

Strategien zur Überwindung leistungsmindernder und destabilisierender Effekte von Industriechemikalien auf anaerobe Granula

Schlussbericht (Kurzfassung) für die Willy-Hager-Stiftung, Stuttgart

Technische Universität Darmstadt
Sinem Fundneider-Kale, M.Sc.
Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

IWAR

Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR - Fachgebiet Abwassertechnik
Franziska-Braun-Straße 7
764287 Darmstadt

Tel.: 06151/1620300
Fax.: 06151/1620305
E-Mail: m.engelhart@iwar.tu-darmstadt.de

Laufzeit: 01.10.2018 – 31.12.2021
Gesamtkosten: 208.000,00 €

Juni 2022

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
1.....Einführung	2
1.1 Hintergrund und Motivation	2
1.2 Aufgabenstellung	3
1.3 Überblick der durchgeführten Arbeiten	4
1.4 Inhaltliche Abweichungen gegenüber der Antragsplanung	9
2.....Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse.....	9
2.1 Vorversuche.....	9
2.2 Versuchsphase – I: Kontinuierliche Hemmstoffexposition.....	12
2.3 Versuchsphase – II: Diskontinuierliche Hemmstoffexposition	16
2.4 Versuchsphase – III: Betriebsstrategien und Maßnahmenentwicklung	18
3.....Schlussfolgerungen.....	20
4.....Publikationen	23
4.1 Veröffentlichungen (geplant)	23
4.2 Vorträge auf Konferenzen	23
Literaturverzeichnis.....	24
Abbildungsverzeichnis	25
Tabellenverzeichnis	25

1 Einführung

1.1 Hintergrund und Motivation

Die anaerobe Abwasserreinigung ist charakterisiert durch vielfältige Einsatzmöglichkeiten und Vorteile, wodurch sich ihre Anwendung vor allem in der Vorbehandlung organisch belasteter, hochkonzentrierter Industrieabwässer weltweit durchgesetzt hat. Im Vergleich zu aeroben Verfahren liegt der Vorteil anaerober Verfahren im geringen Energiebedarf, in der niedrigen Schlammproduktion und in der Biogasproduktion. Trotz des weit verbreiteten Einsatzes von Anaerobreaktoren, insbesondere bei der Behandlung von Brauereiabwasser und Abwässern aus der Papierindustrie, treten in der Praxis verbreitet Betriebsstörungen auf, die auf eine reduzierte Aktivität der anaeroben Biozönose und Desintegration der granulierten Biomasse (sog. anaerobe Schlamm pellets, Granula) zurückzuführen sind. In der Literatur werden die Ursachen solcher Betriebsstörungen häufig auf die Toxizität der in einzelnen Anwendungen auftretenden Abwasserinhaltsstoffe (J. L. Chen, Ortiz, Steele, & Stuckey, 2014; Y. Chen, Cheng, & Creamer, 2008) oder auf die veränderte Pelletbildung aufgrund der Zusammensetzung des behandelten Abwassers zurückgeführt (Batstone & Keller, 2001; Lu et al., 2015). Praktische Erfahrungen zeigen jedoch, dass Pelletverlust und Inaktivität plötzliche oder – weit weniger untersucht – schleichende Prozesse sein können, die durch in der Produktion eingesetzte Industriechemikalien wie z.B. Komplexbildner, Desinfektionsmittel oder Flockungsmittel verursacht werden. Gängige Untersuchungen zur Toxizität von Hilfschemikalien beschränken sich auf hochdosierte akute Toxizitätstests, die anhand der Hemmung der methanogenen Aktivität einer Referenzbiomasse durchgeführt werden (Angelidaki & Sanders, 2004; Colleran et al., 1992; Owen, Stuckey, Healy, Young, & McCarty, 1979). Daten zu Langzeitexpositionstests unter realistischen Konzentrationsniveaus sind im Gegensatz dazu kaum in der Literatur beschrieben. Weitgehend unbekannt ist, ob und in welchen Konzentrationen kommerziell eingesetzte Zusatzstoffe, wie z.B. Desinfektionsmittel, Reinigungsmittel oder Tenside, die anaerobe Biozönose langfristig negativ beeinflussen und welche Gegenmaßnahmen und Strategien beim Betrieb der Reaktoren gezielt präventiv gegen solche Störungen eingesetzt werden können.

Die Leistungsfähigkeit anaerober Schlammbettreaktoren sowie deren Betriebsstabilität und Optimierungspotenziale sind in starkem Maße von der Aktivität der anaeroben Biozönose abhängig. Bereits geringfügige Veränderungen der Substratzusammensetzung können sich nachteilig auf den Prozess auswirken und Struktur, Eigenschaft und Zusammensetzung der anaeroben Granula signifikant beeinträchtigen, wodurch sofort oder zeitverzögert das bekannte Phänomen des Schlammabtriebs im Reaktorablauf auftritt. Durch den Verlust an aktiver Biomasse vermindert sich zunächst häufig unbemerkt die Abbauleistung des Reaktors, die spezifische Relation von aktiver Biomasse zu wirksamem Hemmstoff verschlechtert sich weiter und eine Abwärtsspirale der Biomasseaktivität wird in Gang gesetzt. Diese wird erst dann erkannt, wenn übliche Überwachungsparameter (z.B. VFA-Konzentration, pH-Werte, Biogasertrag) nicht mehr den gesetzten Grenzwerten entsprechen. Ergänzend verschlechtert der Schlammabtrieb die Ablaufqualität, was Betriebsstörungen in einer nachgeschalteten aeroben Stufe verursachen kann.

1.2 Aufgabenstellung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden die Auswirkungen zweier Klassen von Additiven auf anaerob granulierten Schlamm untersucht und die hieraus resultierenden Konsequenzen für den kontinuierlichen Reaktorbetrieb abgeleitet. Hierzu wurden im labortechnischen Maßstab drei parallel geschaltete Anaerobanlagen (EGSB: Expanded Granular Sludge Bed) mesophil betrieben und mit synthetischem Brauereiabwasser beschickt. Als Additive wurden Komplexbildner (EDTA: Ethylendiamintetraacetat) sowie aus der Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen ein oberflächen-aktives Desinfektionsmittel (BAC: Benzalkoniumchlorid) eingesetzt. Den jeweiligen Versuchsreaktoren (R2 und R3) wurden die genannten Additive in unterschiedlichen Konzentrationen und zeitlicher Variation bzw. Expositionsstrategie (kontinuierlich und diskontinuierlich) zugeführt. Der Referenzreaktor (R1) wurde ohne die Zugabe von Hemmstoffen parallel über die gesamte Versuchsdauer mitbetrieben.

Im Fokus der Untersuchungen stand die Identifizierung der effektiven Konzentrationen (EC-Werte) der hinzugeführten Additive sowie die daraus resultierenden Leistungsminderungen der Anaerobreaktoren. Hierzu sollte insbesondere im Falle des akkumulierenden Hemmstoffs (BAC) der Ansatz verfolgt werden, eine kritische Hemmstofffracht zu ermitteln, ab der mit merklichen Leistungseinbußen zu rechnen sowie das weitere Reaktorversagen nicht abzuwenden war. Hinsichtlich des Komplexbildners waren die strukturschädigenden und stabilitätsmindernden Auswirkungen auf die anaeroben Pellets zu untersuchen. Die Hemmstoffexpositionen erfolgten kontinuierlich bei geringer Konzentration sowie diskontinuierlich bei erhöhten Konzentrationen (Stoßbelastung) vor dem Hintergrund variierender Abwasserbelastung, bspw. bei wöchentlichen Intensivreinigungen. Hinsichtlich der leistungsmindernden Auswirkungen wurden sowohl übliche Überwachungsparameter (CSB, VFA, pH etc.) als auch chemisch-physikalische Eigenschaften der Pellets untersucht. Diese umfassten insbesondere Größe, Gehalt an extrazellulären Polymersubstanzen (EPS) sowie Konzentrationen an ausgewählten, in der granularen Struktur eingebundenen Kationen. Zudem wurde die anaerobe Biozönose betrachtet, in dem Aktivitätsmessungen durchgeführt wurden. Durch die Untersuchungsreihen sollten physikalische und chemische Zusammensetzungen sowie biologische Aktivität und Kinetik der anaeroben Pellets erfasst und diese mit den Betriebsbedingungen der Laborreaktoren korreliert werden.

Darauf aufbauend standen im Fokus des Forschungsvorhabens die Ableitung und Entwicklung von Maßnahmen zur Sicherung der Betriebsstabilität und Minimierung der Hemmwirkungen. Im Rahmen von labortechnischen Voruntersuchungen erfolgte überwiegend eine gezielte Addition weiterer Zusatzstoffe oder Hilfsmittel, die den Hemmstoff (BAC) in seiner Wirksamkeit einschränkte oder ggfs. mit Hilfe von zusätzlichen Vorbehandlungsmaßnahmen aus dem System – vor Eintritt in den Anaerobreaktor – entfernt wurde. Zur Verhinderung der durch EDTA hervorgerufenen Extraktion von zweiwertigen Kationen aus der granularen Struktur war eine überstöchiometrische Zugabe von bspw. Calcium- und/oder Eisen-Ionen vorgesehen.

Unter Berücksichtigung der dargestellten Arbeitshypothese über die negativen, aktivitätsmindernden sowie destabilisierenden Auswirkungen von Additiven auf anaerob granulierten Schlamm sind auf Basis der ermittelten Erkenntnisse aus den Versuchsphasen praxisrelevante und präventive Strategien zur Erhaltung der Betriebsstabilität anaerober Pelletschlammreaktoren abzuleiten.

1.3 Überblick der durchgeführten Arbeiten

Das gesamte Forschungsprojekt ließ sich in drei Versuchsphasen unter Berücksichtigung einer (zeitlich) umfangreicheren Vorversuchsphase unterteilen und durchführen (siehe Tabelle 1). Im Rahmen der Voruntersuchungen erfolgte zunächst die Konstruktion eines neuartigen Dreiphasenabscheiders der labortechnischen Anaerobreaktoren. Nach Anfertigung war es zwingend erforderlich diesen im laufenden Betrieb zu testen. Weitere reaktorspezifische Konstruktionsdetails, wie die nachgeschalteten Rezirkulations/Absetzbehälter, mussten angepasst und korrigiert werden. Zudem erfolgte zunächst eine Animpfung mit anaerob granuliertem Schlamm aus großtechnischen Anaerobreaktoren zur Behandlung von Abwässern aus der Milchverarbeitenden Industrie. Nach erfolgreicher Inbetriebnahme des Prototyps mit diesem Schlamm, traten jedoch die ersten Betriebsprobleme mit Zunahme der organischen Raumbelastung (OLR) auf. Betriebsstörungen in Form von Pelletzerfall und Akkumulation der organischen Säuren im System führten zu der Erkenntnis, dass sich die vorhandene Biomasse ohne Weiteres nicht an das Substrat (halbsynthetisches Brauereiabwasser) adaptierte.

Parallel erfolgte die Anfertigung weiterer Versuchsreaktoren sowie die Beschaffung von Pellets aus großtechnischen, Brauereiabwasser aufbereitenden Anaerobreaktoren. Das Ziel alle drei baugleichen Laborreaktoren in Betrieb zu nehmen konnte erreicht werden. Die Reaktoren wurden in dieser Phase 270 d betrieben. Diese Betriebsdauer umfasste die Inbetriebnahme durch schrittweise Erhöhung der OLR sowie die Gewährleistung einer vergleichbaren Betriebsstabilität aller drei Laborreaktoren bei der höchst möglichen OLR. Bis zu einer OLR von 9 – 11 kg COD/(m³·d) war ein störungsfreier Betrieb möglich. OLR > 12 kg COD/(m³·d) führte zu einem vermehrten Auftrieb der Pellets. Durch die gesteigerte Gasproduktion hafteten die Gasblasen deutlich an den Pellets und führten damit zur Flotation. Durch die beengten Verhältnisse an der Flüssigkeits-Gas-Phasengrenzfläche im Reaktorkopf bildete sich eine Schicht an flotierten Pellets, die ohne weitere Reinigungsmaßnahmen nicht zu beseitigen war. Die Erhöhung der Aufstromgeschwindigkeit wirkte sich begrenzt positiv auf das Problem aus. Weitere Schlammflotationserscheinungen oder Zerfall konnten durch die Zugabe von Calciumhydroxid reduziert werden.

Der Beginn der Versuchsphase I verschob sich um 3 – 4 Monate, weil ein uneingeschränkt stabiler Reaktorbetrieb nicht für jeden Versuchsreaktor zu gewährleisten war. R2 war kurz vor der planmäßigen Versuchsphase I durch erhebliche Störfälle gekennzeichnet, die unter Anwendung diverser Gegenmaßnahmen (Rückgang der Belastung, Zugabe von Calciumhydroxid, Verdünnung des Reaktorinhalts) nur bedingt bewältigt werden konnten. Damit einhergehend war R2 durch starken Pelletzerfall gekennzeichnet. Gegenstand der Verlängerung der Vorversuchsphase umfasste die Animpfung des R2 mit aus R1 und R3 abgezogenem granuliertem Schlamm sowie die erneute Sicherstellung eines langfristig stabilen Reaktorbetriebs.

Versuchsphase I konnte ab dem 271. Betriebstag gestartet werden, die maßgeblich durch eine kontinuierliche Hemmstoffexposition geprägt war. Hierzu wurde dem Versuchsreaktor R2 EDTA sowie dem Versuchsreaktor R3 BAC zugegeben. Beginnend mit einer niedrigen Konzentration von 35 mg EDTA/l wurde diese im Laufe einer 143tägigen Expositionsdauer auf bis zu 500 mg EDTA/l in R2 erhöht. Auf Basis der zuvor ermittelten EC-Werte anhand von Inhibitionstests (Batch) wurde die erstmalige Exposition mit BAC bei R3 mit einer Konzentration von 5 mg/l realisiert. Die Exposition von 5 mg BAC/l bewirkte innerhalb von 24 h ein Reaktorversagen, das durch Flotation, Pelletzerfall und Akkumulation der organischen Säuren gekennzeichnet war. Unmittelbar nach diesem Störfall wurde die Exposition frühzeitig beendet. Anschließend stand im Fokus die Fragestellung nach einer möglichen Erholung des Reaktors. Mit einer Regenerationsphase von knapp 40 d unter Schwachlast ($< 3 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$) war die Ausgangsleistung von R3 nicht zu realisieren, woraufhin dieser Reaktor erneut mit Pellets angeimpft werden musste. Im Rahmen einer zweiten Exposition mit BAC, beginnend mit 0,1 mg BAC/l und einer schrittweisen Konzentrationserhöhung bis 2 mg BAC/l, konnte eine Expositionsdauer von 53 d erreicht werden. Die Versuchsphase I umfasste 154 Betriebstage, in denen die durch die Hemmstoffzugabe hervorgerufenen Leistungsminderungen sowie Einflüsse auf chemisch-physikalische und kinetische Parameter identifiziert werden konnten. Während Komplexbildner die Leistungsfähigkeit des Reaktors im Vergleich zum Referenzreaktor kaum beeinflusst haben, konnte jedoch eine äußerliche Veränderung der Pellets festgestellt werden. Bestätigt durch die Elementanalytik, wurde eine vermehrte Komplexierung mit Eisen-Ionen aus der granularen Struktur bestätigt. BAC wiederum haftet aufgrund seiner Adsorptionsneigung und oberflächenaktiven Eigenschaften an der granularen Biomasse, blockiert an der Oberfläche der Pellets die Substratzufuhr ins Innere bzw. verhindert den Gasteransfer nach außen. Konsequenzen dieser Wirkung umfassen sowohl das Zerplatzen der Pellets als auch eine vermehrte Schlammflotation und Abtrieb.

Aufgrund der bereits vorgeschädigten Biomasse, wodurch der Vergleich mit dem Referenzreaktor nicht herzustellen war, mussten alle drei Reaktoren zu Beginn der Versuchsphase II erneut mit anaerob granuliertem Schlamm angeimpft werden. Die Animpfung erfolgte mit demselben Schlamm aus Versuchsphase I. Nach einer erneuten Inbetriebnahme (17 d) der Laborreaktoren folgte eine stabile Betriebsphase von 31 d, woraufhin die diskontinuierliche Hemmstoffexposition initiiert wurde. Die diskontinuierliche Hemmstoffexposition fand im wöchentlichen Rhythmus mit insgesamt 14 Expositionen statt. Die EDTA-Konzentrationen lagen zwischen 200 und 600 mg/l in R2 und BAC wurde in Konzentrationen zwischen 4 und 8 mg/l hinzudosiert. Die diskontinuierliche Zugabe von EDTA hatte keinen Einfluss auf die Betriebsstabilität. CSB/DOC-Abbaugrad, VFA und die Zusammensetzung der EPS waren mit dem Referenzreaktor vergleichbar und deuteten nicht auf negative Wechselwirkungen des Komplexbildners hin. Bezüglich der Eisenkonzentrationen in den Pellets konnte durch die komplexierende Wirkung erneut eine vermehrte Abnahme verzeichnet werden. In R3 führte die Exposition mit BAC zu kurzfristigen Erhöhungen in CSB und VFA sowie Verschlechterung der Methanproduktion um 19 %. Bis zur neunten Exposition war eine Stabilisierung des Betriebs möglich. Ab der neunten Exposition jedoch waren langfristig Leistungsminderungen zu verzeichnen. Die aus Versuchsphase I bekannten Betriebsstörungen fanden auch in dieser Phase statt. Die Versuchsphase II wurde in R3 mit

einer Verringerung des CSB-Abbaugrades um 61 % und einem Aktivitätsverlust von 80 % abgeschlossen. Die zuvor ermittelte kritische BAC-Fracht konnte unabhängig der Expositionsstrategie validiert werden.

Aufgrund des erheblichen Verlust an Biomasse war eine erneute Animpfung und Inbetriebnahme zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit ebenso zu Beginn der Versuchsphase III erforderlich. Parallel zur Inbetriebnahme wurden Vorversuche im Labormaßstab zur Beurteilung der Effektivität der entwickelten chemischen (Vor)Behandlungsmaßnahmen durchgeführt. Hierzu erfolgte der Einsatz von granulierter und pulverisierter Aktivkohle, Zeolith, Bentonit, Ionenaustauscherharzen, anionischen Polymeren und Lecithin. Die Zusatzstoffe wurden auf ihre Effektivität, Praktikabilität und Anschaffungskosten hin beurteilt. Die Dosierung von Bentonit als adsorptiv wirkende Vorbehandlungsmaßnahme und Lecithin als präventive Maßnahme wurden auf den kontinuierlich betriebenen Versuchsreaktor R3 übertragen. Zur Kompensation der Komplexbildung in R2 bestand die Maßnahme in der überstöchiometrischen Zugabe von Eisen-Ionen in den Zulauf. Die Maßnahmen konnten erfolgreich auf die Laborreaktoren übertragen werden. Die überstöchiometrische Zugabe von Eisen-Ionen konnte der Komplexbildung des EDTA mit Eisen-Ionen aus der granularen Struktur gegenwirken, was sich aus dem Gehalt des Eisens in der granularen Struktur ableiten ließ. Die Vorbehandlung des Reaktorzulaufs mit Bentonit zur Entfernung von BAC erwies sich ebenfalls als erfolgreich. Die BAC-Analytik des Zulaufs vor und nach der Behandlung wies Entferneraten von $> 99\%$ nach. Jedoch stellte suspendierter Restbentonit und die dadurch erforderliche Zusatzbehandlung zur Entfernung der Feststoffe mittels kationischer/anionischer FHM eine praktische Herausforderung dar. Die Lecithin-Zugabe erzielte positive Ergebnisse im Rahmen anaerober Batch-Tests, anhand derer Lecithin nicht nur die Hemmung nahezu neutralisierte, sondern auch die spezifische Methanaktivität erhöhte. Der Einsatz von Lecithin in Laborreaktoren mit hohen hydraulischen Turbulenzen erweist sich jedoch als schwierig. Die Zugabe resultierte in einer starken Schaumbildung, infolgedessen die Gaserfassung verhindert wurde. Der Versuchsreaktor wies nach Erreichen der kritischen Hemmstofffracht erneut die bereits bekannten Leistungsminderungen auf.

Tabelle 1: Übersicht des Vorhabens

	2019 /2020	2020	2021	2022
	01.10.2019		05.01.2021	14.07.2021
	–	27.06.2020 – 16.12.2020	–	–
	26.06.2020		10.06.2021	22.12.2021
Voruntersuchungen				
Inbetriebnahme EGSB-Reaktoren				
Methodenprüfung- und Entwicklung				
Durchführung anaerober Batch-Tests				
Validierung der Reaktorleistung				
Versuchsphase 1: Kontinuierliche Hemmstoffexposition (ab BT: 270)				
Gewährleistung eines stabilen Betriebs aller Laborreaktoren				
Kontinuierliche Hemmstoffexposition (EDTA + BAC)				
Ermittlung einer kritischen Hemmstofffracht				
Validierung der Reaktorleistung				
Versuchsphase 2: Diskontinuierliche Hemmstoffexposition				
Inbetriebnahme EGSB-Reaktoren				
Diskontinuierliche Hemmstoffexposition				
Ermittlung der kritischen Hemmstofffracht				
Validierung der Reaktorleistung				
Versuchsphase 3: Betriebsstrategien und Maßnahmenentwicklung				
Inbetriebnahme EGSB-Reaktoren				
Entwicklung von chemisch-physikalischen Maßnahmen				
Übertragbarkeit der Maßnahmen auf Laborreaktoren				
Validierung der Reaktorleistung				
Abschlussbericht				

Zur Bearbeitung der Forschungsfragestellungen und Erreichung der Ziele wurden Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt. Insgesamt wurden in 3 Phasen (inklusive einer Voruntersuchungsphase) unterschiedliche Ansätze betrachtet:

1. Voruntersuchungsphase: Grundlegende Untersuchungen zur Hemmwirkung und Toxizität von Additiven auf anaerob granulierten Schlamm und Identifizierung negativer Wechselwirkungen zwischen den Additiven und der anaeroben Granula:
 - a. Inbetriebnahme der drei parallel geschalteten EGSB-Reaktoren und Gewährleistung vergleichbarer Reaktorleistungen
 - b. Durchführung von anaeroben Inhibitionstest (Batch-Versuche): Identifikation der hemmend wirkenden Konzentrationen bzw. der effektiven Konzentrationen (EC-Werte) beider Untersuchungsubstanzen
 - c. Methodenüberprüfung- und Entwicklung: Durchführung unterschiedlicher EPS-Extraktionsmethoden
 - d. Validierung der Reaktorleistung
 - e. Ermittlung der Hemmstoffkonzentrationen für die Expositionen der kontinuierlich betriebenen Laborreaktoren
2. Versuchsphase I: Kontinuierliche Hemmstoffexpositionen
 - a. Identifizierung der effektiven Hemmstoffkonzentrationen bzw. der kritischen Hemmstofffrachten unter einer kontinuierlichen Exposition durch EDTA und BAC
 - b. Identifizierung der durch EDTA und BAC hervorgerufenen Hemmwirkungen und Leistungsminderungen im Langzeitbetrieb
3. Versuchsphase II: Diskontinuierliche Hemmstoffexpositionen
 - a. Identifizierung der effektiven Hemmstoffkonzentrationen bzw. der kritischen Hemmstofffrachten bei diskontinuierlichen bzw. wöchentlich einmaligen Expositionen
 - b. Identifizierung der durch EDTA und BAC hervorgerufenen Hemmwirkungen und Leistungsminderungen im Langzeitbetrieb
 - c. Validierung der aus Versuchsphase I ermittelten, kritischen Hemmstofffracht
4. Versuchsphase III: Entwicklung von Maßnahmen zur Betriebsstabilität und Optimierung während einer kontinuierlichen Hemmstoffexposition:
 - a. Ermittlung unterschiedlicher Maßnahmen zur Minimierung der Hemmwirkung von BAC bzw. zur vorherigen Elimination von BAC
 - b. Maßnahmenvergleich und Auswahl der effektiven Maßnahmen
 - c. Übertragung ausgewählter Strategien und Maßnahmen auf die Laborreaktoren unter gleichzeitiger kontinuierlicher Hemmstoffexposition
 - d. Beurteilung der Effizienz der hinzudosierten Zusatzstoffe/Hilfsmittel sowie deren Einflüsse auf die Leistung beider Versuchsreaktoren

1.4 Inhaltliche Abweichungen gegenüber der Antragsplanung

Entgegen der ursprünglichen Planungen verlängerte sich die Vorversuchsphase und die daran anschließenden Versuchsphasen mussten zeitlich verschoben werden. Aufgrund technischer wie betrieblicher Probleme der Versuchsanlagen verzögerte sich der Start der Expositionen. Die Gewährleistung vergleichbarer Betriebszustände aller Reaktoren stellte eine unabdingbare Voraussetzung für die Versuchsphase I dar. Daher konnte mit den Versuchsphasen zu den Expositionen erst Mitte 2020, d.h. mit über einem Jahr Verzögerung, begonnen werden. Zudem bereitete der Ausbruch der Corona-Pandemie ab März 2020 weitere Schwierigkeiten. Durch diese Umstände konnte zudem ein Großteil der Forschungsanalytik nicht durchgeführt werden. Der Umfang der Betriebsanalytik wurde jedoch komplett abgedeckt. Durch weitere personelle Einschränkungen im Technikums- und Laborbetrieb ergaben sich zusätzliche Verzögerungen. Zum erfolgreichen Abschluss der Versuchsphase wurde, wie bereits korrespondiert und genehmigt, die Projektlaufzeit bis 12/2021 verlängert. Aufgrund der zeitlichen Verzögerungen mussten die Laufzeiten innerhalb der Versuchsphasen angepasst werden. Gemäß Antragstellung waren für Versuchsphase I und II insgesamt 15 Monate und für Versuchsphase III 9 Monate angesetzt. Diese wurden unter Berücksichtigung der Umstände auf 12 Monate, respektive 6 Monate gekürzt. Die durchgeführten Untersuchungsschwerpunkte entsprachen jedoch dem geplanten Umfang.

In der ursprünglichen Antragsstellung umfasste die Forschungsanalytik zudem das Zeta-Potenzial des anaerob granulierten Schlammes sowie die Bestimmung des BAC mittels Flüssigkeitschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (LC-MS). Voruntersuchungen bzgl. Zeta-Potenzial-Messung haben jedoch keine verlässlichen Ergebnisse geliefert. Hierzu musste der Schlamm homogenisiert sowie filtriert werden. Zur genauen Bestimmung mit dem vorhandenen Zeta-Potenzial-Messgerät durfte die untersuchte Probe keine Partikel ausweisen, die während der Messung schweben bzw. absetzen können. Die ermittelten Ergebnisse konnten nicht repräsentativ ausgewertet bzw. reproduziert werden. Im Rahmen der Projektlaufzeit war es nicht möglich die LC-MS betriebssicher anzuwenden und eine geeignete Methode zur Bestimmung des BAC mittels LC-MS zu entwickeln. Eine Auftragsanalyse zur Bestimmung des BAC gestaltete sich schwierig, da kein externes Labor BAC im Medium Abwasser bestimmen konnte. Die BAC-Bestimmung war insbesondere in Versuchsphase III unabdingbar, weshalb zu Beginn dieser Phase eine photometrische Bestimmung etabliert und erfolgreich durchgeführt werden konnte.

2 Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse

2.1 Vorversuche

Inhalte der Vorversuchsphase umfassten grundlegende Untersuchungen zur Hemmwirkung von Additiven auf anaerob granulierten Schlamm bzw. die Identifizierung negativer Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Hemmstoffen EDTA und BAC und der anaeroben Biozönose. Hierzu wurden anaerobe Inhibitions-Batch-Tests zur Ermittlung der effektiven Konzentrationen (EC-Werte) von BAC für den Konzentrationsbereich 5 – 40 mg/l sowie für EDTA für den Konzentrationsbereich

20 – 200 mg/l durchgeführt. Zur Realisierung der Hemmstoffexpositionen in den Hauptversuchsphasen musste vorrangig die Voraussetzung erfüllt werden, den Referenz- und beide Versuchsreaktoren erfolgreich in Betrieb zu nehmen sowie stabile Betriebszustände zu schaffen.

Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Ermittlung der möglichen Hemmwirkung durch EDTA in einem Konzentrationsbereich von 20 – 200 mg/l aufgezeigt, s. Abbildung 1 (a). Hierzu ist der kumulierte CH_4 -Volumenstrom aller Ansätze aufgetragen. Die Pellets in allen Ansätzen waren dazu befähigt, das Substrat nahezu komplett umzuwandeln. Auf das Gasbildungspotenzial (BMP) hat EDTA kurzfristig keinerlei Auswirkungen. Die Exposition des Hemmstoffs beeinträchtigte ebenfalls die maximale Produktionsrate bzw. die SMA nicht nachteilig. Die SMA aller Ansätze lag durchschnittlich bei $0,752 \pm 0,04 \text{ g COD}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$. Das theoretisch produzierbare ΣCH_4 Volumen liegt bei 565 Nml. Den ersten Erkenntnissen zufolge waren keine hemmenden Wirkungen infolge einer Exposition mit dem Komplexbildner EDTA zu verzeichnen. Diese Schlussfolgerung lässt sich jedoch nur auf eine kurzfristige Expositionsdauer übertragen. Die Hemmkonzentration sowie die durch EDTA hervorgerufenen leistungsmindernden Effekte ließen sich im Rahmen der Langzeitversuche identifizieren. Aufgrund der komplexierenden Eigenschaften des EDTA mit Calcium waren die daraus resultierenden destabilisierende Effekte an Granula unter Langzeitexposition relevant.

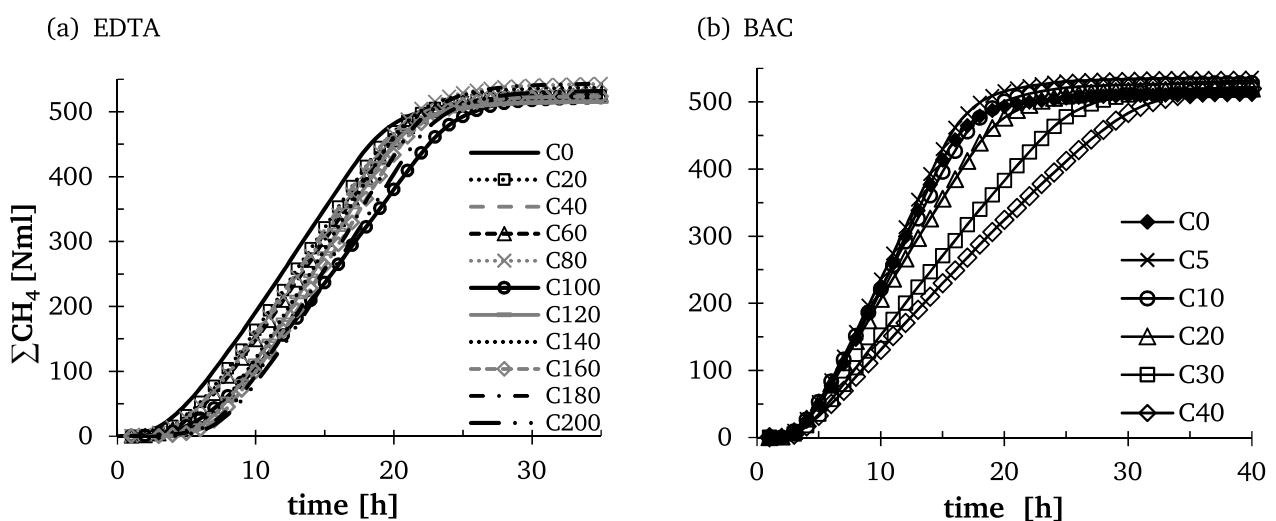


Abbildung 1: Kumulative CH_4 -Produktion der Inhibitionstests mittels $C_{\text{EDTA}} = 20 - 200 \text{ mg/l}$ (a) und $C_{\text{BAC}} = 5 - 40 \text{ mg/l}$ (b); 3,4 g VS

Analog sind in Abbildung 1 (b) die Ergebnisse der Inhibitions-Batch-Tests unter Zugabe von BAC aufgetragen, aus denen hervorgeht, dass BAC vorerst keine negativen Auswirkungen auf das BMP hat. Aus den Verläufen in dem Diagramm wird jedoch deutlich, dass BAC die Abbaugeschwindigkeit und damit die SMA konzentrationsabhängig stark beeinflusst. Es ergaben sich Inhibitionen von 0 % (5 mg/l BAC), 11 % (10 mg/l BAC), 20 % (20 mg/l BAC), 37 % (30 mg/l BAC) sowie 50 % (40 mg/l BAC). Damit lag der EC_{50} -Wert in dem Ansatz mit 3,4 g VS bei 40 mg/l, infolgedessen die SMA von 0,95 auf

0,48 g CSB/g oTR·d abnahm. Im Rahmen weiterer Untersuchungen konnte zudem eine kritische biomassespezifische Inhibitor-Fracht ermittelt werden. Eine 50%ige Inhibition resultiert in allen durchgeführten Versuchsansätzen bei einer biomassespezifischen Zugabe von ca. 5 mg BAC/(g oTR).

Inbetriebnahme der Versuchsreaktoren

In Abbildung 2 ist der gesamte Versuchsaufbau eines EGSB-Reaktors dargestellt. Alle drei Reaktoren sind baugleich und weisen eine identische Konfiguration auf. Die Reaktoren sind aus Glas angefertigt (Peco Laborbedarf GmbH). Das Gesamtvolumen des Referenzreaktors (R1) und der beiden Versuchsreaktoren (R2 und R3) umfasst 4,39 l, 4,53 l, respektive 4,50 l. Zur Berechnung der OLR wird der zylindrische Reaktorteil mit einer durchschnittlichen Länge von 760 mm und einem Innendurchmesser von 70 mm herangezogen. Den Reaktoren nachgeschaltet befindet sich jeweils ein Rezirkulationsbehälter mit einem Gesamtvolumen von 1,09 l (Länge = 150 mm, Innendurchmesser = 100 mm). Zum Animpfen der Reaktoren wurde anaerob granulierter Schlamm aus einer UASB-Anlage zur Behandlung von Brauereiabwasser verwendet. Die hierzu verwendeten Granula wiesen einen Durchmesser von 0,5 – 1,5 mm auf. 500 g (Nassgewicht) granularer Schlamm wurde zu Beginn der Testphase in die Reaktoren gefüllt, diese dann in einer Klimakammer bei 37 °C betrieben. Der TR sowie der GV er verwendeten Biomasse lag bei 7,5 %, respektive 87,9 %.

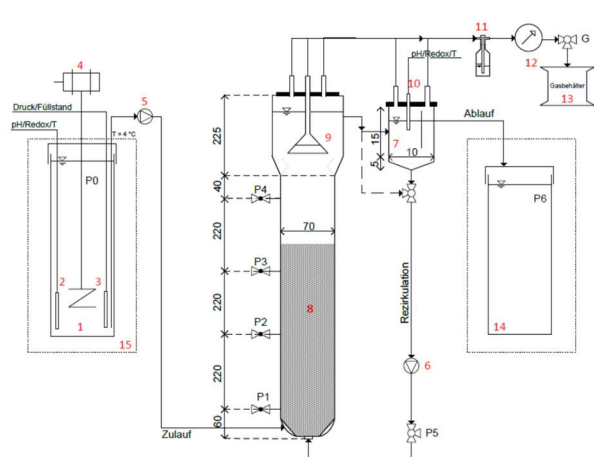


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (eigene Darstellung)

1 Zulaufbehälter – 60L	2 pH/Redox/Temperatur	3 Druck/Pegelsonde	4 Überkopfrührer
5 Zulaufpumpe	6 Rezirkulationspumpe	7 Absetzbehälter	8 Schlammbett
9 Dreiphasenabscheider	10 pH/Redox/Temperatur	11 Waschflasche	12 Gaszähler
13 Gasbeutel	14 Ablaufbehälter	15 Kühlschrank	

Die Inbetriebnahme aller drei Laborreaktoren sowie deren stabiler Betrieb stellte vor Beginn der Versuchsphase I das vorrangige Ziel dar, welches im Rahmen einer gesamten Betriebsdauer von 270 d erreicht werden konnte. Diese Betriebsdauer umfasste die Inbetriebnahme durch schrittweise Erhö-

hung der OLR sowie die Gewährleistung einer vergleichbaren Betriebsstabilität aller drei Laborreaktoren bei der höchst möglichen OLR. Bis zu ein einer OLR von 9 – 11 kg COD/(m³·d) war ein störungsfreier Betrieb möglich, weshalb dieser Bereich als optimaler Betriebspunkt identifiziert wurde.

2.2 Versuchsphase – I: Kontinuierliche Hemmstoffexposition

In der ersten Versuchsphase (V-I) wurden die konzentrationsabhängigen Wirkungen der Untersuchungssubstanzen auf die anaeroben Granula im Langzeitversuch untersucht. Im Rahmen der V-I wurde maßgeblich die Expositionsstrategie der kontinuierlichen Zugabe der Additive verfolgt, die eine konstante Konzentration in bestimmten Versuchsabständen aufwies sowie schrittweise erhöht wurde, bis daraus resultierende Betriebsstörungen auftraten. Im Fokus stehende Fragestellungen befassten sich zunächst mit einer möglichen Adaption der Mikroorganismen an die kontinuierliche Belastung. Zusätzlich wurden die Auswirkungen infolge einer möglichen Akkumulation im Reaktor bzw. Adsorption der Hemmsubstanzen aufgrund ihrer hohen Adsorptionsneigung an die Biomasse näher untersucht. Nachfolgend sind zur Veranschaulichung die hinzudosierten Hemmstoffkonzentrationen über die gesamte Versuchsdauer abgebildet. Hinsichtlich der akkumulierenden Eigenschaft von BAC ist zudem die kumulierte Gesamtfracht an BAC im Reaktorsystem aufgetragen.

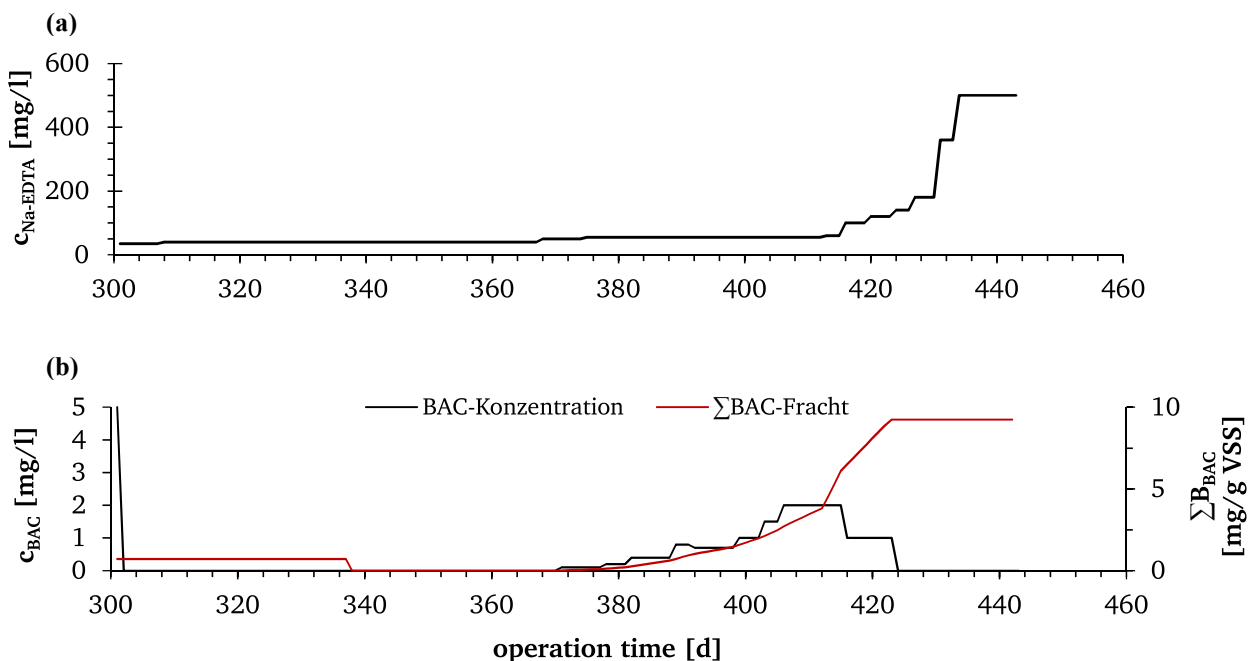


Abbildung 3: Hemmstoffkonzentrationen (a) EDTA in R2 und (b) BAC und kumulative BAC-Fracht in R3

Die Betriebsparameter von R1 – R3 sind in Tabelle 2 dargestellt. Die OLR lag nach erfolgreicher Inbetriebnahme durchschnittlich zwischen 9 – 10 kg COD/m³·d. Die Aufstromgeschwindigkeit lag konstant bei 12 m/h. Die HRT betrug in R1 und R2 durchschnittlich 10,4 – 11,1 h mit geringfügigen Abweichungen von 1,1 h. Resultierend aus den starken Schwankungen hinsichtlich der OLR in R3 ergaben sich in

der HRT Werte von $17 \pm 9,5$ h. Der tägliche Zuflussvolumenstrom lag ab dem 270. Betriebstag im Durchschnitt bei $8,0 - 10,2$ l/d. Die gesamte Betriebsdauer umfasste 173 Tage.

Tabelle 2: Betriebsparameter von R1 – R3 während der V-I (270 – 443 d)

Betriebsparameter	Einheit	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
HRT	[h]	14,5 – 8,3	15,7 – 8,9	41,7 – 9,4
Q_{Zu}	[l/h]	7,3 – 12,7	6,9 – 12,2	2,6 – 11,5
OLR	[kg COD/(m ³ ·d)]	5,4 – 11,1	6,2 – 10,7	2,2 – 10,2
Q_{RZ}	[l/h]		47	
v_{up}	[m/h]		12	

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Reaktoren während einer kontinuierlichen Hemmstoffexposition wurden die in Abbildung 4 dargestellten Betriebsparameter betrachtet. Hierbei sind für die Betriebstage 270 – 443 aufgetragen: (a) VFA, (b) der sCOD-Abbaugrad η_{sCOD} sowie (c) die organische Raumbelastung (OLR). Die Zugabe von EDTA in R2 und BAC in R3 erfolgte am 301. Betriebstag, woraufhin sich eine lediglich auf R3 bezogene 5wöchige Erholungsphase (recovery) anschloss. Aufgrund des nicht erreichbaren Ausgangszustandes wurde zur Wiederherstellung eines stabilen Betriebs am 338. Betriebstag R3 mit 500 g granuliertem Schlamm angeimpft. Am 371. Betriebstag erfolgte eine erneute (kontinuierliche) Exposition mit BAC. Hierzu wurde eine Anfangskonzentration von 0,1 mg/l gewählt und schrittweise erhöht, um ein schnelles Reaktorversagen zu vermeiden und somit die Langzeiteffekte beobachten zu können.

Bezugnehmend auf R2 sind den nachfolgend dargestellten Ergebnissen zufolge keine weitreichenden Leistungsminderungen zu verzeichnen. Bezüglich der Parameter VFA und η_{sCOD} im Ablauf wies R2 im Vergleich zum Referenzreaktor nahezu identische Werte auf. Bis zum 394. Betriebstag lagen die VFA für R2 durchschnittlich bei $73 (\pm 16)$ mg/l. In den darauffolgenden 30 Betriebstagen kam es zu leicht erhöhten VFA-Konzentrationen von $109 (\pm 15)$ mg/l. Erst ab einer EDTA-Zugabe > 200 mg/l lagen die VFA durchschnittlich bei 187 mg/l.

Hinsichtlich R3 wurden im Rahmen der Inbetriebnahme, der stabilen Referenzphase sowie in den ersten 37 Tagen der dauerhaften Exposition Abbaugrade > 96 % erzielt. Die VFA lagen in den ersten 37 Betriebstagen unter einer kontinuierlichen BAC-Exposition bei $23 (\pm 8)$ mg/l. Am 415. Betriebstag kam es zu einem raschen Anstieg der VFA > 650 mg/l. In den darauffolgenden 10 Tagen lagen die VFA bei durchschnittlich 455 mg/l. Nach Expositionsende und unter gleichzeitiger Rücknahme der OLR lagen die VFA im Schnitt bei 227 mg/l. Einhergehend mit der Abnahme des Abbaugrades auf 68 %, bezogen auf den sCOD, sowie der geringeren Biogasproduktion (-60 %) handelt sich um eine aus der Hemmstoffexposition resultierenden Leistungsminderung. Es wird zudem ersichtlich, dass die Biogasproduktion trotz konstanter Abbaugrade vor dem raschen Anstieg der VFA abnimmt. Dies ist vermutlich auf die starke Pelletflotation zurückzuführen, aufgrund dessen die Gaserfassung beeinträchtigt wurde. Nahezu 75 % der granulierten Biomasse verließ den Reaktor infolge Flotation und

Zerfall. Der Ausgangszustand konnte in der vorliegenden Versuchsphase nicht vollständig wiederhergestellt werden. Nach einer Expositionsdauer von 44 Tagen betrug die $\sum B_{BAC,krit.}$ 356 mg BAC. Bezogen auf die vorhandene Pellettschlammmenge im Reaktor ergab sich somit eine biomassespezifische, kritische BAC-Konzentration von 5,8 mg BAC/g oTR. Im Vergleich hierzu ergab sich im Rahmen der Vorversuche im Batch-System eine biomassespezifische, kritische BAC-Konzentration von 5 – 5,5 mg BAC/g oTR.

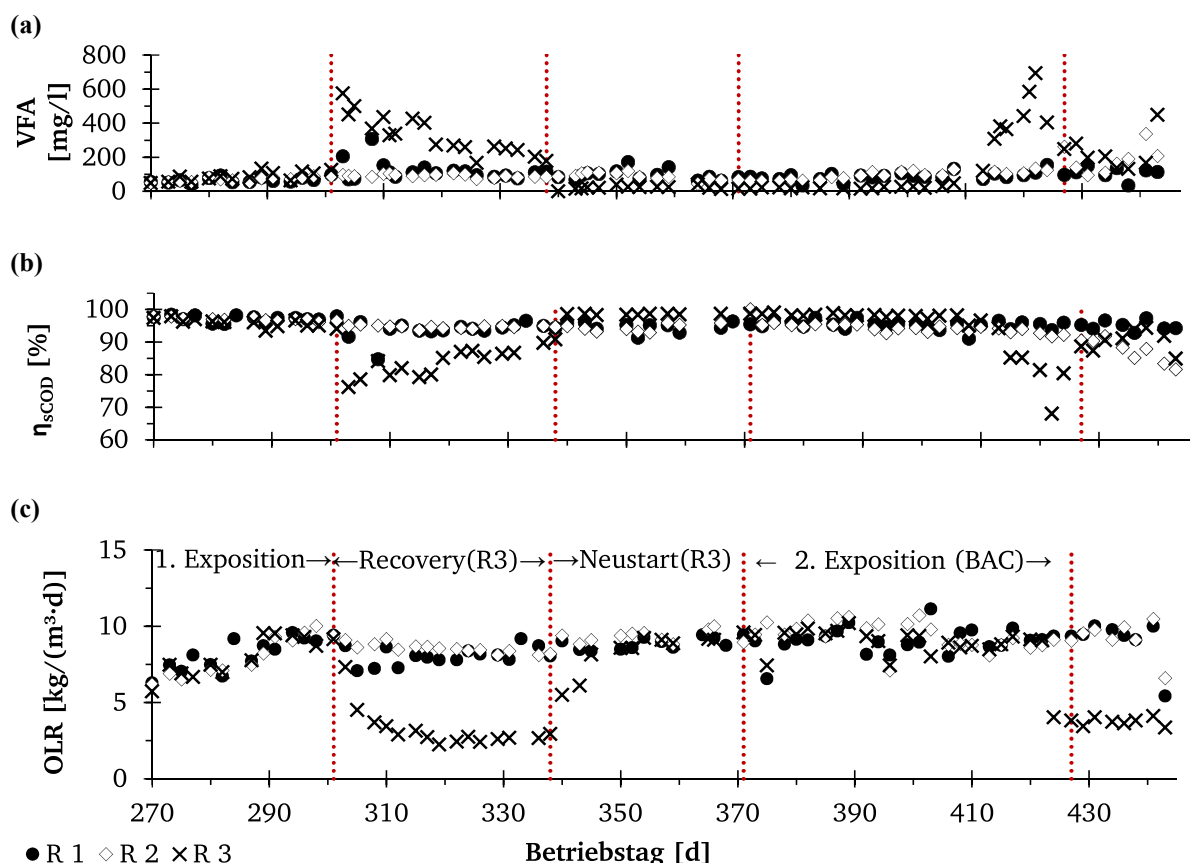


Abbildung 4: Übersicht der Betriebsparameter (a) VFA, (b) η_{sCOD} , (c) OLR von R1 – R3 (270 – 443 d)

Ablaufkonzentrationen hinsichtlich tCOD, sCOD sowie TOC und DOC sind in Abbildung 5 dargestellt. Die tCOD-Ablaufkonzentrationen der Reaktoren in V-I lagen bei R1 = 173 (\pm 62) mg/l, R2 = 186 (\pm 81) mg/l, R3 = 252 (\pm 192) mg/l; für sCOD ergaben sich Werte für R1 = 115 (\pm 59) mg/l, R2 = 144 (\pm 77) mg/l, und R3 = 185 (\pm 170) mg/l. Bei R2 lagen die tCOD und sCOD-Ablaufkonzentrationen trotz anhaltender EDTA- Zugabe ($t_{Expo} = 126$ d) bis zum 427. Betriebstag durchschnittlich bei 189 (\pm 45) mg/l, sowie 147 (\pm 32) mg/l. Erst ab einer EDTA-Zugabe von > 180 mg/l stiegen die VFA vergleichsweise an. In diesem Zeitraum (Betriebstag 428 – 443) lagen die Ablaufkonzentrationen bei tCOD = 382 mg/l und sCOD = 336 mg/l. Trotz der Miterfassung des zugegebenen EDTA (in hohen Konzentrationsbereichen) in der CSB-Schnelltestbestimmung, sind die erhöhten VFA-Werte ein Indiz für leicht verminderte Abbauleistungen. Maximalwerte von ca. 500 mg COD/l ergaben sich unter der Zugabe von 400 mg EDTA/l. Die VFA korrelierten mit Werten von 160 – 336 mg/l.

Im Rahmen einer 36tägigen Expositionsdauer lag der tCOD im Ablauf von R3 bei $83 (\pm 23)$ mg/l; der sCOD bei $42 (\pm 10)$ mg/l. Nach Erreichen der kritischen, kumulierten BAC-Fracht wurden im Ablauf tCOD und sCOD Konzentrationen von durchschnittlich 532, respektive 421 mg/l gemessen. Nach Beendigung der Exposition am 427. Betriebstag sowie der Rücknahme der OLR betrug der tCOD bis zum Versuchsende 270 mg/l bzw. der sCOD 214 mg/l. Der TOC lag durchschnittlich bei $71 (\pm 36)$ mg/l (R1), $76 (\pm 53)$ mg/l (R2), $85 (\pm 75)$ mg/l (R3). Der gelöste Anteil des Kohlenstoffs (DOC) wies Mittelwerte von $46 (\pm 24)$ mg/l (R1), $61 (\pm 53)$ mg/l (R2) und $72 (\pm 75)$ mg/l (R3) auf.

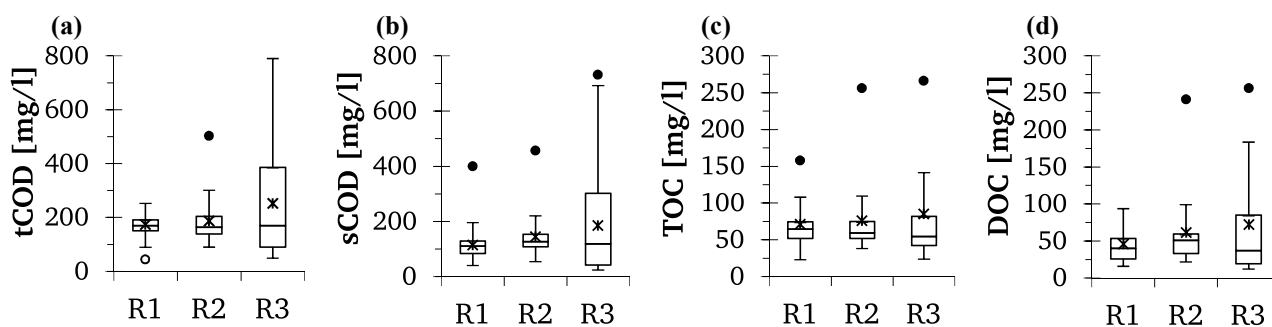


Abbildung 5: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (270 – 443 d)

Zur Beurteilung der Auswirkungen der EDTA-Zugabe auf ausgewählte Elemente in der granularen Struktur wurde der Gehalt an Ca, Fe, K, Mg sowie P in den Pellets extrahiert und analysiert. Trotz externer Zufuhr an Fe ist für R2 die starke Entfernung der Fe-Ionen aus der granularen Struktur auffällig. Eine 142tägige kontinuierliche Exposition mittels EDTA resultierte in einer Abnahme an Fe um 83 %. Die erhöhte Komplexbildungsrate von EDTA mit Fe^{2+} (14,3) ließ sich anhand der praktischen Versuche bestätigen. Gleichzeitig fand keine Komplexbildung von Ca statt (10,6), stattdessen wurden weiterhin Ca-Ionen in die granuläre Struktur eingebunden. Die Komplexbildung mit Fe aus der granularen Struktur führte ebenso dazu, dass kein bzw. weniger Eisensulfid gebildet wurde. Dies ließ sich auch durch das äußere Erscheinungsbild erfassen, s. Abbildung 6.

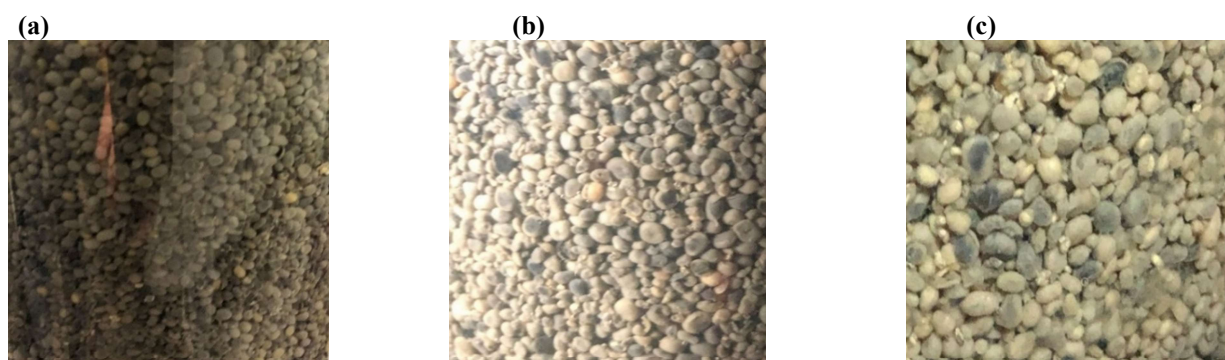


Abbildung 6 Granula aus R2 (a) Betriebstag 338 (37 Tage Exposition), (b) Betriebstag 378 (77 Tage Exposition), (c) Betriebstag 438 (137 Tage Exposition)

2.3 Versuchsphase – II: Diskontinuierliche Hemmstoffexposition

Die Abbildung realer Betriebsbedingungen erfordert diskontinuierliche Hemmstoffexpositionen, die jedoch eine höhere Konzentration aufweisen und damit den Effekt einer Stoßbelastung von großtechnischen Anaerobanlagen darstellen. Zur Darstellung der wöchentlichen Reinigungszyklen im großtechnischen Maßstab erfolgte die Exposition ebenfalls wöchentlich. R2 wurde erneut dem Komplexbildner EDTA ausgesetzt. Zur Ableitung der maßgeblichen Hemmstoffkonzentrationen, konnte zunächst festgehalten werden, dass einmalige Stoßbelastungen mit Konzentrationen bis zu 200 mg/l, vgl. Batch-Tests, keine negativen Auswirkungen hatten. Aus der kontinuierlichen Exposition über 120 Betriebs-tage resultierten ebenfalls keine relevanten Leistungsminderungen. Erst ab einer Konzentration von > 300 mg/l stiegen die organischen Säuren an. Hieraus wurde die EDTA-Konzentration zur diskontinuierlichen Exposition von 200, 400 und 600 mg/l gewählt. Höhere Konzentrationen spiegeln nicht die in der Großtechnik eingesetzten Konzentrationsbereiche wieder.

BAC wurde als Hemmstoff in R3 eingesetzt, dessen Konzentration anhand der Auswertung der Ergebnisse aus der ersten Versuchsphase, sowie aus den bereits durchgeführten Batch-Versuchen ermittelt wurde. Die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen waren in diesem Fall übertragbar, weil es sich um die gleiche bzw. ähnliche Biomasse handelt. Wie bereits in V-I dargestellt, lag die $\Sigma B_{BAC,krit.}$ bei 356 mg BAC, woraus eine biomassespezifische, kritische BAC-Konzentration von 5,8 mg/g VS resultierte. In Abhängigkeit der im R3 befindlichen Biomassemenge wurde die kritische Fracht auf 10 – 15 Expositionen aufgeteilt. Der gewählte BAC-Konzentrationsbereich ergibt sich somit zwischen 4 – 8 mg/l. Die V-II umfasste insgesamt 14 Expositionen, die nachfolgend übersichtlich dargestellt sind.

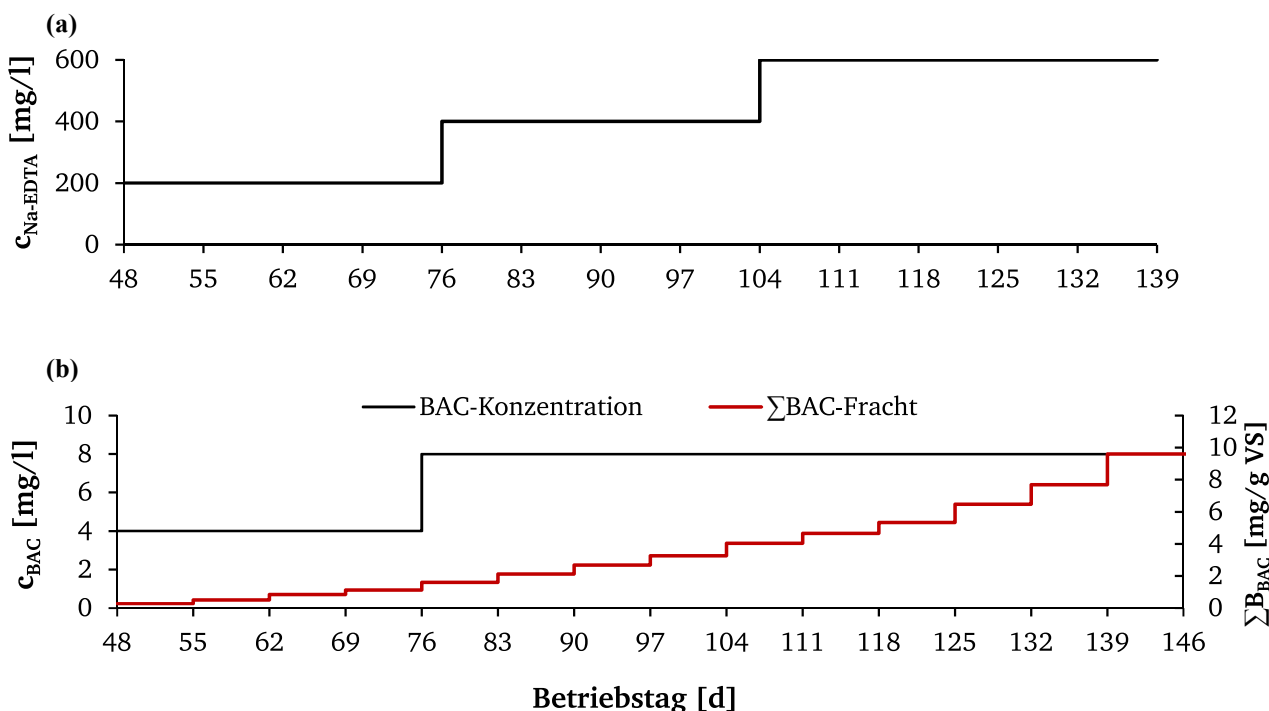


Abbildung 7: Zugeführte Konzentration (a) EDTA in R2 und (b) BAC in R3 sowie die dazugehörige kumulative BAC-Fracht unter diskontinuierlicher Exposition (0 – 146 d)

Die Betriebsparameter können der nachfolgenden Tabelle entnommen werden, die eine 22tägige Inbetriebnahmephase sowie eine Versuchsphase von 134 Tagen umfasst. Auch hier betrug die OLR nach erneuter, erfolgreicher Inbetriebnahme ca. 10 kg COD/m³·d.

Tabelle 3: Betriebsparameter der Reaktoren 1 – 3 während der Inbetriebnahme (0 – 22 d) und der Referenzphase (23 – 156 d)

	Betriebsparameter	Einheit	Reaktor 1	Reaktor 2	Reaktor 3
Inbetriebnahmephase	HRT	[h]	27 – 9	30 – 9	30 – 9
	Q _{Zu}	[l/d]	3,9 – 11,7	3,3 – 11,3	3,4 – 11,0
	OLR	[kg COD/(m ³ ·d)]	3,4 – 9,6	3,1 – 9,3	3,2 – 9,4
	Q _{RZ}	[l/h]	47	47	47
	v _{up}	[m/h]	12	12	12
Ab Betriebstag 22	HRT	[h]	8 – 11	8 – 11	8 – 11
	Q _{Zu}	[l/d]	9,2 – 13,1	9,6 – 13,1	9,9 – 12,4
	OLR	[kg COD/(m ³ ·d)]	7,3 – 11,0	8,5 – 11,8	8,4 – 11,0
	Q _{RZ}	[l/h]	47	47	47
	v _{up}	[m/h]	12	12	12

Im Folgenden erfolgt eine kurze Übersicht der Ergebnisse der V-II, indem die Parameter (a) VFA, (b) η_{sCOD} und (c) OLR dargestellt werden. Hinsichtlich sCOD_e ergaben sich folgende Konzentrationen für R1 = 43 (\pm 4) mg/l, R2 = 37 (\pm 5) mg/l sowie R3 = 39 (\pm 4) mg/l. Die VFA lagen in dieser Phase in allen Reaktoren bei ca. 22 – 25 (\pm 5) mg/l, mit η_{sCOD} von 98 %. Somit konnten identische sowie vergleichbare Betriebszustände der Reaktoren erzielt werden, um die Hemmstoffexposition einzuleiten. Die diskontinuierliche Hemmstoffexposition erfolgte wöchentlich zwischen den Betriebstagen 48 – 139. Im Allgemeinen ist der Betrieb bis zum 76. Betriebstag (bzw. 5. Exposition: #5) als stabil und störungsfrei einzuordnen. Nach #9 wurde eine Gesamtfracht von 4 mg BAC/g VS in das Reaktorsystem eingebracht, ab der die Abbaugrade bzgl. sCOD schrittweise abnahmen. Diese lagen zunächst zwischen 80 – 83 % (vorher: 95 %); nach der letzten Exposition mit BAC betrug der Abbaugrad letztlich 60,5 %. Die zuvor ermittelte kritische BAC Fracht aus VI wurde an #12 mit 6,5 mg BAC/g VS erreicht. Analog zu V-I überschritten die VFA langfristig einen Wert von 300 mg/l, womit die aus V-I ermittelte Angabe bestätigt werden konnte. Infolge diskontinuierlicher Hemmstoffexposition mittels EDTA waren weiterhin keine Leistungsminderungen zu verzeichnen.

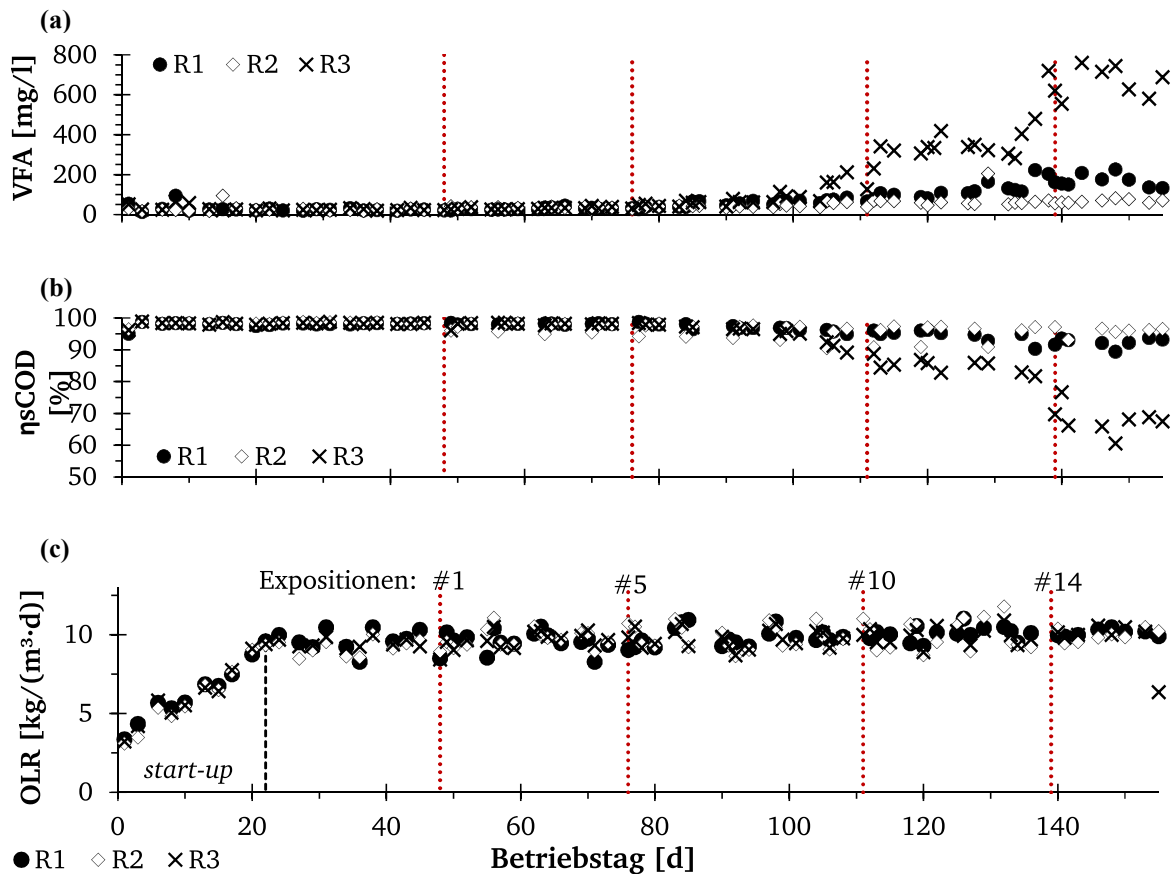


Abbildung 8: Übersicht der Betriebsparameter (a) VFA, (b) η_{sCOD} , (c) OLR von R1 – R3 (0 – 156 d)

2.4 Versuchsphase – III: Betriebsstrategien und Maßnahmenentwicklung

Gegenstand dieser Versuchsphase war zunächst die Entwicklung von möglichen Maßnahmen zur Verminderung der durch BAC hervorgerufenen Hemmwirkung durch zusätzliche Vorbehandlung des Zulaufs mittels granulierter/pulverisierter Aktivkohle, Bentonit, Zeolith, Ionenaustauscherharzen, kommerziellen Adsorptionsmittel und anionischen Flockungshilfsmitteln (FHM). Zudem wurde die Neutralisation der schädlichen Wirkung von BAC durch Zugabe des Schutzmittels Lecithin in das Abwasser untersucht. Nach Durchführung und Evaluierung der Maßnahmen wurde eine Auswahl auf die Versuchsreaktoren unter kontinuierlicher Hemmstoffexpositionen übertragen bzw. angewandt.

Zu Beginn der V-III wurden Vorversuche mittels Jar-Tests (Flockungsanlage Stuart® Flocculator SW6 von Cole-Parmer®) durchgeführt, in denen unterschiedliche Sorptionsmittel bzw. zusätzliche Additive auf ihre Effektivität hin untersucht wurden. Die Untersuchung der Schutzwirkung von Lecithin erfolgt an granulierter Biomasse durch die Bestimmung der spezifischen Methanaktivität (SMA). Ein Überblick der eingesetzten Wirkstoffe ist der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Untersuchte Wirkstoffe

Wirkstoff	Name	Hersteller	Abkürzung	Kosten
Pulveraktivkohle/Bentonit	Granucol® GE	Erbslöh	PAK	12,45 €/kg
Granulierte Aktivkohle	Aktivkohle	Carl Roth GmbH	GAK	37,50 €/kg
Polyvinylpyrrolidon	Polyclar® V	Erbslöh	Polyclar	34,00 €/kg
Bentonit	NaCalit® Pore-Tec	Erbslöh	Bentonit	12,80 €/kg
Zeolith	Zeolith-100	Schicker Mineral	Zeolith	15,90 €/kg
Anionisches FHM	Cleanfloc AP 120 H	Aqua Technik	aFHM	-
Kationenaustauscherharze	Dowex® Marathon™ C (Na)	Sigma-Aldrich	Ionenaustauscher	123,48 €/kg
Sojalecithin	Lecithin (aus Sojabohne)	VWR Chemicals	Lecithin	488,90 €/kg

Als Zwischenfazit konnte im Rahmen der ersten Vorversuchsreihe festgehalten werden, dass von den getesteten Wirkstoffen Polyclar, Cleanfloc und Cleanfloc+Fe keinerlei positive Entfernungsraten erzielten. Granucol, GAK, Bentonit, Zeolith sowie Ionenaustauscherharze bewirkten in Abhängigkeit der eingesetzten Wirkstoffmenge die Entfernung von BAC aus der Lösung. In Abbildung 9 sind in (a) die BAC-Elimination sowie in (b) die Trübung der wirksamen Wirkstoffe zusammengefasst dargestellt. Hieraus wird die Abhängigkeit der Adsorptionsleistung von der Wirkstoffmenge deutlich. Die Einsatzmenge von granulierten Wirkstoffen ist wesentlich höher als die erforderliche Menge an pulverförmigen Wirkstoffen, was auf die höhere spezifische Oberfläche dieser Stoffe zurückzuführen ist. Hinsichtlich der Trübung bzw. Sedimentierbarkeit der Wirkstoffe erzielten granulierte Stoffe tendenziell niedrigere NTU-Werte, sofern sich kein Abrieb bildete. Bereits die niedrigste untersuchte Menge von 25 mg Granucol/mg BAC erzielte eine Entfernung des Hemmstoffs um 98 %. Die Trübung des Überstands betrug bei allen untersuchten Wirkstoffmengen (25 – 239 mg Granucol/mg BAC) 5 – 10 NTU. Ein positiver Zusammenhang zwischen der eingesetzten Wirkstoffmenge und der Adsorptionsleistung ließ sich in Bezug auf GAK feststellen. Die höchste untersuchte Menge von 240 mg GAK/mg BAC erzielte eine Entfernung von 43 %. Eine 95%ige Entfernung von BAC ließ sich bereits bei einer Bentonitmenge von 14 mg/mg BAC realisieren. Die relativ hohen, linear mit der Wirkstoffmenge steigenden Trübungswerte von 10 – 100 NTU lassen jedoch schlussfolgern, dass Bentonitpartikel im Wasser nicht in der untersuchten Absetzzeit von 30 – 60 Minuten sedimentieren. Hervorragende Trübungswerte waren dahingegen beim Einsatz von Ionenaustauscherharzen nachweisbar. Die Entfernungsleistung steigt proportional zur Menge der eingesetzten Ionenaustauscherharze. Die höchste untersuchte Menge von 209 mg/mg BAC erzielte hierbei eine BAC-Entfernung von 42 %. Zur vollständigen Entfernung sind wesentlich höhere Mengen erforderlich, die sich im Rahmen der zweiten Vorversuchsreihe bestätigen ließen.

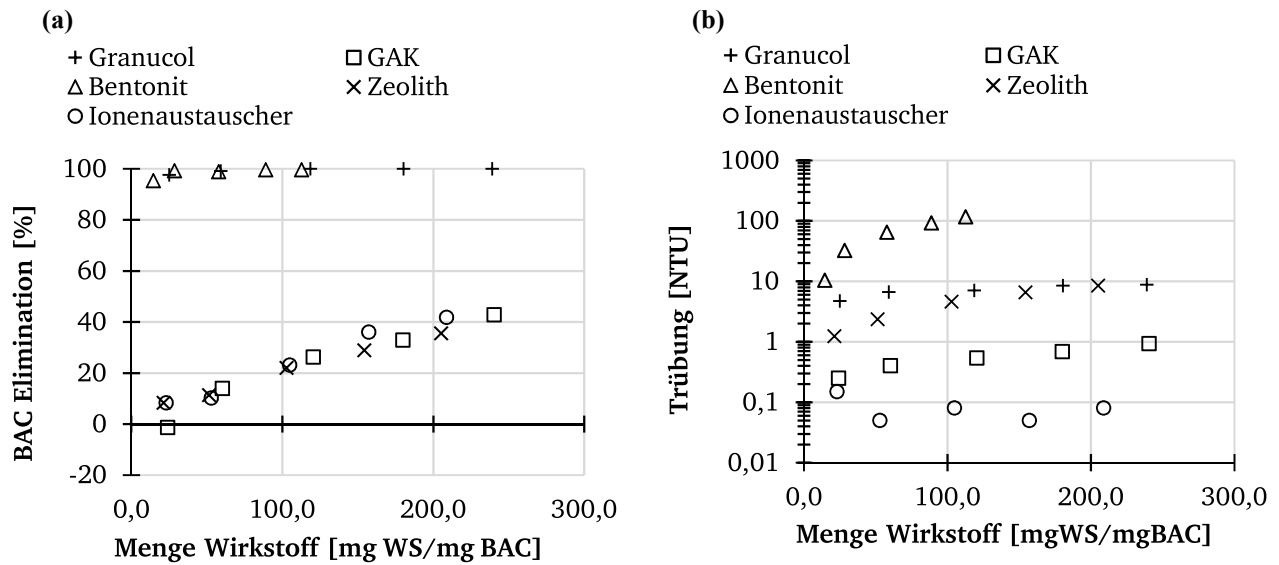


Abbildung 9: (a) Entfernung von BAC und (b) Einfluss auf die Trübung NTU in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge in destilliertem Wasser

3 Schlussfolgerungen

Der Fokus dieses Forschungsvorhabens umfasste die Identifizierung negativer Wechselwirkungen zwischen den in der Industrie verwendeten Additiven und der anaeroben Biozönose in anaeroben Pelletschlammreaktoren. Durch kontinuierliche sowie diskontinuierliche Hemmstoffexpositionen der EGSB-Reaktoren im labortechnischen Maßstab wurden die durch Additive induzierten Leistungsminierungen chemisch-physikalischer wie biologischer Natur und Betriebsstörungen quantifiziert. Resultierend aus den negativen Wechselwirkungen während der Langezeitversuche konnten Maßnahmen zur Aufrechterhaltung der Betriebsstabilität abgeleitet und angewandt werden.

- Zur Initiierung einmaliger Stoßbelastungen und zur Ableitung der effektiven Hemmkonzentrationen (EC_{50}) von EDTA und BAC wurden anaerobe Batchversuche in einer Vorversuchsphase durchgeführt.
 - Hinsichtlich EDTA in einem Konzentrationsbereich zwischen 20 – 200 mg/l wurden keine Inhibitionen auf die spezifische Methanaktivität des anaerob granulierten Schlamms festgestellt.
 - BAC wiederum wirkte bereits bei einer einmaligen Exposition inhibierend. Hierbei wurden BAC-Expositionen in einem Konzentrationsbereich zwischen 5 – 40 mg/l untersucht, mit dem Resultat, dass die Hemmwirkung konzentrationsabhängig zunahm.
 - EC_{50} -Werte variierten je nach untersuchter Biomassemenge zwischen 20 – 40 mg/l. Bei oberflächenaktiven Substanzen ist die biomassespezifische Gesamtfracht des Hemmstoffs ein praxisrelevanter Parameter. Dieser lag unabhängig der untersuchten Biomassemenge in allen Testreihen zwischen 5 – 5,5 mg BAC/(g·VS).

-
- Die kontinuierliche EDTA-Zugabe mit einer Expositionsdauer von 142 Tagen und in Konzentrationen zwischen 40 – 500 mg/l führte zu keinen nachteiligen Auswirkungen auf die Reaktorleistung
 - Vielmehr beeinflusste die EDTA-Exposition die chemisch-physikalische Zusammensetzung der Schlamm pellets, infolgedessen eine Abnahme des Fe-Gehalts im GR der Pellets um 83 % verzeichnet wurde
 - Die diskontinuierliche Zugabe von EDTA zwischen 200 – 600 mg/l rief ebenfalls keine Betriebsstörungen hervor. Abbaugrade hinsichtlich COD, VFA sowie die EPS-Zusammensetzung waren mit dem Referenzreaktor vergleichbar.
 - Die Fe-Zugabe zwischen den Expositionen bewirkte eine erneute Aufnahme der Fe-Ionen in die granulare Struktur, aufgrund dessen die Fe-Abnahme nicht so stark ausgeprägt war wie in V-I unter kontinuierlicher Exposition.
 - Nach 14 Expositionen konnte jedoch eine 60%ige Verringerung der acetoklastischen SMA beobachtet werden. Untersuchungen der Gesamtaktivität mittels Reaktorzulauf haben jedoch ergeben, dass diese mit dem Impfschlamm vergleichbar sind. Vermutlich wirkte ein kurzfristiger Eisenmangel negativ auf die acetoklastischen Methanogenen, während die hydrogenotrophen Methanogenen nicht beeinträchtigt wurden.
 - Im Rahmen der Maßnahmenanwendung in V-III erfolgte die überstöchiometrische Zugabe von Fe-Ionen, die einer zusätzlichen Komplexierung von Fe-Ionen aus dem granularen Gerüst entgegenwirkte.
 - Nachteilige betriebstechnische und biomassespezifische Auswirkungen ereigneten sich in der V-III nicht. Die Reaktorleistung stimmte mit der des Referenzreaktors überein
 - Aufgrund der höheren Stabilitätskonstanten von EDTA mit Zn, Co, Ni und Cu wurden im GR der Pellets verminderte Gehalte dieser Metallkationen nachgewiesen. Zur Vermeidung einer eingeschränkten Bioverfügbarkeit bzw. eines Mangels an essentiellen Spurenelementen ist eine erhöhte Zufuhr jener Metallkationen im großtechnischen Maßstab mit deutlich längerer Expositionsdauer ratsam
 - Im Rahmen der kontinuierlichen Hemmstoffexposition führte eine 56tägige Zufuhr von BAC in Konzentrationen von 0,1 – 2 mg/l zu erheblichen Leistungsminderungen:
 - Verringerung des Abbaugrades von 97 auf 68 %, Einbruch der Biogasproduktion um 60 %, Anstieg der VFA auf über 700 mg/l. Hinzu kamen starke Flotationserscheinungen, Pelletzerfall sowie Ausschwemmen der Biomasse aus dem Reaktorsystem.
 - Es konnte eine Aktivitätsminderung um 84 % verzeichnet werden sowie die Produktion von Valerian- und Capronsäure.
 - Die Schädigung der Zellmembran und damit das Ausscheiden von intrazellulärem Material ließ sich anhand von erhöhten Protein- und Polysaccharid-Konzentrationen nachweisen
 - Die kritischen, kumulierte Hemmstofffracht lag bei 5,8 mg BAC/(g-VS), ab der ein Reaktorversagen nicht mehr abwendbar war. Dieser Wert ist aufgrund des vergleichbaren Zustands der Biomasse aus den Vorversuchen gut validierbar.

-
- Das Aussetzen der BAC-Exposition stellte nicht den betrieblichen Ausgangszustand wieder her, was mit der aus Vorversuchen ermittelten irreversiblen Hemmung übereinstimmt.
 - Eine mögliche Adaption der Mikroorganismen an die konstante Belastung konnte nicht festgestellt werden.
 - Durch die diskontinuierliche Hemmstoffexposition konnte die gesamte Betriebsdauer auf 100 Tage ausgeweitet werden. Maßgeblich für das Reaktorversagen war in diesem Fall erneut die Überschreitung der kritischen Hemmstofffracht, die in V-II bei 6,5 mg BAC/(g·VS) lag. Dieser Wert ist geringfügig höher als in V-I, lässt sich dennoch validieren.
 - Unabhängig der Expositionsstrategie in V-I und V-II sind die ausgelösten Leistungsminderungen vergleichbar/identisch.
 - Der adsorptive Charakter des BAC führte zu einer erfolgreichen Implementierung einer Vorbehandlungsmaßnahme mittels Bentonit. BAC konnte im Zulauf durch die Zugabe von Bentonit um >99 % entfernt werden.
 - Zur Entfernung des Restbentonits aus dem Zulauf mittels FHM bedarf es zukünftig jedoch zusätzlicher Untersuchungen im Hinblick auf die Auswirkungen des Rest-FHM auf die anaerobe Biozönose.
 - Die Schutzwirkung durch den Emulgator Lecithin konnte in Batchversuchen dargelegt werden. Im kontinuierlich betriebenen Reaktor unter Hemmstoffzugabe erforderten die Ergebnisse infolge der Lecithin-Dosierung eine differenzierte Betrachtung.
 - Abgesehen von den unmittelbaren, betrieblichen Auswirkungen, wie Schaumbildung und Beeinträchtigung des Gasflusses, wurden nach Erreichen einer biomassespezifischen Hemmstofffracht von 5,2 mg BAC/(g VS) Leistungsminderungen registriert.
 - Während die adsorptiven Mechanismen des Tensids an die Biomasse und die daraus resultierenden Folgen in Form von Pelletflotation und Biomasseverlust durch die Zufuhr von Lecithin nicht verhindert werden konnten, ergaben Ergebnisse hinsichtlich SMA und Methanbakterienanteil, dass biozidale Wirkmechanismen durchaus verhindert und/oder abgeschwächt wurden.
 - Unklar ist jedoch das desorptive Verhalten des Lecithins bei längerer Betriebsdauer und der potentielle Abbau im Laufe des Betriebs und damit der Zeitpunkt, ab dem die Schutzwirkung nachlässt.

4 Publikationen

Die Veröffentlichungen der erzielten Ergebnisse befinden sich aktuell in Bearbeitung.

4.1 Veröffentlichungen (geplant)

- S. Fundneider-Kale, V. Alonso Acevedo, S. Lackner, M. Engelhart (2022): Biomass-specific inhibitory load of benzalkonium chloride on anaerobic granules: A kinetic approach
- S. Fundneider-Kale, J. Kerres, M. Engelhart (2022): Performance degrading effects of benzalkonium chloride on anaerobic granules: Evaluating long-term operation
- S. Fundneider-Kale, M. Engelhart (2022): Complexing Agents – Do they damage/harm anaerobic granules?
- S. Fundneider-Kale, D. Kurdyukova, M. Engelhart (2022): How to maintain process stability of anaerobic reactors under inhibitor exposures

4.2 Vorträge auf Konferenzen

Ergebnisse des Projektes wurden im Rahmen von bisher zwei Vorträgen auf Fachkonferenzen veröffentlicht:

- M. Engelhart, S. Kale: Auswirkungen der Einengung der Kreisläufe und des Additiveinsatzes auf die anaerobe Abwasserreinigung in der Papierindustrie – Papier und Umwelt Tagung 09./10.04.2019, Darmstadt
- M. Engelhart, S. Kale: Aussagekraft anaerober Aktivitäts- und Hemmtests zur Erfassung betriebsbedingter Störungen in Abwasseranlagen - Papier und Umwelt Tagung, 27./28.09.2022, Darmstadt

Literaturverzeichnis

- Angelidaki, I., & Sanders, W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 3(2), 117-129. doi:10.1007/s11157-004-2502-3
- Batstone, D., & Keller, J. (2001). Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type. *Water Research*, 35(7), 1723-1729.
- Chen, J. L., Ortiz, R., Steele, T. W., & Stuckey, D. C. (2014). Toxicants inhibiting anaerobic digestion: a review. *Biotechnology advances*, 32(8), 1523-1534.
- Chen, Y., Cheng, J. J., & Creamer, K. S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresour Technol*, 99(10), 4044-4064. doi:10.1016/j.biortech.2007.01.057
- Colleran, E., Concannon, F., Golden, T., Geoghegan, F., Crumlish, B., Killilea, E., . . . Coates, J. (1992). Use of Methanogenic Activity Tests to Characterize Anaerobic Sludges, Screen for Anaerobic Biodegradability and Determine Toxicity Thresholds against Individual Anaerobic Trophic Groups and Species. *Water Science and Technology*, 25(7), 31-40.
- Lu, X., Zhen, G., Estrada, A. L., Chen, M., Ni, J., Hojo, T., . . . Li, Y.-Y. (2015). Operation performance and granule characterization of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating wastewater with starch as the sole carbon source. *Bioresource Technology*, 180, 264-273.
- Owen, W., Stuckey, D., Healy, J., Young, L., & McCarty, P. (1979). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water Research*, 13(6), 485-492.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kumulative CH ₄ -Produktion der Inhibitionstests mittels C _{EDTA} = 20 – 200 mg/l (a) und C _{BAC} = 5 – 40 mg/l (b); 3,4 g VS	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (eigene Darstellung)	11
Abbildung 3: Zugeführte Hemmstoffkonzentrationen (a) EDTA in R2 und (b) BAC und kumulative BAC-Fracht in R3.....	12
Abbildung 4: Übersicht der Betriebsparameter (a) VFA, (b) η _{sCOD} , (c) OLR von R1 – R3 (270 – 443 d)	14
Abbildung 5: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (270 – 443 d)	15
Abbildung 6 Granula aus R2 (a) Betriebstag 338 (37 Tage Exposition), (b) Betriebstag 378 (77 Tage Exposition), (c) Betriebstag 438 (137 Tage Exposition).....	15
Abbildung 7: Zugeführte Konzentration (a) EDTA in R2 und (b) BAC in R3 sowie die dazugehörige kumulative BAC-Fracht unter diskontinuierlicher Exposition (0 – 146 d).....	16
Abbildung 8: Übersicht der Betriebsparameter (a) VFA, (b) η _{sCOD} , (c) OLR von R1 – R3 (0 – 156 d)	18
Abbildung 9: (a) Entfernung von BAC und (b) Einfluss auf die Trübung NTU in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge in destilliertem Wasser.....	20

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Tabelle 2: Betriebsparameter von R1 – R3 während der V-I (270 – 443 d).....	13
Tabelle 3: Betriebsparameter der Reaktoren 1 – 3 während der Inbetriebnahme (0 – 22 d) und der Referenzphase (23 – 156 d)	17
Tabelle 4: Untersuchte Wirkstoffe	19