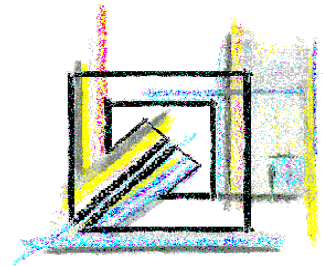


Fachhochschule
Braunschweig/ Wolfenbüttel



Diplomarbeit

„Optimierung der Desintegration von Klärschlämmen mit
Thermo-Druck-Hydrolyse vor deren anaerober
Stabilisierung“

angefertigt von:

cand. Ing.
Nicole Brodtkorb
20326030

vorgelegt bei:

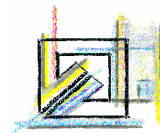
Prof. Dr. rer. nat. C. Genning
Fachbereich Versorgungstechnik
Fachhochschule
Braunschweig/ Wolfenbüttel

Juni 2008



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	9
2. Grundlagen der anaeroben Stabilisierung	11
2.1. Ziel der Schlammstabilisierung	11
2.2. Unterschiede in der anaeroben und aeroben Schlammstabilisierung	11
2.3. Prozessschritte des anaeroben Abbaus	12
2.4. Einflussfaktoren auf die anaerobe Schlammstabilisierung	14
2.4.1. pH-Wert.....	15
2.4.2. Temperatur	15
2.4.3. Durchmischung	16
2.4.4. Substratzusammensetzung	16
2.4.5. Einfluss hemmender und toxischer Stoffe	16
2.4.6. Weitere Einflussfaktoren.....	17
2.5. Kennwerte der Schlammstabilisierung	18
2.5.1. Kennwerte zur Prozesskontrolle.....	18
2.5.2. Parameter zur Bestimmung des Abbaugrades.....	19
3. Thermo-Druck-Hydrolyse (TDH)	20
3.1. Verfahren der Thermo-Druck-Hydrolyse	20
3.2. Hydrolyse bei großtechnischen Anlagen	21
3.3. Hydrolyse im Labormaßstab	22
3.4. Prozess der THD mit der Laborhydrolyse	23
4. Versuchsmaterial und Methoden	25
4.1. Versuchsmaterial	25
4.2. Versuchsprogramm	26
4.3. Versuchsaufbau	28
4.4. Versuchsdurchführung	30

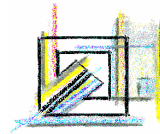


5. Analyseparameter	32
5.1. Trockenrückstand (TR) und organischer Trockenrückstand (oTR)	32
5.2. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	33
5.3. Aufschlussgrad $A_{CSB,f}$	34
5.4. Abbaugrad	34
5.5. Ammoniumstickstoff (NH_4^+-N)	35
5.6. Organische Säuren	36
5.7. Faulgasvolumen	36
6. Hydrolyse-Qualität	38
6.1. TR, GV und oTR der Substrat	38
6.2. CSB und CSB_f der Substrate	45
6.3. Aufschlussgrad ($A_{CSB,f}$) der Substrate	49
6.4. Fazit zur Hydrolyse-Qualität	51
7. Darstellung und Auswertung der Ergebnisse	53
7.1. Ergebnisse der <u>Versuchsreihe 1</u>	53
7.1.1. Beurteilung der Faulprozesse	53
7.1.2. Gasertrag des anaeroben Abbaus	62
7.1.3. TR, GV und oTR der Ansätze	69
7.1.4. CSB, CSB-Abbaugrad und CSB_f der Ansätze.....	75
7.1.5. Fazit der Versuchsreihe 1	79
7.2. Ergebnisse der <u>Versuchsreihe 2</u>	81
7.2.1. Beurteilung der Faulprozesse	81
7.2.2. Gasertrag des anaeroben Abbaus	84
7.2.3. TR, GV und oTR-Abbaugrad der Impfschlamm-Substrat-Ansätze.....	90
7.2.4. CSB-Abbaugrad und CSB_f der Impfschlamm-Substrat-Ansätze.....	92
7.2.5. Fazit der Versuchsreihe 2	94
8. Zusammenfassung	96
9. Quellenverzeichnis	102
10. Anhang	104



Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus [4]</i>	<i>13</i>
<i>Abbildung 3-1: Einbindung der Hydrolyse [4]</i>	<i>21</i>
<i>Abbildung 3-2: Kompaktregler</i>	<i>22</i>
<i>Abbildung 3-3: Foto der Hydrolyseanlage der Firma Stulz GmbH.....</i>	<i>23</i>
<i>Abbildung 3-4: Kurzbeschreibung des Versuchsablaufes der TDH</i>	<i>24</i>
<i>Abbildung 4-1: Aufbauschema Batch-Anlage</i>	<i>29</i>
<i>Abbildung 4-2: Foto einer Batch-Anlage mit 30 Batch-Flaschen</i>	<i>30</i>
<i>Abbildung 5-1: Gleichung zur Ermittlung des Trockenrückstandes (TR).....</i>	<i>32</i>
<i>Abbildung 5-2: Gleichung zur Ermittlung des organischen Trockenrückstandes (oTR).....</i>	<i>32</i>
<i>Abbildung 5-3: Berechnung des Aufschlussgrade $A_{CSB,f}$.....</i>	<i>34</i>
<i>Abbildung 5-4: Berechnung des Abbaugrades η_{oTR}.....</i>	<i>35</i>
<i>Abbildung 5-5: Gleichung zur Bestimmung des gebildeten Faulgasvolumens.....</i>	<i>36</i>
<i>Abbildung 5-6: Gleichung zur Bestimmung des Faulgasnormvolumens.....</i>	<i>37</i>
<i>Abbildung 5-7: Gleichung zur Bestimmung des Wasserdampfsättigungsdruckes.....</i>	<i>37</i>
<i>Abbildung 6-1: Organischer Trockenrückstand (oTR) der Substrate aus der Versuchsreihe 1 ...</i>	<i>38</i>
<i>Abbildung 6-2: Vergleich zwischen TR und GV der Substrate aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>40</i>
<i>Abbildung 6-3: Vergleich zwischen oTR und oTR mit Verdünnungsfaktor aus der Versuchsreihe</i> <i>1</i>	<i>42</i>
<i>Abbildung 6-4: Organischer Trockenrückstand (oTR) des Impfschlammes aus der Versuchsreihe</i> <i>2</i>	<i>43</i>
<i>Abbildung 6-5: Vergleich zwischen TR und GV des Impfschlammes der Versuchsreihe 2</i>	<i>44</i>
<i>Abbildung 6-6: Vergleich zwischen oTR und oTR mit Verdünnungsfaktor aus der Versuchsreihe</i> <i>2</i>	<i>44</i>
<i>Abbildung 6-7: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) verrechnet mit dem Verdünnungsfaktoren</i> <i>von den Substraten der Versuchsreihe 1</i>	<i>45</i>
<i>Abbildung 6-8: Chemischer Sauerstoffbedarf im Filtrat (CSB_f) verrechnet mit den</i> <i>Verdünnungsfaktoren von den Substraten der Versuchsreihe 1</i>	<i>47</i>
<i>Abbildung 6-9: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) verrechnet mit den Verdünnungsfaktoren von</i> <i>den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2.....</i>	<i>48</i>
<i>Abbildung 6-10: Chemischer Sauerstoffbedarf im Filtrat (CSB_f) der Versuchsreihe 2.....</i>	<i>49</i>
<i>Abbildung 6-11: Aufschlussgrade ($A_{CSB,f}$) der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>50</i>



<i>Abbildung 6-12: Aufschlussgrade ($A_{CSB,f}$) der Versuchsreihe 2.....</i>	<i>51</i>
<i>Abbildung 7-1: pH-Wert der Substrat-Ansätze der Versuchsreihe 1 nach der Faulung</i>	<i>54</i>
<i>Abbildung 7-2: Zulässige NH_4-N-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert im Reaktor [Kroiss, 1986]</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 7-3: Zulässige NH_4-N-Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur von den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1</i>	<i>55</i>
<i>Abbildung 7-4: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von pH und Gesamt- Essigsäurekonzentration [Kroiss,1986].....</i>	<i>59</i>
<i>Abbildung 7-5: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von pH-Wert und Gesamtessigsäurekonzentration von den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1</i>	<i>59</i>
<i>Abbildung 7-6: Prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propionsäure [Kroiss,1986]</i>	<i>60</i>
<i>Abbildung 7-7: Prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierten Propionsäure von den Substraten der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>61</i>
<i>Abbildung 7-8: Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlamm aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>62</i>
<i>Abbildung 7-9: Gasertrag der Primärschlämme (PS) abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>63</i>
<i>Abbildung 7-10: Gasertrag der Übersschlämme (ÜSS) abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>66</i>
<i>Abbildung 7-11: Gasertrag der Gemische aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>67</i>
<i>Abbildung 7-12: Gaserträge der unbehandelten (orig.) Schlämme PS, ÜSS, Mix abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>69</i>
<i>Abbildung 7-13: Trockenrückstände (TR) und Glühverluste (GV) der Substrat-Ansätze vor der Faulung</i>	<i>70</i>
<i>Abbildung 7-14: Organischer Trockenrückstand (oTR) vor und nach der Faulung in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>72</i>
<i>Abbildung 7-15: oTR-Abbaugrade der Substrate der Versuchsreihe 1</i>	<i>73</i>
<i>Abbildung 7-16: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) vor und nach der Faulung in den Substraten der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>75</i>
<i>Abbildung 7-17: CSB-Abbaugrade der Substrat-Ansätze aus der Versuchsreihe 1</i>	<i>76</i>



<i>Abbildung 7-18: Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f) vor und nach der Faulung in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1.....</i>	78
<i>Abbildung 7-19: Zulässige NH₄-N-Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur von den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2.....</i>	82
<i>Abbildung 7-20: Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlamm aus der Versuchsreihe 2.....</i>	84
<i>Abbildung 7-21: Gaserträge der 90/10 Impfschlamm-Ansätze abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2.....</i>	85
<i>Abbildung 7-22: Gaserträge der 70/30 Impfschlamm-Ansätze abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2.....</i>	86
<i>Abbildung 7-23: Gaserträge von Batch-Ansätzen mit gleichem Substrat aber mit unterschiedlichen Anteil und Behandlung des Impfschlammes</i>	87
<i>Abbildung 7-24: Gaserträge von Batch-Ansätzen mit unhydrolysiertem Substrat und unterschiedlichen Anteil und Behandlung des Impfschlammes</i>	89
<i>Abbildung 7-25: oTR-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der Versuchsreihe 2.....</i>	91
<i>Abbildung 7-26: CSB-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der Versuchsreihe 2</i>	92
<i>Abbildung 7-27: Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f) vor und nach der Faulung in den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2</i>	93



Tabellenverzeichnis

<i>Tabelle 2-1: Am anaeroben Abbau beteiligte Bakterien [5], [6].....</i>	<i>14</i>
<i>Tabelle 4-1: Hydrolyse-Bedingungen der Versuchsreihe 1</i>	<i>27</i>
<i>Tabelle 4-2: Hydrolyse-Bedingungen der Versuchsreihe 2</i>	<i>28</i>
<i>Tabelle 7-1: Reihenfolge der Batch-Flaschenbefüllungen von den Substraten der Versuchsreihe 1</i>	<i>53</i>
<i>Tabelle 7-2: NH₄-N-Konzentrationen und pH-Werte der Substrat-Ansätze bei Versuchsende aus der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>55</i>
<i>Tabelle 7-3: Zusammenfassung der NH₄-N-Hemmungen in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1</i>	<i>57</i>
<i>Tabelle 7-4: Ergebnisse der wichtigsten organischen Säurekonzentrationen aus den Substrat- Ansätzen der Versuchsreihe 1</i>	<i>58</i>
<i>Tabelle 7-5: Spezifische Gasproduktion von bestimmten Schlammarten [13]</i>	<i>65</i>
<i>Tabelle 7-6: NH₄-N-Konzentrationen und pH-Werte der Impfschlämme bei Versuchsende aus Versuchsreihe 2.....</i>	<i>82</i>
<i>Tabelle 7-7: Ergebnisse der wichtigsten organischen Säurenkonzentrationen der Versuchsreihe 2</i>	<i>83</i>
<i>Tabelle 8-1: Nachgewiesene Hemmungen in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabelle 8-2: Temperatureinfluss in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabelle 8-3: Nachgewiesene Hemmungen in den Impfschlamm-Ansätzen der Versuchsreihe 2</i>	<i>101</i>
<i>Tabelle 8-4: Temperatureinfluss in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1.....</i>	<i>101</i>



Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
$A_{\text{CSB},f}$	Aufschlussgrad des CSB_f [%]
ATP	Adenosinriphosphat
bzw.	beziehungsweise
C	Chemisches Elementsymbol für Kohlenstoff
ca.	circa
CH_4	Methan
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CSB bzw. CSB_{Ges}	Chemischer Sauerstoffbedarf [mg/L]
CSB-Abbaugrad	Abbaugrad des CSB [%]
CSB_f	Chemischer Sauerstoff, filtrierte Probe [mg/L]
$\text{CSB}_{f,\text{Hydro}}$	Chemischer Sauerstoffbedarf im Überstand nach Filtration des aufgeschlossenen Schlammes [mg/L]
d	Durchmesser der Kunststoffsäulen
d. h.	das heißt
DIN	Deutsches Institut für Normung
etc.	et cetera; und so weiter
EWG	Einwohnergleichwert
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
GV	Glühverlust [g/kg]
HA_C	Gesamt-Essigsäurekonzentration (Essigsäureäquivalent)
HK	Heizkreis
hydr.	Hydrolysiert
KWS	Klärwerk Steinhof (Braunschweig)
max.	maximal
m_f	Masse des Tiegels mit feuchter Substratprobe [g]
m_g	Masse des Tiegels mit geglühter Substratprobe [g]
min.	Minuten
Mix	Substratgemisch aus 50 % Primärschlamm und 50 % Über- schussschlamm



m_l	Masse des leeren Porzellantiegels [g]
MS	Massenspektrometrie
m_t	Masse des Tiegels mit trockener Substratprobe [g]
N	Chemisches Elementsymbol für Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff-Verbindung
org.	Organisch
oTR	Organischer Trockenrückstand [g/kg]
oTR _{ab}	Organischer Trockenrückstand nach anaeroben Abbau [%]
oTR-Abbaugrad	Abbaugrad des organischen Trockenrückstandes [%]
oTR _{zu}	Organischer Trockenrückstand vorm anaeroben Abbau [%]
P	Chemisches Elementsymbol für Phosphor
p_o	Normdruck; 1,013 mbar
p_L	Luftdruck zum Zeitpunkt der Ablesung [mbar]
PS	Primärschlamm
p_w	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von Temperatur des umgebenen Raumes [mbar]
sog.	Sogenannt
spez.	Spezifisch
Subst.	Substrat
T	Temperatur des Faulgases bzw. des umgebenen Raumes [K]
T_o	Normtemperatur; 273 K
TDH	Thermodruckhydrolyse
u. a.	unter anderem
unhydr.	Unhydrolysiert
ÜSS	Überschussschlamm
V	Abgelesenes Volumen des Faulgases [cm ³] bzw. [ml]
V_o	Faulgasnormvolumen [ml]
Vgl.	Vergleiche
z. B.	zum Beispiel
η_{oTR}	Abbaugrad der organischen Substanz [%]
ϑ	Temperatur des Faulgases bzw. des umgebenen Raumes [°C]



1. Einleitung

Der Mensch produziert im Alltag Abwasser, welches in Kläranlagen gereinigt und wieder über den Vorfluter in die Umwelt zurückgeführt wird. Bei dem biologischen Reinigungsprozess des kommunalen Abwassers fällt Klärschlamm an, der früher über die Landwirtschaft in den Stoffkreislauf zurückgeführt wurde. Aufgrund von verschärften Verordnungen (Klärschlammaufbringungsverordnung) und mangelnder Akzeptanz der Menschen ist dies heutzutage nur bedingt möglich. Bis vor einigen Jahren konnte der angefallene Schlamm auf Deponien gelagert werden. Mit der technischen Anweisung für Siedlungsabfall vom Juni 2005 wird seitdem nur noch eine Deponierung von Abfallstoffen mit einem Gehalt an organischen Inhaltsstoffen von weniger als 5% erlaubt. Dies macht eine Deponierung des Schlamms so gut wie unmöglich. Der größte Teil der Schlammentsorgung findet deshalb derzeit über die thermische Verbrennung statt. Nur noch kleine Mengen werden in der Landwirtschaft verwertet.

Generell ist für jede dieser Verwertungs- bzw. Entsorgungsmöglichkeiten eine Vorbehandlung der auf den Kläranlagen anfallenden Rohschlämme durch eine „aerobe“ und/ oder „anaerobe Stabilisierung“ Voraussetzung, um vorgeschriebene Grenzwerte bzgl. der Stabilisierung einzuhalten, mit dem Ziel negative Umwelteinflüsse durch die Schlämme zu vermeiden.

Dieses geschieht bei der biologischen Schlammstabilisierung, indem ein Teil der organischen Substanzen im Schlamm durch Bakterien abgebaut und somit die zu entsorgende Schlammmenge deutlich reduziert wird. Dadurch werden nicht nur die hohen Kosten der Schlammentsorgung verringert, sondern auch die wirtschaftlich vorteilhafte Nutzung des entstehenden Biogases ermöglicht. Dennoch bleibt die Umsetzung der organischen Substanzen von belebten Schlämmen durch zum Teil schwer- oder langsam abbaubare organische Zellsubstanzen beschränkt. Durch einen vorgeschalteten technischen Aufschluss besteht jedoch die Möglichkeit den limitierenden Schritt der Hydrolyse durch die Bakterien weitestgehend zu umgehen. Die Zellmembranen im Substrat werden bei der Desintegration durch Temperatur und Druckeinwirkung zerstört und damit das interzelluläre Material für die Bakterien im nachfolgenden anaeroben Abbau frei verfügbar gemacht. Dies führt zu einer Beschleunigung im Abbau und einer weitergehenden Stabilisierung.

Ein mögliches Verfahren für solch eine Vorbehandlung ist beispielsweise die Thermodruckhydrolyse, welche mit Temperaturen von über 100 °C und entsprechenden Drücken arbeitet.

In Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurde das Verfahren der Thermodruckhydrolyse nach „Cambi“ unter verschiedenen Randbedingungen hinsichtlich einer optimalen Prozessführung untersucht. Dabei wurden an den drei unterschiedlichen Substraten Primärschlamm, Überschuss-



schlamm und einem Gemisch aus beiden systematische Untersuchungen und Analysen vorgenommen. Aus diesen konnte im Anschluss eine Beurteilung zur Hydrolyse-Qualität getroffen werden. Zusätzlich wurde mit den aufgeschlossenen Substraten ein Batch-Test unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Anhand dessen waren die spezifischen Gaserträge, sowie die nach der Faulung verbleibenden Feststoffgehalte in Abhängigkeit der gewählten Hydrolyse-Bedingungen bestimmbar.

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte nicht nur die Hydrolyse-Qualität bei den verwendeten Substraten beurteilt, sondern auch eine Aussage zu den unterschiedlichen Randbedingungen (Temperatur und Druck) getroffen werden.

Des Weiteren wurde die anteilige Hydrolyse von Faulschlamm als eine zusätzliche Maßnahme zur Optimierung des Verfahrens der Thermodruckhydrolyse untersucht.

Die Ergebnisse aus dieser Arbeit wurden letztlich mit wissenschaftlicher Literatur verglichen und dementsprechend bewertet.

Zum besseren Verständnis werden nachfolgend allgemeine Grundlagen zur anaeroben Stabilisierung (vgl. Abschnitt 2.) dargestellt. Diese geben u. a. einen Einblick über die ablaufenden Prozessschritte, die Einflussfaktoren auf die Schlammstabilisierung, sowie die Kennwerte des anaeroben Abbaus. Im darauf folgenden Abschnitt (3.) findet die Vorstellung der verwendeten Thermodruckhydrolyse statt. Nach Präsentation von Material und Methoden mit integrierter Versuchsdurchführung (Abschnitt 4.) erfolgt in Abschnitt 5. die Beschreibung der Analysenparameter. In den darauf folgenden Abschnitten wird die Hydrolyse-Qualität beurteilt (vgl. Abschnitt 6.) und die Ergebnisse der Batch-Versuche dargestellt und diskutiert (vgl. Abschnitt 7.).

Eine abschließende Zusammenfassung (Abschnitt 8.) vervollständigt die Arbeit.



2. Grundlagen der anaeroben Stabilisierung

2.1. Ziel der Schlammstabilisierung

Die Stabilisierung ist ein biologischer Vorgang, bei dem in erster Linie der hohe Anteil an organischen, fäulnisfähigen Feststoffen im Klärschlamm mit Hilfe von Mikroorganismen abgebaut wird, mit dem Ziel die Schlammmasse zu reduzieren. Durch eine Stabilisierung wird außerdem eine Reduzierung negativer Umwelteinflüsse durch den Schlamm erreicht, welches eine wichtige Voraussetzung z. B. für die spätere Lagerung und/ oder landwirtschaftlichen Verwertung darstellt.

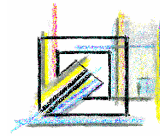
Weiterhin gewährleistet die Stabilisierung eine verbesserte Entwässerbarkeit, die Verminderung von Krankheitserregern und die Gewinnung von Energie durch das in der Faulung entstehende Faulgas. Diese sekundären Effekte der Stabilisierung sind entscheidende Vorteile bei den kostenintensiven Behandlungsverfahren der Trocknung und Verbrennung [2].

2.2. Unterschiede in der anaeroben und aeroben Schlammstabilisierung

Die *aerobe* Stabilisierung kann als eine Weiterführung der biologischen Abwasserreinigung verstanden werden, welche in einer Kläranlage stattfindet. Die im Belebungsbecken vorhandenen Mikroorganismen und Bakterien bauen die gelösten und fein zerteilten organischen Schmutzstoffe ab und vermehren sich dabei kontinuierlich. Die Vorgänge im Belebungsbecken entsprechen dem der Selbstreinigung der natürlichen Gewässer, nur dass diese hier durch die hohe Organismendichte im größeren Maße ablaufen. Damit der Prozess der aeroben Stabilisierung stattfinden kann, sind aerobe Milieubedingungen erforderlich. Diese lassen sich nur mit einer kostenintensiven Belüftung im Becken realisieren.

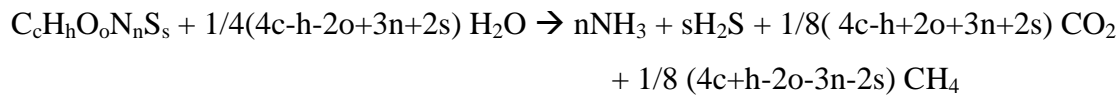
Seit Beginn der Abwasserreinigung (1900-1920) gab es parallel zu aeroben Verfahren die Schlammbehandlung unter *anaeroben* Bedingungen, zunächst in sog. Emscherbrunnen (Absetzbecken mit ca. 3 Monaten Ausfallzeit). Ab 1920 wurden geschlossene und geheizte Faulbehälter genutzt, die durch eine Verbesserung der Milieubedingungen einen verbesserten Abbauprozess ermöglichten. Auch wenn der Bau eines entsprechenden Faulturms zunächst mit vergleichsweise hohen Investitionskosten verbunden ist, ist dies ein Verfahren, welches optimal bei einem ausreichend großen Abwasseranfall von mindestens 15000 EWG (Einwohnergleichwert) wirtschaftlich sinnvoll ist.

Eine anaerobe Umsetzung findet bei Ausschluss von Sauerstoff (anaerob) im geschlossenen System statt. Während die Bakterien in einem aeroben System die organischen Stoffe zu den End-



produkten CO₂ und H₂O „veratmen“ (Oxidation), besteht im anaeroben Milieu die Möglichkeit eines bakteriellen Vergärungsprozesses (Reduktion).

Der anaerobe Abbau von organischen Substanzen kann mit Gleichung 2.1 nach Buswell [3] beschrieben werden:



Gl. 2.1

Diese Gleichung umfasst den gesamten Umsetzungsprozess, welcher sich aus mehreren ineinander greifenden und komplexen Abbauschritten zusammensetzt.

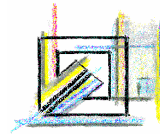
Da der anaerobe Abbau nicht so weitgehend ist wie der aerobe Abbau verbleiben energiereiche Rest- bzw. Endprodukte im Substrat.

Beim anaeroben Gärungsprozess im anaeroben Abbau (nähere Prozessbeschreibung siehe Abschnitt 2.2.) entsteht neben dem Faulgas Methan (CH₄) auch Faulschlamm. Das Faulgas, auch Biogas genannt, kann in Blockheizkraftwerken verstromt und somit energetisch genutzt werden. Der Faulschlamm kann hingegen kaum nutzbringend verwertet werden. Aufgrund von Vorbehalten gegenüber der landwirtschaftlichen Verwertungen als Dünger, hoher Transport- und Lagerungskosten, sowie einer möglichen Schwermetallbelastung, wird der Faulschlamm meist thermisch verwertet. Das abziehbare Faulwasser wird zur Verringerung der organischen Belastung zurück in die biologische Stufe geführt.

2.3. Prozessschritte des anaeroben Abbaus

Der anaerobe Abbau von Klärschlamm in Faulbehältern stellt eine biologische Schlammstabilisierung dar. Mit Hilfe verschiedenen Mikroorganismen werden die organischen Anteile des Schlammes in kontrollierten Stoffwechselprozessen bis zu einem gewünschten Stabilisierungsgrad vermindert.

Nach dem heutigen Wissensstand findet dabei, durch unterschiedliche Bakteriengruppen, ein vierstufiger Abbau vom organischen Substrat bis zum Biogas (Methan) statt, wobei an den einzelnen Prozessschritten unterschiedliche Bakteriengruppen beteiligt sind. In diesen Prozessen nutzen Mikroorganismen unter Sauerstoffausschluss (anaerobes Milieu) die in organischen Kohlenstoffverbindungen gespeicherte Energie für ihren Stoffwechsel. Der Abbau der organischen



Kohlenstoffverbindungen (CSB-Abbau) lässt sich in die Abbauschritte Hydrolyse, Versäuerungs-, Acetogene, und Methanogene Phase unterteilen. In den ersten beiden Teilschritten werden die abzubauenen Stoffe zunächst verflüssigt. Anschließend wird die zugeführte Biomasse aufgeschlossen. Die eigentliche Umsetzung zu Methan erfolgt in den letzten beiden Stufen.

In der ersten Phase des anaeroben Abbaus, der **Hydrolysephase**, werden komplexe Verbindungen der polymeren Substrate (wie Eiweiße, Kohlenhydrate und Fette) durch Exoenzyme hydrolysiert. D. h., dass sie in ihre organischen Bestandteile, niedermolekulare Bausteine, zerlegt werden. Diese Bausteine werden in der anschließenden **Versäuerungsphase**, durch säurebildende Bakterien zu niederen organischen Säuren (Fettsäuren) wie Essig-, Propion-, Butter-, oder Milchsäure sowie zu niederen Alkoholen umgesetzt.

Die **acetogene Phase** stellt sozusagen das Bindeglied zwischen der Versäuerung (Vergärung) und der Methanbildung dar. Da die Methanbakterien nur die Essigsäure sowie Wasserstoff und Kohlendioxid direkt zu Methan umwandeln können, ist es notwendig, diese in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe erfüllen die acetogenen Bakterien, welche die in der Versäuerungsphase gebildeten organischen Säuren und Alkohole zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid umsetzen.

Letztlich werden in der letzten Phase, der **Methanogenese**, Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff zu dem Biogas Methan umgesetzt.

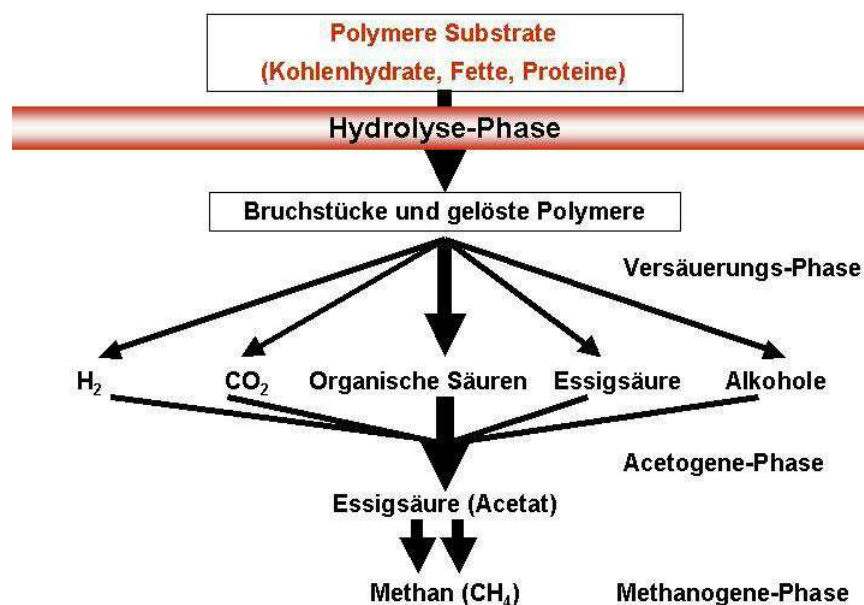


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbaus [4]



Da an der anaeroben Schlammstabilisierung mehrere unterschiedliche Bakteriengruppen/-arten beteiligt sind, wird auch von einer Mischpopulation gesprochen. Die an dem anaeroben Abbau beteiligten Bakteriengruppen/-arten sind in Tabelle 2-1 nochmals aufgeführt.

Tabelle 2-1: Am anaeroben Abbau beteiligte Bakterien [5], [6]

Stoffwechselphase	beteiligte Bakterien (-gattungen)
Hydrolyse und Versäuerungsphase	<p><i>fakultativ anaerobe Bakterien:</i></p> <p>→proteolytische (Eiweißabbauende) Bakterien, z.B. Staphylococcus, Clostridium, Peptococcus, Bifidobacterium</p> <p>→lipolytische (Fettabbauende) Bakterien, z.B. Pseudomonas, Bacillus</p> <p>→kohlenhydrateabbauende Bakterien, z.B. Clostridium, Micrococcus, Pseudomonas</p>
Acetogene Phase	<p><i>acetogene und homoacetogene Bakterien:</i></p> <p>→homoacetogene Bakterien, z.B. Acetobacterium woodi, Clostridium aceticum</p> <p>→ acetogene Bakterien, z.B. Desulfovibrio, Desulfotomaculum</p>
Methanogenese	<p><i>obligatanaerobe Bakterien:</i></p> <p>→ Methanbakterien, z.B. Methanbacterium, Methanosarcina, Methanococcus, Methanovibracter, Methanospirillum usw.</p>

2.4. Einflussfaktoren auf die anaerobe Schlammstabilisierung

Die für die unterschiedlichen Abbauphasen verantwortlichen Bakterienarten benötigen unterschiedliche Optimal-Lebensbedingungen. Um den kompletten Prozess mit allen beteiligten Bakteriengruppen und ohne räumliche Trennung optimal und stabil realisieren zu können, ist deshalb eine genaue Einstellung der Milieubedingungen nötig. Zur Realisierung eines guten Abbaus sollten sich die vorliegenden Prozessbedingungen möglichst nach den „schwächsten“ bzw. empfindlichsten Mikroorganismen richten. Die Faktoren, die dabei den größten Einfluss auf den Abbauprozess haben, sind pH-Wert, Temperatur, Durchmischung, Substratzusammensetzung und die Anwesenheit von Schadstoffen und Spurenelementen [6], [7].



2.4.1. pH-Wert

Die Aktivität der Mikroorganismen ist eng mit dem vorliegenden pH-Wert des Systems verbunden. Da alle Umsetzungsreaktionen enzymgesteuerte chemische Reaktionen sind, kann der pH-Wert diese beeinflussen.

Im vorliegenden Fall der durchgeführten Versuche hing der pH-Wert von unterschiedlichen Puffersystemen im Faulschlamm ab. Dieses Puffersystem wiederum wird von den Inhaltsstoffen des Abwassers- bzw. den Schlamminhaltsstoffen und/ oder dem anaeroben Abbauprozess bestimmt. Bei einem eher schlecht verlaufenden Abbau einer Substanz kommt es in der Regel zu einer Anhäufung von Zwischenprodukten in Form flüchtiger organischer Säuren.

Deren Konzentration senkt bei einem schlecht gepufferten System den pH-Wert, welcher wiederum eine Hemmung der Methanbildung zur Folge hat und damit zu einer noch stärkeren Ansammlung der organischen Säuren führt. Im schlimmsten Fall kann dies sogar das Umkippen des Faulprozesses in eine saure Gärung zur Folge haben.

Im Normalbetrieb sollte der pH-Wert im neutralen Bereich bei ca. 7,0- 7,5 liegen.

2.4.2. Temperatur

Biochemische Reaktionen sind als spezielle chemische Reaktionen stark temperaturabhängig. Somit lässt sich bei steigender Temperatur bis zu einer optimal Temperatur auch eine Erhöhung der Stoffwechselgeschwindigkeit erreichen. Dieser Vorgang des enzymatisch gesteuerten Substratabbaus wurde von Michaelis und Menten beschrieben. Sie wiesen eine Reaktionskinetik, welche den Zusammenhang zwischen der Stoffwechseltätigkeit und der Substratkonzentration beschreibt, nach [8].

Faulungsprozesse werden häufig mesophil bei 35-37 °C gefahren, was für die Mischpopulation einen optimalen Temperaturbereich darstellt. Die eher unempfindlichen Bakterien der Hydrolyse- und Versäuerungsphase sind dabei ähnlich wie bei pH-Wert-Änderungen auch gegenüber Temperaturschwankungen tolerant. Anders verhält es sich mit den Acetogenen- und den Methanbakterien. Bereits ab einer Abweichung von 2-3 °C kann eine Störung im Faulungsprozess auftreten. Eine Temperatureinhaltung ist für einen stabilen Prozessablauf deswegen von enormer Bedeutung.



2.4.3. Durchmischung

Für eine gute Abbauproduktaktivität der Bakterienpopulation ist eine ausreichende Versorgung mit abbaufähigem Substrat notwendig. Parallel dazu müssen die gebildeten Stoffwechselprodukte abtransportiert werden, um weiterhin einen guten Abbau zu gewährleisten. Andernfalls könnte durch zu überhöhte Konzentration des Abbauproduktes eine Produkthemmung auftreten, woraus ein langsamerer oder unvollständiger Stoffwechselprozess resultiert. Die empfindliche Symbiose der acetogenen und methanogenen Bakterien darf jedoch auch nicht durch zu starkes Durchmischen gestört werden, da sonst die Abbauproduktaktivität beeinträchtigt wird. Folglich muss eine möglichst schonende, jedoch intensive Durchmischung beispielsweise durch eine kontinuierliche Umwälzung gewährleistet sein.

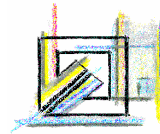
2.4.4. Substratzusammensetzung

Mikroorganismen benötigen für die Aufrechterhaltung der Lebensfunktion und für den Abbau von zellulärem Material Energie, welche aus organischen Substraten erzeugt werden kann. Kurzfristig können die Organismen zwar auf gespeicherte Energie (z. B. ATP → Adenosintriphosphat) zurückgreifen, langfristig benötigen sie jedoch externe Energiequellen. Um eine Limitierung der lebensnotwendigen Nährstoffe zu vermeiden, was zwangsläufig zu einer Einstellung des Stoffwechsels führen würde, ist eine ausgewogene Substratzusammensetzung entscheidend. Die wesentlichen organischen Bestandteile der als Energiequelle genutzten Substrate stellen Proteine, Kohlenhydrate und Fette dar. Des Weiteren sind auch anorganische Stoffe, wie z. B. Calcium, Stickstoff etc. und ein ausgewogenes Verhältnis von Spurenelementen (siehe Abschnitt 2.3.5.) für die Organismen notwendig.

2.4.5. Einfluss hemmender und toxischer Stoffe

Bestimmte Stoffe oder Verbindungen, wie z. B. Sauerstoff, org. Säuren, Schwefelverbindungen, Schwermetalle, Nitrat- und Ammoniumstickstoff können unter bestimmten Bedingungen und Konzentrationen Hemmungen des Wachstums, der Aktivität oder sogar die Abtötung von Bakteriengruppen verursachen.

Andere Substanzen, die je nach toxischer Wirkung und Konzentration Einfluss auf den Substratabbau haben können, sind Hauschemikalien (z. B. Reinigungsmittel) oder Stoffe aus der Industrie die in das Abwasser gelangt sind.



Denkbar ist aber auch eine Hemmung durch zuviel Substrat oder nicht abtransportierte Endprodukte aus dem Stoffwechselprozess. In diesem Fall wird von einer Substratüberschusshemmung bzw. Produkthemmung gesprochen.

2.4.6. Weitere Einflussfaktoren

Weitere Einflussfaktoren auf die anaerobe Schlammstabilisierung sind

- der Feststoffgehalt

Wenn der Feststoffgehalt so groß wird, so dass das Gemisch aus Substrat und Biomasse eher einem plastischen Feststoff als einer Flüssigkeit gleicht, gibt es erhebliche Probleme bei der Durchmischung im Reaktor und beim Transport in den Leitungen (Einfluss der Durchmischung siehe Abschnitt 2.3.3.). Die unzureichende Durchmischung führt zu einer Unterversorgung der Bakterien mit abbaufähigem Substrat, was sich folglich mit einer Abnahme in der Gasproduktion niederschlägt.

- das Verhältnis von Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Phosphor (P)

Zur Gewährleistung optimaler Lebensbedingungen für die anaerobe Mischpopulation und der daraus resultierenden optimalen Gasausbeute sollte ein bestimmtes Verhältnis von C, N und P im Nährsubstrat eingestellt sein. Besonders maßgebend ist das Verhältnis zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Ist beispielsweise zu wenig Stickstoff vorhanden, kann die Kohlenstoffquelle nicht vollständig verwertet werden. Liegt jedoch ein Überschuss an Stickstoff vor, kann es durch eine übermäßige Ammonium (NH_4^+)–Bildung und dessen Reaktion mit Wasser zu einer toxischen (hemmenden) Ammoniak (NH_3)–Konzentration kommen. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Bakterien zwar nur geringe Mengen an Phosphat verstoffwechseln, dieses aber zumindest in ausreichender Menge vorliegen muss.

Für den anaerob belebten Schlamm ist in der Regel ein Nährstoffverhältnis von C(CSB) : N : P von ca. 800 : 5 : 1 erforderlich, um hinsichtlich der C,N und P-Gehalte einen optimalen Prozessablauf zu ermöglichen [6].

- Spurenelemente

Spurenelemente sind Nährstoffe, wie z. B. Eisen, Mangan, Chrom, Nickel, Kupfer Kobalt, Molybdän, Selen, Arsen, Jod, Fluor und Zink, die in geringer Konzentration unverzichtbar für



einen optimalen anaeroben Abbau sind. Ohne Spurenelemente würden Mangelercheinungen auftreten, die bis zum Absterben der Organismen führen könnten. Da aber auch eine Überdosis für die Mikroorganismen schädlich ist, ist auf die richtige Dosierung zu achten.

2.5. Kennwerte der Schlammstabilisierung

Zur Beurteilung des anaeroben Abbauprozesses im Faulbehälter werden verschiedene Kennwerte genutzt. Hierbei handelt es sich zum einen um Kenngrößen, mit denen eine Überwachung der anaeroben Stabilisierung möglich ist. Und zum anderen um Kenngrößen, welche eine direkte Aussage über den Grad des Abbaus ermöglichen.

2.5.1. Kennwerte zur Prozesskontrolle

Kennwerte zur Prozesskontrolle, welche Aussagen über die Qualität des Faulprozesses ermöglichen, sind [9]

- ***pH-Wert,***
- ***organische Säuren,***
- ***Gaszusammensetzung,***
- ***Leitfähigkeit,***
- ***Geruch,***
- ***Gasmenge und***
- ***Temperatur.***

Bei Ermittlung in geeigneten Intervallen und Dokumentation können diese Kennwerte als Warnparameter dienen. Bei Erkennung einer beginnenden Störung kann in den Prozessablauf eingegriffen werden, indem eine entsprechende Sanierungsmaßnahme eingeleitet wird. Eine mögliche Maßnahme ist bei Versäuerung zum Beispiel die Anhebung des pH-Wertes und die Schaffung einer ausreichenden Pufferkapazität durch Kalkzugabe. In jedem Fall ist eine Verminderung der Faulraumbelastung zum nächstmöglichen Zeitpunkt sinnvoll um den Prozess möglichst schnell zu stabilisieren. Falls es bereits zu einer starken Schwächung der Methanbakterienpopulation gekommen ist, so ist eine Wiederbeimpfung nach Beseitigung der Störfaktoren unvermeidbar.



2.5.2. Parameter zur Bestimmung des Abbaugrades

Eine direkte Aussage über den Grad des anaeroben Abbaus und die Beschreibung der Leistung des Faulprozesses ist anhand der Parameter

- *Glühverlust,*
- *Abbaugrad,*
- *Gasproduktion und*
- *Gaszusammensetzung*

möglich.

Einige dieser Parameter wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet. Auf deren Analyse wird im weiteren Verlauf der Arbeit im Abschnitt 5. eingegangen.



3. Thermo-Druck-Hydrolyse (TDH)

3.1. Verfahren der Thermo-Druck-Hydrolyse

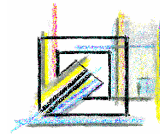
Seit geraumer Zeit strebt man immer mehr nach einer Reduzierung der Schlammengen in der Schlammbehandlung. Durch eine zusätzliche Schlammvorbehandlung können beispielsweise ein weitergehender Abbau mit niedrigen organischen Trockenrückstands-(oTR)Gehalten erzielt werden.

Bei dem im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit untersuchten Verfahren handelt es sich um eine thermische Vorbehandlung von Klärschlämmen bei Temperaturen von über 100 °C. Die thermische Behandlung des Substrates erfolgt in der Regel direkt vor der Einbringung in den Faulbehälter, d. h. vor der anaeroben Stabilisierung. Da die Hydrolyse der Bakterien die zeitaufwändigste Phase des anaeroben Abbaus darstellt, erhofft man sich durch den mechanischen Zellaufschluss, die sonst bakteriell ablaufende Hydrolyse weitestgehend vorwegnehmen zu können. Dazu wird Substrat in der TDH-Anlage unter vorgegebenen Temperatur- und Druckbedingungen über eine gewisse Zeit aufgeschlossen. Das anschließende plötzliche Entspannen des Schlammes durch das schlagartige Ablassen bewirkt das Zerplatzen der Zellen im Substrat. Dadurch kommt es zur Freigabe der Zellinhaltsstoffe. Dieser Vorgang hat ähnliche Effekte wie die Hydrolysephase des anaeroben Abbaus durch Bakterien.

Durch die zusätzliche Nutzung einer thermischen Druck-Hydrolyse innerhalb bestehender Verfahrenstechnik einer Kläranlage ist in erster Linie eine Verbesserung der Abbaubarkeit des Substrates beabsichtigt, um folglich beispielsweise einen höheren Gasertrag zu erzielen.

Weitere positive Effekte der Desintegration sind beispielsweise [4]

- die Erhöhung der Biogasausbeute (bis zu 50 %) und damit erhöhte finanzielle Erträge aus dessen Verstromung,
- die Reduktion der organischen Masse und damit der Gesamtmasse, da durch die vor geschaltete Hydrolyse ein weitergehender bzw. vollständigerer Abbau gewährleistet werden kann,
- die Verkürzung der Fermentationszeit durch verbesserten Abbau,
- die Verringerung der Geruchsbelästigung bei der Faulung,
- die vollständige Hygienisierung der Rohschlämme durch hohe Temperaturen während der Hydrolyse (Pasteurisierung/ Sterilisierung),
- und die Erzeugung von „grüner“ Energie aus Biogas bei der Verwendung von Blockheizkraftwerken.



3.2. Hydrolyse bei großtechnischen Anlagen

Bei großtechnischen Anlagen wird die Prozessstufe der Hydrolyse, wie in Abbildung 3-1 dargestellt, in der Regel zwischen der Schlammeindickung und der Anaerobbehandlung in die Schlammbehandlung eingebunden.

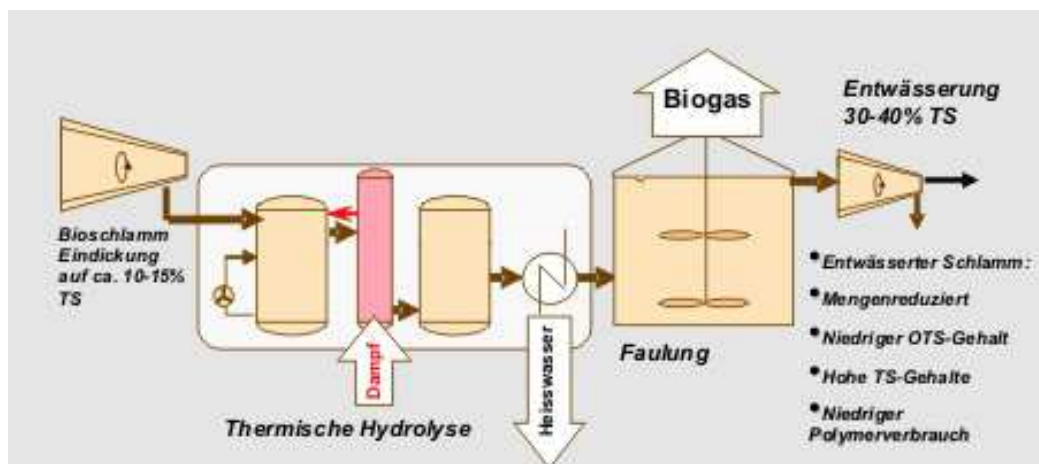


Abbildung 3-1: Einbindung der Hydrolyse [4]

In der vorliegenden Arbeit wurde nach dem Verfahren der Firma Cambi gearbeitet, welches zunächst die Eindickung des Gemisches aus Primär- (PS) bzw. Überschussschlamm (ÜSS) auf ca. 10- 16 % Trockensubstanz vorsieht. Der konzentrierte Schlamm wird in den Reaktor der TDH eingeleitet und bei 5-6 bar und ca. 165 °C etwa 30 min. hydrolysiert. Im Anschluss wird der so vorbehandelte Schlamm auf Faulturmtemperatur abgekühlt, und dem Faulturm zugeführt.

Der Zulaufschlamm des Faulturmes hat nach der Hydrolyse einen deutlich geringeren Trockenrückstand als ohne Behandlung mit Hydrolyse.

Der zugeführte Schlamm wird unter anaeroben Bedingungen bakteriell abgebaut. Das gebildete Biogas wird aus dem Faulturm abgezogen, in einem Blockheizkraftwerk verstromt und die erzeugte elektrische Energie in das Stromnetz eingespeist. Die Anlage selbst benötigt zum Betrieb nur etwa 5-10 % des erzeugten Stromes. Die bei der Abkühlung des Schlammes vor der Einführung in den Faulturm abgeführte Wärme (thermische Energie), kann erneut zum Vorheizen weiterer Hydrolyseschlämme verwendet werden. Diese Energieumsetzung ermöglicht weitestgehend eine Ausnutzung der gesamten Energie.



3.3. Hydrolyse im Labormaßstab

Die für die Diplomarbeit verwendete Thermo-Druck-Hydrolyse (TDH) wurde von der Firma Stulz GmbH zur Verfügung gestellt. Die Anlage besteht im Wesentlichen aus einem Dampferzeuger, dem Hydrolysereaktor, einem Kompaktregler und einem Entspannungsbehälter. Bei dem Dampferzeuger handelt es sich um einen Isoliertopf (Fassungsvermögen max. 19 Liter) mit einem Heizkreis (HK 1), in welchem Dampf mit einem Druck von bis zu 9-10 bar erzeugt werden kann. Der isolierte Hydrolysereaktor mit integriertem Mantelheizkreis (HK 2) mit einer Leistung von 1000W und 230V ermöglicht eine Erwärmung von maximal 8 Liter eingedicktem Schlamm. Die Heizbänder wurden mit Hilfe eines Kompaktreglers gesteuert. Dieser diente zur Temperatureinstellung und Überwachung von HK1 und HK 2, und ermöglichte ferner die Füllstandsmessung im Dampfkessel (Angabe in %).



Abbildung 3-2: Kompaktregler

Für den Ablass des hydrolysierten Schlammes gehört ein Entspannungsbehälter mit ca. 95 Liter Fassungsvermögen zum System.

Wenn der Schlamm aus dem Hydrolysereaktor schlagartig zur Entspannung in den Entspannungsbehälter abgelassen wurde, entwich ein Grossteil des Dampfes über das Abzugsrohr. Um die Kondensatmenge zu erhöhen, wurde im Nachhinein an dem Abzugsrohr im Deckel des Behälters ein Kühlmantel installiert. Dieser wurde beim Ablass des Schlammes mit kaltem Leitungswasser durchströmt, weshalb der heiße Dampf beim Entweichen aus dem Entspannungsbehälter kondensierte. Die entweichende Flüssigkeitsmenge wurde daher minimiert.

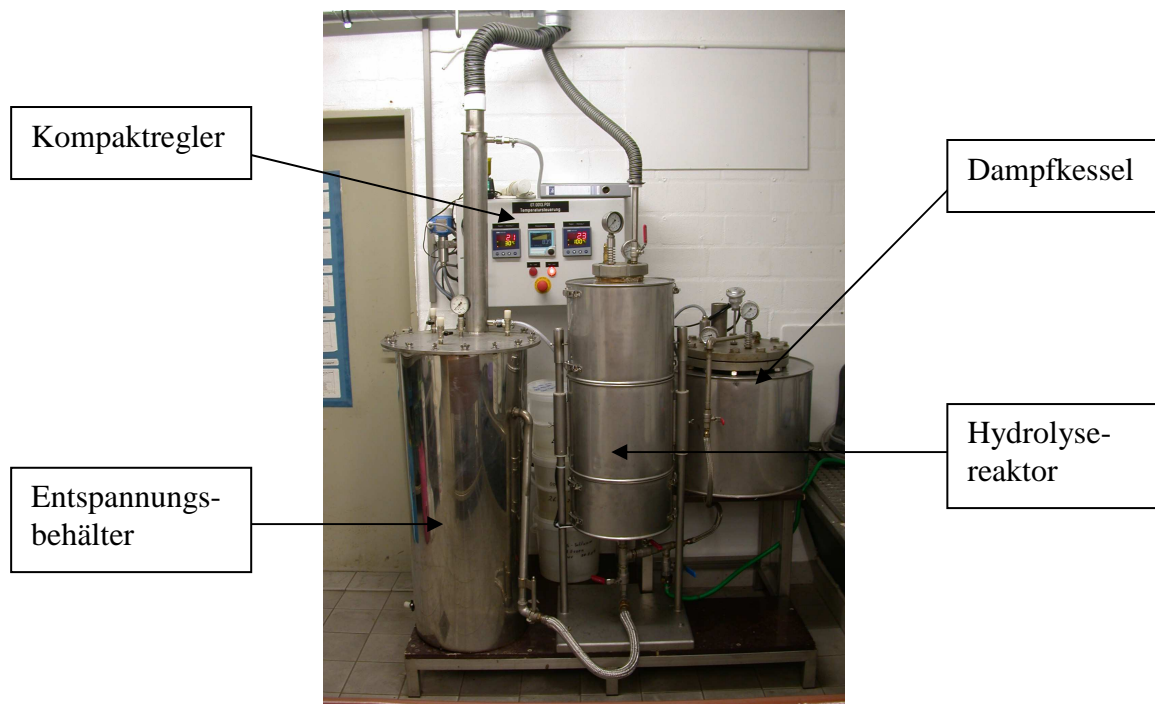


Abbildung 3-3: Foto der Hydrolyseanlage der Firma Stulz GmbH

3.4. Prozess der THD mit der Laborhydrolyse

Als Vorbereitung für den Verfahrensschritt der Hydrolyse wurde der für den Aufschluss benötigte Dampf im Dampfessel erzeugt. Hierzu wurde der Kessel vor Inbetriebnahme bis zum Maximalfüllstand (ca. 80 %) mit Leitungswasser befüllt. Zur Dampferzeugung wurde bei HK 1 am Kompaktregler eine Temperatur von 180 °C eingestellt. Nach etwa dreistündiger Aufheizdauer lag im Kessel der benötigte Druck von ca. 9 bar an. Während dieser Zeit erfolgte die Vorbereitung der zu hydrolysierenden Substrate.

Mit jedem Hydrolysegang konnte je nach Notwendigkeit Schlamm bis zu einer Maximalmenge von 5,7 kg hydrolysiert werden. Vor der thermischen Behandlung wurden die Substrate bzw. Substratgemische abgewogen, in den Hydrolysereaktor gefüllt und über HK 2 bis zu einer dem Hydrolysegrad entsprechenden Temperatur vorgeheizt. Durch gelegentlichen Einlass kleiner Dampfschübe in den Hydrolysereaktor wurde der Reaktorinhalt erhitzt und zusätzlich vermischt. Bei Erreichen der gewünschten Temperatur in der Gasphase über dem Schlammgemisch wurde mit der 30minütigen Hydrolyse begonnen. Die Gewährleistung kontinuierlicher Temperaturen bei entsprechenden Drücken erfolgte über die neuerliche Zugabe von Dampf in den Reaktor in etwa 10-minütigen Abständen. Für spätere Rückschlüsse wurden alle Werte in einer Tabelle pro-



tokolliert. Nach Ablauf von 30 Minuten wurde der hydrolysierte Schlamm stoßartig abgelassen und im Auffangbehälter entspannt.

Die Versuchsdurchführung ist in Abbildung 3-4 zusammengefasst:

Kurzbeschreibung des Versuchsablaufes der TDH:

1. Aufheizen des Dampfkessels auf ca. 9 bar (HK 1 =180°C)
2. Anmischung des Probematerials
3. Abwiegen der benötigten Substratmenge,
befüllen des Reaktors, sowie Hochheizen des HK 2
4. Gelegentlicher Einlass von Dampfschüben in Reaktor, um Zieltemperatur zu erreichen
5. 30minütige Hydrolyse bei vorgegebener Temperatur, dabei etwa alle 10 Minuten neuer Dampfeinlass um Temperatur und Druck möglichst stabil zu halten
6. Stoßartiger Ablass des Probematerials in den Entspannungsbehälter, Abkühlphase

Abbildung 3-4: Kurzbeschreibung des Versuchsablaufes der TDH



4. Versuchsmaterial und Methoden

4.1. Versuchsmaterial

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden unterschiedlich vorbehandelte Schlämme bezüglich ihres Faulverhaltens untersucht. Die als Substrate verwendeten Schlämme waren Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS) und ein Gemisch aus jeweils 50 % PS und 50 % ÜSS. Mesophil ausgefauter Faulschlamm diente als Impfkultur. Alle verwendeten Schlämme stammten vom Klärwerk Steinhof (KWS) Braunschweig.

Um vergleichbare Ergebnisse zu produzieren, wurde auf eine identische Schlammszusammensetzung geachtet. Die verwendeten Substrate wurden entsprechend von der KWS geholt. Analog zum Versuchsprogramm wurden die Schlämme als Vorbereitung für den anaeroben Abbau mit der TDH unter den entsprechenden Bedingungen aufgeschlossen.

Bei der Abwasserreinigung in einer Kläranlage wird das Abwasser in der Regel durch mechanische-, biologische- und chemische Reinigungsstufen geklärt. Die hierbei anfallenden Schlämme werden nach ihrem Anfall während des Abwasserreinigungsprozesses unterschieden.

1.) als Substrate verwendete Schlämme

- Primärschlamm

Der Schlamm aus der Vorklärung wird als Primärschlamm bezeichnet. Dieser entsteht durch das Absetzen oder Aufschwimmen der im Abwasser befindlichen Stoffe. Der Schlamm enthält einen hohen organischen Anteil (ca. 70 %, z. B. durch Kot, Gemüse- und Obstreste [7]). Dieser ist für einen schnellen Fäulnisübergang verantwortlich. Die im Schlamm befindlichen groben Bestandteile sind ausschlaggebend für die Inhomogenität des Primärschlammes.

- Sekundärschlamm/ Überschussschlamm

Von Sekundärschlamm wird gesprochen, wenn es sich um Schlamm aus einer biologischen Stufe handelt. Es handelt sich hierbei um einen homogenen Schlamm, der durch den Reinigungsprozess und Lebenstätigkeit der Mikroorganismen im Belebungsbecken aufwächst. Dieser Überschussschlamm (ÜSS) besteht hauptsächlich aus Bakterienmasse. Der organische Anteil des ÜSS liegt in der Regel bei ca. 60 – 75 % [7].



- Rohschlamm

Als Rohschlamm wird im Allgemeinen der anfallende, unbehandelte Schlamm in der Abwasserreinigung bezeichnet. Dieser setzt sich aus dem Primärschlamm und den Sekundärschlamm zusammen.

2.) als *Impfkultur* verwendeter Schlamm

- Faulschlamm

Als Impfkultur der anaeroben Batch-Ansätze wurde Faulschlamm verwendet. Faulschlamm ist ein in anaeroben Faulbehältern ausgefauter, also anaerob stabilisierter, Rohschlamm. Die im Faulschlamm befindliche Mischpopulation dient zur Animpfung der Batch-Ansätze und war damit bei den Versuchen für die Umsetzung des organischen Materials zu Biogas verantwortlich. Je nach Untersuchungsreihe wurde der Faulschlamm im Original (d. h. unhydrolysiert) oder aus einem Gemisch von Original und hydrolysiertem Faulschlamm für die Untersuchungen mit entsprechenden Substraten angesetzt (siehe Abschnitt 4.2.).

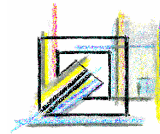
4.2. *Versuchsprogramm*

Wie bereits erwähnt, wurden im Rahmen der Diplomarbeit unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt.

In der ersten Versuchsreihe sollten die optimalen Aufschlussbedingungen für die verwendeten Substrate bzw. Substratgemische ermittelt werden. Damit eine direkte Aussage über den Einfluss des Hydrolyseverfahrens gemacht werden konnte, wurde neben den aufgeschlossenen Substraten zusätzlich ein Ansatz mit ausschließlich unhydrolysiertem Schlamm durchgeführt.

Für die Befüllung der Batch-Flaschen in dem Laborversuch wurde ein Verhältnis von 1/3 Substrat zu 2/3 Impfschlamm ausgewählt.

In der zweiten Versuchsreihe wurde eine weitere, zusätzliche Maßnahme zur Optimierung des TDH-Verfahrens untersucht. Dohanyos et. al. stellten 2000 eine Verbesserung der Methanausbeute und der biologischen Abbaubarkeit von eingedicktem Überschussschlamm fest, welche durch eine Erhöhung der Enzymaktivität erreicht werden kann [1]. Beim anaeroben Abbau sind die in jeder Zelle vorhandenen Enzyme an der Umwandlung des Substrates zu einem bestimmten Endprodukt beteiligt. Diese können Dohanyos et.al. zufolge durch eine thermodruckhydrolyti-



sche Behandlung von Faulschlamm in Form eines aktiven anaeroben Lysats freigesetzt werden. Das Lysat gehört zu einer Hauptgruppe von Enzymen, welche chemische Bindungen nicht hydrolytisch spalten. Das freigesetzte Lysat bewirkt demzufolge bei Zugabe zum Faulprozess eine Effizienzsteigerung, welche sich in einer Verbesserung der Methanausbeute von ca. 35-49 % niederschlägt [1].

Mit der zweiten Versuchsreihe sollte dieser Effekt der Impfschlammhydrolyse untersucht werden. Dazu wurde ein hydrolysiertes Schlammgemisch als Standardsubstrat verwendet. Als Impfkultur diente ein mesophil ausgefauter Faulschlamm. Ein Teil des Impfschlammes wurde bei unterschiedlichen Aufschlussbedingungen hydrolysiert. Auf diese Weise wurden verschiedene Mischungsverhältnisse und Hydrolyse-Bedingungen untersucht.

Tabelle 4-1: Hydrolyse-Bedingungen der Versuchsreihe 1

Die Tabellen 4-1 und 4-2 geben einen direkten Überblick über die jeweiligen Hydrolyse-Bedingungen der für die einzelnen Versuche verwendeten Schlämme.

Tabelle 4-1 beschreibt die Hydrolyse-Bedingungen der verwendeten Substratschlämme der Versuchsreihe 1.

Als Substrat wurden Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS) und ein Gemisch aus jeweils 50 % PS und 50 % ÜSS verwendet, welche mittels TDH bei unterschiedlichen Temperaturen (120, 145, 175 °C) und bei einer Dauer von 30 min. aufgeschlossen wurden.

Substrat								
Primärschlamm (PS)	Überschussschlamm (ÜSS)	Mix (50% PS/ 50% ÜSS)	Impfschlamm (Blind)	Hydrolysebedingungen				
				Temperatur			Zeit	
				120 °C	145 °C	175 °C	ohne Aufschluss	30 Minuten
x				x				x
x					x			x
x						x		x
x							x	
	x			x				x
	x				x			x
	x					x		x
	x						x	
		x		x				x
		x			x			x
		x				x		x
		x					x	
			x				x	

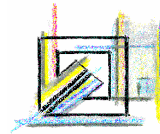


Tabelle 4-2: Hydrolyse-
Bedingungen der Ver-
suchsreihe 2

Tabelle 4-2 fasst die Hydrolyse-Bedingungen des Impf- bzw. Faulschlammes aus der zweiten Versuchsreihe zusammen.

Alle Batch-Ansätze der zweiten Versuchsreihe wurden mit einem Teil an hydrolysiertem Impfschlamm angesetzt. Die Hydrolysezeit bei den Temperaturen von 120 °C, 145 °C bzw. 165 °C betrug für den Impfschlamm jeweils nur wenige Minuten.

Bis auf eine Ausnahme wurde für jeden der Ansätze als Standardsubstrat ein Gemisch aus 50 % Primärschlamm (PS) und 50 % Überschussschlamm (ÜSS) verwendet, welches zuvor bei 175 °C 30 Minuten aufgeschlossen wurde. Bei der angesprochenen Ausnahme (70/30 unhyd. Subst.)

handelte es sich um das gleiche Schlammgemisch, welches allerdings nicht vorbehandelt (hydrolysiert) wurde.

Die in der Tabelle aufgeführten Verhältnisse 90/10 und 70/30 bedeuten, dass der Impfschlamm-Anteil im Batch-Ansatz aus zwei unterschiedlichen Anteilen von hydrolysierten und unhydrolysiertem Faulschlamm bestand.

Impfschlamm						
Verhältnis		Hydrolysebedingungen				
		Temperatur				Zeit
90/10	70/30	120 °C	145 °C	165 °C	ohne Aufschluss	wenige Minuten
x		x				x
x			x			x
x				x		x
	x	x				x
	x		x			x
	x			x		x
	x				x	

4.3. Versuchsaufbau

Mit Hilfe von so genannten „Batch-Anlagen“ lässt sich, angelehnt an die DIN 38414 Teil 8 [10], das Faulverhalten von Schlämmen im Labormaßstab bestimmen. Die damit im Labormaßstab untersuchte Faulgasproduktion über einen bestimmten Zeitraum gibt Aufschluss über den anero- ben Abbau eines Substrates. Der zeitliche Verlauf der Gasproduktion, die Faulgaszusammensetzung und das auf den organischen Anteil bezogene spez. Faulgasvolumen eines Schlammes ermöglichen, unter Berücksichtigung der Schlammzusammensetzung (vor und nach der Faulung), eine Beurteilung des Faulverhaltens des eingesetzten Schlammes.

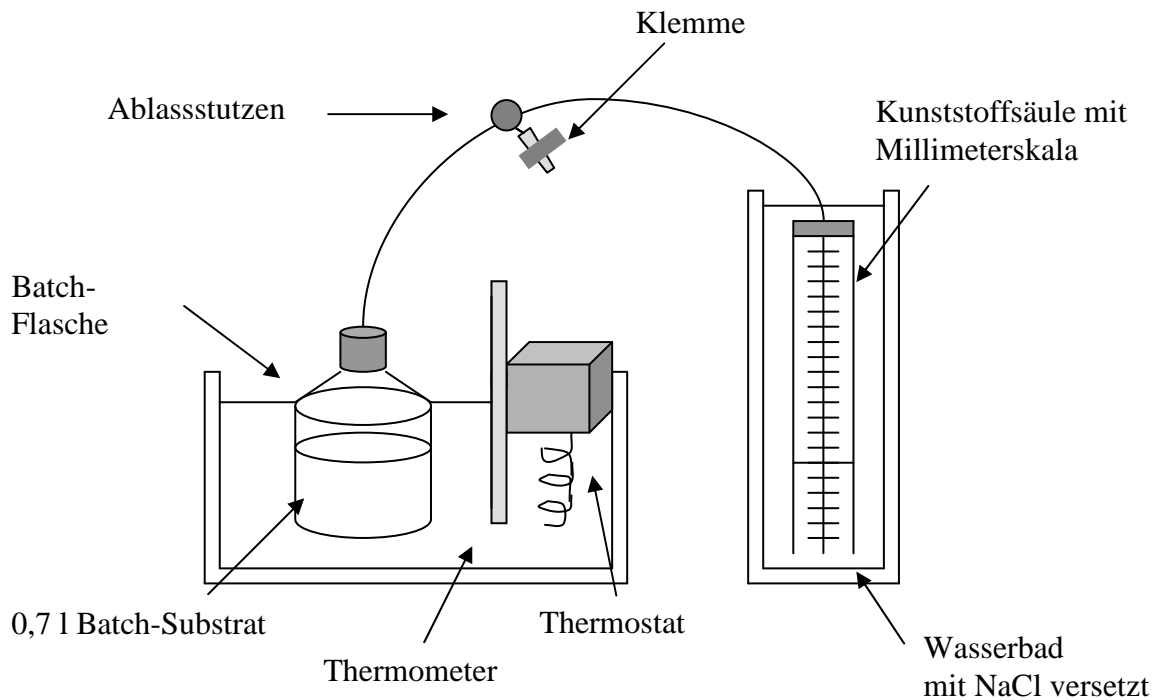


Abbildung 4-1: Aufbauschema Batch-Anlage

Die für die Versuche in der vorliegende Diplomarbeit verwendete Batch-Anlage zur anaeroben Stabilisierung ist in Abbildung 4-1 schematisch dargestellt. Die Batch-Anlage im Labormaßstab bestand u. a. aus einem Wasserbecken, welches durch einen Thermostat auf 35°C (+/- 1) temperiert und mittels eines Thermometers kontrolliert wurde. In dem Wasserbad standen Batch-Flaschen aus Glas mit einem Volumen von 1-Liter, die zu 700 ml mit einem Gemisch aus Substrat und Impfkultur gefüllt waren. Die Gemische entsprachen einem zuvor festgelegten Mischungsverhältnis von Substratschlamm und Impfschlamm.

Zur Gewährleistung eines anaeroben Abbaus wurden die Flaschen luftdicht mit einem Deckel verschraubt. In einem mit NaCl-versetzten Wasserbecken befanden sich Kunststoffröhren ohne Boden mit einer Millimeterskalierung, die durch eine Halterung beweglich aber aufrecht in dem Wasserbad gehalten wurden. Das beim anaeroben Abbau in den Batch-Flaschen gebildete Faulgas wurde über einen Schlauch in die Zylinder geleitet, wodurch die Gasmenge über die Flüssigkeitsverdrängung und am Flüssigkeitsspiegel abgelesen werden konnte. Durch die NaCl-Sättigung im Wasser wurde das Lösen des im Faulgas enthaltenen CO₂ und damit eine Verfälschung der gebildeten Gasmenge verhindert. Da das Volumen des Zylinders und damit die aufnehmbare Gasmenge begrenzt war, wurde zum Entleeren der Kunststoffrohre in der Mitte des



Schlauchsystems ein Ablassstutzen mit Schraubventil eingebaut. Dieser diente zum Ablassen des Gases bis zur Nullmarke des Zylinders.



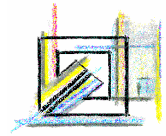
Abbildung 4-2: Foto einer Batch-Anlage mit 30 Batch-Flaschen

4.4. Versuchsdurchführung

Für die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführten Versuche wurde der Substratschlamm zunächst unter vorgegeben Bedingungen thermodruckhydrolytisch aufgeschlossen. Nach Bestimmung der Parameter oTR , CSB , CSB_f , welche für die Beurteilung der Hydrolyse-Qualität benötigt wurden, erfolgte die Befüllung der Batch-Flaschen im Verhältnis 1/3 Substrat zu 2/3 Impfschlamm. Bei einem nutzbaren Volumen von 700 ml je 1-Liter Batch-Flasche bedeutete dass umgerechnet 233,33 ml Substrat pro Flasche. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit wurden die anschließenden Faulversuche dreifach angesetzt, woraus eine zu hydrolysierende Substratmenge von $3 \times 233,33 \text{ ml} = 700 \text{ ml}$ je Substrat ergab. Zusätzlich wurde eine geringe Menge des aufgeschlossenen Schlammes für die Analytik benötigt.

Bei der zweiten Versuchsreihe bestand der Impfschlammanteil aus hydrolysiertem und unhydrolysiertem Faulschlamm. Diesbezüglich wurde das Verhältnis von 90 % unhydrolysiertem Schlamm zu 10 % hydrolysiertem Schlamm (90/10) und 70/30 untersucht.

Zu der Versuchsdurchführung gehörte auch die Betreuung der Batch-Anlagen. Wie im Abschnitt 4.3. erwähnt wurde, produzierten die Bakterien Gas, welches regelmäßig in den Gassäulen abgelesen wurde. Die anfallende Gasmenge wurde in der Anfangsphase mehrmals täglich, danach



einmal am Tag, abgelesen und das Gasvolumen durch Bezug auf den Zylinderdurchmesser bestimmt.

Beim Ablesen wurde das Kunststoffrohr soweit angehoben, bis der Meniskus im Rohrinne mit dem Niveau des äußeren Wasserspiegels im Becken übereinstimmte. Anschließend wurde das Gas bis zur Nullmarke des Zylinders über den Ablassstutzen mit Schraubventil abgelassen. Um weiterhin eine möglichst hohe Abbauaktivität der Bakterienpopulation zu gewährleisten, war es wichtig die Flaschen nach jedem Ablesen für eine gute Durchmischung (siehe Abschnitt 2.4.3.) leicht zu schütteln bzw. zu schwenken. Außerdem wurden die Wassertemperaturen in den Becken, die Lufttemperatur sowie der Umgebungsdruck protokolliert. Daraus konnte anschließend die gebildete Gasmenge unter Umgebungsdruck nach DIN 38414 S8 [10] (beschrieben in Abschnitt 5.7.) ermittelt werden.

Nach der Verlangsamung und letztlich der Einstellung der Bakterienaktivität, gemessen durch die Gasproduktion, wurde eine weitestgehende Stabilisierung der Schlämme vorausgesetzt, weshalb die Versuche beendet wurden.

Nach Beendigung des anaeroben Abbaus wurden die Batch-Flaschen ausgebaut und aus dem dreifachen Ansatz jedes Batch-Versuches wurde eine Mischprobe gebildet. Dieser wurde auf verschiedene Parameter untersucht, um Rückschlüsse auf den anaeroben Abbau ziehen zu können.



5. Analyseparameter

5.1. Trockenrückstand (TR) und organischer Trockenrückstand (oTR)

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes wurden Porzellantiegel mit bekanntem Leergewicht mit der jeweiligen Probe (Original, Hydrolyse, Batch) befüllt und gewogen. Danach wurden die Tiegel bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz nach 48 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Nach Ablauf der Zeit und einer Abkühlphase im Exsikkator erfolgte eine erneute Gewichtsbestimmung. Mit den ausgewogenen Werten ließ sich mit Hilfe der folgenden Formel der Trockenrückstand ermitteln:

$$TR = \frac{m_t - m_l}{m_f - m_l} * 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 5.1}$$

TR:	Trockenrückstand	[%]
m _l :	Masse des leeren Porzellantiegels	[g]
m _f :	Masse des Tiegels mit feuchter Substratprobe	[g]
m _t :	Masse des Tiegels mit getrockneter Substratprobe	[g]

Abbildung 5-1: Gleichung zur Ermittlung des Trockenrückstandes (TR)

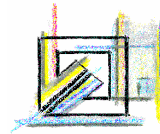
Zur Ermittlung des organischen Trockenrückstandes (oTR) wurde der Glühverlust bestimmt. Für die Ermittlung des Glühverlustes wurden die Tiegel nach Auswaage des Trockenrückstands bei 550 °C für mindestens 12 Stunden im Muffelofen geglüht. Nach erneuter Abkühlung der Tiegel im Exsikkator wurden diese erneut ausgewogen.

Basierend auf der Bestimmung des Trockenrückstandes (TR) konnte der organische Trockenrückstand (oTR) mittels Gl. 5.2 berechnet werden:

$$oTR = \frac{m_t - m_g}{m_f - m_l} * 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 5.2}$$

oTR:	organischer Trockenrückstand	[%]
m _l :	Masse des leeren Porzellantiegels	[g]
m _f :	Masse des Tiegels mit feuchter Substratprobe	[g]
m _t :	Masse des Tiegels mit getrockneter Substratprobe	[g]
m _g :	Masse des Tiegels mit geglühter Substratprobe	[g]

Abbildung 5-2: Gleichung zur Ermittlung des organischen Trockenrückstandes (oTR)



5.2. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist ein Summenparameter der alle chemisch aufoxidierbaren organischen Substanzen erfasst. Es werden demnach nicht nur biologisch gut abbaubare, sondern auch biologisch schwer bis nicht abbaubare organische Substanzen erfasst. Der Gesamt-CSB der Probe (CSB_{ges}) beschreibt somit die absolute Menge aufoxidierbarer organischer Substanzen, unabhängig von seiner biologischen Verfügbarkeit.

Für die Ermittlung des **CSB** wurde die Probe vorher aufbereitet. Dazu wurde eine Menge von 1 g Probe in einem 100 ml Kolben eingewogen und anschließend mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Da die Homogenisierung durch Schütteln des Kolbens bei feststoffreichen Proben nicht ausreichte, wurde der komplette Kolbeninhalt in eine 250 ml PVC-Flasche gegeben und unter dem Ultraturrax bei mittlerer Stufe bestmöglich homogenisiert. Nach der Homogenisierung erfolgte die Analytik mittels Küvettentests. Die genaue Vorgehensweise wird weiter unten im Zusammenhang mit der Bestimmung des CSB in der Flüssigphase erläutert.

Wie bereits bei der Beschreibung der Thermodruckhydrolyse (Abschnitt 3) erwähnt, verspricht man sich von der Desintegration die Erhöhung gelöster organischer Fraktionen. Um diesen Vorteil größtmäßig erfassen zu können, wurde der Anteil der gelösten organischen Substrate im Filtrat (CSB_f) gemessen. Als Vorbereitung wurde die Probe in einem Zentrifugenbecher über 30 Minuten bei 48000 G zentrifugiert. Der dabei entstandene Überstand wurde anschließend unter Druck durch einen Glasfaservorfilter und einen Cellulose-Nitrat-Filter (Porengröße 0,45 μm) filtriert. Von den derart vorbereiteten Proben wurde mittels Küvettentest von Dr. Lange die CSB-Bestimmung durchgeführt.

Die Durchführung des Testes erfolgte dabei stets analog zum Beipackzettel der ausgewählten Küvettentests. Die entstandene grünliche Färbung, der in den Küvetten befindlichen Probe, wurde spektroskopisch mit einem Photometer von Dr. Lange ausgewertet.



Die Analyse beruht auf der Reaktion der nachzuweisenden oxidierbaren Stoffe mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator. Chlorid-Ionen werden mit in der Küvette enthaltenem Quecksilber unkenntlich gemacht. Ausgewertet wurde die Grünfärbung des Cr^{3+} [11].



5.3. *Aufschlussgrad* $A_{CSB,f}$

Durch die Schlammdesintegration wurde organisches Material in Form von gelösten Stoffen und Zellbruchstücken freigesetzt, welches zugleich den Sauerstoffbedarf in dem Schlammgemisch erhöhte. Da ein direkter Zusammenhang zwischen der Freisetzung des organischen Materials und der Zerstörung der Zellen bestand, konnte für die Desintegration von Primär- und Überschussschlamm der Aufschlussgrad als charakteristische Größe herangezogen werden.

Bei dem Aufschlussgrad $A_{CSB,f}$ wurde das Verhältnis zwischen dem chemischen Sauerstoffbedarf im Filtrat des Überstandes der Schlammprobe mit den gelösten und kolloidalen Stoffen zu dem gesamten chemischen Sauerstoffbedarf in der Substratprobe bestimmt.

Berechnet wurde der $A_{CSB,f}$ mit der in Abb. 5-3 beschriebenen Gleichung.

$A_{CSB,f} = \frac{CSB_{f,Hydro}}{CSB_{Ges}} * 100 \quad [\%] \quad \text{GL. 5.3}$		
$A_{CSB,f}$:	Aufschlussgrad aus CSB- Messwerten	[%]
$CSB_{f,Hydro}$:	Chemischer Sauerstoffbedarf im Überstand nach Filtration des aufgeschlossenen Schlammes	[mg/L]
$CSB_{,Ges}$:	Gesamter Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg/L]

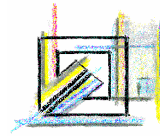
Abbildung 5-3: Berechnung des Aufschlussgrade $A_{CSB,f}$

5.4. *Abbaugrad*

Der Abbaugrad dient zur Beschreibung des biologischen oder chemischen Abbaus organischer Verbindungen in einer Substanz, der in diesem Fall auf Stoffwechselforgänge von Mikroorganismen zurückzuführen war.

Der Abbaugrad η_{oTR} errechnet sich als Differenz der organischen Anteile vor dem anaeroben Abbauprozess und nach Beendigung des Faulprozesses. Die Bestimmung des organischen Trockenrückstandes erfolgt wie unter Abschnitt 5.1. angegeben.

Mit der Gleichung (Gl.) 5.4 kann der Abbaugrad η_{oTR} bestimmt werden.



$$\eta_{oTR} = \left(1 - \frac{oTR_{ab}}{oTR_{zu}} \right) * 100 \quad [\%] \quad \text{Gl. 5.4}$$

η_{oTR} : Abbaugrad der organischen Substanz [%]

oTR_{ab} : organischer Trockenrückstand nach anaeroben Abbau [%]

oTR_{zu} : organischer Trockenrückstand vor anaeroben Abbau [%]

Abbildung 5-4: Berechnung des Abbaugrades η_{oTR}

5.5. Ammoniumstickstoff (NH_4^+ -N)

Ammonium kann bereits im Substrat vorliegen oder beim anaeroben Prozeß durch Abbau des organisch gebundenen Stickstoffs aus eiweißhaltigen Verbindungen des Substrats entstehen. Um zu überprüfen, ob ggf. eine Hemmung durch eine erhöhte Ammoniumkonzentration in den Substraten vorgelegen haben könnte, wurde eine Bestimmung des Ammoniumstickstoffes (NH_4^+ -N) nach Beendigung der Versuchsreihen durchgeführt.

Die Probenvorbereitung erfolgte analog zu der des CSB_f. Das Substrat wurde bei 48000 G 30 min. zentrifugiert und der Überstand im Anschluss unter Druck durch einen Cellulose-Nitrat-Filter (Porengröße 0,45 µm) filtriert.

Die weitere Analytik erfolgte in Zusammenarbeit mit einer Mitarbeiterin aus dem Labor des Institutes.



Von dem Filtrat wurden (ggf. verdünnt) 50ml in ein Becherglas überführt und mit dem Indikator Epsilonblau versetzt. Zusätzlich wurden noch einigen Tropfen 10 mol/l NaOH bis zum Umschlag nach blauviolett zugegeben. Damit wurde der pH-Wert der Probe auf einen pH größer 12 verschoben, welches eine Überführung von Ammonium zu Ammoniak zur Folge hatte.

Nach der Eichung des Messgerätes mit einem 10 mg N/l und 100 mg N/l Ammonium- Standart wurde der Gehalt in der Probe unter Rühren (Magnetrührer) mittels der Ionenselektiver (NH_3^-) Elektrode gemessen.



5.6. Organische Säuren

Die organischen Säuren gelten als ein wichtiger Parameter zur Bewertung der biologischen Prozesse im Faulturm. Bei der in der Diplomarbeit behandelten anaeroben Schlammfäulung entstehen, wie im Abschnitt 2.3. und Abbildung 2-1 dargestellt, durch Umwandlung organischer Stoffe (Hydrolyse) von Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißen neben Alkoholen und geringen Anteilen von H₂ und CO₂ im Wesentlichen organische Säuren. Bei Störungen der anschließenden Abbauschritte reichern sich diese im System an.

Die Analyse auf organische Säuren wurde vom Laborleiter mittels Gaschromatographie (GC) in Kopplung mit Massenspektrometrie (MS) durchgeführt.

5.7. Faulgasvolumen

Wie in Abschnitt 4.2. beschrieben wurde das von den Bakterien produzierte Faulgas in Kunststoffzylindern gesammelt und dessen Menge über die Wasserverdrängung in der Säule bestimmt. Mit der an der Säule befestigten Millimeterskala konnte der Füllstand abgelesen und mit der folgenden Formel (Gl. 5.5) das Gasvolumen bestimmt werden.

$V = \frac{\pi}{4} * d^2 * h \quad [\text{cm}^3] / 10^{-6} \quad [\text{ml}]$	Gl. 5.5
V:	abgelesenes Volumen des Faulgases [cm ³] bzw. [ml]
d:	Durchmesser der Kunststoffsäule; d=3,4 cm [cm]
h:	Füllstandshöhe des Gases in der Säule [cm]

Abbildung 5-5: Gleichung zur Bestimmung des gebildeten Faulgasvolumens

Parallel zur Bestimmung der Faulgasvolumina wurden zum Zeitpunkt des Ablesens die vorherrschenden Wasser- und Lufttemperaturen sowie der Luftdruck dokumentiert. Mit diesen Angaben erfolgte, angelehnt an die Auswertungsformel nach DIN 38414 Teil 8 [10], die Umrechnung des ermittelten Gasvolumens auf Normbedingungen.



$$V_0 = V \cdot \frac{(p_L - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad [\text{ml}] \quad \text{Gl. 5.6}$$

V_0 :	Faulgasnormvolumen	[ml]
V :	abgelesenes Volumen des Faulgases	[ml]
p_L :	Luftdruck zum Zeitpunkt der Ablesung	[mbar]
p_w :	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von Temperatur des umgebenen Raumes	[mbar]
p_0 :	Normdruck; $p_0 = 1013$ mbar	
T_0 :	Normtemperatur; $T_0 = 273$ K	
T :	Temperatur des Faulgases bzw. des umgebenen Raumes	[K]

Abbildung 5-6: Gleichung zur Bestimmung des Faulgasnormvolumens

Da der Wasserdampf-sättigungsdruck p_w bei der Berechnung des Gasvolumens unter Normbedingungen keine nennenswerten Auswirkungen hatte, wurde dieser in der Auswertung vernachlässigt. Es ist zu vermuten, dass die Ablesungenauigkeit der Gassäule größeren Einfluss auf das Ergebnis hatte, als die Vernachlässigung des Wassersättigungsdrucks.

$$p_w = 288,68 \cdot (1,098 + \vartheta / 100)^{8,02} \quad [\text{Pa}] \quad / 10^8 [\text{mbar}] \quad \text{Gl. 5.7}$$

p_w :	Wasserdampf-sättigungsdruck	[Pa] bzw. [mbar]
ϑ :	Temperatur des Faulgases bzw. des umgebenen Raumes	[°C]

Abbildung 5-7: Gleichung zur Bestimmung des Wasserdampf-sättigungsdruckes



6. Hydrolyse-Qualität

Ein Teil der Substrate wurde mittels Thermo-Druckhydrolyse wie in Abschnitt 4.2 beschrieben desintegriert. Zur Beurteilung der bei verschiedenen Substraten und Hydrolysetemperaturen erreichbaren Aufschlussqualitäten dienen die Parameter

- Organischer Trockenrückstand (oTR),
ermittelt aus Trockenrückstand (TR)/ Glühverlust (GV),
- Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB), gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f) und
- Aufschlussgrad (A_{CSB,f}).

6.1. TR, GV und oTR der Substrat

Die Ergebnisse der oTR-Analysen sind für die erste Versuchsreihe im Folgenden dargestellt.

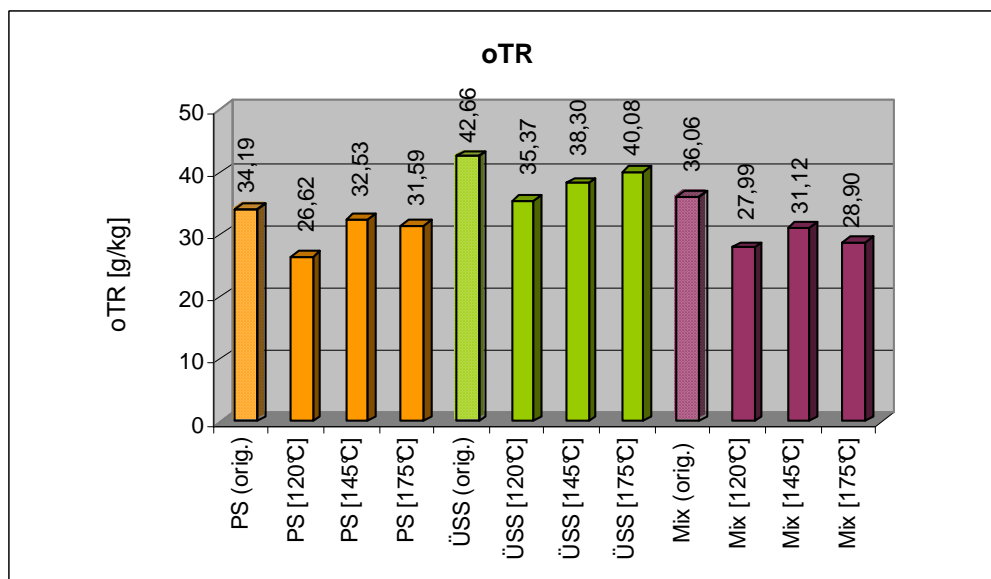
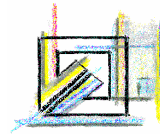


Abbildung 6-1: Organischer Trockenrückstand (oTR) der Substrate aus der Versuchsreihe 1

Abbildung 6-1 zeigt ein Balkendiagramm, in dem die oTR-Gehalte der verwendeten Substrate aufgetragen sind. Der genaue oTR-Gehalt der Schlämme ist, zwecks besserer Ablesbarkeit, jeweils oberhalb der dargestellten Balken angegeben. Darüber hinaus wurden die unterschiedlichen Schlämme für eine bessere Unterscheidung verschieden gefärbt dargestellt. Weiterhin erfolgte eine farbliche Differenzierung zwischen unhydrolysierten und hydrolysiertem Schlamm, wobei



das unbehandelte Substrat stets farbig gemustert und vorm jeweiligen hydrolysierten und durchgängig gefärbten dargestellten Substraten aufgetragen wurden.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der oTR des unbehandelten Primärschlammes (PS) bei ca. 34,19 g/kg lag. Die thermisch vorbehandelten Primärschlämme hatten geringere oTR-Gehalte zwischen 26,22 g/kg und 32,59 g/kg, welche mit zunehmender Hydrolysetemperatur anstiegen. Der organische Trockenrückstand des Überschussschlammes (ÜSS) lag im nicht behandelten Substrat bei etwa 42,66 g/kg und bei den behandelten Schlämmen zwischen 35,37 g/kg und 40,08 g/kg. Auch im Substrat aus 50 % PS und 50% ÜSS (Mix) lag der oTR des unbehandelten Schlammes mit 36,06 g/kg über den oTR-Gehalten von 27,99 g/kg bis 31,12 g/kg der hydrolysierten Substrate.

Demzufolge fällt bei Betrachtung des organischen Trockenrückstandes auf, dass wider Erwarten die oTR-Gehalte in allen Substraten nach der Hydrolyse geringer waren als in dem jeweiligen unbehandelten Substrat. Zu erwarten gewesen wäre vor und nach der Hydrolyse ein nahezu gleich bleibender oTR-Gehalt, da der organische Anteil in den Schlämmen durch die Desintegration theoretisch nicht verändert werden kann. Zur Belegung dieser Aussage werden die Trockenrückstände (TR) und Glühverluste (GV) der Substrate, welche rein rechnerisch den oTR bestimmen, der Auswertung hinzugezogen. Der Vergleich der TR untereinander dient dabei zur Ermittlung einer eventuell aufgetretenen Verdünnung. Der GV wird als Verdünnungsunabhängige Größe zur Quantifizierung der organischen Anteile herangezogen.

Mit der Darstellung des Vergleiches der Trockenrückstände der verwendeten Substrate kann eine Aussage zu den eventuell aufgetretenen Verdünnungseffekten gemacht werden. Der Glühverlust stellt hingegen eine repräsentative relative Größe für den Anteil der in den Schlämmen befindlichen Organik dar.

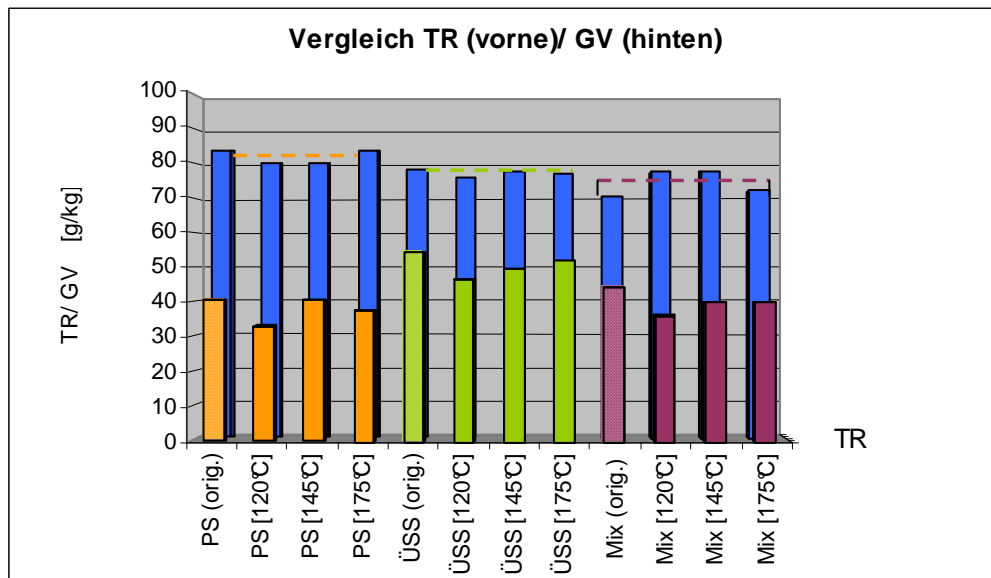
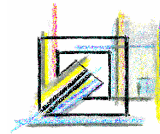


Abbildung 6-2: Vergleich zwischen TR und GV der Substrate aus der Versuchsreihe 1

In Abbildung 6-2 sind im Vordergrund die Trockenrückstände (TR) und im Hintergrund die Glühverluste (GV) von den Substraten der ersten Versuchsreihe dargestellt. Die jeweiligen Mittelwerte des Glühverlustes der einzelnen Schlämme sind anhand gestrichelter Linie im Diagramm aufgezeigt.

Der Glühverlust des unbehandelten Primärschlamm lag bei etwa 84 g/kg und die der hydrolysierten Primärschlämme bei ca. 80-84 g/kg. Der GV im nicht hydrolysierten Überschussschlamm betrug ca. 78 g/kg und in den desintegrierten ÜSS ca. 76-78 g/kg. In dem unbehandelten Substrat-Mix lag der GV bei ca. 70 g/kg und in den behandelten Substraten bei ca. 72-78 g/kg.

Es ist erkennbar, dass sich der Gehalt an organischer Substanz, repräsentiert durch den GV, nur gering verändert hatte. Die zuvor gemachte Aussage über den konstanten organischen Gehalt trotz Hydrolyse wird dadurch gestützt. Die dennoch geringen aufgetretenen Abweichungen innerhalb eines Schlamms (vgl. gestrichelte Linien in Abb. 6-2) können beim GV u. a. auf eine Inhomogenität der Schlämme, resultierend aus der Zusammensetzung, und/oder auf die Bestimmungsmethode zurückgeführt werden. Die Bestimmung mittels Porzellantiegel ist, aufgrund der durch Ausglühen geringen Gewichtsunterschiede trotz Doppelbestimmung hohen Messungengenauigkeiten unterworfen.

Nachdem die Konstanz des organischen Gehaltes anhand der Glühverluste belegt werden konnte, können Schwankungen des organischen Trockenrückstandes nur durch einen schwankenden TR verursacht sein.



Wie in Abbildung 6-2 dargestellt, lag der TR des unbehandelten Primärschlammes bei ca. 40 mg/L und der TR der thermisch behandelten PS etwa zwischen 33 und 40 mg/L. In den Überschussschlämmen betrug der TR im unhydrolysierten Substrat etwa 54 mg/L und in den hydrolysierten ÜSS etwa 46-52 mg/L. Der Trockenrückstand des Substrat-Mixes lag im unbehandelten Gemisch bei ca. 44 mg/L und in den hydrolysierten Schlämmen bei etwa 36-40 mg/L.

Bei der Betrachtung der Trockenrückstände fallen damit höhere Schwankungen in den Ergebnissen innerhalb eines Substrates als beim GV auf. Diese lassen sich nur durch unterschiedlich hohe Wassereinträge während der Hydrolyse erklären. Verfahrensbedingt ist bei der TDH immer mit Wassereinträgen zu rechnen, allerdings verwundern die starken TR-Schwankungen von 5-20 % zwischen den verwendeten Hydrolysetemperaturen. Generell war der gemessene TR bei niedrigen Hydrolysetemperaturen geringer, was auf höhere Wassereinträge bzw. Verdünnungen schließen lässt. Eine Ausnahme dieses Zusammenhangs stellt lediglich der bei 145 °C aufgeschlossene Primärschlamm dar. Da der tatsächlich bei der Hydrolyse aus- oder eingetragene Wasseranteil nicht ohne weiteres theoretisch, rechnerisch nachvollzogen werden kann und gezielte Untersuchungen den Umfang dieser Arbeit sprengen würden, soll auf diesen Zusammenhang nicht weiter eingegangen werden.

Um eine Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse trotz offensichtlich eingetretener Verdünnung zu ermöglichen, wurde anhand der ermittelten Trockenrückstände ein Verdünnungsfaktor berechnet. Mit diesem können die organischen Trockenrückstände (oTR) und später der chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) so verrechnet werden, dass der Effekt der Verdünnung ausgeglichen wird. Auf diese Weise beziehen sich der oTR und der CSB quasi auf einen identischen TR und werden somit besser vergleichbar.

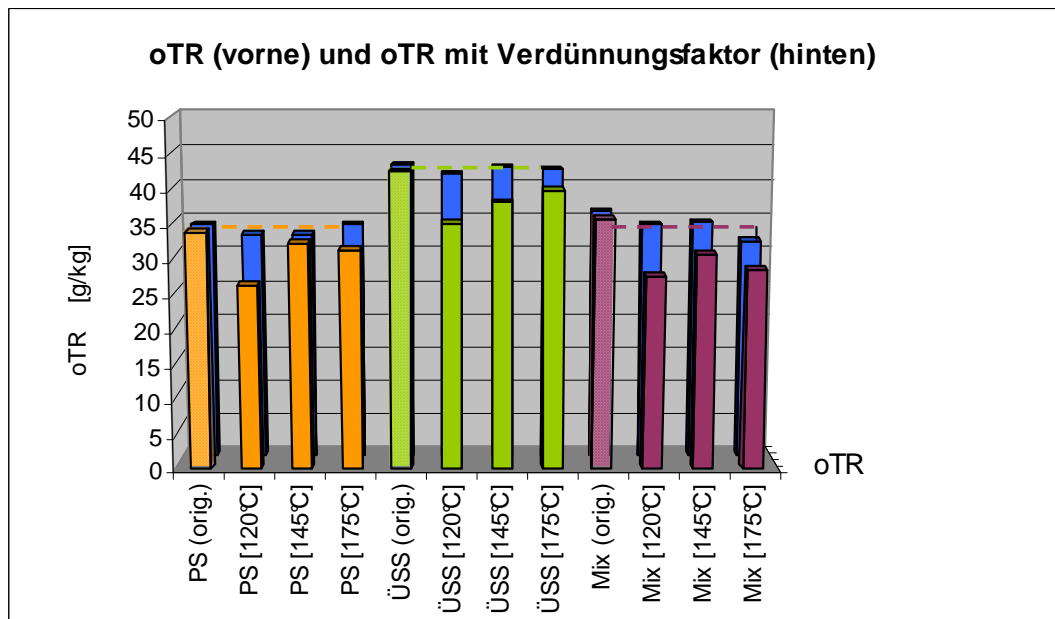
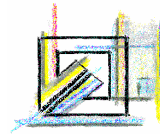


Abbildung 6-3: Vergleich zwischen oTR und oTR mit Verdünnungsfaktor aus der Versuchsreihe 1

Bei dem in Abbildung 6-3 dargestellten Diagramm sind im Vordergrund die gemessenen organischen Trockenrückstände (oTR) und im Hintergrund die mit dem Verdünnungsfaktor korrigierten organischen Trockenrückstandes aufgetragen. Die jeweiligen Mittelwerte des korrigierten oTRs der einzelnen Schlämme sind anhand gestrichelter Linien im Diagramm dargestellt.

Die gemessenen Trockenrückstände betragen im unbehandelten Primärschlamm ca. 34 g/kg und etwa 26-32 g/kg in den hydrolysierten PS. Nach deren Verrechnung mit den Verdünnungsfaktoren besaßen die aufgeschlossenen Primärschlämme ein oTR-Gehalt von ca. 32-34 g/kg. Der oTR-Gehalt im unbehandelten Überschussschlamm betrug ca. 43 g/kg und in den hydrolysierten ÜSS ohne Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren etwa 35-40 g/kg. Nach Verrechnung mit der stattgefundenen Verdünnung lag der oTR der thermisch behandelten ÜSS bei ca. 41-42 g/kg. Der organische Trockenrückstand des Substrat-Mixes lag bei ca. 36 g/kg und die der hydrolysierten Schlämme mit Verrechnung der Verdünnung bei ca. 28-31 g/kg. Nach Verrechnung mit den Verdünnungsfaktoren lagen die oTR-Gehalte der behandelten Gemische bei etwa 32-34 g/kg.

Die Gegenüberstellung im Diagramm sowie der direkte Wertevergleich zeigen, dass die Abweichungen im oTR einer Schlammmart bei Berücksichtigung der Verdünnungsfaktoren deutlich geringer waren und innerhalb der bereits erwähnten Messungenauigkeiten der Tiegelmethode lagen.

Vor diesem Hintergrund wird davon ausgegangen, dass die zuvor festgestellten relativ großen oTR-Schwankungen auf Verdünnungseffekte bei der Hydrolyse zurückgeführt werden können.



Um dies bei der Auswertung auszugleichen erfolgt jeweils eine Umrechnung der Analyse auf den Referenz- TR vor der Hydrolyse.

In der zweiten Versuchsreihe wird die Hydrolyse des Impfschlammes bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

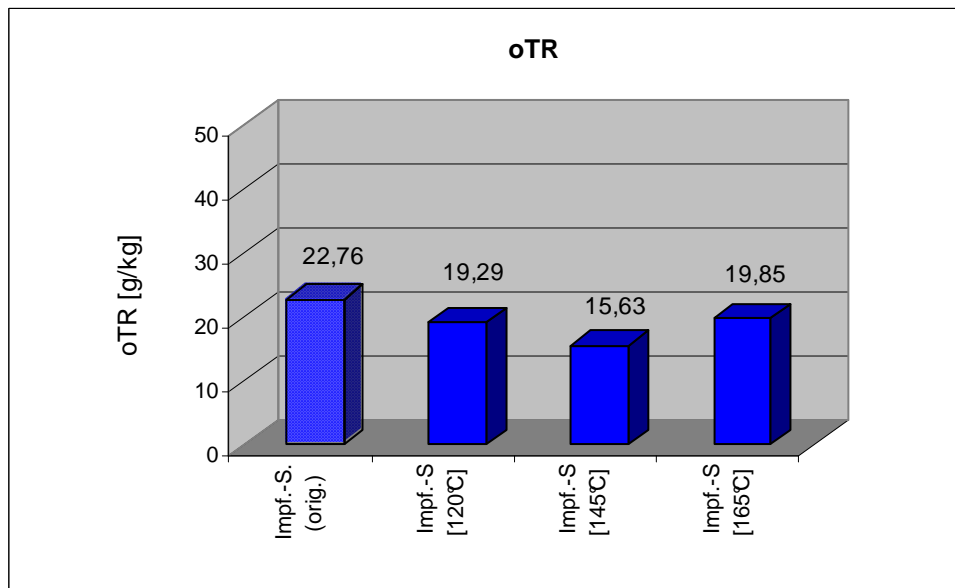


Abbildung 6-4: Organischer Trockenrückstand (oTR) des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2

Abbildung 6-4 zeigt die organischen Trockenrückstände von Impfschlämmen, welche bei unterschiedlichen Bedingungen thermodruckhydrolytisch behandelt wurden.

Der organische Trockenrückstand des unbehandelten Impfschlammes lag bei ca. 22,76 g/kg und die der behandelten Impfschlämme lagen bei ca. 15,63-19,85 g/kg.

Die hier aufgetretenen Schwankungen der oTR-Gehalte werden wie zuvor bei den oTR-Gehalten der Substratschlämme auf einen unterschiedlich starken Wassereintrag bei der Hydrolyse zurückgeführt.

Um diese Aussage zu stützen, ist in Abbildung 6-5 ein Balkendiagramm dargestellt, in dem die Trockenrückstände und die Glühverluste der Impfschlämme aufgetragen sind.

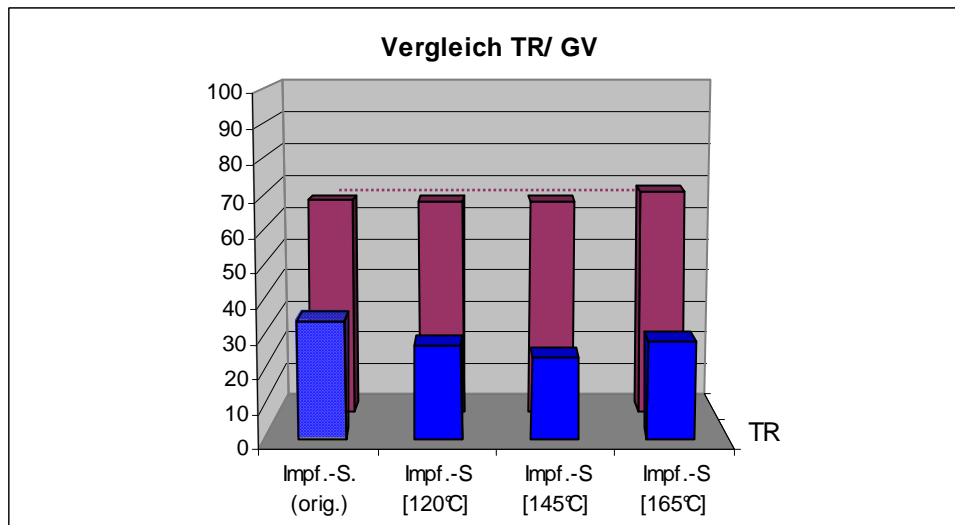


Abbildung 6-5: Vergleich zwischen TR und GV des Impfschlammes der Versuchsreihe 2

Der Trockenrückstand des unbehandelten Impfschlammes lag bei ca. 35 g/kg und die der hydrolysierten Impfschlämme bei 28-30 g/kg. Die Glühverluste betragen im unbehandelten Impfschlamm ca. 65 g/kg und in den behandelten Schlämmen etwa 65-67 g/kg.

Die schwankenden TR-Gehalte in den behandelten Impfschlämmen lassen mutmaßen, dass wie in den desintegrierten Substraten der ersten Versuchsreihe, eine Verdünnung durch schwankende hydrolysebedingte Wassereinträge stattgefunden hat. Der Gehalt an organischen Substanzen ist, nahezu unverändert geblieben. Die verbleibenden kleinen Differenzen zwischen den GV's, sind auf Messungenauigkeiten in der Bestimmungsmethode zurückzuführen.

Vor diesem Hintergrund müsste der mit dem entsprechenden Verdünnungsfaktor verrechnete oTR vor und nach der Hydrolyse nahezu identisch sein.

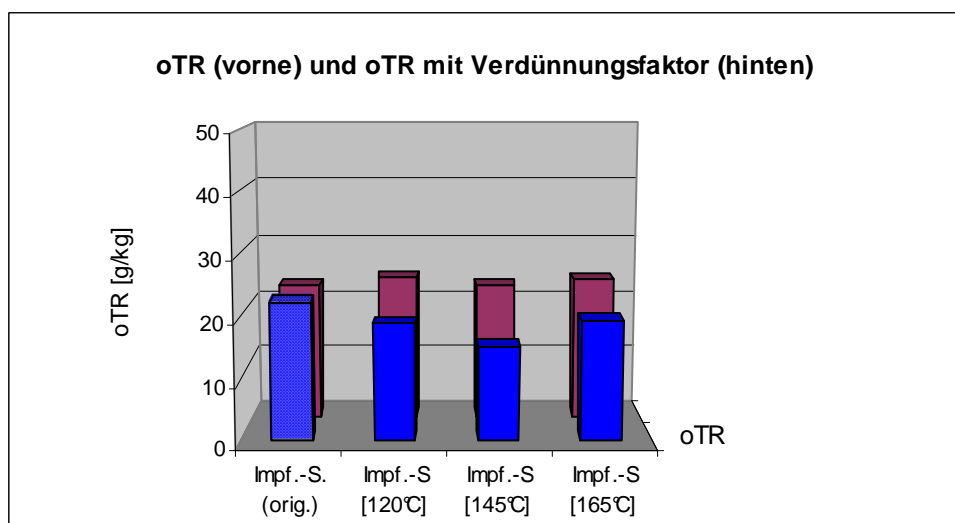
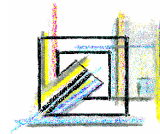


Abbildung 6-6: Vergleich zwischen oTR und oTR mit Verdünnungsfaktor aus der Versuchsreihe 2



Dies zeigt Abbildung 6-6, wo im Vordergrund die gemessenen organischen Trockenrückstände der Impfschlämme und im Hintergrund die mit dem Verdünnungsfaktor verrechneten oTRs dargestellt wurden. Der gemessene oTR des unbehandelten Impfschlammes lag bei ca. 23 g/kg und die der behandelten Impfschlämme bei etwa 15-20 g/kg. Nach der Verrechnung des oTR mit dem Verdünnungsfaktor wiesen alle Impfschlämme organische Trockenrückstände von ca. 22-24 g/kg auf.

Anhand dieser Ergebnisse wird auch hier davon ausgegangen, dass die zuvor festgestellten scheinbaren oTR-Verluste auf einen Wassereintrag während der TDH zurückzuführen sind.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch das Verfahren der Thermodruckhydrolyse Wasser in die Schlämme getragen wird, was folglich zu Verdünnungen und einer Änderung des TRs führt. Anhand der dargestellten Abbildungen konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Effekte durch die Verrechnung mit einem Verdünnungsfaktor ausgeglichen werden können.

6.2. CSB und CSB_f der Substrate

Der chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) erfasst in Folge einer chemischen Totaloxidation den Sauerstoffbedarf.

Der CSB wurde auch sowohl von den unbehandelten Schlämmen, als auch von den thermisch behandelten Schlämmen bestimmt und in einem Balkendiagramm dargestellt.

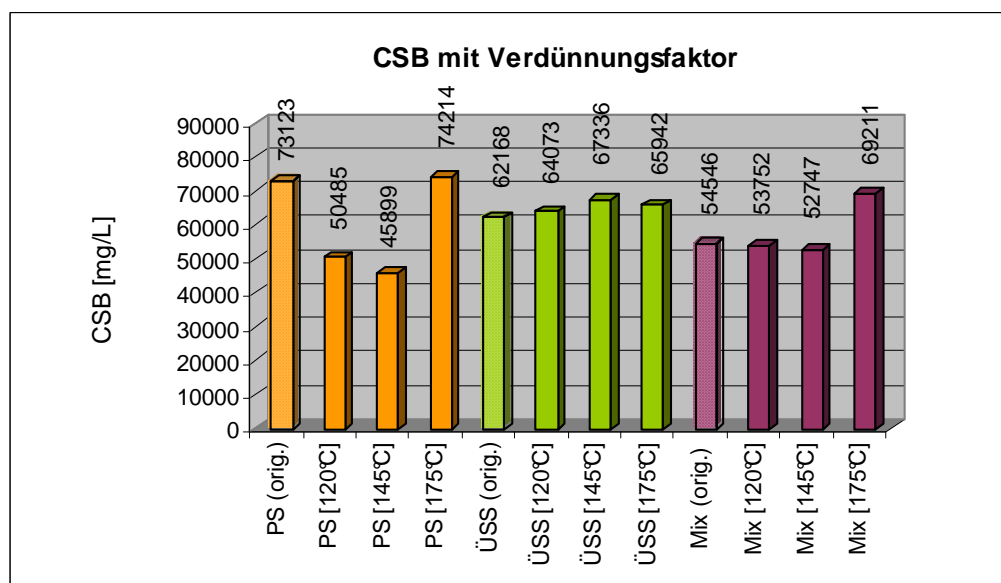


Abbildung 6-7: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) verrechnet mit dem Verdünnungsfaktoren von den Substraten der Versuchsreihe 1



Abbildung 6-7 gibt die CSB-Gehalte aller verwendeten bei verschiedenen Randbedingungen aufgeschlossenen Substrate sowie der nicht hydrolysierten Schlämme wieder.

Der chemische Sauerstoffbedarf lag im unbehandelten Primärschlamm bei ca. 73000 mg/L und bei den behandelten Primärschlämmen zwischen 45000-74000 mg/L, wobei der Gehalt mit steigender Hydrolysetemperatur tendenziell zunahm. Der CSB betrug im unhydrolysierten Überschussschlamm ca. 62000 mg/L. Die hydrolysierten ÜSS hatten geringere CSB-Gehalte zwischen 54000 und 67000 mg/L. Der chemische Sauerstoffbedarf des unbehandelten Gemisches (Mix) lag bei ca. 54000 mg/L und beim behandelten Mix zwischen 52000 und 69000 mg/L.

Aus dem Diagramm und den Werten ist ersichtlich, dass in den jeweiligen Schlämmen zum Teil starke Schwankungen vorlagen. Der Effekt der Disproportion, welcher innerhalb eines Schlamms auftrat, wurde bei den CSB-Werten nicht erwartet, da durch das Hydrolyseverfahren zwar das Verhältnis zwischen den gelösten und den festen bzw. kolloidalen organischen Stoffen aufgrund des Zellaufschlusses verändert wird, nicht aber der Gesamt-CSB.

Generell fällt auf, dass die Differenzen zwischen den CSB-Gehalten des Primärschlammes (PS) größer waren als beispielsweise zwischen behandelten und unbehandelten Überschussschlamm (ÜSS). Es ist vorstellbar, dass diese mit einer natürlich vorkommenden Inhomogenität begründet durch den Aufbau des PS zusammenhängen. Beim Überschussschlamm mit seiner annähernd homogenen Zusammensetzung waren dagegen recht geringe CSB-Schwankungen vorhanden. Des Weiteren fällt ein besonders stark überhöhter CSB-Gehalt in dem bei 175 °C aufgeschlossenen Substrat-Mix auf. Begründet werden kann dies durch einen „doppelten“ Aufschluss der hydrolysierten Substrate, welcher einerseits durch die TDH und ein zweites Mal während der CSB-Analyse selbst stattfand. Dadurch bestand die Möglichkeit, dass beim doppelten Aufschluss mehr organische Substanz aufoxidiert wurde als beim einfachen CSB-Aufschluss.

Um eine Aussage über die Erhöhung der gelösten abbaubaren organischen Bestandteile durch die Anwendung der Thermodruckhydrolyse treffen zu können, wurde die Bestimmung des CSB_f durchgeführt. Dieser erfasst den Anteil der gelösten organischen Substrate im Filtrat.

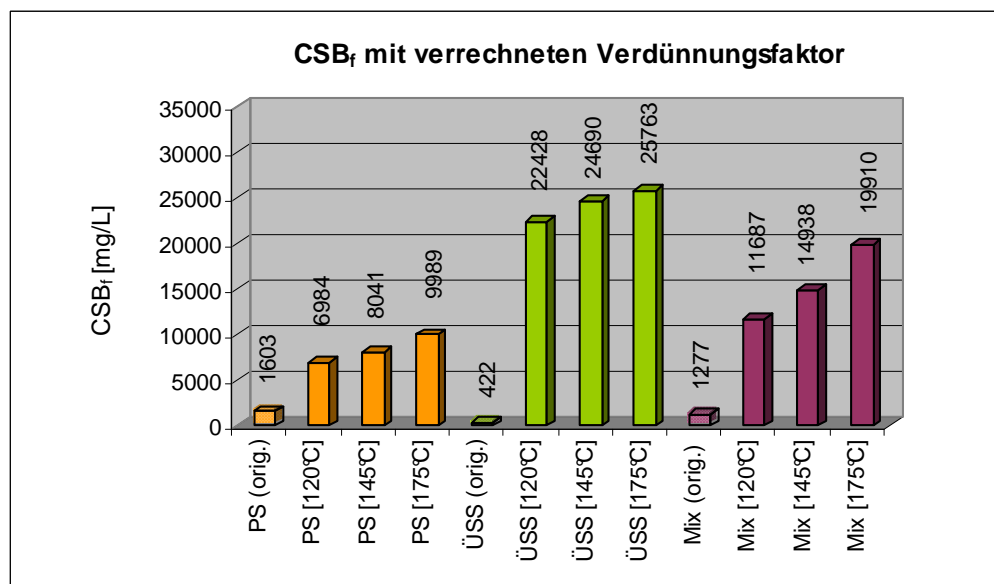
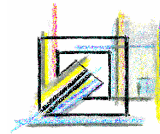


Abbildung 6-8: Chemischer Sauerstoffbedarf im Filtrat (CSB_f) verrechnet mit den Verdünnungsfaktoren von den Substraten der Versuchsreihe 1

In Abbildung 6-8 ist der gelöste chemische Sauerstoffbedarf der Substrate aus der ersten Versuchsreihe dargestellt.

Der CSB_f des unhydrolysierten Primärschlammes lag bei 1600 mg/L und die der behandelten PS zwischen ca. 7000-10000 mg/L, wobei der CSB_f-Gehalt mit steigender Aufschlussstemperatur zunahm. Der Überschussschlamm wies unbehandelt einen CSB von ca. 400 mg/L und behandelt zwischen 22000 und 26000 mg/L auf. Die Werte des Substrat-Mixes lagen im unhydrolysierten Schlamm bei ca. 1200 mg/L und in den hydrolysierten Schlämmen zwischen 11000 und 20000 mg/L.

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Schlämme fällt besonders der hydrolysierte Überschussschlamm (ÜSS) wegen seiner besonders hohen CSB_f-Gehalte auf. Die Werte des PS waren deutlich niedriger und wiesen nur ca. 1/4-1/3 des CSB_f des hydrolysierten ÜSS auf. Da sich der Mix aus 50 % PS und 50 % ÜSS zusammensetzte lagen dessen CSB_f-Werte folgerichtig relativ genau zwischen den Werten der Primär- und Überschussschlämme. Bei Betrachtung der Ergebnisse innerhalb eines Schlamms ergibt sich in Abhängigkeit der Hydrolysetemperaturen für den Primärschlamm eine 45-60 %ige Erhöhung an frei verfügbarer organischer Substanz, für den Mix schon eine 90-170 %ige Erhöhung und für den Überschussschlamm eine bemerkenswerte Erhöhung um 530-610 %. Demnach konnte im Überschussschlamm thermodruckhydrolytisch die größte CSB_f-Menge freigesetzt werden. Dies ist auf seinen Hauptbestandteil Bakterienmasse zurückzuführen, welche beim Aufschluss besonders viel Zellinhalt freisetzt.



Allgemein kann festgehalten werden, dass sich in allen Substraten der Gehalt der gelösten organischen Substanzen durch die Desintegration wie erhofft stark erhöht hat. Mit steigender Hydrolysetemperatur wurde unabhängig vom Substrat die Freisetzung der für die Bakterien verfügbaren organischen Anteile vergrößert. Auf dieser Basis lässt sich festhalten, dass unter dem Aspekt der größten CSB_f -Freisetzung bei allen Substraten die höchste untersuchte Aufschlusstemperatur von 175 °C die besten Ergebnisse zeigte.

In der zweiten Versuchsreihe wurde ebenfalls der CSB und der CSB_f bei den Impfschlämmen ermittelt.

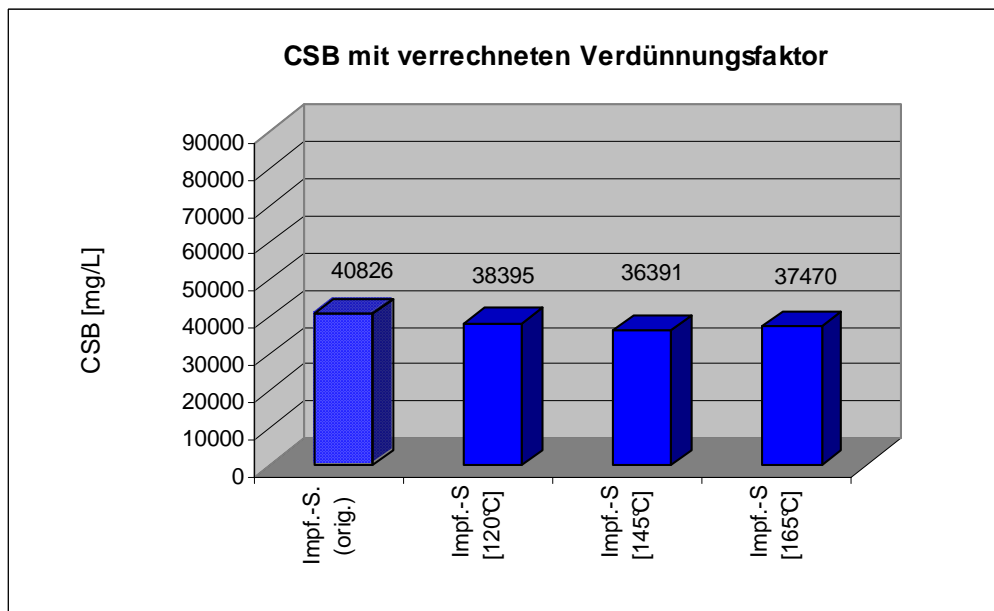


Abbildung 6-9: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) verrechnet mit den Verdünnungsfaktoren von den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2

In der Abbildung 6-9 sind die CSB-Ergebnisse der unbehandelten und thermisch behandelten Impfschlämme dargestellt.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass der unbehandelte Impfschlamm einen chemischen Sauerstoffbedarf von ca. 41000 mg/L und die hydrolysierten Schlämme einen CSB-Gehalt zwischen 36000 und 37000 mg/L hatten.

Die im Diagramm dargestellten Werte zeigen, dass wie zuvor in den CSB-Gehalten der ersten Versuchsreihe, nur geringe Schwankungen zwischen dem unbehandelten und dem behandelten Substrat aufgetreten waren. Diese wurden auf Analyseungenauigkeiten zurückgeführt.

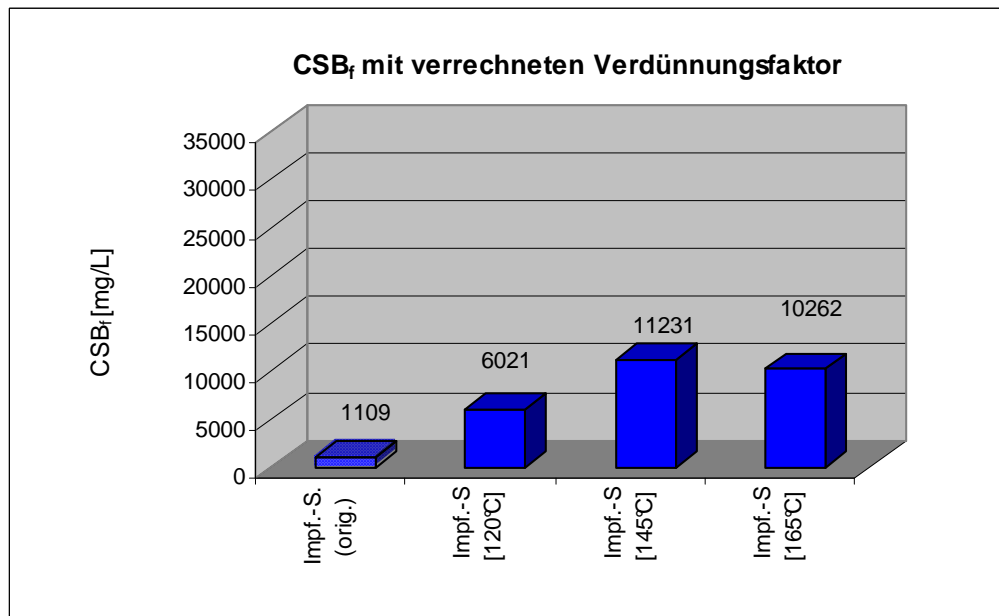


Abbildung 6-10: Chemischer Sauerstoffbedarf im Filtrat (CSB_f) der Versuchsreihe 2

In Abbildung 6-10 ist der gelöste chemische Sauerstoffbedarf der Impfschlämme dargestellt.

Der CSB_f des unhydrolysierte Impfschlammes lag bei ca. 1100 mg/L. Die hydrolysierten Schlämme hatten einen CSB_f zwischen 6000 und 11000 mg/L, wobei der Gehalt mit steigender Aufschlusstemperatur zunahm.

Bei den dargestellten Werten ist zu sehen, dass auch im Impfschlamm der Anteil an gelösten organischen Verbindungen durch das Thermo-Druckverfahren mit zunehmender Aufschlusstemperatur erhöht wurde. Bei einer Hydrolysetemperatur von 120 °C fand eine Erhöhung um ca. 55 % und bei Temperaturen von 145 °C und 175 °C um etwa 100-110 % statt.

Dennoch hatte in allen untersuchten Schlämmen der gelöste organische Anteil in Abhängigkeit der Hydrolysetemperatur zugenommen.

6.3. Aufschlussgrad ($A_{CSB,f}$) der Substrate

Die Klärschlamm-desintegration bewirkt, in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, die Freisetzung organischer Zellinhaltsstoffe. Der Aufschlussgrad beschreibt das Verhältnis zwischen insgesamt vorhandener Organik und der Freisetzung von organischer Substanz.

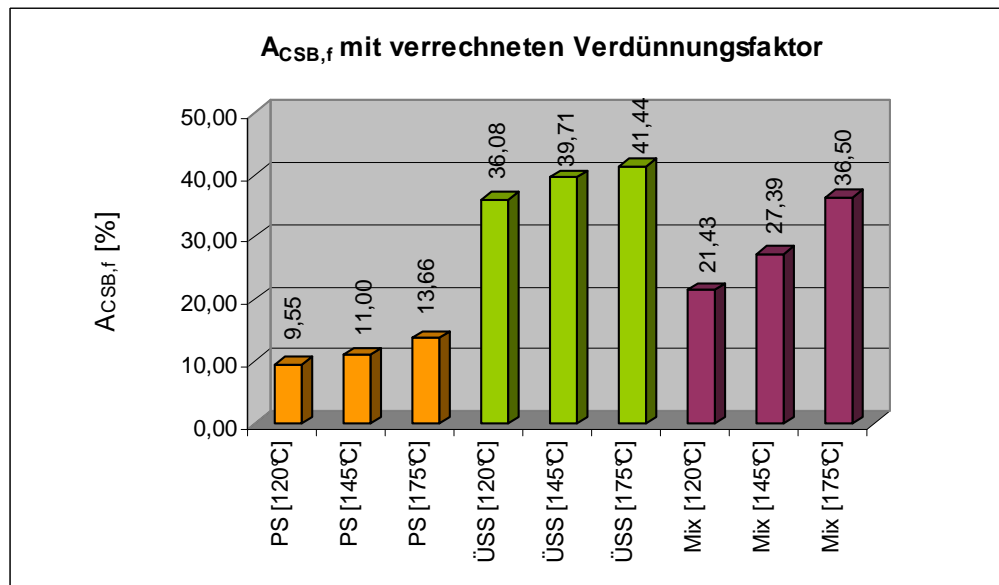
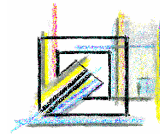


Abbildung 6-11: Aufschlussgrade ($A_{CSB,f}$) der Versuchsreihe 1

In Abbildung 6-11 ist der Aufschlussgrad der Substrate aus der ersten Versuchsreihe dargestellt. Die Aufschlussgrade der hydrolysierten Primärschlämme lagen zwischen 9 und 14 %, die der Überschussschlämme zwischen 36 und 41 % und die Aufschlussgrade der behandelten Substrat-Mixe lagen zwischen 21 und 36 %. Dabei war der Aufschlussgrad in alle Substraten größer, umso höher die Hydrolysetemperatur war. Dennoch ist im Diagramm zu sehen, dass es erhebliche Unterschiede in der Aufschlusswirkung bei den verwendeten Schlämmen gab.

Die Abbildung zeigt, dass sich der Überschussschlamm (ÜSS) um ein 3-4faches besser aufschließen lässt als der Primärschlamm (PS). Dies ist auf den höheren Bakterienmassenanteil im ÜSS zurückzuführen, welcher durch den Aufschluss mit TDH eine größere Menge an gelösten organischen Substanzen als bei beiden anderen Substraten freisetzt. Folglich ist auch der Aufschlussgrad, in den der CSB_f zur Berechnung eingeht, entsprechend höher.

Daraus ergibt sich, dass ein Schlamm mit hohem Bakterienmassenanteil die beste Aufschlussbarkeit aufweist. Für die untersuchten Schlämme der ersten Versuchsreihe war dies der Überschussschlamm der bei der höchsten verwendeten Temperatur von 175°C den insgesamt höchsten Aufschlussgrad aufwies.

Für die zweite Versuchsreihe wurde ebenfalls eine Bestimmung der Aufschlussgrade und eine grafische Darstellung im Diagramm (Abb. 6-12) durchgeführt.

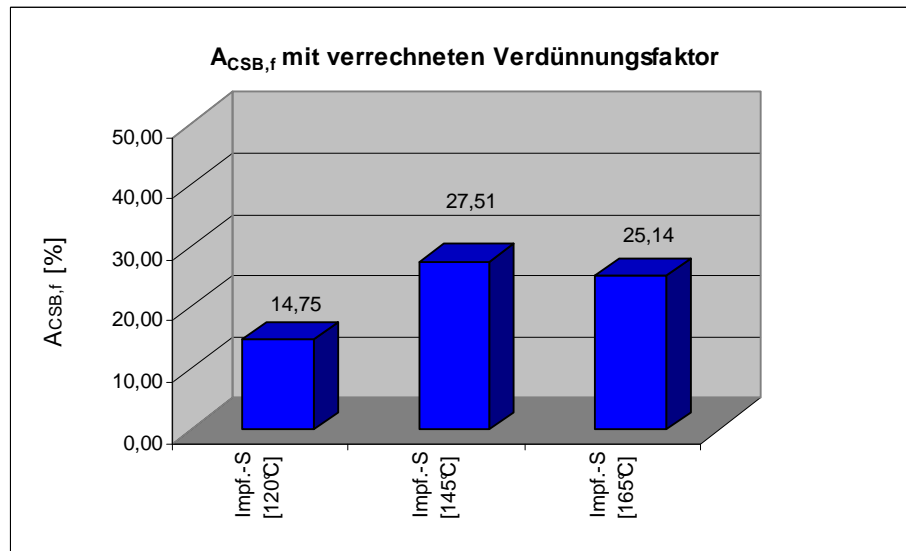


Abbildung 6-12: Aufschlussgrade ($A_{CSB,f}$) der Versuchsreihe 2

Die Aufschlussgrade der hydrolysierten Schlämme lagen zwischen 14 und 27 %.

Es fällt auf, dass bei den höchsten Hydrolysetemperaturen (145 und 165 °C) ca. doppelt so viel an organischem Material freigesetzt wurde.

Damit ist auch bei der Impfschlammhydrolyse eine substratunabhängige Verbesserung des Aufschlussgrades durch eine thermische Vorbehandlung mit TDH in Abhängigkeit der Hydrolysetemperatur festzustellen.

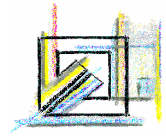
6.4. Fazit zur Hydrolyse-Qualität

Durch die Anwendung der Thermodruckhydrolyse (TDH) sollten die Zellmembranen zerstört und infolge dessen der organischen Zellinhalt freigesetzt werden, um im anschließenden anaeroben Abbau die zeitaufwändige Hydrolysephase weitestgehend vorweg nehmen zu können.

Zunächst stellte sich heraus, dass unabhängig vom Substrat verschieden hohe Wassereinträge in Abhängigkeit der Hydrolysetemperaturen aufgetreten waren.

Um die Funktionalität der TDH beurteilen zu können, wurden Untersuchungen über den organischen Anteil im Schlamm und deren Veränderung durch die Anwendung der Thermodruckhydrolyse durchgeführt. Dazu wurden die Parameter organischer Trockenrückstand (oTR), Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) und der Chemische Sauerstoffbedarf im Filtrat (CSB_f), sowie der Aufschlussgrad ($A_{CSB,f}$) für alle Schlämme aus beiden Versuchsreihen ermittelt.

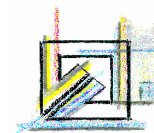
Eine besonders gute Auskunft über die Hydrolyse-Qualität gab die Auswertungen des chemischen Sauerstoffbedarfs im Filtrat (CSB_f) und der Aufschlussgrad ($A_{CSB,f}$). Aus diesen Parame-



tern ging hervor, wie gut sich die einzelnen Schlämme in Abhängigkeit der Temperatur aufschließen ließen. Die besten Aufschlussresultate konnten bei den höchsten Hydrolyse-Temperaturen erzielt werden. Anhand der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe konnte ferner festgestellt werden, dass sich der Überschussschlamm mit dem größten Bakterienmassenanteil am besten aufschließen ließ.

Auch der Aufschlussgrad des Impfschlammes der zweiten Versuchsreihe verbesserte sich mit steigender Hydrolyse-Temperatur, wobei keine weiteren Steigerungen ab 145 °C festgestellt wurden. Die beste Aufschlusswirkung wurde bei der höchsten verwendeten Hydrolysetemperatur erreicht.

Inwieweit die Vorbehandlung der Schlämme Einfluss auf den anaeroben Abbau hatte, sollte im Anschluss mittels Batch-Versuche untersucht werden.



7. Darstellung und Auswertung der Ergebnisse

7.1. Ergebnisse der Versuchsreihe 1

Für die Auswertung sollte vorab erwähnt werden, dass beim Ansetzen der Batch-Substrate ein Fehler aufgetreten war, welcher sich später auf die Ergebnisse auswirkte. Der für die Animpfung verwendete Faulschlamm wurde ca. eine Woche zuvor ausgefault. Dabei hatte sich der größte Teil der Bakterienmasse abgesetzt. Aus diesem Grund wurde der Schlamm vor dem Ansetzen der Substrat-Impfslammgemische geschüttelt. Wie sich später in der Auswertung des Trockenrückstandes (siehe Abschnitt 7.1.3.) herausstellte, fand in dem großen und voll gefüllten Aufbewahrungskanister anscheinend keine gründliche Durchmischung statt, so dass die zuerst angesetzten Batch-Ansätze weniger Bakterienmasse und mehr Überstand als die zuletzt Angesetzten enthielten.

Dieser Sachverhalt ist in der folgenden Tabelle 7-1, anhand der dort dargestellten Reihenfolge der Batch-Flaschenbefüllungen, nachzuvollziehen.

Tabelle 7-1: Reihenfolge der Batch-Flaschenbefüllungen von den Substraten der Versuchsreihe 1

Flaschen-Nr.	1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	16-18	19-21	22-24	25-27	28-30	31-33	34-36	37-38
Probenbezeichnung	PS [120°C]	PS [145°C]	PS [175°C]	ÜSS [120°C]	ÜSS [145°C]	ÜSS [175°C]	Mix [120°C]	Mix [145°C]	Mix [175°C]	PS (orig.)	ÜSS (orig.)	Mix (orig.)	Blind (Impf.-S.)
TR [g/kg]	18,65	22,09	22,95	23,32	24,15	25,49	21,89	30,96	40,06	34,49	40,39	38,15	34,92

Anhand der Tabelle wird ersichtlich, dass der TR mit fortschreitender Flaschenbefüllung tendenziell zugenommen hatte.

Zur Vereinfachung der Lesbarkeit wurde hier wie im weiterführenden Verlauf der Auswertung weitestgehend die abgekürzte Darstellungsweise „Schlammart[Hydrolysetemperatur]“ z. B. PS[120°C] verwendet.

7.1.1. Beurteilung der Faulprozesse

1.) pH-Wert

Nach dem Ausbau der Batch-Flaschen wurde zuerst bei jedem Ansatz der pH-Wert gemessen, um diesen auf eine mögliche Übersäuerung zu überprüfen.

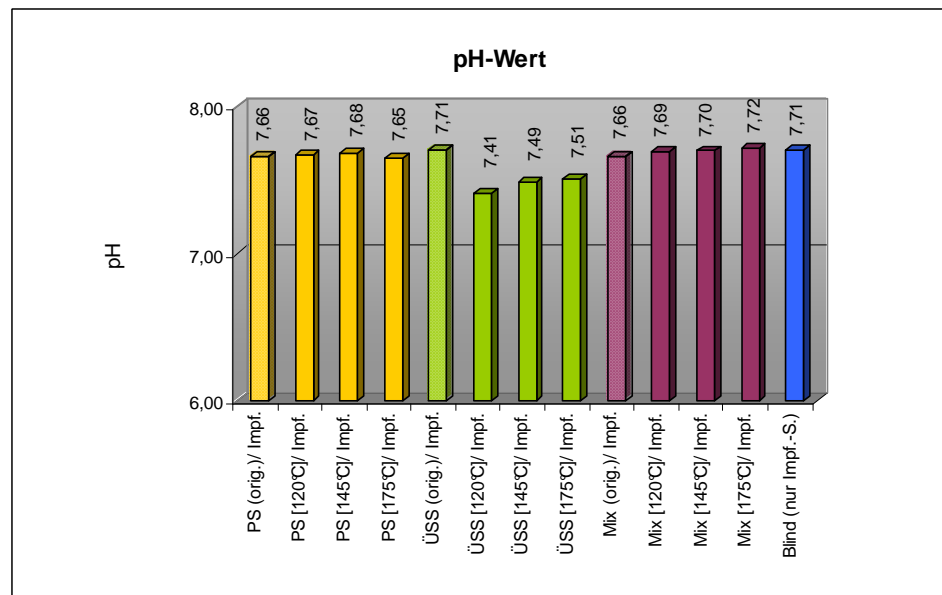


Abbildung 7-1: pH-Wert der Substrat-Ansätze der Versuchsreihe 1 nach der Faulung

Abbildung 7-1 zeigt die pH-Werte in den Batch-Substrat-Ansätzen nach dem Faulprozess. Aus dem Diagramm geht hervor, dass der pH-Wert in allen Ansätzen mit Primärschlämmen, in allen mit Gemischen aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix), sowie in dem mit reinem Impfschlamm gerundet bei ca. pH 7,7 lag. Auch der Ansatz des unbehandelten Überschussschlammes hatte einen pH von etwa 7,7 nach der Faulung, während die Ansätze mit den thermisch vorbehandelten Überschussschlämmen einen etwas geringeren pH-Wert von 7,4-7,5 aufwiesen.

Wie die Ergebnisse der Messungen zeigen sind alle pH-Werte in einem zulässigen Bereich, so dass eine komplette Versäuerung in den Substrat-Ansätzen ausgeschlossen werden kann.

2.) Ammoniumstickstoff

Durch den Abbau von organisch gebundenem Stickstoff aus im Substrat vorhandenen eiweißhaltigen Verbindungen kann Ammonium entstehen. Um zu überprüfen, ob eine Hemmung durch erhöhte Ammonium-Konzentrationen in den Substrat-Ansätzen in Abhängigkeit vom pH-Wert vorgelegen hatten, wurde eine Bestimmung des Ammoniumstickstoffs ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) nach Abschluss des Faulprozess durchgeführt.

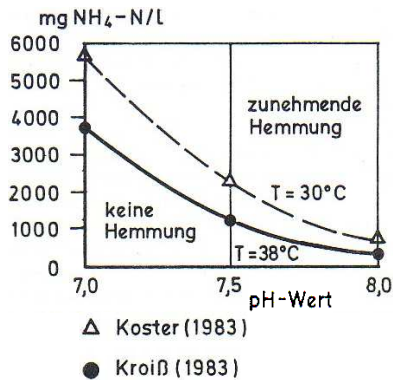
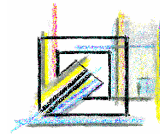


Abbildung 7-2: Zulässige NH₄-N-Konzentration in Abhängigkeit vom pH-Wert im Reaktor [Kroiss, 1986]

Tabelle 7-2: NH₄-N-Konzentrationen und pH-Werte der Substrat-Ansätze bei Versuchsende aus der Versuchsreihe 1

Probenbezeichnung	NH ₄ [mg/L]	pH	Nr.
PS (orig.)/ Impf.	1290	7,66	1
PS [120°C]/ Impf.	1140	7,67	2
PS [145°C]/ Impf.	1165	7,68	3
PS [175°C]/ Impf.	1145	7,65	4
ÜSS (orig.)/ Impf.	1870	7,71	5
ÜSS [120°C]/ Impf.	1628	7,41	6
ÜSS [145°C]/ Impf.	1704	7,49	7
ÜSS [175°C]/ Impf.	1700	7,51	8
Mix (orig.)/ Impf.	1578	7,66	9
Mix [120°C]/ Impf.	1402	7,69	10
Mix [145°C]/ Impf.	1494	7,70	11
Mix [175°C]/ Impf.	1630	7,72	12
Blind (nur Impf.-S.)	1505	7,71	13

In Tabelle 7-2 sind die NH₄-Messwerte aufgeführt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden diese Messwerte analog zu Abbildung 7-2 nach Kroiss, 1986 [12] in einer erweiterten Grafik (Abbildung 7-3) dargestellt.

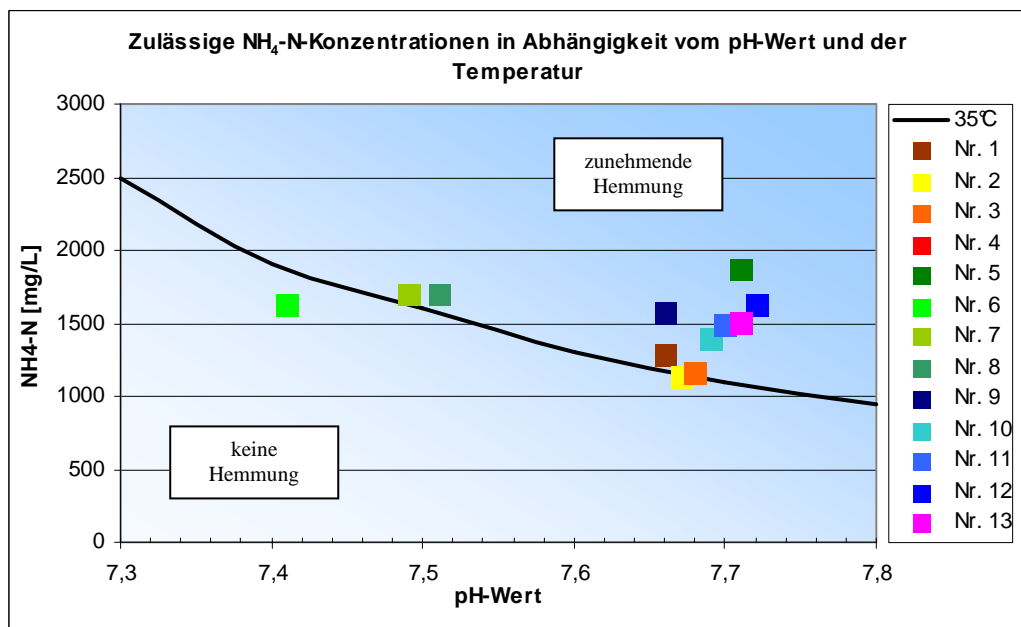


Abbildung 7-3: Zulässige NH₄-N-Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur von den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1



Dort sind die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit des gemessenen pH-Wertes in den Ansätzen der untersuchten Substrate aufgetragen. Die schwarz eingezeichnete Kurve stellt für die Versuchstemperatur während des anaeroben Abbaus von 35 °C den Beginn der Hemmung dar. Bei Punkten, welche sich unterhalb der Linie befinden, kann von einem Abbau ohne $\text{NH}_4\text{-N}$ -Hemmung ausgegangen werden. Je näher die Punkte jedoch an der Linie liegen, desto wahrscheinlicher ist ein hemmender Effekt. Bei Punkten, welche sich deutlich oberhalb der Linie befinden, kann mit zunehmender Verschiebung in den oberen Bereich von einer zunehmenden Hemmung durch eine erhöhte $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration ausgegangen werden.

Zur besseren Unterscheidung wurden in Abbildung 7-3 die Messergebnisse der einzelnen Versuche unterschiedlich gefärbt und mit Nummern versehen, welche in Tabelle 7-2 den entsprechenden Werten und Schlämme zugeordnet sind.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der unhydrolysierte Primärschlamm (Nr. 1) sowie die hydrolysierten PS (Nr. 2-4) mit den pH-Werten von 7,65-7,68 und den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 1140-1290 mg/L direkt an der eingezeichneten 35 °C-Kurve liegen. Der unbehandelte Überschussschlamm (Nr. 5) liegt hingegen mit einer $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration von 1870 mg/L in Abhängigkeit des pH-Wertes von 7,71 deutlich über der 35 °C-Linie. Der ÜSS[120°C] (Nr. 6) besitzt eine Konzentration von 1628 mg/L und einen pH von 7,41 und ist damit unterhalb der eingezeichneten Kurve angeordnet. Während sich der ÜSS[145°C] und [175°C] (Nr. 7, 8) mit $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen von 1700 und 1704 mg/L bei einem pH von 7,49 und 7,51 wiederum direkt an der Linie der beginnenden Hemmung befinden. Die Punkte der Gemische (Mix) (Nr. 9-12) befinden sich mit Konzentrationen von 1402-1630 mg/L und den pH-Werten von 7,66-7,72 alle in einem Bereich leicht oberhalb der 35 °C-Kurve.

Bei Betrachtung der NH_4 -Hemmung in den Primärschlamm-Ansätzen fällt die direkte Nähe der Punkte zur Kurve der beginnenden Hemmung auf. Dies bedeutet, dass während des anaeroben Abbaus ggf. eine minimale Hemmwirkung in den Substraten vorgelegen haben könnte. Allerdings wäre in diesem Fall von keiner nennenswerten Beeinflussung des Faulprozess auszugehen. Das gleiche gilt für die Ansätze der hydrolysierten Überschussschlämme [145°C] und [175°C]. Bei dem ÜSS[120°C] dürfte ebenfalls keine Hemmung aufgetreten sein, da die NH_4 -Konzentration bei diesem Ansatz deutlich unterhalb der eingezeichneten Linie lag. Der Punkt des unbehandelten Überschussschlamm-Ansatzes liegt hingegen deutlich oberhalb der 35 °C-Kurve, weshalb eine Hemmung im Ansatz wahrscheinlicher und vermutlich auch höher war. Wie groß der Hemmeffekt tatsächlich gewesen ist und



in wie weit der anaerobe Abbau dadurch tatsächlich beeinträchtigt wurde, kann anhand der grafischen Darstellung allerdings nicht beurteilt werden.

Bei den Substrat-Ansätzen der Gemische aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) waren die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert nach der Faulung allgemein am größten (vgl. Nr. 9-12). Dadurch lässt sich bei den Ansätzen dieses Substrates auf größere mögliche Hemmwirkungen schließen, welche den anaeroben Abbau entsprechend verlangsamten hätten können.

Tabelle 7-3: Zusammenfassung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Hemmungen in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

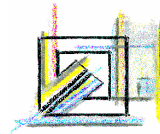
Probenbezeichnung	pH	NH_4 [mg/l]	daraus resultierende, vermutete Hemmwirkung
PS (orig.)/ Impf.	7,66	1290	ggf. geringe Hemmung
PS [120°C]/ Impf.	7,67	1140	
PS [145°C]/ Impf.	7,68	1165	
PS [175°C]/ Impf.	7,65	1145	
ÜSS (orig.)/ Impf.	7,71	1870	deutliche Hemmung
ÜSS [120°C]/ Impf.	7,41	1628	keine Hemmung
ÜSS [145°C]/ Impf.	7,49	1704	ggf. geringe Hemmung
ÜSS [175°C]/ Impf.	7,51	1700	
Mix (orig.)/ Impf.	7,66	1578	deutliche Hemmung
Mix [120°C]/ Impf.	7,69	1402	
Mix [145°C]/ Impf.	7,70	1494	
Mix [175°C]/ Impf.	7,72	1630	
Blind (nur Impf.-S.)	7,71	1505	deutliche Hemmung

In Tabelle 7-3 sind zusammenfassend nochmals alle vermuteten Hemmwirkungen aus den $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen in Abhängigkeit der pH-Werte von den Substrat-Ansätzen der ersten Versuchsreihe aufgeführt.

Aus der Tabelle geht hervor, dass in den Ansätzen mit Primärschlamm gegebenenfalls eine geringe Ammoniakhemmung vorgelegen hatte. Dasselbe gilt für die Ansätze ÜSS[145°C] und [175°C], während im ÜSS[120°C] keine, dafür im ÜSS(orig.) aber eine deutliche Hemmung vermutet wurde. Auch in den Batch-Ansätzen des Mixes konnte bei allen Substraten auf eine deutliche Hemmung geschlossen werden.

3.) Organische Säuren

Der anaerobe Abbau organischer Substanz verläuft zum Großteil über unterschiedliche organische Säuren als Zwischenprodukte bis hin zu den gasförmigen Endprodukten CH_4 und



CO₂. Bei einem stabil verlaufenden Faulprozess besteht ein Gleichgewicht zwischen der Säurebildung und dem Säureabbau durch die Methanbakterien. Bei einem Unterangebot an organischen Säuren geht die Methanbildung, aufgrund einer Substratlimitierung, automatisch zurück. Ist jedoch der Gehalt an organischen Säuren größer als die Abbaukapazität der Methanbakterien, so kommt es zu einem Anstieg der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren. Dieser Anstieg wirkt sich wiederum hemmend auf den Stoffwechsel der Essigsäureabbauenden Methanbakterien aus [6].

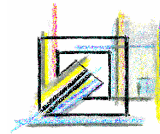
Die organischen Säuren gelten somit als ein wichtiger Parameter zur Bewertung biologischer Prozesse im anaeroben Abbau. Bei analytischer Bestimmung der organischen Säuren werden in der Regel Essig-, Propion-, Butter-, Iso-Butter-, Valerian- sowie Iso-Valeriansäuren gemessen. Die Konzentration aller organischen Säuren wird als Essigsäureäquivalente (HAc) angegeben. Dies entspricht häufig auch dem in der Literatur aufgeführten Grenzwerte bezüglich organischer Säuren.

Ähnlich wie bei der im Abschnitt zuvor beschriebenen Ammoniumstickstoff-Hemmung ist nicht nur die Konzentration für den Grad der Hemmung entscheidend, sondern auch der vorliegende pH-Wert.

Tabelle 7-4: Ergebnisse der wichtigsten organischen Säurekonzentrationen aus den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

Probenbezeichnung	pH	Essigsäure [mg/L]	Propionsäure [mg/L]	Essigsäure- äquivalent [mg/L]	Nr.	
PS (orig.)/ Impf.	7,66	24,36	6,84	29,9	1	X
PS [120°C]/ Impf.	7,67	98,34	83,39	261,64	2	X
PS [145°C]/ Impf.	7,68	62,57	10,51	75,94	3	X
PS [175°C]/ Impf.	7,65	8,39	<0,1	8,39	4	
ÜSS (orig.)/ Impf.	7,71	16,47	7,9	22,87	5	X
ÜSS [120°C]/ Impf.	7,41	<0,1	<0,1	<0,1	6	
ÜSS [145°C]/ Impf.	7,49	<0,1	<0,1	<0,1	7	
ÜSS [175°C]/ Impf.	7,51	<0,1	<0,1	<0,1	8	
Mix (orig.)/ Impf.	7,66	17,03	7,51	23,12	9	X
Mix [120°C]/ Impf.	7,69	5,14	<0,1	5,14	10	
Mix [145°C]/ Impf.	7,70	3,22	<0,1	3,22	11	
Mix [175°C]/ Impf.	7,72	<0,1	<0,1	<0,1	12	
Blind (nur Impf.-S.)	7,71	<0,1	<0,1	<0,1	13	

In Tabelle 7-4 sind deshalb die für die Beurteilung des Faulprozesses am bedeutsamsten organischen Säuren sowie ihre gemessenen Konzentrationen in den Substrat-Ansätzen aufgeführt. Anhand der hohen Konzentrationen der Säuren in den Batch-Ansätzen mit der Nr. 1-



3, 5 und Nr. 9 ist zu sehen, dass offensichtlich eine Ansammlung von Zwischenprodukten und damit noch keine komplette Stabilisierung stattgefunden hatte.

Um die Konzentrationen besser hinsichtlich ihrer hemmenden Wirkung auf die Methanbakterien beurteilen zu können, werden diese analog zu Kroiss, 1986 (vgl. Abb. 7-4) [12] im Diagramm der Abbildung 7-5 als Gesamt-Essigsäurekonzentration (HA_C) in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt.

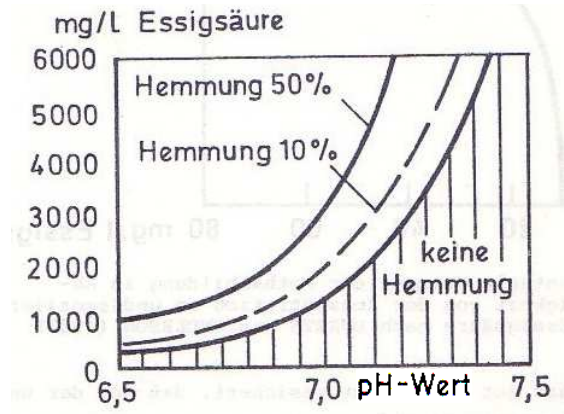


Abbildung 7-4: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von pH und Gesamt-Essigsäurekonzentration [Kroiss,1986]

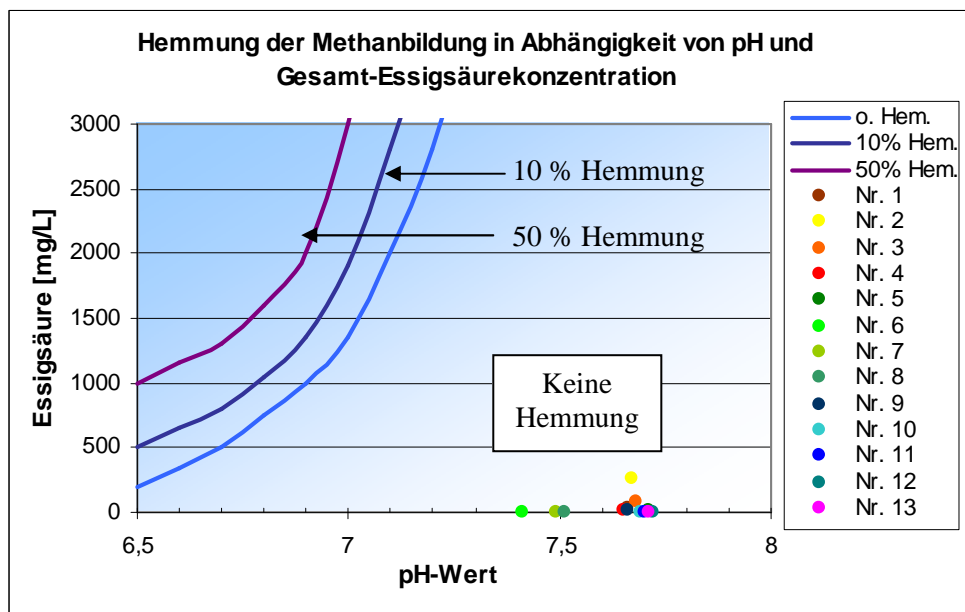
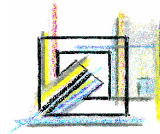


Abbildung 7-5: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit von pH-Wert und Gesamtessigsäurekonzentration von den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

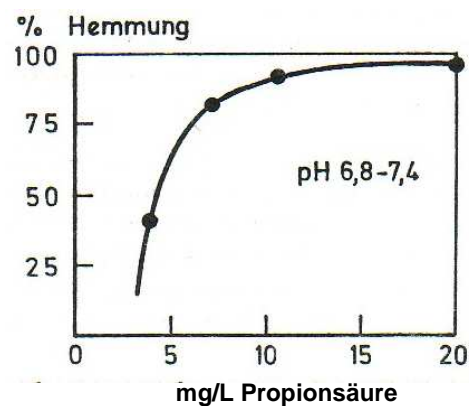
Abbildung 7-5 zeigt, dass bei einem Essigsäurekonzentrationsanstieg der im anaeroben Abbau trotz gleich bleibendem pH-Wert mit einer zunehmenden Hemmwirkung auf die Methanbakterien und somit auch auf die Gasproduktion zu rechnen ist. Zudem führt der Anstieg von organischen Säuren darüber hinaus direkt zum Absinken des pH-Wertes, so dass die Hemmung zusätzlich verstärkt wird.



In Abbildung 7-5 sind des Weiteren die Gesamt-Essigsäurenkonzentrationen der Substrat-Ansätze aus der ersten Versuchsreihe in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Das Diagramm zeigt, dass sämtliche Ansätze dieser Versuchsreihe mit Gesamt-Essigsäurekonzentrationen zwischen $<0,1$ und 260 mg/L deutlich unterhalb des Hemmbe-reiches lagen.

Aus diesem Grund wird zusätzlich eine mögliche Hemmung durch Propionsäuren unter-sucht. Dazu dient ein weiteres Diagramm analog zu Kroiss, 1986 (vgl. Abb. 7-6) [12], in dem die prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propionsäure für den pH-Bereich 6,8-7,4 dargestellt ist.

Abbildung 7-6: Prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propionsäure [Kroiss,1986]



Dieses Diagramm von Kroiss in Abbildung 7-6 stellt einen pH-Bereich von 6,8-7,4 dar und erfasst damit den pH-Bereich der vorliegenden Versuche (pH 7,7) nicht. Für eine grobe Einschätzung der Hemmwirkung ist es allerdings hinreichend.

Um eine mögliche Hemmung deutlich darzustellen, wurden die gemessenen Propionsäure-Konzentrationen nochmals zusammen mit Kurve in Abbildung 7-7 aufgetragen. Dort sind jene Substrate, deren anaerober Abbau von organischen Verbindungen hinsichtlich Propi-onsäure-Konzentrationen offensichtlich noch nicht komplett beendet war in Tabelle 7-4 (gekennzeichnet mit X) dargestellt.

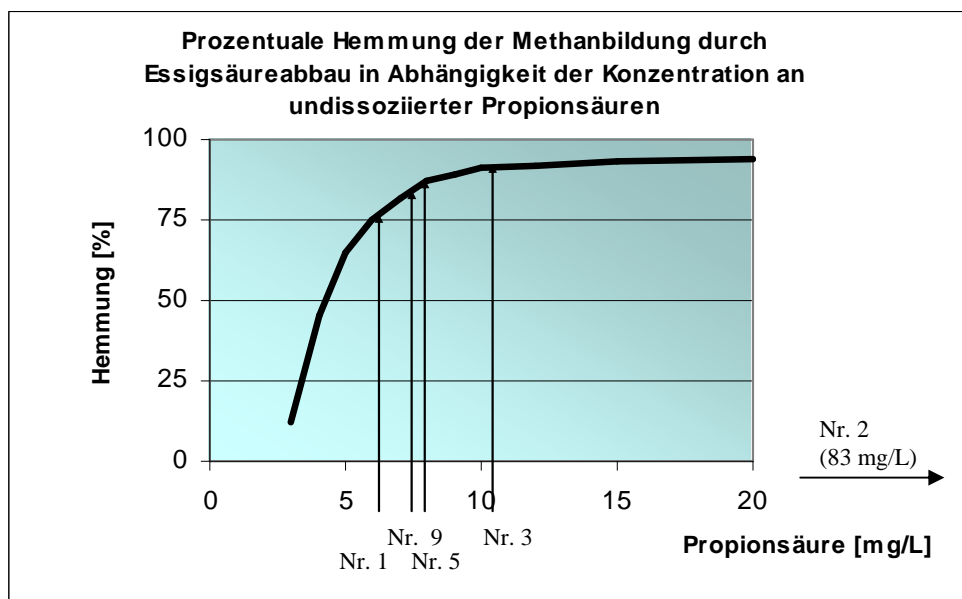
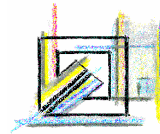


Abbildung 7-7: Prozentuale Hemmung der Methanbildung durch Essigsäureabbau in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierten Propionsäure von den Substraten der Versuchsreihe 1

Daraus geht hervor, dass mit zunehmender Propionsäure-Konzentration im Substrat verstärkte Hemmwirkungen auftreten. Die verbliebenen und zum Teil noch auffälligen Propionsäure-Konzentrationen der angesprochenen Substrate (Nr. 1-3, 5 und 9) aus der ersten Versuchsreihe sind, bis auf Nr. 2, in der Abbildung 7-8 dargestellt. Die Konzentration der Propionsäure im PS[120°C] (Nr. 2) war mit 83 mg/L für eine maßstabsgerechte und dennoch übersichtliche Darstellung im Diagramm zu hoch. Demzufolge kann angenommen werden, dass bei diesem Ansatz der anaerobe Abbauprozess durch die ablesbare Hemmung von über 90 % stark verlangsamt wurde. Bei den anderen erwähnten Substraten mit Konzentrationen zwischen 6,8-10,5 mg/L ist laut dem Diagramm nach Kroiss ebenfalls eine starke Hemmung zwischen 77-90 % anzunehmen. Die abgelesenen prozentualen Hemmwirkungen gelten dabei nur als Größenordnung und sind nicht als verbindliche Angabe zu verstehen. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass in den entsprechenden Substraten die Methanbildung durch zu hohe Propionsäure-Konzentrationen gehemmt wurde, was letztendlich den Stabilisierungsprozess entsprechend verlangsamt.



7.1.2. Gasertrag des anaeroben Abbaus

Der anaerobe Abbau der Substrate der ersten Versuchsreihe wurde am 10. März 2008 gestartet. Der Versuch dauerte bis zur Einstellung der Bakterienaktivität an. Nach der Verlangsamung und letztlich der Einstellung der Bakterienaktivität, gemessen durch die Gasproduktion, wurde eine weitestgehende Stabilisierung der Schlämme vorausgesetzt, weshalb die Versuche nach etwa 6 Wochen (42-45 Tage) beendet wurden.

Während dieses Zeitraums wurden die gebildeten Gasmengen unter Umgebungsdruck nach DIN 38414 S8 [10] ermittelt.

Für eine bessere Beurteilung der gebildeten Gaserträge wurde für jeden Schlamm ein einzelnes, kumulatives Diagramm über den gesamten Untersuchungszeitraum erstellt.

▪ Impfschlamm

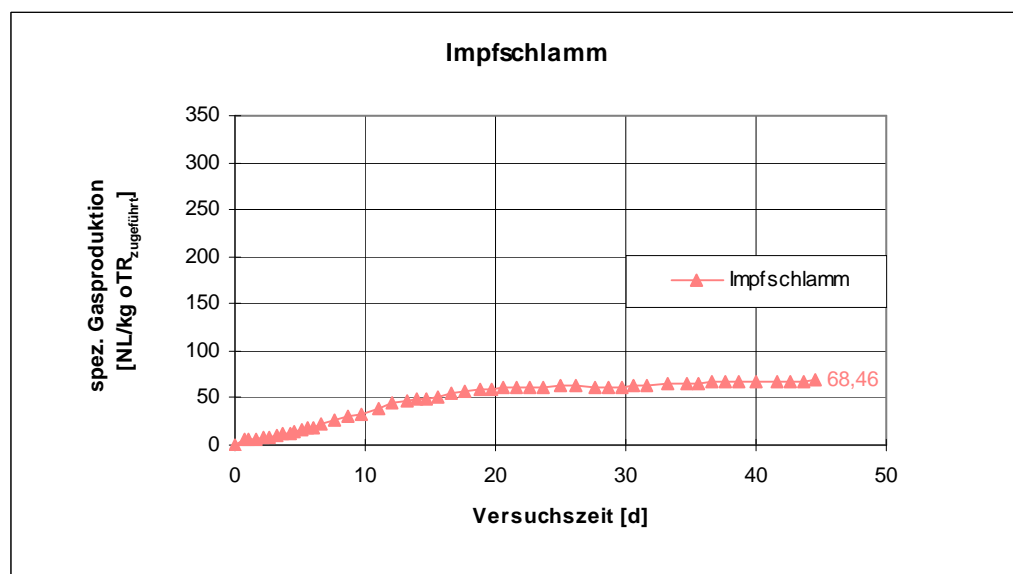
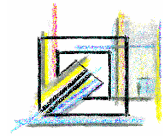


Abbildung 7-8: Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlamm aus der Versuchsreihe 1

In Abbildung 7-8 ist der Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlamm dargestellt.

Bei Betrachtung des Diagramms ist eine sofort beginnende, jedoch eher geringe aber gleichmäßige Gasproduktion zu sehen, welche nach ca. drei Wochen zum Erliegen kam. Der spezifische Gesamtgasertag des Impfschlammes lag nach Abschluss der Faulung bei 68,46 NL/kg oTR_{zugeführt}.

Der vorliegende Verlauf der Gasproduktion war auf die Restaktivität der Mikroorganismen zurückzuführen. Die Bakterien im Faulschlamm ernährten sich zuerst noch von den restlichen



Nährstoffen im Schlamm, bevor sie auf die gespeicherten Energie (ATP) zurückgriffen. Nachdem auch diese nach etwa 20 Tagen aufgebraucht war, haben die Bakterien ihre Aktivität eingestellt, was sich in einem ab diesem Zeitpunkt konstanten Gesamtgasertrag niederschlug.

Dieser in dem Blind-Ansatz gebildete Gasanteil war in allen Substrat-Ansätzen aufgrund der Impfschlammzugabe vorhanden. Bei der Beurteilung des Gasertrages der Ausfäulung unterschiedlicher Substrate ist der Gasertrag des Impfschlammes jedoch verfälschend, weshalb dieser von dem gesamten Gasertrag abgezogen wurde. Somit erhielt man die reinen Gaserträge aus den Substraten, welche damit in den Auswertungen miteinander und/oder mit der Literatur vergleichbar wurden.

Für die Auswertung erfolgt die Beurteilung der in den Diagrammen dargestellten Gaserträge hinsichtlich dreier Merkmale:

- der Anlaufphase (die ersten Tage), welche die Adaption der Mikroorganismen an das vorliegende Substrat beschreibt,
- dem Verlauf der Gasproduktion, z. B. anhand der Steigung oder Vergleichmäßigung des Gasertrages und
- letztlich dem absoluten Gasertrag nach der Stabilisierung.

▪ **Primärschlamm (PS)**

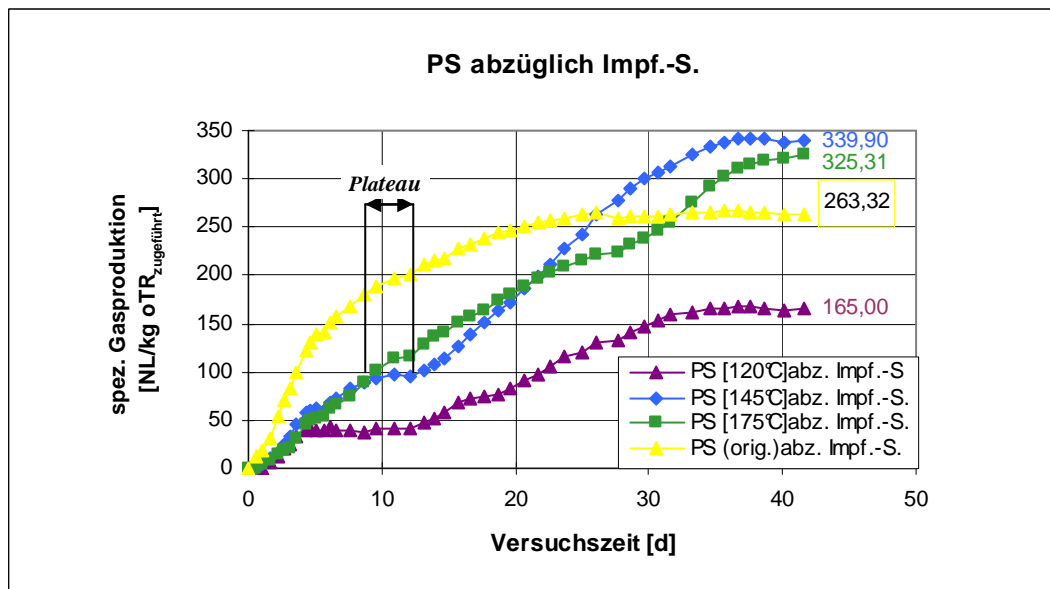
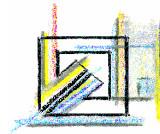


Abbildung 7-9: Gasertrag der Primärschlämme (PS) abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1



In Abbildung 7-9 sind die Faulgaserträge der Primärschlämme (PS) abzüglich des Gasertrags des Impfschlammes über die komplette Versuchsdauer dargestellt.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der spezifische Gesamtgasertrag des unbehandelten Primärschlammes mit ca. 263 NL/kg $oTR_{zugeführt}$ niedriger lag als die des bei 145 °C und 175 °C aufgeschlossenen PS mit 325 und 339 NL/kg $oTR_{zugeführt}$. Der Gasertrag des bei 120 °C vorbehandelten Primärschlammes lag hingegen bei 165 NL/kg $oTR_{zugeführt}$.

Der Verlauf in der Anfangsphase zeigt, dass die Bakterien im unbehandelten (orig.) Primärschlamm schneller und stärker mit der Gasproduktion begannen als im Batch-Ansatz der hydrolysierten Primärschlämme. Dies lag in erster Linie an der bereits vorhandenen Adaption der Bakterien an den PS (orig.). In den hydrolysierten Primärschlämmen benötigten die Mikroorganismen hingegen etwas Zeit, da sie sich erst an die neuen Bedingungen durch das hydrolysierte Substrat anpassen mussten. Des Weiteren wird durch die Abbildung deutlich, dass im unbehandelten Substrat der Abbau der verfügbaren organischen Inhaltsstoffe weitgehend funktioniert hatte. Dies belegt der asymptotische Verlauf des Gasertrags beim unbehandelten PS, während bei den behandelten Primärschlämmen deutlich unregelmäßigere Gasbildung zu erkennen war, welche sich in „Plateaus“ ausdrückt. Ein Grund für diese Effekte ist wahrscheinlich die geringe Zugabe von Bakterienmasse bei der Ansetzung der hydrolysierten PS-Ansätze. Zudem ist vorstellbar, dass durch die TDH-Behandlung schwerer abbaubare Stoffe bzw. Verbindungen entstanden waren. Infolgedessen mussten sich die Bakterien innerhalb des Versuchszeitraums unter Umständen mehrmals adaptieren, bevor ein Substrat komplett abgebaut werden konnte. Diese zwischenzeitlich eingetretenen Adaptionsphasen gehen mit verminderter Gasproduktion einher, die sich in den „Plateaus“ in den Gaserträgen der hydrolysierten PS-Schlämme niederschlägt. Da diese zwischenzeitliche Vergleichmäßigung im Gasertrag in allen Batch-Ansätzen zeitgleich nachgewiesen wurden, können Undichtigkeiten jeglicher Art ausgeschlossen werden.

Trotz des unregelmäßigen Verlaufes und dem irrtümlich zu frühen Abbruch des Faulversuchs ist die Gasproduktion bei den 145 °C und 175 °C hydrolysierten Substraten um etwa 25-30 % größer gewesen, als im unbehandelten Substrat. Der höhere Gasertrag der aufgeschlossenen PS ist auf den größeren Anteil an freiverfügbaren organischen Substanzen durch die TDH-Vorbehandlung zurück zu führen. Die vergleichsweise geringen Gaserträge des PS[120°C] konnten mit der in Abschnitt 7.1.1. nachgewiesenen Propionsäure-Hemmung erklärt werden.

Eine Faulprozessbegleitende Untersuchung auf eventuelle Störfaktoren zum Zeitpunkt der „Plateaubildung“ konnte nicht durchgeführt werden, da die verwendeten Batch-Flaschen systembedingt, während des Versuchs aufgrund sonst eindringendem Sauerstoff und resultierender Hemmung der Methanbakterien nicht geöffnet werden konnten.



In Tabelle 7-5 werden die Gaserträge der Versuchsreihen mit den Erfahrungen aus der Praxis anhand von [13] verglichen. Diese beschreibt die spezifische Gasproduktion von unhydrolysiertem Roh-, Primär-, und Überschussschlamm.

Tabelle 7-5: Spezifische Gasproduktion von bestimmten Schlammarten [13]

Schlammart (unbehandelt)	oTR-Abbaugrad [%]		Spez. Faulgasvolumen [NI/ kg oTR _{zugeführt}]	
	Literatur	Versuch	Literatur	Versuch
Rohschlamm	ca. 45	ca. 36	400- 500	ca. 238
Primärschlamm	55- 60	ca. 38	500- 600	ca. 263
Überschussschlamm	25- 30	ca. 32	200- 300	ca. 208

Das in den Versuchsreihen ermittelte Faulgasvolumen wurde auf den oTR_{zugeführt} bezogen. Demnach wäre, laut Literaturangabe, beim unbehandelten Primärschlamm ein Gasertrag von ca. 500-600 NI/kg oTR_{zugeführt} zu erwarten gewesen. Der tatsächlich in der vorliegenden Arbeit festgestellte Ertrag von 263 NI/kg oTR_{zugeführt} beträgt damit nur etwa die Hälfte des Erwartungswertes der Literatur.

Der Grund für diese starke Abweichung ist höchstwahrscheinlich die bereits beschriebene zu geringe Bakterienmassenzugabe bei der Ansetzung der Batch-Flaschen.

Ein weiterer Grund kann, wie sich anhand der organischen Säuren herausstellte, der unvollständige Abbau in den Substraten PS (orig), [120°C] und [145°C] gewesen sein. Demnach ist es denkbar, dass durch die Propionsäure-Hemmung und gegebenenfalls eine Ammoniakhemmung ein weiteres noch größeres Plateau im Gasertrag dieser Primärschlamm-Ansätze aufgetreten war. Die Hemmungen hatten den Abbau der organischen Substanzen und folglich die Gasproduktion soweit verringert, dass von einer vollständigen Stabilisierung ausgegangen und der Versuch frühzeitig abgebrochen wurde. Ein vollständiger Abbau hätte wahrscheinlich zu einer deutlichen Erhöhung des spezifischen Gasertrages geführt.



▪ Überschussschlamm (ÜSS)

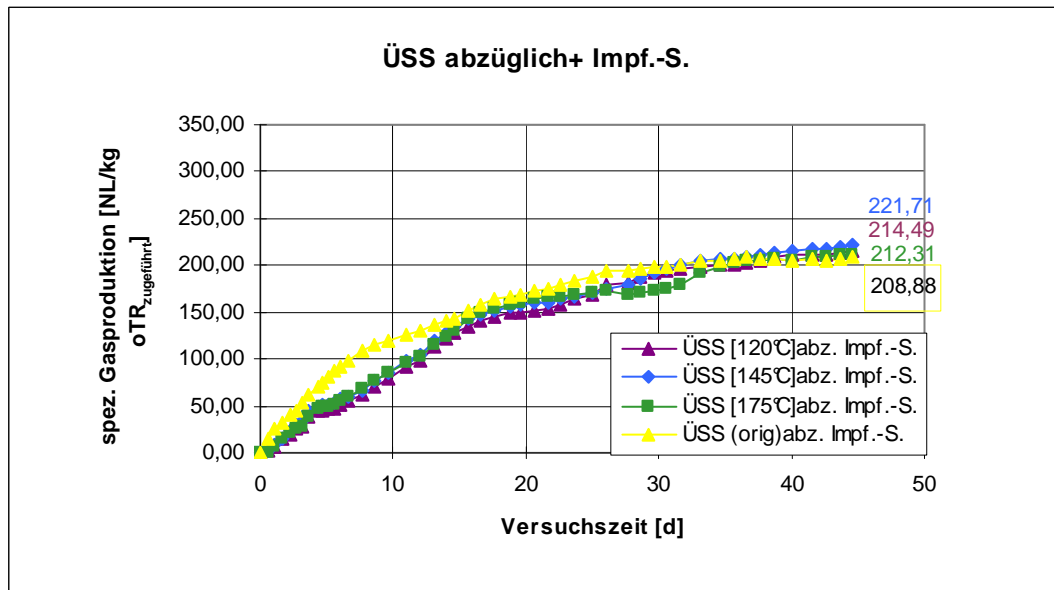


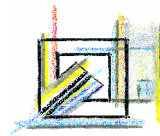
Abbildung 7-10: Gasertrag der Überschussschlämme (ÜSS) abzüglich des Impfschlammanteils über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt aus der Versuchsreihe 1

In Abbildung 7-10 sind die Gaserträge der Überschussschlämme (ÜSS) abzüglich des Impfschlammanteils über den gesamten Versuchszeitraum dargestellt.

Es ist zu sehen, dass die Gaserträge der hydrolysierten ÜSS von 212-221 NL/kg oTR_{zugeführt} am Ende der Faulung knapp über dem des unbehandelten ÜSS mit 208 NL/kg oTR_{zugeführt} lagen.

Der Unterschied zwischen den einzelnen Substraten ist, wie die Werte zeigen, wiedererwartend gering. Schon in den ersten Tagen während der Adaption war kein großer Unterschied in den Gaserträgen der vorbehandelten Substrate erkennbar. Während der Substratansatz mit dem unbehandelten ÜSS aufgrund der vorhandenen Adaption unverzüglich mit dem anaeroben Abbau begann, benötigten alle hydrolysierten Ansätze zuvor eine geringe Adaptionszeit zur Anpassung an die neuen Milieubedingungen.

Selbst die Gasproduktionsverläufe über den gesamten Versuchszeitraum unterschieden sich kaum voneinander. Der Batch-Ansatz mit unbehandeltem Überschussschlamm hat aufgrund der vorhandenen Adaptionsbedingungen zu Beginn einen höheren und gleichmäßigeren Gasertrag als die mit den aufgeschlossenen ÜSS. Zudem traten in den Überschussschlämmen gelegentlich geringe Plateaus auf. Es ist anzunehmen, dass sich die Bakterien in dieser Zeit auf schwerer abzubauen Stoffe eingestellt hatten. Dennoch war der Faulgasertrag ab dem 15ten Tag in allen Überschussansätzen etwa gleich groß. Der Gesamtgasertrag am Ende des anaeroben Abbaus zeigt, dass die Ansätze mit hydrolysierten Substraten im Vergleich zum unhydrolysiertem ÜSS nur einen Mehrertrag von 2-6,5 % aufwiesen. Angesichts des hohen Bakterienmasseanteils und der



nachgewiesenen hohen Aufschlussgrade im ÜSS und dem folglich besten Aufschlussgrad (vgl. Abschnitt 6.3.) der verwendeten Substrate, wären deutliche Unterschiede hinsichtlich des Abbaus und des Gesamtgasertrages zu erwarten gewesen.

Beim Vergleich des spez. Gasvolumens aus der Literatur (siehe Tabelle 7-5) mit dem Gesamtgasertrag des unbehandelten Überschussschlammes aus dem Versuch fällt auf, dass die Werte in etwa übereinstimmen. Die 208 NL/kg oTR_{zugeführt} des ÜSS (orig.) entsprechen dem in der Literatur angegebenen Bereich von 200-300 NL/kg oTR_{zugeführt}. Weshalb die Faulgasproduktionen trotz nachgewiesener vollständiger Stabilisierung und fehlender Hemmung bei den aufgeschlossenen Substraten nicht größer war, konnte mit den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen nicht geklärt werden und bedürfte näherer Untersuchung mit weitgehender Analytik.

- **Mix (50 % PS und 50 % ÜSS)**

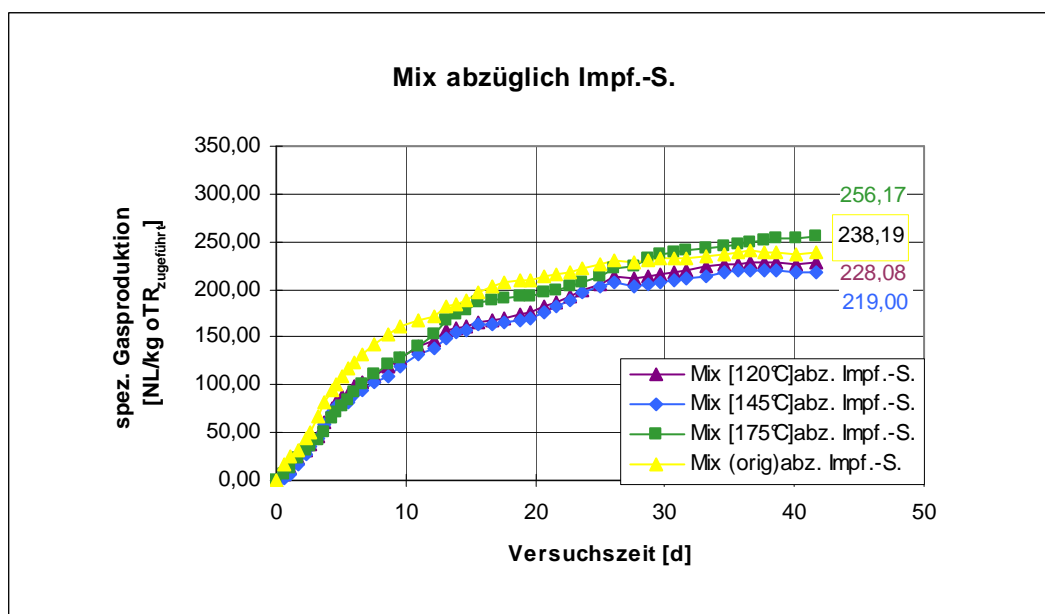
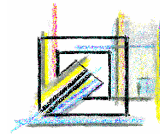


Abbildung 7-11: Gasertrag der Gemische aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) abz. des Impfschlammanteils aus der Versuchsreihe 1

In Abbildung 7-11 sind die Gaserträge des Mixes, einem Gemisch aus 50 % PS und 50 % ÜSS, abzüglich des Impfschlammanteils dargestellt.

Die Gesamtgaserträge der hydrolysierten Substrat-Mixansätze lagen zwischen 219 NL/kg oTR_{zugeführt} und 256 NL/kg oTR_{zugeführt}, während der des unbehandelten Substrates einen Gasertrag von 238 NL/kg oTR_{zugeführt} aufwies.

Wie die Werte und die Darstellung im Diagramm zeigen, gab es auch in diesen Substraten bezüglich der TDH-Vorbehandlung unerwarteterweise keine größeren Unterschiede im Verlauf der



Gasproduktion und des Gesamtgasertrages. Diese wäre aufgrund des 50 %igen Anteils an gut aufgeschlossenen Überschussschlamm im Substrat zu erwarten gewesen.

Die Abbildung zeigt, dass die Bakterien im unbehandelten Substratansatz sofort nach dem Einbau der Batch-Flaschen mit dem anaeroben Abbau begonnen hatten und dieser über den gesamten Versuchszeitraum gleichmäßig verlief. Auch in den hydrolysierten Substrat-Ansätzen hatte nur wenig später die Faulgasproduktion eingesetzt. Dennoch war der anaerobe Abbau bei den hydrolysierten Substraten, repräsentiert durch den spezifischen Gasertrag, unregelmäßiger. In der zweiten und in der dritten Woche sind in den Ansätzen der hydrolysierten Substrate mehr oder weniger stark ausgeprägte Plateaus zu erkennen. Diese werden vermutlich, wie bei den behandelten Primärschlämmen, auf schwerer abbaubare Verbindungen in den Substraten nach der thermischen Vorbehandlung zurück zu führen sein, an welche sich die Mikroorganismen erst adaptieren mussten.

Die oben aufgeführten Gesamtgaserträge in den verschiedenen Mix-Substrat-Ansätzen weisen ebenfalls kaum Unterschiede auf. Der Gasertrag des unbehandelten Gemisches lag bei 238 NL/oTR_{zugeführt}, was deutlich unterhalb der Literaturangabe von 400-500 NI/kg oTR_{zugeführt} lag. Die Tatsache, dass nur der Gasertrag des bei 175 °C aufgeschlossenen Substrates über dem des unbehandelten Mixes lag, lässt die Gaserträge des Mixes ebenfalls fragwürdig erscheinen.

Auch die Analysen der Substrat-Ansätze Mix[120°C] und [145°C] lieferten aufgrund der nahezu vollständigen Stabilisierung keine neuen Erklärungsansätze über die sehr niedrig erscheinenden spezifischen Gesamtgaserträge.



▪ unbehandelten (orig.) Substrate

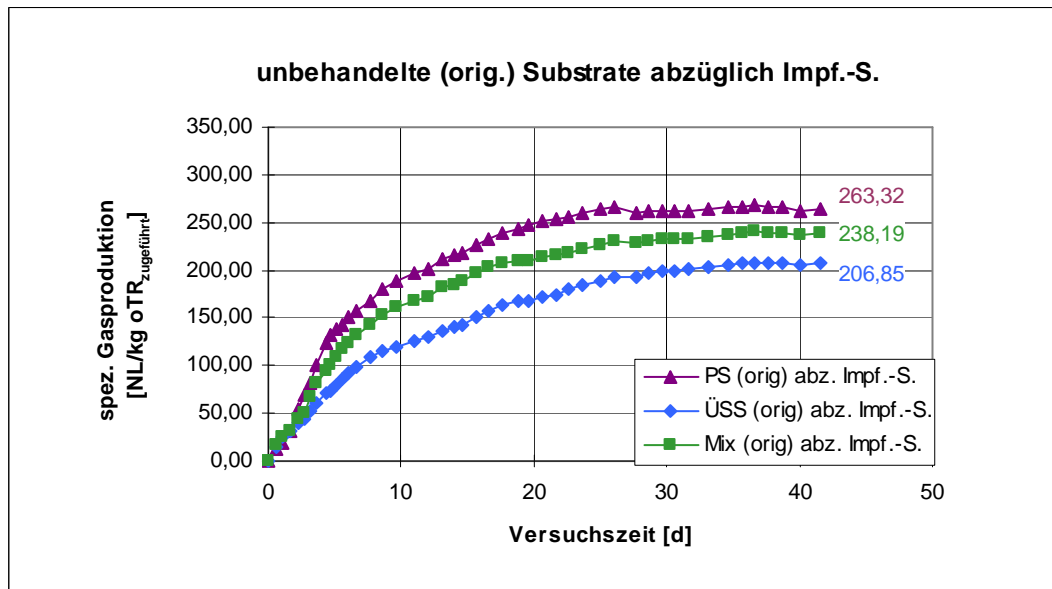


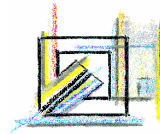
Abbildung 7-12: Gaserträge der unbehandelten (orig.) Schlämme PS, ÜSS, Mix abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 1

In Abbildung 7-12 sind die Gaserträge der unbehandelten Substrate, Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS) und des Gemisches aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) nochmals für einen direkten Vergleich dargestellt.

Wie erwartet war der Gasertrag des unbehandelten Primärschlamm-Ansatzes mit 263 l/kg am größten und der des Überschussschlammes mit 206,85 NL/kg oTR_{zugeführt} am niedrigsten. Folglich befand sich der Faulgasertrag aus dem anaeroben Abbau des Ansatzes mit unbehandeltem Mixsubstrat mit 238 NL/kg oTR_{zugeführt} ziemlich genau zwischen den Erträgen des PS und ÜSS. Allerdings war der Gasertrag des unhydrolysierten Überschussschlamm-Ansatzes der einzige, welcher mit den Angaben aus Tabelle 7-5 übereinstimmte. Der Gaserträge des unbehandelten Primärschlammes und des Mixes hätten nach Angabe der Literatur [13] unter normalen Umständen etwa doppelt so groß sein sollen.

7.1.3. TR, GV und oTR der Ansätze

Für die Batch-Versuche wurden die Ansätze entsprechend dem Substat-Impfschlammverhältnis nach Abschnitt 4.4. angesetzt und in die Batch-Flaschen gefüllt. Um Rückschlüsse auf den spezifischen anaeroben Abbau ziehen zu können, wurden als Bezugsgrößen von allen Batch-Ansätzen der Trockenrückstand (TR), der Glühverlust (GV) und der organische Trockenrückstand (oTR)



vor Faulprozessbeginn bestimmt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in den nachfolgenden Balkendiagrammen.

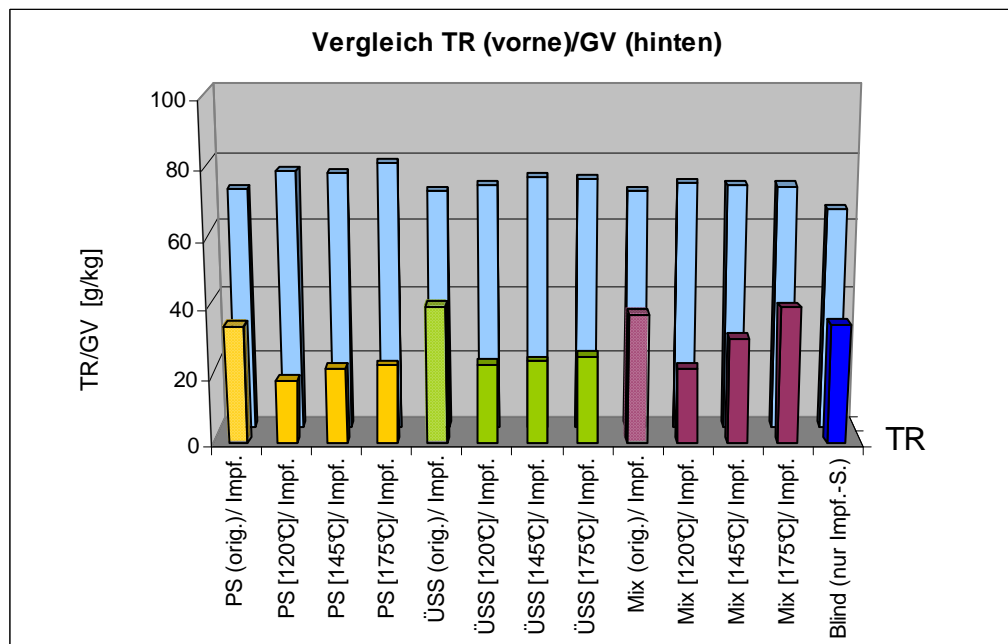


Abbildung 7-13: Trockenrückstände (TR) und Glühverluste (GV) der Substrat-Ansätze vor der Faulung

Abbildung 7-13 zeigt ein Diagramm, in dem im Vordergrund die Trockenrückstände und im Hintergrund die Glühverluste der Substrat-Ansätze aus der ersten Versuchsreihe aufgetragen sind.

Die Trockenrückstände betragen im unbehandelten Primärschlamm-Ansatz ca. 34 g/kg und etwa 19-23 g/kg in den Ansätzen der hydrolysierten PS. Der TR-Gehalt der Überschussschlamm-Ansätze lag beim unbehandelten Substrat bei ca. 40 g/kg und in den thermisch vorbehandelten Substraten zwischen 23-26 g/kg. In den Batch-Ansätzen mit den Substratgemischen aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) betrug der TR beim unhydrolysierten Substrat ca. 38 g/kg und bei den der hydrolysierten Substraten etwa 22-40 g/kg. Der Trockenrückstand des reinen Impfschlamm-Ansatzes (Blind) lag bei ca. 35 g/kg.

In dem Diagramm ist zu erkennen, dass innerhalb einer Schlammmart zwischen den hydrolysierten und den unhydrolysierten Substrat-Ansätzen Schwankungen auftraten. Beim Vergleich der TR-Gehalte von den Substraten nach der thermodynamischen Behandlung und denen der Substrat-Impfschlamm-Ansätze fällt auf, dass die Schwankungen in den Substrat-Impfschlamm-Ansätzen größer waren. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die TR-Gehalte in den Batch-Ansätzen nicht nur durch den hydrolysebedingten Wassereintrag verändert wurden. Die verbleibenden Abweichungen im TR sind vermutlich auf den zu Beginn in Abschnitt 7.1. beschriebenen Ansetzungsfehler vor der Batch-Flaschenbefüllung zurückzuführen. Begründet



durch die Ansetzungsfolge der Substrate (vgl. Tabelle 7-1) waren die TR-Änderungen in den ersten Ansätzen durch den höheren Verdünnungswassereintrag am größten. Demnach besaß der letzte Batch-Ansatz mit reinem Impfschlamm (Blind) die meiste Bakterienmasse aus dem zugeführtem Faulschlamm und folglich einen verhältnismäßig hohen TR. Dieser TR-Anteil durch Impfschlamm war in allen Ansätzen enthalten und hätte folglich unter identischen Bedingungen nicht höher als die Summe der TR aus Substrat und Impfschlamm in den anderen Ansätzen sein können.

Um eine Aussage über den in den Substraten befindlichen organischen Anteil treffen zu können, wurden die Glühverluste ermittelt.

Der Glühverlust des unbehandelten Primärschlamm-Ansatzes lag bei ca. 71 g/kg und die der hydrolysierten PS-Ansätze bei etwa 76-79 g/kg. Der GV im Ansatz mit nicht hydrolysiertem ÜSS betrug ca. 70 g/kg und in den hydrolysierten ÜSS ca. 72-75 g/kg. In den Batch-Flaschenansätzen mit unbehandeltem Substrat-Mix lag der GV bei ca. 70 g/kg und in denen mit behandeltem Substrat-Mix bei ca. 72-73 g/kg. Der Glühverlust des Impfschlammes betrug ca. 65 g/kg.

Bei Betrachtung der Glühverluste der Substrat-Impfschlamm-Ansätze fällt auf, dass der GV in den jeweiligen Batch-Substrat-Ansätzen durch den Impfschlammanteil bis zu 20 % geringer war als in den verwendeten Substraten nach der Hydrolyse. Zudem waren die Schwankungen im GV der Substrat-Impfschlamm-Ansätze größer. Nachdem im Abschnitt 6.1. belegt wurde, dass der organische Anteil in einem Substrat durch die TDH nicht verändert wird, kann der größte Teil der verbliebenen Schwankungen nur durch den beschriebenen Ansetzungsfehler verursacht worden sein.

Interessant für den Kläranlagenbetrieb und Ziel der Stabilisierung sind jedoch die TR-/oTR-Verringerungen durch die Faulung, da die verbleibende Menge an TR-Feststoffgehalt über die Höhe der Schlamm Entsorgungskosten entscheidet. Die abgebaute Menge an organischen Substanzen, repräsentiert durch den oTR-Abbau, ist hingegen für die Höhe des Biogasertrages von entscheidender Bedeutung.

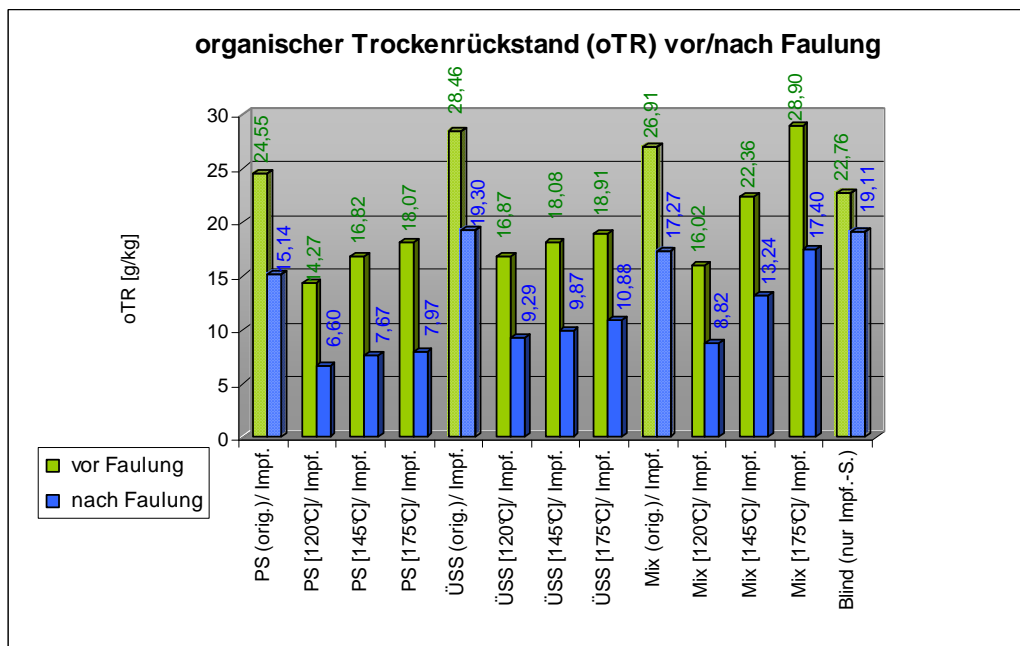
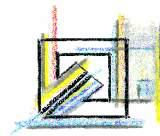
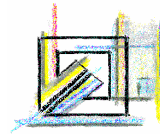


Abbildung 7-14: Organischer Trockenrückstand (oTR) vor und nach der Faulung in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

In Abbildung 7.14 sind organischen Trockenrückstände (oTR) der Substrat-Impfeschlamm-Ansätze vor (grün) und nach der Faulung (blau) der ersten Versuchsreihe dargestellt.

Die organischen Trockenrückstände betragen vor der Faulung im Substratansatz mit unhydrolysiertem Primärschlamm ca. 24 g/kg in denen der hydrolysierten PS etwa 14-18 g/kg. Nach der Faulung hatte der unbehandelte PS- Ansatz nur noch einen oTR von ca. 15 g/kg und die Ansätze mit thermisch vorbehandelten PS einen oTR-Gehalt zwischen 14 und 18 g/kg. Der oTR-Gehalt in den Batch-Ansätzen der Überschussschlämme lag vor dem anaeroben Abbau im unhydrolysiertem Substrat bei ca. 28 g/kg und in den hydrolysierten ÜSS zwischen 17 und 19 g/kg. Nach der Stabilisierung betrug der oTR im unbehandelten ÜSS- Ansatz nur noch ca. 19 g/kg und in den hydrolysierten ÜSS-Ansätzen zwischen 9 und 11 g/kg. In Substrat-Ansätzen mit den Mix-Substraten wurde vor der Faulung im unhydrolysiertem Substrat ein oTR-Gehalt von ca. 27 g/kg und in den hydrolysierten Substraten ein Gehalt zwischen 16 und 29 g/kg ermittelt. Nach dem Faulprozess hatte der unbehandelte Mix-Ansatz nur noch einen oTR von ca. 17 g/kg und die hydrolysierten Mix-Ansätze einen oTR-Gehalt von etwa 9-17 g/kg. Bei dem reinen Impfschlamm-Ansatz ist hingegen nur eine niedrige Verringerung des organischen Trockenrückstandes aufgetreten. Der oTR-Gehalt lag vor der Faulung bei ca. 23 g/kg und nach der Faulung bei ca. 19 g/kg.

Bei Vergleich der oTR-Gehalte der Ansätze einer Schlammart fallen sowohl vor als auch nach der Faulung relativ große Differenzen zwischen unhydrolysiertem und hydrolysiertem Ansatz



auf. Werden vergleichend die oTR-Gehalte der Substrat-Impfslamm-Ansätze und der Substrate nach der Hydrolyse (ohne verrechneten Verdünnungsfaktor) hinzugezogen fällt auf, dass die oTR-Gehalte in den Batch-Ansätzen generell geringer waren. Dieses kann nur auf den zugegebenen Impfslamm zurückgeführt werden. Gestützt auf die vorherigen Auswertungen des TR und GV wird angenommen, dass der den ersten Versuchen zugegebene Impfslamm im Verhältnis zu viel Überstand enthielt und damit zu weiteren Verdünnungseffekten und folglich zu den nachgewiesenen oTR-Veränderungen führte.

Anhand der oTR-Gehalte vor und nach der Faulung geht aus den dargestellten Werten im Diagramm hervor, dass durch den Faulprozess die organischen Substanzen in den Substrat-Ansätzen abgebaut wurden. Der biologische Abbau organischer Verbindungen innerhalb eines Substrates, welcher in der Faulung auf die Stoffwechselvorgänge von Mikroorganismen zurückzuführen ist, lässt sich anhand des Abbaugrades beschreiben. Für eine bessere Beurteilung wurden diese Abbaugrade aus den Werten der organischen Trockenrückstände vor und nach der Faulung ermittelt. Um die in Abbildung 7-15 dargestellten Abbaugrade η_{oTR} der Substrate besser beurteilen zu können, wurden Angaben aus einer Literatur [13] bezüglich der Abbaugrade beim Primärschlamm, Überschussschlamm, sowie dem Rohschlamm (bzw. Mix) herangezogen. Die Abbaugrade sind aus der Literatur und Versuch im Abschnitt 7.1.2. in Tabelle 7-5 aufgeführt.

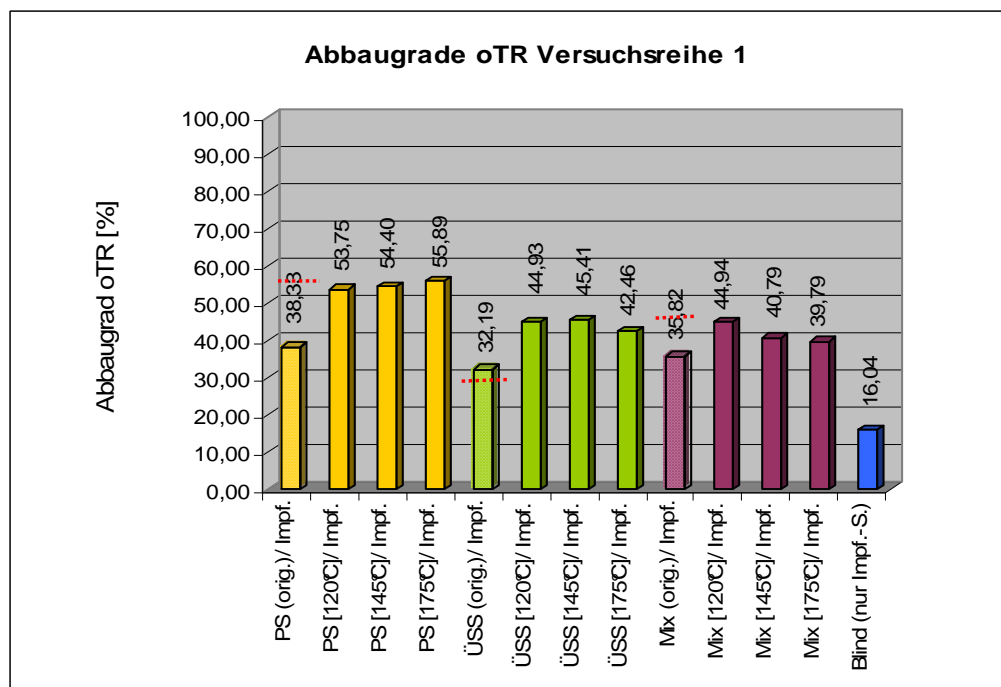
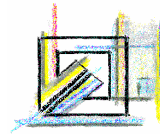


Abbildung 7-15: oTR-Abbaugrade der Substrate der Versuchsreihe 1

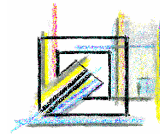


In Abbildung 7-15 sind die oTR-Abbaugrade der Substrate aus der ersten Versuchsreihe dargestellt. Die rot gestrichelten Linien oberhalb der unbehandelten Substraten geben die Durchschnittswerte aus der verwendeten Literatur an.

Der oTR-Abbaugrad des Ansatzes mit unhydrolysiertem Primärschlamm lag bei ca. 38 % und die der hydrolysierten PS zwischen 53 und 56 %. Der Batch-Ansatz mit unbehandeltem Überschussschlamm wies einen oTR-Abbau von ca. 32 % und die behandelten ÜSS einen von 42- 45 % auf. Die Abbaugrade der Substrat-Mixansätze lagen beim Ansatz mit unhydrolysiertem Mix bei ca. 36 % und die der hydrolysierten Substrate bei etwa 39-45 %.

Allgemein ist unabhängig vom Schlamm in allen Batch-Ansätzen mit hydrolysierten Substraten ein höherer Abbau als bei unhydrolysierten Substraten zu erkennen, wobei der Primärschlamm mit 50 % die höchsten Abbauraten hervorbrachte. Dabei war keine Abhängigkeit von der Hydrolysetemperatur feststellbar.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur fällt auf, dass der oTR-Abbaugrad von ca. 38 % im unbehandelten Primärschlamm durchschnittlich ca. 20 % geringer als die in der Quelle verwendete Angabe von 55-60 % oTR-Abbau war. Auch der oTR-Abbaugrad des unbehandelten Mixes befand sich mit 36 % ca. 9 % niedriger als der in früheren Untersuchungen ermittelte Abbaugrad von 45 % [13]. Dieser vergleichsweise geringe oTR-Abbau in dem unhydrolysiertem PS- und Mixansatz ist, wie die Auswertung der organischen Säuren zeigte, vermutlich auf einen unvollständigen Abbau zurückzuführen. Durch die relativ hohe Propionsäure-Hemmung in beiden Substraten und zusätzlich durch die deutliche Ammoniakhemmung im unhydrolysierten Mix wurde der anaerobe Abbau und folglich auch die Gasproduktion dementsprechend verlangsamt. Dies führte letztlich zu der Annahme einer vollständigen Stabilisierung, worauf der Faulprozess frühzeitig beendet wurde und logischerweise zu einem nicht vollständig abgebauten oTR. Im Ansatz des unbehandelten Überschussschlammes, dessen Abbau bereits vollständig abgeschlossen war, entsprachen die 32 % im Abbaugrad hingegen in etwa der Literaturangabe von 25-30 %. Für die hydrolysierten Substrate standen jedoch keine Literaturangaben zur Verfügung, so dass nur eine Beurteilung der Abbaugrade in Bezug auf die verbliebenen organischen Säuren durchgeführt werden konnte. In den thermisch vorbehandelten Substraten PS[120°C] und [145°C], sowie den Mix[120°C] und[145°C] lagen, wie sich anhand der verbliebenen Gehalte an organischen Säuren feststellen ließ, im Gegensatz zu PS[175°C] und Mix[175°C] noch keine vollständige Stabilisierung vor. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die oTR-Abbaugrade bei einer vollständigen Stabilisierung größer gewesen wären.



In dem reinen Impfschlamm-Ansatz war der Abbau organischer Verbindungen am geringsten. Dies war aufgrund fehlender Substratzugabe zu erwarten gewesen. Der dennoch stattgefunden Abbau kann durch die Aufzehrung der Bakterienmasse begründet werden.

7.1.4. CSB, CSB-Abbaugrad und CSB_f der Ansätze

Im Kläranlagenbetrieb stellen die Zentratwässer aus der Faulung eine maßgebende Quelle für die Rückbelastung der Belebungsstufe dar. Um Aussagen auf die Rückbelastung zu erhalten wurden die Substrat-Ansätze nach den Faulversuchen auf den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) und den gelösten chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB_f) untersucht.

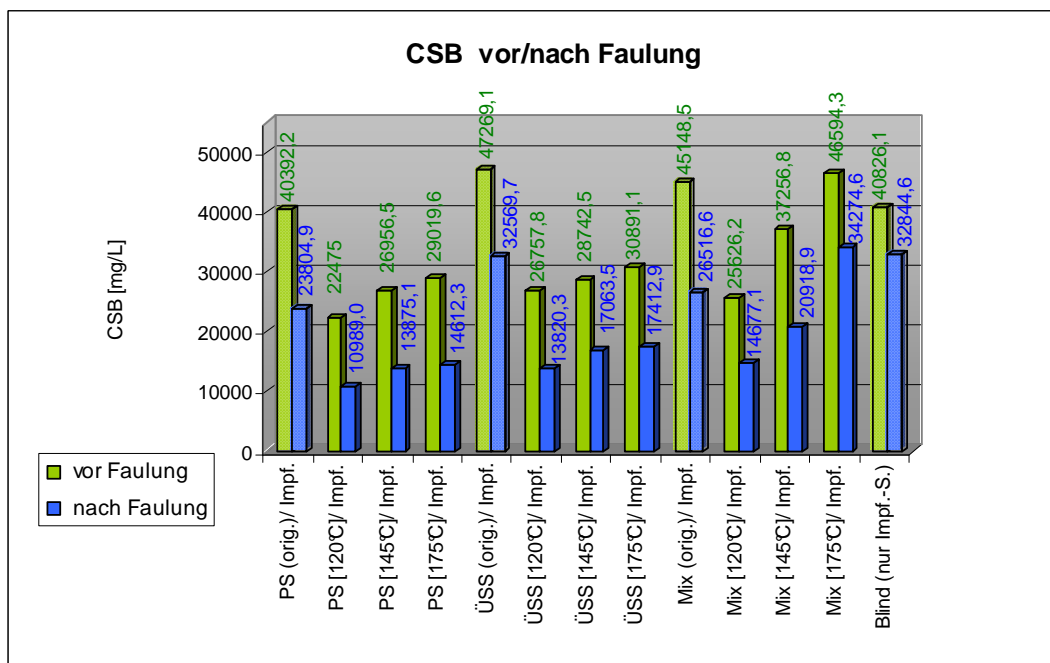
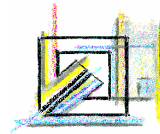


Abbildung 7-16: Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) vor und nach der Faulung in den Substraten der Versuchsreihe 1

Im Balkendiagramm der Abbildung 7-16 ist der chemische Sauerstoffbedarf der Substrat-Ansätze aus der ersten Versuchsreihe vor (grün) und nach dem Faulungsprozess (blau) aufgetragen.

Der chemische Sauerstoffbedarf des Batch-Ansatzes mit unhydrolysierten Primärschlamm lag vor der Faulung bei ca. 40000 mg/L und die der hydrolysierten PS zwischen 22000 und 29000 mg/L. Nach dem Faulprozess besaß der Ansatz mit unbehandelten PS noch einen CSB-Gehalt von ca. 24000 mg/L und die thermisch vorbehandelten PS einen Gehalt von etwa 11000-15000 mg/L. Der CSB-Gehalt im Ansatz mit unhydrolysiertem Überschussschlamm betrug vor der Fau-



lung ca. 47000 mg/L, der Gehalt in den hydrolysierten Überschussschlamm-Ansätzen etwa 27000-31000 mg/L. Nach der Stabilisierung lag der CSB im Ansatz des unbehandelten ÜSS bei ca. 33000 mg/L und in den aufgeschlossenen Überschussschlamm-Ansätzen bei etwa 14000-17000 mg/L. Der chemische Sauerstoffbedarf der Substrat-Mixansätze lag vor dem anaeroben Abbau im unhydrolysiertem Mix bei ca. 45000 mg/L und in den hydrolysierten Substraten zwischen 26000 und 47000 mg/L. Nach dem Abbau betrug der CSB nur noch ca. 27000 mg/L im unhydrolysiertem Mixansatz und zwischen 15000 und 34000 mg/L in den unhydrolysierten Mixansätzen. Beim Impfschlamm verringerte sich der CSB-Gehalt von ca. 41000 mg/L auf ca. 33000 mg/L.

Die CSB-Differenzen der Ansätze einer Schlammart untereinander sind wie beim oTR-Gehalt auf den Wassereintrag während der TDH und die unterschiedlichen Mengen Impfschlamm als eingebrachte Bakterienmasse zurückzuführen. Die anschließende Darstellung der CSB-Abbaugrade der Substrat-Ansätze aus der ersten Versuchsreihe in Abbildung 7-17 zeigt, wie viel CSB in den Substraten während des Faulprozesses abgebauten wurde.

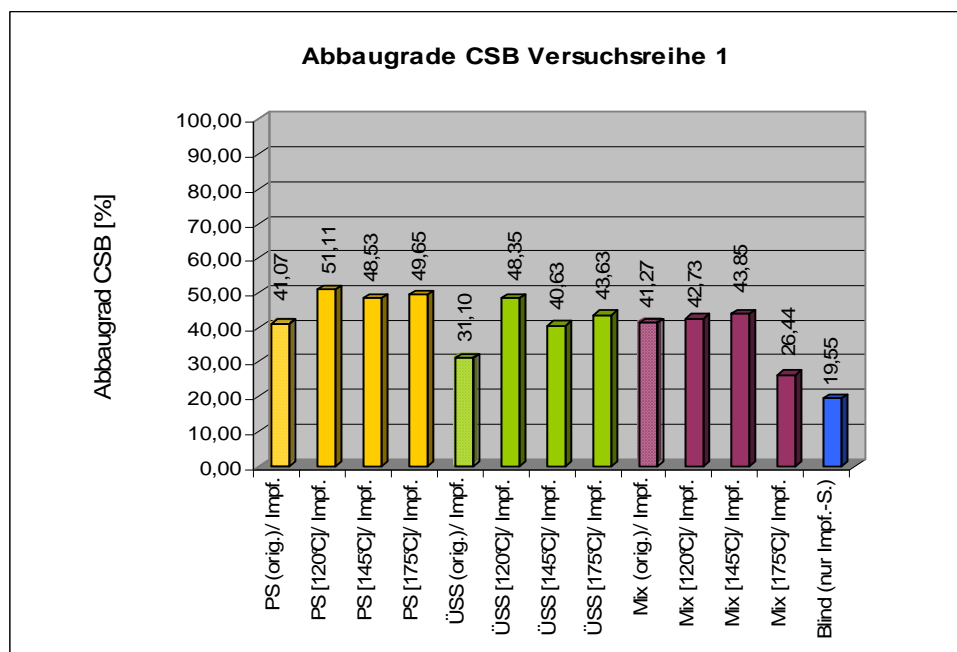


Abbildung 7-17: CSB-Abbaugrade der Substrat-Ansätze aus der Versuchsreihe 1

Der Abbaugrad lag im Batch-Ansatz mit unbehandeltem Primärschlamm bei ca. 41 % und bei den behandelten Primärschlämmen zwischen 49 und 51 %. Der CSB-Abbaugrad betrug im Ansatz mit unhydrolysiertem Überschussschlamm ca. 31 % und in denen mit hydrolysierten ÜSS etwa 41-44 %. Die Abbaugrade der Substrat-Mixansätze lagen im unbehandelten Substrat bei ca.



41 % und in den hydrolysierten Substraten zwischen 41 und 44 %. Im Impfschlamm betrug der CSB-Abbaugrad ca. 20 %.

Da beide Parameter CSB und oTR ein Maß für die organische Substanz in den Substraten darstellen zeigen auch die dazugehörigen Abbaugrade eine gewisse Ähnlichkeit.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass in den Batch-Ansätzen mit behandelten Substraten unabhängig von der Schlammart tendenziell ein höherer Abbaugrad vorhanden war als in den unhydrolysierten Ansätzen. Des Weiteren fällt beim Vergleich der Schlämme auf, dass der höchste Abbaugrad bei den aufgeschlossenen Primärschlamm-Ansätzen mit etwa 50 % vorlag, obwohl in den Primärschlamm-Ansätzen [145°C] und [175°C] die Stabilisierung (vgl. Abschnitt 7.1.1, Organische Säuren) noch nicht vollständig abgeschlossen war. Wäre diese Stabilisierung gewährleistet gewesen, wäre der CSB-Gehalt noch weiter verringert und folglich der Abbaugrad erhöht worden.

Bei den Substrat-Ansätzen mit hydrolysierten Überschussschlämmen ist zu sehen, dass die beiden Substrate mit höherer Aufschlusstemperatur einen deutlich geringeren Abbaugrad als der Ansatz des ÜSS[120°C] hatten. Nachdem bereits belegt werden konnte, dass in allen Substrat-Ansätzen mit hydrolysiertem Überschussschlamm eine vollständige Stabilisierung stattgefunden hatte, ist davon auszugehen dass der aufgetretene Effekt nicht auf eine eventuelle Hemmung zurückzuführen war. Es kann vielmehr davon ausgegangen werden, dass durch die vorherige thermodruckhydrolytische Behandlung gelöste CSB-Verbindungen in den hochthermisch behandelten Substraten entstanden waren, welche sich anschließend nicht mehr von den Bakterien abbauen ließen. Diese Aussage kann vor allem hinsichtlich der konstanten oTR-Abbaugrade gestützt werden.

In den Ansätzen des hydrolysierten Substrat-Mixes fällt besonders der niedrige Wert beim Mix[175°C] auf. Hinsichtlich der Literatur wäre ein Abbaugrad von ca. 42-43 % zu erwarten gewesen, da es auch im Abbaugrad des organischen Trockenrückstandes keinen so starken Wertabfall gab. Weshalb der Wert so stark von den anderen abweicht, ist mit den durchgeführten Analysen in dieser Arbeit nicht erklärbar.

Derselbe Zusammenhang kann beim Mix[175°C] beobachtet werden, wo ähnliche oTR-Abbaugrade wie bei den anderen hydrolysierten Mix-Substraten festgestellt wurden. Der Mix[175°C] hatte allerdings einen auffallend geringen CSB-Abbaugrad von ca. 26 %, während bei den übrigen hydrolysierten Mixen über 40 % nachgewiesen wurde. Auch hier ist von der Bildung von schwer abbaubaren gelösten CSB durch TDH auszugehen, welcher sich im gemessenen Gesamt-CSB nach der Faulung niederschlug.

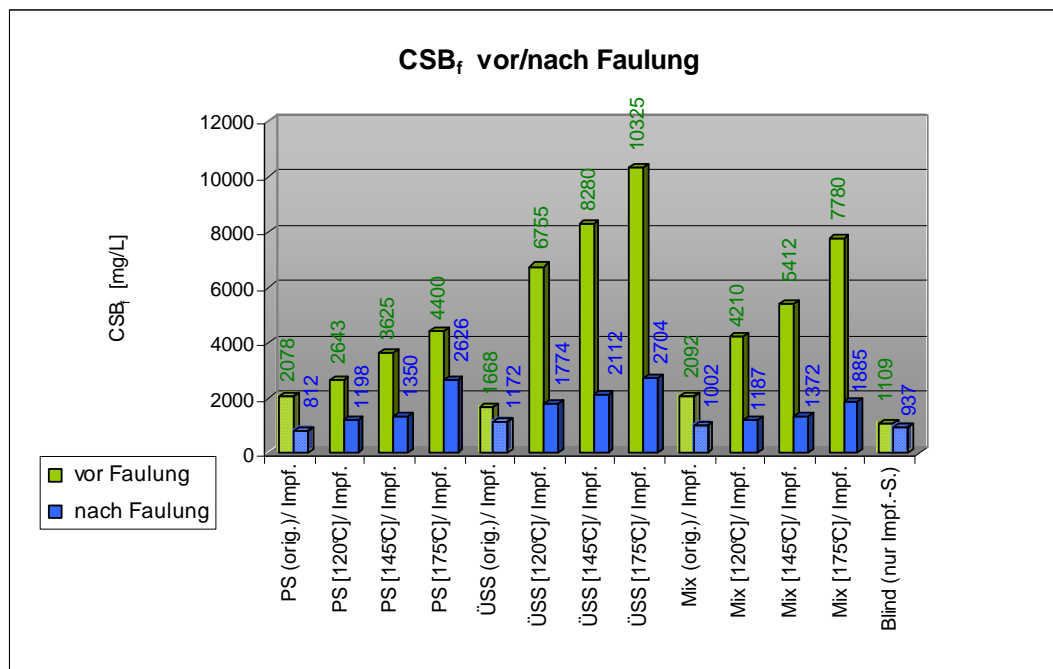
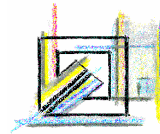


Abbildung 7-18: Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f) vor und nach der Faulung in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

Im Balkendiagramm der Abbildung 7-18 ist der gelöste chemische Sauerstoffbedarf der Ansätze aus der ersten Versuchsreihe vor und nach dem Faulprozess aufgetragen.

Der gelöste chemische Sauerstoffbedarf betrug vor der Faulung im Substratansatz mit unhydrolysiertem Primärschlamm ca. 2100 mg/L, in den Ansätzen der hydrolysierten Primärschlämme etwa 2600-4400 mg/L. Nach der Faulung hatte der unbehandelte PS-Ansatz einen CSB_f von ca. 800 mg/L, die Ansätze mit thermisch vorbehandelten PS einen CSB_f-Gehalt zwischen 1200 und 2600 mg/L, wobei alle CSB_f-Gehalte tendenziell mit der Aufschlusstemperatur zunahmen. Der CSB_f-Gehalt in den Batch-Ansätzen der Überschussschlämme lag vor dem anaeroben Abbau im unhydrolysiertem Substrat bei ca. 1700 mg/L und in den hydrolysierten ÜSS zwischen 6800 und 10000 mg/L. Nach der Stabilisierung betrug der CSB_f im unbehandelten ÜSS-Ansatz nur noch ca. 1200 mg/L und in den hydrolysierten ÜSS-Ansätzen etwa 1800-2700 mg/L. In Substrat-Ansätzen mit den Mix-Substraten wurde vor der Faulung im unhydrolysiertem Substrat ein CSB_f-Gehalt von ca. 2100 mg/L und in den hydrolysierten Substraten ein Gehalt zwischen 4200 und 7800 mg/L gemessen. Nach dem Faulprozess besaß der unbehandelte Mix-Ansatz nur noch einen CSB_f von ca. 1000 g/kg und die hydrolysierten Mix-Ansätze einen CSB_f-Gehalt von etwa 1200-1400 mg/L. Bei dem reinen Impfschlamm-Ansatz trat hingegen kaum eine Verringerung des gelösten chemischen Sauerstoffbedarfes auf. Der CSB_f-Gehalt lag vor der Faulung bei ca. 1100 mg/L und nach der Faulung bei ca. 900 mg/L.



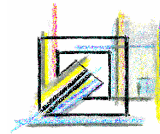
Die Gegenüberstellung im Diagramm sowie der direkte Wertevergleich zeigen, dass die anfängliche CSB_f -Konzentration in allen Substrat-Ansätzen bis auf die im reinen Impfschlamm-Ansatz durch den anaeroben Abbau stark verringert wurde.

Zunächst fällt auf, dass bei den hydrolysierten Substraten unabhängig von der Schlammmart mit steigender Hydrolysetemperatur, der gelöste chemische Sauerstoffbedarf in den Ansätzen sowohl vor als auch noch nach der Faulung zunahm. Dieser Effekt ist auf den Einfluss der TDH bei verschiedenen Temperaturen und der damit verbundenen gewünschten Freisetzung an organischen Substanzen zurückzuführen. Mit der Zunahme an frei verfügbarem organischem Material im Substrat war folglich auch der CSB_f angestiegen. In den Batch-Ansätzen mit behandelten Überschussschlämmen waren aufgrund der großen Bakterienmasse die CSB_f -Gehalte vor der Faulung deutlich höher als in den Primärschlämmen. Anhand der Konzentrationsdifferenzen innerhalb eines Substrates vor und nach der Faulung lässt sich sagen, dass der Abbau an gelösten organischen Verbindungen im Überschussschlamm am größten war. Demzufolge besaßen die Ansätze mit den hydrolysierten ÜSS besaßen trotz ihrer hohen Anfangskonzentrationen nach der Faulung nur noch geringfügig mehr CSB_f als die übrigen Schlämme, was auf eine gute Abbaubarkeit schließen lässt.

7.1.5. Fazit der Versuchsreihe 1

Mit den Batch-Versuchen sollte der anaerobe Abbau der zuvor aufgeschlossenen Substrate untersucht und die spezifischen Gaserträge sowie die nach der Faulung verbleibenden Feststoffgehalte in Abhängigkeit der Hydrolyse-Bedingungen ermittelt werden.

Durch die vorgeschaltete Hydrolyse (TDH) wurde eine Gasertragssteigerung in den aufgeschlossenen Substraten erwartet. Aufgrund variierender Zugabe aktiver Bakterienmasse beim Befüllen der Batch-Flaschen waren die spezifischen Gaserträge nicht so aussagekräftig wie gewünscht. Beim Primärschlamm konnte zwar eine Ertragssteigerung durch TDH-Behandlung festgestellt werden, jedoch erwies sich die Gasproduktion allgemein im Vergleich zur Literatur als zu gering. Dazu kam, wie sich durch weitere Analysen nach der Faulung herausstellte, eine relativ starke Hemmung durch erhöhte Propionsäure-Konzentrationen in den Substrat-Ansätzen [145°C] und [175°C]. Diese Hemmung verlangsamte den Abbauprozess so stark, dass vorzeitig von einer vollständigen Stabilisierung ausgegangen und somit der Abbau zu früh unterbrochen wurde. Dennoch war der Abbau von organischen Verbindungen (vgl. oTR-Abbaugrad in Abb. 7-15 und



CSB-Abbaugrad in Abb. 7-17) in den Primärschlämmen im Vergleich zu den übrigen Substraten am größten.

Bei den spezifischen Gaserträgen lag zwar der unbehandelte Überschussschlamm mit 208,88 $\text{NI/kg oTR}_{\text{zugeführt}}$ in (laut Literatur [13] in Tabelle 7-5) plausiblen Bereich von 200-300 $\text{NI/kg oTR}_{\text{zugeführt}}$, allerdings waren unerwarteterweise keinerlei Unterschiede zwischen den Ansätzen mit hydrolysierten ÜSS und jenem mit unhydrolysiertem ÜSS erkennbar. Anhand der Analysen konnte festgestellt werden, dass in den aufgeschlossenen Überschussschlamm-Ansätzen eine vollständige Stabilisierung nach ca. 6 Wochen stattgefunden hatte. Zudem war in den Ansätzen mit desintegrierten Überschussschlämmen ein besonders hoher der CSB_f -Abbau festgestellt worden.

Die Gaserträge der Gemische aus 50 % PS und 50 % ÜSS (Mix) waren ebenso wenig aussagekräftig wie die der Überschussschlämme, da auch in diesen keine größeren Unterschiede hinsichtlich des Gasertrages vorlagen. Des Weiteren waren der spezifische Gesamtgasertrag des unbehandelten Mixansatzes, genau wie der PS(orig.), im Vergleich zur Literatur zu klein. Es wurde angenommen, dass in den Substrat-Ansätzen des Mixes die Hemmung des anaeroben Abbaus durch die gemessenen $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentrationen am größten war. Die Abbaugrad der Mix-Ansätze zeigten wie die des ÜSS keine Temperaturabhängigkeit.



7.2. Ergebnisse der Versuchsreihe 2

In der zweiten Versuchsreihe der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine weitere, zusätzliche Maßnahme zu Optimierung des TDH-Verfahrens untersucht, die anteilige Hydrolyse von Faulschlamm. Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt wurde, kann laut Dohanyos et. al. 2000 [1], durch die hydrolysebedingte Freisetzung des Lysats im Faulschlamm eine Erhöhung der Enzymaktivität und folglich auch eine Verbesserung der Methanausbeute und der biologischen Abbaubarkeit erreicht werden.

Mit der zweiten Versuchsreihe sollte dieser Effekt der Impfschlammhydrolyse hinsichtlich verschiedener Hydrolyse-Bedingungen und Impfschlammverhältnisse untersucht werden. Zur Vereinfachung der Lesbarkeit wurde auch in dieser Versuchsreihe eine abgekürzte Darstellungsweise „Impfschlammverhältnis [Hydrolysetemperatur]“ z.B. 90/10[120°C] gewählt.

7.2.1. Beurteilung der Faulprozesse

Für die Beurteilung des Faulprozesses wurden die Impfschlamm-Ansätze der zweiten Versuchsreihe auf dieselben Parameter wie die Substrat-Ansätze der ersten Versuchsreihe untersucht.

1.) pH-Wert

Bei der Messung der pH-Werte nach Beendigung des Faulprozesses stellte sich heraus, dass in allen Substraten mit hydrolysiertem Substrat unabhängig vom Impfschlammverhältnis ein pH von ca. 7,8 vorgelegen hatte. In den Substraten mit unhydrolysiertem Impfschlamm lag der pH-Wert bei 7,3. Eine Versäuerung kann damit in allen Substraten ausgeschlossen werden.

2.) Ammoniumstickstoff

Um analog zur ersten Versuchsreihe zu überprüfen, ob ggf. eine Ammoniakhemmung vorgelegen haben könnte, wurde nach dem Faulprozess die Konzentration des Ammoniumstickstoffs ermittelt. Die Ergebnisse der Batch-Ansätze sowie die entsprechenden pH-Werte werden in Tabelle 7-6 aufgeführt und für eine bessere Beurteilung in einem Diagramm nach Kroiss (vgl. Abbildung 7-2) [12] dargestellt.

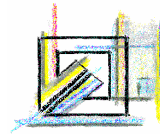


Tabelle 7-6: NH₄-N-Konzentrationen und pH-Werte der Impfschlämme bei Versuchsende aus Versuchsreihe 2

Probenbezeichnung	NH ₄ [mg/L]	pH	Nr.
(90/10) 120°C	1676	7,80	1
(90/10) 145°C	1664	7,78	2
(90/10) 165°C	1642	7,81	3
(70/30) 120°C	1570	7,80	4
(70/30) 145°C	1552	7,81	5
(70/30) 165°C	1520	7,80	6
(70/30) 145°C unhydro. Subst.	1540	7,30	7
Blind (nur Impf.-S.)	1505	7,71	8

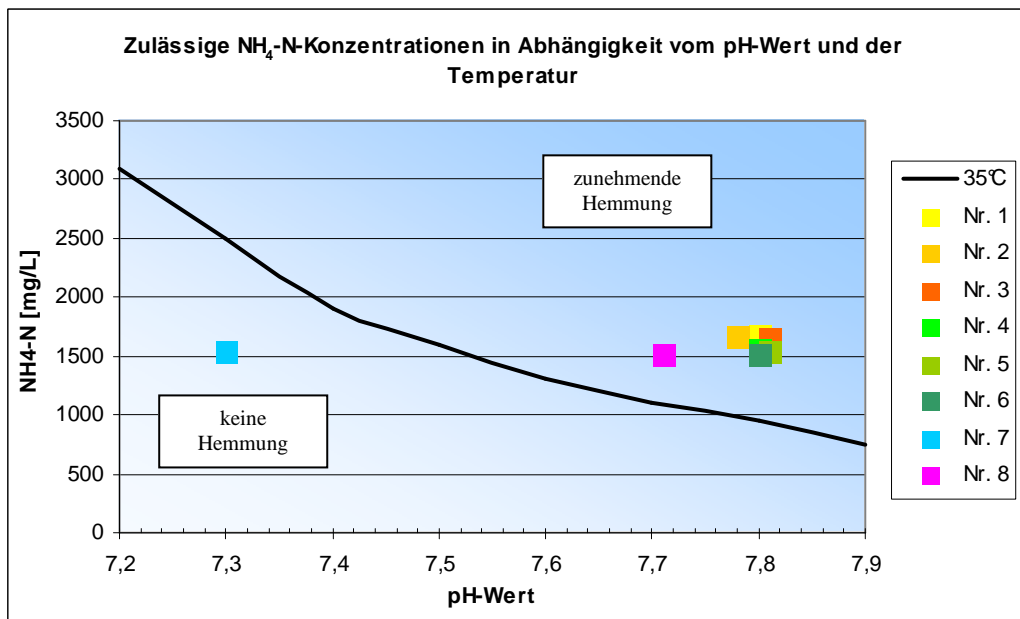
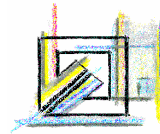


Abbildung 7-19: Zulässige NH₄-N-Konzentrationen in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur von den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2

In Abbildung 7-19 sind die nach Versuchsende gemessenen NH₄-N-Konzentrationen in Abhängigkeit des pH-Wertes der zweiten Versuchsreihe aufgetragen.

Zur besseren Unterscheidung der eingetragenen Messwerte, wurde diese als unterschiedlich gefärbte und mit Nummern versehene Punkte dargestellt. Die Zuordnung erfolgt in Tabelle 7-6.

Wie aus Abbildung 7-19 hervorgeht, liegen die 90/10-Ansätze mit pH-Werten von 7,78-7,81 und NH₄-N-Konzentrationen von 1642-1676 mg/L deutlich oberhalb der eingetragene



nen Hemmkurve von 35 °C. Auch die Punkte der 70/30-Ansätze mit hydrolysiertem Substrat befinden sich mit einer Konzentration von 1520-1570 mg/L und den pH-Werten von 7,80-7,81 alle in einem ähnlichen Hemmbereich. Der 70/30-Ansatz mit unhydrolysiertem Substrat liegt hingegen mit einer NH₄-N-Konzentration von 1540 mg/L und einem pH von 7,30 in jenem Bereich, wo keine Hemmung zu erwarten ist, unterhalb der Linie. Der reine Impfschlamm-Ansatz besitzt eine NH₄-N-Konzentration von 1505 mg/L und einen pH-Wert von 7,71 und lässt ebenfalls eine Hemmung vermuten.

Dieses Bild gibt auch Abbildung 7-19 wieder. Demzufolge ist zu vermuten, dass in den genannten Substrat-Ansätzen eine Ammoniakhemmung vorhanden war, welche den anaeroben Abbau organischer Substanzen entsprechend verlangsamt hatte. Wie groß der Hemmeffekt tatsächlich gewesen war und wie weit der anaerobe Abbau dadurch beeinträchtigt wurde, kann anhand der grafischen Darstellung nicht beurteilt werden.

Im Ansatz des Impfschlammverhältnisses 70/30 mit unbehandeltem Substrat dürfte keine Ammoniakhemmung aufgetreten sein, da die Konzentration unterhalb der eingezeichneten Hemmkurve lag.

3.) Organische Säuren

Um eventuelle Hemmung durch organische Säuren abzuschätzen wurden die organischen Säurekonzentrationen der Batch-Ansätze zur Bewertung des biologischen Faulprozesses bestimmt. Tabelle 7-7 gibt die gemessenen Konzentrationen von Essigsäure und Propionsäure, sowie des Essigsäureäquivalent an.

Tabelle 7-7: Ergebnisse der wichtigsten organischen Säurekonzentrationen der Versuchsreihe 2

Probenbezeichnung	pH	Essigsäure [mg/L]	Propionsäure [mg/L]	Essigsäure- äquivalent [mg/L]	Nr.
(90/10) 120°C	7,80	3,65	<0,1	3,65	1
(90/10) 145°C	7,78	5,24	<0,1	5,24	2
(90/10) 165°C	7,81	5,92	<0,1	5,92	3
(70/30) 120°C	7,80	3,18	<0,1	3,18	4
(70/30) 145°C	7,81	7,08	<0,1	7,08	5
(70/30) 165°C	7,80	4,92	<0,1	4,92	6
(70/30) 145°C unhydro. Subst.	7,30	9,36	<0,1	9,36	7
Blind (nur Impf.-S.)	7,71	<0,1	<0,1	<0,1	8

Aus den in Tabelle 7-7 aufgeführten niedrigen Säure-Konzentrationen geht hervor, dass in allen Impfschlamm-Ansätzen unabhängig vom Impfschlammverhältnis oder dem Substrat



ein nahezu vollständiger Abbau und damit eine Stabilisierung stattgefunden hatten. Auf die Darstellung in einem weiteren Diagramm bezüglich der Hemmung durch Säuren kann aus diesem Grund verzichtet werden.

7.2.2. Gasertrag des anaeroben Abbaus

Die Versuche zum anaeroben Abbau der zweiten Versuchsreihe dauerten vom 12.03.2008 bis zur weitgehenden Stabilisierung am 21.04.2008. Während dieser Zeit wurden die Batch-Ansätze analog zur ersten Versuchsreihe betreut und die entstehende Gasmenge gemessen. Für eine bessere Beurteilung der spezifischen Gaserträge wurde für jedes Impfschlammverhältnis ein einzelnes kumulatives Diagramm erstellt.

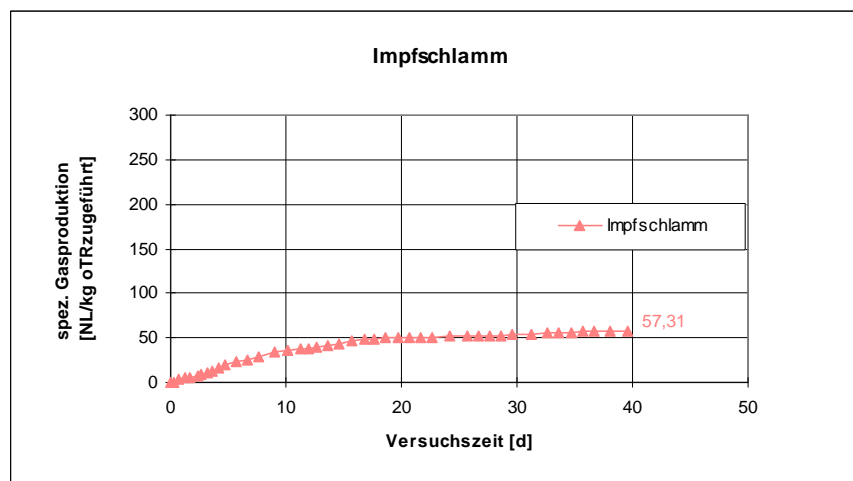


Abbildung 7-20: Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2

In Abbildung 7-20 ist der Gasertrag des Blind-Ansatzes mit unhydrolysiertem Impfschlamm dargestellt. Es ist eine eher langsame aber dennoch gleichmäßige Gasproduktion zu erkennen, die nach ca. 18 Tagen zum Erliegen kam. Der spezifische Gesamtgasbetrag betrug nach Abschluss der Stabilisierung ca. 57,31 NL/Kg oTR_{zugeführt}.

Der dargestellte Verlauf des Gasertrages aus Impfschlamm wird auf die Aktivität der Bakterien zurückgeführt.

Der vorliegende Verlauf der Gasproduktion war auf die Restaktivität der Mikroorganismen zurückzuführen. Die Bakterien im Faulschlamm ernährten sich zuerst noch von den restlichen Nährstoffen im Schlamm, bevor sie auf die gespeicherten Energie (ATP) zurückgriffen. Nach-



dem auch diese nach etwa 18 Tagen aufgebraucht war, haben die Bakterien ihre Aktivität eingestellt, was sich in einem ab diesem Zeitpunkt konstanten Gesamtgasertrag niederschlug.

Dieser in dem Blind-Ansatz gebildete Gasanteil war in allen Substrat-Ansätzen aufgrund der Impfschlammzugabe vorhanden. Bei der Beurteilung des Gasertrages der Ausfäulung unterschiedlicher Substrate ist der Gasertrag des Impfschlammes jedoch verfälschend, weshalb dieser von dem gesamten Gasertrag abgezogen wurde. Somit erhielt man die reinen Gaserträge aus den Substraten, welche damit in den Auswertungen miteinander und/oder mit der Literatur vergleichbar wurden.

Die Gaserträge der zweiten Versuchsreihe wurden wie bei der ersten Versuchsreihe anhand von drei Merkmalen beurteilt.

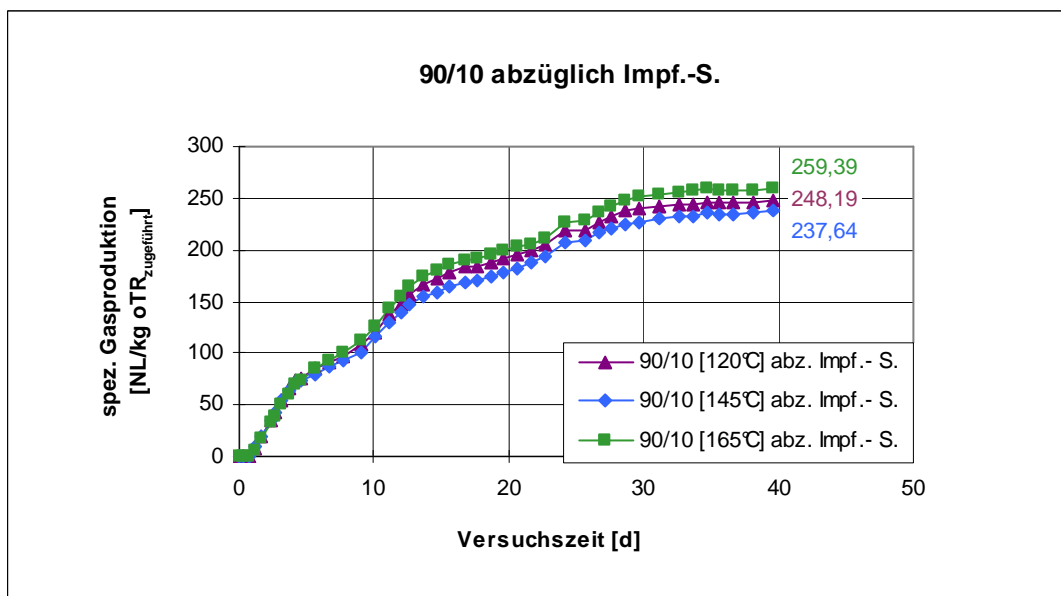


Abbildung 7-21: Gaserträge der 90/10 Impfschlamm-Ansätze abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2

In Abbildung 7-21 sind die spezifischen Gaserträge der 90/10 Impfschlamm-Ansätze abzüglich des Impfschlamm-Anteils dargestellt.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der spezifische Gesamtgasertrag im Ansatz des 90/10[120°C] etwa bei 248 NL/Kg oTR_{zugeführt}, der des 90/10[145°C] bei ca. 237 NL/Kg oTR_{zugeführt} und der des 90/10[165°C] bei etwa 259 NL/Kg oTR_{zugeführt} lag.

Anhand der Darstellung im Diagramm wird deutlich, dass alle Ansätze trotz unterschiedlicher Hydrolysetemperaturen des anteiligen Impfschlammes einen nahezu identischen Gasertragsverlauf aufwiesen. Des Weiteren ist bei näherer Betrachtung feststellbar, dass die Bakterien der Impfschlamm-Ansätze anfänglich wie die Substrate der ersten Versuchsreihe 2-3 Tage benötig-



ten um sich zu adaptieren. Ein primäres Ziel dieses Versuches war es jedoch diese anfängliche Adaptionzeit durch die Impfschlamm-Hydrolyse zu umgehen, indem die Enzyme, welche für den Abbau von organischen Substanzen benötigt werden, durch den hydrolysierten Faulschlamm zugesetzt werden sollte. Somit hätte die Adaptionzeit, welche zur Enzyymbildung benötigt wurde, wegfallen müssen. Der in Abbildung 7-21 ablesbare gegenteilige Effekt wurde auf den unbehandelten Impfschlamm zurückgeführt. Der benutzte Impfschlamm war nicht an das hydrolysierte Substrat adaptiert, so dass die benötigten Enzyme bei seiner Hydrolyse nicht freigesetzt werden konnten. Eine Verkürzung der Adaptionzeit war damit durch diese Maßnahme nicht möglich.

Bei weiterer Betrachtung des Diagramms fällt auf, dass etwa am fünften und 15. Tag „Plateaus“ aufgetreten waren. Da diese jedoch in allen Batch-Flaschen zur gleichen Zeit nachgewiesen wurden, werden Undichtigkeiten jeglicher Art ausgeschlossen. Es ist daher anzunehmen, dass in dem verwendeten hydrolysierten Standardsubstrat (wie in den desintegrierten Substraten der ersten Versuchsreihe) durch den thermodruckhydrolytischen Aufschluss schwerer abbaubare Verbindungen entstanden waren, an welche noch keine Adaption bestanden hatte. Diese fand vermutlich in den Zeiträumen mit geringerer Gasproduktion statt, welche sich durch Plateaus im Gasertrag kenntlich macht.

Nach etwa 35 Tagen schien letztlich in allen Impfschlamm-Ansätzen die Stabilisierung eingetreten zu sein. Die in dem Diagramm dargestellten Werte zeigen, dass es nur geringe Differenzen im Gesamtgasertrag gab.

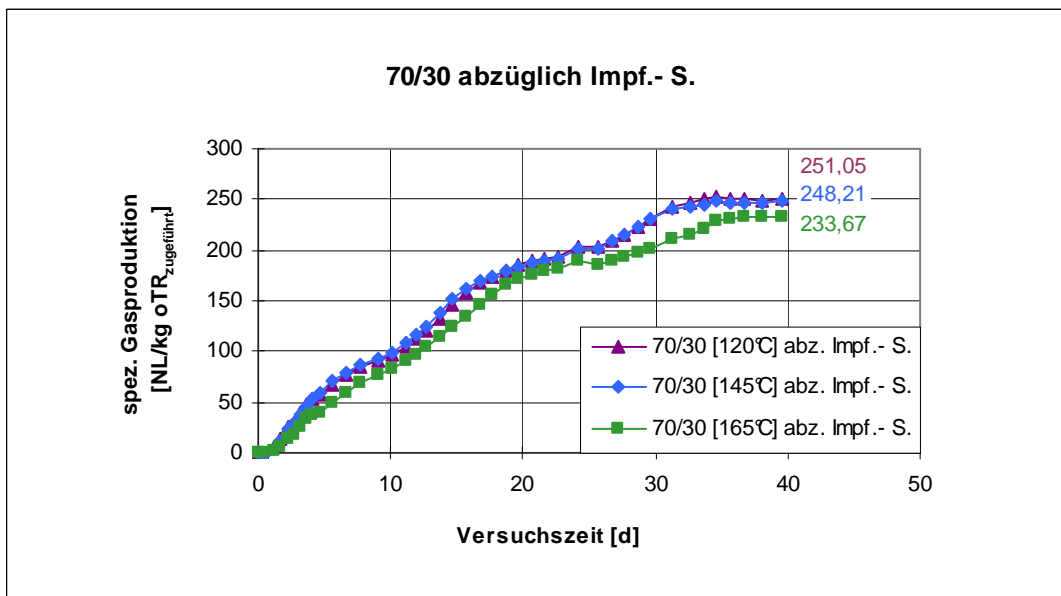


Abbildung 7-22: Gaserträge der 70/30 Impfschlamm-Ansätze abz. des Impfschlammes aus der Versuchsreihe 2



Abbildung 7-22 zeigt die Gaserträge der Impfschlamm-Ansätze mit dem Verhältnis von 70/30 abzüglich des Impfschlamm-Anteils über den gesamten Versuchszeitraum.

Der Gesamtgasertrag betrug im Ansatz 70/30[120°C] ca. 251 NL/Kg oTR_{zugeführt}, in dem des Impfschlammes 70/30[145°C] etwa 248 NL/Kg oTR_{zugeführt} und in dem Ansatz mit 70/30[165°C] ca. 233 NL/Kg oTR_{zugeführt}.

Die Gaserträge lagen damit alle im Bereich von ca. 230-250 NL/Kg oTR_{zugeführt}. Zudem fällt bei Betrachtung des Diagramms auf, dass die Verläufe der Gasproduktion denen aus der vorherigen Abbildung 7-21 recht stark ähneln, so besaßen die Substrat-Ansätze ebenfalls eine Adaptionsphase zu Beginn des Faulprozesses und zwei Weitere im Laufe des Abbaus (ca. 8-9 und 24-25 Tagen).

Da es sich um das gleiche Nährsubstrat und den gleichen Impfschlamm handelte und lediglich unterschiedliche Impfschlammverhältnis in den Ansätzen bestanden, kann davon ausgegangen werden, dass die Gründe für die aufgetretenen Plateaus wie bei den Impfschlamm-Ansätzen zuvor ebenfalls in zwischenzeitlichen Adaptionsphasen zu suchen sind.

Mit der Darstellung der beiden nachfolgenden Diagramme soll die Effizienz der Impfschlammhydrolyse beurteilt werden. Dazu erfolgt zum einerseits ein Vergleich zwischen Ansätzen mit gleichem hydrolysierten Standardsubstrat aber mit unterschiedlichen Impfschlammbedingungen und andererseits ein Vergleich der Ansätze mit gleichem unhydrolysierten Substrat ebenfalls mit verschiedenen Impfschlammbedingungen.

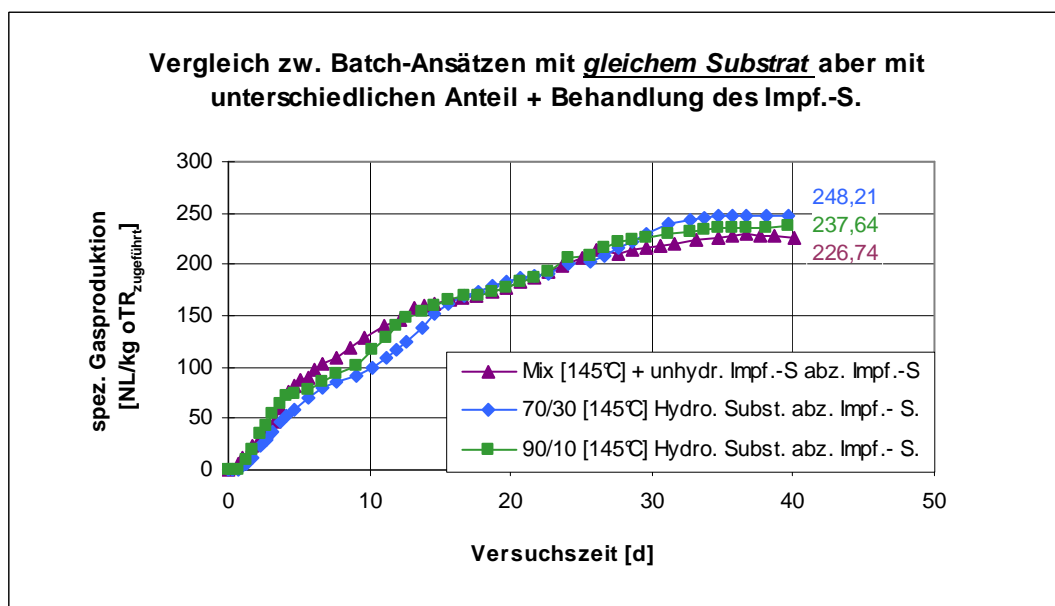
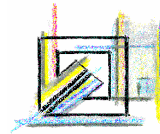


Abbildung 7-23: Gaserträge von Batch-Ansätzen mit gleichem Substrat aber mit unterschiedlichen Anteil und Behandlung des Impfschlammes



In dem Diagramm in Abbildung 7-23 sind Batch-Ansätze in einem hydrolysierten Standardsubstrat (Mix[145°C]) dargestellt, welche alle unterschiedliche Anteile und Behandlungen des Impfschlammes aufweisen.

In dem Ansatz, welche nur mit unbehandeltem Impfschlamm geimpft wurde (Mix[145°C]+unhyd. Impf.-S.), lag der spezifische Gesamtgasertrag bei ca. 226,74 NL/Kg $oTR_{zugeführt}$. In dem Batch-Ansatz mit 10 %igem Anteil an hydrolysiertem und 90 %igem Anteil an unhydrolysiertem Impfschlamm (90/10[145°C]) betrug der Gasertrag ca. 237,64 NL/Kg $oTR_{zugeführt}$ und in dem 70/30-Ansatz betrug der Gasertrag ca. 248,21 NL/Kg $oTR_{zugeführt}$.

Anhand der Darstellung im Diagramm ist zu sehen, dass es keine erheblichen Unterschiede gab. In allen abgebildeten Ansätzen bestand zu Beginn der Faulung eine Adaptionphase, zwei weitere Adaptionphasen lassen sich anhand der Plateaus im fortlaufenden Abbau erkennen (ca. 5 und 15 Tag). Die Gaserträge verliefen tendenziell über die gesamte Versuchszeit sehr ähnlich. Etwas größere Abweichungen gab es nur zwischen dem 4-14 und ab dem 30 Tag. Die Gaserträge lagen letztlich alle zwischen 225 und 250 NL/Kg $oTR_{zugeführt}$.

Zusammenfassend lässt sich die Aussage treffen, dass es zwischen den untersuchten Ansätzen mit unterschiedlichem Impfschlamm sowohl im Verlauf als auch im Gesamtgasertrag keine deutlichen Unterschiede gab. Demnach kann festgehalten werden, dass eine „Vorwegnahme“ der Adaption zu Beginn des Faulprozess durch die anteilige Zugabe von hydrolysiertem Impfschlamm mit den durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden kann. Bei Zugabe von hydrolysiertem Impfschlamm war in Abhängigkeit der Impfschlammverhältnisse eine Gasertragssteigerung von gerade Mal 5-10 % in den Ansätzen mit anteiligem hydrolysierten Impfschlamm gegenüber dem Ansatz mit unhydrolysiertem Impfschlamm nachgewiesen wurden.

In einem weiteren Diagramm soll der Einfluss der Impfschlammhydrolyse gegenüber einem gänzlich unhydrolysierten Substrat-Ansatz beurteilt werden.

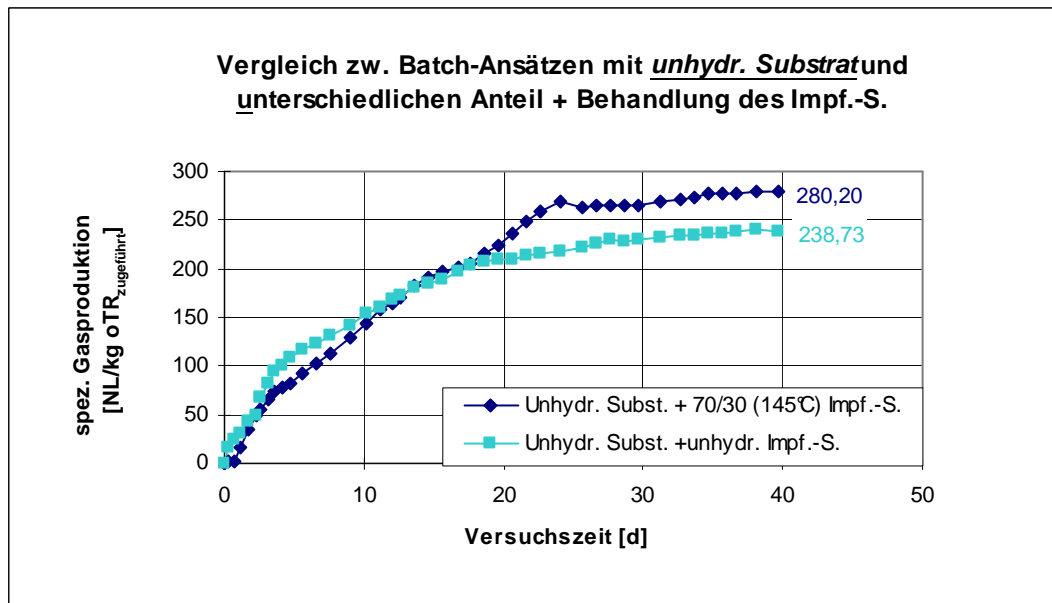


Abbildung 7-24: Gaserträge von Batch-Ansätzen mit unhydrolysiertem Substrat und unterschiedlichen Anteil und Behandlung des Impfschlammes

In Abbildung 7-24 sind die Gaserträge von zwei Batchansätzen mit unhydrolysiertem Substrat und unterschiedlichen Anteil und Behandlung des Impfschlammes dargestellt.

Der Batch-Ansatz mit unbehandeltem Substrat (Mix) und unbehandeltem Impfschlamm besaß einen spezifischen Gasertrag von ca. 238,73 NL/Kg oTR_{zugeführt}. Der Gesamtgasertrag des Ansatzes mit einem Impfschlammverhältnis von 70/30 und unhydrolysierten Substratgemisch betrug ca. 280,20 NL/Kg oTR_{zugeführt}.

Bei Betrachtung des Diagrammes fällt auf, dass im Ansatz mit gänzlich unbehandeltem Schlamm bereits eine Adaption der Bakterien an das Substrat vorgelegen hatte, weshalb gleich mit dem Abbau von organischer Substanz, repräsentiert durch den spez. Gasertrag, begonnen wurde. Anhand des asymptotischen Verlaufs ist zu sehen, dass der Abbau gut und ohne Probleme abgelaufen war. Auch im Substratansatz mit hydrolysiertem Impfschlammanteil war nach einer ca. eintägigen Adaptionzeit ein relativ gleichmäßiger Verlauf im Vergleich zu denen mit unhydrolysierten Substraten (in Abbildung 7-24) zu erkennen, was für einen gut ablaufenden Abbau spricht. Der Gesamtgasertrag des 70/30[145°C] war nach der Faulung mit ca. 280,20 NL/Kg oTR_{zugeführt} etwa 17 % höher als der des komplett unbehandelten Ansatzes mit ca. 238,73 NL/Kg oTR_{zugeführt}.

Zusammenfassend kann zu der anteiligen Impfschlammhydrolyse die Aussage getroffen werden, dass bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit diesbezüglich die beste Effizienz beim Ansatz



mit unbehandeltem Substrat vorlag. Bei einer Hydrolysetemperatur von 145 °C und einem Verhältnis von 70/30 konnte im Ansatz ein Mehrertrag im spezifischen Gasertrag von ca. 17 % gegenüber einem komplett unbehandelten Batch-Ansatz nachgewiesen werden. In diesem Fall machte die Hydrolyse des Impfschlammes auch Sinn, da die Enzyme passten und folglich bereits eine Adaption des Impfschlammes an das unhydrolysierte Substrat bestand. Andernfalls könnte der Mehrertrag möglicherweise auch auf den Abbau des hydrolysierten Impfschlammes zurückzuführen sein. Dies kann allerdings nicht durch den Blind-Ansatz quantifiziert werden.

Der Vergleich des Gesamtgasertes des Ansatzes 70/30 mit unhydrolysiertem Substrat mit dem Ansatz mit gleichem Impfschlammverhältnis (70/30) aber mit hydrolysiertem Substrat zeigte, dass in dem Ansatz des unbehandelten Substrates immer noch ein Mehrertrag von ca. 13 % vorhanden war.

7.2.3. TR, GV und oTR-Abbaugrad der Impfschlamm-Substrat-Ansätze

In der zweiten Versuchsreihe wurden wie in der Versuchsreihe 1 vor der Faulung die Trockenrückstände, die Glühverluste und die organischen Trockenrückstände bestimmt, um Rückschlüsse auf den spezifischen anaeroben Abbau ziehen zu können. Aufgrund des gleichen Standardsubstrates und des gleichen Impfschlammanteils besaßen alle Impfschlammansätze mit hydrolysiertem Substrat, welche lediglich unterschiedliche Impfschlammverhältnisse aufwiesen, einen TR zwischen 29,56 und 31,14 g/kg und einen Glühverlust zwischen 25,05 und 26,88 g/kg. Auch der 70/30-Ansatz mit unhydrolysiertem Standardsubstrat lag mit einem TR von 27,93 g/kg und einem GV von 26,14 g/kg im Bereich der anderen Batch-Ansätze.

Wie aus diesen TR-Konzentrationen der Ansätze hervorgeht, waren keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Substrat-Ansätzen festgestellt worden. Die Angaben bezüglich der TRs der Impfschlammverhältnisse lieferten keine aufschlussreichen Aussagen, weshalb auf eine Darstellung der Ergebnisse im Diagramm verzichtet wurde.

Interessant waren hingegen die abgebauten Mengen an organischer Substanz, welche durch den Abbaugrad des oTR repräsentiert wurden.

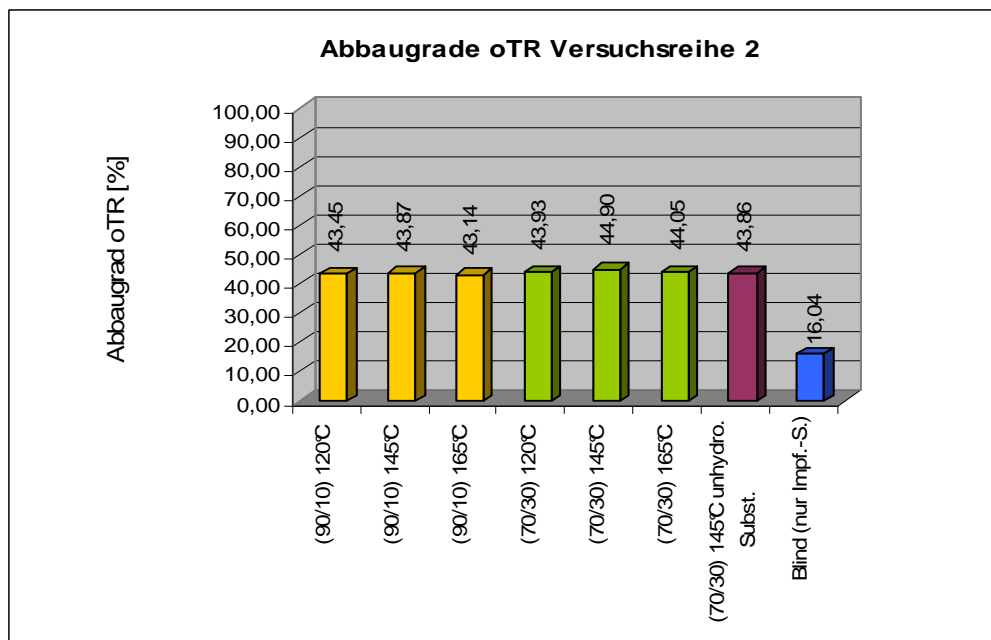
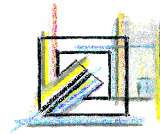
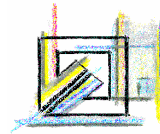


Abbildung 7-25: oTR-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der Versuchsreihe 2

In Abbildung 7-25 sind die oTR-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der zweiten Versuchsreihe dargestellt.

Aus der Abbildung geht hervor, dass der oTR-Abbaugrad in den 90/10-Ansätzen (gelb) bei ca. 43-44 % und in den 70/30-Ansätzen (grün) zwischen 44 und 45 % lag. Der oTR-Abbaugrad des 70/30-Ansatzes mit dem unhydrolysiertem Substrat (violett) betrug ca. 44 %. Im Blind-Ansatz mit reinem Impfschlamm lag hingegen nur ein oTR-Abbaugrad von 16 % vor.

Bei Betrachtung der in dem Diagramm aufgetragenen Ergebnisse fällt auf, dass weder zwischen den Ansätzen mit gleichem Impfschlammverhältnis noch zwischen den Ansätzen mit unterschiedlichen Impfschlammverhältnissen nennenswerte Unterschiede bestehen. Auch der Ansatz 70/30 mit unhydrolysiertem Standardsubstrat besaß einen nahezu identischen Abbaugrad wie die Ansätze mit dem hydrolysiertem Standardsubstrat. Lediglich der Blind-Ansatz zeigt mit 16 % einen erwartungsgemäß geringen oTR-Abbau, welcher aus dem Fehlen von Substrat und die damit verbundene Selbstaufzehrung der Bakterien zurückzuführen ist. Für die Ansätze mit Substrat kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der Abbaugrad unabhängig vom Impfschlammverhältnis, der Hydrolysetemperatur des anteiligen vorbehandelten Impfschlammes und des verwendeten Standardsubstrats (unhydr. bzw. hydr.) bei ca. 44 % lag. Diese Angabe entspricht in etwa den Angaben der Literatur für Rohschlamm und herkömmlichen Faulschlamm als Impfkultur (vgl. Tabelle 7-5). Ein Effekt der Impfschlammhydrolyse ist somit auch hier nicht zu erkennen.



7.2.4. CSB-Abbaugrad und CSB_f der Impfschlamm-Substrat-Ansätze

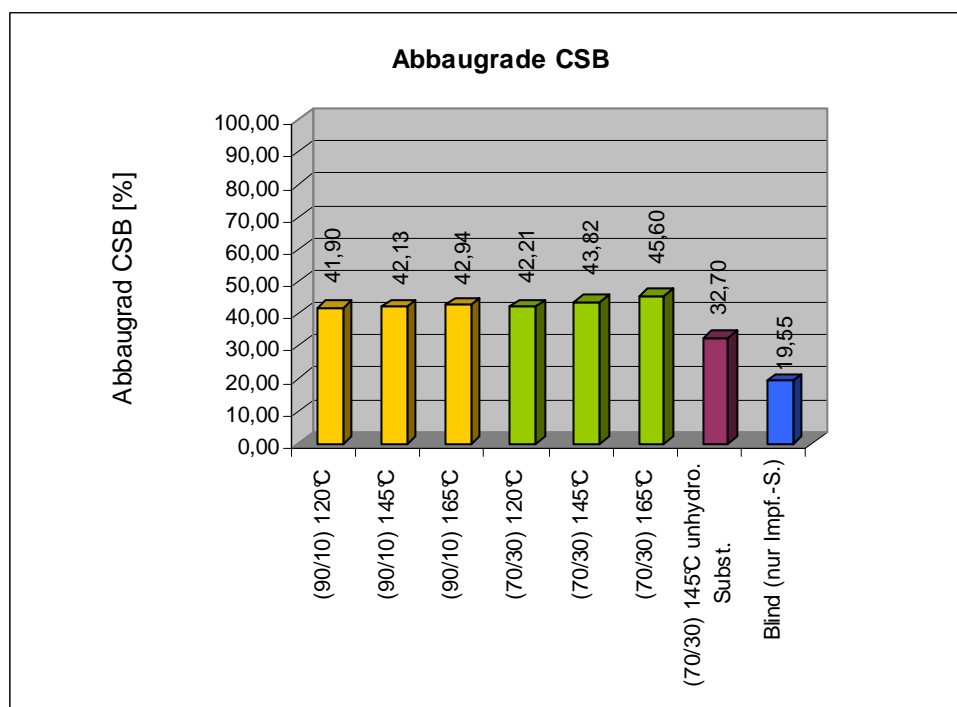


Abbildung 7-26: CSB-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der Versuchsreihe 2

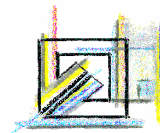
In Abbildung 7-26 sind die CSB-Abbaugrade der Impfschlamm-Ansätze der zweiten Versuchsreihe dargestellt.

Die CSB-Abbaugrade der 90/10-Ansätze lagen zwischen 42 und 43 %, und stiegen mit zunehmender Hydrolysetemperatur des anteiligen behandelten Impfschlammes im Ansatz an. Im 70/30-Ansatz mit hydrolysiertem Substrat betrugen die CSB-Abbaugrade etwa 42-46 %, auch hier ist mit steigender Temperatur eine zunehmende Tendenz festzustellen. Der 70/30-Ansatz mit unbehandeltem Substrat wies hingegen nur einen CSB-Abbaugrad von ca. 33 % und der Blind-Ansatzes nur ca. 20 % Abbau auf.

Aus den Werten geht hervor, dass bei größerer Hydrolysetemperatur des Impfschlammes ein geringfügig höherer Abbau in beiden Ansätzen 90/10 und 70/30 mit dem hydrolysiertem Standardsubstrat vorgelegen hatte. Des Weiteren ist zu sehen, dass der 70/30-Ansatz im thermisch unbehandelten Substrat einen deutlich geringeren Abbaugrad (ca. 9-12 %) gegenüber den Ansätzen mit hydrolysiertem Substrat aufweist.

Diese Wertdifferenzen müssen im Zusammenhang mit dem vorherigen thermischen Aufschluss der anteiligen Impfschlämme bzw. des Standardsubstrates stehen.

Wie bereits in Abschnitt 6.2 festgestellt wurde, wurde durch die Anwendung der TDH nicht der gesamte organische Anteil verändert, repräsentiert durch den CSB, sondern der Anteil der gelö-



ten organischen Bestandteile, gemessen als CSB_f . Demnach bestand in den hydrolysierten Substraten in Abhängigkeit der Hydrolysetemperatur mehr frei verfügbare Substanz für den anaeroben Abbau als in den unhydrolysierten Substraten. Basierend auf dieser Feststellung und der Tatsache, dass der CSB_f sowohl gelöste als auch partikuläre Organik erfasst, ist davon auszugehen, dass der nachgewiesene höhere CSB_f -Abbaugrad in erster Linie auf einen höheren Abbau von gelösten organischen Substanzen (CSB_f) in den hydrolysierten Substraten zurückzuführen ist. Um diese Annahme zu belegen sind in Abbildung 7-27 die CSB_f der Impfschlamm-Ansätze der zweiten Versuchsreihe vor und nach dem Faulprozess dargestellt.

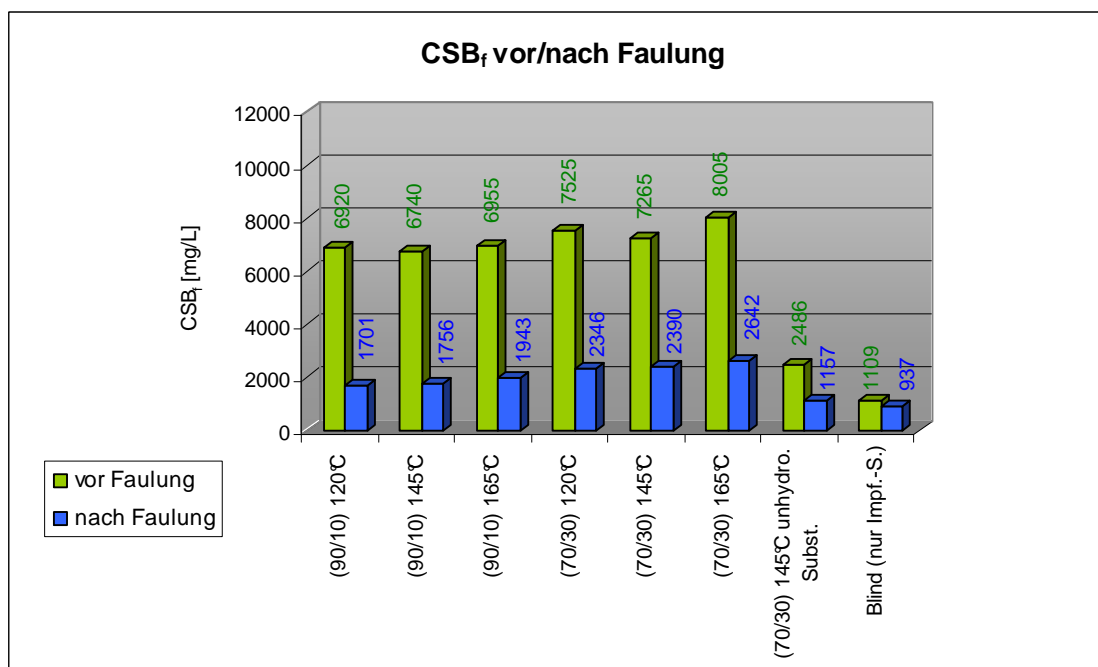


Abbildung 7-27: Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf (CSB_f) vor und nach der Faulung in den Impfschlämmen der Versuchsreihe 2

Die Werte und die Darstellung im Diagramm lassen erkennen, dass der CSB_f im 90/10-Ansatz vor der Faulung zwischen 6700 und 6900 mg/L und nach der Faulung zwischen 1700-1900 mg/L lag. Die CSB_f -Gehalte in den 70/30-Ansätzen mit hydrolysiertem Substrat betragen vor dem Faulprozess ca. 7800-8000 mg/L und nach dem Faulprozess ca. 1900-2400 mg/L. Zu Beginn der Faulung hatte der 70/30-Ansatz mit unhydrolysiertem Substrat einen CSB_f -Gehalt von ca. 2500 mg/L und nach der Stabilisierung ca. 1200 mg/L. Beim Blind-Ansatz mit unhydrolysiertem Impfschlamm verringerte sich der CSB_f -Gehalt von ca. 1100 mg/L auf ca. 900 mg/L.

Aus der Gegenüberstellung der Werte im Diagramm geht hervor, dass sich die CSB_f -Konzentration in allen Impfschlamm-Ansätzen außer dem Blind-Ansatz durch den Faulprozess deutlich verringert hatte. Dabei fällt auf, dass durch die hydrolysebedingte Vorbehandlung der CSB_f -Gehalt in den Ansätzen mit desintegriertem Substratanteil höher war als im Ansatz mit



unhydrolysiertem Substrat. In diesem Zusammenhang kann des Weiteren festgestellt werden, dass durch den größeren Anteil an hydrolysiertem Faulschlamm in den 70/30-Ansätzen auch ein etwas höherer Anteil an gelösten organischen Substanzen gegenüber den 90/10-Ansätzen vor dem Faulprozess erreicht werden konnte.

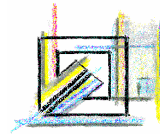
Trotz höherer CSB_f -Konzentration vor Faulbeginn kann letztlich festgehalten werden, dass die 70/30-Ansätze mit behandeltem Substrat einen annähernd gleichen Abbaugrad wie die der 90/10-Ansätze um ca. 70 % hatten. Der 70/30-Ansatz mit unhydrolysiertem Substrat wies hingegen durch den geringeren Anteil an frei verfügbaren organischen Substanzen nur einen CSB_f -Abbau um ca. 55 % auf, was sich folglich auch im CSB -Abbau niederschlug.

7.2.5. Fazit der Versuchsreihe 2

In der zweiten Versuchsreihe der vorliegenden Arbeit wurde die anteilige Impfschlammhydrolyse als eine weitere zusätzliche Maßnahme zur Optimierung untersucht. Durch die hydrolysebedingte Freisetzung des Lysats im Faulschlamm wurden eine Erhöhung der Enzymaktivität und folglich auch eine Verbesserung der Methanausbeute und der biologischen Abbaubarkeit erwartet.

Die Untersuchung hinsichtlich der Effizienz der Impfschlammhydrolyse wurde für verschiedene Hydrolyse-Bedingungen (120, 145, 165 °C) und Impfschlammverhältnisse (90/10 und 70/30) an einem Standardsubstrat (Mix[145°C]) durchgeführt. Für einen Vergleich der anteiligen Impfschlammhydrolysewirkung bei hydrolysiertem Substrat gegenüber einem unhydrolysierten Substrat, wurde für das Impfschlammverhältnis 70/30[145°C] noch ein weiterer Versuch mit einem unbehandelten Substrat (Mix(orig.)) durchgeführt.

Aus den Auswertungen der Analysen ging hervor, dass in allen Ansätzen mit hydrolysierten Standardsubstraten unabhängig vom Impfschlammverhältnis eine Ammoniumstickstoff-Konzentration vorgelegen hatte, welche vermutlich in Abhängigkeit des pH-Wertes zu einer deutlichen Hemmung im Batch-Ansatz geführt hatte. In dem Ansatz 70/30 mit unhydrolysiertem Standardsubstrat konnte hingegen keine Ammoniakhemmung nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der gemessenen organischen Säuren zeigten allgemein keine Hemmung durch Säuren. Zudem konnte anhand der gemessenen Säurekonzentrationen die Aussage getroffen werden, dass alle Substrat-Impfschlamm-Ansätze nahezu vollständig stabilisiert waren. Bei Auswertungen der Analyseergebnisse wurde festgestellt, dass es bezüglich der untersuchten Parameter in den An-



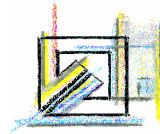
sätzen der zweiten Versuchsreihe keine großen Unterschiede gab. Der oTR-Abbau lag in allen Ansätzen unabhängig vom Nährsubstrat und dem Impfschlammverhältnis bei ca. 44 %. Auch bei der Auswertung der gemessenen CSB und CSB_f konnte lediglich festgestellt werden, dass der CSB-Abbau in den Ansätzen mit hydrolysiertem Nährsubstrat durch den höheren CSB_f -Anteil, bedingt durch die thermodruckhydrolytische Vorbehandlung größer war (ca. 9-12 %) als im Ansatz 70/30(145°C) mit unbehandeltem Nährsubstrat.

Aus den Betrachtungen der spezifischen Gaserträge ging hervor, dass wider Erwarten Adaptionsphasen zu Beginn der Faulung in den Substraten mit hydrolysiertem Nährsubstrat aufgetreten waren. Es wird angenommen, dass der Grund für die Adaption im verwendeten Impfschlamm lag. Der benutzte Impfschlamm war nicht an das hydrolysierte Substrat adaptiert, so dass die benötigten Enzyme bei seiner Hydrolyse nicht freigesetzt werden konnten. Eine Verkürzung der Adaptionszeit war damit durch diese Maßnahme nicht möglich.

Die spezifischen Gesamtgaserträge der Ansätze brachten, trotz nahezu vollständiger Stabilisierung, ebenfalls keine weiteren Erkenntnisse über die Effizienz der anteiligen Impfschlammhydrolyse. Die Gaserträge der 90/10-Ansätze lagen zwischen 238-260 NL/Kg oTR_{zugeführt} und die der 70/30-Ansätze mit hydrolysiertem Substrat lagen ähnlich bei 234-251 NL/Kg oTR_{zugeführt}. Auch der 70/30-Ansatzes mit unbehandeltem Substrat lieferte einen ähnlichen Gasertrag von ca. 280 NL/Kg oTR_{zugeführt}. Der Vergleich der Gaserträge des 70/30-Ansatzes mit unhydrolysiertem Mix-Substrat und des gänzlich unbehandelten Mix-Ansatzes zeigte, dass durch die hydrolytische Vorbehandlung und durch die anteilige Impfschlammhydrolyse eine Gaserhöhung von ca. 17 % erreicht wurde und dass ebenfalls kaum Adaptionszeit zu Beginn der Faulung benötigt wurde.

Bei Verwendung von unhydrolysiertem Substrat, an welches der Faulschlamm adaptiert war, und einer Impfkultur aus anteilig hydrolysiertem Impfschlamm, konnte allerdings ein Effekt (vgl. Abbildung 7-24) beobachtet werden.

Mit den vorliegenden Ergebnisse konnte die Effizienz der anteiligen Impfschlammhydrolyse, wie von Dohanyos et. al. 2000 [1] beschrieben, nicht nachgewiesen werden. Der Grund dafür könnte, wie bereits erwähnt, bei dem nicht adaptierten Impfschlamm gelegen haben.



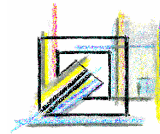
8. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Verfahren der Thermodruckhydrolyse nach „Cambi“ unter verschiedenen Randbedingungen hinsichtlich einer optimalen Prozessführung untersucht.

Die systematischen Untersuchungen und Analysen der vorliegenden Arbeit bestätigten prinzipiell die Wirkung der Thermodruckhydrolyse. Wie die Ergebnisse der Untersuchung zeigten, war durch die Anwendung der Hydrolyse der gewünschte Effekt, nämlich das Zerstören der Zellmembranen und infolge dessen die Freisetzen der organischen Zellinhaltsstoffe, eingetreten. Anhand der Parameter CSB_f und dem Aufschlussgrad $A_{CSB,f}$ wurde bewertet, wie gut sich die untersuchten Schlämme Primärschlamm (PS), Überschussschlamm (ÜSS) und Mix (50 % PS, 50 % ÜSS) in Abhängigkeit der Temperatur aufschließen ließen. Die besten Aufschlussergebnisse konnten unabhängig von der Schlammart dabei bei den höchsten Hydrolysetemperaturen von 175 °C erzielt werden. Anhand der Ergebnisse der ersten Versuchsreihe konnte ferner festgestellt werden, dass sich der Schlamm mit dem größten Bakterienmassenanteil mit einem durch die Thermodruckhydrolyse erzielten CSB_f von ca. 20000-26000 mg/L und einem $A_{CSB,f}$ von ca. 36-41 % am besten aufschließen ließ. Auch in der zweiten Versuchsreihe verbesserte sich der Aufschlussgrad des Impfschlammes mit steigender Hydrolysetemperatur, wobei keine weiteren Steigerungen ab 145 °C beobachtet wurden. Die beste Aufschlusswirkung wurde letztlich bei der höchsten verwendeten Hydrolysetemperatur von 165 °C erreicht.

Demzufolge kann bezüglich Hydrolyse-Qualität die Aussage getroffen werden, dass der Überschussschlamm von allen untersuchten Schlämmen prinzipiell die beste Eignung für eine thermodruckhydrolytische Behandlung aufwies.

Aufbauend auf die Hydrolyse wurden anschließend Batch-Versuche im Labormaßstab unter anaeroben Bedingungen mit den aufgeschlossenen Substraten gefahren, um die spezifischen Gaserträge sowie die nach der Faulung verbleibenden Feststoffgehalte in Abhängigkeit der Hydrolyse-Bedingungen zu bestimmen. Aufgrund von variierender Zugabe aktiver Bakterienmasse beim Befüllen der Batch-Flaschen waren die spezifischen Gaserträge nicht so aussagekräftig, wie gewünscht. In den Ansätzen des hydrolysierten Primärschlammes konnte zwar eine Steigerung im Gasertrag festgestellt werden, jedoch erwies sich die Gasproduktion allgemein im Vergleich zur Literatur [13] als zu gering. Des Weiteren wurde nach der Faulung durch die Analysen nachgewiesen, dass in den Primärschlamm-Ansätzen mit Hydrolyse-Temperatur von 145 °C und 175 °C möglicherweise Hemmungen durch erhöhte Propionsäure-Konzentrationen und Ammoniak vorgelegen hatten. Die Hemmung durch Propionsäure führte zu einer sehr starken Verlangsamung



des Abbaus und folglich auch zu einer entsprechenden Verringerung in der Gasproduktion, so dass vorzeitig von einer Stabilisierung ausgegangen und damit der Abbau zu früh abgebrochen worden war.

In den Batch-Ansätzen mit Überschussschlamm konnten hingegen in den spezifischen Gaserträgen, trotz nachgewiesener guter Aufschlusswirkung, weder Unterschiede zwischen den unbehandelten und behandelten Ansätzen noch zwischen den bei verschiedenen Temperaturen hydrolysierten Überschussschlamm-Ansätzen beobachtet werden. Die Auswertungen der Analysenergebnisse ergaben neben einer möglicherweise geringen Hemmung durch Ammoniak einen besonders hohen CSB_f -Abbau und eine vollständige Stabilisierung in allen Ansätzen mit hydrolysiertem Überschussschlamm. Der Vergleich des spezifischen Gasertrages des unbehandelten Überschussschlamm-Ansatzes mit der Literatur zeigte, dass dieser mit $208,88 \text{ NI/kg oTR}_{\text{zugeführt}}$ in einem plausiblen Bereich von $200\text{-}300 \text{ NI/kg oTR}_{\text{zugeführt}}$ lag.

Bei der Darstellung der Gaserträge der Mix-Ansätze im Diagramm ergaben sich, wie bei den Überschussschlämmen, ebenfalls keine größeren Unterschiede zwischen den Gaserträgen und somit keine Temperaturabhängigkeit. Des Weiteren stellte sich heraus, dass der Gasertrag des unbehandelten Mixes im Vergleich zur Literatur zu gering war. Anhand der Ergebnisse der Analysen konnte auf eine Hemmung im Abbau durch Ammoniak geschlossen werden. Dennoch ergab sich auch in den hydrolysierten Substrat-Ansätzen eine nahe zu vollständige Stabilisierung.

Bezüglich des anaeroben Abbaus der untersuchten aufgeschlossenen Substrate ließ sich festhalten, dass zumindest im Primärschlamm eine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen wurde. Eine Aussage über die unerwartet aufgetretene Temperaturunabhängigkeit im Überschussschlamm und dem Mix konnte mit den in der Arbeit vorliegenden Ergebnissen nicht getroffen werden.

Es kann aber vermutet werden, dass durch die thermodruckhydrolytische Behandlung bei 175 °C Verbindungen in den Substraten entstanden waren, die sich nicht mehr oder nur besonders schlecht im Faulprozess abbauen ließen und sich folglich im schlechten CSB -Abbau äußerten. Demnach scheint es unabhängig von der Aufschlusswirkung eine maximale Aufschlusstemperatur zu geben, welche für einen optimalen Abbau der organischen Substanzen nicht überschritten werden sollte, um eine möglichst geringe Rückbelastung in der Belebungsstufe im Kläranlagenbetrieb zu gewährleisten.

Um weitere Aussagen über den Einfluss der Hydrolyse bezüglich des darauf folgenden anaeroben Abbaus zu erhalten und um die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse eine höhere Aussagesicherheit zu verleihen, wäre es sinnvoll weitere Versuche mit bereits adaptiertem Impfschlamm und mit identischer Zugabe der aktiven Bakterienmenge durchzuführen.



Die nachgewiesenen Hemmungen und der Temperatureinfluss, bezüglich der untersuchten Substrate der ersten Versuchsreihe, sind nochmals zusammenfassend in Tabelle 8-1 und Tabelle 8-2 dargestellt.

Tabelle 8-1: Nachgewiesene Hemmungen in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

Ansatz		Hemmungsparameter			
Schlammart	Behandlung	NH ₄	Gesamt-Essigsäure-Konzentration	Propionsäure	pH
PS	(orig.)	+	0	++	0
	[120°C]	+	0	+++	0
	[145°C]	+	0	+++	0
	[175°C]	+	0	0	0
ÜSS	(orig.)	++	0	++	0
	[120°C]	0	0	0	0
	[145°C]	+	0	0	0
	[175°C]	+	0	0	0
Mix	(orig.)	++	0	++	0
	[120°C]	++	0	0	0
	[145°C]	++	0	0	0
	[175°C]	++	0	0	0

0 keine Hemmung + kaum Hemmung ++ mittlere Hemmung +++ starke Hemmung

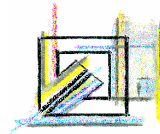
Tabelle 8-2: Temperatureinfluss in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

Schlammart (hydrolysiert)	Aufschlusswirkung	Gasproduktion	oTR-Abbau	CSB-Abbau	Stabilisierung
PS	+ [175°C]	++ [145°C]	0	+ [120°C]	teilweise
ÜSS	++ [175°C]	+ [145°C]	+ [145°C]	++ [120°C]	total
Mix	+++ [175°C]	+ [175°C]	++ [120°C]	++ [145°C]	weitestgehend

0 kein Einfluss + kaum Einfluss ++ mittlerer Einfluss +++ starker Einfluss

[] bestes Ergebnis der Aufschlusstemperatur

Mit der zweiten Versuchsreihe wurde die anteilige Impfschlammhydrolyse als eine weitere zusätzliche Maßnahme zur Optimierung untersucht. Durch die hydrolysebedingte Freisetzung des Lysats im Faulschlamm wurden nach Dohanyos et. al. 2000 [1] eine Erhöhung der Enzymaktivität und folglich auch eine Verbesserung der Methanausbeute und der biologischen Abbaubarkeit erwartet.



Die Untersuchung und Analysen hinsichtlich der Effizienz der Impfschlammhydrolyse wurde für verschiedene Hydrolyse-Bedingungen (120, 145, 165 °C) und Impfschlammverhältnisse (90/10 und 70/30) an einem Standardsubstrat (Mix[145°C]) durchgeführt. Für einen Vergleich der anteiligen Impfschlammhydrolysewirkung bei hydrolysiertem Substrat gegenüber einem unhydrolysierten Substrat, wurde das Impfschlammverhältnis 70/30[145°C] mit einem unbehandelten Substrat (Mix(orig.)) herangezogen.

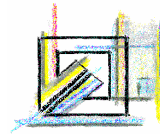
Aus den Versuchen mit anteilig hydrolysiertem Impfschlamm konnte kein Einfluss der Hydrolyse-Temperatur des Impfschlammes abgeleitet werden.

Die Analysen ergaben für alle Ansätze mit hydrolysiertem Impfschlamm unabhängig von dem Impfschlammverhältnis eine deutliche Ammoniakhemmung, während im Ansatz mit ausschließlich behandeltem Impfschlamm keine Ammoniakhemmung nachgewiesen wurde. Die Ermittlung und Bewertung der untersuchten Parameter wie pH-Wert und organische Säuren ließen dort keinen negativen Einfluss auf den anaeroben Abbau vermuten. Weiterhin konnte anhand der gemessenen Konzentrationen organischer Säuren festgestellt werden, dass in allen Batch-Ansätzen eine nahezu vollständige Stabilisierung vorgelegen hatte.

Die Betrachtung des Abbaus organischer Substanzen anhand des oTR-Abbaugrades zeigte, dass zwischen den Ansätzen mit unterschiedlichem Nährsubstrat und verschiedenen Impfschlammverhältnissen kein Unterschied bestand. Die oTR-Abbaugrade der untersuchten Substrat-Ansätze lagen alle bei ca. 44 %. Diese Angabe entspricht in etwa den Angaben der Literatur für Rohschlamm und herkömmlichen Faulschlamm als Impfkultur [9], womit auch hier ein Effekt der Impfschlammhydrolyse nicht nachgewiesen werden konnte. Auch bei der Auswertung der gemessenen CSB und CSB_f konnte lediglich festgestellt werden, dass der CSB-Abbau in den Ansätzen mit hydrolysiertem Nährsubstrat durch den höheren CSB_f-Anteil zu Versuchsbeginn, bedingt durch die thermodruckhydrolytische Vorbehandlung größer war (ca. 9-12 %) als im Ansatz 70/30(145°C) mit unbehandeltem Nährsubstrat.

Ein Vergleich der spezifischen Gasproduktion brachte ebenfalls keine weiteren Erkenntnisse über die Effizienz der anteiligen Impfschlammhydrolyse.

In den spezifischen Gaserträgen der Ansätze mit hydrolysiertem Substrat waren zunächst wider Erwarten Adaptionsphasen zu Faulungsbeginn aufgetreten, welche vermutlich auf den verwendeten Faulschlamm als Impfkultur zurückzuführen waren. Der den Ansätzen zugegebene Impfschlamm war nicht an das hydrolysierte Substrat adaptiert, so dass die benötigten Enzyme bei seiner Hydrolyse nicht freigesetzt werden konnten. Basierend auf dieser Maßnahme fand folglich keine Verkürzung der Adaptionszeit, wie ursprünglich erhofft, statt.



Die Betrachtung der Gesamt-Gaserträge der Ansätze zeigte, trotz nahezu vollständiger Stabilisierung, keine Temperaturabhängigkeit in den Impfschlamm-Ansätzen. Die Gasentwicklung über den Versuchszeitraum und der spezifische Gesamt-Gasertrag waren in den Ansätzen mit hydrolysiertem Substrat und anteilig hydrolysiertem Impfschlamm generell sehr ähnlich.

Demnach konnte mit den vorliegenden Ergebnissen die Effizienz der anteiligen Impfschlammhydrolyse, wie von Dohanyos et. al. 2000 [1] beschrieben, nicht nachgewiesen werden. Es wird angenommen, dass der Grund hierfür, wie bereits erwähnt, im nicht adaptierten Impfschlamm gelegen hat.

Der Vergleich der Gaserträge des 70/30-Ansatzes mit unhydrolysiertem Mix-Substrat und des gänzlich unbehandelten Mix-Ansatzes zeigte hingegen, dass durch die hydrolytische anteilige Impfschlammhydrolyse eine Gaserhöhung von ca. 17 % erreicht wurde und dass kaum Adaptionszeit zu Beginn der Faulung benötigt wurde. Dieser Effekt konnte vermutlich auf die Verwendung von unhydrolysiertem Substrat, an welches der Faulschlamm adaptiert war, zurückgeführt werden. Bezüglich des Effekts der anteiligen Impfschlammhydrolyse kann damit zusammenfassend festgehalten werden, dass dieser bei der Hydrolyse von adaptierten Impfschlämmen zwar vorhanden zu sein scheint. Der erhoffte Effekt der besseren Abbaubarkeit hydrolysierter Schlämme durch eine TDH-Behandlung der Impfkultur konnte aufgrund fehlender Adaption an aufgeschlossenes Substrat jedoch nicht nachgewiesen werden. Zuverlässige Aussagen zu diesem Sachverhalt können im Rahmen der vorliegenden Arbeit deswegen nicht getroffen werden und müssten in weiterführenden Untersuchungen nachgewiesen werden.

Die nachgewiesenen Hemmungen und der Temperatureinfluss, bezüglich der untersuchten Substrate der zweiten Versuchsreihe, sind nochmals zusammenfassend in Tabelle 8-3 und Tabelle 8-4 dargestellt.

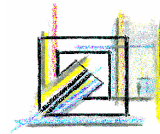


Tabelle 8-3: Nachgewiesene Hemmungen in den Impfschlamm-Ansätzen der
Versuchsreihe 2

Ansatz			Hemmungsparameter			
Substrat	Impf- schlamm- verhältnis	Behand- lung (Impf.-S.)	NH ₄	Gesamt- Essigsäure- Konzentration	Propionsäure	pH
Mix [145°C] hydrolysiert	90/10	[120°C]	++	o	o	o
		[145°C]	++	o	o	o
		[165°C]	++	o	o	o
	70/30	[120°C]	++	o	o	o
		[145°C]	++	o	o	o
		[165°C]	++	o	o	o
Mix (orig.)	70/30	[145°C]	o	o	o	o

o keine Hemmung + kaum Hemmung ++ mittlere Hemmung +++ starke Hemmung

Tabelle 8-4: Temperatureinfluss in den Substrat-Ansätzen der Versuchsreihe 1

Substrat	Impf- schlamm-	Aufschluss- wirkung	Gas- produktion	oTR-Abbau	CSB-Abbau	Stabilisierung
Mix [145°C] hydrolysiert	90/10	++ [145°C]	o [165°C]	o [145°C]	o [165°C]	weitestgehend
	70/30	++ [145°C]	o [120°C]	o [145°C]	+ [165°C]	weitestgehend
Mix (orig.)	70/30	++ [145°C]	o [145°C]	o [145°C]	o [145°C]	weitestgehend

o kein Einfluss + kaum Einfluss ++ mittlerer Einfluss +++ starker Einfluss

[] bestes Ergebnis der Aufschlusstemperatur

Alles in allem kann zusammenfassend festgehalten werden, dass durch die Vorbehandlung mit Thermodruckhydrolyse in Abhängigkeit von Temperatur und Bakterienmasseanteil des Schlammes eine Freisetzung von gelösten organischen Substanzen erreicht werden konnte.

Hinsichtlich des anaeroben Abbaus der hydrolysierten Substrate konnte in Abhängigkeit der Substrate eine mehr oder weniger große Abhängigkeit von der Hydrolyse-Temperatur nachgewiesen werden. Als Ideal-Temperaturen ergaben sich dabei hinsichtlich gutem Aufschluss und guter Abbaubarkeit in der Faulung für den Aufschluss von Primärschlamm 145 °C, für ÜSS 120 °C und für ein Gemisch aus beidem 145 °C.

Ferner kann die Aussage getroffen werden, dass bei thermisch vorbehandelten Schlämmen gegenüber unbehandelten Schlämmen und unter der Maßgabe einer hinreichenden Adaption der verwendeten Impfkultur an das hydrolysierte Substrat offensichtlich die generelle Möglichkeit eines weiterführenden Abbaus und einer Steigerung des Gasertrages besteht.



9. Quellenverzeichnis

- [1] M. Dohanyos, J. Zaranska, P. Jenicek; J. Stepova, V. Kutil , J. Horejs;
„The intensification of Sludge digestion by the Disintegration of activated sludge
and the thermal conditioning of digested sludge“;
Studie, 2000
- [2] Johannes Müller,
„Bedeutung der Fortschritte der anaeroben Schlammstabilisierung“;
Publikation der Zentralstelle für Weiterbildung; 12. ZAF-Seminar
- [3] H. Kapp,
„Schlammfäulung mit hohem Feststoffgehalt“;
Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Nr. 86;
München: Oldenbourg, 1987
- [4] P.C.S, Pollution Control Service GmbH
„Hydrolyse von organischen Schlämmen- Technologie zur Verbesserung der an-
aeroben Umsetzung“ (nach dem Cambi-Verfahren);
Web: www.pcs-consult.de;
Stand 22.03.2005
- [5] R. Braun,
„Biogas- Methangärung organischer Abfallstoffe“,
Springer-Verlag Wien- New York; 1982
- [6] Klaus Mudrack/ Sabine Kunst,
„Biologie der Abwasserreinigung“;
5. Auflage; Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg- Berlin; 2003
- [7] Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. Dr. E. h. B. Böhne,
Prof. Dr.-Ing. W. Bischofsberger,
Prof. Dr.-Ing. C.F. Seyfried
„Anaerobtechnik- Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und
Schlamm“;
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 1993
- [8] Ludwig Hartmann,
„Biologische Abwasserreinigung“;
3.Auflag; Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York; 1992



- [9] N. Dichtl,
„Die Stabilisation von Klärschlämmen unter besonderer Berücksichtigung einer
zweistufigen aeroben/ anaeroben Prozessführung“;
Schriftreihe Siedlungswasserwirtschaft (siwawi);
Band 5; Bochum 1984
- [10] DIN 38414 Teil 8
Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammmuntersuchung;
Schlamm und Sedimente (Gruppe S);
Bestimmung des Faulverhaltens;
DEV-15. Lieferung 1985
- [11] Beipackzettel Dr. LANGE
CSB-Küvettentests (LCK 514, LCK 014)
Stand vom 07/2001
- [12] H. Kroiss,
„Anaerobe Abwasserreinigung“;
Wiener Mitteilung; Wasser-Abwasser-Gewässer;
Band 62
- [13] Prof. Dr.-Ing. N. Dichtl, C. Mayerl, Dr.-Ing. J. Kopp, Dr.- Ing. M. Engelhart;
Umdruck zur Vorlesung „Verfahrenstechnik der Schlammbehandlung“;
Institut für Siedlungswasserwirtschaft;
Technische Universität CAROLO-WILHELMINA zu Braunschweig;
Stand Januar 2008



10. Anhang

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbstständig und nur unter Benutzung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

J. Brodtkorb

Peine, den 25. Juni 2008



Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr.-Ing. N. Dichtl für die Bereitstellung des Themas, der benötigten Materialien und Räume bedanken.

An Prof. Dr. rer. nat C. Genning geht mein Dank für die Betreuung seitens der FH Wolfenbüttel.

Ein ganz besonderes Dankeschön für die Betreuung seitens des Instituts, die vielen Anregungen und Ideen zur Umsetzung dieser Arbeit geht an Frau Dipl.-Ing. Wiebke Rand.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit im Labor und der Durchführung von Analysen möchte ich mich ganz herzlich bei Frau Erdmuthe Oberberg und Herrn Michael Aspeleiter bedanken.

Den Mitarbeitern des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft danke ich für das angenehme Arbeitsklima und freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Schließlich bedanke ich mich bei meinem Freund Mike Rehfeldt für den Rückhalt und die bedingungslose Unterstützung während meines Studiums und des Schreibens dieser Arbeit.