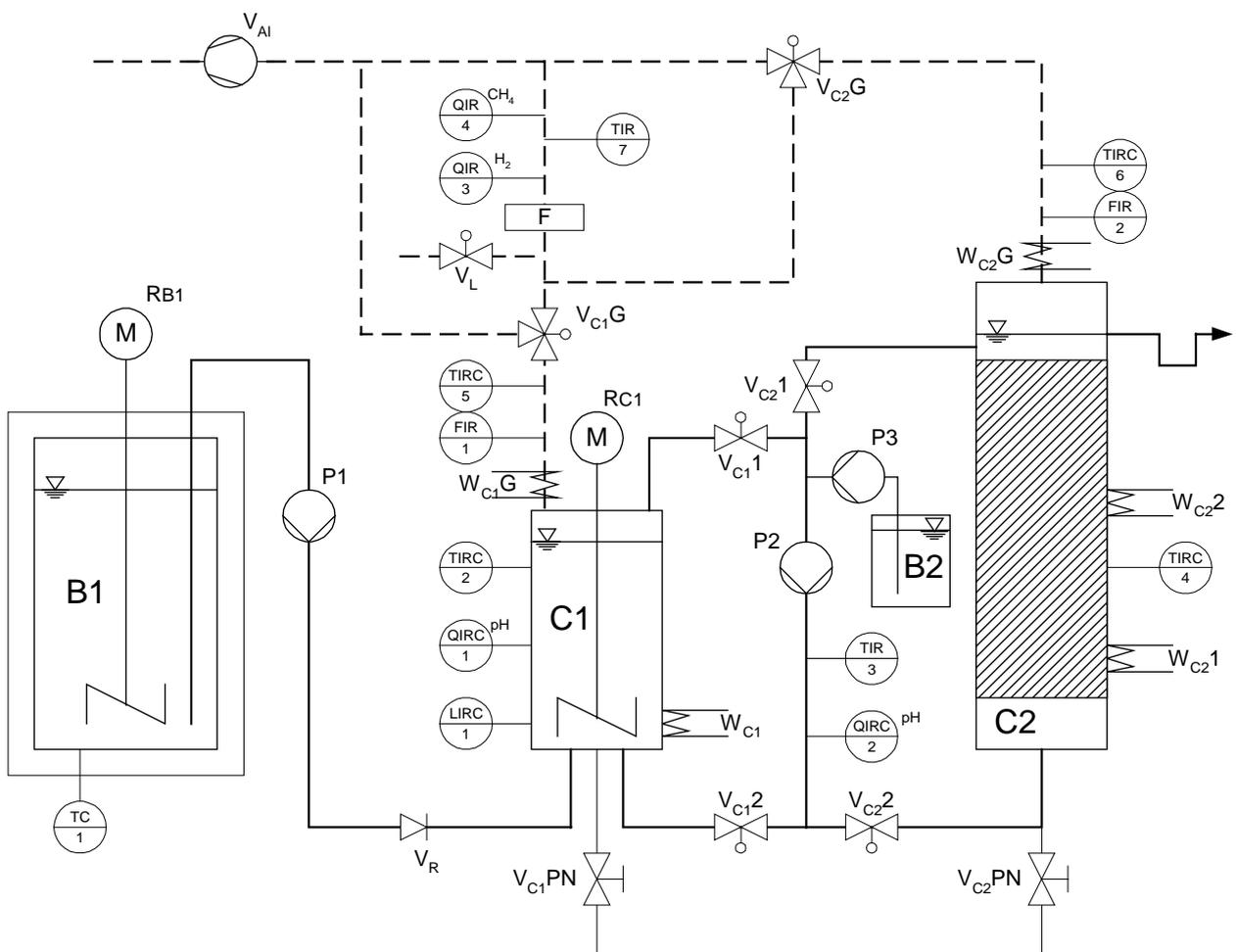


Abbildung 5-1: Aufbau der zweistufigen Versuchsanlage, bestehend aus Vorratstank, Versäuerungsstufe und Methanstufe, mit Messeinrichtung

Die Versäuerungsstufe wird mittels einer Schlauchpumpe (P1), Typ PD 5106, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG beschickt, in Raten zu jeweils 300 ml mit einer maximalen Frequenz von 12 Dosageintervallen je Stunde. Die Zuführung in die Versäuerungsstufe erfolgt von unten. Um ein Rückströmen von Substrat über die Dosageleitung zu verhindern, ist das Flüssigkeitsrückschlagventil V_R angebracht.

Als Vorratstank für das Substrat dient ein auf 4 °C gekühlter Behälter B1. Dieser Behälter ist mit einem langsamlaufenden Rührwerk ausgestattet, um ein Absetzen von Feststoffen im Vorratstank zu vermeiden.

Beide Stufen werden mit einer elektrischen Mantelheizung (W_{C1} , W_{C21} und W_{C22}) der Watlow GmbH, mit einer Leistung von 350 W beheizt. Die Temperatur in der Versäuerungsstufe kann variiert werden, während die Temperatur in der Methanstufe konstant auf 37 °C gehalten wird.

Die Methanstufe (C2), ein Festbettreaktor mit Koskosfasermatten als Festbett, ist ebenfalls aus PVC-Rohr und Edelstahl-Ringen aufgebaut. Das Volumen der Methanstufe beträgt 16 l, damit das doppelte Volumen der Versäuerungsstufe. Der Festbettreaktor wird von unten nach oben durchströmt. Bis auf einen geringen Bereich am Boden (Einlaufbereich) und am oberen Ende (Überlauf) ist der Reaktor vollständig mit Festbettmaterial gefüllt. Der Reaktor ist ständig bis zum Siphon-Überlauf gefüllt. Wird am unteren Einlauf frisches, versäuertes Substrat in die Methanstufe gepumpt, so tritt über den Überlauf eine entsprechende Menge aus dem Reaktor aus. Am Boden der Methanstufe ist ebenfalls eine Probenahmestelle V_{C2PN} angebracht. Die Methanstufe ist nur mit einer Temperaturmessung ausgestattet.

Zwischen den beiden Fermentern befindet sich eine gemeinsame Flüssigkeitsmessstrecke mit Temperatur- und pH-Wert-Messung.

Über die vier Magnetventile mit Rückmeldung V_{C11} , V_{C12} , V_{C21} und V_{C22} , Typ 121, Bürkert GmbH & Co. KG, und der Schlauchpumpe P2, Typ PD 5106, Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, sind folgende Betriebsarten schaltbar:

Umlauf Versäuerungsstufe C1: Ventile V_{C11} und V_{C12} sind geöffnet, die Ventile V_{C21} und V_{C22} sind geschlossen. Diese Betriebsart kann verwendet werden, um

Flüssigkeit von C1 durch die gemeinsame Messstelle zwischen den Fermentern zu pumpen.

Umlauf Methanstufe C2: Ventile V_{C11} und V_{C12} sind geschlossen, die Ventile V_{C21} und V_{C22} sind geöffnet. Dieser Betriebszustand stellt den Normalbetrieb dar, in dem der Reaktorinhalt von C2 ständig im Upflow-Betrieb umgewälzt wird. In dieser Betriebsart kann ebenfalls Flüssigkeit aus C2 durch die gemeinsame Messstelle gepumpt werden.

Umpumpen von C1 in C2: Ventile V_{C1} und V_{C22} sind geöffnet, Ventile V_{C21} und V_{C22} sind geschlossen. In dieser Betriebsart kann versäuertes Substrat von Behälter C1 in Behälter C2 umgepumpt werden.

Umpumpen von C2 in C1: Ventile V_{C11} und V_{C22} sind geschlossen, Ventile V_{C21} und V_{C22} sind geöffnet. Bei dieser Betriebsart besteht die Möglichkeit etwa bei zu starkem Abfall des pH-Wertes in der Versäuerungsstufe, Fermenterflüssigkeit zum Anheben des pH-Wertes von der Methanstufe zurückzuführen.

Neben diesen Betriebszuständen kann Lauge (zur pH-Wert-Stabilisierung) aus dem Vorratsbehälter B2 über eine kleine Schlauchpumpe, Typ SPR-66, Möller Feinmechanik GmbH & Co. KG, zugegeben werden.

Das Gas beider Reaktoren C1 und C2 kann in einer gemeinsamen Messstelle analysiert werden. Für jeden Fermenter ist vor der Qualitätsanalyse des entstehenden Biogases ein Gaskühler geschaltet (bestehend aus einem Peltier-Element, einem PC-Kühler und einem CPU-Ventilator), um das Biogas auf etwa 15 °C abzukühlen und Wasserdampf auszukondensieren. Damit wird ein späteres Kondensieren in der Messstrecke vermieden. Nach den beiden Gaskühlern W_{C1G} und W_{C2G} ist je eine Temperaturmessung zur Kontrolle vorgesehen (PT 100).

Nach der Temperaturmessung ist jeweils eine Massendurchflussmessung geschaltet. Anschließend ist eine gemeinsame Messtrecke zur Bestimmung der Gaszusammensetzung bezüglich Methangehalt und Wasserstoffkonzentration nach einem Schwefelwasserstofffilter angeordnet. Über zwei Drei-Wege-Ventile V_{C1G} und V_{C2G} und einem Zwei-Wege-Ventil V_L kann wahlweise die Biogaszusammensetzung einer der beiden Reaktoren gemessen oder die

Gasmessstrecke zur Regenerierung der Sensoren mit Umgebungsluft gespült werden. Über den Gasverdichter V_{AI} wird das Gas abgesaugt und abgeblasen.

5.1.2 Online-Messgrößen

Die oben dargestellte Versuchsanlage wird über Datenaufnahme verschiedener Online-Messgrößen in Gas- und Flüssigphase, Verarbeitung dieser Daten und Ausführung der Ergebnisse über die Stellglieder, geregelt.

Sowohl die Datenaufnahme aus allen Messeinrichtungen als auch die Schaltung aller Ventile, Pumpen und sonstiger Hilfseinrichtungen erfolgt mittels einer CPU, Typ S7-314 IFM, Siemens AG, und angereicherter analoger und digitaler Ein- und Ausgabebaugruppen.

Die Mensch-Maschine-Kommunikation erfolgt mit einem PC (Windows NT), einer Visualisierung erstellt auf WinCC, Siemens AG und des darauf adaptierten Fuzzy-Control.

5.1.2.1 Messgrößen in der Gasphase

Die Messgrößen in der Gasphase werden in einer gemeinsamen Messstrecke für die beiden Reaktoren C1 und C2 bestimmt. Die Wahl des Reaktors ist durch Ventilschaltungen möglich.

Massen-Durchflussmessung

Bei der Durchflussmessung handelt es sich um eine Massen-Durchflussmessung, vom Typ MAS 2006, der Kobold Messring GmbH.

Funktionsprinzip:

Aufgrund des in die Strömung eingebrachten Durchfluss-Widerstandskörpers entsteht zwischen den Punkten P1 und P2 eine Druckdifferenz, d.h. ein geringer Teil der Strömung wird im Bypass durch das Messrohr geleitet. Das Teilungsverhältnis bleibt konstant. Auf dem Messrohr sitzen zwei Widerstands-Temperatur-Detektoren, die einen konstanten Wärmestrom in den Gasstrom abgeben. Beim Durchfluss des Gases, welches Wärme aufnimmt, kommt es zu

einer Temperaturdifferenz, d.h. in den Spulen ändert sich der Widerstand. Die Widerstandsdifferenz steigt mit zunehmenden Durchfluss.

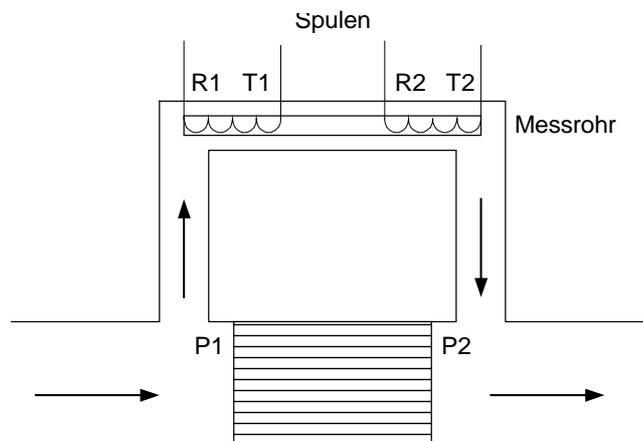


Abbildung 5-2 : Schemazeichnung zur Massendurchflussmessung

Tabelle 5-1: Technische Daten der verwendeten Massen-Durchflussmessung

Hersteller	Kobold Messring GmbH
Typ	MAS-2006
Messbereich	0-500 ml/min
Versorgung	12/24 VDC
Ausgang	0-5 VDC/4-20 mA
Ansprechzeit 98 %	2 s

Die Vorteile dieser Messtechnik sind geringer Druckverlust, beliebige räumliche Einbaulage und hohe Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Die Durchflüsse des Biogases werden für beide Fermenter einzeln bestimmt: Versäuerungsstufe C1 FIR 1 und Methanstufe C2 FIR 2.

Wasserstoffkonzentration

Mit Hilfe der Wasserstoffkonzentration sollen Überlastungserscheinungen des anaeroben Abbaus schnell und zuverlässig detektiert werden. Da die Dichte und die Löslichkeit von Wasserstoff sehr gering sind, gelangt der Wasserstoff schneller

als die übrigen Gasbestandteile zur Messstelle. Hohe Wasserstoffkonzentration deutet auf eine Überlastung hin, da die Methanbakterien das ihnen zur Verfügung gestellte Substrat (Wasserstoff) nicht mehr verarbeiten und die acetogenen Mikroorganismen durch ihr Ausscheidungsprodukt Wasserstoff gehemmt werden.

Die Wasserstoffkonzentration wird mit einem elektrochemischen Gassensor, Typ T3HYT, City Technology Ltd, bestimmt. Die elektrochemische Messzelle besteht aus drei Elektroden und einem ionenleitenden Elektrolyten (siehe Abbildung 5-3). Die elektrochemische Zelle ist auf der Messgasseite mit einer gasdurchlässigen PTFE-Folie abgedichtet, so dass der Elektrolyt nicht austreten kann und das Gas durch die Folie zur Arbeitselektrode eindringen kann. Die Elektroden bestehen aus Membranen, die mit Platin oder Gold beschichtet sind.

An der Arbeitselektrode wird die zu messende Komponente (Wasserstoff) elektrochemisch umgesetzt. Die freiwerdenden Elektronen diffundieren durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode. Bei diesen Vorgängen fließt, proportional zur elektrochemisch umgesetzten Gasmenge, Strom von der Arbeits- zur Gegenelektrode.

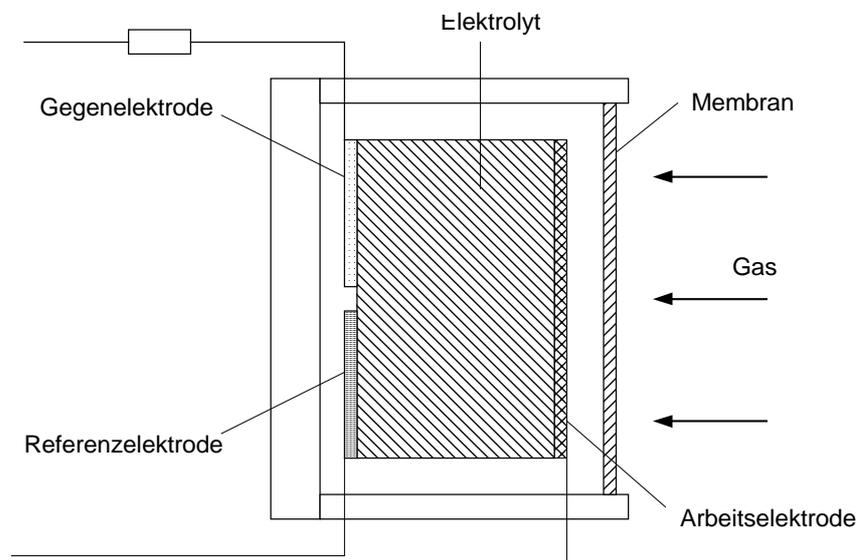
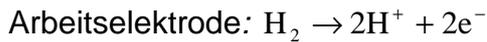
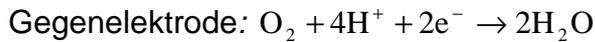


Abbildung 5-3: Schematische Darstellung einer elektrochemischen Messzelle

Die elektrochemischen Umsätze bei der Bestimmung von Wasserstoff werden folgendermaßen beschrieben:



Gl. 5-1



Gl. 5-2

Die Referenzelektrode wird benötigt, um eine konstante Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aufrecht zu halten.

Die Vorteile der elektrochemischen Gasanalyse liegen in dem linearen Verhalten (linear ansteigendes Signal im Verhältnis zur Wasserstoffkonzentration), der einfachen Handhabung und dem relativ geringen Preis. Nachteile sind mögliche Quereinflüsse von anderen Gasen, relativ starke zeitliche Signaldrift nach unten und nur bedingte Lebensdauer (ca. 2 - 3 Jahre).

Tabelle 5-2: Technische Daten des eingesetzten elektrochemischen Wasserstoffsensors

Hersteller	City Technology Ltd
Typ	T3HYT
Messbereich	0 - 2000 ppm H ₂
Versorgung	10 - 35 VDC
Ausgang	4 - 20 mA
Auflösung	2 ppm
Temperaturbereich	-20 °C - +50 °C
Druckbereich	atmosphärisch ± 10 %
Ansprechzeit 90 % T ₉₀	≤ 30 s
Relative Luftfeuchtigkeit	15 – 90 %, nicht kondensierend
Langzeitdrift	<< 2 % Signalverlust/Monat
Linearität	linear über ganzen Messbereich
Wiederholbarkeit	2 % des Signals

Methankonzentration

Die Bestimmung der Methankonzentration erfolgt, um Aussagen über die Prozessstabilität zu erhalten, Überlastungen zu erkennen und den Energieinhalt des Biogases zu bestimmen.

Hier wird ein Methansensor nach dem Infrarot-Messprinzip der Pewatron AG, TYP OEM-NDIR, Serie EGC, eingesetzt.

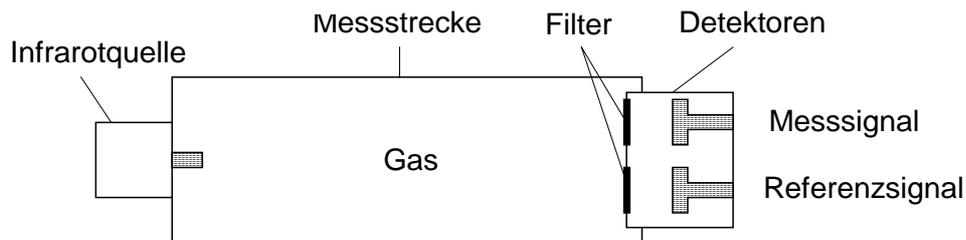


Abbildung 5-4: Darstellung des Infrarot-Messprinzips zur Bestimmung der Methankonzentration

In Abbildung 5-4 ist der Sensoraufbau eines Zweistrahl-Infrarotsensors, wie er zur Bestimmung der Methankonzentration eingesetzt wird, schematisch dargestellt.

Als Strahlungsquelle für das Infrarotlicht dient ein geheizter Draht oder eine Lampe. Das Infrarotlicht durchquert die mit Messgas gefüllte Messstrecke. Durch das Probegas findet eine Schwächung der Strahlungsenergie durch Absorption statt. Die Absorption in einem bestimmten Wellenlängenbereich im Probegas ist proportional der Konzentration des zu analysierenden Gases. Durch die Absorption wird eine Energieabnahme hervorgerufen, die mit Detektoren bestimmt wird.

Durch Filter in verschiedenen Spektralbereichen vor den Detektoren wird zugleich ein Referenzsignal bestimmt, in einem Bereich, in dem keine Absorption stattfindet. Dadurch werden Intensitätsänderungen der Infrarotquelle und Verunreinigungen im Messgang kompensiert, und es wird eine hohe Langzeitstabilität erreicht. In der nachfolgenden Tabelle sind die technischen Daten des eingesetzten Infrarotsensors aufgelistet.

Tabelle 5-3: Technische Daten des Infrarotsensors zur Bestimmung der Methankonzentration

Hersteller	Pewatron AG
Typ	OEM-NDIR Serie EGC
Messbereich	0 - 100 Vol.-% CH ₄
Versorgung	18 - 30 VDC
Ausgang	0 (4) – 20 mA
Auflösung	0,2 %
Genauigkeit	± 2 % des vollen Signals
Temperaturbereich	0 °C - +45 °C
Druckbereich	atmosphärisch ± 10 %
Ansprechzeit 90 % T ₉₀	≤ 10 s
Relative Luftfeuchtigkeit	0 – 100 %, nicht kondensierend
Langzeitdrift	< ± 2 % des vollen Signals/Jahr
Linearität	linear über ganzen Messbereich
Wiederholbarkeit	± 0,3 % bei Null; ± 1,5 % bei Signal

Die Vorteile dieses Messverfahrens sind die geringe Querempfindlichkeit, keine Vergiftung bei hohen Konzentrationen, gute Langzeitstabilität und hohe Selektivität. Demgegenüber steht ein relativ hoher Preis der Infrarot-Gassensoren.

5.1.2.2 Messgrößen in der Flüssigphase

Neben den oben beschriebenen Messgrößen in der Gasphase werden einige Parameter in der Flüssigphase bestimmt wie pH-Wert, Füllstand in der Versäuerungsstufe und die Temperatur in beiden Fermentern.

pH-Wert

Zur Bestimmung des pH-Wertes in der Methanstufe und der gemeinsamen Messleitung zwischen den Fermentern werden pH-Einstabmessketten der M. K. Juchheim GmbH & Co., Typ 2GE-2G-U-T, verwendet. Die technischen Daten der verwendeten pH-Einstabmessketten einschließlich des Messumformers sind in

Tabelle 5-4 aufgelistet. Als Diaphragmamaterial wird PTFE verwendet, welches besonders geeignet ist für den Einsatz im Abwasserbereich.

Tabelle 5-4: Technische Daten der verwendeten pH-Einstabmessketten

Hersteller	M. K. Juchheim GmbH & Co.
Typ	2GE-2-G-U-T
Temperaturbereich	-5 - +80 °C
Messbereich	pH 0 – 12 (14)
Versorgung	230 VAC
Ausgang	0 (4) – 20 mA
Diaphragma	PTFE-Ring
Abmessungen	120 x 12 mm
Druckbeständigkeit	bis 10 bar
Ableitsystem	Ag/AgCl
Füllung	Gelfüllung/silberionenfrei

Füllstand

Die Messung des Füllstandes in der Versäuerungsstufe erfolgt mittels hydrostatischem Druckaufnehmer der Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG, Typ Deltapilot S.

Tabelle 5-5: Technische Daten des hydrostatischen Druckaufnehmers

Hersteller	Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG
Typ	Deltapilot S
Sensor	Keramikzelle
Messbereich	0 – 100 mbar
Genauigkeit	± 1 mbar
Auflösung	0,1 %
Versorgung	90 - 253 VAC
Ausgang	0 (4) – 20 mA
Einsatztemperatur	-20 - +60 °C

Die Kontrolle des Füllstandes in der Versäuerungsstufe dient dazu, die Verweilzeit in der Versäuerungsstufe zu steuern und die Substratmengen, die in die Methanstufe gespeist werden, in gewissen Grenzen zu variieren.

Temperatur

Zur Temperaturmessung werden PT 100 Transmitter der Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG vom Typ T3T 10 verwendet.

Tabelle 5-6: Technische Daten der Temperatur-Sensoren

Hersteller	Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG
Typ	T3T 10
Sensor	Pt 100
Messbereich	-0 – +100 °C
Versorgung	6,5 - 32 VDC
Ausgang	0 (4) – 20 mA

5.1.3 Offline-Analytik

Neben den verschiedenen Online-Messgrößen werden die Parameter freie Fettsäuren und CSB-Konzentration offline bestimmt.

Gerade die Bestimmung der freien Fettsäuren in der Flüssigphase liefert aussagekräftige Ergebnisse über die Stoffwechselforgänge und Abbauvorgänge und liefert ausreichend reproduzierbar und schnell aussagekräftige Ergebnisse. Mit Hilfe des Verteilungsmusters und der Konzentration der freien Fettsäuren sollen wichtige Erkenntnisse im Zusammenhang mit den Online-Messgrößen gewonnen werden, die Eingang in die Wissensbasis finden.

5.1.3.1 Gaschromatographische Analyse der freien Fettsäuren

Die Analyse der freien Fettsäuren erfolgt mit einem Gaschromatographen, Typ HP 5890, mit Autosampler, Typ HP 7673A, der Hewlett & Packard GmbH. Die

Auswertung der ermittelten Fettsäure-Peaks erfolgt mit einem Integrator, Typ HP 3393A.

Vor der Injektion in den Chromatographen werden die Abwasserproben folgendermaßen vorbereitet:

- Zentrifugieren der Proben bei 14.000 U/min für eine Dauer von 15 min (Laborzentrifuge Typ 5415 C, Eppendorf AG)
- 1 ml des Überstandes wird mit 8,8 Mass.-% Methaphosphorsäure versetzt, um die flüchtigen Fettsäuren vor dem Injizieren zu fixieren.
- 0,1 ml der versäuerten Probe versetzen mit 1 ml interner Standardlösung. Als interne Standardlösung dient eine wässrige 0,01 Vol.-%-ige 3,3 Dimethylbuttersäure-Lösung.
- Injektion in den Gaschromatographen
- Die Auswertung erfolgt nach dem Flammenionisationsdetektor (FID) mit dem Integrator. Die Zusammensetzung der Eichlösung zur Bestimmung der freien Fettsäuren ist in Tabelle 5-7 dargestellt.

Tabelle 5-7: Zusammensetzung der internen Standardlösung zur Bestimmung der freien Fettsäuren

Substanz	Konzentration [mg/l]
Essigsäure C-2	5059
Propionsäure C-3	3521
Isobuttersäure i C-4	1505
Buttersäure C-4	3500
Isovaleriansäure i C-5	1044
Valeriansäure C-5	1480
Capronsäure C-6	985
Oenanthsäure C-7	1081

Bei der gaschromatographischen Analyse wird 0,1 µl der vorbereiteten flüssigen Probe injiziert, im Verdampfer verflüchtigt und in der folgenden Trennsäulenschaltung aufgetrennt. Dabei wird ein Temperaturprogramm

durchlaufen, um bestmögliche Trenngrade zu erzielen. Am Ende der Trennsäulen befindet sich ein FID.

Das Detektorsignal wird vom angeschlossenen Integrator verstärkt, und mittels interner Standardmethode werden die Konzentrationen intern berechnet und auf einen Schreiber ausgegeben.

Tabelle 5-8: Technische Daten der gaschromatografischen Analysemethode.

Parameter	Technische Daten
Gaschromatograph	Hewlett & Packard GmbH, Typ HP 5890, mit Autosampler, Typ HP 7673A.
Injektortemperatur	225 °C
Vorsäule	Fused-Silica Kapillare, Carbowax, 20M, 10 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Trennsäule	Fused-Silica Kapillare, FFAP, 25 m x 0,2 mm x 0,25 µm
Detektortemperatur (FID)	230 °C
Ofentemperaturen	2 min isotherm bei 70 °C 4 °C/min von 70 °C – 156 °C 12 °C/min von 156 °C – 180 °C 20 min isotherm bei 180 °C
Trägergas	Wasserstoff; 0,75 bar; 3 ml/min
Brenngas	Wasserstoff; 35 ml/min
Brennluft	Gereinigte, ölfreie Luft; 320 ml/min
Split	1:12
Probenmenge	1 µl
ISTD	0,01 Vol.-%ige wässrige 3,3 Dimethylbuttersäure

5.1.3.2 Bestimmung der CSB-Werte

Auch während der Versuchsdurchführung an der geregelten Versuchsanlage wird der chemische Sauerstoffbedarf regelmäßig analysiert, um die Grenzwerteinhaltung für die Starkverschmutzergrenze zu überprüfen.

Die Analyse wird photometrisch mit Küvettentests der Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG durchgeführt (Analysenbeschreibung siehe Kap. 4.2.3.1).

5.1.4 Aufbau des Fuzzy-Control und der Wissensbasis

Es soll hier nur ein Überblick über Fuzzy-Control gegeben werden. Die Ausarbeitung des Fuzzy-Control und der Wissensbasis wurde im Rahmen der Dissertation von E. Murnleitner /115/ vorgenommen.

Zu Beginn der Versuche werden der Wissensbasis nur wenige prägnante Regeln zugrunde gelegt. Während der Versuchsdurchführung wird diese Regelbasis erweitert und verfeinert.

5.1.4.1 Aufbau des Fuzzy-Control

Grundgedanke des Aufbaus des Fuzzy-Control ist ein Regelungssystem, das möglichst flexibel bei industriellen Abwässern verschiedener Zusammensetzung eingesetzt werden kann.

In das Regelungssystem müssen sowohl die Grundzusammenhänge des anaeroben Abbaus organischer Abwasserinhaltsstoffe als auch abwasserspezifische Merkmale Eingang finden.

Der Aufbau des Fuzzy-Control ist mehrstufig, vertikal strukturiert. In einem ersten Schritt wird aufgrund der aktuellen Messwerte (Eingangswerte) der Zustand ermittelt. Ausgehend vom Zustand werden zusammen mit weiteren Variablen Maßnahmen ermittelt. Diese Maßnahmen werden in einem letzten Schritt in Stellgrößen umgewandelt (Regler).

Tabelle 5-9: Vertikaler Aufbau des Fuzzy-Control und der Fuzzy-Variablen

Fuzzy-Block	Variable	Ort	Fuzzy-Sets
<u>Eingangswerte</u>	pH-Wert	<i>Versäuerungsstufe</i>	niedrig, normal, hoch
	d-pH-Wert	<i>Versäuerungsstufe</i>	abnehmend, gleich, zunehmend
	pH-Wert	Methanstufe	sehr niedrig, niedrig, normal, hoch
	Gasproduktion	Methanstufe	niedrig, normal, hoch
	Wasserstoff	Methanstufe	niedrig, normal, hoch
	Methan	Methanstufe	niedrig, normal, hoch
<u>Zustand</u>	Versäuerungsstufe	<i>Versäuerungsstufe</i>	gleichbleibend, Mangel, versäuernd, Vormethanisierung
	Methanstufe	Methanstufe	Mangel, normal, überlastet, toxisch
<u>Maßnahmen</u>	Zulaufstopp	<i>Versäuerungsstufe</i>	an, aus
	Zulauf	Methanstufe	kein, gleichbleibend, mehr
	Bedingungen	<i>Versäuerungsstufe</i>	verschlechtern, gleich, verbessern
	Bedingungen	Methanstufe	verschlechtern, gleich, verbessern
<u>Ausgangswerte</u>	pH	<i>Versäuerungsstufe</i>	niedrig, optimal
	pH	Methanstufe	niedrig, optimal
	Temperatur	<i>Versäuerungsstufe</i>	niedrig, normal, optimal
	Temperatur	Methanstufe	niedrig, optimal
	Rezirkulation	<i>Versäuerungsstufe</i>	keine, normal, hoch
	Zirkulation	Methanstufe	langsam, schnell

Die Tabelle 5-9 zeigt die Unterteilung der Fuzzy-Blöcke in Eingangswerte, Zustände, Maßnahmen und Ausgangswerte. Dazu sind die zugehörigen Variablen in der Versäuerungsstufe oder Methanstufe dargestellt. In der letzten Spalte ist die Einteilung der Fuzzy-Sets dargestellt (nur linguistische Variablen, keine Zahlenwerte).

5.1.4.2 Entwurf der Regler

Durch die hierarchische Struktur des Fuzzy-Control ist eine hohe Betriebssicherheit und Anpassbarkeit des Modells an verschiedene Abwasserzusammensetzungen gegeben.

Auf dem Prozessrechner ist das Fuzzy-Control lokalisiert. Die Regelstrecke (Reaktoren C1 und C2) werden nicht direkt vom Fuzzy-Regler angesprochen, sondern es sind unterlagerte Regelkreise vorhanden, welche die Sollwertvorgaben des Fuzzy-Reglers in Stellgrößen umwandeln. Diese unterlagerten Regelkreise sind auf der speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) lokalisiert.

Durch diesen Aufbau ist eine freie Wahl der Sensoren bzw. ein Austausch von Sensoren jederzeit möglich, da die unterlagerten Regelkreise davon nicht berührt werden.

Andererseits werden die Regeln, die aus dem ermittelten Sensor-Messergebnis den Prozesszustand generieren, bei einer Anpassung an andere Reaktortypen (andere Stellglieder) nicht beeinflusst.

5.1.4.3 Aufbau der Wissensbasis

Zur Ermittlung des Zustandes der Anlage, der Maßnahmen und der Ausgangswerte sind zahlreiche Regeln in einer Wissensbasis zugrunde gelegt. Zu Beginn der Versuchsreihe wird mit einer sehr einfachen grundlegenden Regelbasis begonnen, die aufgrund der Versuchsergebnisse langsam adaptiert und verfeinert wird.

Zu Versuchsbeginn umfasst die Regelbasis nur wenige allgemein gültige Regeln, welche vorerst ohne eine Zustandserkennung verwendet werden. Aus den Eingangswerten der Sensoren werden direkt die Maßnahmen ermittelt und die Ausgangswerte auf die Stellglieder übertragen. Dabei dient die Wasserstoffkonzentration im Biogas der Methanstufe als bester Regelparameter, um Überlastungen frühzeitig erkennen zu können.

Nachfolgend ist der Aufbau der Regelbasis zu Versuchsbeginn dargestellt:

Beginn Regelbasis

1. WENN C2_pH_Ist = niedrig UND C1_FUELL_Ist = leer DANN C1_FUELL_Soll = mittel
2. WENN C2_pH_Ist = niedrig UND (C1_FUELL_Ist = mittel ODER C1_FUELL_Ist = hoch) DANN C1_FUELL_Soll = hoch
3. WENN C2_pH_Ist = hoch UND C1_FUELL_Ist = mittel DANN C1_FUELL_Soll = leer
4. WENN C2_pH_Ist = hoch UND C1_FUELL_Ist = hoch DANN C1_FUELL_Soll = mittel
5. WENN C2_pH_Ist = normal DANN C1_FUELL_Soll = mittel
6. WENN C2_Wasserstoff_Ist = hoch DANN C1_FUELL_Soll = hoch
7. WENN C2_Wasserstoff_Ist = niedrig DANN C1_FUELL_Soll = leer
8. WENN C2_Wasserstoff_Ist = normal DANN C1_FUELL_Soll = mittel

Ende Regelbasis

Die Abkürzungen bedeuten dabei:

C2_pH_Ist: Aktueller pH-Messwert in C2.

C1_FUELL_Ist: Aktueller Füllstand in C1.

C1_FUELL_Soll: Vorgabewert Sollfüllstand C1 als Maßnahme.

C2_Wasserstoff_Ist: Aktueller Messwert der Wasserstoffkonzentration.

Mit diesen acht einfachen Regeln ist bereits zu Beginn der Versuche ist bereits eine frühzeitige Überlastungserkennung und -vermeidung möglich über die Füllstandänderung und die Puffermöglichkeit in der Versäuerungsstufe.

Die spätere Verfeinerung der Regelbasis durch die Zustandserkennung erlaubt einen direkten Einblick in die Regelvorgänge.

Folgende Zustände mit verschiedenen Abstufungen können je nach eingesetzten Sensoren definiert werden und dienen später als Zwischengrößen zur Maßnahmenermittlung:

- Versäuerung_C1: Überlastung durch erhöhte Fettsäurekonzentration
- Vormethanisierung_C1: Bereits Methanbildung in dieser Stufe, durch zu geringe Belastung oder zu lange Verweilzeit

- ToxHemmung_C1: Hemmung durch Schadstoffe etc. ausgenommen Fettsäuren
- Säurehemmung_C1: Hemmung durch Fettsäuren
- Nachversäuerung_C2: Anstieg der Fettsäuren, zu hohe Belastung
- Methanisierung_C2: Gewünschter Normalbetrieb
- ToxHemmung_C2: Hemmung durch Schadstoffe
- Säurehemmung_C2: Hemmung durch Fettsäuren
- Wasserstoffhemmung_C2: Hemmung durch hohe Wasserstoffkonzentration
- Reinigungsleistung: CSB-Abbau, bei Online-CSB-Bestimmung (wurde hier nicht bestimmt).

Als Beispiel ist nachfolgend die Regelbasis dargestellt, die eine Nachversäuerung in der Methanstufe (Überlastungszustand durch ansteigende Fettsäuren) detektiert.

Beginn Regelbasis

1. *WENN Methan_C2_Ist = niedrig UND Wasserstoff_C2_Ist = hoch DANN Nachversäuerung_C2 = stark*
2. *WENN Methan_C2_Ist = hoch UND Wasserstoff_C2_Ist = niedrig DANN Nachversäuerung_C2 = keine*
3. *WENN Methan_C2_Ist = normal UND Wasserstoff_C2_Ist = mittel DANN Nachversäuerung_C2 = gering*

Ende Regelbasis

5.1.5 Eingesetzte Substrate

Als Hauptsubstrat für die Durchführung nachfolgender Versuche dient ebenfalls das Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes, mit dem bereits die vorhergehenden Untersuchungen zur Eignung verschiedener Materialien als Festbett durchgeführt worden sind.

5.1.5.1 Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes

Während in den Festbettuntersuchungen rein organisch belastetes Abwasser aus dem Produktionsprozess betrachtet worden ist, sollen hier sowohl die Abwässer aus den Reinigungsvorgängen als auch die tägliche Abwasserganglinie betrachtet werden.

In dem Abwasser sind stärkehaltige organische Verunreinigungen aus den Produktionsprozessen vorhanden. Der Ablauf des Produktionsprozesses lässt sich vereinfacht in folgende Schritte einteilen:

- Waschen der Kartoffeln
- Schälen der Kartoffeln
- Schwefeln der Kartoffeln, um eine Oxidation der Oberfläche bei der Verarbeitung zu vermeiden
- Dämpfen der Kartoffeln
- Hacken, zerkleinern, weiterverarbeiten bis zum Endprodukt.

Die festen Reststoffe aus den ersten beiden Produktionsschritten (Waschen und Schälen) werden als Futtermittel gesondert verwertet und finden in den Versuchsdurchführungen keine Berücksichtigung. Zudem werden in einem Lamellenklärer die größeren Feststoffe aus den Produktionsabwässern abgetrennt und getrennt verwertet. D.h. es bleibt eine nahezu feststofffreie, relativ gering belastete Abwasserfraktion zur Verwertung übrig.

Am Abend eines jeden Produktionstages gelangt außerdem Abwasser von der Reinigung in die Sammelbehälter. Dabei werden im wöchentlichen Verlauf verschiedene Reinigungsmittel (saure und basische Mittel) verwendet.

Zusammensetzung des Abwassers aus Produktions- und Reinigungsprozessen

Neben den organischen Verunreinigungen durch mechanische Behandlung der Kartoffeln gelangen Abwässer aus dem Schwefeln und den Reinigungsprozessen in den Sammeltank.

Die Konzentration der organischen Verunreinigung schwankt während des Produktionsprozesses zwischen 2,0 kg CSB/m³ und 7,0 kg CSB/m³. In nachfolgenden Tabellen sind die CSB-Werte mehrerer Misch- und Einzelproben an verschiedenen Produktionstagen aufgelistet.

Tabelle 5-10: CSB-Konzentrationen verschiedener Stichproben des Produktionsabwassers ohne Reinigungsmittel

Probe	CSB-Wert in kg/m³	Probe	CSB-Wert in kg/m³
1	2590	2	6200
3	4750	4	2930
5	2180	6	4160
7	4407	8	3269
9	4050	10	4060
11	6800	12	3456
Mittelwert aller Proben			4071

Tabelle 5-11: CSB-Konzentrationen von zwei Tagesmischproben

Probe	CSB-Wert in kg/m³	Probe	CSB-Wert in kg/m³
1	2250	2	3120

In Tabelle 5-10 sind die stark schwankenden Konzentrationen verschiedener Stichproben an mehreren Produktionstagen zu sehen. Bei den Proben handelt es sich ausschließlich um Produktionsabwasser, ohne Reinigungsmittelzusatz.

In Tabelle 5-11 hingegen sind die löslichen CSB-Konzentrationen zweier Tagesmischproben aufgelistet, in denen auch die Reinigungsmittel mit berücksichtigt sind. Dabei handelt es sich jeweils um eine volumenproportionale Tagesmischprobe aus vier Einzelmischproben. Die Einzelmischproben werden in einem Zeitraum von zwei Stunden, alle fünf Minuten genommen.

Aus der Mischprobe ist deutlich zu erkennen, dass die CSB-Konzentration während des Reinigungsprozesses sehr stark absinkt. Die Reinigungsabwässer haben noch eine Restkonzentration von 0 bis maximal 1,0 kg CSB/m³.

Es werden drei verschiedene Reinigungsmittel im Betrieb eingesetzt, zur sauren Reinigung, zur alkalischen Reinigung und zur Desinfektion. Die Reinigungsmittel werden nach einem Reinigungsplan, wie in Tabelle 5-12 dargestellt, eingesetzt.

Tabelle 5-12: Übersicht über verwendete Reinigungsmittel der Kleencare GmbH, Zusammensetzung und Einsatz

Berechnung	SF5505	NF 422	DS 639
Produktkennung	saures Reinigungsmittel	alkalischer Schaumreiniger	Desinfektionsmittel
Inhaltsstoffe	Phosphorsäure, Tenside	Ätzalkali, organische Komplexbildner, Tenside, Lösungs- vermittler	QAV (quarternäre Ammo- niumverbindungen), Tenside, Lösungsvermittler
Anwendung	Freitag, 3 % in wässriger Lösung	Montag bis Donnerstag, 2 % in wässriger Lösung	täglich, 2 % in wässriger Lösung

Abwasseraufkommen und zeitlicher Anfall

Für die Versuchsdurchführung soll nach entsprechenden Abbauversuchen auch die Abwasserganglinie des Betriebes nachgestellt werden, um einen direkten Abwasserzulauf in die Vergärungsanlage in Betracht zu ziehen.

Neben der oben erwähnten unterschiedlichen Zusammensetzung des Abwassers in Abhängigkeit von Produktionsvorgängen und dem täglichen Reinigungsprozess ist als Eingangsgröße auch der zeitliche Abwasseranfall (Abwasserganglinie) zu berücksichtigen.

Der betrachtete Verarbeitungsbetrieb hat eine fünftägige Produktionswoche. Es fällt etwa acht bis neun Stunden täglich Abwasser an.

Die Abbildung 5-5 zeigt die Abwasserganglinien an sieben beispielhaften Produktionstagen. Nach dem Produktionsbeginn fällt das erste Abwasser gegen 08:00 bis 09:00 Uhr morgens an. Der Abwasseranfall ist dann etwa 6 Stunden relativ konstant je nach Produktionstag bei 5 bis 10 m³/h. Dabei handelt es sich

um Abwässer aus den Produktionsprozessen, hauptsächlich mit stärkehaltigen organischen Verunreinigungen.

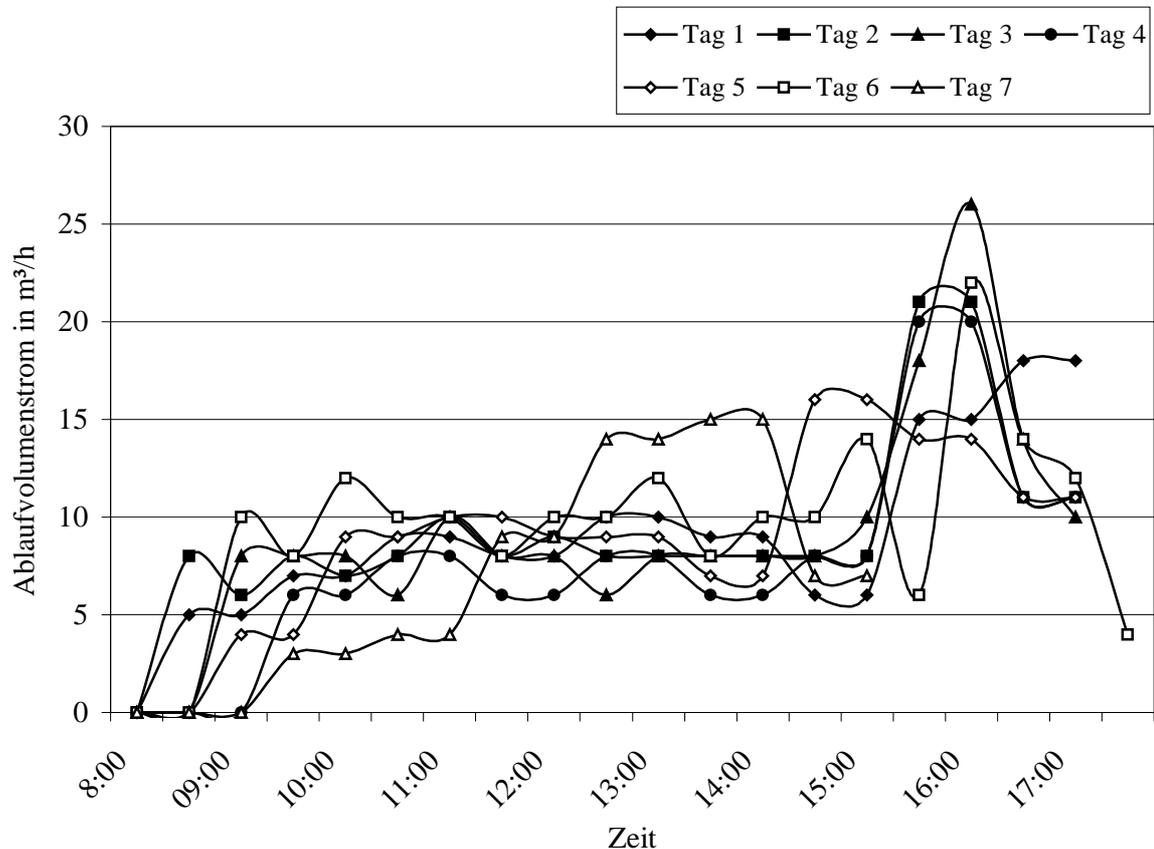


Abbildung 5-5 : Zeitlicher Verlauf des Abwasseranfalls an verschiedenen Produktionstagen

In den letzten beiden Stunden jedes Produktionstages steigt der Ablaufvolumenstrom auf 15 bis 25 m³/h an. Dabei handelt es sich um Abwasser aus den Reinigungsschritten, d.h. stark verdünntes, wässriges, basisches oder saures Reinigungsmittel, versetzt mit wässrigem Desinfektionsmittel und relativ geringer CSB-Konzentration.

Die Abwasserganglinie ist relativ ungünstig; Abwasser fällt nur an fünf Tagen pro Woche innerhalb eines Zeitraumes von täglich acht bis neun Stunden an. Die anfallenden Abwasser-Volumenströme variieren von 75 bis 95 m³/d, der Mittelwert beträgt ca. 85 m³/d. Etwa 60 % des Abwassers kommen aus den Produktionsprozessen und ca. 40 % aus den Reinigungsprozessen.

5.1.5.2 Hochkonzentrierte Abwässer

Neben den Versuchen mit dem Hauptsubstrat Abwasser aus der kartoffelverarbeitenden Industrie werden kleinere Versuche zum Verhalten des Fuzzy-Systems mit hoch konzentrierten Abwässern durchgeführt.

Dabei werden ein Gemisch verdünnter Schlempe aus der Herstellung von Apfel- und Citruspektin mit einem CSB-Wert von 28 kg CSB/m³ und als höchst konzentriertes „Abwasser“ Restbier mit einem CSB-Wert von 120 kg CSB/m³ verwendet.

5.2 Konstanter Zulauf-Volumenstrom mit Abwasser eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes

In dieser Versuchsreihe soll der größtmögliche Zulauf-Volumenstrom bzw. die geringste Verweilzeit ermittelt werden, bei der gerade noch keine Überlastung des Systems auftritt. Dabei sollen angestrebte CSB-Ablaufkonzentrationen von etwa 0,5 kg CSB/m³ noch eingehalten werden können.

Außerdem sollen die Auswirkungen der Fuzzy-Regelung beobachtet werden und die Wissensbasis während der Versuche erweitert und verfeinert werden, speziell im Hinblick auf das Abwasser des kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes. Dabei wird zunächst nur das Abwasser aus dem laufenden Produktionsbetrieb mit verschiedenen hohen organischen Belastungen betrachtet.

In einer ersten Versuchsreihe wird der Zulauf-Volumenstrom in die Versuchsanlage schrittweise von 0 über 10 und 15 auf 20 l/d erhöht und die Abbauleistung betrachtet. Nach mehrtägigem Aussetzen des Zulaufes wird der Zulauf-Volumenstrom nochmals spontan auf 20 l/d erhöht, um die Leistungsfähigkeit des Festbettes bei einem schnellen Anfahren zu beobachten.

In der zweiten Versuchsreihe soll der größtmögliche Zulauf-Volumenstrom bei einer relativ schnellen Erhöhung des Zulauf-Volumenstrom ermittelt werden. Eine Überlastung der Versuchsanlage soll mit Fuzzy-Control verhindert werden. Der Zulauf-Volumenstrom wird dabei auf maximal 50 l/d erhöht. Von diesem maximal

voreingestellten Zulauf-Volumenstrom werden jedoch, von der Fuzzy-Control limitiert, nur 38 l/d zudosiert, um eine Überlastung des Systems zu verhindern.

Die nachfolgende Tabelle 5-13 zeigt die Verweilzeiten in den einzelnen Reaktoren (Versäuerungsstufe C1 und Methanstufe C2) und in der Gesamtanlage beim jeweiligen Zulauf-Volumenstrom. In der Versäuerungsstufe wird dabei der jeweils maximal erreichte Füllstand zur Berechnung verwendet, d.h. die Verweilzeiten in der Versäuerungsstufe liegen teilweise unter den angegebenen Werten.

Tabelle 5-13: Verweilzeiten in den beiden Stufen der Versuchsanlage während steigender Zulauf-Volumenströme (C1: Versäuerungsstufe; C2: Methanstufe)

Zulauf-Volumenstrom in l/d	Verweilzeit in h		
	C1	C2	C1+C2
10	7,2	38,4	45,6
15	7,7	25,6	33,3
20	7,7	19,2	26,9
20	5,8	19,2	25,0
30	5,2	12,8	18,0
35	3,9	11,0	14,9
38 (50)	4,0	10,1	14,1

5.2.1 Verlauf der CSB-Konzentrationen und des Abbaugrades

Während der Versuche mit konstantem Zulauf-Volumenstrom an Abwasser werden regelmäßig Proben sowohl aus der Versäuerungsstufe C1 als auch aus der Methanstufe C2 entnommen, um den mikrobiellen Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe zu beobachten und die gewünschten Ablaufwerte mit einer CSB-Konzentration von 0,5 kg CSB/m³ zu kontrollieren.

Die Konzentration des Abwassers beträgt beim ersten Versuch mit einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d zuerst 3,25 kg CSB/m³ und dann 3,60 kg CSB/m³, beim zweiten Versuch mit einem Zulauf-Volumenstrom bis 50 l/d beträgt die Konzentration 3,94 kg CSB/m³.

5.2.1.1 Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d

Das Anfahren der Anlage mit einem Zulauf-Volumenstrom von 10 l/d und die Erhöhung über 15 l/d auf 20 l/d, entsprechend einer Verweilzeitverkürzung in der Methanstufe von 38 auf 19 Stunden, werden relativ schnell vorgenommen, da aufgrund der Vorversuche zum Festbettmaterial keine Überlastungsprobleme zu erwarten sind.

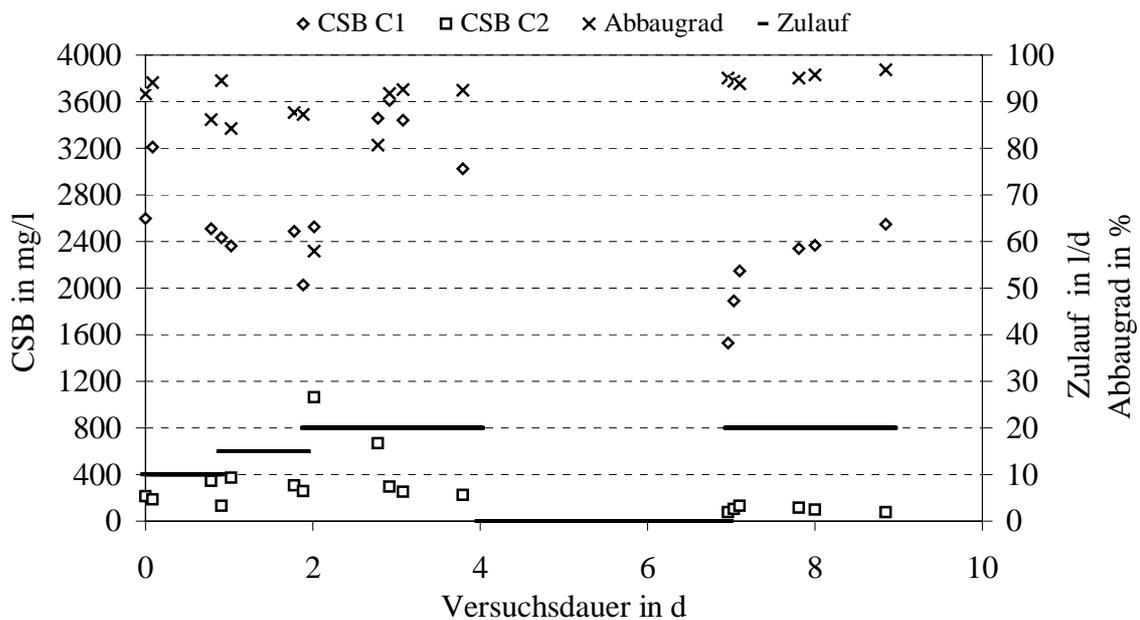


Abbildung 5-6 : CSB-Konzentrationen in der Versäuerungsstufe C1 und in der Methanstufe C2 und CSB-Abbaugrad in der Methanstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

Bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 l/d wird ein konstanter Betrieb abgewartet. Die Raumlasten werden dabei von 2 über 3 auf 4,1 kg CSB/(m³*d) erhöht.

Bei Zulauf-Volumenströmen von 10 und 15 l/d liegen die CSB-Konzentrationen im Ablauf zwischen 0,13 und 0,35 kg CSB/m³.

Nach der Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 20 l/d ist ein kurzzeitiger Anstieg der CSB-Konzentration im Ablauf auf 1,0 kg CSB/m³ zu beobachten, die Ablaufwerte sinken jedoch schnell auf Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,3 kg CSB/m³.

Eine erneute Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes von 0 auf 20 l/d, bei einer Raumlast von 4,5 kg CSB/(m³*d) in der Methanstufe, erzeugt keine erhöhten CSB-Ablaufkonzentrationen mehr. Die Werte liegen unter 0,2 kg CSB/m³. Das Belastungsverhalten des Festbettes ist sehr gut. Durch das Fuzzy-Control wird

das schnelle Anfahren, vor allem über den variablen Füllstand in der Versäuerungsstufe, abgepuffert.

Die durchschnittlichen Verweilzeiten in der Versäuerungsstufe von knapp acht Stunden sind für das schnell versäuernde Abwasser völlig ausreichend.

Der CSB-Abbaugrad in der Methanstufe liegt dabei, bis auf eine Ausnahme, über 90 % und der CSB-Gesamtabbaugrad bei bis zu 95 %.

5.2.1.2 Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d

In diesem Versuch wird der voreingestellte Zulauf-Volumenstrom schrittweise bis zu 50 l/d erhöht, jedoch liegt der maximale Zulauf-Volumenstrom, durch das Fuzzy-Control begrenzt, bei 38 l/d.

Die CSB-Konzentration des Zulaufes beträgt 3,94 kg CSB/m³. Bei Zulauf-Volumenströmen von 20 und 30 l/d liegen die CSB-Werte unter 0,3 kg CSB/m³. Die Verweilzeit in der Versäuerungsstufe beträgt 6 bzw. 5 h Die Verweilzeit in der Methanstufe beträgt 19 bzw. 13 h. Die Raumlast wird von 4,9 auf 7,4 kg CSB/(m³*d) erhöht.

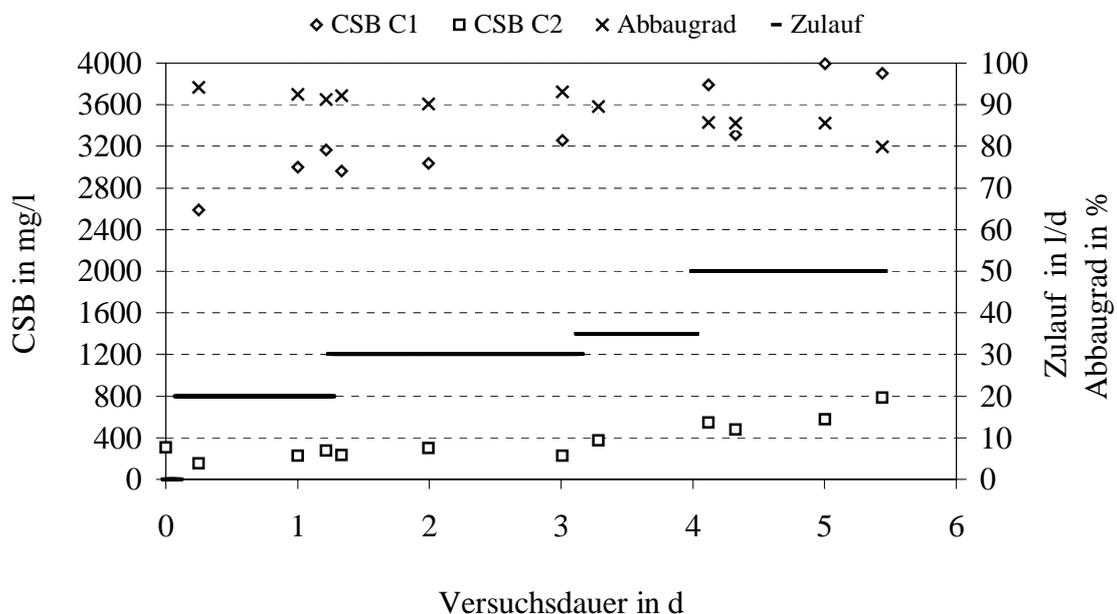


Abbildung 5-7 : CSB-Konzentrationen in der Versäuerungsstufe C1 und in der Methanstufe C2 und CSB-Abbaugrad in der Methanstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 bis 50 l/d

Erst bei einer Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 35 l/d bzw. beim maximalen Zulauf-Volumenstrom von 38 l/d ist ein Anstieg der Ablauf-CSB-Konzentration auf über 0,5 kg CSB/(m³*d) zu erkennen. Eine Verweilzeit in der Methanstufe von 10 h bei einer Raumlast von 9,4 kg CSB/(m³*d) und eine Verweilzeit in der Versäuerungsstufe von 4 h sind die Belastungsgrenzen bei der geforderten CSB-Ablaufkonzentration und der schnellen Vergrößerung des Zulauf-Volumenstromes.

Bis zu einem Zulauf-Volumenstrom von 30 l/d liegen die CSB-Abbauraten in der Methanstufe bei über 90 %. Erst beim maximalen Zulauf-Volumenstrom fallen die Abbauraten auf unter 90 % ab. Die CSB-Konzentrationen in der Versäuerungsstufe steigen auf den Wert der Zulaufkonzentration von knapp 4 kg CSB/m³ an.

5.2.2 Konzentration und Einfluss der freien Fettsäuren

Parallel zu den CSB-Konzentrationen erfolgt die Bestimmung der Konzentration der freien Fettsäuren (C-2 bis C-7).

Tabelle 5-14: Faktoren zur Umrechnung der Fettsäurekonzentration in CSB-Konzentrationen

Name	Abkürzung	CSB-Faktor
Essigsäure	C-2	1,07
Propionsäure	C-3	1,60
Buttersäure	C-4	1,80
Valeriansäure	C-5	2,10
Capronsäure	C-6	2,25
Oenanthsäure	C-7	2,34

Die Konzentration und das Verteilungsspektrum der freien Fettsäuren können dabei Aufschluss über die Abbauvorgänge und den Grad der Versäuerungsstufe liefern. Zudem kann die aus den Fettsäurekonzentrationen rechnerisch ermittelte CSB-Konzentration mit der experimentell ermittelten CSB-Konzentration verglichen werden.

In Tabelle 5-14 sind die Umrechnungsfaktoren zur Ermittlung der CSB-Konzentration aus den freien Fettsäuren angegeben.

5.2.2.1 Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d

Das Spektrum der freien Fettsäuren in der Versäuerungsstufe umfasst überwiegend Essig-, Propion- und Buttersäure. Isobutter- und Isovaleriansäure, die hauptsächlich beim Eiweißabbau entstehen, sind aufgrund der Abwasserzusammensetzung nicht im Spektrum enthalten.

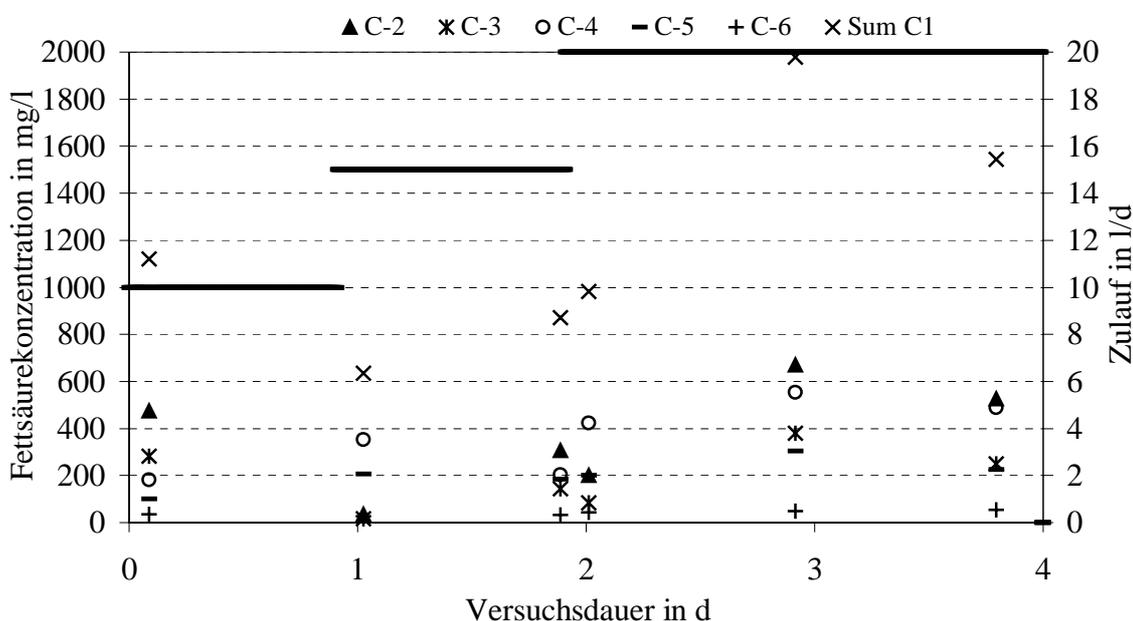


Abbildung 5-8: Fettsäurekonzentration in der Versäuerungsstufe C1 bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

Der rechnerisch ermittelte CSB-Wert aus den freien Fettsäuren liegt zu Versuchsbeginn deutlich unter dem experimentell ermittelten. Da die Verweilzeit für die Versäuerungsstufe ausreichend ist, werden vermutlich, durch den geringen pH-Wert bedingt, andere Abbauprodukte wie etwa Milchsäure gebildet. Diese können mit der verwendeten gaschromatographischen Analysenmethode nicht erfasst werden.

Bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 l/d ist die Summe aus rechnerischem CSB-Wert der freien Fettsäuren in der Versäuerungsstufe und dem Ablauf CSB-Wert gleich dem experimentell ermittelten CSB-Wert in der Versäuerungsstufe. Wenn man davon ausgeht, dass im Ablauf überwiegend anorganische

Substanzen wie Schwefelverbindungen für den CSB-Wert verantwortlich sind, findet eine nahezu 100 %-ige Versäuerungsstufe zu den gewünschten kurzkettigen Fettsäuren statt. Im Ablauf sind trotz einer Rest-CSB-Konzentration keine Fettsäuren mehr vorhanden, d.h. es handelt sich dabei um anaerob schwer oder nicht abbaubare organische oder anorganische Verbindungen.

Während des Versuches nimmt der Anteil an Buttersäure und Valeriansäure merkbar zu. Der Grund dafür liegt in einem steigenden Wasserstoffpartialdruck, der zum einen die Entstehung der „längeren“ kurzkettigen Fettsäuren unterstützt und zum anderen den Abbau von Buttersäure im Gegensatz zu Propionsäure bei höheren Wasserstoffpartialdrücken energetisch begünstigt.

5.2.2.2 Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d

Während dieses Versuches entstehen wiederum überwiegend Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure. Aufgrund des höheren Wasserstoffpartialdruckes ist von Beginn an der Anteil an Butter- und Valeriansäure etwas höher.

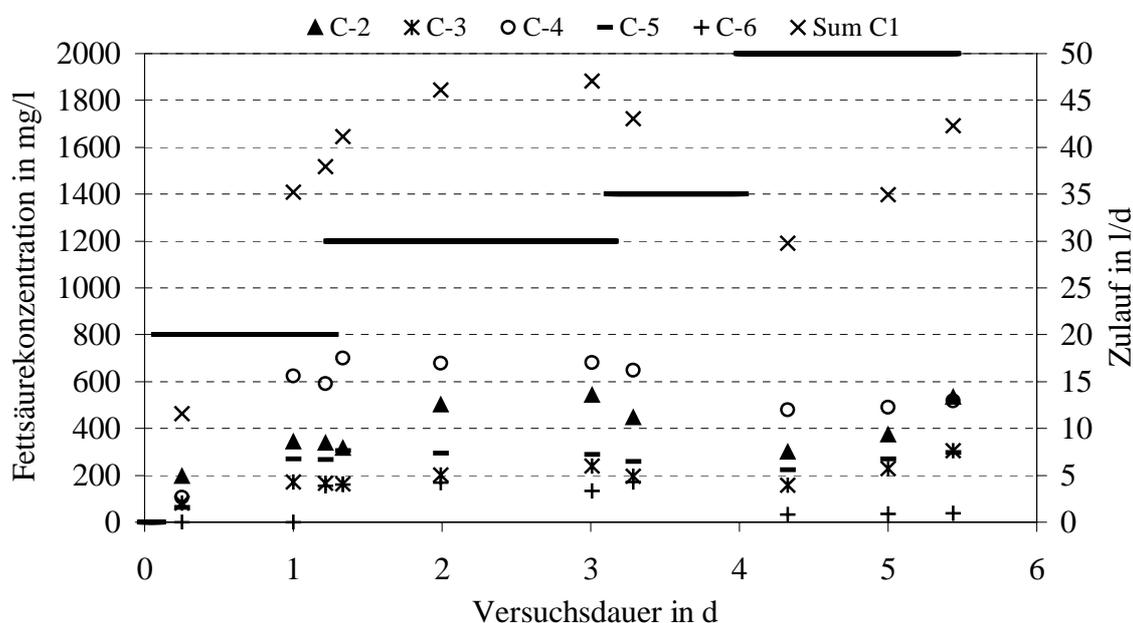


Abbildung 5-9: Fettsäurekonzentration in der Versäuerungsstufe C1 bei Zulaufvolumenströmen von 20 bis 50 l/d

Bis zu einem Zulauf-Volumenstrom von 35 l/d, d.h. einer Verweilzeit in der Versäuerungsstufe von 5 h, erfolgt eine 100 %-ige Versäuerung, rechnerische und experimentelle CSB-Konzentration stimmen überein. Im Ablauf sind keine Fettsäuren zu finden.

Erst bei der Steigerung des Zulauf-Volumenstromes auf 35 und 38 l/d, sprich einer Verweilzeitverkürzung in der Versäuerungsstufe auf 4 h, nimmt die Versäuerungsrate auf etwa 60 % ab. Die Folge ist eine steigende CSB-Konzentration im Ablauf.

Die Konzentration der freien Fettsäuren im Ablauf steigt auf etwa 0,2 kg CSB/m³ an, d.h. es gelangt ein gewisser organischer Anteil unversäuert durch die Anlage aufgrund der geringen Verweilzeit in der Versäuerungsstufe. Durch eine 100 %-ige Ausnutzung des Füllstandes könnte die Verweilzeit in der Versäuerungsstufe auf 5 h angehoben werden und es ist auch bei dem maximalen Zulauf ein optimaler Anlagenbetrieb möglich.

5.2.3 Darstellung der Online-Messgrößen

Nachfolgend sind für beide Versuche die Online-Messgrößen

- pH-Wert in Versäuerungs- und Methanstufe,
- Verlauf des Füllstandes in der Versäuerungsstufe,
- Verlauf der Methankonzentration und
- Verlauf der Wasserstoffkonzentration dargestellt.

Die ausgewählten Größen sind die wichtigsten Parameter im Regelteil der Wissensbasis und ausschlaggebend für Zustandserkennung und Maßnahmenenergreifung.

5.2.3.1 Zulauf-Volumenstrom 10 bis 20 l/d

Der Zulauf-Volumenstrom wird, wie oben bereits beschrieben schrittweise von 0 über 10, 15 auf 20 l/d erhöht (siehe Abbildung 5-10).

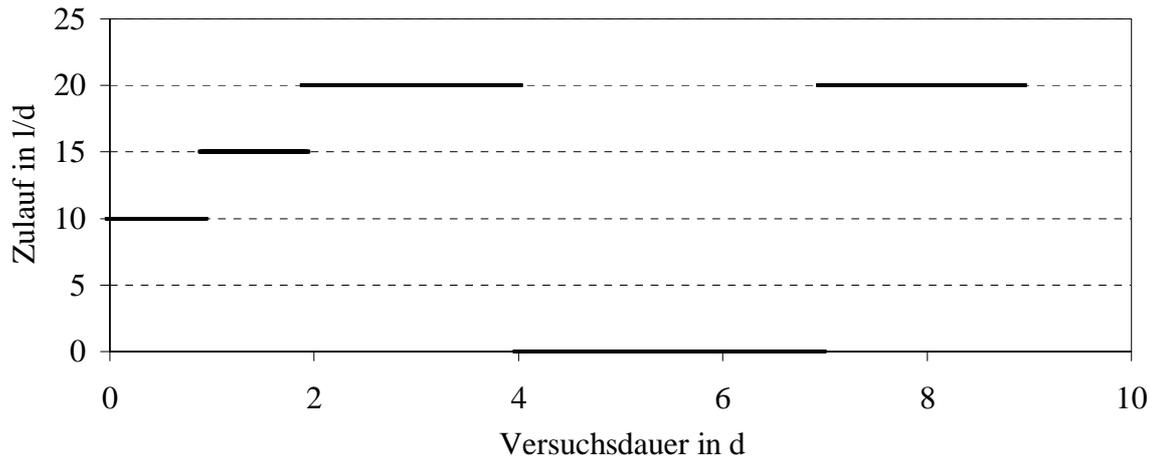


Abbildung 5-10: Zulaufvolumenstrom in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

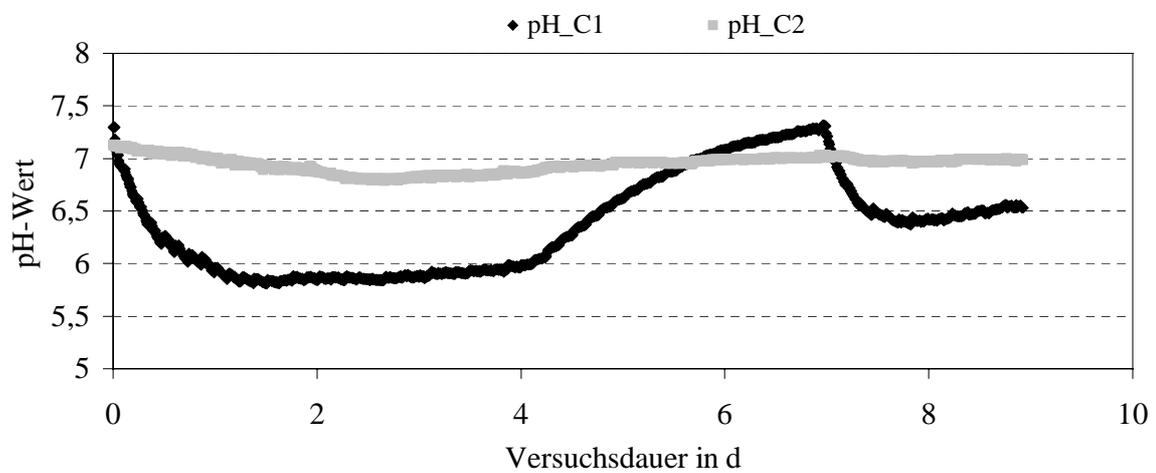


Abbildung 5-11: pH-Wert in der Versäuerungsstufe C1 und in der Methanstufe C2 bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

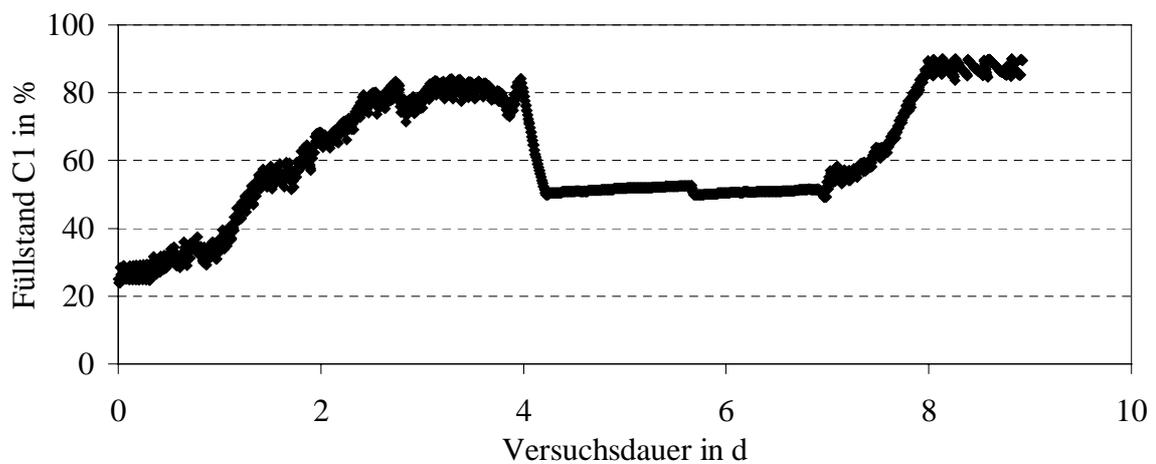


Abbildung 5-12: Füllstand in der Versäuerungsstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

Der pH-Wert in der Versäuerungsstufe sinkt bei einsetzendem Zulauf schnell auf einen Wert unter pH 6 ab, nach längerer Versuchsdauer pendelt sich der pH-Wert auf etwa pH 6 ein.

Nach Aussetzen des Zulaufes steigt der pH-Wert in der Versäuerungsstufe auf über pH 7. Nach erneutem Zulauf von 20 l/d sinkt der pH-Wert nicht mehr unter pH 6,5 ab, bedingt durch die Pufferkapazität in der Versäuerungsstufe bei einem Füllstand von 60 % zu diesem Zeitpunkt.

In der Methanstufe sinkt der pH-Wert von etwas über pH 7 bei einem Zulauf von 20 l/d um einige Zehntel ab. Durch Laugendosierung wird ein Absinken des pH-Wertes in dieser Stufe auf unter pH 6,6 bis pH 6,7 verhindert, um optimale Milieubedingungen einzuhalten. Bei Zulaufpause und nach erneutem schnellen Anfahren bleibt der pH-Wert konstant bei pH 7.

Der Füllstand in der Versäuerungsstufe beträgt bei Versuchsbeginn 20 %. Eine vollständige Entleerung bei Zulaufpause wird bewusst vermieden, da eine gewisse Menge aktiver Biomasse in der Versäuerungsstufe verbleiben soll. Mit Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 20 l/d steigt der Füllstand fast kontinuierlich auf 80 % an (siehe Abbildung 5-12).

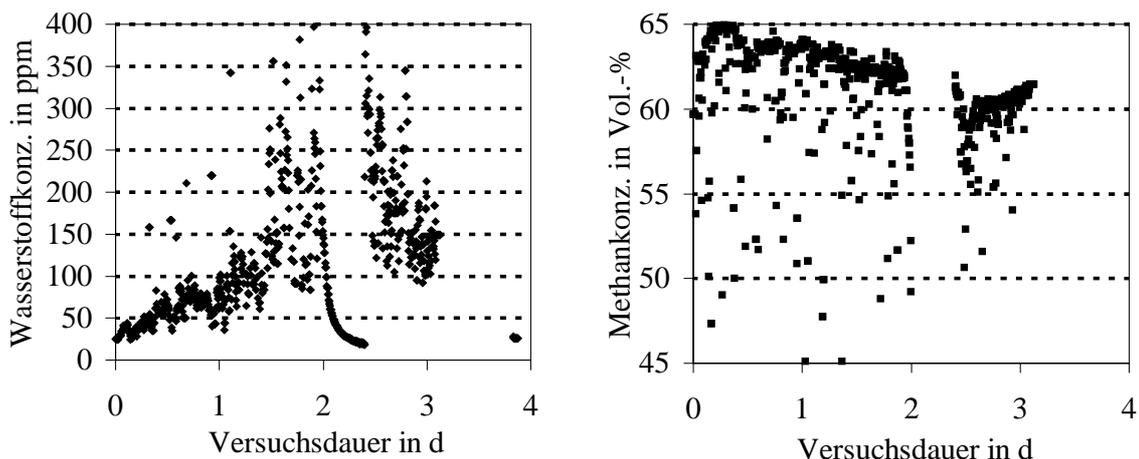


Abbildung 5-13: Linke Seite: Wasserstoffkonzentration in der Methanstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

Rechte Seite: Methankonzentration in der Methanstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 bis 20 l/d

Nach Zulaufende erfolgt lediglich eine Entleerung auf 45 %. Nach Anpassung der Werte und Verläufe der Zugehörigkeitsfunktionen sollte eine stärkere Entleerung beim nächsten Versuch erfolgen, um die maximale Pufferkapazität der Versäuerungsstufe bei Spitzenlasten auszunutzen.

Nach erneutem Anfahren mit einem Zulauf-Volumenstrom von 20 l/d steigt der Füllstand wieder auf 80-85 % an.

In Abbildung 5-13 sind die Verläufe der Methan- und der Wasserstoffkonzentration während der ersten vier Versuchstage bis zu einem Zulauf-Volumenstrom von 20 l/d dargestellt. Zum Zeitpunkt des zweiten Anfahrens mit 20 l/d liegen aufgrund von Arbeiten an der Gasstrecke keine Gaswerte vor.

Beginnend mit 20 - 30 ppm steigt die Wasserstoffkonzentration bei einem Zulauf-Volumenstrom von 10 und 15 l/d linear auf etwa 150 ppm an. Die Methankonzentration sinkt in dieser Zeit um ca. 2 Vol.-% auf 63 Vol.-%.

Bei der Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 20 l/d steigt die Wasserstoffkonzentration zunächst überproportional an auf Werte bis 400 ppm einhergehend mit einem Rückgang der Methankonzentration auf unter 60 Vol.-%.

Die Auswirkungen der hohen Konzentrationen werden mit steigendem Füllstand in der Versäuerungsstufe neutralisiert. Im weiteren Verlauf sinkt die Wasserstoffkonzentration wieder auf 100 bis 170 ppm ab, und der Methangehalt steigt.

5.2.3.2 Zulauf-Volumenstrom 20 bis 50 l/d

In nachfolgender Abbildung 5-14 ist der Verlauf des Zulauf-Volumenstromes während des zweiten Versuches dargestellt. Die Steigerung des Zulauf-Volumenstromes erfolgt von 20 über 30 und 35 auf 50 l/d, von denen, wie oben erwähnt, maximal 38 l/d zudosiert wurden.

Der pH-Wert in der Versäuerungsstufe sinkt während eines halben Tages auf 6,5 ab, bleibt auch bei höheren Zulauf-Volumenströmen relativ konstant und sinkt bis 6,2 ab. Der optimale Bereich für den pH-Wert in der Versäuerungsstufe zeigt sich in nahezu 100 %-iger Versäuerung des Abwassers bei Zulauf-Volumenströmen bis 30 l/d.

Nach Zulaufende steigt der pH-Wert schnell wieder an.

In der Methanstufe sinkt der pH-Wert wieder um einige Zehntel auf ca. 6,8 ab. Beim maximalen Zulauf wird durch Laugendosierung ein Absinken unter 6,6 verhindert, um für die Methanbakterien tolerierbare Milieubedingungen zu erhalten.

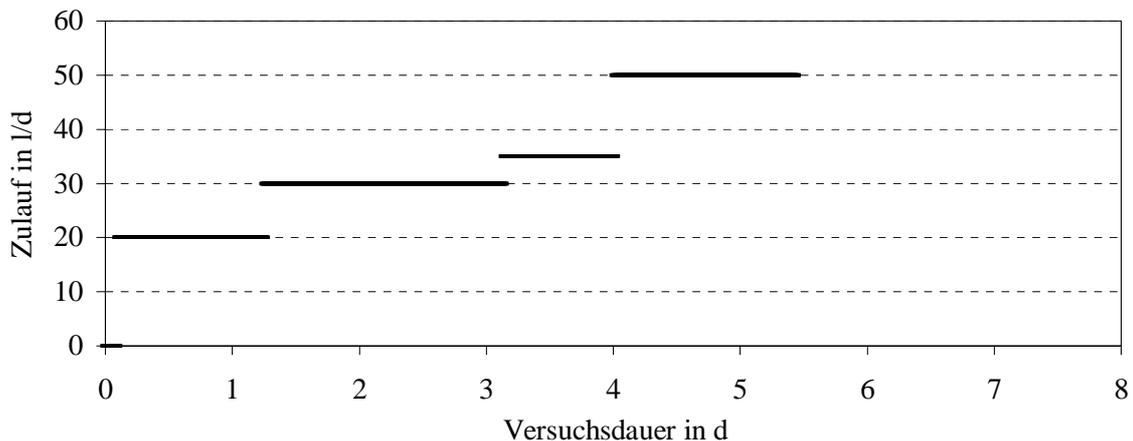


Abbildung 5-14: Zulaufvolumenstrom in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

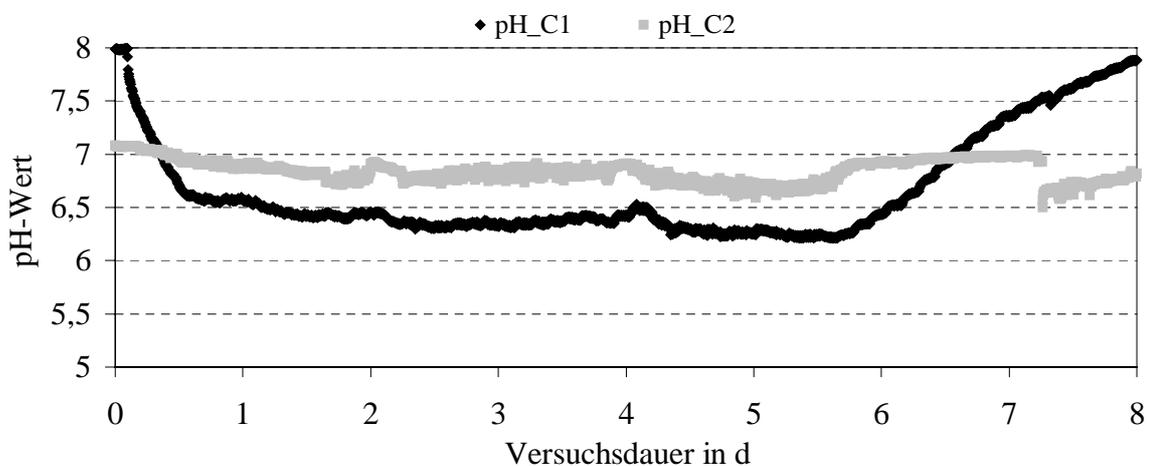


Abbildung 5-15: pH-Wert in der Versäuerungsstufe C1 und in der Methanstufe C2 bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 bis 50 l/d

Bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 und 30 l/d pendelt die Wasserstoffkonzentration zwischen 150 und 250 ppm, der Methangehalt sinkt um etwa 2 Vol.-% von 64 auf 62 Vol.-% und bleibt bis zu einem Zulauf von 35 l/d sehr stabil. Die zwischenzeitlich hohen Messwerte der Wasserstoffkonzentration sind durch einen erschöpften Schwefelwasserstofffilter und die Querempfindlichkeit dieses Sensors auf Schwefelwasserstoff bedingt.

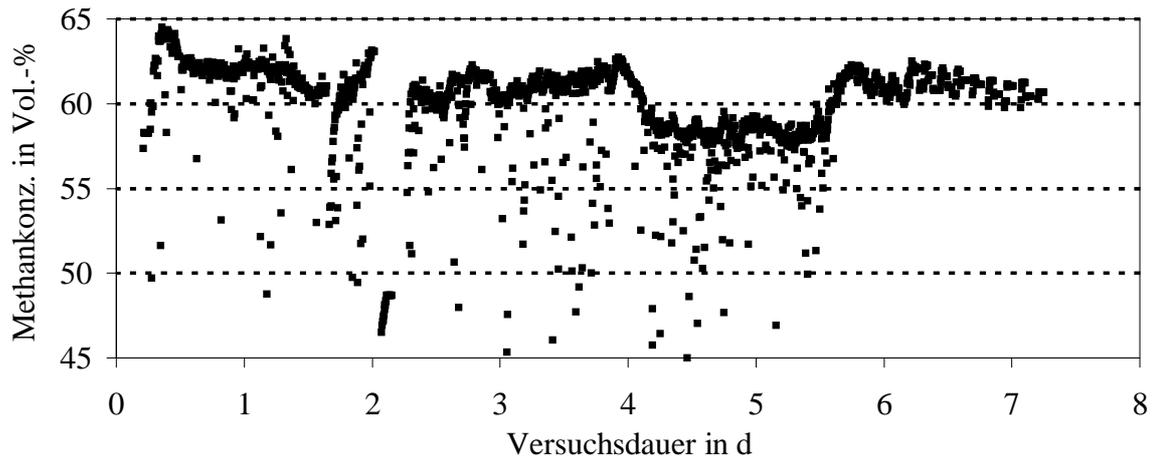


Abbildung 5-16: Methankonzentration in der Methanstufe

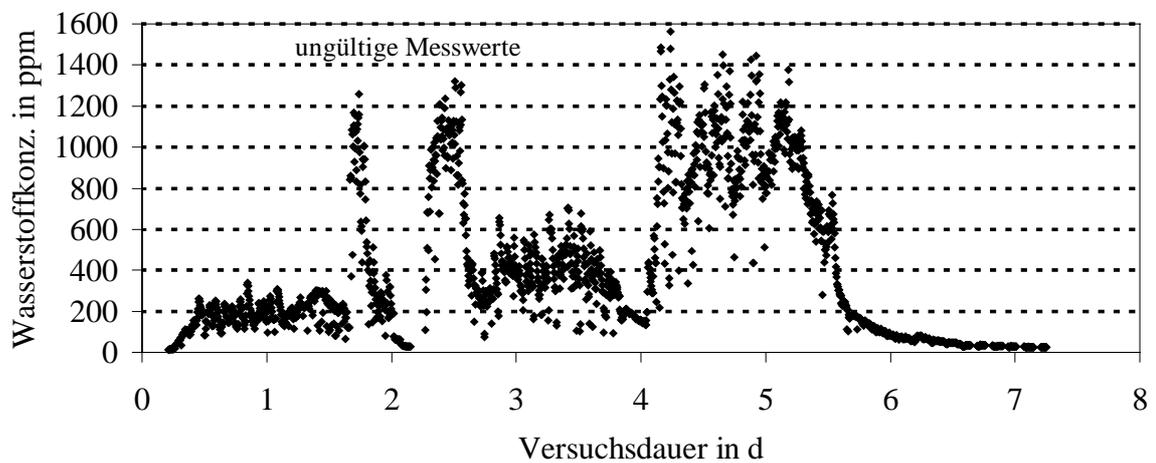


Abbildung 5-17: Wasserstoffkonzentration in der Methanstufe

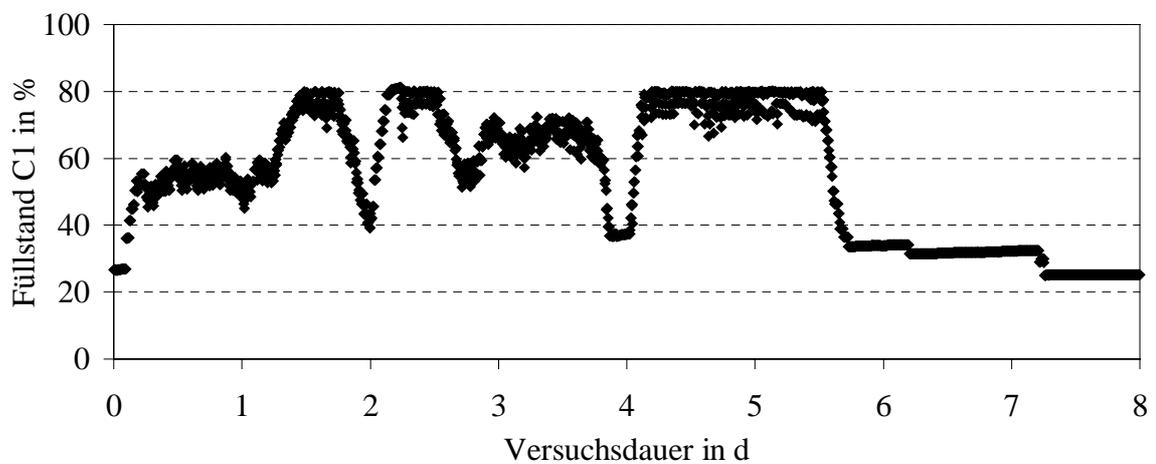


Abbildung 5-18: Füllstand in der Versäuerungsstufe bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 bis 50 l/d

Bei der Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 35 l/d steigt der Wasserstoffgehalt auf 350 bis 550 ppm an, die Methankonzentration bleibt bei ca. 62 Vol.-%.

Bei einer Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes auf 50 l/d steigt die Wasserstoffkonzentration sprunghaft auf 800 bis 1200 ppm an, nahezu gleichzeitig sinkt die Methankonzentration um 5 bis 6 Vol.-%. Aufgrund dieser Überlastungserscheinungen wird ein maximaler Zulauf-Volumenstrom von 38 l/d erreicht.

Nach Ende des Zulaufs fällt die Wasserstoffkonzentration sehr schnell auf nahe 0 ppm ab und die Methankonzentration steigt wieder, d.h. durch das Regelungssystem konnte eine Überlastung eindeutig vermieden werden.

Der Füllstand in der Versäuerungsstufe wird bei einem Zulauf-Volumenstrom von 20 l/d sehr schnell auf 60 % erhöht, bleibt bis zur nächsten Erhöhung des Zulauf-Volumenstromes konstant und steigt bei 30 l/d auf 80 %. Bis zu dieser Zeit wird das zulaufende Substrat optimal zu 100 % versäuert und kann damit in der Methanstufe sehr schnell abgebaut werden.

Bei einem Zulauf von 35 l/d wird der Füllstand noch mal um einige Prozent erniedrigt, bevor bei maximalem Zulauf wieder 80 % Füllstand erreicht werden. Hier reicht die Verweilzeit in der Versäuerungsstufe nicht mehr aus. Das Substrat wird nur unvollständig versäuert, und die Folge sind ansteigende CSB-Ablaufkonzentrationen.

Für weitere Versuche wird durch Feinanpassung eine vollständige Ausnutzung des Versäuerungsreaktors angestrebt.

5.2.4 Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen mit konstantem Zulauf-Volumenstrom

Bei einer minimalen Verweilzeit in der Versäuerungsstufe von 5 h und einem CSB-Wert des Abwassers von 4 kg CSB/m³ findet eine vollständige Versäuerung des Substrates zu freien Fettsäuren statt.

Bei einer Verweilzeit von 12 h in der Methanstufe werden die Fettsäuren noch vollständig abgebaut, d.h. es ist lediglich ein Rest-CSB-Wert, bedingt durch

schwer abbaubare oder anorganische Bestandteile, zu messen. Die Raumlast beträgt dabei $7,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Bei vollständiger Versäuerung sind auch höhere Raumlasten bzw. geringere Verweilzeiten in der Methanstufe denkbar.

Bei maximal eingestelltem Zulauf-Volumenstrom von 50 l/d greift eine Zulauflimitierung durch das Fuzzy-System, und eine Überlastung wird vermieden. Der Zulauf wird bei einer Verweilzeit in der Methanstufe von 10 h und einer Raumlast von $9,4 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ auf maximal 38 l/d begrenzt. Trotz unvollständiger Versäuerung bei einer Verweilzeit von unter 4 h werden CSB-Ablaufkonzentrationen von deutlich unter $1,0 \text{ kg CSB}/\text{m}^3$ erreicht.

5.3 Reales Zulaufprofil eines kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes

In den nachfolgenden Versuchen ist der Zulauf in die Versuchsanlage an die Abwasserganglinie des betrachteten Industriebetriebes angelehnt, d.h. der gesamte Abwasseranfall erfolgt innerhalb acht Stunden mit einer Spitze zwischen der sechsten und achten Stunde während der Reinigung (wässriges Reinigungsmittelgemisch).

Neben verschiedenen Zulaufkonzentrationen sollen auch eventuelle Auswirkungen der eingesetzten Reinigungsmittel untersucht werden. Während der Versuche soll das Abbauverhalten bei fest eingestelltem Zulauf beobachtet werden.

5.3.1 Abwässer mit stark unterschiedlichen CSB-Konzentrationen

Betrachtet werden nachfolgend mehrere Online-Messgrößen bei einem Abwasserzulauf von $22,5 \text{ l}$ (1) bzw. 20 l (2) innerhalb acht Stunden. Die ersten sechs Stunden wird Abwasser aus dem Produktionsprozess zudosiert. Die letzten zwei Stunden wird wässriges Reinigungsmittel mit einer $0,2 \text{ Vol.}\%$ -igen (1) bzw. $0,5 \text{ Vol.}\%$ -igen (2) Mischung aus basischem Reinigungsmittel und Desinfektionsmittel zudosiert. Die Konzentration an Reinigungsmittel bei (1) entspricht dem Einsatz im Industriebetrieb bei der Reinigung der Maschinen.

Das verwendete Abwasser hat einen CSB-Wert von 3,3 (1) bzw. 5,5 kg CSB/m³ (2). Es werden die Auswirkungen eines durchschnittlichen CSB-Wertes mit einem hohen CSB-Wert verglichen, wie er an ausgewählten Produktionstagen auftreten kann.

Die nachfolgende Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20 zeigen den Verlauf der Online-Messgrößen Methan- und Wasserstoffkonzentration, Füllstand in der Versäuerungsstufe und pH-Wert in der Methanstufe. Die Verläufe sind jeweils über das Zulaufprofil aufgetragen. Von Beginn an beträgt die Zulaufmenge für sechs Stunden 54 (1) bzw. 48 (2) l/d, in den letzten beiden Stunden 108 (1) bzw. 96 (2) l/d. Entsprechend betragen die rechnerischen Verweilzeiten für diesen Zeitraum in der Versäuerungsstufe 3,6 (4) h bzw. 1,8 (2) h, in der Methanstufe 7,1 (8) h bzw. 3,6 (4) h.

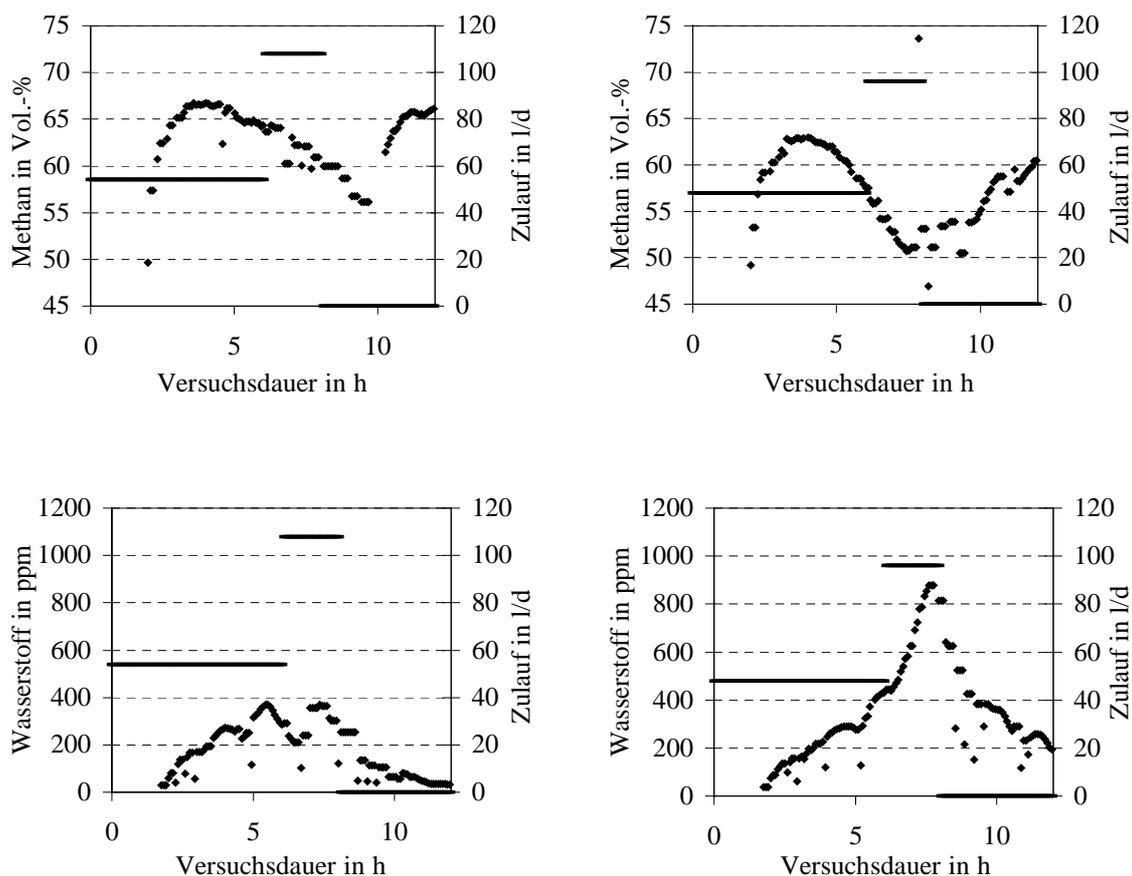


Abbildung 5-19: Methan- und Wasserstoffkonzentration in Abhängigkeit vom Zulauf-Volumenstrom. Linke Seite (1) Abwasser mit 3,3 kg CSB/m³; rechte Seite (2) Abwasser mit 5,5 kg CSB/m³

Dabei werden der Anlage innerhalb der acht Stunden bei (1) 44,6 g CSB durch das Abwasser und 6,3 g CSB durch das Reinigungsmittel zugeführt. Bei (2) werden 66 g CSB mit dem Abwasser und 14 g CSB mit dem Reinigungsmittel zugeführt.

Nach etwa zwei Stunden Zulauf steigt die Gasproduktion in der Methanstufe an. Nach vier Stunden werden maximale Methankonzentrationen von 67 (1) bzw. 63 Vol.-% (2) erreicht. Danach fällt der Wert ab, bei (1) auf 55, bei (2) auf 50 Vol.-%.

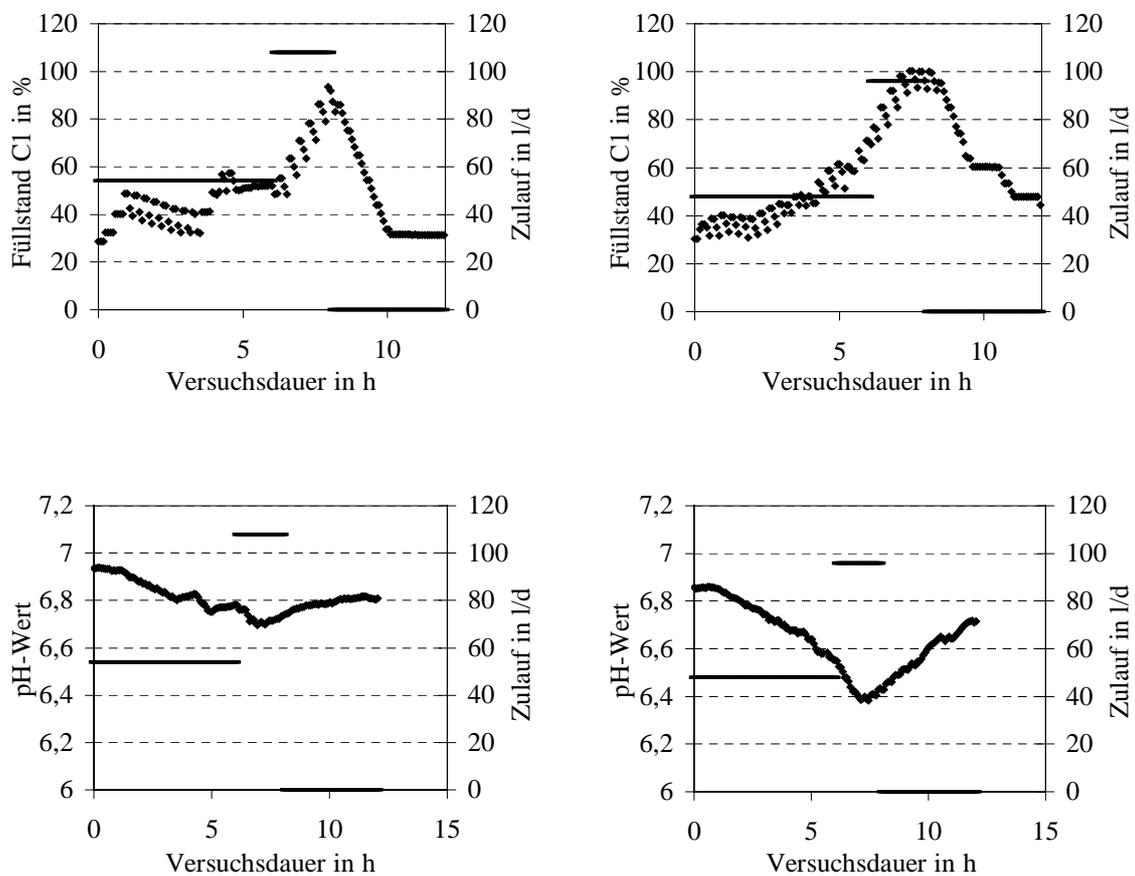


Abbildung 5-20: Füllstand und pH-Wert in der Versäuerungsstufe in Abhängigkeit vom Zulauf-Volumenstrom. Linke Seite (1) Abwasser mit 3,3 kg CSB/m³; rechte Seite (2) Abwasser mit 5,5 kg CSB/m³

Die Wasserstoffkonzentration steigt bei (1) bis zur sechsten Stunde auf einen Wert von ca. 400 ppm an und bleibt dann zwischen 200 und 400 ppm. Bei (2) erfolgt ein überproportionaler Anstieg, nach der sechsten Stunde werden Werte von 900 ppm

erreicht. Auch nach zehn Stunden sind die Werte bei (2) noch bei 400 ppm, bei (1) hingegen auf 0 abgesunken.

Bei (2) sind eindeutige Überlastungserscheinungen zu sehen. Dies ist auch in der Abbildung 5-20 zu erkennen. Der pH-Wert in der Methanstufe sinkt bei (2) auf pH 6,4 ab. Durch die unvollständige Versäuerung des Abwassers in der Versäuerungsstufe erfolgt eine Nachversäuerung in der Methanstufe. Der starke Anstieg der Wasserstoffkonzentration ist zum einen durch die entstehenden Stoffwechselprodukte der Nachversäuerung, zum anderen durch die Hemmung der Methanbakterien, aufgrund des geringen pH-Wertes bedingt.

Der Füllstand in der Versäuerungsstufe wird bei beiden Versuchen zu 100 % ausgenutzt. Bei (2) steigt der Füllstand deutlich schneller an, dennoch ist die Verweilzeit für eine ausreichende Versäuerung zu kurz.

Tabelle 5-15: CSB-Werte in Versäuerungsstufe und Methanstufe; (1): Abwasser 3,3 kg CSB/m³; (2): Abwasser 5,5 kg CSB/m³

Zeit in h	CSB-Konzentrationen in kg /m ³			
	C1-(1)	C2-(1)	C1-(2)	C2-(2)
0	1,16	0,13	0,37	0,15
3	2,99	0,52	4,38	1,50
6	2,72	0,25	5,50	1,62
8	0,90	0,30	3,04	1,29

Die CSB-Werte während der beiden Versuche sind in der Tabelle 5-15 dargestellt. Der Maximalwert beträgt bei (1) 0,5 kg CSB/m³, bei (2) 1,6 kg CSB/m³. Auch nach acht Stunden ist bei (2) noch ein CSB-Wert von 1,3 kg CSB/m³ im Auslauf zu messen, bedingt durch den CSB-Wert des Reinigungsmittels.

5.3.2 Einfluss der Reinigungsmittel

Nachfolgend wird der Einfluss verschieden stark konzentrierter Reinigungsmittel gegenüber normalem Leitungswasser dargestellt.

5.3.2.1 Vergleich mit Leitungswasser bei geringer Belastung

Bei diesem Versuch wird erneut das Zulaufprofil innerhalb der acht Produktionsstunden betrachtet. Der Anlage wird innerhalb der ersten sechs Stunden Abwasser mit einem CSB-Wert von 2,1 kg CSB/m³ zugeführt.

Danach erfolgt im Fall (1) zwei Stunden der Zulauf mit wässriger Reinigungsmittellösung (0,25 Vol.-% saures Reinigungsmittel in wässriger Lösung) und im Fall (2) zwei Stunden Zulauf mit Leitungswasser, um die hydraulischen Verhältnisse nachzustellen.

Der Zulauf-Volumenstrom beträgt in beiden Fällen bis zur sechsten Stunde 48 l/d und danach 96 l/d Entsprechend sind die Verweilzeiten in der Versäuerungsstufe 4 h (2) und in der Methanstufe 8 h (4).

Die zugeführten CSB-Frachten betragen bei (1) 25,2 g CSB durch das Abwasser und 4 g CSB durch die Reinigungsmittellösung. Im Fall (2) werden nur 25,2 g CSB durch das Abwasser zugeführt.

In Abbildung 5-21 sind die Online-Messgrößen pH-Wert in beiden Stufen, Füllstand in der Versäuerungsstufe und Wasserstoff in der Methanstufe dargestellt.

Auf eine Darstellung der Methankonzentration wird verzichtet, da aufgrund häufiger Umpumpintervalle nur wenige gültige Messwerte vorliegen und kaum ein Einfluss auf die Methankonzentration beobachtet werden kann.

Die Methankonzentrationen liegen während beider Versuche bei 61 bis 63 Vol.-%.

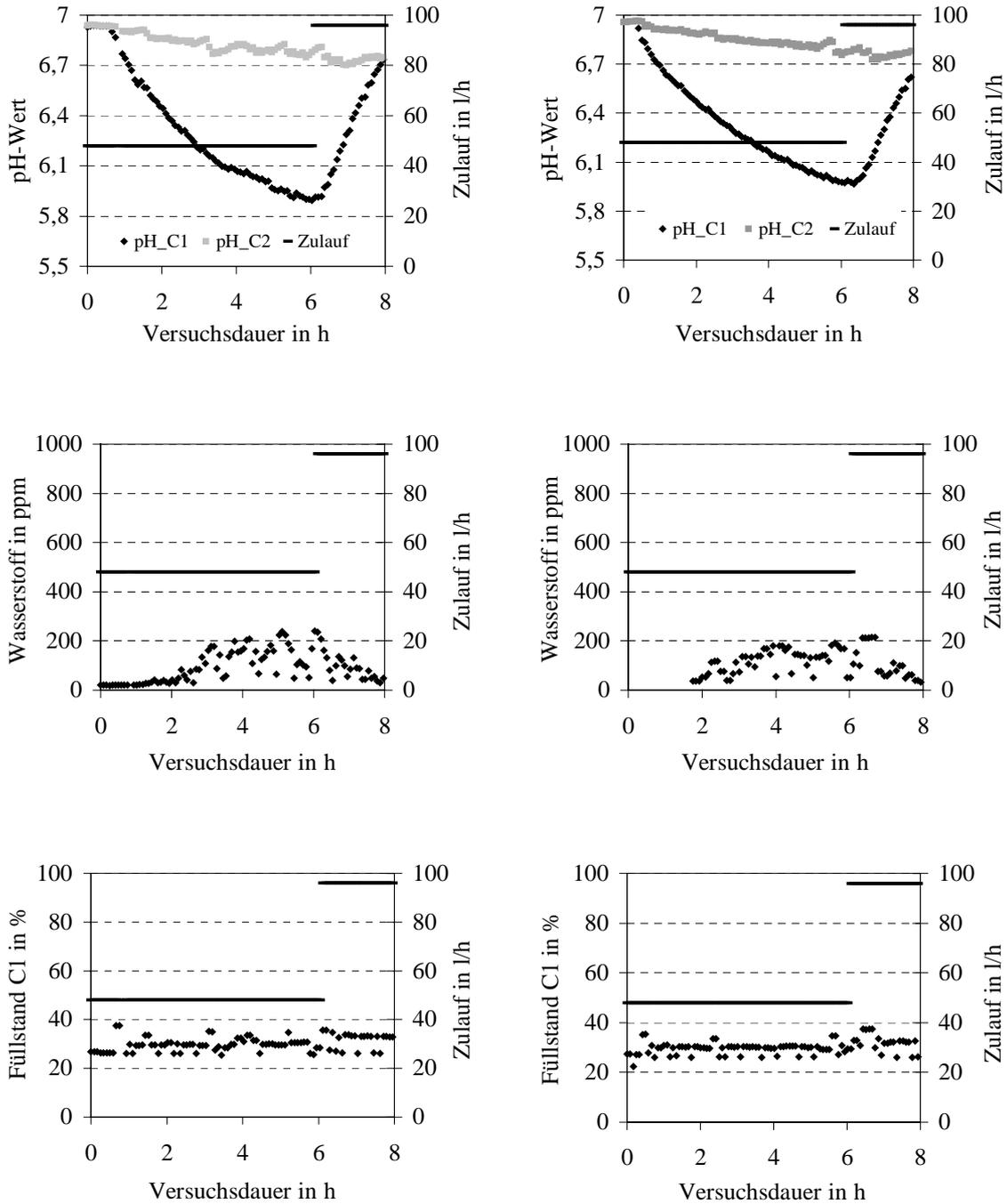


Abbildung 5-21: : pH-Wert in der Versäuerungsstufe und Methanstufe, Wasserstoffkonzentration in der Methanstufe und Füllstand in der Versäuerungsstufe in Abhängigkeit vom Zulauf-Volumenstrom. Linke Seite (1) Zulaufprofil mit saurem Reinigungsmittel; rechte Seite (2) Zulaufprofil mit Leitungswasser. CSB-Wert des Abwassers bei (1) und (2) 2,1 kg CSB/m³

Der pH-Wert verläuft bei (1) und (2) gleichförmig, in der Methanstufe erfolgt eine lineare Abnahme bis zur achten Stunde von 7 auf 6,8. In der Versäuerungsstufe nimmt der pH-Wert bis zur sechsten Stunde von 7 auf 5,9 ab.

Auch beim Verlauf der Wasserstoffkonzentration sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die Werte bewegen sich bis auf wenige Ausnahmen unterhalb 200 ppm, es wird kein Überlastzustand erreicht.

Der Verlauf des Füllstandes spiegelt ebenfalls die geringe Belastung wieder, während beider Versuche ist kein starker Anstieg im Füllstand der Versäuerungsstufe auszumachen. Lediglich zwischen der sechsten und achten Stunde ist bei (1) eine leichte Erhöhung um wenige Prozent gegenüber (2) zu sehen, die durch den CSB-Wert der Reinigungsmittellösung (0,5 kg CSB/m³) bedingt ist.

Tabelle 5-16: CSB-Werte in der Versäuerungsstufe und Methanstufe; (1): Wässrige Reinigungsmittellösung; (2): Leitungswasser

Zeit in h	CSB-Konzentrationen in kg /m ³			
	C1-(1)	C2-(1)	C1-(2)	C2-(2)
0	0,79	0,13	0,93	0,13
3	1,82	0,28	1,88	0,31
6	2,13	0,40	1,92	0,36
8	0,52	0,35	0,45	0,28

Auch die CSB-Werte liegen bei (1) und (2) sehr eng zusammen, nach acht Stunden ist ein leicht erhöhter Wert bei (1) erkennbar, bedingt durch den CSB-Wert des Reinigungsmittels.

Bei der relativ geringen Belastung und dem Einsatz des Reinigungsmittels in der vorgesehenen Konzentration kann kein positiver oder negativer Einfluss des Reinigungsmittels beobachtet werden.

5.3.2.2 CSB-Konzentrationen einer Betriebswoche mit saurem und basischem Reinigungsmittel

Nachfolgend sind die CSB-Werte an vier aufeinanderfolgenden Tagen dargestellt. An den ersten drei Tagen wird von der sechsten bis zur achten Stunde jeweils 0,2 Vol.-%-ige wässrige basische Reinigungsmittellösung eingesetzt. Am vierten Tag wird in diesem Zeitraum saures Reinigungsmittel in wässriger Lösung mit einer Konzentration von 0,25 Vol.-% eingesetzt.

Während der ersten sechs Stunden wird der Anlage Produktionsabwasser mit einem CSB-Wert von 3,7 kg CSB/m³ zugeführt. Der Zulauf-Volumenstrom beträgt 24 l/d und die rechnerischen Verweilzeiten 8 h in der Versäuerungsstufe bzw. 16 h in der Methanstufe.

Tabelle 5-17: CSB-Werte bei Einsatz von saurem und basischem Reinigungsmittel an mehreren Versuchstagen

Zeit in h	CSB-Konzentrationen in kg/m ³							
	C1-(1)	C1-(2)	C1-(3)	C1-(4)	C2-(1)	C2-(2)	C2-(3)	C2-(4)
0	1,30	0,93	1,02	1,93	0,26	0,17	0,11	0,19
3	2,27	2,39	2,53	2,70	0,36	0,37	0,33	0,47
6	2,79	3,75	3,72	3,35	0,51	0,40	0,29	0,42
8	1,87	1,93	1,90	1,91	0,24	0,18	0,15	0,28

Während der letzten beiden Stunden beträgt der Zulauf-Volumenstrom 48 l/d, die Verweilzeiten sind 4 bzw. 8 h.

Beim Zulauf mit Reinigungsmittel kann kaum ein Unterschied zwischen basischem und saurem Reinigungsmittel erkannt werden. Die Abbauleistung ist in beiden Fällen sehr gut. Beim sauren Reinigungsmittel am vierten Tag ist der Ablaufwert zu Versuchende etwas höher, vermutlich durch den höheren Anteil an nicht abbaubaren Substanzen im Reinigungsmittel.

5.3.3 Überlastungsversuch mit vorgegebenem Profil des Zulauf-Volumenstromes

In diesem Versuch wird erneut die Abwasserganglinie des Industriebetriebes nachgebildet. Jedoch erfolgt ab der sechsten Stunde keine Umstellung auf wässrige Reinigungsmittellösung, sondern es wird weiterhin organisch belastetes Abwasser zudosiert.

Der CSB-Wert des Abwassers beträgt hier 4,2 kg CSB/m³. Innerhalb der acht Stunden werden 20 l zudosiert, die Verweilzeiten sind rechnerisch für diesen Zeitraum in der Versäuerungsstufe vier bzw. zwei Stunden, in der Methanstufe acht bzw. vier Stunden. Der Zulauf-Volumenstrom beträgt während der ersten sechs Stunden 48 l/d, danach 96 l/d und ab der achten Stunde Null.

Während dieser Zeit werden der Versuchsanlage 83,2 g CSB zugeführt.

Bis zur sechsten Stunde sind die Kurvenverläufe der aufgezeichneten Größen ähnlich der vorangegangenen Versuch mit realem Abwasserprofil.

Der pH-Wert in der Methanstufe fällt um zwei bis drei Zehntel ab, auf etwa 6,7, in der Versäuerungsstufe sinkt der pH-Wert auf unter 6 ab.

Der Methangehalt fällt in diesem Zeitraum nur wenig von 60 bis 61 auf 57 bis 58 Vol.-%.

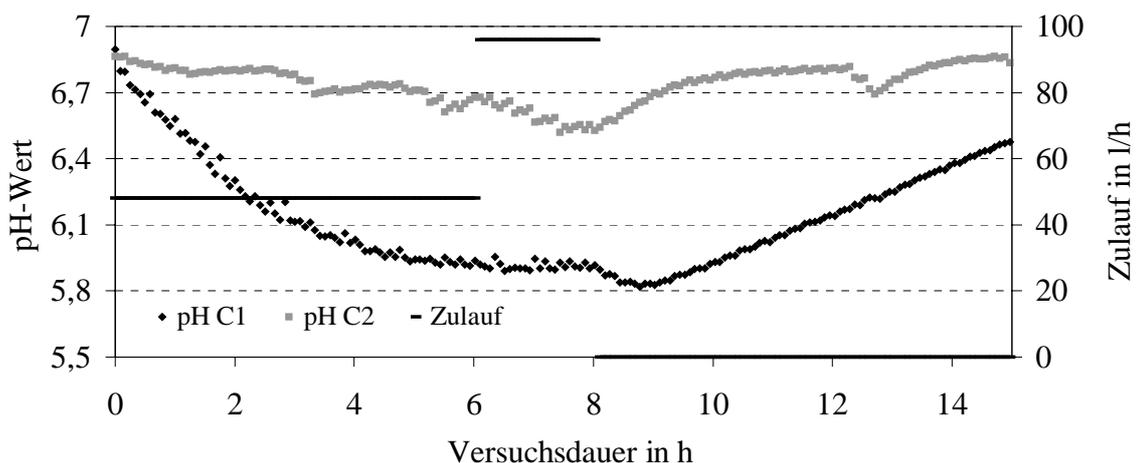


Abbildung 5-22: pH-Wert in der Versäuerungsstufe C1 und in der Methanstufe C2 bei einem vorgegebenen Profil des Zulauf-Volumenstromes mit organisch belastetem Abwasser

Deutlich hingegen ist der Anstieg der Wasserstoffkonzentration. Nach sechs Stunden werden hier bereits Werte zwischen 1000 und 1500 ppm erreicht.

Dies wirkt sich auch auf den Füllstand von C1 aus, der bereits nach sechs Stunden auf etwa 80 % ansteigt.

Die CSB-Konzentration im Ablauf steigt auf etwa 0,5 kg CSB/m³ an.

Im weiteren Verlauf fällt der pH-Wert in der Methanstufe bis zur achten Stunde auf 6,5 ab, und in der Versäuerungsstufe bleibt der pH-Wert bei 5,8 stabil.

Trotz einer weiteren Erhöhung des Füllstandes in der Versäuerungsstufe bis zur achten Stunde auf knapp 100 % reicht die Verweilzeit nicht mehr aus, um das Abwasser ausreichend zu versäuern. Die Nachversäuerung in der Methanstufe bewirkt neben dem pH-Wert Abfall einen steilen Anstieg der Wasserstoffkonzentration auf über 2500 ppm und einen Abfall des Methangehaltes auf unter 50 %. Der CSB-Wert zu Ende des Zulaufes beträgt 1,2 kg CSB/m³.

Erst eine Stunde nach Ende des Zulaufes beginnen sich die Werte zu verringern. Die Wasserstoffkonzentration beginnt zu sinken, und der Methangehalt steigt wieder. Bis zu einer Wasserstoffkonzentration von etwa 500 ppm bleibt der Füllstand in der Versäuerungsstufe konstant bei 80 %. Dieser Überlastungszustand bleibt bis vier Stunden nach Zulaufende bestehen. Erst dann wird wieder versäuertes Material in die Methanstufe dosiert.

Durch die Füllstandserniedrigung in C1 etwa nach zwölf Stunden sind noch einmal ein kurzzeitiger Einbruch der Methankonzentration und ein Anstieg des Wasserstoffgehaltes bedingt. Durch den relativ schnellen, auch nur geringen Abfall des pH-Wertes in der Methanstufe kann sich kurzfristig eine gewisse Menge Kohlendioxid aus der Fermenterflüssigkeit entbinden.

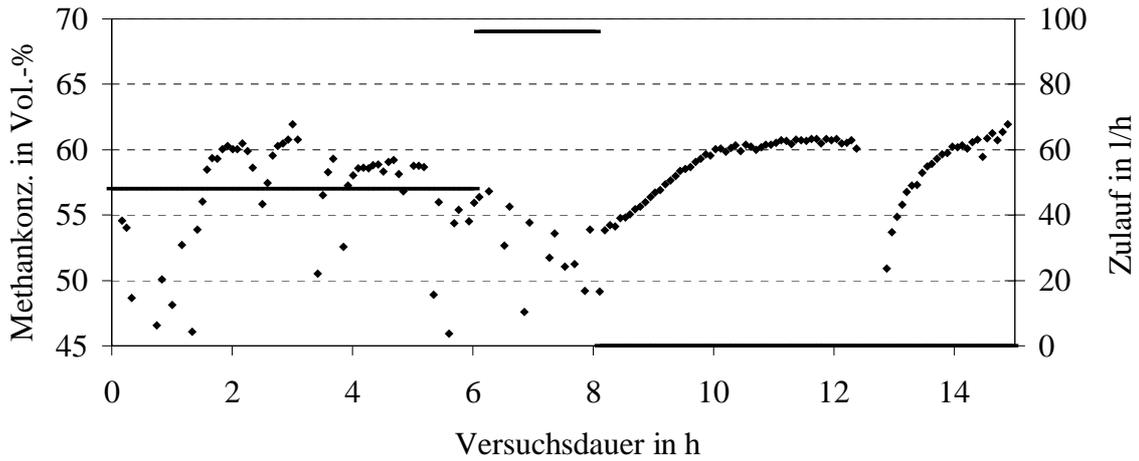


Abbildung 5-23: Methankonzentration in der Methanstufe

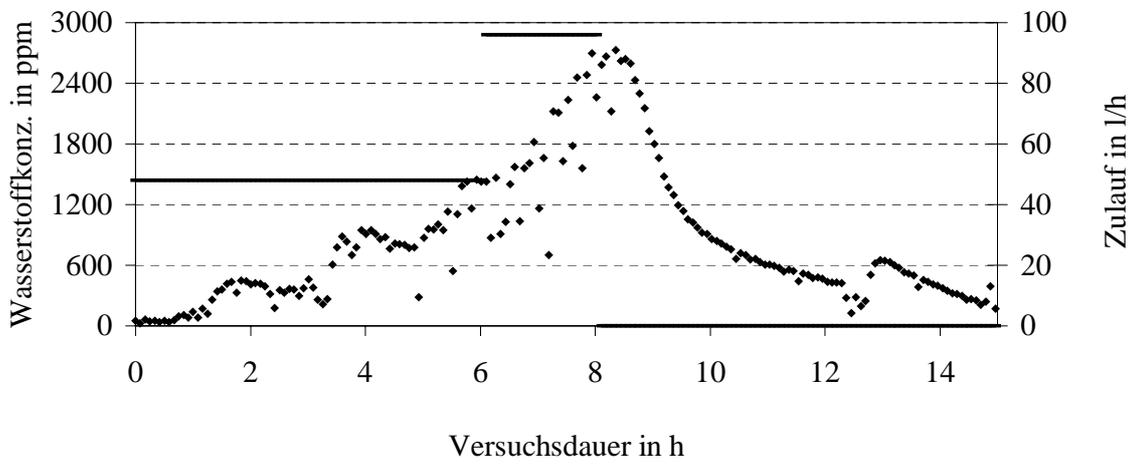


Abbildung 5-24: Wasserstoffkonzentration in der Methanstufe

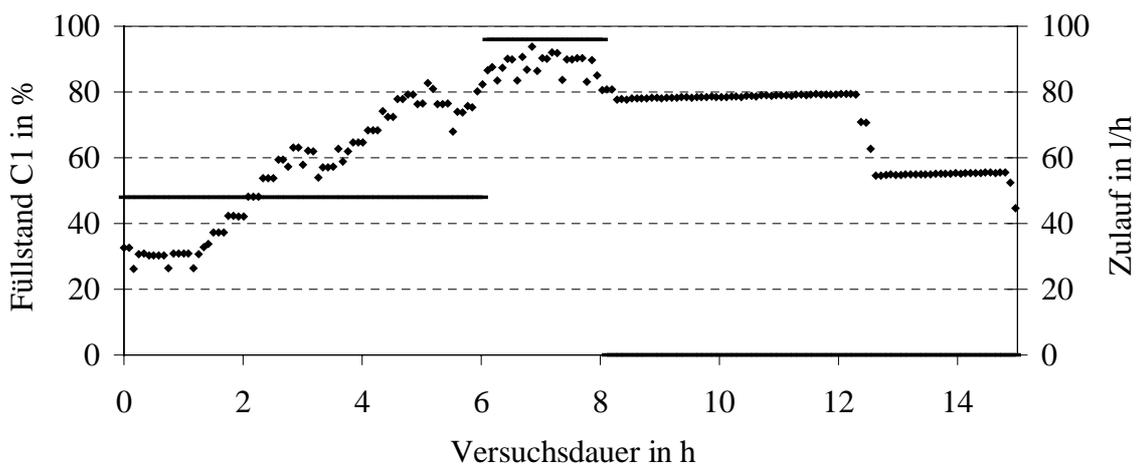


Abbildung 5-25: Füllstand in der Versäuerungsstufe

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse aus den Versuchen mit realem Profil des Zulauf-Volumenstromes

Bei einem Produktionsabwasser mit überdurchschnittlicher CSB-Konzentration kann auch bei etwas längerer Verweilzeit aufgrund Überlastung der geforderte CSB-Ablaufwert nicht eingehalten werden. Damit können an manchen Produktionstagen die Spitzen bei direktem Abwasserzulauf nicht abgefangen werden.

Bei mittel bis gering konzentriertem Abwasser kann kein Unterschied zwischen verwendungsgemäß eingesetztem Reinigungsmittel im Gegensatz zu Leitungswasser ausgemacht werden. Die CSB-Ablaufwerte liegen deutlich unter 0,5 kg CSB/m³. Zu keinem Zeitpunkt wird eine Überlastung erreicht, und die Versäuerungsstufe wird nur zur Hälfte gefüllt.

Auch bei einem Vergleich zwischen basischem und saurem Reinigungsmittel können keine negativen Einflüsse der Reinigungsmittel beobachtet werden.

Wird anstelle wässriger Gemische volle acht Stunden Produktionsabwasser zugeführt, steigen die CSB-Ablaufwerte auf über 1,0 kg CSB/m³ an, und die Anlage ist mehrere Stunden auf Überlastzustand.

Der Zulauf in die Anlage nach dem realen Profil des Zulauf-Volumenstromes bringt folgende Probleme mit sich:

- Ungleichmäßige Anlagenbelastung, da der Anfall nur über acht Stunden ist.
- Problem der Überlastung, wenn das Abwasser höher konzentriert ist, da keine Puffermöglichkeit besteht.
- Unnötig große Anlagenvolumina.
- Reinigungsmittel werden zusätzlich in die Anlage gepumpt, diese bringen sehr wenig Gas und können bei den geringen Verweilzeiten Biomasse ausschwemmen.

Aus mikrobiologischen und wirtschaftlichen Gründen ist es daher besser, lediglich das Abwasser aus dem Produktionsprozess anaerob zu verwerten und das Reinigungsmittelgemisch an dem Fermenter vorbei zu führen.

5.4 Versuche mit hochkonzentrierten Abwässern aus der Lebensmittelindustrie

Mit den nachfolgenden Versuchen soll die Anwendbarkeit der Fuzzy-Control auf andere organische Substrate untersucht werden. Bei den verwendeten Substraten handelt es sich um organisch hoch belastete Rückstände aus der Pektinherstellung und um Restbier.

5.4.1 Abwasser aus der Pektinherstellung

Zu den beiden Überlastungsversuchen mit und ohne Fuzzy-Regelung wird bei der Pektinherstellung (Apfel- und Citruspektin) anfallendes eingedicktes Produktionsabwasser verwendet. Die CSB-Konzentration der verdünnten Pektinschlempe beträgt 28 kg CSB/m³.

5.4.1.1 Überlastungsversuch mit Fuzzy-Regelung

Bei diesem Versuch wird der Anlage abwechselnd Produktionsabwasser mit 3,3 kg CSB/m³ und Pektinschlempe mit 28 kg CSB/m³ zugeführt. Der vorgewählte Zulauf-Volumenstrom beträgt konstant 20 l/d. Nach Möglichkeit soll durch das Fuzzy-Control eine Überlastung der Anlage vermieden werden.

Vor Versuchsbeginn wurde bereits längere Zeit Abwasser mit einem CSB-Wert von 3,3 kg CSB/m³ zudosiert.

Nach einer Stunde erfolgt die erste Umstellung auf das hochkonzentrierte Abwasser für sechs Stunden. Die beginnende Überlastung ist an einem schnellen Anstieg des Wasserstoffpartialdruckes zu erkennen. Die Reaktion darauf ist eine unverzögerte Erhöhung des Füllstandes auf über 100 %. Damit wird der Zulauf in die Methanstufe gestoppt, und es kommt zu keiner andauernden Überlastung.

Durch Laugedosierung und Substratrückführung wird ein zu starkes Absinken des pH-Wertes in beiden Stufen verhindert.

Tabelle 5-18: Übersicht über die zeitliche Abfolge der CSB-Zulaufkonzentrationen

Zeitraum in h	CSB-Wert Zulauf in kg/m ³
0-1	3,3
1-7	28
7-57	3,3
57-60	28
60-70	3,3
70-73	28
73-Ende	3,3

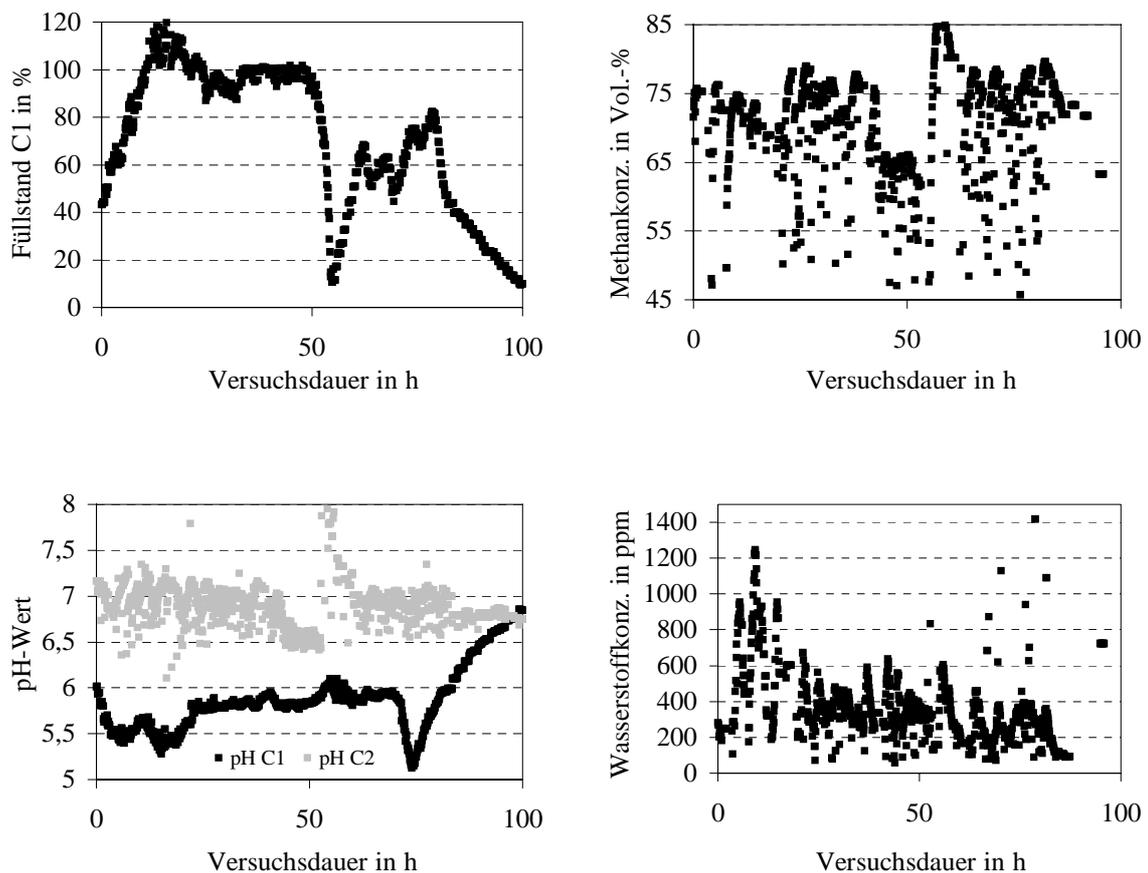


Abbildung 5-26: Online-Messgrößen Füllstand C1, pH-Wert beider Stufen, Methan- und Wasserstoffkonzentration C2 bei Überlastungsversuchen mit Fuzzy-Regelung und unterschiedlichen CSB-Konzentrationen

Danach dauert es fast 40 h, bis die Überlastung wieder verschwindet. Der Füllstand in der Versäuerungsstufe wird daraufhin sehr schnell erniedrigt. Der Methangehalt sinkt, da nur noch stärkehaltiges Kartoffelabwasser zudosiert wird. Zwischen Stunde 57 und 60 wird erneut hochkonzentrierte Pektinschlempe zudosiert, der Füllstand in der Versäuerungsstufe steigt unvermittelt um 40 % auf über 60 %. Dadurch wird die Überlastung sehr gut abgefangen, der Wasserstoffpartialdruck steigt nicht mehr signifikant an. Bei etwa 500 ppm über einen längeren Zeitraum ist ein Zustand von 50 % „Überlast“ und 50 % „normal“ erreicht.

Auch eine weitere Zugabe von hoch konzentriertem Abwasser zwischen der 70. und 73. Stunde führt keine starke Überlastung herbei.

Nach der 73 Stunde wird ausschließlich schwach konzentriertes Kartoffelabwasser zudosiert. Die Zustandserkennung ermittelt schnell 100 % normal und die Versäuerungsstufe wird auf unter 20 % geleert.

Die CSB-Ablaufwerte während dieser Versuchsdurchführung liegen zwischen 0,4 und 1,0 kg CSB/m³.

5.4.1.2 Überlastungsversuch ohne Fuzzy-Regelung

Der Überlastungsversuch ohne Fuzzy-Regelung wird bei einem konstanten Füllstand in der Versäuerungsstufe von 75 % durchgeführt. Der Zulauf-Volumenstrom in die Methanstufe ist damit gleich dem Zulauf-Volumenstrom in die Versäuerungsstufe und beträgt 24 l/d, die Temperatur in der Versäuerungsstufe beträgt 30 °C, in der Methanstufe 35 °C.

Bis zur Stunde 4,5 wird der Anlage Abwasser mit einem CSB-Wert von 3,3 kg CSB/m³ zugeführt. Während diesem Zeitraum beträgt der Methangehalt ca. 75 Vol.-%, die Wasserstoffkonzentration liegt bei 50 bis 150 ppm, die Gasproduktion bei etwa 1 l/h. Der Zustand der Anlage in dieser Zeit ist „normal“ bis „leichter Mangel“.

Nach 4,5 Stunden erfolgt eine Umstellung auf Pektinschlempe mit einem CSB-Wert von 28 kg CSB/m³. Die Überlastungserscheinungen bei gleichbleibendem Zulauf sind sehr schnell erkennbar. Der pH-Wert in der Versäuerungsstufe sinkt auf pH 5 ab und kann nur durch Rückführung aus der Methanstufe und Laugenzugabe auf diesem Wert gehalten werden.

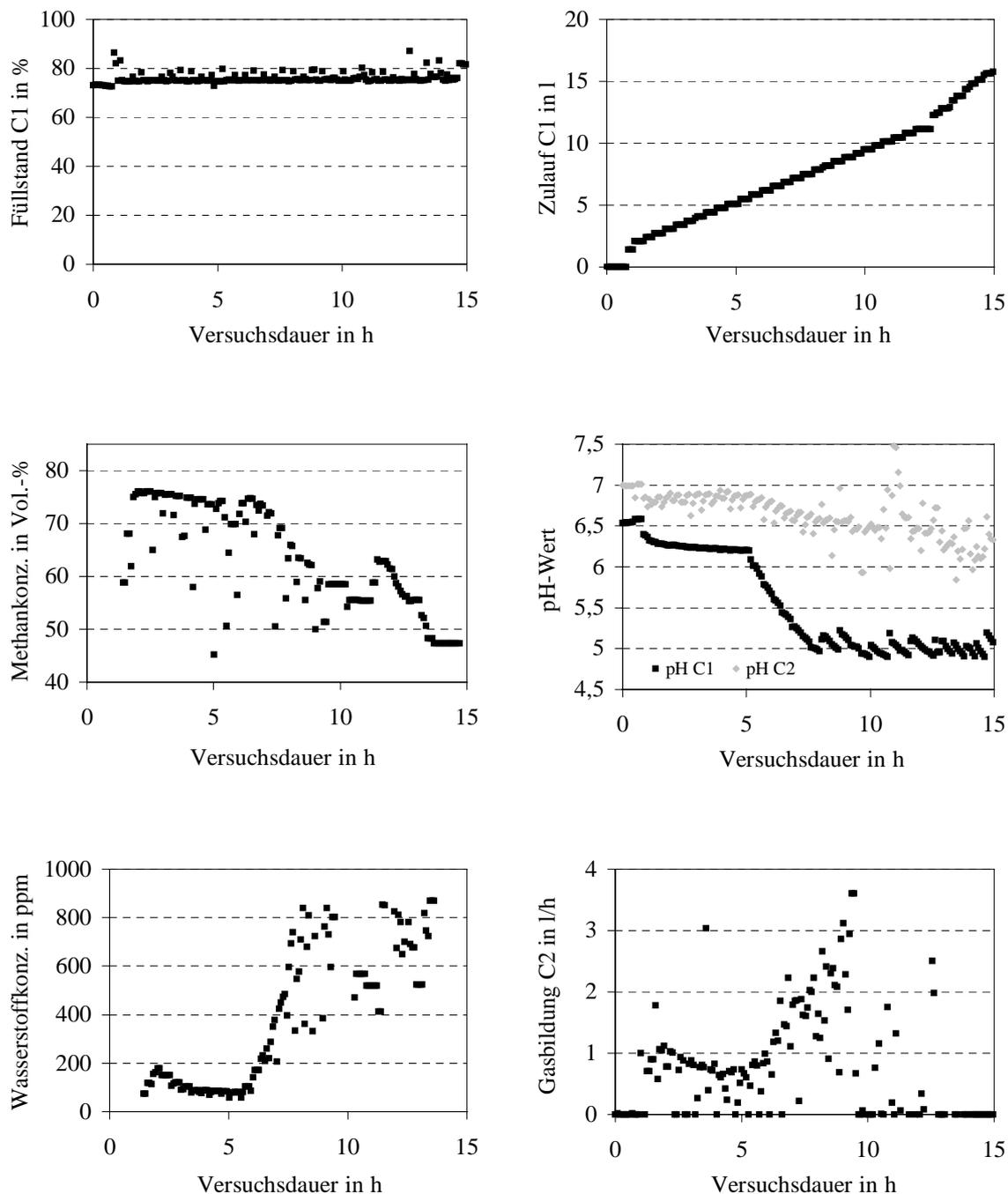


Abbildung 5-27: Online-Messgrößen Füllstand C1, Zulauf C1, Methankonzentration C2, pH-Wert C1 und C2, Wasserstoffkonzentration C2 und Gasbildungsrate C2 beim Überlastungsversuch ohne Fuzzy-Regelung

Bereits nach einer Stunde beginnt die Wasserstoffkonzentration stark zu steigen, mit etwa einer Stunde Verzögerung fällt der Methangehalt ab. Die Gasproduktion kommt nach einem mehrstündigen Anstieg plötzlich fast zum Erliegen, bei einem

Methangehalt von unter 50 % und einem Wasserstoffpartialdruck von knapp 1000 ppm.

Der CSB-Wert im Ablauf beträgt nach 4,5 Stunden 0,6 kg CSB/m³, nach 15 Stunden 10,5 kg CSB/m³. Der Zustand nach 15 Stunden ist zu 100 % „Hemmung“. Nach dieser starken Überlastung wird erst nach mehreren Tagen wieder ein CSB-Wert in der Methanstufe von weniger als 0,5 kg CSB/m³ erreicht.

5.4.2 Restbier

Bei diesem Überlastungsversuch wird Restbier mit einem CSB-Wert von etwa 120 kg CSB/m³ eingesetzt. Es soll das Verhalten des Regelungssystems auf höchst konzentrierte organische Abwässer getestet werden, obwohl die Versuchsanlage nicht für diese Konzentrationen konzipiert ist, da die Mindesteinspeisemenge von der Versäuerungsstufe in die Methanstufe 2 % des Methanreaktorinhaltes beträgt.

Es wird nur während der ersten sechs Stunden Restbier in die Versäuerungsstufe dosiert. In dieser Zeit wird eine nicht unerhebliche Menge von der Versäuerungsstufe in die Methanstufe dosiert. Schon nach sechs Stunden ist der Zustand des Methanreaktors zu 100 % „Überlast“, die Substratzuführung wird gestoppt, der Wasserstoffpartialdruck steigt auf 3000 ppm und die Gasproduktion geht sehr stark zurück. In dieser Zeit sinkt auch die Methankonzentration auf unter 55 Vol.-%. Um die Vorgänge in der Versäuerungsstufe zu beschleunigen, wird die Temperatur in C1 auf 35 °C erhöht.

Durch Laugenzugabe in C2 und Substratrückführung von C2 nach C1 kann ein zu weites Absinken des pH-Wertes in beiden Stufen verhindert werden.

Nach etwa 20 Stunden geht die Überlastung in der Methanstufe zurück, es wird erneut Substrat in C2 gepumpt. Zwischen der 30. und 35. Stunde wird noch eine kurzfristige Überlastung detektiert, der Wasserstoffpartialdruck steigt auf 1000 ppm.

Nach der 35. Stunde wird ein konstanter Betriebszustand erreicht, der Zustand der Anlage ist zu 100 % „normal“, der Methangehalt steigt auf 75 Vol.-%, der Wasserstoffpartialdruck sinkt auf deutlich unter 500 ppm, lediglich bei den Umpumpintervallen ist ein kurzfristiger Anstieg zu erkennen.

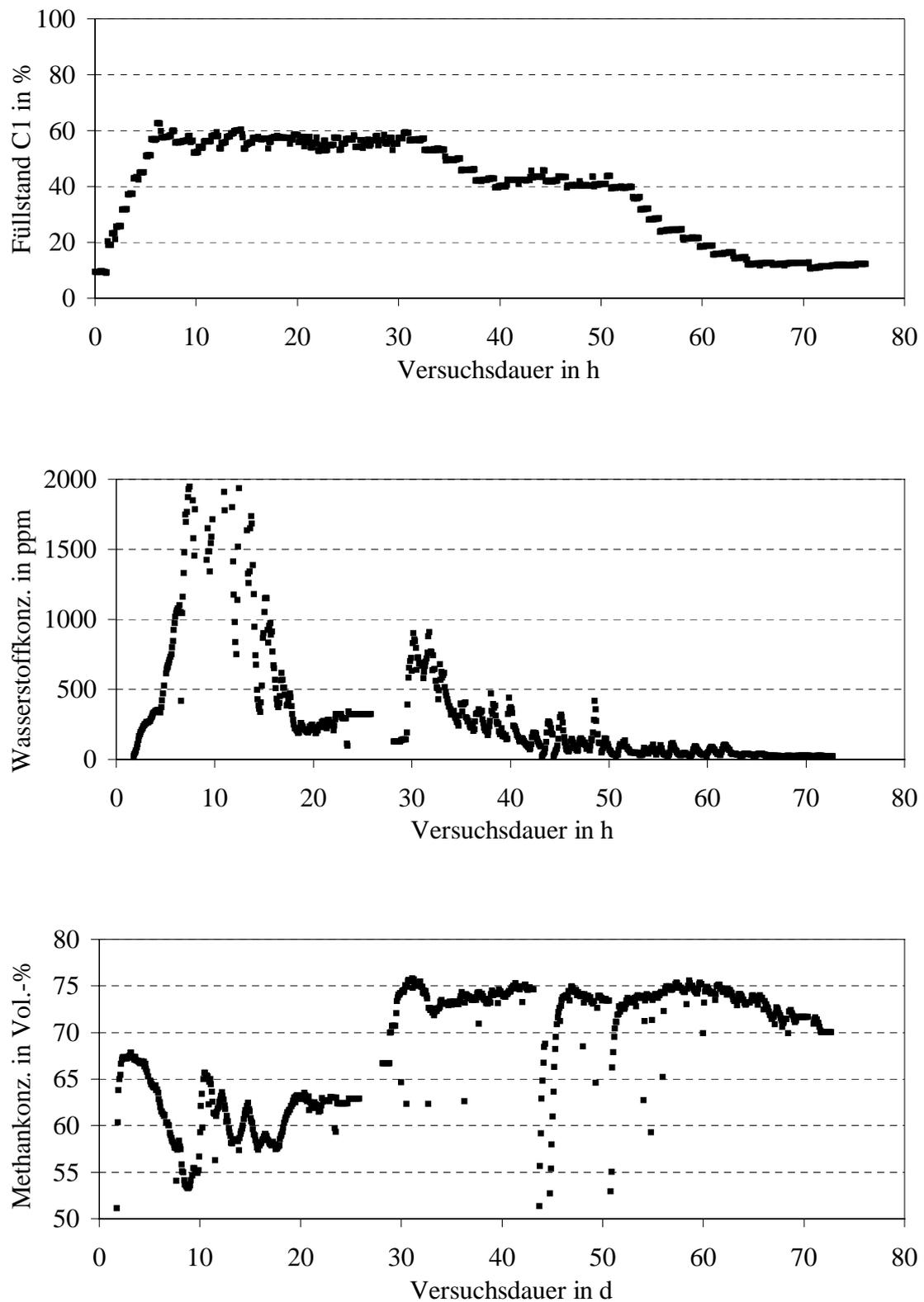


Abbildung 5-28: Füllstand in der Versäuerungsstufe, sowie Wasserstoff- und Methankonzentration bei dem Überlastversuch mit Restbier

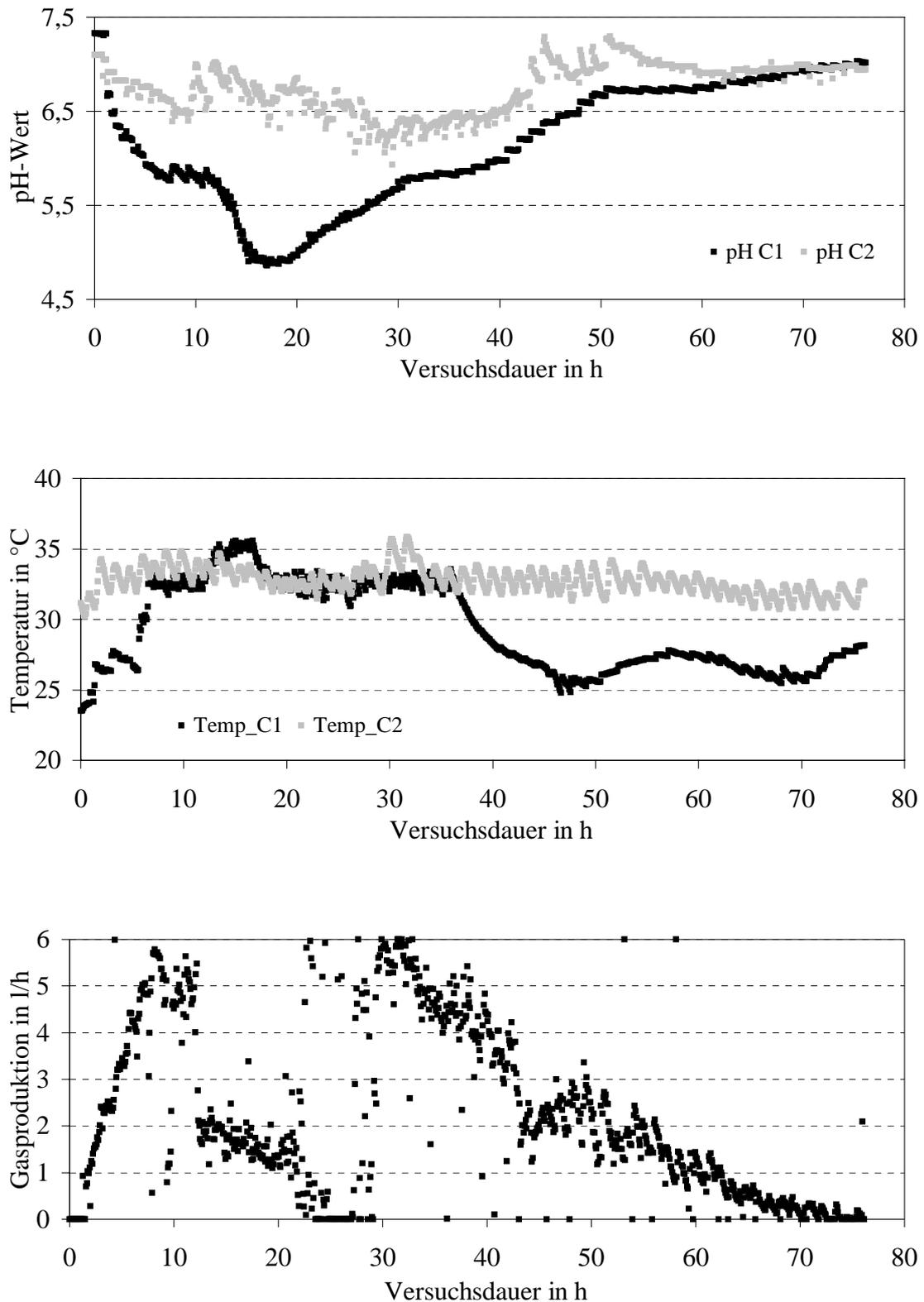


Abbildung 5-29: pH-Wert, Temperatur aus beiden Stufen sowie Gasproduktion in der Methanstufe bei dem Überlastversuch mit Restbier

Die Temperatur in der Versäuerungsstufe wird bei Erreichen eines normalen Zustandes wieder auf 25 °C gesenkt, und die Versäuerungsstufe wird bis zur 70. Stunde auf den Minimalfüllstand von 10 % entleert. Eine weitere Entleerung erfolgt nicht, um versäuernde Mikroorganismen in dem Reaktor zurückzuhalten.

Während des ganzen Versuches wird nur eine kurzzeitige Überlastung detektiert, die CSB-Werte im Ablauf der Methanstufe übersteigen kaum 3 kg/m³, d.h. die Abbauleistung des Festbettreaktors ist auch bei sehr hoch konzentriertem Abwasser gut.

5.4.3 Diskussion der Ergebnisse der Versuche mit hoch konzentrierten Abwässern

Durch den Einsatz der Fuzzy-Control ist ein sicherer Anlagenbetrieb auch bei stark unterschiedlich konzentrierten Abwässern im Zulauf möglich. Eine beginnende Überlastung wird sofort erkannt, und der Zulauf in die Methanstufe wird zuerst über die Versäuerungsstufe abgepuffert und falls notwendig komplett gestoppt.

Die Auswirkungen des hoch konzentrierten Abwassers ohne Fuzzy-Control bei konstantem Zulauf sind sehr stark und führen zu einer nachhaltigen Hemmung.

In der gleichen Anlage kann durch Fuzzy-Control bei einem Abwasser, das um den Faktor 35 höher konzentriert ist, ein stabiler Betrieb erreicht werden.

5.5 Betrachtung auftretender Versuchsprobleme

Im folgenden Kapitel sind einige Probleme aufgezeigt, die sich während der Versuchsdurchführungen mit der Laboranlage ergaben.

5.5.1 Pumpen und Leitungen

Zur Förderung des Rohabwassers aus dem gekühlten Vorratsbehälter, zur Umwälzung der Methanstufe und zum Umpumpen von der Versäuerungsstufe in die Methanstufe bzw. zur Substratrückführung werden Schlauchpumpen verwendet.

Die jeweiligen Fördermengen in die Reaktoren werden über Pumpzeit und Pumpendrehzahl bestimmt. Dabei hat die Alterung des Pumpenschlauches starke Auswirkungen auf die Fördermengen.

Auch die Aufsummierung über Füllstandsänderungen in der Versäuerungsstufe brachte kein befriedigendes Ergebnis. Bei dieser Methode gibt es relativ starke Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Substratzufuhr, da zu dieser Zeit das Rührwerk in der Versäuerungsstufe läuft und somit ständige Füllstandsschwankungen auftreten.

Die relativ dünnen Kunststoffleitungen führten öfter zu Verstopfungen durch Anreicherung von Feststoffen in Krümmungstücken. Zur Abhilfe sollten Leitungen, die nicht kontinuierlich gespült werden, in einem deutlich größeren Querschnitt ausgeführt werden.

5.5.2 Leitfähigkeit und Redoxpotential

Sowohl die Leitfähigkeit als auch das Redoxpotential wurden nicht, wie vor den Versuchen geplant, als Regelparameter verwendet, da keine aussagekräftigen Zusammenhänge ermittelt werden konnten.

Die Probleme bei der Leitfähigkeitsmessung sind dadurch bedingt, dass die Leitfähigkeit ein Summenparameter ist und andere im Abwasser vorhandene

Verbindungen teils deutlich größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit haben als die flüchtigen Fettsäuren. So konnte keine Relation zu den Fettsäuren ermittelt werden. Substanzen wie NaOH und H₂SO₄ haben teilweise eine um den Faktor 100 höhere Leitfähigkeit. Da die Zusammensetzung des industriellen Abwassers produktionsabhängig schwankt, kann dieser Parameter nicht verwendet werden.

Das Redoxpotential wurde ebenfalls nicht zur Regelung oder Überlastungserkennung eingesetzt. Der Wert war durchgehend stark negativ, zwischen -500 und -700 mV, wie es bei anaeroben Prozessen der Fall ist. Allerdings konnten keine signifikanten Veränderungen in Zusammenhang mit Überlastung erkannt werden. Erst durch mehrstündiges Einblasen von Luft in den Fermenter konnte ein Anstieg des Redoxpotentials auf Null erreicht werden.

5.5.3 Schwefelwasserstofffilter

Die Entschwefelung des Biogases vor der Gasmessstrecke muss durchgeführt werden, um die Sensoren vor Korrosion zu schützen und einen Messfehler bei der Wasserstoffmessung zu vermeiden, da die Querempfindlichkeit dieses Sensors auf Schwefelwasserstoff knapp 20 % beträgt.

Der zuerst verwendete Schwefelwasserstofffilter der Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co. KG mit grobem Kaliumpermanganat (KMnO₄) hatte eine zu geringe Reinigungsleistung und nur kurze Standzeit.

Daraufhin wurde ein Filter mit einer Länge von ca. 20 cm und feinkörnigerem Kaliumpermanganat als Füllmaterial entwickelt. Auch bei diesem Filter konnte bei hohen Volumenströmen keine ausreichende Reinigung des Gases erzielt werden.

Erst eine Mischung des Kaliumpermanganates mit pulverförmigem basischem Kupfercarbonat (CuCO₃*Cu(OH)₂) brachte eine befriedigende Reinigungsleistung und Standzeit. Vorteil dieser Mischung ist die Verfärbung des grünen Kupfercarbonates bei Verbrauch in schwarz. Somit konnte im weiteren Versuchsverlauf ein Durchbrechen des Filters vermieden werden.

5.5.4 Volumenstrommessung – Biogasanalyse

Aufsteigender Schaum und Absetzen von Flüssigkeit verursachten oft große Probleme bei der Volumenstrommessung, die Messergebnisse schwankten sehr stark. Um dies zu vermeiden, wurde eine Schaumfalle am Reaktorkopf montiert, dadurch verzögert sich jedoch das Ansprechverhalten.

Die Durchflussmessung war zu Beginn zu gering dimensioniert mit 1,2 l/h maximalem Durchfluss und wurde später durch eine größere mit einem Durchfluss von maximal 6 l/h ersetzt. Bei einem Durchfluss kleiner 0,15 l/h sprach die Messung nicht mehr an. Diese beiden Tatsachen führten dazu, dass keine exakten Aussagen über die produzierten Gasmengen getroffen werden konnten.

Die gesamte Gasanalyse-Vorrichtung der Versuchsanlage hat ein Volumen von etwa 50-100 ml. Um zu vermeiden, dass älteres stehendes Gas analysiert wird, muss erst ein Mindestfluss durch die Volumenstrommessung vorhanden sein, ehe gültige Messwerte aufgezeichnet werden. Daher wurden bei geringer Belastung oder geringer Gasproduktion oft keine gültigen Messwerte aufgezeichnet.

Durch das Umpumpen bedingt wurden oft starke Schwankungen in der Gaszusammensetzung ermittelt. Grund hierfür ist spontane Freisetzung von Kohlendioxid und Wasserstoff durch stark versäuertes Abwasser und geringfügigem Abfall des pH-Wertes mit der Folge eines sinkenden Methangehaltes.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Dichten von Methan und Kohlendioxid ist die Massendurchflussmessung nicht geeignet bei schwankender Gaszusammensetzung. Folgende Abschätzung zeigt den Messfehler bei einem Methangehalt von 50 bzw. 70 Vol.-%.

$$\dot{m} = \rho_{\text{Gemisch}} \cdot \dot{V} = (c_{\text{CH}_4} \cdot \rho_{\text{CH}_4} + c_{\text{CO}_2} \cdot \rho_{\text{CO}_2}) \cdot \dot{V}$$

$$\rho_{\text{Gemisch}1} = (0,5 \cdot 0,72 + 0,5 \cdot 1,98) \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{Gl.: 5-1}$$

$$\rho_{\text{Gemisch}2} = (0,7 \cdot 0,72 + 0,3 \cdot 1,98) \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} = 1,10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Mit obiger Abschätzung sieht man, dass bei gleichem Durchfluss-Volumenstrom und 20 Vol.-% höherer Methankonzentration der ermittelte Durchfluss lediglich 80 % beträgt. Damit ist die Durchflussmessung nicht geeignet zur Bestimmung des Gasertrages.

5.6 Adaptierte Regelbasis

Mittels vorhergehender Literaturrecherche und unter Einbezug aktueller Versuchsergebnisse erfolgt eine Anpassung der Zahlenwerte der linguistischen Variablen und eine Feinabstimmung der Regelbasis.

Dabei wird eine mehrstufige Regelbasis entwickelt. Regelbasis 1 betrifft die Zustandserkennung der Anlage, Regelbasis 2 die globalen Maßnahmen und Regelbasis 3 die Ausgangsvariablen. Dabei kann den einzelnen Regeln eine unterschiedliche Gewichtung zukommen.

Vorteil dieser vertikalen Strukturierung ist es, dass leicht eine Anpassung an verschiedene Abwässer, Stellglieder oder Sensoren durch Veränderung weniger Regeln erfolgen kann. Durch die Zustandserkennung, die ablesbar ist, erhält der Benutzer zudem tieferen Einblick in das System.

Tabelle 5-19: Regelbasis: 1: Zustandserkennung; 2: Maßnahmenergreifung; 3: Ausgangsgrößen; (1): Versäuerungsstufe; (2): Methanstufe

Regel Nr.	WENN	DANN
1-1	d_pH (1) = zunehmend	Zustand (1) = Vormethanisierung
1-2	d_pH (1) = gleichbleibend	Zustand (1) = gleichbleibend
1-3	d_pH (1) = abnehmend	Zustand (1) = Versäuerung
1-4	Methan (2) = hoch UND Wasserstoff (2) = niedrig	Zustand (2) = Mangel
1-5	Wasserstoff (2) = hoch	Zustand (2) = Überlast
1-6	Methan (2) = nicht niedrig UND NICHT Wasserstoff (2) = hoch	Zustand (2) = normal
1-7	pH (2) = sehr niedrig	Zustand (2) = toxisch
1-8	pH (2) = niedrig	Zustand (2) = Überlast
1-9	pH (2) = optimal	Zustand (2) = normal
1-10	pH (2) = hoch	Zustand (2) = Mangel
2-1	Zust. (1) = gleichbleibend UND Füllst. (1) = leer	Bedingungen (1) = verschlechtern
2-2	Zust. (1) = gleichbleibend UND Füllst. (1) = mittel	Bedingungen (1) = halten
2-3	Zust. (1) = gleichbleibend UND Füllst. (1) = voll	Bedingungen (1) = verbessern

2-4	Zustand (1) = versäuernd	Bedingungen (1) = verbessern
2-5	Zust. (1) = Mangel ODER Zustand (1) = Vormethanisierung	Bedingungen (1) = verschlechtern
2-6	Zust. (1) = versäuernd UND NICHT Füllst. (1) = voll	Zulauf (2) = kein Zulauf
2-7	Zust. (2) = normal UND Füllst. (1) = voll	Zulauf (2) = mehr UND Bedingungen (2) = verbessern
2-8	Zust. (2) = normal UND Füllst. (1) = mittel	Zulauf (2) = halten UND Bedingungen (2) = halten
2-9	Zust. (2) = normal UND Füllst. (1) = leer	Zulauf (2) = kein Zulauf UND Bedingungen (2) = verschlechtern
2-10	Zustand 2 = toxisch	Zulauf (2) = kein Zulauf UND Bedingungen (2) = verbessern
2-11	Zustand (2) = Überlast	Zulauf (2) = kein Zulauf
2-12	Zust. (2) = Überlast UND (Zulauf (2) = kein Zulauf ODER Füllst. (1) = voll)	Bedingungen (2) = verbessern
2-13	Zust. (2) = Mangel UND NICHT Füllst. (1) = leer	Zulauf (2) = mehr UND Bedingungen = halten
2-14	Zustand (2) = Mangel UND Füllstand (1) = leer	Bedingungen (2) = verschlechtern UND Zulauf (2) = halten
3-1	Bedingungen (1) = halten UND (pH (1) = optimal ODER pH (1) = hoch)	pH_Soll (1) = optimal
3-2	Bedingungen (1) = halten UND pH (1) = niedrig	pH_Soll (1) = niedrig
3-3	Bedingungen (1) = verbessern	pH_Soll (1) = optimal
3-4	Bedingungen (1) = verschlechtern	pH_Soll (1) = niedrig
3-5	Bedingungen (2) = halten UND (pH (2) = optimal ODER pH (2) = hoch)	pH_Soll (2) = optimal
3-6	Bedingungen (2) = halten UND pH (2) = niedrig	pH_Soll (1) = niedrig
3-7	Bedingungen (2) = verbessern UND pH (2) = niedrig	pH_Soll (1) = optimal
3-8	Bed. (2) = verbessern UND pH (2) = sehr niedrig	pH_Soll (1) = niedrig
3-9	Bed. (2) = verschlechtern UND (pH (2) = optimal ODER pH (2) = hoch)	pH_Soll (1) = niedrig
3-10	Bed. (1) = halten UND Temperatur (1) = niedrig	Temp._Soll (1) = niedrig
3-11	Bed.(1) = halten UND Temperatur (1) = normal	Temp._Soll (1) = normal
3-12	Bed.(1) = halten UND (Temp. (1) = optimal ODER Temp. (1) = hoch)	Temp._Soll (1) = optimal
3-13	Bed. (2) = halten UND Temperatur (2) = niedrig	Temp._Soll (2) = niedrig
3-14	Bed. (2) = halten UND (Temp. (2) = optimal ODER Temp. (2) = hoch)	Temp._Soll (2) = optimal
3-15	Gasbildung (2) = hoch ODER Zulauf (2) = hoch	Umlauf (2) = schnell
3-16	NICHT (Gasbild. (2) = hoch ODER Zul. (2) = hoch)	Umlauf (2) = langsam
3-17	Zustand (1) = Vormethanisierung	Rücklauf = kein
3-18	pH (1) = hoch	Rücklauf = kein
3-19	pH (1) = niedrig	Rücklauf = hoch
3-20	pH (1) = optimal UND NICHT Zulauf (1) = kein	Rücklauf = normal
3-21	pH (2) = hoch UND pH (1) = niedrig	Rücklauf = hoch

6 Dimensionierung einer Abwasserreinigungsanlage

Aus den ermittelten Versuchsergebnissen und den Erfahrungen mit dem Abwasser des kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes soll eine überschlägige Dimensionierung einer anaeroben Abwasserreinigungsanlage erfolgen.

6.1 Entscheidung für das Anlagenkonzept

Unter Berücksichtigung der ermittelten Versuchsergebnisse wird ein Zulauf in die Methanstufe über 24 Stunden bevorzugt. Die notwendige Pufferkapazität, bedingt durch die Abwasserganglinie, d.h. Abwasseranfall nur über acht Stunden, wird in die Versäuerungsstufe verlegt. Nur so kann eine optimale Abbauaktivität in der Methanstufe gewährleistet werden.

Außerdem wird auf die Behandlung des Reinigungsmittels verzichtet, da der Energieinhalt sehr gering ist und das kalte Abwasser auf Prozesstemperatur aufgeheizt werden muss. Zur Erwärmung der kalten Reinigungsabwässer (40 m³/d) von etwa 12 °C auf 37 °C müsste täglich folgender Energiebetrag aufgewendet werden.:

$$W_{\text{RM}} = m_{\text{RM}} \cdot c_{p_{\text{RM}}} \cdot \Delta T_{\text{RM}} = 40000 \text{ kg} \cdot 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 25 \text{ K} = 4190 \text{ MJ} \quad \text{Gl.: 6-1}$$

Durch Verzicht auf die Behandlung der Reinigungsabwässer reduziert sich der durchschnittliche Abwasseranfall auf 60 %, entsprechend 60 m³/d.

Das Reinigungsmittelgemisch soll mit dem Ablauf aus der Anaerobanlage gemischt werden, damit in der Mischung der erforderliche BSB₅-Wert eingehalten werden kann.

Für das Rohabwasser wurde ein CSB/BSB₅-Verhältnis von 1,3 ermittelt, d.h. für den Ablauf aus der Methanstufe kann dieses Verhältnis >>1,5 angenommen werden, da bei der anaeroben Abwasserreinigung selektiv der organische Anteil

verringert. Da in den vorausgehenden Untersuchungen eine Grenze von 0,5 kg CSB/m³ eingehalten wurde, kann auch in der Mischung mit dem Reinigungsmittelgemisch der erforderliche BSB₅-Wert eingehalten werden.

6.2 Verfahrenstechnische Dimensionierung der Anlage

Als Grundlage für die Verfahrenstechnische Dimensionierung der Anlage werden nachfolgend aufgelistete Werte herangezogen:

- Tägliche Abwassermenge: 100 m³
- Produktionsabwässer: 60 m³/d, mit 35 - 40 °C
- Wässrige Reinigungsmittellösung: 40 m³/d, mit ca. 12 °C
- Durchschnittlicher löslicher CSB-Wert: 3,5 – 4 kg CSB/m³
- pH-Wert 6,5-7
- Mindestverweilzeit in der Versäuerungsstufe: 5 h
- Mindestverweilzeit in der Methanstufe 12 h
- Mittlerer Methangehalt: 63 Vol.-%
- Durchschnittlicher Biogasertrag: 2,5 m³/m³ Abwasser

Verfahrenstechnischer Ablauf und Fließschema

Das Verfahrensschema der Abwassereinigungsanlage ist in nachfolgender Abbildung 6-1 dargestellt. Das anfallende Abwasser wird über eine Temperaturregelung entweder in die Sammelgrube B0 geleitet oder direkt dem Kanal zugeführt. Damit ist sehr leicht eine Trennung von warmen Produktionsabwässern und kalten, wässrigen Reinigungsmittelgemischen möglich.

Von der Sammelgrube B0 aus wird das Abwasser der Versäuerungsstufe C1 zugeführt (Pumpe P1), die als volldurchmischer Rührkesselreaktor, mit einem Mindestfüllstand ausgeführt ist. Die Versäuerungsstufe ist mit Füllstand, Temperatur- und pH-Wert-Messung ausgestattet.

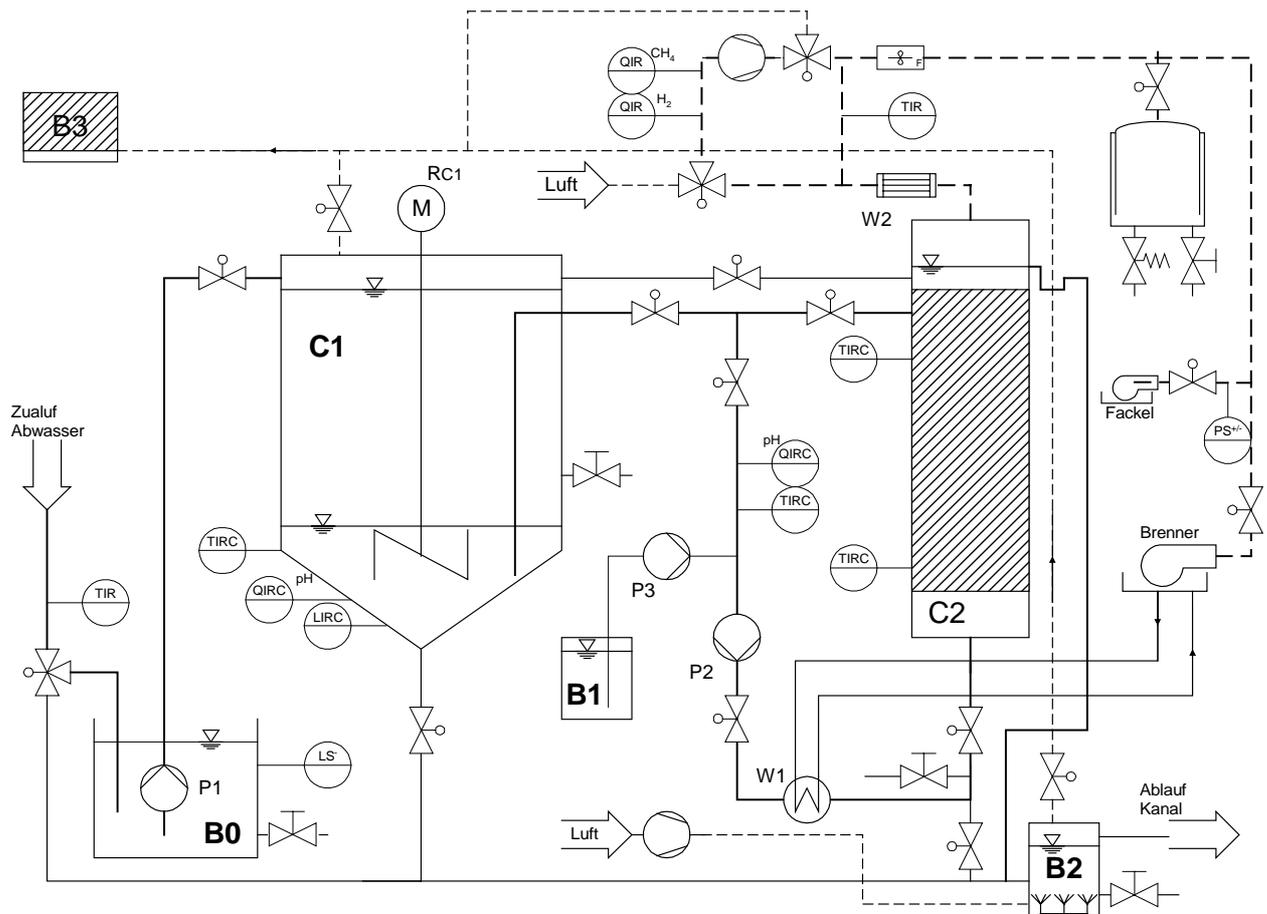


Abbildung 6-1: Verfahrensschema der Abwasserreinigungsanlage

Das versäuerte Substrat wird je nach Bedarf über Pumpe P2, welche sich in der Umwälzleitung des Methanreaktors C2 befindet, in die Methanstufe dosiert, dabei sind lediglich die entsprechenden Ventile zu schalten, P2 bleibt dauerhaft in Betrieb.

In der Umwälzleitung befinden sich eine Temperatur- und eine pH-Wert-Messung. Über Pumpe P3 kann aus dem Laugenbehälter B1 Lauge zur pH-Wert-Korrektur in die Umwälzleitung dosiert werden.

Eine pH-Wert-Stabilisierung in der Versäuerungsstufe ist durch Rückdosierung von Substrat aus der Methanstufe über Schwerkraft vorgesehen.

Eine Beheizung des Prozesses erfolgt lediglich in der Umwälzleitung der Methanstufe über einen Wärmetauscher W1.

Der Ablauf aus der Methanstufe wird mit den wässrigen Reinigungsmitteln gemischt, damit wird die Temperatur des Ablaufes gesenkt und in der Mischung der notwendige Ablauf BSB_5 -Wert erzielt.

Unter Umständen kann noch eine kleine Nachbelüftung B2 vor dem Kanalzulauf vorgesehen werden.

Die Abluft der Nachbelüftung, das Biogas aus der Versäuerungsstufe und die Abluft aus der Gasanalyseeinheit werden über einen Biofilter B3 abgeleitet. Damit kann ein erheblicher Anteil des Schwefelwasserstoffes an der Gasverwertung vorbeigeführt werden.

Im Kühler W2 wird zuerst der Wasserdampf aus dem Biogas der Methanstufe auskondensiert, bevor es über eine Durchflussmessung in den Gasspeicher B4 geleitet wird oder direkt der Gasnutzung zugeführt wird. Nach dem Gaskühler ist die Gasanalyse-Einheit in einer Bypassleitung mit aktiver Biogas-Ansaugung geschaltet.

Die Gasverwertung erfolgt nach Möglichkeit in einem bereits bestehenden Brenner.

Behältermaße:

Bei einer Mindestverweilzeit von 12 h und einer Abwasserfracht von $60 \text{ m}^3/\text{d}$ muss die Methanstufe ein Mindestvolumen von 30 m^3 haben. Der Behälter soll schlank und hoch ausgeführt werden, um eine ausreichende Strömungsgeschwindigkeit bei einer Umwälzung von $1/\text{h}$ zu erreichen.

Die Größe der Versäuerungsstufe richtet sich hauptsächlich nach der notwendigen Pufferkapazität und errechnet sich über Zulaufvolumenstrom und Verweilzeit in C2 zu 45 m^3 .

Ein Aufschlag von 10 - 15 % auf die errechneten Behältervolumina soll die Kopfräume der Behälter berücksichtigen, die nicht mit Flüssigkeit gefüllt sind.

Als Werkstoff für die Behälter empfiehlt es sich, zumindest im Übergang zwischen Flüssig- und Gasphase korrosionsbeständiges Material zu verwenden, wie Edelstahl, feuerverzinkter Stahl oder Kunststoff.

Tabelle 6-1: Gewählte Behältermaße für Versäuerungsstufe und Methanstufe

	Versäuerungsstufe C1	Methanstufe C2
Durchmesser in m	3,25	2,75
Höhe in m	6,00	6,00
Volumen in m ³	49,75	35,62
Verhältnis D/H	1,8	2,2
Oberfläche in m ²	61,25	51,80

Pumpen und Rührwerk

Als Rührwerk für die Versäuerungsstufe genügt ein schnellaufendes Propellerrührwerk, mit einer Leistung von ca. 1,5 kW, welches diskontinuierlich betrieben wird (Laufzeit 15 min/h).

Zur Beförderung des Abwasserstromes sind mindestens zwei Pumpen vorzusehen:

- Pumpe 1 (Tauchpumpe): Fördert Abwasserstrom vom Sammelbecken in die Versäuerungsstufe. Förderleistung dieser Pumpe minimal 10 m³/h, entsprechend dem Abwasseranfall. Laufzeit dieser Pumpe 6 h/d. Damit ist eine Pumpenleistung von etwa 1,5 kW notwendig /116/.
- Pumpe 2 (Umwälzpumpe): Damit wird der Methanstufeninhalt einmal pro Stunde umgewälzt. Daraus ermittelt sich eine Pumpenförderleistung von 30 m³/h. Laufzeit dieser Pumpe 24 h/d, an produktionsfreien Tagen kann die Pumpe abgestellt werden. Hier ist eine Pumpenleistung von ca. 3 kW notwendig.

6.3 Energiegewinn aus Biogas

Durch den Abbau der organischen Abwasserinhaltsstoffe entsteht energiereiches Biogas, das einer weiteren Verwertung zugeführt werden kann. Mit den ermittelten Versuchsergebnissen ergibt sich folgender Energiegewinn aus Biogas:

$$P_{AW} = v_{AW} \cdot \dot{V}_{AW_d} \cdot c_{CH_4} \cdot H_uCH_4 =$$

$$2,5 \frac{\text{m}^3_{\text{Biogas}}}{\text{m}^3_{\text{AW}}} \cdot 60 \frac{\text{m}^3_{\text{AW}}}{\text{d}} \cdot 0,63 \frac{\text{m}^3_{\text{CH}_4}}{\text{m}^3_{\text{Biogas}}} \cdot 10 \frac{\text{kWh}}{\text{m}^3_{\text{CH}_4}} = 945 \frac{\text{kWh}}{\text{d}} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Dies entspricht einem jährlichen Energiegewinn (250 Produktionstage) aus Biogas von 236 MWh.

Damit ergibt sich ein jährliches Einsparpotential an Heizöl EL (11,6 kWh/kg; 0,86 kg/l) von 23.600 Liter:

Die im Biogas gespeicherte Energie beträgt lediglich 81 % der Energie, die zum Aufheizen des Reinigungsmittelgemisches auf Prozesstemperatur benötigt würde. Bei einer anaeroben Behandlung des wässrigen Reinigungsmittelgemisches ergäbe sich bereits hier eine negative Energiebilanz.

6.4 Eigenenergieverbrauch der Anlage

Hier soll überschlägig der Eigenenergieverbrauch der Abwasserreinigungsanlage abgeschätzt werden. Es wird angenommen, dass die Anlage in einer beheizten Halle steht mit einem jährlichen Temperaturmittelwert von 20 °C.

Da das zugeführte Abwasser bereits die „Betriebstemperatur“ der Anlage hat, müssen lediglich Abstrahlungsverluste der beiden Fermenter ausgeglichen werden. Sämtliche Leitungsverluste bleiben bei der Abschätzung unberücksichtigt.

Betrachtet wird der Energieverbrauch durch folgende Hauptenergieabnehmer:

- Wärmedurchgang durch die Behälterwände
- Energieverbrauch der Pumpen (Umlaufpumpe, Sumpfpumpe)
- Rührwerk Versäuerungsstufe C1.

6.4.1 Wärmedurchgang durch Behälter

Es wird angenommen, dass beide Fermenter eine Innentemperatur von 37 °C haben und die Anlage in einer Umgebungstemperatur von 20 °C im Jahresmittel steht.

Als Baumaterial für die Behälter wird Edelstahl mit einer Wanddicke von 10 mm gewählt. Die Behälter sollen mit einer 100 mm dicken Schicht aus Styropor isoliert sein.

Allgemein ist der Wärmedurchgang durch eine mehrschichtige Behälterwand nach folgender Beziehung zu berechnen:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (T_i - T_a) \quad \text{Gl.: 6-3}$$

Der Wärmewiderstand einer mehrschichtigen Wand berechnet sich nach folgender Beziehung:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A} + \sum \frac{\delta_i}{\lambda_i \cdot A} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A} \quad \text{Gl.: 6-4}$$

Mit den in Tabelle 6-2 gewählten Koeffizienten ergibt sich für den Wärmewiderstand/m² Oberfläche:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{350 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}} \cdot 1 \text{ m}^2} + \frac{0,01 \text{ m}}{15 \frac{\text{W}}{\text{mK}} \cdot 1 \text{ m}^2} + \frac{0,1 \text{ m}}{0,035 \frac{\text{W}}{\text{mK}} \cdot 1 \text{ m}^2} + \frac{1}{11 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}} \cdot 1 \text{ m}^2} = 2,95 \frac{\text{K}}{\text{W}} \quad \text{Gl.: 6-5}$$

Daraus errechnet sich der Wärmestrom durch die isolierte Behälterwand zu:

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (T_i - T_a) = \frac{1}{2,95 \frac{\text{K}}{\text{W}}} \cdot (310 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 5,76 \text{ W} \quad \text{Gl.: 6-6}$$

Daraus ergibt sich folgender Wärmestrom für die beiden Behälter pro Jahr:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{C1} &= A_{C1} \cdot \dot{Q} \cdot t_a = 61,25 \text{ m}^2 \cdot 5,76 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \left(24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 250 \frac{\text{d}}{\text{a}}\right) = 2,12 \frac{\text{MWh}}{\text{a}} \\ \dot{Q}_{C2} &= A_{C2} \cdot \dot{Q} \cdot t_a = 51,80 \text{ m}^2 \cdot 5,76 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \left(24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 365 \frac{\text{d}}{\text{a}}\right) = 2,61 \frac{\text{MWh}}{\text{a}} \end{aligned} \quad \text{Gl.: 6-7}$$

Tabelle 6-2: Wärmeübergangskoeffizienten und Wärmeleitfähigkeiten für Behälter

	Wärmeübergangskoeffizient α in W/(m ² K)	Wärmeleitfähigkeit λ in W/(mK)
Innenseite (Wasser)	350	
Edelstahl		15
Styropor		0,035
Außenseite (Luft)	11	

6.4.2 Energieverbrauch durch Pumpen und Rührwerke

Rührwerk Versäuerungsstufe C1

Der elektrische Energieverbrauch des Rührwerkes in der Versäuerungsstufe pro Jahr errechnet sich folgendermaßen:

$$P_{aRC1} = P_{RC1} \cdot K_{tC1} \cdot T_a = 1,5 \text{ kW} \cdot 0,25 \cdot \left(24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 250 \frac{\text{d}}{\text{a}}\right) = 2,25 \frac{\text{MWh}}{\text{a}} \quad \text{Gl.: 6-8}$$

Pumpen

Elektrischer Energieverbrauch durch Tauchpumpe im Sammelbecken pro Jahr:

$$P_{aP1} = P_{P1} \cdot K_{tP1} \cdot T_a = 1,5 \text{ kW} \cdot 0,25 \cdot \left(24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 250 \frac{\text{d}}{\text{a}}\right) = 2,25 \frac{\text{MWh}}{\text{a}} \quad \text{Gl.: 6-9}$$

Elektrischer Energieverbrauch durch Umlaufpumpe Methanreaktor pro Jahr:

$$P_{aP2} = P_{P2} \cdot K_{tP2} \cdot T_a = 3 \text{ kW} \cdot \left(24 \frac{\text{h}}{\text{d}} \cdot 250 \frac{\text{d}}{\text{a}}\right) = 18 \frac{\text{MWh}}{\text{a}} \quad \text{Gl.: 6-10}$$

Mit diesen drei Hauptverbrauchern ergibt sich ein elektrischer Energiebedarf der Anlage zum Durchmischen und Umwälzen pro Jahr von 22,5 MWh. Dies entspricht 9,5 % der im Biogas gespeicherten Energie.

6.5 Gesamtenergiebilanz

Stellt man Energiegewinn durch entstehendes Biogas und Eigenenergieverbrauch der Anlage gegenüber, so ergibt sich die in nachfolgender Tabelle aufgezeigte jährliche Energiebilanz.

Tabelle 6-3: Energiebilanz der Biogasanlage (alle Angaben in MWh/a).

Energiegewinn durch Biogas	+236,00	
Verlust Wärmedurchgang C1		-2,12
Verlust Wärmedurchgang C2		-2,61
Verbrauch Rührwerk C1		-2,25
Verbrauch Pumpe Sammelbehälter		-2,25
Verbrauch Pumpe Umlauf C1		-18,00
Summe	+236,00	-27,23
Ergebnis Energiebilanz	+208,77	

Für den Betrieb und die Beheizung der Biogasanlage werden 11 % des Energieinhaltes des entstehenden Biogases benötigt.

6.6 Einsparung an Abwassergebühren

Die Staffelung der Kosten für das anfallende Produktionsabwasser ist in der Tabelle 6-4, abhängig vom BSB₅-Wert (Stand 2000) ersichtlich.

Bei 100 m³ Abwasseranfall mit einem durchschnittlichen BSB₅-Wert von 3,0 kg BSB₅/m³ beträgt die Kostenersparnis durch eine Reinigung auf unter 0,5 kg BSB₅/m³ 320 DM/d. Bei 250 Produktionstagen also 80 TDM/a.

Tabelle 6-4: Abhängigkeit der Abwassergebühr vom BSB₅-Einleiterwert.

Verschmutzungsgrad in kg BSB₅/m³	Abwasserkosten in DM/m³
bis 0,5	2,30
bis 1,0	3,50
bis 1,5	4,00
bis 2,0	4,50
bis 2,5	5,00
Bis 3,0	5,50

6.7 Anlagenkosten

In der nachfolgenden Tabelle sind die geschätzten Kosten für den Bau einer Abwasserreinigungsanlage mit den in den vorausgehenden Versuchen ermittelten Ergebnissen zusammengestellt (Kalkulationsjahr 2001).

Für den baulichen Teil (Halle) zur Unterbringung der Biogasanlage werden Kosten von 30 TDM angenommen.

Tabelle 6-5: Geschätzte Nettokosten für den Bau einer Abwasserreinigungsanlage (technischer Teil).

Position	Beschreibung	Kosten in TDM
Versäuerungsstufe	Behälter C1	35,0
	Rührwerk C1	7,0
	Isolation	7,0
Methanstufe	Behälter	25,0
	Festbettmaterial/Einbringung	8,0
	Isolation	4,0
Pumpen	Sammelgefäß P1	4,0
	Umlauf P2	7,0
	Laugenzufuhr	1,5
Verrohrung	Material und Schweißarbeit	20,0
Ventile	Gesteuerte 2-Wege-Ventile mit je 2 Rückmeldungen 14 Stck. a 1TDM	14,0
	Gesteuerte 3/2-Wege-Ventile mit je 2 Rückmeldungen 3 Stck. a 1,5 TDM	4,5
	Handventile 5 Stck. a. 0,5 TDM	2,5
Gasspeicher		8,0
Biofilter		3,0
Nachbelüftung	Behälter mit Düsen und Verdichter	8,0
Wärmetauscher	Umlaufleitung	5,0
	Gaskühler	1,5
Messtechnik	2 x pH-Wert; 4 x Temperatur, 1 x Füllstand, 1 x Durchfluss, 1 x Schwimmer, 1 x Druck	12,0
	Gasanalyse	10,0
	Fuzzy-Logik	20,0
Gesamtbaukosten für die Anlage		207,0

6.8 Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebes

Nimmt man die oben berechneten Werte als Grundlage, so lässt sich aus dem Anlagenbetrieb ein Äquivalent von ca. 21000 l Heizöl erwirtschaften, bei einem Heizölpreis von 0,75 DM/l entspricht dies 15750,- DM/a.

Dazu addiert sich eine Einsparung der Abwasserkosten von rund 80000,- DM/a.

Es ergibt sich eine Überschusssumme von knapp 96000,- DM/a.

In nachfolgender Tabelle sind die Eckdaten zur Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Anlagenbetriebes aufgelistet. Bei den Zahlen wird von Anlagenkosten für den technischen Teil in Höhe von 210 TDM ausgegangen, für den baulichen Teil von 30 TDM.

Zur Berechnung der Annuität des technischen Teiles wird ein Abschreibungszeitraum von fünf Jahren bei einem Zinssatz von 7 % angenommen, zur Berechnung der Annuität des baulichen Teiles ein Zeitraum von zehn Jahren, ebenfalls bei einem Zinssatz von 7 %.

Als Instandhaltungskosten werden pauschal 6 % der Anlagenkosten pro Jahr angenommen.

Die Personalkosten sind mit 300 Arbeitsstunden pro Jahr zu einem Stundensatz von 80 DM angesetzt.

Tabelle 6-6: Wirtschaftlichkeitsberechnung (alle Angaben in DM/a).

Posten	Kosten	Überschuss
Annuität technischer Teil (5 a, 7 %)	51.217	
Annuität baulicher Teil (10 a, 7 %)	4.271	
Instandhaltung (6 %)	12.600	
Personal Anlagenbetreuung	24.000	
Einsparung Heizöl		15.750
Einsparung Abwassergebühren		80.000
Summe	92.088	95.750
Ergebnis		3.662

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sich mit den zugrunde gelegten Annahmen knapp ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb ergibt.

Durch das relativ schwach belastete Abwasser ist der Energiegewinn und damit Ertrag durch Biogas sehr gering. Bei dem betrachteten Industriebetrieb würde es sich empfehlen, Feststoffe, die bisher abgetrennt werden und kostenneutral abgegeben werden, in den anaeroben Prozess einzuschleusen. Damit kann sich die Wirtschaftlichkeit der Anlage noch deutlich verbessern.

7 Zusammenfassung

Obwohl die anaerobe Behandlung von Schlämmen eine altbekannte Methode ist, wurde sie lange Zeit nur zur Stabilisierung von Schlämmen aus der aeroben Vorbehandlung von Abwässern zur Geruchs- und Volumenreduktion eingesetzt oder zur Stabilisierung von Reststoffen aus der Landwirtschaft (Mist, Gülle).

Eine Bedeutung bei der innerbetrieblichen Abwasserreinigung erhielt die Anaerobtechnik erst mit steigenden Abwassergebühren, festgesetzt an der organischen Verunreinigung, und steigenden Energiekosten.

Die bekannten einfachen Systeme aus landwirtschaftlicher und kommunaler Schlammstabilisierung wurden im Hinblick auf Abbauleistung und Verweilzeit für den Einsatz zur Abwasserreinigung modifiziert und adaptiert. Es wurden verschiedene Verfahren zur Biomasserückhaltung und Schlammanreicherung entwickelt.

Gerade bei der industriellen Abwasserreinigung ist eine Biomasseanreicherung notwendig, um die Behältervolumina klein zu halten und die Verweilzeiten weit unter die Generationszeiten der Mikroorganismen zu verringern.

Ein Verfahren zur Biomasseanreicherung ist der Einsatz von Festbetten. Verwendet werden lose Schüttungen und geordnete Packungen, meist aus Kunststoff oder aber Biomassepellets, die jedoch spezielle Anforderungen an die Abwasserzusammensetzung stellen.

Bei der Auswahl der Festbetten sind die wichtigsten Kriterien der Preis und das Biomasserückhaltevermögen, das direkte Auswirkung auf den erzielten Abbaugrad hat. Auch die Zeitspanne für die Inbetriebnahme von Anaerobreaktoren bis zur vollen Leistungsfähigkeit spielt eine große Rolle.

Neben der Biomasseanreicherung und Erhöhung der Leistungsfähigkeit spielt die Betriebssicherheit eine entscheidende Rolle. Vielen Anlagen ist die Problematik von Überlastungen bei schwankenden Zulaufbedingungen gemeinsam.

Die Anlagen sind speziell auf die geforderte Abwasserzusammensetzung ausgelegt. Bei Betrieb an der Grenze der organischen Anlagenkapazität können

schon geringe Schwankungen in der Zulaufkonzentration, die nicht rechtzeitig erkannt werden, zum kompletten Einbruch des anaeroben Abbaus führen.

Grund dafür ist, dass Überlastungen nicht oder nur zu spät für den Anlagenbetreiber erkennbar sind, aufgrund mangelnder oder nur wenig geeigneter Prozessanalytik.

Im Rahmen dieser Arbeit und des zugrundeliegenden Forschungsprojektes „Hybride Fuzzy-Systeme zur biologischen Abwasserreinigung“ sollen die Gesichtspunkte Biomasseanreicherung und Überlastungsvermeidung näher betrachtet werden.

Dazu werden im ersten Teil dieser Arbeit an einer Versuchsanlage, an dem Standort eines kartoffelverarbeitenden Betriebes in mehrmonatigen Versuchsreihen drei verschiedene Festbettmaterialien aus Kunststoff mit unterschiedlicher Oberflächenform und spezifischer Oberfläche mit einem kostengünstigen natürlichen Material aus Kokosfasern verglichen.

In einer ersten Versuchsreihe werden zwei Kunststofffestbetten mit gleicher spezifischer Oberfläche ($100 \text{ m}^2/\text{m}^3$) aus Hart PVC (TYP 1) und PE (TYP 2) miteinander verglichen, in einer zweiten Versuchsreihe ein Kunststofffestbett mit doppelter spezifischer Oberfläche ($200 \text{ m}^2/\text{m}^3$) aus PE (TYP 3) und ein Festbettmaterial aus Kokosfasern (TYP 4) mit einer rechnerischen Oberfläche von $40 \text{ m}^2/\text{m}^3$, ohne Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit und inneren Oberfläche.

Während beider Versuchsreihen ist die CSB-Konzentration im täglichen Zulauf schwankend und abhängig von den Produktionsprozessen zwischen $1,5$ und $6 \text{ kg CSB}/\text{m}^3$. Zielsetzung ist es, im Ablauf einen CSB-Wert von $0,5 \text{ kg CSB}/\text{m}^3$ nicht zu überschreiten.

Die Ergebnisse aus den Versuchen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Zwischen Festbett TYP 1 und TYP 2 können keine Unterschiede bezüglich Abbauleistung und spezifischer Gasbildung festgestellt werden, d.h. die Oberflächenform und das Kunststoffmaterial sind wenig entscheidend.
- Die geforderten CSB-Ablaufwerte können auch bei einer Raumlast von $2,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$ und einer Verweilzeit von zwei Tagen eingehalten werden.
- Eine Verdoppelung der spezifischen Oberfläche bei Festbett vom TYP 3 bringt deutliche Vorteile im Abbaugrad. Auch bei einer Verweilzeit von einem Tag und einer Raumlast von $4,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$ werden die geforderten Ablaufwerte eingehalten.
- Bei gleicher hydraulischer und organischer Belastung sind die Abbauraten des Festbettes vom TYP 4 aus Kokosfasern deutlich besser und gleichmäßiger als bei TYP 3, vor allem bei der Inbetriebnahme und bei stark schwankendem Zulaufkonzentrationen.
- Auch nach vier Monaten ist noch kein Leistungsabfall beim Festbett vom TYP 4 erkennbar. Diese deutet auch auf eine gute Langzeitstabilität dieses Materials im anaeroben Bereich.

Nach den vorausgehenden Untersuchungen zum Festbettmaterial wird für die weiteren Untersuchungen an einer Versuchsanlage im Labormaßstab das Festbett vom TYP 4 ausgewählt. Die Regelung der Laboranlage erfolgt mittels Fuzzy-Control. Während der Versuchsreihen erfolgt eine ständige Anpassung und Erweiterung der Wissensbasis ausgehend von einem einfachen Grundsystem. Mit der geregelten Versuchsanlage werden erneut Untersuchungen in Bezug auf das Abwasser des in den Vorversuchen betrachteten kartoffelverarbeitenden Industriebetriebes durchgeführt.

Um eine Adaptation des Regelungssystems auch auf andere Abwässer zu ermöglichen werden Versuche mit verschiedenen, hoch konzentrierten organischen Prozessabwässern durchgeführt.

Als Haupteingangsgrößen für die Prozessregelung dienen neben dem pH-Wert die Bestandteile der Gasphase Methan und Wasserstoff.

Die Ergebnisse aus den verschiedenen Versuchen mit der geregelten Laboranlage sind nachfolgend dargestellt:

- Bei konstantem Zulauf mit Prozessabwässern mit einem CSB-Wert von etwa $4,0 \text{ kg CSB/m}^3$ kann die geforderte Ablaufkonzentration bei einer Verweilzeit in der Versäuerungsstufe von fünf Stunden und in der Methanstufe von zwölf Stunden eingehalten werden. Die Raumlast in der Methanstufe beträgt $7,5 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$.
- Eine selbständige Zulaufbegrenzung findet bei einer Raumlast von $9,4 \text{ kg CSB}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ statt, die Verweilzeiten betragen 4 h in der Versäuerungsstufe und 10 h in der Methanstufe. Die Zulaufbegrenzung erfolgt vor einer Überlastung des Festbettreaktors.
- In einer weiteren Versuchsreihe wird das Zulaufprofil des Industriebetriebes nachgestellt. Der Abwasseranfall ist nur während acht Stunden, in den letzten beiden Stunden fällt wässriges Reinigungsmittelgemisch an. Bei den Versuchen zum Abwasserprofil werden folgende Ergebnisse ermittelt:
 - Bei direktem Zulauf gemäß der Abwasserganglinie kann bei hohen CSB-Zulaufkonzentrationen, die produktionsbedingt auftreten können, die geforderte Ablaufkonzentration nicht eingehalten werden.
 - Fällt länger als sechs Stunden Produktionsabwasser an, wird ein Überlastzustand in der Methanstufe detektiert, die Ablaufkonzentrationen steigen stark an auf über $1,0 \text{ kg CSB/m}^3$.
 - Bei sachgemäßer Verwendung kann kein negativer Einfluss der verschiedenen Reinigungsmittel festgestellt werden.
- Bei der Verwendung organisch hoch konzentrierter Abwässer (CSB-Konzentrationen 28 kg CSB/m^3 und 120 kg CSB/m^3) kann durch Fuzzy-Control eine Überlastung der Anlage erkannt und verhindert werden. Bei schnellem Wechsel der Konzentrationen im Zulauf wird innerhalb weniger Stunden der Zulauf komplett gestoppt und eine vollständige Überlastung vermieden.
- Bei fest eingestelltem Zulauf, ohne Überlastungserkennung, mit hoch konzentrierten Abwässern kommt es zu einer langandauernden vollständigen Überlastung des Systems.

Bei einer abschließenden Betrachtung eines möglichen Anlagenkonzeptes für den kartoffelverarbeitenden Betrieb wird aufgrund der Versuchsergebnisse auf direkten Zulauf verzichtet, die Pufferkapazität wird in die Versäuerungsstufe gelegt, damit die Methanstufe voll ausgelastet werden kann.

Auf einen Zulauf der wässrigen und kalten Reinigungsmittel wird aus energetischen und verfahrenstechnischen Gründen verzichtet.

Mit den ermittelten Versuchsergebnissen lässt sich ein wirtschaftlicher Anlagenbetrieb innerhalb eines Abschreibungszeitraumes von drei bis vier Jahren erzielen.

Mit dem organischen Festbett aus Kokosfasern wurde in dieser Arbeit ein geeignetes Material zur Biomasseanreicherung gefunden. Es empfiehlt sich nach weiteren geeigneten organischen Materialien oder Abfallstoffen zum Einsatz in der anaeroben Abwasserreinigung zu suchen, die finanzielle Vorteile bieten.

Zudem sollte in länger dauernden Versuchsreihen die Landzeitbeständigkeit der Kokosfasermatten untersucht werden, um den großtechnischen Einsatz besser beurteilen zu können. Zudem muss eine geeignete Trägermatrix gefunden werden, um die Einbringung der Kokosfasermatten in großtechnische Reaktoren zu ermöglichen.

Es können bisher auch keine Aussagen über die universelle Verwendbarkeit des Festbettmaterials bei unterschiedlicher Abwasserzusammensetzung bezüglich organischer Konzentration und Feststoffanteil getroffen werden.

Mit der verwendeten Online-Prozessanalytik mit den Haupteingangsgrößen Methan- und Wasserstoffkonzentration im Biogas wurde zusammen mit der Fuzzy-Control ein System zur Überlastungsfrüherkennung und -vermeidung entwickelt. Die Eignung bezüglich unterschiedlich hoher organischer Abwasserbelastungen konnte gezeigt werden.

Im weiteren wäre es sinnvoll die Einsatzmöglichkeit dieses Systems auch bei Abwässern außerhalb der Lebensmittelindustrie zu untersuchen, ob sich die ermittelten Ergebnisse bestätigen lassen und auch in weiteren Bereichen

adaptierte Regelungssysteme zur Überlastungserkennung eingesetzt werden können.

Bisher konnte die Eignung der Online-Gasanalytik und Fuzzy-Control nur im Zusammenhang mit einem Festbettreaktor untersucht werden. Eine weitere Zielsetzung ist es die Möglichkeit der Übertragung der Forschungsergebnisse auf weitere Reaktortypen zu untersuchen.

Ist die Übertragbarkeit möglich, können optimierte Wissensbasen für jeden Reaktortyp entwickelt werden.

8 Summary

The anaerobic treatment of sludge is a well known technology which has been used for a long time only for stabilizing sludge from aerobic treatment to reduce volume and smell.

Due to increasing wastewater costs the simple agricultural anaerobic systems where modified with regard to degradation capacity and hydraulic retention time. Mostly fixed bed materials or microorganism pellets are used to increase the biomass in the reactors. The capacity to retard microorganisms, price for the material and time period to start up the anaerobic process are the most important selection criteria.

Most of the existing wastewater treatment plants have problems with overload because of changing organic concentration of the waste water. High specification of the systems, high hydraulic loads and improper analytics of the process are the reasons for late detection of overload.

In the first part of this thesis four different fixed bed materials with different specific surface forms and materials are tested. Wastewater from potato processing is used as substrate for these experiments

In the first experiment the two materials type 1 (100 m²/m³; hard PVC) and type 2 (100 m²/m³; PE) are compared. After that the two materials type 3 (200 m²/m³; PE) and type 4 (>40 m²/m³; coconut fibres) are compared. The concentration of the wastewater varies from 1.5 kg COD/m³ to 6 kg COD/m³. The upper limit of the outflow wastewater is 0.5 kg COD/m³. The results are as follows:

- There is no difference in specific gas rate and degree of degradation between type 1 and type 2, means form of surface and type of the synthetic material are not so important.
- With an organic load of 2.5 kg COD/(m³_{reactor}*d) and a retention time of two days the postulated outflow concentration is dropped by type 1 and type 2.

- The maximum organic load, due to the outflow limit of the types 3 and 4 is $4.5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{d})$ and a retention time of one day.
- The degree of degradation of type 4 is much better than that of type 3 especially during commissioning and when changing organic loads of the inflow.
- After 4 month still the degree of degradation of type 4 is not decreasing, which points to a good long time stability.

Using the fixed bed material type 4, further experiments with potato processing wastewater and different high concentrated process wastewaters are done in a laboratory scale plant. This plant is controlled by a fuzzy-system which is adapted to detect overload in two stage anaerobic systems. Starting with a simple rulebase during the experiments the rulebase is adapted by using process parameters as value of pH and concentration of methane and hydrogen in the biogas.

The results of the different experiments with the fuzzy-controlled laboratory plant are the following:

- With a constant input of wastewater ($4.0 \text{ kg COD}/\text{m}^3$) the outflow limit of $0.5 \text{ kg COD}/\text{m}^3$ can be held at a retention time of 5 h in the acidification step and 12 h in the methanisation stage and a organic load of $7,5 \text{ kg COD}/(\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{d})$.
- Overload is detected and avoided by the fuzzy system by stop of inflow at an organic load of $9,4 \text{ kg COD}/(\text{m}^3_{\text{reactor}} \cdot \text{d})$ and retention times of 4 and 10 h in acidification and methanisation stages.
- Direct inflow of the wastewater according the wastewater profile of the potato producer, means 8 h a day wastewater with 6 h organic load and 2 h aqueous cleaning agents, causes the following problems:
 - At high inflow COD-loads, the organic outflow limit is exceeded.
 - If there is longer than 6 h wastewater with organic load, overload is detected, the outflow COD-concentrations are increasing to more than double of the forced limit.

- At normal concentration, there is no negative influence of the cleaning agents.
- Using high concentrated wastewater with organic loads of 28 and 120 kg COD/m³, overload is detected and avoided by the fuzzy-control.
- Comparing the influence of high concentrated wastewater without fuzzy control, a long lasting overload of the plant is the consequence.

By using fuzzy-control in the used laboratory scale wastewater treatment plant, overload can be detected easily and can be avoided.

The operation possibility of the fuzzy-control and the rulebase should be tested with different types of wastewater especially other than food industrial wastewater. Special rulebases should be generated for different kinds of reactor systems.

9 Literaturverzeichnis

- /1/ Brix, J.; Imhoff, K.; Weldert, B.: Die Stadtentwässerung in Deutschland. II. Band. Jena: Verlag Gustav Fischer, 1934
- /2/ Behmel, U.: Mehrstufige Methanisierung von Brauereireststoffen. Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1993.
- /3/ Scharf, P.: Energieversorgung eines Brauereibetriebes mit Brauereireststoffen. Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1993.
- /4/ Gallert, C.; Winter, J.: Mikrobiologie anaerober Gärprozesse. Technik anaerober Prozesse. Frankfurt am Main, Dechema, 1998
- /5/ Mudrack, K.: Biochemische und mikrobielle Gegebenheiten bei der anaeroben Abwasser- und Schlammbehandlung. In: Bayerische Landesanstalt für Wasserforschung (Hrsg.): Anaerobe Abwasser- und Schlammbehandlung – Biogastechnologie. München, Wien: Oldenbourg, 1983
- /6/ Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F.: Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993.
- /7/ Kuttig, U.: Mehrstufige anaerobe Abwasserreinigung mit integrierter Auskristallisation von Ammonium. Technische Universität Berlin, Fachbereich 10, Verfahrenstechnik und Energietechnik, Dissertation, 1991.
- /8/ Sahn, H.: Mikrobiologische und biotechnologische Vorgänge bei der Biogasgewinnung. In Mach, E.; Blickwedel, T.: Biogas aus Abfall und Abwasser. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Band 11. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH, 1983.
- /9/ Scherer, P.A.: Vergärung. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.: Biologische Abfallbehandlung. Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, 1995.

-
- /10/ Mudrack, K.; Kunst, S.: Biologie der Abwasserreinigung. Stuttgart, Jena, New York: Fischer, G., 1994.
- /11/ Lanz, I.: Einsatz chromatographischer Analysenmethoden zur kontinuierlichen Prozeßkontrolle bei der anaeroben Behandlung von Brennereiabwasser. Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Dissertation, 1995.
- /12/ Grepmeier, M.: Experimentelle Untersuchungen zur anaeroben Abbaubarkeit von Tiermehl als Cosubstrat zu Klärschlamm. Technische Universität München, Fakultät für Brauwesen, Lebensmitteltechnologie und Milchwissenschaft, Diplomarbeit, 1998.
- /13/ Harper, S.R.; Pohland, F.G.: Recent developments in hydrogen management during anaerobic biological waste water treatment. Biotechnology Bioengineering c.
- /14/ Fiebig, R.: Versuche zur ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung von Rübenmelasseschlempe. Technische Universität Berlin, Institut für Fermentation und Brauwesen, Dissertation, 1988.
- /15/ Kiupel, N.: Fuzzy-Logik-basierte Fehlerdiagnose am Beispiel eines anaeroben Abwasserreinigungsprozesses. Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 8, Nr. 627. Düsseldorf: VDI Verlag, 1997.
- /16/ Jördening, H-J.: Untersuchungen an Hochleistungsreaktoren zum anaeroben Abbau von calciumhaltigen Abwässern. Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Naturwissenschaftliche Fakultät, Dissertation, 1987.
- /17/ Dellweg, H.: Biotechnologie: Grundlagen und Verfahren. Weinheim, New York: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1987.
- /18/ Palz, W.: Biogasanlagen in Europa: Ein Handbuch für die Praxis. Köln: Verlag TÜV Rheinland, 1985.

-
- /19/ Thauer, R.K.; Fuchs, G.: Methanogene Bakterien-Ungewöhnliche Zellkomponenten und Stoffwechselwege in einer Bakteriengruppe mit phylogenetischer Sonderstellung. *Naturwissenschaften* 66 (1979), S. 89-94.
- /20/ Hungate, R.E.: A roll tube method for cultivation of strict anaerobes. *Methods in Microbiology* 3B, New York: Academic Press, 1969.
- /21/ Schulze, D.: Anaerober Abbau proteinhaltiger Abwässer im Schlammbedreaktor: Korrelation zwischen Methanbildung und Coenzym F₄₂₀-Konzentration in der Anlaufphase. Technische Universität Berlin, Fachbereich 13 Lebensmitteltechnologie und Biotechnologie, Dissertation, 1988.
- /22/ Bryant, M.P.: Microbial methane production-theoretical aspects. *Journal of animal science* 48 (1979), p. 193-201.
- /23/ Whitman, W.B.; Bowen, T.L.; Boone, D.R.: The methanogenic bacteria. *The Prokaryotes*. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.
- /24/ Winter, J.: Anaerobic waste stabilization. *Biotechnology Advances* 2 (1984), p. 75-99.
- /25/ Kapp, H.: Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt. In *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*. München: Verlag R. Oldenbourg, 1984.
- /26/ Anderson, G.K.; Donnelly, T.; McKeown, K.J.: Identification and control of inhibition in the anaerobic treatment of industrial wastewater. *Process Biochemistry* 4 (1982), p.28-32
- /27/ Lettinga, G.; Van der Geest, A.T.; Homba, S.; Laan, J.V.D.: anaerobic treatment of methanolic wastes. *Water Research* 13 (1979), p. 725-737.
- /28/ Boone, D.R.; Worakit, S.; Mathrani, I.M.; Mah, R.A.: Alkaliphilic methanogens from high-pH lake sediments. *Systematic and Applied Microbiology* 7 (1986), p. 230-234.
- /29/ Graef, S.P.; Andrews, J.F.: Mathematical modelling and control of anaerobic digestion. *AIChE (American Institute of Chemical) Symposium Series* 70 (1973).

-
- /30/ Märkle, H.: Anaerobe Abwasserreinigungsanlagen für die Lebensmittelindustrie. VDI Berichte Nr. 979 (1992), S. 143-159.
- /31/ Kroiss, H.: Toxizitätsprobleme bei der anaeroben Abwasserreinigung. In Anaerobe Reinigung industrieller Abwässer-Grundlagen und Erfahrungen-. 3. Hannoversche Industrieabwassertagung, 3./4. Oktober, 1985.
- /32/ Conrad, R.; Phelps, T.J.; Zeikus, G.J.: Gas Metabolism Evidence in Support of the Juxtaposition of Hydrogen-Producing and Methanogenic. Bacteria in Sewage Sludge and Lake Sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 50/3 (1985), p. 595-601.
- /33/ Whitmore, T.N.; Llody, D.; Jones, G.; Williams, T.N.: Hydrogen-dependent control of the continuous anaerobic digestion process. *Applied Microbiology and Biotechnology* 26 (1987), p. 383-388.
- /34/ Atkins, P.W.: *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 1986.
- /35/ Zoetemeyer, R.J.; Arnoldy, P.; Cohnen, A.; Boelhouwer, C.: Influence of temperature on the anaerobic acidification of glucose in a mixed culture forming part of two stage digestion process. *Water Research* 16 (1982), p. 313-321.
- /36/ Zeikus, J.G.; Wolff, R.S.: *Methanobacterium thermoautotrophicum* sp. nov., an anaerobic, autotrophic, extreme thermophile. *Journal Bacteriology* 109 (1972), p 707-713.
- /37/ Christ, O.; Wilderer, P.A.; Faulstich, M.: *Leistungsfähigkeit von verschiedenen Biozönosen bei der Abfallvergärung. Technik anaerober Prozesse*. Frankfurt am Main, Dechema, 1998.
- /38/ Temper, U.: *Methangärung von Klärschlamm und anderen komplexen Substraten bei mesophilen und thermophilen Temperaturen*. Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Biologie, Dissertation, 1983.
- /39/ Edelmann, W.; Engeli, H.: *Biogas aus festen Abfällen und Industrieabwässern-Eckdaten für PlanerInnen*. (Hrsg.), Bern: Bundesamt für Konjunkturfragen, 1996.

-
- /40/ Kroiss, H.: Anaerobe Abwasserreinigung. Wiener Mitteilungen, Band 62 (1986).
- /41/ Kunst, S.: Zum Einfluß von Sulfat und Sulfid auf den anaeroben Abbau. Korrespondenz Abwasser 32 (1985), S. 686-692.
- /42/ Oleszkiewicz, J.A.; Mastaller, T.; McCartney, D.M.: effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes. Environmental Technology Letters 10 (1989), p. 815-822.
- /43/ Pipyn, P.; Verstrate, W.; Rygole, R.: Winning van methangas mit organische avfalstoffen. Rijksuniversiteit Gent, 1979.
- /44/ Omil, F.; Lens, P.; Visser, A.; Hulshoff, L.W.; Lettinga, G.: Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. Biotechnology Bioengineering 57 (1998), p. 676-685.
- /45/ Widdel, F.; Hansen, T.A.: The Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: Balows, A.; Trüper, H.G.; Dworkin, M.; Harder, W.; Schleifer, K.-H. (Hrsg.): The procaryotes. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.
- /46/ Schoenheit, P.; Moll, J.; Thauer, R.K.: Nickel, cobalt and molybdenum requirement for growth of methanobacterium thermoautotrophicum. Archives of Microbiology 123 (1979), p. 105-107.
- /47/ Kalle, G.P.; Menon, K.K.: Inhibition of methanogenesis and its reversal during biogas formation from cattle manure. Journal of Biosciences 6 (1984), p.315-324.
- /48/ Fukuzaki, S.; Nishio, N.; Sobayashi, M.; Nagai, S.: Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate and propionate. Applied and Environmental Microbiology 56 (1990), p. 719-723.
- /49/ Pipyn, A.C.; Anderson, G.K.: Inhibition modelling in anaerobic digestion. Water Science Technology 14 (1983), p. 749-763.

/50/ Prins, R.A.; van Nevel, C.J.; Demeyer, D.I.: Pure culture studies of inhibitors for methanogenic bacteria. *Antonie Van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology* 38 (1972), p. 281-287.

/51/ Koster, I.W.; Cramer, A.: Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long-chain fatty acids. *Applied and Environmental Microbiology* 53 (1987), p. 403-409.

/52/ Koster, I.W.; Koomen, E.: Ammonia inhibition of the maximum growth rate (μ_m) of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures. *Applied Microbiology and Biotechnology* 28 (1988), p. 500-505.

/53/ Koster, I.W.; Lettinga, G.: The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. *Agricultural Wastes* 9 (1984), p. 205-216.

/54/ Melbinger, N.R.; Donnellon, J.: Toxic effects of ammonia nitrogen in high-rate digestion. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 43 (1971) 8, p. 1658-1670.

/55/ Hobson, P.N.; Shaw, B.G.: Inhibition of methane production by *Methanobacterium formicium*. *Water Research* 10 (1976), p. 849-852.

/56/ Sprott, G.D.; Patel, G.B.: Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 7 (1986), p. 358-363.

/57/ Parkin, G.F.; Speece, R.E.; Yang, C.H.; Kocher, W.M.: Response of methane fermentation systems to industrial toxicants. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 55 (1983), p. 44-53.

/58/ Koster, I.W.: Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 36 (1986), p. 445-455.

/59/ McCarty, P.L.; McKinney, R.E.: Salt toxicity in anaerobic digestion. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 33 (1961) 4, p. 399-415.

-
- /60/ Gallert, C., Winter, J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 48 (1997), p. 405-410.
- /61/ De Baere, L.A.; Devocht, M.; Van Assche, P.; Verstraete, W.: Influence of high NaCl and NH₄Cl salt levels on methanogenic associations. *Water Research* 18 (1984) 5, p. 543-548.
- /62/ Sprott, G.D.; Shaw, K.M.; Jarrell, K.F.: Methanogenesis and the K⁺ transport system are activated by divalent cations in ammonia-treated cells of *Methanospirillum hungatei*. *Journal of Biological Chemistry* 260 (1985), p. 9244-9250.
- /63/ Wellinger, A.; Baserga, U.; Edelmann, W.; Egger, K.; Seiler, B.: *Biogas-Handbuch. Grundlagen-Planung-Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen*. Aarau: Verlag Wirz AG, 1991.
- /64/ Murray, W.D.; Van den Berg, L.: Effects of nickel, cobalt and molybdenum on performance of methanogenic fixed film reactors. *Applied and Environmental Microbiology* 42/3 (1981), p. 502-505.
- /65/ Hickey, R.F.; Vanderwielen, J.; Switzenbaum, M.S.: The effect of heavy metals on methane production and hydrogen and carbon monoxide levels during batch anaerobic sludge digestion. *Water Research* 23 (1989), 207.
- /66/ Rinzema, A.; Van Lier, J.; Lettinga, G.: Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. *Proceedings of the GASMAT_WORKSHOP*, Lunteren Netherlands, 1987.
- /67/ Steiner, A.; Müller, R.: Influence of nickel and copper on anaerobic sludge digestion. *Fifth international Symposium on Anaerobic Digestion Bologna* (1988), p. 141-144.
- /68/ ATV-Fachauschuß 7.5: *Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern*. KA 37 (1990), S. 1247-1251.

-
- /69/ Köhler, R.: Schadenswirkung auf den Schlammfaulungsprozeß durch stagnieren und toxisch wirkende Stoffe. Wasser-Luft und Betrieb, 6 (1966), S. 388-395.
- /70/ Scherber, K.; Steiner, A.: Zur Toxizität von Schwermetallen bei der biologischen Abwasserreinigung. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie, Band 34 (1982), S. 191-207.
- /71/ Konzeli-Katsiri, A.; Kartsonas, N.: Inhibition of Anaerobic Digestion by Heavy Metals. In: Bruce, A.M.; Konzeli-Katsiri, A.; Newman, P.J. (edit.): Anaerobic Digestion of Sewage sludge and Organic Agricultural Wastes. Elivier Applied Science Publishers, London, New York (1986), S. 104-119.
- /72/ Sievers, D.M.; Brune, D.E.: Carbon / Nitrogen ratio and anaerobic digestion of swine waste. Transactions of the ASAE, 21/3 (1978), p. 537-549.
- /73/ Sanders, F.A.; Bloodgood, Don E.: The effect of nitrogen-to-carbon ratio on anaerobic decomposition. Journal of the Water Pollution Control Federation 37/12 (1965), p. 1741-1752.
- /74/ Hashimoto, A.G.: Methane production and effluent quality from fermentation of beef cattle manure and molasses. Biotechnology and Bioengineering Symposium 11 (1981), p. 481-492.
- /75/ Saake, M.: Abscheidung und Rückhalt der Biomasse beim anaeroben Belebungsverfahren und in Festbett-Reaktoren. Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 68 (1986).
- /76/ Sahm, H.: Biologie der Methanbildung. Chemie-Ingenieur-Technik 53, Nr. 11 (1981), S. 854-863.
- /77/ Henze, M.; Harremoes, P.: Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors- a literature review. Water Science and Technology 15 (1983), p. 1-101.
- /78/ Maurer, M.; Winkler, J.-P.: Biogas – Theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen. Kälte Wärme Klima aktuell, Band31, Karlsruhe: 1980.

-
- /79/ Konstandt, H.G.: Sicherheitstechnische Maßnahmen beim Betrieb von Biogas-Anlagen, Konsequenzen für die Praxis. In Mach, E.; Blickwedel, T.: Biogas aus Abfall und Abwasser. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Band 11. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH, 1983.
- /80/ Buswell, A.M.; Mueller, H.F.: Mechanism of methane fermentation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (1952), p. 550-552
- /81/ Koutsoukos, P.G.; Nancollas, G.H.: Crystal Growth of Calcium Phosphates Epitaxial Considerations. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* 53 (1980), p. 10-19.
- /82/ Maurer, M.; Winkler, J.P.: Biogas, 2. Auflage. Karlsruhe: Verlag C.F. Müller, 1982.
- /83/ Roediger, H.: Die anaerobe alkalische Schlammfäulung. 3. verbesserte und erweiterte Auflage, Schriftenreihe Wasser-Abwasser 1. München, Wien: R. Oldenbourg Verlag, 1967.
- /84/ Maurer, M.; Winkler, J.P.: Biogas. Karlsruhe: Verlag C.F. Müller, 1982.
- /85/ Baader, W.; Dohne, E.; Brenndörfer, M.: Biogas in Theorie und Praxis, BTBL-Schrift 229, Darmstadt, 1978.
- /86/ Fratzscher, W.; Picht, H.-P.: Stoffdaten und Kennwerte, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.
- /87/ Baader, W.: Substratspezifische Stoff-Führung bei anaeroben Verfahren zur Methangewinnung. *Chemie Ingenieur Technik* 54, Nr. 3 (1982), S. 222-228.
- /88/ Drautzburg, G.: Entschwefelung von Biogasen an Gasreinigungsmasse. *gwf-Gas/Erdgas* 126, Nr. 1 (1985), S. 36-41.
- /89/ Henning, K.-D.; Klein, J.; Knoblauch, K.: Schwefelwasserstoff-Entfernung aus Biogas mit einem Aktiv-Kohle-Verfahren. *gwf-Gas/Erdgas* 126, Nr. 1 (1985), S. 19-24.

-
- /90/ Schilling, H.; Hinz, W.: Konzeption der Gasreinigungsanlage für die Deponie Kapiteltal. In: Umweltbundesamt (Hrsg.): Deponiegasnutzung 1985, Berlin 1986, S. 121-140.
- /91/ Rettenberger, G.: Biogasreinigung. . In: Thomé-Kozmiensky, K.J.: Biogas Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft. Berlin: EF-Verlag für Energie- u. Umwelttechnik, 1989.
- /92/ Rossati, F.: Oxidative Gaswäsche zur H₂S-Entfernung aus Gasen. Wasser, Luft und Betrieb, 5 (1985), S. 59-60.
- /93/ Thomé-Kozmiensky, K.J.: Anaerobe Abfallbehandlung. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.: Biogas Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft. Berlin: EF-Verlag für Energie- u. Umwelttechnik, 1989.
- /94/ Dauber, S.: Verfahrenstechniken zur Behandlung von Klärschlämmen. In: Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F.: Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993.
- /95/ Cooper, P.F.; Wheeldon, D.H.V.: Fluidized- and expanded-bed reactors for waste water treatment. Water Pollution Control (1980), p. 286.
- /96/ Bischofsberger, W.: Übersicht über anaerobe Verfahrenstechniken. In: Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F.: Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993.
- /97/ Heijnen, J.J.; Enger, W.A., Mulder, A.; Lourens, P.A.; Keijzers, A.A.; Hoeks, F.W.J.M.M.: Anwendung der anaeroben Wirbelschichttechnik in der biologischen Abwasserreinigung. gwf-wasser/abwasser 126, 2 (1985), S. 81-87.
- /98/ Zumbrägel, M.: Anaerobe Vorbehandlung industrieller Abwässer. EntsorgungsPraxis, 2 (1993).
- /99/ Austermann-Haun, U.; Saake, M.; Seyfried, C.F.: Verfahrenstechniken zur Behandlung von Abwässern. In: Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C.F.:

Anaerobtechnik – Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Berlin, Heidelberg: Springer, 1993.

/100/Lettinga, G.; Hulshoff Pol, L.W.: UASB-Process design for various types of wastewaters. Workshop Anaerobic Treatment Technology for Municipal and Industrial Wastewater. Valladolid, Spain, 1990.

/101/Lettinga, G.; Homba, W.; Hulshoff Pol, L.W.; De Zeeuw, W.; De Jong, P.; Grin, P.; Roersma, R.: Digestion, Operation and Economy of Anaerobic Treatment. *Water Science Technology* 15, 8 (1983), p. 177-195.

/102/Bothe, H-H.: Fuzzy Logic. Einführung in Theorie und Anwendungen. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag 1993 und 1995.

/103/Bonfig, K.W.: Neuro-Fuzzy. Grundlagen und Anwendungen in der industriellen Automatisierung. Renningen-Malmsheim: Expert Verlag 1995.

/104/Bonfig, K.W.; u.a.: Fuzzy Logik in der industriellen Automatisierung. Ehningen, Expert Verlag 1992.

/105/Zimmermann, H-J. (Hrsg.): Fuzzy Technologien: Prinzipien, Werkzeuge, Potentiale. Düsseldorf: VDI-Verlag 1993.

/106/Jaanineh, G.; Maijohann, M.: Fuzzy-Logik und Fuzzy-Control. Würzburg: Vogel 1996.

/107/Strietzel, R.: Fuzzy-Regelung. München, Wien: Oldenbourg 1996.

/108/Austermann-Haun, U.: Inbetriebnahme anaerober Festbettreaktoren. Hannover: ISAH, 1997.

/109/Verrier, D.; Mortier, B.; Albanac, G.: Initial adhesion of methanogenic bacteria to polymers. *Biotechnology Letters* 9 (1987); p. 735-740.

/110/Verrier, D.; Vortier, B.; Dubourguier, C.; Albanac, G.: Adhesion of anaerobic bacteria to inert supports and development of methanogenic biofilms. In: *Proceedings Anaerobic Digestion* (1988); p. 61-69 (Bologna, Italien).

/111/Song, K.H.; Young, J. C.: Media design factors for fixed-bed filters. FOCUS (1986); p 115-121.

/112/Young, J. C.: Factors affecting the design and performance of upflow anaerobic filters. Water Science and Technology 8 (1991); p.133-156.

/113/Weiland, P.; Thomsen, H.; Wulfert, K.: Entwicklung eines Verfahrens zur anaeroben Vorreinigung von Brenneischlempen unter Einsatz eines Festbettreaktors in Preprints „Verfahrenstechnik der mechanischen, thermischen, chemischen und biologischen Abwasserreinigung“. Baden-Baden (1988); Bd.2, S. 169-186.

/114/Internet<http://www.drlange.de>, Dr. Bruno Lange GmbH Co. KG, 2001.

/115/Murnleitner, E.: State Detection and Feedback Control of the Anaerobic Wastewater Treatment Using Fuzzy Logic. Technische Universität München, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Dissertation, 2002.

/116/Beitz, W.; Küttner, K.-H. (Hrsg.): Taschenbuch für den Maschinenbau/Dubbel. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990.