

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

Endbericht für die Willy-Hager-Stiftung, Stuttgart

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



Prof. Dr.-Ing. Markus Engelhart

Technische Universität Darmstadt
Institut IWAR
Fachgebiet Abwassertechnik
Franziska-Braun-Straße 7
64287 Darmstadt

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

Laufzeit: 01.10.2018 – 31.12.2021
Gesamtkosten: 208.000,00 €

Juni 2022

Inhaltsverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Inhaltsverzeichnis..... | II |
| 1.....Einführung | 5 |
| 1.1 Hintergrund und Motivation | 5 |
| 1.2 Aufgabenstellung und Vorgehensweise | 6 |
| 1.3 Überblick der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse..... | 7 |
| 1.4 Inhaltliche Abweichungen gegenüber der Antragsplanung | 12 |
| 2.....Grundlagen..... | 12 |
| 2.1 Einfluss von Industriechemikalien auf anaerobe Granula – Komplexbildner | 12 |
| 2.2 Quartäre Ammoniumverbindungen – kationische Tenside | 15 |
| 3.....Material und Methoden | 18 |
| 3.1 Anaerobreaktoren im labortechnischen Maßstab..... | 18 |
| 3.2 Versuchsphase/Versuchsdurchführung..... | 20 |
| 3.2.1 Vorversuchsphase..... | 20 |
| 3.2.2 Versuchsphase I..... | 21 |
| 3.2.3 Versuchsphase II..... | 22 |
| 3.2.4 Versuchsphase III | 23 |
| 3.2.4.1 Jar-Tests..... | 24 |
| 3.2.4.2 Anaerobe Batch-Test unter Zugabe von Lecithin | 27 |
| 3.3 Analyseverfahren | 27 |
| 3.3.1 Standardparameter | 27 |
| 3.3.2 Gaszusammensetzung | 28 |
| 3.3.3 Säurespektrum | 28 |
| 3.3.4 Spezifische Methanaktivität..... | 29 |
| 3.3.4.1 Voruntersuchungen – Inhibitionstests | 29 |
| 3.3.4.2 Reguläre Untersuchung – SMA der Reaktorpellets | 31 |
| 3.3.5 Extraktion extrazellulärer Polymersubstanzen | 31 |
| 3.3.6 Protein- und Polysaccharidbestimmung | 32 |
| 3.3.6.1 Proteinbestimmung | 32 |
| 3.3.6.2 Polysaccharidbestimmung | 33 |
| 3.3.7 Schlammkennwerte..... | 33 |
| 3.3.8 Schwermetallanalytik | 33 |
| 3.3.9 Photometrische Konzentrationsbestimmung von BAC | 34 |
| 3.3.10 Fluoreszenzmikroskopie | 34 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.....Ergebnisse und Diskussion | 36 |
| 4.1 Vorversuchsphase | 36 |
| 4.1.1 Identifizierung der effektiven Hemmkonzentration – EDTA | 36 |
| 4.1.2 Identifizierung der effektiven Hemmkonzentration – BAC..... | 37 |
| 4.1.3 Inbetriebnahme der labortechnischen Anaerobreaktoren..... | 43 |
| 4.1.3.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik der Reaktoren | 43 |
| 4.1.3.2 Leistungsfähigkeit der Versuchsreaktoren..... | 45 |
| 4.1.3.3 Weiterführende Analytik hinsichtlich ausgewählter Kationen im Zu-und Ablauf | 50 |
| 4.1.3.4 Anorganische Zusammensetzung des anaerob granulierten Schlammes..... | 50 |
| 4.1.4 Schlussfolgerungen | 53 |
| 4.2 Versuchsphase – I..... | 54 |
| 4.2.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik | 55 |
| 4.2.2 Leistungsfähigkeit der Reaktoren..... | 56 |
| 4.2.3 Weiterführende Analytik hinsichtlich ausgewählter Kationen im Zu-und Ablauf | 61 |
| 4.2.4 Auswirkungen von EDTA auf ausgewählte Elemente in der Granulastruktur..... | 62 |
| 4.2.5 Einfluss auf die spezifische Methanaktivität..... | 64 |
| 4.2.6 Einfluss auf die Zusammensetzung der EPS | 65 |
| 4.2.7 Ermittlung der kritischen, kumulierten BAC-Fracht | 66 |
| 4.2.8 Schlussfolgerungen | 68 |
| 4.3 Versuchsphase – II..... | 69 |
| 4.3.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik | 70 |
| 4.3.2 Leistungsfähigkeit der Reaktoren..... | 72 |
| 4.3.3 Einfluss des EDTA auf ausgewählte Elemente..... | 76 |
| 4.3.4 Auswirkungen auf die spezifische Methanaktivität..... | 79 |
| 4.3.5 Einfluss auf die Zusammensetzung der EPS | 81 |
| 4.3.6 Schlussfolgerungen | 82 |
| 4.4 Versuchsphase – III | 84 |
| 4.4.1 Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC in destilliertem Wasser | 85 |
| 4.4.2 Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC in Brauereiabwasser | 88 |
| 4.4.2.1 Erforderliche Zusatzbehandlung nach der Bentonit-Zugabe..... | 92 |
| 4.4.3 Bewertungsmatrix | 92 |
| 4.4.4 Untersuchung der Schutzwirkung durch Lecithin | 93 |
| 4.4.5 Maßnahmenanwendung bei R2 – Überstöchiometrische Zugabe von Fe..... | 94 |
| 4.4.5.1 Auswirkungen auf SMA und Anteil der Methanbakterien..... | 97 |



| | | |
|---------|------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.4.6 | Maßnahmenanwendung bei R3 – Bentonit + Lecithin | 98 |
| 4.4.6.1 | Auswirkungen auf die SMA und den Anteil an Methanbakterien | 102 |
| 4.4.7 | Schlussfolgerungen | 103 |
| 5..... | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen | 105 |
| 6..... | Abbildungsverzeichnis | 108 |
| 7..... | Tabellenverzeichnis | 111 |
| 8..... | Anhang..... | 112 |
| 9..... | Literaturverzeichnis | 114 |

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 (Chen, Cheng, and Creamer 2008; Chen et al. 2014) oder auf die veränderte Pelletbildung aufgrund der Zusammensetzung des behandelten Abwassers zurückgeführt (Batstone and 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 and Sanders 2004; Colleran et al. 1992; Owen et al. 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, Reinigungschemikalien 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 und Vorgehensweise

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 Anaerobreaktoren (EGSB: Expanded Granular Sludge Bed) mesophil betrieben und mit synthetischem Brauereiabwasser beschickt. Als Additive wurden Komplexbildner (EDTA: Ethylendiaminetetraacetat) sowie aus der Gruppe der quartären Ammoniumverbindungen ein oberflächenaktives 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 extrazelluläre 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 einschränkten oder ggfs. mit Hilfe von zusätzlichen Vorbehandlungsmaßnahmen aus dem System – vor Eintritt in den Anaerobreaktor – entfernten. 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 Pellettschlammreaktoren abzuleiten.

1.3 Überblick der durchgeführten Arbeiten und Ergebnisse

Das gesamte Forschungsprojekt ließ sich in drei Versuchsphasen unter Berücksichtigung einer (zeitlich) umfangreicheren Vorversuchsphase unterteilen und durchführen (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). 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 Anaerobreaktoren von Brauereien. 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 zu einer Flotation dieser. Durch die beengten Verhältnisse an der Gas-Flüssigkeits-Phasengrenzfläche im Reaktorkopf bildete sich eine Schicht an flotierten Pellets, die ohne weitere Reinigungsmaßnahme nicht zu beseitigen war. Die Erhöhung der Aufstromgeschwindigkeit wirkte sich begrenzt positiv auf das Problem aus. Weitere Schlammflotationserscheinungen oder Zerfall konnte durch die gezielte 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 hinzugeführt. 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 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 ein Expositionstest von 53 d durchgeführt 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 von Eisen-Ionen aus der granularen Struktur bestätigt. BAC wiederum haftet aufgrund seiner Adsorptionsneigung und oberflächenaktiven Eigenschaft an der granularen Biomasse, blockiert an der Oberfläche der Pellets die Substratzufuhr ins Innere bzw. verhindert den Gastransfer 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 dem gleichen Schlamm aus Versuchsphase I. Nach einer erneuten Inbetriebnahme (17 d) der Laborreaktoren erfolgte ein stabiler Betrieb 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 Eigenschaft erneut eine vermehrte Abnahme verzeichnet werden. Hinsichtlich 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 Phase II statt. Versuchsphase II wurde mit einer Verringerung des CSB-Abbaugrades um 61 % und einem Aktivitätsverlust von 80 % in R3 abgeschlossen. Die zuvor ermittelte kritische BAC-Fracht konnte unabhängig der Expositionsstrategie validiert werden.

Aufgrund des erheblichen Verlustes 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. Bentonit als adsorptiv wirkende Vorbehandlungsmaßnahme und Lecithin als präventive Maßnahme wurden auf den kontinuierlich betriebenen Versuchsreaktor R3 übertragen. Hinsichtlich 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 Komplexierung 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 hat Entfernungsraten von > 99 % nachgewiesen. Jedoch stellte suspendierter Restbentonit und die dadurch erforderliche Zusatzbehandlung zur Entfernung des Restbentonits 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 erweis 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 zeitlichen Ablauf 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 den 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 bezüglich der Expositionen erst Mitte 2020, d.h. mit über einem Jahr Verzögerung, begonnen werden. Zudem bereitete der Ausbruch der Coronapandemie ab März 2020 weitere Schwierigkeiten. Durch eingeschränkte Labornutzung konnte ein Großteil der Forschungsanalytik nicht durchgeführt werden. Der Umfang der Betriebsanalytik wurde jedoch komplett abgedeckt. Durch weitere Einschränkungen im Technikums- und Laborbetrieb ergaben sich zusätzliche Verzögerungen. Zum erfolgreichen Abschluss der Versuchsphase wurde die Projektlaufzeit bis 12/2021 verlängert. Aufgrund der zeitlichen Verzögerungen mussten die Laufzeiten innerhalb der Versuchsphasen angepasst werden. Gemäß Antragsstellung waren für Versuchsphase I und II insgesamt 15 und für Versuchsphase III 9 Monate angesetzt. Diese wurden unter Berücksichtigung der Umstände auf 12, 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. sich 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 Grundlagen

2.1 Einfluss von Industriechemikalien auf anaerobe Granula – Komplexbildner

Komplexbildner können im wässrigen Milieu Metallionen binden und maskieren (Chelatbildung). Sie werden in industriellen Prozessen, bei Wasch- und Reinigungsvorgängen eingesetzt, um z.B. das Wasser zu enthärten und Prozessstörungen, die durch Bildung schwerlöslicher Niederschläge von Erdalkali- oder Schwermetallsalzen auftreten können, zu verhindern. Funktional und quantitativ am weitesten verbreitet sind die Komplexbildner der Gruppe Aminopolycarboxylate, die hauptsächlich zur Komplexbildung von Metall-Ionen, z.B. Ca^{2+} und Mg^{2+} , verwendet werden. Im Zentrum weisen sie ein

oder mehrere tertiäre Stickstoffatome auf, an peripheren Alkylresten befinden sich die Carboxy-Gruppen, die mehrwertige Metallionen unter Ringbildung koordinativ binden. Als Zentralion kommen zwei- und dreiwertige Metallionen, wie Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , oder Fe^{3+} in Frage. Aufgrund des Überschusses an Metall-Ionen liegen die Komplexbildner der Gruppe der Aminopolycarboxylate nicht als freie Säure sondern als Metall-Komplexe vor. (Knepper 2002; Groß 2012)

EDTA gehört zu den starken Komplexbildnern, mit einer Komplexbildungskonstante gegen Ca^{2+} (> 10). Neben den beiden freien Elektronenpaaren des Stickstoffatoms stehen vier Carboxylgruppen zur Verfügung, sodass eine sechsfache Verbindung an ein Kation stattfinden kann. Die Ökotoxizität der Komplexbildner ist nicht stark ausgeprägt, jedoch gelangen sie aufgrund ihrer hochpolaren Eigenschaft bis ins Trinkwasser. Komplexbildner, wie EDTA, weisen eine geringe bis keine biologische Abbaubarkeit auf, weshalb sie ungehindert durch die Kläranlage in die Oberflächengewässer eingetragen werden, wobei industrielle Kläranlagen signifikant höhere Belastungswerte aufweisen. Im Rahmen einer Bestandaufnahme des Umweltbundesamts bezüglich EDTA wurde festgestellt, dass ein Teil der Einträge aus der Verwendung von Reinigungsmitteln in der Lebensmittelbranche, insbesondere bei Brauereien, Erfrischungsgetränkeherstellern und bei Milchverarbeitenden Industrien, stammt. In der Milchverarbeitung wird EDTA als Härtestabilisator eingesetzt, um bei der Verdünnung der alkalischen Reinigungskonzentrate mit Wasser Calciumausfällungen zu vermeiden bzw. calciumhaltige Beläge abzulösen (Knepper 2002). Im I&I-Bereich (Industrial & Institutional Cleaning) sind Verwendungsbereiche, bei denen EDTA als schwer ersetzbar gilt, die Membranreinigung, Flaschenreinigung und die sogenannte CIP-Reinigung (Reinigung von Anlagen und Maschinen insbesondere im Bereich „Food & Beverage“) sowie als Kettengleitmittel bei Abfüllanlagen etc. (Groß 2012).

Durch die komplexierende Eigenschaft können giftige Schwermetalle aus Sedimenten herausgelöst und ins Grund- oder Trinkwasser transportiert werden (Wagner 2010; Knepper 2002). Umweltprobleme ergeben sich nicht allein durch die schwere Abbaubarkeit, sondern primär aus der hohen Stabilität und der geringen Adsorptionsneigung, infolgedessen die Entfernung aus Abwässern schwierig ist. Aufgrund der schlechten mikrobiellen/biologischen Abbaubarkeit und der schlechten Adsorbierbarkeit können Komplexbildner als wasserwerks- und trinkwasserrelevant eingestuft und bewertet werden. Die Verminderung der Verfügbarkeit von Mikronährstoffen für Organismen stellt eine weitere negative Auswirkung dieser Stoffgruppe dar. (Knepper 2002)

Funktionelle Gruppen, wie z.B. Amino-, Carboxy-, Phosphatgruppen, auf der Oberfläche von Schlammflocken können zweiwertige Ionen in die Flockenmatrix einbinden, die einen Beitrag zur Stabilität leisten. Zur Untersuchung der Wichtigkeit der ionischen Wechselwirkungen besteht der Untersuchungsansatz darin, einen starken Komplexbildner hinzuzugeben und dadurch bestimmte Salzbrücken zu zerstören, woraus die Integration zweiwertiger Kationen in der Flockenstruktur sowie deren Einfluss auf den Erhalt der Flocken abgeleitet werden kann.

Der Einfluss interpartikulärer Wechselwirkungen auf die Stabilität von Schlammflocken wurde von Liao et al. (2002) mit Hilfe von Batch-Tests im Labormaßstab durchgeführt. Zur Beurteilung der Ein-

flüsse und Auswirkungen erfolgte eine Variation des pH-Wertes, der Ionenstärke und der Kationwertigkeit, sowie durch Zugabe von Harnstoff und EDTA. Das Vorhandensein ionischer Wechselwirkungen wurde durch EDTA-Zugabe untersucht. Harnstoff, eine chaotrope Verbindung, kam zum Einsatz mit dem Ziel Wasserstoffbrückenbindungen zu zerstören. Die Dissoziationskonstanten der unterschiedlichen Proben wiesen im Allgemeinen ab einer EDTA-Konzentration von 100 mg/l erhöhte Werte auf. Ionenstärke, pH sowie die Wertigkeit der Kationen haben einen großen Einfluss auf das Flockungsverhalten der Schlammpartikel, indizierend, dass elektrostatische Kräfte in die Instabilität der Schlammflocke involviert sind. Die Zerstörung bzw. Desintegration der Flockenstruktur mittels Harnstoff und EDTA impliziert die Wichtigkeit von Wasserstoffbrückenbindungen und ionischen Wechselwirkungen/Brückenbildungen. Liao et al. (2002) kommen zum Entschluss, dass van-der-Waals- und hydrophobe Wechselwirkungen eine essentielle Rolle bei der anfänglichen Aggregation/Flockung einnehmen, indem repulsive Kräfte überlagert werden. Die Verbindung zwischen den Schlammflocken erfolgt anschließend mit Hilfe von Ionenbindungen, deren Struktur weitergehend mittels Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden (Liao et al. 2002). Sheng, Yu, and Li (2006) stellten nachteilige Auswirkungen der EDTA-Zugabe auf aerobe wie anaerobe Schlammflockenstruktur ab einer Konzentration von 4 mM (1169 mg/l) fest. Darüber hinaus sind zwei unterschiedliche Wirkungen von EDTA zu verzeichnen gewesen. Wie bereits erwähnt, entfernt der Komplexbildner zweiwertige Kationen aus der Flockenstruktur und bewirkt einen Bruch der Flocke bzw. der ionischen Verbindung. Auf der anderen Seite ist unter gleichzeitiger Zugabe von Na^+ ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. Die Dosierung von Na^+ und $[\text{H}_2\text{EDTA}]_{2-}$ führt zu einer Komprimierung der elektrischen Doppelschicht bei geringer Ionenstärke, und somit zu einer Förderung der Flockenstabilität. Bei geringen EDTA Konzentrationen scheinen sich diese Effekte gegenseitig zu kompensieren. Bei einer höheren Ionenstärke sind die elektrostatischen Wechselwirkungen vernachlässigbar, infolgedessen nachteilige Effekte von EDTA bei höheren Konzentrationen überwiegen. Der Einfluss von EDTA verursachte zudem eine EPS-Freisetzung aus den aeroben Flocken von 25 %, und aus den anaeroben Flocken von nahezu 54 % der gesamten EPS.

In den Untersuchungen von Aquino and Stuckey (2007) ist bereits durch Zugabe von 1 mM EDTA eine um 70 % reduzierte Methanproduktion verzeichnet worden. Gleichzeitig erhöhte sich dabei die Konzentration an löslichem Eisen, bei simultaner Reduktion des an die Zelle gebundenen Eisens. Damit weist EDTA eine wesentlich stärkere komplexierende Wirkung auf als die zur Komplexbildung befähigten Stellen auf der Zelloberfläche und verringert die Verfügbarkeit der Metalle für Mikroorganismen. Bei nachträglicher Zugabe von Fe^{2+} verbesserte bzw. stabilisierte sich die Methanbildungsrate nicht. Bei gleichzeitiger Zugabe von EDTA und Fe^{2+} konnten jedoch keine inhibierenden Effekte beobachtet werden. Demnach ist eine Hemmung zu vermeiden, wenn durch Zugabe von Eisen die Konzentration an nicht komplexiertem EDTA reduziert wird. Eine externe zusätzliche Zugabe von SMP (soluble microbial products) verhinderte die durch EDTA verursachte Hemmung nicht, woraus abzuleiten ist, dass die komplexierende Eigenschaft der SMP mit der der EDTA nicht konkurrieren kann. (Aquino and Stuckey 2007)

Der Ansatz einer chemischen Maßnahme zur Vermeidung der erwarteten Prozessstörung durch unkomplexiertes EDTA besteht in der überstöchiometrischen Dosierung von Metallionen (vorzugsweise Eisen und Calcium). Weitere Fragestellungen diesbezüglich umfassen hierbei die möglichen Auswirkungen auf die Zusammensetzung der Granula. Eine überstöchiometrische Dosierung an Metallionen könnte den anorganischen Anteil der Biomasse erhöhen und damit einhergehend die Aktivität mindern. Zudem sind weitere Reaktionen mit Metallkationen, die eine höhere Komplexbildungsrate haben, nicht auszuschließen.

2.2 Quartäre Ammoniumverbindungen – kationische Tenside

Quartäre Ammoniumverbindungen sind organische Verbindungen (QAV), die vier funktionelle Gruppen enthalten und kovalent an ein positiv geladenes zentrales Stickstoffatom gebunden sind (Ivanković and Hrenović 2010; McDonnell and Russell 1999). QAV werden zur häuslichen und überwiegend industriellen Anwendung als Tenside, Emulgatoren, Weichspüler, Korrosionsinhibitoren sowie Desinfektionsmittel eingesetzt (Patrauchan and Oriol 2003; Garcia et al. 1999). Bei den QAV handelt es sich um oberflächenaktive Substanzen, deren Molekülstruktur aus mindestens einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette besteht, die an ein positiv geladenes Stickstoffatom gebunden ist. Weitere Alkylketten bestehen meist aus kurzkettigen Bestandteilen, wie Methyl- oder Benzylgruppierungen. Sie weisen zudem ein hohes Adsorptions- bzw. Aufziehvermögen auf negativ geladene Partikel auf, weshalb sie sich insbesondere an Schwebstoffe, Partikel und Schlamm anhaften (Ying 2006). Aufgrund ihrer mikrobiziden wie bakteriziden Wirkungen kommen sie insbesondere im Bereich der Desinfektion vor. Die biozide Wirkung entsteht durch Adsorption kurzkettiger QAV an Oberflächen von Bakterienzellen, infolgedessen die Membran und die dazugehörigen Funktionen nachteilig beeinflusst werden (Kaiser, Schwarz, and Frost 1998; Kramer and Assadian 2008). Die keimabtötende Wirkung bzw. antimikrobielle Aktivität tritt ein, wenn der an dem Zentralatom gebundene Alkyrest eine Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen aufweist (Uhl et al. 2005). Hauptvertreter der QAV mit Desinfektionseffekt sind hierbei Alkylmethylbenzylammoniumchlorid (BAC) und Didecyldimethylammoniumchlorid (DDAC) – mit Alkylketten von C₁₀ bis C₁₂ (Kaiser, Schwarz, and Frost 1998).

QAV sind unter anaeroben Verhältnissen biologisch nicht abbaubar und wirken zudem inhibierend auf die anaerobe Biozönose (Merrettig-Bruns and Jelen 2009; Tezel, Pierson, and Pavlostathis 2006; Garcia et al. 2000). Es ist bekannt, dass oberflächenaktive Substanzen (Tenside) aufgrund ihrer amphipathischen Struktur Mikroorganismen durch zellmembranschädigende Einwirkungen beeinflussen. Die hydrophilen Teile der Tenside sind in der Lage mit den Eiweißverbindungen zu interagieren und dadurch die ursprüngliche Membranstruktur- und Eigenschaften zu verändern. Zerstörte Eiweißverbindungen führen zu einer Auflösung der Zellmembran, infolgedessen die Barrierefunktion dieser geschädigt wird (Shcherbakova, Laurinavichius, and Akimenko 1999; Salton 1951, 1968).

Der Einfluss von Reinigungschemikalien auf anaerobe Biozönose wurde von Shcherbakova, Laurinavichius, and Akimenko (1999) in Batch-Versuchen untersucht, in denen Granula aus einem UASB-Reaktor zu Behandlung von Abwässern aus der Zellstoff- und Papierproduktion unterschiedli-

chen Reinigungschemikalien ausgesetzt war. Unter den verwendeten Reinigungschemikalien bewirkten die kationischen Tenside (Catamin AB & Alkamon DS, Derivate von QAV) die höchste Inhibition/Hemmung auf die methanogene Bakterienkultur. Die Methanproduktion reduzierte sich unter Einsatz von kationischen Reinigungschemikalien um fast 50 %. Bei der Hemmung handelte es sich dabei zusätzlich um eine irreversible Hemmung, die nach mehrmaligem Auswaschen der Granula und anschließender Inkubation nicht rückgängig gemacht werden konnte (Shcherbakova, Laurinavichius, and Akimenko 1999).

Der Einfluss von kationischen Tensiden auf die anaeroben Abbauvorgänge sowie auf die Gasproduktion wurde in den Untersuchungen von Garcia et al. (1999) thematisiert. Hierzu betrachteten sie insbesondere Alkyltrimethylammonium und Alkybenzyltrimethylammonium. Anhand von Batch-Versuchen konnten diese Verbindung kaum abgebaut werden. Die Hemmwirkung der auf quartären Ammoniumverbindungen basierten Tenside nahm mit abnehmender Alkylkettenlänge zu. Der inhibierende Effekt auf die Gasproduktion nahm ebenfalls mit abnehmender Alkylkettenlänge zu. Eine Wiederherstellung der Biogasproduktion konnte teilweise erreicht werden.

Die potenzielle Hemmwirkung von QAV und Vigilquat, einem kommerziellen Desinfektionsmittel (Gemisch aus QAV), wurde in Konzentrationen bis zu 100 mg/l unter Verwendung einer gemischten, mesophilen, methanogenen Kultur in den Arbeiten von Tezel, Pierson, and Pavlostathis (2007) fokussiert. Im Rahmen von Batch-Versuchen wurde nachgewiesen, dass die QAV für Methanogene ab einer Konzentration von 25 mg/l inhibierend wirkten. Methanogene wiesen eine stärkere Anfälligkeit gegenüber der Hemmwirkung der QAV auf als Acidogene. Der Einsatz von Vigilquats wirkte sich ebenfalls inhibierend auf die methanogene Kultur aus. Bei einer Konzentration von 30 mg/L trat eine Hemmwirkung des Desinfektionsmittels ein. Gleichzeitig fand eine Akkumulation der organischen Säuren statt. Nach 57 Tagen erholte sich die Methanproduktion jedoch, demzufolge eine Adaptationsphase der Methanogenen erforderlich ist, um die Hemmwirkung längerfristig zu überwinden. QAVs akkumulieren auf Feststoffen mittels Chemiesorption. Obwohl mikrobielle Zellen limitierte Adsorptionsstellen besitzen, formen QAV gemischte Mizellen oder Liposome mit diesen. Eine Langzeit-Hemmung der Methanogenen konnte bei Konzentrationen zwischen 10 und 37,5 mg/l nicht beobachtet werden. Die Hemmwirkung des Desinfektionsmittels war erst bei einer Konzentration von 25,0 und 37,5 mg/l auffällig, und dies jedoch bis zum 40. Betriebstag. Während 37 % des CSB zu Methan abgebaut wurde, akkumulierte der Rest an CSB als Acetat im Reaktor. Demzufolge werden insbesondere Methanogene nachteilig durch QAV beeinflusst (Tezel, Pierson, and Pavlostathis 2006; Tezel, Pierson, and Pavlostathis 2007). Im Langzeitversuch konnte die Methanogenese nach über 100 Tagen wiederhergestellt werden. Unklar ist an dieser Stelle jedoch, ob es sich bei der Erholung um Wachstum ungehemmter Biomasse handelt. Keine der vorliegenden Verbindungen wurden anaerob abgebaut. Zusätzlich hat die Analyse der Phasenverteilung der QAV zwischen der flüssigen und festen Phase ergeben, dass eine abnehmende Alkylkette eine höhere Hemmwirkung verursacht, die damit umgekehrt proportional zur Adsorptionsaffinität und Hydrophobie ist (Tezel and Pavlostathis 2015; Tezel, Pierson, and Pavlostathis 2006).

Mögliche Ansätze zur Entfernung von QAV konzentrieren sich demzufolge auf die Ladung der QAV bzw. ihre amphipatische Struktur sowie die hohe Adsorptionsneigung. Durch Ladungsneutralisation

bei Dosierung organischer und anionischer Flockungsmittel sowie die Einbindung in Makroflocken könnte eine Reduzierung der Wirkung der QAV erzielt werden. Die mögliche Liposom- oder Mizellenbildung infolge der amphipathischen Struktur der QAV liefert einen weiteren Ansatz, bei der Phospholipide hinzudosiert werden können. Die Adsorptionsneigung der QAV kann wiederum genutzt werden, um betrieblich eine Vorabscheidung vor Eintritt in den Anaerobreaktor durch Zugabe von bspw. Aktivkohle, Bentonit oder Zeolith zu implementieren.

3 Material und Methoden

3.1 Anaerobreaktoren im labortechnischen Maßstab

In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. ist der gesamte Versuchsaufbau eines EGSB-Reaktors dargestellt. Alle drei Reaktoren sind baugleich und weisen einen identischen Versuchsaufbau 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. Der Reaktorzyylinder der Reaktoren R1, R2 und R3 weist jeweils ein Volumen von 2,89 l, 2,83 l und 2,85 l auf. Zur Berechnung der OLR wird der Reaktor mit einer durchschnittlichen Länge von 760 mm und einem Innendurchmesser von 70 mm herangezogen. Der Reaktorkopf besitzt bei allen Reaktoren eine identische Konstruktion. Aufgrund der Komplexität des Reaktorkopfes und der schwierigen Anfertigung aus Glas unterscheiden sich die Volumina der Reaktoren untereinander geringfügig ($V_{R1,Kopf} = 1,50$ l; $V_{R2,Kopf} = 1,70$ l; $V_{R3,Kopf} = 1,65$ l). 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 zunächst geringe Durchmesser auf (0,5 – 1,5 mm). 500 g (Nassgewicht) granularer Schlamm wurde zu Beginn der Testphase in die Reaktoren gefüllt, diese dann in einer Klimakammer bei 37 °C betrieben. Die verwendete Biomasse wies einen TR von 7,5 %, einen GV von 87,9 % auf.

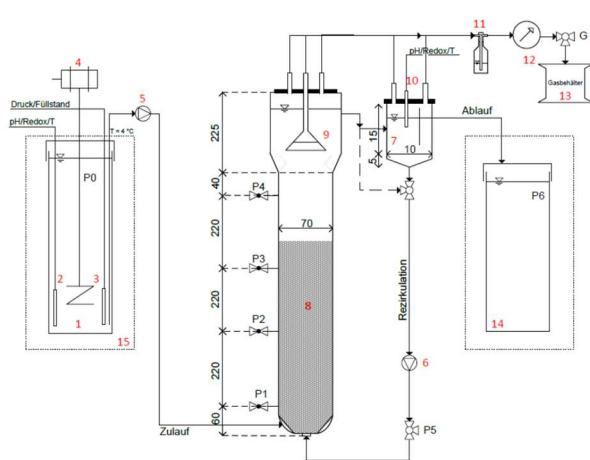


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (eigene Darstellung)

| | | | |
|------------------------|------------------------|--------------------|------------------|
| 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 | |

Schlauchpumpen werden zur kontinuierlichen Beschickung der Reaktoren (ISM831c, Cole-Parmer GmbH) und zur Rezirkulation (323 E/D, Watson-Marlow GmbH) verwendet. Der Zulauf erfolgt durch einen seitlichen Einlass 30 mm oberhalb des Reaktorbodens. Der Rezirkulationsstrom wird zentral am

Reaktorboden eingetragen. Mittels einer Führung wird der Zulauf ebenfalls zentral in den Reaktor eingeleitet, sodass eine Durchmischung beider Teilströme am Reaktorboden erfolgt. Für den Betrieb wird quasi-synthetisches Brauereiabwasser (mit Trinkwasser angesetzt) verwendet, dessen Vorteil insbesondere in der konstanten Kohlenstoff- und Nährstoffkonzentration besteht. Die Zulaufzusammensetzung der Reaktoren ist in Tabelle 2 aufgelistet. Dem Zulauf werden dabei 21,6 ml/l Bier (Pils, Braustüb`l Darmstadt) zugegeben, um eine CSB Konzentration von ca. 2.500 mg/l zu erreichen. Als Zusatzstoffe kommen 10 mg/l KH_2PO_4 (als P-Quelle) und 30 mg/l Harnstoff (als N-Quelle) in den Zulauf. Außerdem werden 8 mg/l Eisen(II)-Chlorid-Tetrahydrat als Spurenelement zugesetzt. Zur Förderung der Granulastabilität wird Calcium in Form von Calciumhydroxid in Konzentrationen zwischen 80 – 150 mg/l hinzugegeben. Da es sich bei Reaktor 1 (R1) um den Referenzreaktor handelt, werden diesem keine Hemmstoffe zugegeben. Den beiden Versuchsreaktoren werden EDTA (R2) und BAC (R3) hinzudosiert.

Tabelle 2: Zulaufzusammensetzung der Versuchsphase I – III

| # | Konzentration [mg/l] | CAS | Hersteller |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------|-----------------------|
| CSB | 2.500 | - | Braustüb`l Darmstadt |
| KH_2PO_4 | 10 | 2830.1000 | LS Labor-Service GmbH |
| $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (Harnstoff) | 30 | 57-13-6 | Merck |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ | V-I = 2 – 8 V-II = 8 – 10 V-III = 12 – 15 | 13478-10-9 | Merck |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | V-I = 100 – 140 V-II = 80 – 150 V-III = 120 – 150 | 1305-62-0 | Merck |
| Na-EDTA | V-I = 40 – 500 V-II = 200, 400, 600 V-III = 100 | 6381-92-6 | Merck |
| BAC | V-I = 0,1 – 2 (5) V-II = 4; 8 V-III = 2,2 | 63449-41-2 | ThermoFischer GmbH |

Zur Kontrolle des pH-Wertes und damit einhergehend der Betriebsstabilität wurden zusätzliche Dosierpumpen zur NaOH-Zugabe an jedem Versuchsreaktor installiert. Diese werden über eine Grenzwertüberwachung gesteuert, wonach bei Unterschreitung des pH-Wertes $< 6,79$ eine $0,125 - 0,25$ -molare NaOH-Lösung in den nachgeschalteten Absetzbehälter bis zur Stabilisierung des pH-Wertes auf $> 6,81$ hinzudosiert wird. Der Zulauf wird 2 – 3mal in der Woche angemischt und in einem Zulaufbehälter (Fassungsvolumen = 60 l) im Kühlschrank ($T < 10\text{ °C}$) gelagert und von hieraus direkt über Schlauchpumpen in die Reaktoren gefördert. Die Zulaufbehälter werden zudem mittels Überkopfrührer (Rührwerk R18, Ingenieurbüro CAT) durchmischt. Das gereinigte Abwasser wird per Schlauchführung aus der Klimakammer in einen Ablaufbehälter (Fassungsvolumen = 60 l) abgeführt und ungekühlt bei Raumtemperatur gelagert. Aus diesem Ablaufbehälter erfolgt keine Probenahme zur Analyse. Probevolumina werden direkt aus der Rezirkulationsleitung, unterhalb der Ablaufvorrichtung, unmittelbar vor der Analyse entnommen. Vergleichsmessungen bezüglich CSB in Proben am Ende des Ablaufschlauches und aus der Rezirkulationsleitung haben ergeben, dass die beiden Proben gleichzusetzen sind. Lediglich der gesamte CSB ist signifikant niedriger als in den Proben aus der Rezirkulation. Dies ist auf das nachträgliche Absetzen der partikulären Stoffe im Ablaufschlauch zurückzuführen.

Im Zulaufbehälter sind zudem eine pH/Redox-Kombielektrode (Memosens CPS16D, Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) sowie eine Druck-/Pegelsonde (Waterpilot FMX21, Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) angebracht. Mittels Pegelsonde kann über die zeitliche Druckabnahme der tatsächlich zugeführte Volumenstrom ermittelt werden. Zur Bestimmung des Redox-Potenzials sowie des pH-Wertes im Reaktor wurde ebenfalls eine kombinierte pH/Redox-Elektrode (Memosens CPS16D, Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) in den nachgeschalteten Rezirkulationsbehälter integriert. Die kombinierten pH/Redox-Sonden im Zulauf sowie im Reaktor sind an einen Messumformer (Liquiline CM444, Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) angebunden, wodurch eine kontinuierliche Online-Messung gewährleistet ist. Die Drucksonde wiederum ist an einen Datenaufzeichner (Ecograph T RSG35, Endress+Hauser Messtechnik GmbH+Co.KG) angeschlossen. Die Messung des Gasvolumenstromes erfolgt durch Gaszähler (MilliGascounter mgC-1 V3.4 PMMA, Ritter Apparatebau GmbH & Co.KG). Die Messdaten wurden mittels einer Software (Rigamo, Ritter Apparatebau GmbH & Co.KG) automatisch aufgezeichnet.

3.2 Versuchsphase/Versuchsdurchführung

Zur Bearbeitung der Forschungsfragestellungen wurden Untersuchungen im Labormaßstab durchgeführt, die sich maßgeblich in 3 Hauptversuchsphasen und einer Vorversuchsphase unterteilen.

3.2.1 Vorversuchsphase

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. Zudem erfolgten parallel Forschungsarbeiten im Rahmen der Methodenentwicklung und – prüfung zur Bestimmung der spezifischen Methanaktivität und Extraktion von extrazellulären Polymersubstanzen. Zur Durchführung 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. Analytische Verfahren sowie eine Übersicht der durchgeführten Vorversuche sind in Kapitel 3.3 erläutert.

Im Rahmen der Vorversuchsphase wurden folgende Arbeitspakete bearbeitet:

- Inbetriebnahme der drei parallel geschalteten EGSB-Reaktoren über einen Zeitraum von 120 Betriebstagen bis zu Erreichung einer anwendbaren OLR von 10 kg COD/(m³·d)
- Gewährleistung stabiler und vergleichbarer Betriebszustände, bspw. unter den Voraussetzungen eines Abbaugrades von > 90 % und der organischen Säuren < 150 mg/l
- Methodenprüfung und –Vergleich zwischen manometrischen und volumetrischen Bestimmungsmethoden zur Messung der spezifischen Methanaktivität
- Methodenvergleich zur Extraktion von extrazellulären Polymersubstanzen sowie Überprüfung der analytischen Bestimmungsmethoden von Proteinen und Polysacchariden
- Durchführung von anaeroben Inhibitions-Batch-Tests zur Identifizierung der hemmenden/effektiven Konzentrationen (EC-Werte) von BAC für den Konzentrationsbereich 5 – 40 mg/l (s. Kapitel 3.3.4.1)
- Durchführung von anaeroben Inhibitions-Batch-Tests zur Identifizierung der hemmenden/effektiven Konzentrationen (EC-Werte) von EDTA für den Konzentrationsbereich 20 – 200 mg/l (s. Kapitel 3.3.4.1)

3.2.2 Versuchphase I

In der ersten Versuchsphase (V-I) wurden die konzentrationsabhängigen Wirkungen der Untersuchungssubstanzen auf die anaeroben Granula im Langzeitversuch untersucht. Hierzu wurden die Additive jeweils dem Substrat in unterschiedlichen Konzentrationen hinzugegeben. Im Rahmen der V-I wurde maßgeblich die Expositionsstrategie der kontinuierlichen Zugabe der Additive untersucht. Die kontinuierliche Hemmstoffexposition war durch eine tägliche Zugabe des Additivs gekennzeichnet, die eine konstante Konzentration in bestimmten Versuchsabständen aufweist und 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. Andernfalls wurden die Auswirkungen infolge einer möglichen Akkumulation im Reaktor bzw. Adsorption der Hemmsubstanzen aufgrund ihrer hohen Adsorptionsneigung an die Biomasse näher untersucht. Die Begleit- und Forschungsanalytik dieser Versuchsphase ist in Kapitel 3.3 erläutert.

Folgende Arbeitsinhalte standen im Fokus der V-I:

- Kontinuierliche Hemmstoffexposition der Versuchsreaktoren R2 mit EDTA sowie R3 mit BAC unter gleichbleibender OLR (~10 kg COD/(m³·d))
- Schrittweise Erhöhung der Konzentration des Komplexbildners EDTA von 40 – 500 mg/l bis eine Hemmung betrieblich wie analytisch bemerkbar war
- Schrittweise Erhöhung der Konzentration des kationischen Tensids BAC von 0,1 – 2,0 mg/l bis eine Hemmung betrieblich wie analytisch bemerkbar war

- Ermittlung der durch Additive induzierten Auswirkungen auf betriebliche Parameter
- Identifizierung von Komplexierungsvorgängen von EDTA mit den in der granularen Struktur der Biomasse eingebauten Kationen (Calcium; Eisen etc.)
- Beurteilung der durch BAC hervorgerufenen Hemmung auf die Methanaktivität der Biomasse
- Feststellung einer möglichen Erholungsphase bis zu Erreichung des Ausgangszustands nach Absetzen der Hemmstoffexposition
- Ermittlung einer kritischen, kumulierten Hemmstofffracht im Reaktorsystem, aber der ein Reaktorversagen auftrat

3.2.3 Versuchphase II

Die Abbildung realer Betriebsbedingungen erforderte diskontinuierliche Hemmstoffexpositionen, die jedoch eine höhere Konzentration aufwiesen und damit den Effekt einer Stoßbelastung der großtechnischen Anaerobanlagen darstellten. Zur Darstellung von wöchentlichen Reinigungszyklen im großtechnischen Maßstab erfolgte die Exposition wöchentlich.

Folgende Arbeitspakete wurden im Rahmen der V-II maßgeblich durchgeführt und abgeschlossen:

- Erneute Animpfung und Inbetriebnahme der Laborreaktoren bis zur Erreichung stabiler wie vergleichbarer Betriebszustände
- Diskontinuierliche Hemmstoffexposition der Versuchsreaktoren R2 mit EDTA sowie R3 mit BAC unter gleichbleibender organischer Raumbelastung ($\sim 10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$)
- 14 diskontinuierliche Expositionen mittels EDTA ($c_{\text{EDTA}} = 200; 400 \text{ und } 600 \text{ mg/l}$)
- 14 diskontinuierliche Expositionen mittels BAC ($c_{\text{BAC}} = 4 \text{ und } 8 \text{ mg/l}$)
- Ermittlung der durch Additive induzierten Auswirkungen auf betriebliche Parameter
- Identifizierung von Komplexierungsvorgängen von EDTA mit den in der granularen Struktur der Biomasse eingebauten Kationen (Ca; Fe etc.)
- Beurteilung der durch BAC hervorgerufenen Hemmung auf die Methanaktivität der Biomasse
- Untersuchung der Reaktorleistung zwischen den Expositionen
- Ermittlung und ggfs. Validierung der zuvor bestimmten kritischen, kumulierten Hemmstofffracht im Reaktorsystem

Die Expositionsdauer umfasste bei den diskontinuierlichen Expositionen eine HRT von ca. 8 h und wurde in der Regel Montagabend eingeleitet und am darauffolgenden Morgen beendet. Die Betriebs- und erweiterte Forschungsanalytik ist in Kapitel 3.3. beschrieben. Aufgrund der stoßartigen Belastung ist die dazugehörige Analytik unmittelbar nach der Exposition verdichtet worden. Die nachfolgende Tabelle soll einen Überblick über das Versuchsprogramm sowie die Begleitanalytik liefern.

Tabelle 3: Versuchsprogramm der diskontinuierlichen Hemmstoffexposition – V-II

| | Montag | Dienstag | Mittwoch | Donnerstag | Freitag |
|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------|
| Analytik | COD | COD | COD | SMA | COD |
| | VFA | TN | TOC/DOC | EPS ⁽⁴⁾ | VFA |
| | ICP _{liqu.} ⁽¹⁾ | NH ₄ -N | TN | TR | Bei Bedarf: |
| | | VFA | TP | GV | DOC |
| | | AFS _{Stichprobe} | NH ₄ -N | VFA | ICP _{liqu.} ⁽¹⁾ |
| | | DOC | VFA | ICP _{solid} ⁽³⁾ | TN |
| | | ICP _{liqu.} ⁽¹⁾ | ICP _{liqu.} ⁽¹⁾ | Rückstellproben der Biomasse ⁽⁵⁾ | NH ₄ -N |
| | | | IC ⁽²⁾ | | |
| | | | KS _{4,3} | Rückstellprobe der Biomasse ⁽⁶⁾ | |
| | | | AFS _{Mischprobe} | | |
| Beginn Exposition | X | | | | |
| Ende Exposition | | X | | | |

⁽¹⁾ Kationen/Schwermetallanalytik des Zu- und Ablaufs
⁽²⁾ Sulfatmessung im Zu- und Ablauf
⁽³⁾ Schwermetallaufschluss der geglühten Pelletschlammproben
⁽⁴⁾ Analyse erfolgt 2wöchentlich
⁽⁵⁾ Pelletschlamm wird in Ethanol fixiert; ggfs. zur Untersuchung von Populationsprofilen
⁽⁶⁾ Pelletschlamm aus R3 wird bei 50 °C getrocknet; ggfs. zur weitergehenden Untersuchung von BAC an Feststoffen

3.2.4 Versuchsphase III

Gegenstand dieser Versuchsphase umfasste zunächst die Entwicklung von möglichen Maßnahmen zur Verminderung der durch BAC hervorgerufenen Hemmwirkung durch zusätzliche Vorbehandlung des Zulaufs mittels granulierter/pulverisierter Aktivkohle, Bentonit, Zeolith, Ionenaustauscherharze, kommerzieller Adsorptionsmittel und anionischen Flockungshilfsmittel (FHM). Zudem wurde die Neutralisation der schädlichen Wirkung von BAC durch Zugabe eines 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. Dies umfassten zwei Vorversuchsreihen. Zur Eliminierung

von Störeffekten und Beurteilung der Eliminationsleistung der Additive wurde die erste Vorversuchsreihe lediglich im Medium destilliertes Wasser durchgeführt (#1). Darauf aufbauend erfolgte die zweite Vorversuchsreihe mit dem synthetischen Brauereiabwasser (#2). Die Untersuchung der Schutzwirkung von Lecithin erfolgt an granulierter Biomasse durch die Bestimmung der spezifischen Methanaktivität (SMA) nach dem Batch-Verfahren mit Hilfe dem in Kapitel 3.3.4. beschriebenen GES-System. Ein Überblick der eingesetzten Wirkstoffe ist der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Untersuchte Wirkstoffe im Rahmen der Vorversuche zur Entfernung von BAC

| 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 |

3.2.4.1 Jar-Tests

Pro Jar-Test wurden fünf Proben (1 – 5) mit unterschiedlichen Mengen an Wirkstoff und 500 ml destilliertem Wasser hergestellt. In allen Proben wurde durch die Zugabe einer Standardlösung eine Zielkonzentration von 10 mg/l BAC eingestellt. Darüber hinaus wurde pro Jar-Test eine Referenz-Probe (R) ohne Wirkstoff, jedoch mit 10 mg/l BAC, sowie eine Blank-Probe (B) mit einer mit Probe 1 vergleichbaren Menge Wirkstoff, ohne die Zugabe von BAC, hergestellt. Die Referenz-Probe diente dabei der Untersuchung der BAC-Adsorption an Glaswand und Rührschaufel. Die Blank-Probe sollte Aufschluss über eventuelle Störungen der photometrischen BAC-Bestimmung hervorgerufen durch den Wirkstoff geben. Vor Versuchsbeginn wurden die eingewogenen Wirkstoffe mit destilliertem Wasser vermengt und in die Becher-Gläser umgefüllt sowie zusammen mit der Referenz-Probe in die Flockungsanlage reingestellt. Beim Versuchsstart wurden die Proben in der Flockungsanlage für zwei Minuten Einmischzeit bei 250 rpm gerührt. Währenddessen wird in jeden Jar 5 ml eines BAC-Standards pipettiert. Danach folgte die Reaktionszeit von 30 Minuten bei 100 rpm. Anschließend wurden die

Proben für weitere 30 Minuten Absetzzeit ohne Rühren stehen gelassen. Tabelle 5 liefert eine Gesamtübersicht der hinzugeführten Mengen an Wirkstoffen. Die eingesetzten Mengen wurden bereits in mg Wirkstoff pro mg BAC umgerechnet, hierbei entspricht die herangezogene BAC-Konzentration der analysierten BAC-Konzentration der Startprobe.

Tabelle 5: Versuchsprogramm- und Analytik zur Vorversuchsreihe #1 (dest. Wasser) und #2 (Brauereiabwasser)

| Wirkstoff | Probe | Hemmstoff-spezifische Wirkstoffmenge (#1) | Hemmstoff-spezifische Wirkstoffmenge (#2) | untersuchte Parameter im Medium: | |
|-----------|-------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------------|
| | | | | Destilliertes Wasser (#1) | Brauereiabwasser (#2) |
| PAK-B | 1 | 25 | 1 | - BAC - Trübung | - BAC - Trübung |
| | 2 | 59 | 4 | | - DOC |
| | 3 | 119 | 9 | | - SAK - TN |
| | 4 | 180 | 13 | | - Ca ²⁺ - Fe ²⁺ |
| | 5 | 239 | 17 | | - K ⁺ - Mg ²⁺ - Na - pH |
| GAK | 1 | 24 | 174 | - BAC - Trübung | - BAC - Trübung |
| | 2 | 60 | 261 | | - DOC |
| | 3 | 121 | 349 | | - SAK - TN |
| | 4 | 180 | 435 | | - Ca ²⁺ - Fe ²⁺ |
| | 5 | 240 | 522 | | - K ⁺ - Mg ²⁺ - Na pH |
| Polyclar | 1 | 227 | | - BAC - Trübung | |
| | 2 | 564 | | | |
| | 3 | 113 | - | | - |
| | 4 | 169 | | | |
| | 5 | 225 | | | |
| Bentonit | 1 | 14 | 1 | - BAC - Trübung | - BAC - Trübung |
| | 2 | 28 | 3 | | - DOC |
| | 3 | 58 | 5 | | - SAK - TN |
| | 4 | 89 | 11 | | - Ca ²⁺ - Fe ²⁺ |
| | 5 | 113 | 23 | | - K ⁺ - Mg ²⁺ |

| | | | | | |
|------------------|---|------|-----|-----------|--------------------|
| | | | | | - Na |
| | | | | | - pH |
| Zeolith | 1 | 21 | 153 | - BAC | - BAC |
| | 2 | 51 | 304 | - Trübung | - Trübung |
| | 3 | 103 | 456 | | - DOC |
| | 4 | 154 | 607 | | - SAK |
| | 5 | 205 | 759 | | - TN |
| | | | | | - Ca ²⁺ |
| | | | | | - Fe ²⁺ |
| | | | | | - K ⁺ |
| | | | | | - Mg ²⁺ |
| | | | | | - Na |
| | | | | | - pH |
| aFHM | 1 | 0,2 | | - BAC | |
| | 2 | 0,03 | | - Trübung | |
| | 3 | 0,04 | - | | - |
| | 4 | 0,06 | | | |
| | 5 | 0,09 | | | |
| Ionenaustauscher | 1 | 23 | 169 | - BAC | - BAC |
| | 2 | 53 | 337 | - Trübung | - Trübung |
| | 3 | 105 | 500 | | - DOC |
| | 4 | 157 | 666 | | - SAK |
| | 5 | 209 | 832 | | - TN |
| | | | | | - Ca ²⁺ |
| | | | | | - Fe ²⁺ |
| | | | | | - K ⁺ |
| | | | | | - Mg ²⁺ |
| | | | | | - Na |
| | | | | | - pH |

3.2.4.2 Anaerobe Batch-Test unter Zugabe von Lecithin

Für die Betrachtung der Schutzwirkung des Lecithins gegenüber einer BAC-Exposition wurden anaerobe Batch-Tests durchgeführt und der Effekt auf die SMA abgeleitet. Der Tabelle 6 ist die Versuchsübersicht zu entnehmen.

Tabelle 6: Versuchsübersicht zur Durchführung der anaeroben Batch-Tests mittels Lecithin

| #Batch | ID | BAC (mg/l) | Lecithin (g/l) | Substrat – Acetat (g) | C _{cod} (mg/l) | Biomasse (g VSS) | F/M |
|---------|------------------|------------|----------------|-----------------------|-------------------------|------------------|-----|
| 1 – 2 | B | - | - | - | - | 1,5 | - |
| 3 – 4 | Ac | - | - | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |
| 5 – 6 | Lec | - | 1,0 | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |
| 7 – 8 | Ac + BAC 10 | 10 | - | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |
| 9 – 10 | Ac + BAC 20 | 20 | - | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |
| 11 – 12 | Ac + Lec +BAC 10 | 10 | 1,0 | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |
| 13 – 14 | Ac + Lec +BAC 20 | 20 | 1,0 | 1,7 | 4,0 | 1,5 | 0,5 |

3.3 Analyseverfahren

3.3.1 Standardparameter

Proben zur Analyse wurden im Zu- und Ablauf bzw. in der Rezirkulation entnommen. Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB bzw. COD), organischer Kohlenstoff (TOC/DOC), Gesamtstickstoff (TN), Phosphor (TP), Ammonium (NH₄-N) und organische Säuren (VFA) wurden mittels Küvetten-Tests (Hach Lange, Düsseldorf) bestimmt. Einen Überblick der verwendeten Küvetten-Tests und dem Ort der Probenahme ist in Tabelle 7 aufgelistet. Per IC (930 Compact IC Flex, Metrohm) wurden regelmäßig, Phosphat und Sulfat in den Zu- und Ablaufproben analysiert. Zur Bestimmung des gelösten COD (sCOD) wurden die Proben vor der Analyse mittels Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm Polyethersulfon-Membran, VWR) filtriert. Aufgrund eines Mehrbefundes in der COD-Bestimmung, hervorgerufen durch den Sulfidanteil, wurden die Proben im Ablauf und in der Rezirkulation vorbehandelt. Die Vorbehandlung sah eine Austreibung des Sulfids mit Schwefelsäure vor. Hierzu wurden 10 ml der zu analysierenden Proben mit 100 µl Schwefelsäure (4mol/l) versetzt und für 10 Minuten bei geöffnetem Flaschendeckel gerüttelt (Kreisschüttler Standard 5000, VWR). Zusätzlich wurde der DOC nach DIN EN 1484 mit dem Vario TOC cube gemessen.

Tabelle 7: Übersicht zur durchgeführten Betriebsanalytik

| Parameter | Probenvorbehandlung | Test | Ort Probenahme |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------|
| | homogenisiert | LCK 514 | Zulauf |
| | filtriert | LCK 514 | Zulauf |
| CSB | homogenisiert, Sulfidaustreibung (H ₂ SO ₄) | LCK 314 | Rezirkulation |
| | filtriert, Sulfidaustreibung (H ₂ SO ₄) | LCK 314 | Rezirkulation |
| TOC/ DOC | homogenisiert/ filtriert | LCK386/ LCK385 | Zulauf + Rezirkulation- Zulauf + Rezirkulation |
| Gesamtstickstoff | homogenisiert | LCK 338 | Zulauf + Rezirkulation |
| Ammonium | filtriert | LCK 303 | Rezirkulation |
| Gesamtposphor | homogenisiert | LCK 350 | Zulauf + Rezirkulation |
| organische Säuren | filtriert | LCK 365 | Rezirkulation |
| Säurespektrum (C2 – C7) | filtriert; angesäuert mit HCl | GC-FID | Zulauf + Rezirkulation |
| Sulfat | filtriert | IC | Zulauf + Rezirkulation |
| Ortho-Phosphat- Phosphor | filtriert | IC | Zu- und Ablauf |
| Cl ⁻ | filtriert | IC | Zu- und Ablauf |

3.3.2 Gaszusammensetzung

Produziertes Biogas wurde sowohl in den Reaktoren (aus dem Dreiphasenabscheider/Reaktorkopf) analysiert als auch aus den Gasanalysebeuteln (Mischproben). Hierfür wurden je 5 ml des Gases mit Hilfe einer Spritze entnommen. Die Zusammensetzung des Gases wurde mit einem Gaschromatographen (GC) (Agilent Technologies, Typ 6890N) analysiert und dabei die Hauptkomponenten des Gases Methan (CH₄), Kohlenstoffdioxid (CO₂), Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) erfasst. Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurde synthetische Luft (20,5 Vol.-% O₂ und 79,5 Vol.-% N₂) sowie eine 59,9/40,1-Gasmischung (59,9 Vol.-% CH₄ und 40,1 Vol.-% CO₂) verwendet. Die Zusammensetzung des in Batchversuchen produzierten Biogases wurde auf dieselbe Vorgehensweise analysiert.

3.3.3 Säurespektrum

Das Spektrum der VFA wurde mit einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor bestimmt (789 B, Agilent Technologies). Zur Probenvorbehandlung wurden 25 ml Probe bis zu einem pH-Wert zwischen 2 – 2,5 mit HCl (1 mol/l) versetzt. Anschließend wurde die Probe mit einem Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm Polyethersulfon-Membran, VWR) filtriert und 1 ml der Probe zur Analyse gegeben. Die Analyse umfasste die Fettsäuren mit Kettenlängen zwischen C₂ – C₈ (Essig-, Propion-,

Butter-, Capron-, Valerian- und Caprylsäure) und erfolgte mit der Thermo Scientific Säule TG WAXMS-A. Zur Kalibrierung wurden Standards der einzelnen Fettsäuren als Lösung aus den Reinstchemikalien (Synthesegrade $\geq 99\%$, Merck) verwendet.

3.3.4 Spezifische Methanaktivität

3.3.4.1 Voruntersuchungen – Inhibitionstests

Zur Identifizierung der effektiven Hemmkonzentration der einzusetzenden Industriechemikalien ist im Rahmen der Vorversuchsphase das *Gas Endeavour*[®] System (kurz: GES, Bioprocess Control AB) zur Bestimmung der spezifischen Methanaktivität angewendet worden. Dieses System ermöglicht eine automatische Erfassung und Auswertung des produzierten Gasvolumenstroms und basiert auf den Grundlagen konventioneller Systeme zur Ermittlung des Gaspotenzials (konform mit der Richtlinie VDI 4630). Ausgestattet mit einer CO₂-Fixierung (gefüllt mit 3 molarer NaOH) wird online der CH₄-Volumenstrom gemessen. Durch den reduzierten Arbeits- und Zeitaufwand, im Vergleich zur manometrischen Methode, wird dieses System vorrangig zur Identifizierung der effektiven Hemmstoffkonzentrationen eingesetzt. Die manometrische Methode wird weiterhin erprobt, da die Mengen abziehbarer Biomasse aus dem laufenden Reaktorsystem (zur Ermittlung der Hemmwirkung unter Langzeitexposition) limitiert sind. Durch die integrierte Druck- und Temperaturmessung sind die Messwerte normiert. Die Versuchsdurchführung erfolgt mit Verwendung der extern beschafften Granula (aus dem großtechnisch betriebenen UASB-Reaktor) unter Exposition mittels EDTA und BAC.

Für die Vorversuche mittels EDTA wurden 12 Ansätze (Doppelbestimmungen) durchgeführt. Hierzu wurde in jede Laborglasflasche (V = 500 ml) 46 g granuliert Biomasse (Nassgewicht) mit einem TR von 8,1 % und einem GV von 83 % gefüllt, die 3,1 g VS entsprach. Blindwerte liefen parallel durch, um das Restgaspotenzial sowie die Temperatureausdehnung zu subtrahieren. Bei dem Ansatz C₀ handelte es sich um einen Referenzansatz, der lediglich mit dem Substrat Natriumacetat (C₂H₃NaO₂·3 H₂O) versetzt wurde. In den Ansätzen C₂₀ – C₂₀₀ wurde jeweils die dem Index entsprechende Konzentration an EDTA, in Form von EDTA Dinatriumsalz Dihydrat (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈·2H₂O, Merck KGaA) hinzugegeben. Die reine EDTA-Konzentration beträgt dabei 16 – 157 mg/l. Der Versuchsaufbau ist zusätzlich mit einer Rühreinheit ausgestattet. Das Rührintervall betrug 30 Minuten bei einer Rührdauer von 30 – 45 s. Das kontinuierliche Rühren des Inhalts der Laborflasche ist nicht zu empfehlen, da es zu einer mechanischen Beanspruchung der Pellets kommen kann. Ist die Rühreinheit komplett ausgeschaltet, so ist die Vermischung nicht möglich, infolgedessen die Versuchsdauer bzw. die Abbaugeschwindigkeit erheblich verlängert bzw. verlangsamt wird. Die Menge an eingewogenem C₂H₃NaO₂·3 H₂O beträgt in allen Ansätzen 3,4 g, was einem COD von 4 g/l entspricht (F/M ~ 0,5). Das Versuchsprogramm ist in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Versuchsprogramm zur Durchführung von anaeroben Batch-Tests ($F/M = 0,5$) unter Exposition mit EDTA = 20 – 200 mg/l

| #Batch | ID | EDTA (mg/l) | Substrate – Acetat (g) | C_{COD} (mg/l) | Biomass (g VSS) | F/M |
|---------|------------------|----------------|---------------------------|---------------------|--------------------|-----|
| 1 – 2 | B | - | - | - | 3,1 | - |
| 3 – 4 | C ₀ | - | - | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 5 – 6 | C ₂₀ | 20 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 7 – 8 | C ₄₀ | 40 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 9 – 10 | C ₆₀ | 60 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 11 – 12 | C ₈₀ | 80 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 13 – 14 | C ₁₀₀ | 100 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 15 – 16 | C ₁₂₀ | 120 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 17 – 18 | C ₁₄₀ | 140 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 19 – 20 | C ₁₆₀ | 160 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 21 – 22 | C ₁₈₀ | 180 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |
| 23 – 24 | C ₂₀₀ | 200 | 3,4 | 4,0 | 3,1 | 0,5 |

Unter den identischen Versuchsbedingungen, wie bereits beschrieben, erfolgte die Durchführung der Vorversuche zur Bestimmung der effektiven Hemmkonzentration von BAC. Die betrachteten Konzentrationsbereiche des BAC erstreckten sich zwischen 5 - 40 mg/l. Zur Klärung der Irreversibilität der Hemmung durch BAC wurden die Ansätze nach Versuchsende ausgebaut. Nachdem die vormals mit BAC exponierte Biomasse mit Leitungswasser gewaschen wurde, erfolgte der erneute Einbau in die Ansätze und ein Versuchsstart ohne die Zugabe von BAC. Zur Ableitung von biomassenspezifischen Hemmstoffangaben wurden zwei unterschiedliche Biomassemengen (1,6 und 3,1 g VS) betrachtet. In Tabelle 9 sind die notwendigen Randdetails zur Versuchsdurchführung enthalten.

Tabelle 9: Versuchsprogramm zur Durchführung von anaeroben Batch-Tests ($F/M = 0,5$) unter Exposition mit $BAC = 5 - 40$ mg/l mit untersuchten Biomassemengen von 1,7 und 3,4 g VS und einer $C_{COD} = 4$ g/l

| #Batch | ID | BAC (mg/l) | Substrate – Acetat (g) | C_{COD} (mg/l) | Biomasse (g VS) | F/M |
|---------|----------|------------|------------------------|------------------|-----------------|-----|
| 1 – 2 | B | - | - | - | 1,6/3,1 | - |
| 3 – 4 | C_0 | - | - | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 5 – 6 | C_5 | 5 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 7 – 8 | C_{10} | 10 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 9 – 10 | C_{15} | 15 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 11 – 12 | C_{20} | 20 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 13 – 14 | C_{30} | 30 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |
| 15 – 16 | C_{40} | 40 | 1,7/3,4 | 4,0 | 1,6/3,1 | 0,5 |

3.3.4.2 Reguläre Untersuchung – SMA der Reaktorpellets

Die SMA der Biomassen aus den Reaktoren wurde in geschlossenen Glasgefäßen ($V = 250$ ml) manometrisch untersucht. Hierfür wurde Biomasse aus den Reaktoren abgezogen und für 24 h vor Beginn des Versuches gelagert, um das Restgas zu eliminieren. Anschließend wurden 6 g Biomasse als Nassgewicht, 0,42 g Natriumacetat sowie 50 ml Leitungswasser in die Flaschen eingefüllt um eine CSB Konzentration von 2 g CSB/l und damit ein F/M von 0,5 zu erreichen. Daraufhin wurden die Flaschen für 2 Minuten mit Stickstoff gespült, um anaerobe Verhältnisse zu gewährleisten und mit Aluminium Bördelkappen (WICOM Germany GmbH) verschlossen. Die Flaschen wurden bei 37°C in der Klimakammer gelagert. Die Druckmessung erfolgte diskontinuierlich und manuell mit einem Druckmessgerät (GMH 3156, Greisinger). Sobald innerhalb von 3 Tagen keine Druckerhöhung mehr messbar war (Abbruchkriterium), wurde das entstandene Biogas mit einer Mikrospritze entnommen und analysiert. Die gebildete Biogasmenge wurde aus der Druckerhöhung und mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ermittelt. Anhand des durch die Gasanalytik ermittelten Methananteils wurde die gebildete Methanmenge berechnet und die Methanbildung des jeweiligen Blindwertes abgezogen. Nach der kumulierten Auftragung der Methanproduktion über die Versuchsdauer konnte grafisch die maximale Steigung und damit die maximale Produktionsrate abgeleitet werden.

3.3.5 Extraktion extrazellulärer Polymersubstanzen

Für die EPS Extraktion wurde die Natriumcarbonatextraktion nach Felz et al. (2016) bzw. Lin et al. (2008) durchgeführt. Weitere Extraktionsmethoden und Protokolle wurde im Rahmen der Voruntersuchung durchgeführt. Die Ergebnisse und die jeweiligen Ausbeuteraten können aus dem 2. Zwischenbericht (Berichtszeitraum: 01.04.2019 – 30.09.2019) entnommen werden und werden im Endbericht nicht weiter diskutiert. Die Erkenntnisse aus den bereits präsentierten Untersuchungen zeigten, dass grundsätzlich chemische Extraktionsverfahren eine höhere EPS-Ausbeute bzw. einen höheren Gehalt

an Proteinen und Polysacchariden liefern als physikalische Extraktionsmethoden. Das Extraktionsverfahren mittels Na_2CO_3 in Kombination mit der Hitzeeinwirkung hat sich diesbezüglich als erfolgreich bewährt, weshalb lediglich diese Methodik an dieser Stelle beschrieben wird. Im Laufe aller Versuchsphasen erfolgte die Anwendung dieser Methodik.

Für die Extraktion wurden zunächst 6 g Biomasse (Nassgewicht) mit 50 ml demineralisiertem Wasser in 50 ml Zentrifugenröhrchen bei 4.000 U/min und 4 °C für 20 Minuten zentrifugiert (Heraeus Multifuge X3FR, Thermo Scientific). Anschließend wurde die Biomasse aufgeteilt. 3 g wurden als Kontrolle wieder mit 50 ml demineralisiertem Wasser in ein 50 ml Zentrifugenröhrchen gefüllt und nicht extrahiert. Bei den anderen 3 g Biomasse wurde die Extraktionsmethode durchgeführt. Hierfür wurden zunächst 150 ml Leitungswasser in einem 1.000 ml Becherglas vorgeheizt und dienten anschließend als Wasserbad. Danach wurden die 3 g Biomasse zusammen mit 50 ml demineralisiertem Wasser und 0,67 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Emsure®, Merck), um eine Konzentration von 0,5 % (w/v) zu erreichen, in einen 250 ml Erlenmeyerkolben gefüllt. Anschließend wurde der Kolben in das vorgeheizte Wasserbad getaucht und dessen Inhalt dort bei 75 °C für 35 Minuten mit einem Magnetrührer bei 400 rpm gerührt. Nach dem Abkühlen der Probe wurden die Extraktions- und die Kontrollproben erneut bei 4.000 U/min und 4 °C für 20 Minuten zentrifugiert und anschließend mit Spritzenvorsatzfiltern (0,45 μm Polyethersulfon Membran, VWR) filtriert.

3.3.6 Protein- und Polysaccharidbestimmung

3.3.6.1 Proteinbestimmung

Die Proteinbestimmung erfolgte in der filtrierten Probe des Überstandes kolorimetrisch nach der Bradford-Methode (Bradford 1976). Das Prinzip beruht auf der Bindung eines Farbstoffs (Coomassie Brilliant Blau) an einem Protein in saurer Lösung. Das saure Milieu wird durch das Lösemittel Ethanol und hochprozentige Phosphorsäure hergestellt. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums des Farbstoffs von 465 nm nach 595 nm stellt das Maß der quantitativen Bindung der Proteine dar und wird durch Komplexierung mit kationischen und nichtpolaren Seitenketten der Proteine ermöglicht.

Zur Herstellung des Bradford-Reagenz sind der Farbstoff Coomassie Brilliant Blau (0,1 g), 85%ige Ortho-Phosphorsäure (100 ml) und 95%iges Ethanol (50 ml) notwendig. Die Lösung ist mit destilliertem Wasser auf 1000 ml aufzufüllen. Gebrauchsfertiges Bradford-Reagenz (Sigma-Aldrich) wurde ebenfalls im Rahmen der Untersuchungen verwendet. Da sich keine signifikanten Unterschiede ergeben haben, wurde die gebrauchsfertige Lösung aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit verwendet. 0,1 ml des filtrierten Überstands werden in einer Reaktionsküvette mit 3,0 ml Bradford-Reagenz versetzt und auf einem Vortex (Heidolph) durchmischt. Nach 5minütiger Inkubationszeit bei Raumtemperatur ist der Farbkomplex stabil. Die Extinktion der Probe wird bei 595 nm in einer Einmal-Messküvette (aufgrund der Färbung) gegen einen Blindwert gemessen (Spektrophotometer DR 3900, Hach Lange). Die Auswertung erfolgt mit einer Rinderserumalbumin-Kalibriergrade im Konzentrationsbereich 0 – 1000 mg/l (BSA; Carl Roth).

3.3.6.2 Polysaccharidbestimmung

Zur Bestimmung der Polysaccharide im filtrierten Überstand kann entweder die Phenol-Schwefelsäure-Methode oder die Anthron-Methode verwendet werden. Beide Methoden liefern übereinstimmende Konzentrationen. Im Vergleich zur Anthron-Methode wird bei der Phenol-Schwefelsäure-Methode kein Eisbad benötigt. Aufgrund der einfacheren Handhabung wird die Phenol-Schwefelsäure-Methode angewandt. Das Prinzip dieser Bestimmung beruht auf der Hydrolyse der Polysaccharide zu Monosacchariden durch Zugabe von Schwefelsäure. Diese bilden wiederum mit Phenol einen Farbkomplex, der photometrisch bei 480 nm gemessen werden kann. Zur Analyse wird 1 ml der filtrierten Probe benötigt und mit 0,5 ml einer 5%igen Phenollösung (Acros Organics) vermischt (DuBois et al. 1956). Anschließend erfolgt die Zugabe von 5 ml einer hochkonzentrierten Schwefelsäure (> 95 %, Merck). Im Heizblock (LT 200, Hach Lange) wurden die Proben bei 100 °C für 10 min inkubiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Überführen der reagierten Probe in Glas-Messküvetten wurde die Extinktion bei 480 nm gegen den Blindwert gemessen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte mittels einer Glucose-Kalibriergerade (D-Glucose, Sigma-Aldrich) in einem Konzentrationsbereich zwischen 0 - 250 mg/l.

3.3.7 Schlammkennwerte

Die Schlammkennwerte TR und GV wurden nach den gängigen Bestimmungsmethoden nach DIN EN 12880 untersucht. Hierzu wurde in regelmäßigen Abständen aus den unterschiedlichen Probenahmestellen am Reaktor Schlammproben (vorzugsweise aus der 2. Probenahmestelle; entspricht einer Reaktorhöhe von 280 mm) abgezogen. Der überschüssige flüssige Reaktorinhalt wurde verworfen. In die Tiegel wurde die abgetropfte Schlammmenge (*drained weight*) eingewogen. Der Glührückstand der Pellets wurde zur weitergehenden Schwermetallanalytik zurückgestellt.

3.3.8 Schwermetallanalytik

Die Schwermetallanalytik wurde sowohl für die flüssige Phase (Zulaufproben und Proben aus der Rezirkulation) als auch für die feste Phase (Ascherückstand der Pellets) analysiert. Mittels ICP-OES (AR-COS FHX22, SPECTRO) wurden die Konzentrationen an Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , S, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , B, Cu^{2+} , Mo^{6+} , P gemessen. Flüssige Proben widerfuhren einer Vorbehandlung, die eine Filtration sowie Ansäuern mittels HNO_3 umfasste. Der Glührückstand bzw. die Asche der Pellets wurde einem Mahlvorgang mittels Handmörser und Horizontalmühle unterzogen. Nach dem Mahlvorgang der Ascheproben erfolgte die Einwaage von ca. 0,4–1 g gemahlene Granula in ein Aufschlussgefäß, in das anschließend 7,5 ml 37%ige HCl und 2,5 ml 65%ige HNO_3 hinzu pipettiert wurde. Die Reaktionszeit betrug in Abhängigkeit der Probe und dem Organikanteil 3 bis 8 h. Anschließend erfolgte der Aufschluss mittels Mikrowelle (Multiwave 3000, Anton Paar) bei 210 °C und unter einem Druck von 60 bar. Die gesamte Aufschlusszeit betrug 60 Minuten. Die aufgeschlossenen Proben wurden mittels Papierfilter (Whatman, 585 ½) filtriert und in ein 100 ml Kolben gegeben und anschließend mit 2%iger HNO_3 bis zur Eichmarke aufgefüllt.

3.3.9 Photometrische Konzentrationsbestimmung von BAC

Die photometrische Bestimmungsmethode von BAC erfolgte nach den Ansätzen von Kovacs-Hadady and Fabian (1998) unter Zugabe von Eosin Y. Die analytische Bestimmung quaternärer Ammoniumverbindungen basiert auf der Säure-Charakteristik von Eosin Y und somit seinem Vorliegen als einwertiges Anion in leicht sauren Medien, das sich mit der kationischen Ammonium-Gruppe der QAV über elektrostatische Kräfte verbindet. Dieser Vorgang ruft eine konzentrationsproportionale Veränderung des Absorptionsspektrums von Eosin Y im sichtbaren Wellenlängen-Bereich hervor. Die Reaktion einer Untersuchungsprobe von 5 ml fand unter Zugabe von 0,5 ml einer 1 mol/l Essigsäure-Lösung (100%, Merck), 1 ml einer 0,2 mol/l Natriumacetat-Trihydrat-Lösung (fest, Merck) sowie 1 ml einer 1 mmol/l Eosin Y-Lösung (fest, Merck) statt. Das Probengemisch wurde mit destilliertem Wasser bis zur Markierung eines Messkolbens (10 ml) aufgefüllt. Für die Kalibrierstandards entfallen die 5 ml Probe. Stattdessen wird eine entsprechende Menge (0,1 – 1 ml) eines vorher angesetzten BAC-Standards Std0,1 (0,1 g BAC/l) bzw. Std0,01 (0,01 g BAC/l) pipettiert. Die Bestimmung erfolgte mit einem UV/VIS-Photometer Specord® 210 Plus von Analytik Jena bei einer Wellenlänge von 546 nm. Bei den (erwarteten) BAC-Konzentrationen von ≥ 1 mg/l wurden PS-Einmal-Küvetten mit der Probenschichtdicke von 1 cm verwendet (Brand®, Cat. No. 7590 05). Proben mit (erwarteten) BAC-Konzentrationen von < 1 mg/l wurden mit Hilfe eine Quarzküvette mit der Probenschichtdicke von 2 cm analysiert. Für die photometrische BAC-Bestimmung der Proben im destillierten Wasser wurden zwei Kalibriergeraden für den Konzentrationsbereich von 1 - 10 mg BAC/l sowie von 0,1 - 1 mg BAC/l erstellt. Befindet sich BAC in einem komplexeren Medium, wie etwa in dem mit Bier angesetzten Zulauf, so können Matrixeffekte entstehen. Zur störungsfreien Bestimmung wurde die Standardaddition verwendet. Bei der Standardaddition wurde erst das analytische Signal der Probe ermittelt. Danach wurden der Probe bekannte Mengen an BAC hinzugefügt und das Signal erneut gemessen. Durch die festgestellte lineare Abhängigkeit konnte die ursprüngliche BAC-Konzentration der Probe zurückgerechnet werden.

3.3.10 Fluoreszenzmikroskopie

Die Bestimmung des Anteils an Methanbakterien an der gesamten anaeroben Biozönose erfolgte mit Hilfe eines Test-Kits VIT® Methanbakterien von vermicon. Dieser stellt eine Methode der mikroskopischen Untersuchung des anaeroben Schlammes mittels Fluoreszenzmikroskopie dar. Dabei werden die ggf. vorher in Ethanol fixierte Schlammproben erst mit Hilfe eines Dispergiergeräts Ultra-Turrax zerkleinert und homogenisiert, bevor sie auf einen Objektträger als dünne Schicht aufgetragen werden. Darauf folgt die Probeninkubation bei 40°C unter Einwirkung von im Test-Kit enthaltenden Chemikalien zur Fluoreszenz-Markierung gezielter Bakteriengruppen. Die Fluoreszenz-Markierung teilt sich in grün und rot leuchtende Marker. Dabei befinden sich auf einem Objektträger eine Positivkontrolle (lebende Bacteria leuchten grün und Archaea rot), eine Negativkontrolle (kein fluoreszierendes Material) sowie die VIT-Probe bei der alle lebenden Bacteria und Archaea grün und alle Methanbakterien rot leuchten. Die mikroskopische Betrachtung der Proben erfolgte an einem Mikroskop Zeiss Axio Imager.M2, das mit einer Durchlichtlampe, einer Auflichtlampe HXP 120 V, einer Camera AxioCam 305 mono sowie einem 40x Phasenkontrast-Objektiv ausgestattet ist. Die Betrachtung der grünen Fluoreszenz erfolgt mit einem Fluoreszenzfilter EGFP, der roten Fluoreszenz mit einem Fluoreszenzfilter

DsRed. Die Bestimmung des Anteils von Methanbakterien an der gesamten Biozönose erfolgte durch die Ermittlung des Flächenanteils rot leuchtender Methanbakterien an der Fläche aller grün leuchtender Bacteria und Archaea. Die Bestimmung des Flächenanteils wurde durch subjektive Schwellenwertsetzung bei dem Lichtintensitäts-Histogramm des mikroskopischen Bildes durchgeführt. Der Schwellenwert soll dabei die leuchtenden Bakterien von dem Hintergrundleuchten abgrenzen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuchsphase

Im Rahmen der Vorversuchsphase wurden effektive Hemmkonzentrationen an EDTA und BAC mit Hilfe von anaeroben Batch-Tests untersucht sowie in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 dargestellt und diskutiert. In Kapitel 4.1.3 werden die Ergebnisse der Inbetriebnahme der Versuchsreaktoren diskutiert sowie die Ergebnisse bis zur Gewährleistung stabiler und unter den Versuchsreaktoren vergleichbarer Betriebsverhältnisse präsentiert.

4.1.1 Identifizierung der effektiven Hemmkonzentration – EDTA

Nachfolgend sind die Ergebnisse zur Ermittlung der möglichen Hemmwirkung durch EDTA in einem Konzentrationsbereich von 20 – 200 mg/l aufgezeigt, s. Abbildung 2. 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. In Tabelle 10 sind die aus der Abbildung 2 abgeleiteten Ergebnisse zusammenfassend aufgelistet. Aus der Tabelle geht hervor, dass die Exposition des Hemmstoffs ebenfalls die maximale Produktionsrate bzw. die SMA nicht nachteilig beeinträchtigte. 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.

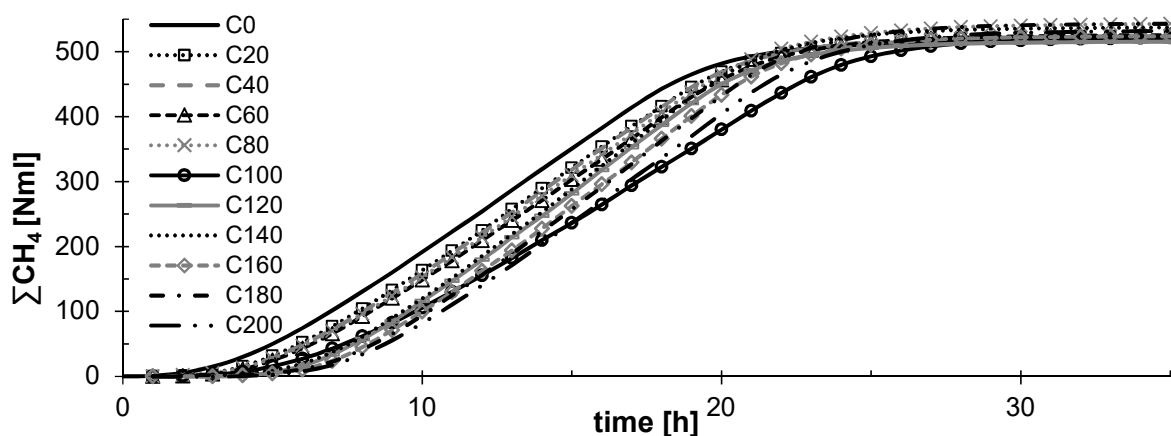


Abbildung 2: Kumulative CH_4 -Produktion der Inhibitionstests mittels $C_{\text{EDTA}} = 20 - 200 \text{ mg/l}$

Den ersten Erkenntnissen zufolge waren keine hemmenden Wirkungen infolge einer Exposition mit dem Komplexbildner EDTA zu verzeichnen. Diese Schlussfolgerung lässt sich jedoch auf eine kurzfristige Expositionsdauer übertragen, deren Grundlage sich auf die Ergebnisse des ersten Versuchsansatzes beziehen. Weder das maximale Gasbildungspotenzial noch die maximale CH_4 -Produktionsrate bzw. die SMA wird bei Konzentrationen bis 200 mg/l nachteilig beeinflusst. Die Hemmkonzentration sowie die durch EDTA hervorgerufenen leistungsmindernden Effekte werden sich im Rahmen der Langzeitversuche identifizieren lassen. Aufgrund der komplexierenden Eigenschaften des EDTA mit Calcium sind die daraus resultierenden destabilisierende Effekte an Granula unter Langzeitexposition relevant.

Tabelle 10: Ergebnisübersicht der Inhibitionstests mittels EDTA

| # | EDTA | ΣCH_4 | ΔCH_4 | max. Produk- tionsrate | SMA | |
|------------------|--------|---------------------|---------------------|---------------------------|---------------|-----------------|
| | [mg/l] | [Nml] | [%] | [Nml/h] | [Nml/g oTR·d] | [g COD/g oTR·d] |
| C ₀ | 0 | 518,0 | 8,3 | 32,8 | 254,2 | 0,726 |
| C ₂₀ | 20 | 524,8 | 7,0 | 33,3 | 258,0 | 0,737 |
| C ₄₀ | 40 | 524,8 | 7,0 | 33,0 | 256,1 | 0,732 |
| C ₆₀ | 60 | 526,6 | 6,7 | 32,8 | 254,5 | 0,727 |
| C ₈₀ | 80 | 543,9 | 3,7 | 32,9 | 255,3 | 0,729 |
| C ₁₀₀ | 100 | 523,7 | 7,2 | 29,6 | 229,7 | 0,656 |
| C ₁₂₀ | 120 | 516,6 | 8,4 | 36,2 | 280,9 | 0,803 |
| C ₁₄₀ | 140 | 537,3 | 4,8 | 35,9 | 278,6 | 0,796 |
| C ₁₆₀ | 160 | 523,7 | 7,2 | 36,5 | 283,3 | 0,809 |
| C ₁₈₀ | 180 | 542,9 | 3,9 | 35,7 | 277,1 | 0,792 |
| C ₂₀₀ | 200 | 532,6 | 5,7 | 34,4 | 266,6 | 0,762 |

4.1.2 Identifizierung der effektiven Hemmkonzentration – BAC

Im Gegensatz zu den Hemmwirkungen durch EDTA ist bei BAC aufgrund seiner bioziden Wirkung bereits bei kurzfristiger Expositionsdauer mit Hemmwirkungen zu rechnen. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Batch-Versuche unter Zugabe von BAC dargestellt und erläutert. Die Versuchsdurchführung erfolgte unter Verwendung der extern beschafften Granula (aus dem großtechnisch betriebenen UASB-Reaktor) unter Exposition von BAC in Konzentrationen zwischen 5 – 40 mg/l.

Für die in Abbildung 3 dargestellten Versuche wurden insgesamt 16 Ansätze (Doppelbestimmungen) durchgeführt. Hierzu wurde in jede Laborglasflasche ($V = 500 \text{ ml}$) 23 g sowie 46 g granuliert Bio-masse (Nassgewicht) mit einem TR von 7,3 % und einem GV von 86 % gefüllt, was einem VS von 3,0 und 1,5 g entsprach. Blindwerte liefen parallel durch, um das Restgaspotenzial sowie die Temperatursausdehnung zu subtrahieren. Zur Bestimmung der (acetogenen) SMA wurde als Substrat Natriumacetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$) in die Testgefäße gegeben um einen COD von 2,0 g/l bzw. 4,0 g/l zu erhalten. Somit wiesen alle Testansätze ein F/M von 0,5 auf. Das theoretisch produzierbare ΣCH_4 -Volumen liegt bei 283 Nml bzw. 565 Nml. Die SMA ergibt sich aus der Berechnung der linearen Steigung (im steilsten Teilbereich) der Kurve der kumulativen Methanproduktion aufgetragen über die Zeit. Die Hemmung (*Inhibition*: I) der SMA ist definiert als die Abnahme der SMA unter einer bestimmten BAC-Konzentration (SMA_i) im Vergleich zu der in den Kontrollansätzen ermittelten SMA (SMA_{max}). Die erste Testreihe umfasste zwei Ansätze (I-a + I-b) zur Identifizierung einer 50%igen Hemmung der methanogenen Aktivität (EC_{50}). Mit der Wiederholung dieser Testreihen (II-a + II-b) wurde die Berücksichtigung einer potentiellen irreversiblen Hemmung durch BAC untersucht. Im letzteren Ansatz

wurde die Biomasse nach Versuchsende mehrmals mit Leitungswasser gewaschen und unter identischen Testbedingungen ohne Hemmstoffzugabe erneut untersucht. Eine längere Lag-Phase zu Versuchsbeginn ist dieser Vorbehandlung zuzuschreiben.

In Abbildung 3 ist die kumulierte CH_4 -Produktion der beiden Ansätze I-a und I-b über die Zeit aufgetragen. Die granulierten Biomasse war in allen Ansätzen dazu befähigt, das Substrat nahezu komplett umzuwandeln. Auf das Gasbildungspotenzial BMP hat BAC vorerst keine negativen Auswirkungen. Aus den Verläufen in den Diagrammen wird jedoch deutlich, dass BAC die Abbaugeschwindigkeit und damit die SMA konzentrationsabhängig stark beeinflusst. Bezugnehmend zum Ansatz I-a, mit jeweils 1,5 g VS, ergab sich eine Inhibition von 5 % (5 mg/l BAC), 30 % (10 mg/l BAC), 61 % (20 mg/l BAC), 69 % (30 mg/l BAC) sowie 77 % (40 mg/l BAC). Im Ansatz I-b, die durch eine Verdopplung der eingelegenen Biomasse gekennzeichnet war, betrug die Inhibition 0 % (5 mg/l BAC), 11 % (10 mg/l BAC), 20 % (20 mg/l BAC), 37 % (30 mg/l BAC) und 50 % (40 mg/l BAC).

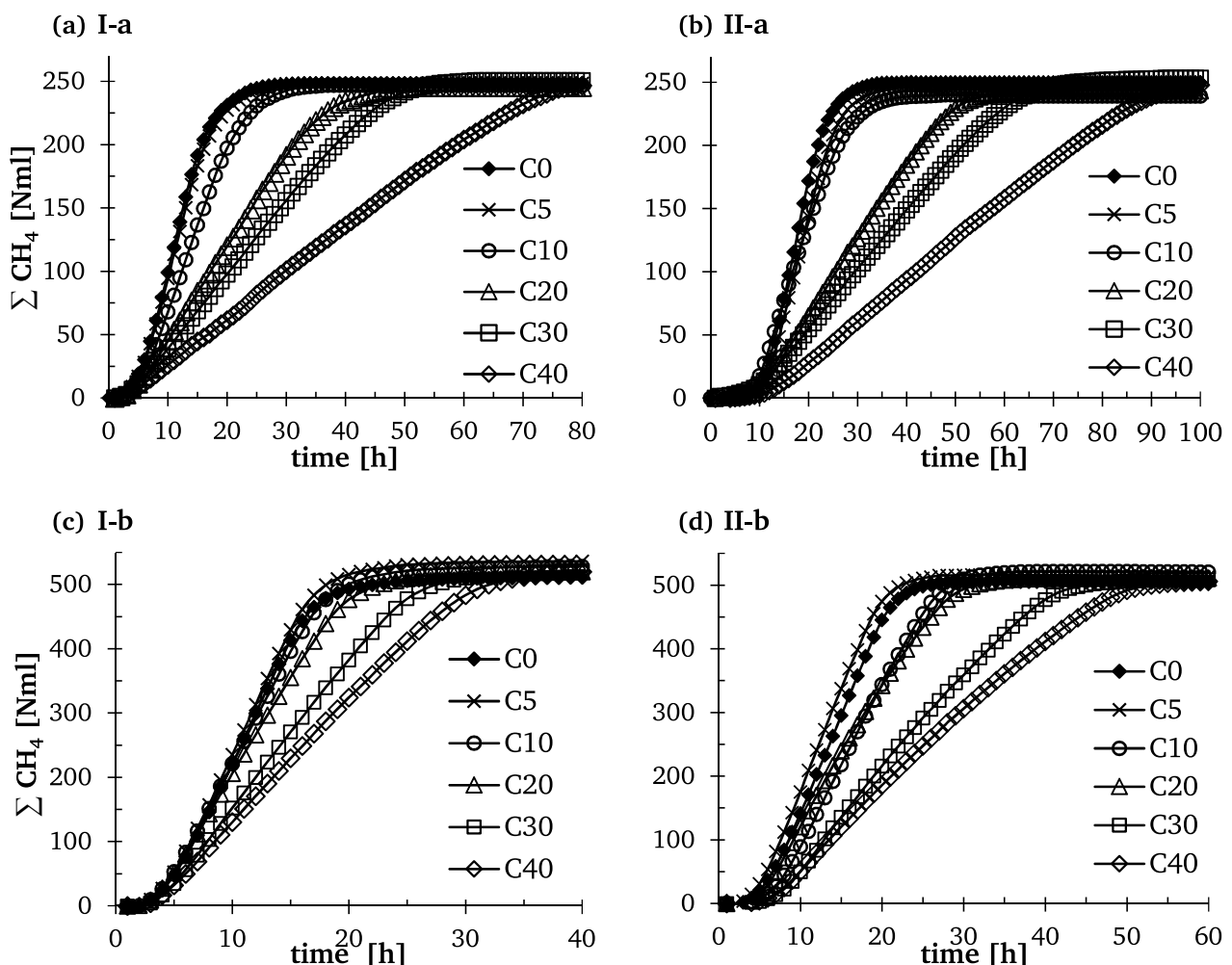


Abbildung 3: Kumulative CH_4 -Produktion der Inhibitionstests mittels $C_{\text{BAC}} = 5 - 40 \text{ mg/l}$ mit 1,7 g VS (I-a) und 3,4 g VS (I-b) sowie die Wiederholung der durchgeführten Batches ohne die Zugabe von BAC mit 1,7 g VS (II-a) und 3,4 g VS (II-b)

Die Ergebnisse der Wiederholung der oben dargestellten Ansätze sind ebenso in Abbildung 3 (b) + (d) aufgetragen. Die Wiederholung im zweiten Durchlauf (II-a + II-b) bestätigt die irreversible durch BAC hervorgerufene Hemmung aufgrund ihrer hohen Affinität zur Adsorption an (Bio-)Feststoffen und ihrer störenden Wirkung auf die physikalische und ionische Stabilität der Zellmembran (Tezel et al., 2006), (Ismail et al., 2010). Trotz mehrmaligem Waschen der Biomasse ($n = 5$) und der erneuten Durchführung der Tests ohne Hemmstoffzugabe waren Inhibitionen in vergleichbarer Größenordnung nachweisbar. Die SMA waren im Vergleich zum Referenzansatz um 14 – 80 % (II-a) sowie 8 – 60 % (II-b) bei vorheriger Exposition mit 5 – 40 mg/l BAC gehemmt.

In Tabelle 10 und Tabelle 11 sind die aus dem obigen Diagrammen abgeleiteten Ergebnisse zusammenfassend aufgelistet. Die effektive Konzentration EC_{50} , bei der eine 50%ige Hemmung der Mikroorganismen auftrat, lag im Ansatz I-a zwischen 10 – 20 mg/l. In Bezug auf den Ansatz I-b bleibt festzuhalten, dass die EC_{50} bei 40 mg/l lag. Aus den Verläufen und dem Vergleich der Ansätze I-a und I-b kann geschlussfolgert werden, dass die durch BAC hervorgerufene Hemmung von der Biomassemenge, die der Exposition ausgesetzt ist, abgehängt. Zudem wird aus der Zusammenstellung deutlich, dass die Hemmung irreversibel ist bzw. ihre schädigende Wirkung andauert. Betrug die SMA in Ansatz I-b unter Exposition von 20 mg/l BAC 0,763 g COD/(g VS·d), wird im erneuten Testdurchlauf ohne Hemmstoffzugabe eine SMA von 0,594 g COD/(g VS·d) gemessen, was einer zusätzlichen Verschlechterung von 12 % entspricht. Da Desorptionsvorgänge nicht bekannt sind, ist hier von einer Diffusion des Tensids ins Innere der Granula auszugehen, wo die biozidale Wirkung entfaltet wird. Bei BAC-Konzentrationen von 30 und 40 mg/l liegen die SMA bei 0,593 und 0,485 g COD/(g VS·d). Die Wiederholung jener ergab SMA von 0,421 und 0,345 g COD/(g VS·d), womit die Biomasse zusätzlich um weitere 20 % gehemmt wurde. Angaben bezüglich der Hemmwirkung von oberflächenaktiven, akkumulierenden Substanzen sollten grundsätzlich nicht nur in mg Hemmstoff pro l erfolgen. Hierdurch können system-, betriebs-, biomasseunabhängige Angaben begrenzt verglichen werden. Eine anwendungsorientierte, praxisrelevantere Angabe stellt hierbei die biomassespezifische Hemmstofffracht B_{BAC} in mg Hemmstoff pro g Biomasse (VS) dar. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse in Bezug auf die Testreihen I-a und I-b um diese Angabe ergänzt, siehe Tabelle 11. In den Ansätzen der Testreihe I-a lag eine 50%ige Hemmung der SMA zwischen 2,8 und 5,5 mg BAC/g VS. Hinsichtlich der Testreihe I-b wurde die Verminderung der Aktivität um 50 % bei einer B_{BAC} von 5,5 mg BAC/g VS hervorgerufen.

Tabelle 11: Ergebnisübersicht der durchgeführten Inhibitionstests I-a und I-b mittels $C_{BAC} = 5 - 40 \text{ mg/l}$

| # | BAC [mg/l] | ΣCH_4 [Nml] | ΔCH_4 [%] | SMA [g COD/g oTR·d] | Hemmung [%] | B_{BAC} [mg BAC/g VS] | |
|-----|-----------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------|----------------------------|------|
| I-a | C ₀ | 0 | 248,4 | 12,0 | 0,956 | - | - |
| | C ₅ | 5 | 248,5 | 12,0 | 0,904 | 5 | 1,4 |
| | C ₁₀ | 10 | 247,0 | 12,5 | 0,666 | 30 | 2,8 |
| | C ₂₀ | 20 | 245,4 | 13,0 | 0,377 | 61 | 5,5 |
| | C ₃₀ | 30 | 250,6 | 11,2 | 0,296 | 69 | 8,3 |
| | C ₄₀ | 40 | 249,1 | 11,7 | 0,221 | 77 | 11,1 |
| I-b | C ₀ | 0 | 512,3 | 9,2 | 0,950 | - | - |
| | C ₅ | 5 | 538 | 4,7 | 0,956 | 0 | 0,7 |
| | C ₁₀ | 10 | 529,6 | 6,2 | 0,846 | 11 | 1,4 |
| | C ₂₀ | 20 | 523,1 | 7,3 | 0,763 | 20 | 2,8 |
| | C ₃₀ | 30 | 526,5 | 6,7 | 0,593 | 37 | 4,2 |
| | C ₄₀ | 40 | 530,3 | 6,0 | 0,485 | 50 | 5,5 |

Tabelle 12: Ergebnisübersicht der durchgeführten, wiederholten Inhibitionstests II-a und II-b ($C_{BAC} = 0 \text{ mg/l}$)

| | BAC [mg/l] | ΣCH_4 [Nml] | ΔCH_4 [%] | SMA [g COD/g VSS·d] | Inhibition [%] |
|------|---------------|------------------------|----------------------|------------------------|-------------------|
| II-a | 0 | 250 | 11 | 0,918 | 0 |
| | 0 | 243 | 14 | 0,785 | 14 |
| | 0 | 240 | 15 | 0,633 | 31 |
| | | 243 | 14 | 0,337 | 63 |
| | 0 | 253 | 10 | 0,256 | 72 |
| | 0 | 250 | 11 | 0,185 | 80 |
| II-b | 0 | 503 | 11 | 0,876 | 0 |
| | 0 | 514 | 9 | 0,803 | 8 |
| | 0 | 521 | 8 | 0,627 | 28 |
| | 0 | 511 | 9 | 0,594 | 32 |
| | 0 | 508 | 10 | 0,421 | 52 |
| | 0 | 511 | 9 | 0,345 | 61 |

Im Rahmen der Methodenentwicklung- und Prüfung wurde die SMA parallel mit Hilfe der manometrischen Methode bestimmt. Zudem wurde ein Parallelversuch gestartet um zwei Methoden zur Bestimmung der SMA vergleichen und die Ergebnisse hinsichtlich einer Hemmstoffexposition verifizieren zu können. Die Versuchsdetails bezüglich GES wurden bereits erläutert. Um vergleichbare Versuchsbedingungen herzustellen wurden in die 250 ml-Glasflaschen (SBT) jeweils 3 g und 6 g Biomasse eingefüllt (entspricht 0,2 g bzw. 0,4 g VS). Eine konzentrierte $C_2H_3NaO_2 \cdot 3 H_2O$ -Lösung wurde verwendet, um eine COD-Anfangskonzentration von 2 g/l und 4 g/l herzustellen. Nach der N_2 -Spülung wurden die Flaschen verschlossen und bei 37 °C gelagert. Die diskontinuierliche Druckmessung erfolgte in gewissen Zeitintervallen manuell.

In der nachfolgenden Abbildung 4 sind die Ergebnisse der zweiten Testreihe zur Identifizierung der Hemmkonzentration bzw. des Parallelversuchs dargestellt. Hierbei ist die kumulative CH_4 -Produktion in (a) und (b) aufgetragen, die mit Hilfe des GES volumetrisch ermittelt wurde. Die beiden Ansätze unterscheiden sich, wie bereits beschrieben, in der eingewogenen Biomasse (1,5 g und 3,0 g VS). Analog hierzu ist in (c) und (d) die mit Hilfe der manometrischen Methode ermittelte CH_4 -Produktion aufgetragen. In allen Versuchsansätzen wurde näherungsweise ein F/M von 0,5 gewählt.

In den Ansätzen (a) – (d) wurde, wie aus der vorherigen Testreihe bereits abgeleitet, das BMP nicht durch eine Hemmstoffzugabe negativ beeinträchtigt. Das Acetat wurde komplett konvertiert, lediglich die Abbaugeschwindigkeit und damit die SMA wurde infolge der BAC-Zugabe verlangsamt bzw. gehemmt. Lag die Aktivität der Referenzversuche (0 mg/l BAC) bei 0,891 (a) und 0,900 g COD/(g VS·d) (b), so wurde die SMA bereits bei BAC-Konzentrationen von 5, 10 und 15 mg/l um 10 – 46 % (a) sowie 4 – 20 % (b) gehemmt. Bei 5 mg/l BAC war im Ansatz (b) keine signifikante Hemmung nachweisbar. Dieser Nachweis konnte ebenfalls in der ersten Versuchsreihe (vgl. Tabelle 11 – Ansatz I-b) erbracht werden. Daraus abgeleitet wurde zur erstmaligen BAC-Exposition des R3 im Rahmen der Langzeitversuche eine Konzentration von 5 mg/l gewählt. BAC-Konzentrationen von 20 und 30 mg/l bewirkten eine 60 – 70%ige (a) sowie 30 – 40%ige (b) Hemmung der Aktivität. Aus der hier getesteten Höchstkonzentration von 40 mg/l resultiert eine Abnahme der SMA von 0,891 auf 0,202 g COD/(g VS·d) (a) sowie von 0,900 auf 0,455 g COD/(g VS·d) (b). Dies entspricht in den jeweiligen Ansätzen einer Inhibition von 77 % und 50 %. Bezugnehmend auf (a) beträgt die EC_{50} 15 – 20 mg/l. Bei einer Verdopplung der untersuchten Biomasse liegt die EC_{50} bei 40 mg/l.

Vergleichbare Ergebnisse konnten mit der manometrischen Methode im kleineren Versuchsmaßstab erzielt werden. Die SMA der Referenzversuche liegen mit 0,530g COD/(g VS·d) unterhalb der mittels GES gemessenen Aktivitäten, was jedoch auf die fehlende Rührinheit im kleinen Maßstab zurückzuführen ist. Die prozentuale Inhibition jedoch liegt bei einer BAC-Zugabe von 5 – 20 mg/l zwischen 11 – 43 % (c) bzw. zwischen 3 – 21 % (d).

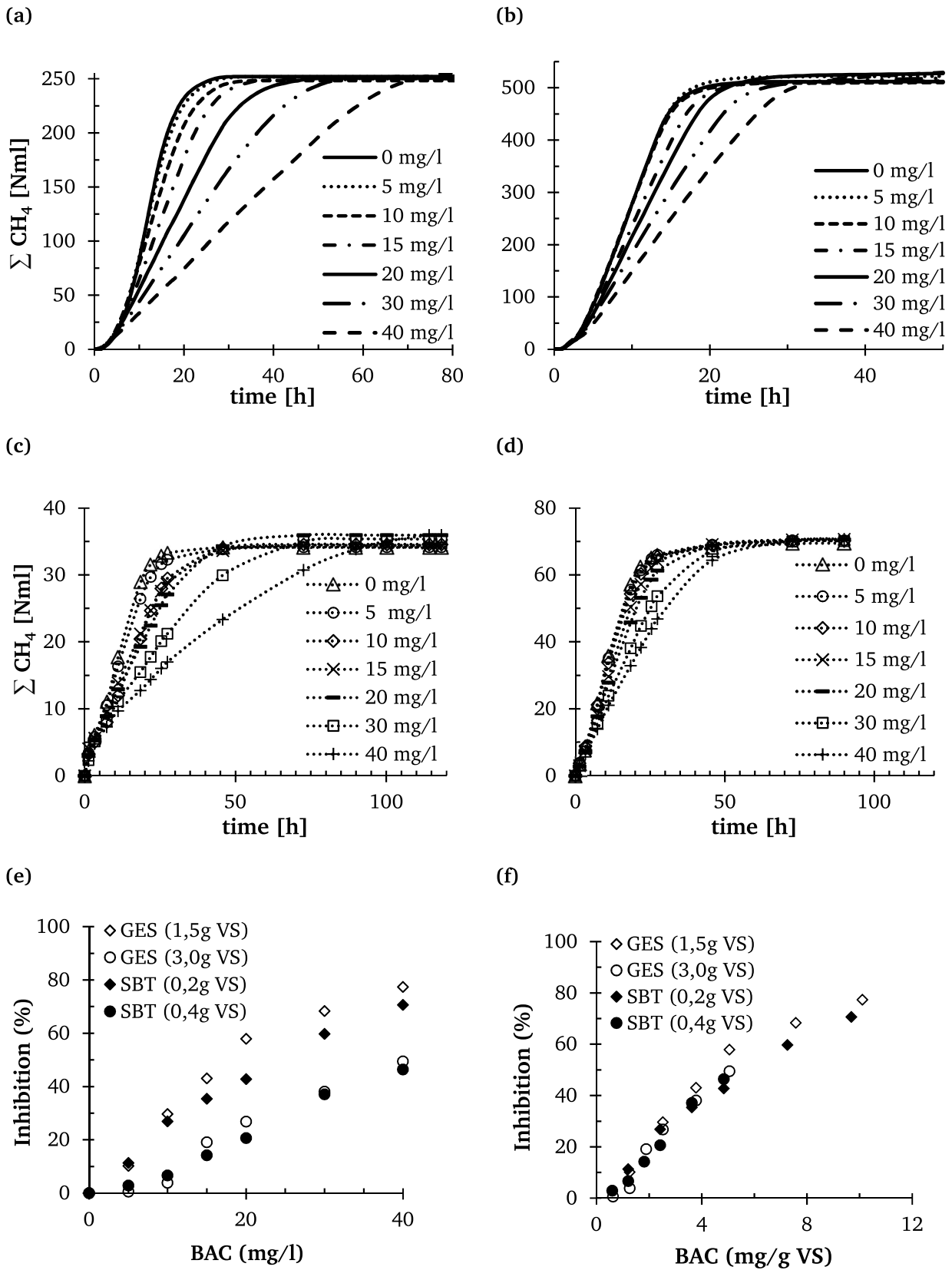


Abbildung 4: Kumulative CH_4 -Produktion der volumetrisch durchgeführten Inhibitionstests (a) mit 1,5 g VS und (b) 3,0 g VS sowie der manometrisch durchgeführten Inhibitionstests (c) mit 0,2 g VS und (d) 0,4 g VS mittels $C_{\text{BAC}} = 5 - 40$ mg/l und resultierende Inhibitionen in Abhängigkeit der (e) BAC-Konzentrationen und (f) der biomasse-spezifischen BAC-Menge

Eine 50%ige Inhibition ist in dieser Versuchsreihe ebenfalls bei BAC-Konzentrationen von 20 mg/l und 40 mg/l nachweisbar, vgl. Abbildung 4 (e). Bezugnehmend auf Abbildung 4 (e) können nahezu identische Inhibitionen in Abhängigkeit der untersuchten BAC-Konzentrationen abgeleitet werden. Ebenfalls kann die Inhibition in Abhängigkeit der biomassespezifischen BAC-Menge dargestellt werden, vgl. Abbildung 4 (e). Bis 5 mg BAC/(g VS) konnte ein linearer Zusammenhang dargestellt werden, ab diesem Wert flacht die Kurve allerdings ab. Eine 50%ige Inhibition resultiert in allen durchgeführten Versuchsansätzen bei einer biomassespezifischen Zugabe von 5 mg BAC/(g VS).

4.1.3 Inbetriebnahme der labortechnischen Anaerobreaktoren

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 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, weshalb dieser Bereich als optimaler Betriebspunkt identifiziert wurde. Unter diesen Umständen sollten Betriebsstörungen, die nicht den Hemmstoffen zuzuordnen waren, weitestgehend vermieden werden. Das Erreichen einer stabilen Betriebsphase sowie deren Erhalt über einen längeren Zeitraum war essentiell, bevor die Untersuchungen zur Hemmstoffexposition starten konnten. Nachfolgend werden die Ergebnisse des Betriebes der Reaktoren bis zum 270. Betriebstag dargestellt und erläutert.

4.1.3.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik der Reaktoren

Die Betriebsparameter des Referenz- und der beiden Versuchsreaktoren sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt, wobei sich diese in die Betriebseinstellungen der Inbetriebnahmephase von 120 Betriebstagen sowie der Einstellungen ab dem 121. Betriebstag gliedert. Die OLR betrug nach erfolgreicher Inbetriebnahme durchschnittlich 8 – 10 kg COD/(m³·d). Die Aufstromgeschwindigkeit lag konstant bei 12 m/h. Bedingt durch das Biomassewachstum war in wenigen Fällen der Schlammabzug notwendig. Der tägliche Zuflussvolumenstrom lag nach der Inbetriebnahme im Durchschnitt bei 9,5 ± 2,3 l/d (R1); 6,4 ± 2,1 l/d (R2) und 9,2 ± 2,4 l/d (R3). Der Betrachtungszeitraum in der vorliegenden Phase umfasst den Reaktorbetrieb von 270 Tagen.

Tabelle 13: Betriebsparameter der Reaktoren 1 – 3 während der Inbetriebnahme (0- 121 d) und der stabilen Betriebsphase (121 -270 d)

| | Betriebsparameter | Einheit | Reaktor 1 | Reaktor 2 | Reaktor 3 |
|---------------------|-------------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| Inbetriebnahmephase | HRT | [h] | 16 – 9 | 16 – 10 | 16 – 10 |
| | Q _{Zu} | [l/d] | 6,8 – 11,3 | 6,8 – 10,9 | 6,8 – 11,2 |
| | OLR | [kg COD/(m ³ ·d)] | 4,0 – 10,0 | 5,1 – 9,5 | 4,2 – 9,5 |
| | Q _{RZ} | [l/h] | | 28 – 47 | |
| | v _{up} | [m/h] | | 7,4 – 12 | |

| Ab Betriebstag 121 | | | | | |
|--------------------|------------------------------|------------|------------|------------|--|
| HRT | [h] | 20 – 8 | 30 – 9 | 20 – 9 | |
| Q _{Zu} | [l/d] | 5,5 – 12,7 | 3,5 – 11,5 | 5,1 – 12,3 | |
| OLR | [kg COD/(m ³ ·d)] | 4,2 – 10,9 | 3,3 – 10,0 | 4,3 – 11,4 | |
| Q _{RZ} | [l/h] | 47 | 47 | 47 | |
| v _{up} | [m/h] | 12 | 12 | 12 | |

Die durchschnittliche COD-Konzentration im Zulauf (tCOD) beträgt für R1, R2 und R3 2.461 ± 173 mg/l, 2.497 ± 177 mg/l und 2.472 ± 205 mg/l. Der gelöste Anteil umfasst 94 – 96 % des COD im Zulauf. Der organische Kohlenstoff weist Konzentrationen in Höhe von 647 mg/l (R1), 677 mg/l (R2) und 669 mg/l (R3) auf, woraus sich ein COD/TOC-Verhältnis von 4 ergibt. Der Gesamtstickstoff (TN) und Gesamtphosphor (TP) im Zulauf der Reaktoren 1 – 3 liegt bei $TN = 24 \pm 6$ mg/l sowie $TP = 7 \pm 1$ mg/l. Hiermit ergibt sich ein COD:TN:TP-Verhältnis von 500:5:1. Die Zulaufcharakteristik der Reaktoren ist der [Tabelle 14](#) zu entnehmen.

Tabelle 14: Zulaufcharakteristik der Reaktoren 1 – 3 (Betriebstag 0 bis 270)

| | # | tCOD | sCOD | pCOD | TN | TP | TOC | DOC | tCOD/ TOC | sCOD/ TOC |
|-----------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|--------------|
| | | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [mg/l] | [-] | [-] |
| Reaktor 1 | Mittelwert | 2.461 | 2.314 | 147 | 24 | 7 | 647 | 616 | 4 | 4 |
| | Median | 2.489 | 2.346 | 128 | 22 | 7 | 656 | 604 | 4 | 4 |
| | Min | 1.718 | 1.470 | 2 | 13 | 5 | 446 | 475 | 3 | 3 |
| | Max | 2.758 | 2.712 | 1.060 | 36 | 9 | 756 | 744 | 4 | 4 |
| | α | 173 | 218 | 127 | 5 | 1 | 68 | 65 | 0,2 | 0,2 |
| | n | 85 | 85 | 85 | 36 | 36 | 32 | 31 | 32 | 31 |
| Reaktor 2 | Mittelwert | 2.497 | 2.387 | 110 | 24 | 7 | 677 | 640 | 4 | 4 |
| | Median | 2.516 | 2.394 | 94 | 22 | 7 | 674 | 637 | 4 | 4 |
| | Min | 1.850 | 1.606 | 1 | 16 | 5 | 521 | 505 | 3 | 3 |
| | Max | 3.268 | 3.050 | 280 | 38 | 9 | 796 | 748 | 4 | 4 |
| | α | 177 | 194 | 64 | 6 | 1 | 52 | 54 | 0,1 | 0,3 |
| | n | 83 | 83 | 83 | 34 | 34 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Reaktor 3 | Mittelwert | 2.472 | 2.350 | 122 | 24 | 7 | 669 | 632 | 4 | 4 |
| | Median | 2.506 | 2.380 | 108 | 22 | 7 | 675 | 627 | 4 | 4 |
| | Min | 1.625 | 1.286 | 2 | 16 | 5 | 485 | 460 | 3 | 3 |
| | Max | 2.848 | 2.820 | 339 | 40 | 10 | 780 | 768 | 4 | 4 |
| | α | 205 | 246 | 72 | 6 | 1 | 59 | 69 | 0,1 | 0,3 |
| | n | 83 | 83 | 83 | 34 | 34 | 30 | 30 | 30 | 30 |

4.1.3.2 Leistungsfähigkeit der Versuchsreaktoren

Der tCOD umfasste im Ablauf der jeweiligen Reaktoren einen Konzentrationsbereich zwischen 187 – 197 mg/l (s. Abbildung 5). Im Mittel lag die sCOD-Konzentration bei R1 = 115 ± 70 mg/l, R2 = 128 ± 123 mg/l, R3 = 105 ± 41 mg/l. Die erhöhte Standardabweichung bezüglich R2 deutete auf die Abnahme der Abbauleistung hin, die ab dem 128. Betriebstrag einsetzte. Der tCOD im Ablauf bestand zu 37 – 46 % aus partikulärem CSB (pCOD) und wurde vor dem Hintergrund des Zuwachses des pCOD um 40 % im Vergleich zu den Zulaufkonzentrationen überwiegend als ausgeschwemmte Biomasse bzw. zerfallene Pelletbruchstücke aus den Reaktoren interpretiert. Folglich beziehen sich die Abbaugrade der jeweiligen Reaktoren auf den sCOD. Der gesamte Kohlenstoff (TOC) lag durchschnittlich bei 71 mg/l (R1), 89 mg/l (R2), 79 mg/l (R3). Der gelöste Anteil des Kohlenstoffs (DOC) weist Mittelwerte von 45 ± 18 mg/l, 62 ± 65 mg/l und 42 ± 13 mg/l (R3) auf. Demnach ließ sich ein tCOD/TOC bzw. sCOD/DOC von 3 bzw. 2 ermitteln. Trotz der zusätzlichen Zufuhr von Stickstoff und Phosphor war mit Ablaufkonzentrationen von durchschnittlich 23 ± 4 mg/l sowie 8 ± 1 mg/l keine Verwertung der Makronährstoffe zu verzeichnen (hier nicht dargestellt).

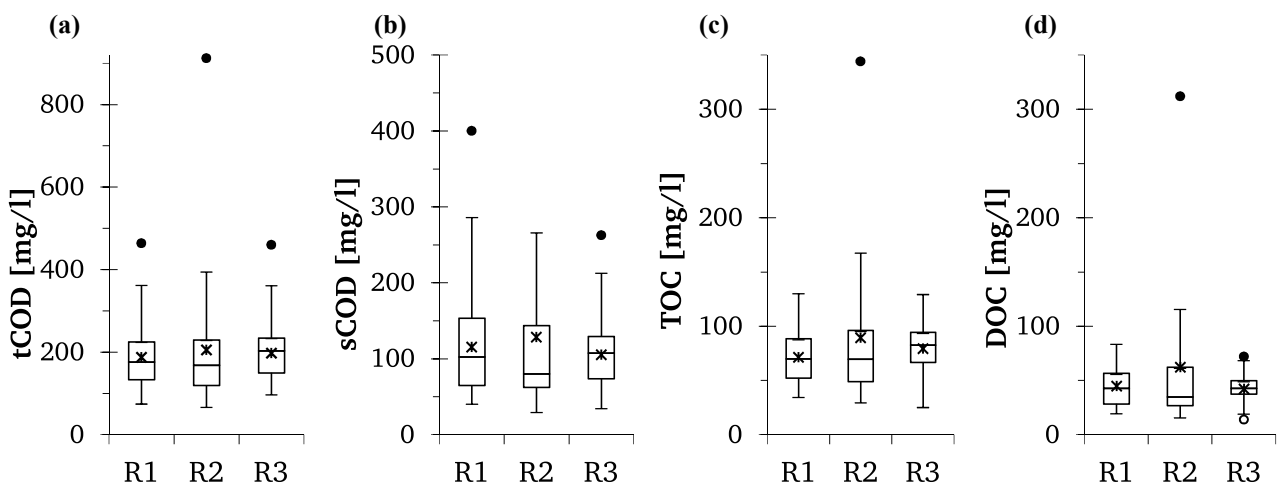


Abbildung 5: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (0 – 270 d)

Die Raumbauleistung (RAL) sowie der dazugehörige sCOD-Abbaugrad in Abhängigkeit der organischen Raumbelastung (OLR) ist für R1 (a), R2 (b) und R3 (c) in Abbildung 6 aufgezeigt. Bezugnehmend auf R1 und R3 ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung der OLR der Abbaugrad nicht signifikant beeinträchtigt wird. Beide Reaktoren weisen einen durchschnittlichen Abbaugrad von 95 % auf. Trotz Erhöhung der OLR auf 11 kg COD/(m³·d) erzielen R1 und R3 noch Abbaugrade von 92 und 93 %. Eine weitere Erhöhung der OLR war grundsätzlich möglich, jedoch nahm die Pelletflotation in Folge der Anhaftung von vermehrt erzeugten Gasblasen an den Pellets zu. Maßnahmen zur Verbesserung der Pelleteigenschaft wurden angewandt. Betrieblich wurde die Aufstromgeschwindigkeit auf 12 m/h erhöht, um das Loslösen der erzeugten Gasblasen von den Pellets durch hydrodynamische Effekte zu begünstigen. Zusätzlich wurde die kontinuierliche Zugabe von Calcium in den Zulauf etabliert, die zum einen die Erhöhung der Pufferkapazität bewirkt und zum anderen eine strukturstärkende Wirkung auf die Pellets ausüben sollte. Trotz der identischen Betriebsparameter, Zulaufcharakteristik und der

OLR erzielte R2 weitaus niedrigere Abbauleistungen als R1 und R3. Bereits bei einer OLR zwischen 5 – 7 kg COD/(m³·d) sank der Abbaugrad zeitweise auf 80 %. Aus der Erhöhung der OLR auf 10 kg COD/(m³·d) resultierte anschließend die Akkumulation organischer Säuren, das Abfallen des pH-Wertes sowie das vermehrte Ausschwemmen der Biomasse aus dem Reaktorsystem. Folglich wurden Abbaugrade von lediglich 70 – 65 % erzielt. Die Rücknahme der Belastung (Reduktion des Zulaufvolumenstroms), Anhebung des pH-Wertes (NaOH-Dosierung) sowie die Verdünnung des Reaktorinhalts führten nur bedingt zu einer Verbesserung.

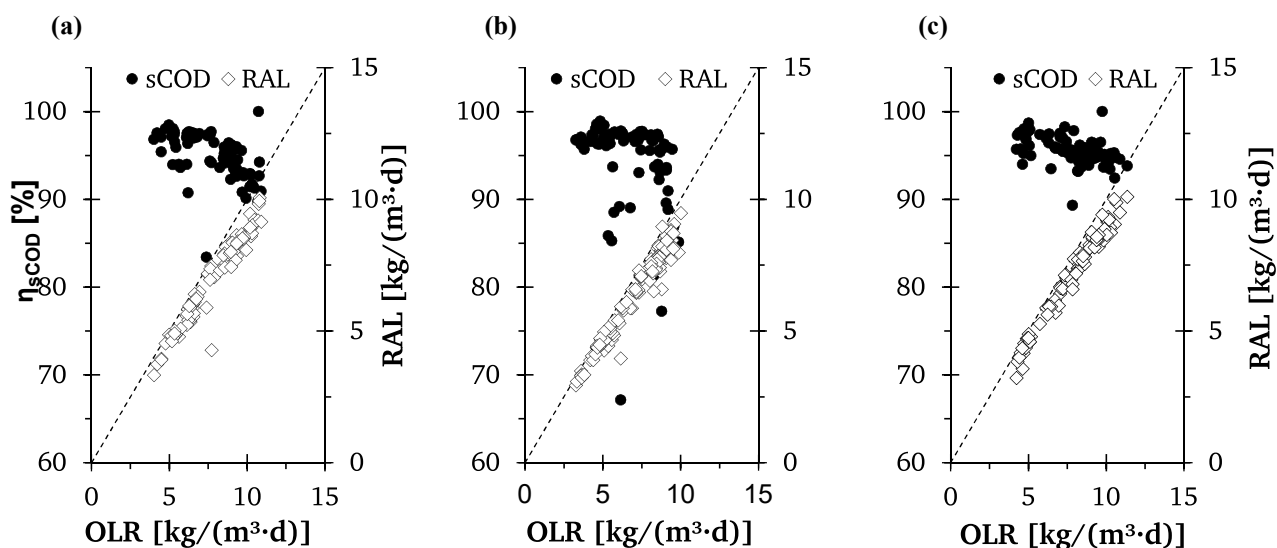


Abbildung 6: Raumabbauleistung (RAL) in Abhängigkeit der organischen Raumbelastung (OLR) bezogen auf den Abbaugrad η_{sCOD} für (a) R1, (b) R2 und (c) R3

In Abbildung 7 sind die betriebstechnisch sowie analytisch erfassten Parameter zusammengestellt. Hierbei sind aufgetragen: (a) pH-Wert, (b) Gasvolumenstrom Q_{Gas} , (c) CH₄-Vol.-%, (d) VFA, (e) Abbaugrad bezogen auf den sCOD und (f) OLR. Die Betriebsphase war bis zum 125. Betriebstag für alle Versuchsreaktoren charakterisiert durch eine nahezu konstante Betriebsstabilität. Infolge der schrittweisen Erhöhung der OLR waren bezüglich pH, VFA und Abbaugrad keine leistungsmindernden Auswirkungen oder Betriebsstörungen zu erkennen.

Für alle Reaktoren bewegte sich der pH-Wert in einem optimalen Bereich zwischen 6,5 – 7,3. Der plötzliche Abstieg des pH-Wertes aller Reaktoren um den 162. Betriebstag herum war auf eine Kalibrierung der Sonden zurückzuführen. Die Abbaugrade lagen bei durchschnittlich 95 %, mit Ausnahme einiger Ausreißer des R2. Die VFA-Konzentration in der Rezirkulation der Reaktoren erreichte Werte zwischen 78 – 115 mg/l. Ein Anstieg war erst ab einer OLR von 9 kg COD/(m³·d) zu verzeichnen, wobei diese in der Regel für R1 und R3 einen Wert von 250 mg/l nicht überstiegen.

Der CH₄-Anteil des in R1 – R3 produzierten Biogases betrug 76 – 78 Vol.-%. Die restlichen Biogaskomponenten waren nahezu identisch für die jeweiligen Reaktoren und lagen bei CO₂ = 17 – 18 Vol.-%, N₂ = 2 – 6 Vol.-% und O₂ = 0 – 0,2 Vol.-%.

Ab dem 125. Betriebstag ergab sich für R2 ein verminderter Gasvolumenstrom sowie eine geringere Abbauleistung. Der pH-Wert wies zu diesem Zeitpunkt keine starken Schwankungen auf. Eine langsame Akkumulation der VFA war nachweisbar (> 250 mg/l). In den nachfolgenden zwei Betriebswochen lagen die VFA durchschnittlich unter 300 mg/l. Zwischen dem 142. und 154. Betriebstag stiegen die VFA-Konzentrationen auf Werte zwischen 235 und 547 mg/l. Die Konzentration an organischen Säuren (per GC-FID, Angabe in Σ VFA) lag in dem Zeitraum zwischen 383 – 954 mg/l. Im weiteren Verlauf sank der pH-Wert in R2 bis $< 5,9$ (Tagesmittelwert, stundenweise wurden pH-Werte $< 5,0$ gemessen). Zu diesem Zeitpunkt wurde keine automatische pH-Kontrolle implementiert. Als Gegenmaßnahme wurde die Zulaufbelastung verringert, der pH-Wert durch Zugabe von NaOH angehoben, sowie der Reaktorinhalt mit Verdünnungswasser vermischt. Die starke Abnahme der Reaktorleistung wurde durch ein Zerfallen der Pellets und damit durch ein exzessives Auswaschen der Biomasse begleitet. Die vorhandene Biomasse wies eine stark geschädigte bzw. schwache Struktur auf, die zusätzlich durch filamentöse/fadenförmige „Auswüchse“ gekennzeichnet war. Zur Wiederaufnahme des Reaktorbetriebs wurde die geschädigte Biomasse, die zusätzlich schlechte Absetzeigenschaften aufwies, aus dem System entfernt. Ein rasches Erholen des R2 war nicht möglich. Vor dem Hintergrund der Notwendigkeit betriebsgleiche Reaktorzustände zu gewährleisten, erfolgte die Animpfung des R2 mit aus R1 und R3 abgezogenem Schlamm.

In Abbildung 8 sind für R1 (a), R2 (b) und R3 (c) das analysierte Säurespektrum über die laufende Betriebsphase aufgetragen. Bezugnehmend auf R1 lag die durchschnittliche Konzentration an Σ VFA über die gesamte Betriebsdauer bei 159 mg/l. Eine signifikante Zunahme der Essigsäure war zwischen Betriebstag 140 – 145 (278 mg/l) sowie zwischen 169 – 221 (200 – 382 mg/l) vorzufinden. Beide Zunahmen sind in der Erhöhung der Zulaufbelastung begründet, der Reaktorbetrieb stabilisierte sich jedoch, ggfs. unter kurzfristiger Rücknahme der Belastung. Die Konzentration an Propionsäure lag über die gesamte Phase über im Mittel bei 7 mg/l. Höchstwerte von 15 – 18 mg/l ergaben sich in den letzt erwähnten Zeiträumen. Die Konzentration an Buttersäuren war erst nach dem 50. Betriebstag nachweisbar, variiert jedoch zwischen 0,7 – 8 mg/l. Capron- und Caprylsäuren entstanden lediglich im letzten Drittel der Betriebsphase und waren mit einer Konzentration von durchschnittlich 0,55 mg/l bzw. 0,63 mg/l nachweisbar.

R2 und R3 wiesen bis zum 125. Betriebstag ein vergleichbares Säurespektrum sowie Essig-, Propion- und Buttersäure in ähnlichem Konzentrationsbereich auf. In Bezug auf die organischen Säuren war R3 durch einen leicht stabileren Betrieb gekennzeichnet. Bei R3 lagen die durchschnittlichen Konzentrationen an Essig-, Propion- und Buttersäuren bei 133, 5,7 und 1,9 mg/l. Den Ausnahmezustand insbesondere ab dem 128. Betriebstag lieferte hierbei R2, bei dem die organischen Säuren einen starken Anstieg verzeichneten und trotz Gegenmaßnahmen kein stabiler Betrieb erzielt werden konnte. Hervorzuheben ist das weite Säurespektrum im Vergleich zu R1 und R3, das dauerhaft durch erhöhte Konzentrationen an Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- und Caprylsäuren gekennzeichnet war. Am 128. Betriebstag betragen die Σ VFA 526 mg/l (Essigsäure: 486 mg/l; Propionsäure: 26 mg/l; Buttersäure: 14 mg/l).

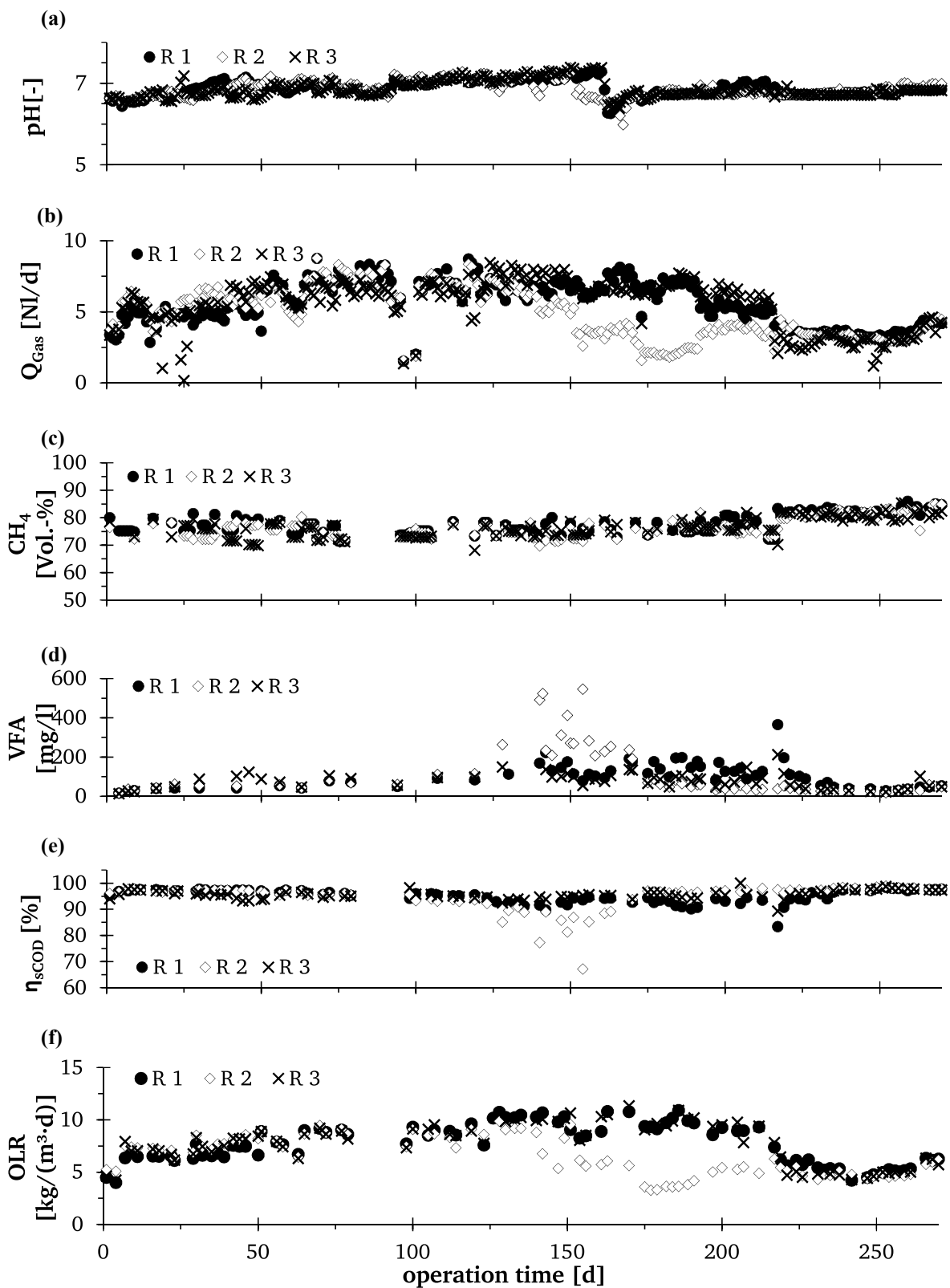


Abbildung 7: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) CH_4 Vol.-%, (d) VFA, (e) η_{sCOD} und (f) OLR von R1 – R3 (0 – 270 d)

Dieser Anstieg an organischen Säuren und damit einhergehend die erhöhten tCOD- und sCOD-Konzentrationen im Ablauf (536 mg/l und 358 mg/l) ereignete sich innerhalb von 48 Stunden. Am 154.

Betriebstag ereignete sich eine erneute Betriebsstörung, bei der die VFA auf über 950 mg/l kletterten (Essigsäure: 858 mg/l; Propionsäure: 49 mg/l; Buttersäure: 38 mg/l; Valeriansäure: 3 mg/l; Capronsäure: 6 mg/l), welche mit erhöhten COD-Konzentrationen im Ablauf korrelierten (tCOD: 912 mg/l; sCOD: 772 mg/l). Innerhalb der darauffolgenden 4 Betriebswochen stabilisierte sich der Betrieb bzw. die Reaktorleistung nur bedingt. Grundsätzlich ist eine Erweiterung des vorliegenden Säurespektrums mit weitergehender Betriebsdauer zu verzeichnen. Die zusätzliche Belastung führt zu einer Überführung der Reduktionsäquivalente in die länger-kettigen organischen Säuren, woraus eine Überlastung der Reaktoren abzuleiten ist.

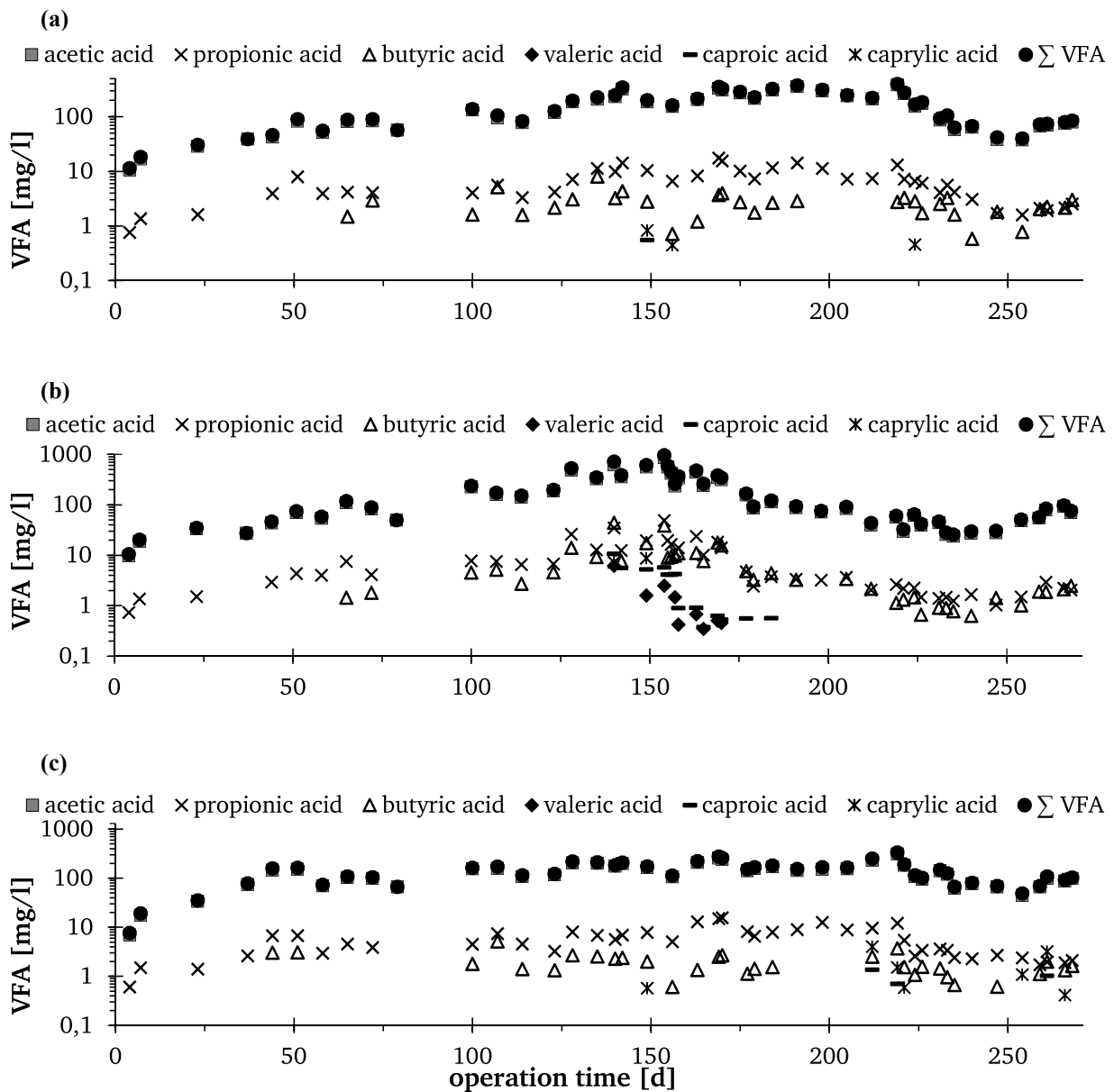


Abbildung 8: Konzentration an Σ VFA, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (0 – 270 d)

4.1.3.3 Weiterführende Analytik hinsichtlich ausgewählter Kationen im Zu- und Ablauf

In Abbildung 9 sind die Konzentrationen an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Sulfat (SO_4^{2-}) im Zu- und Ablauf der Reaktoren R1 (a), R2 (b) und R3 (c) aufgetragen. Durchschnittlich lag die SO_4^{2-} -Konzentration im Zulauf bei 85 mg/l. Größtenteils wurde eine nahezu vollständige Sulfatreduktion erzielt, sodass im Ablauf aller Reaktoren durchschnittlich 14–22 mg/l vorzufinden war. Die Mg-Konzentration betrug im Zu- und Ablauf unverändert durchschnittlich 20 mg/l. Es ist ersichtlich, dass die Na-Konzentration im Ablauf um den Faktor 3–5 höher liegt, was auf die Dosierung von NaOH zur Anhebung des pH-Wertes zurückzuführen war. In Abhängigkeit der Betriebsituation bzw. des Zustands der granulierten Biomasse wurde den Reaktoren Ca in Form von Kalkmilch ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension) hinzugegeben. Die Ca-Konzentration liegt im Zulauf aller Reaktoren zwischen 90–200 mg/l. Anhand der Abbildungen wird ersichtlich, dass keine nennenswerte Verwertung bzw. kein Einbau des Ca in die Biomasse erfolgte. Der Vergleich zwischen den Zu- und Ablaufkonzentrationen legt die Vermutung nahe, dass die hinzudosierte Menge an Calcium nicht verwertet bzw. in die Biomasse eingebaut wurde.

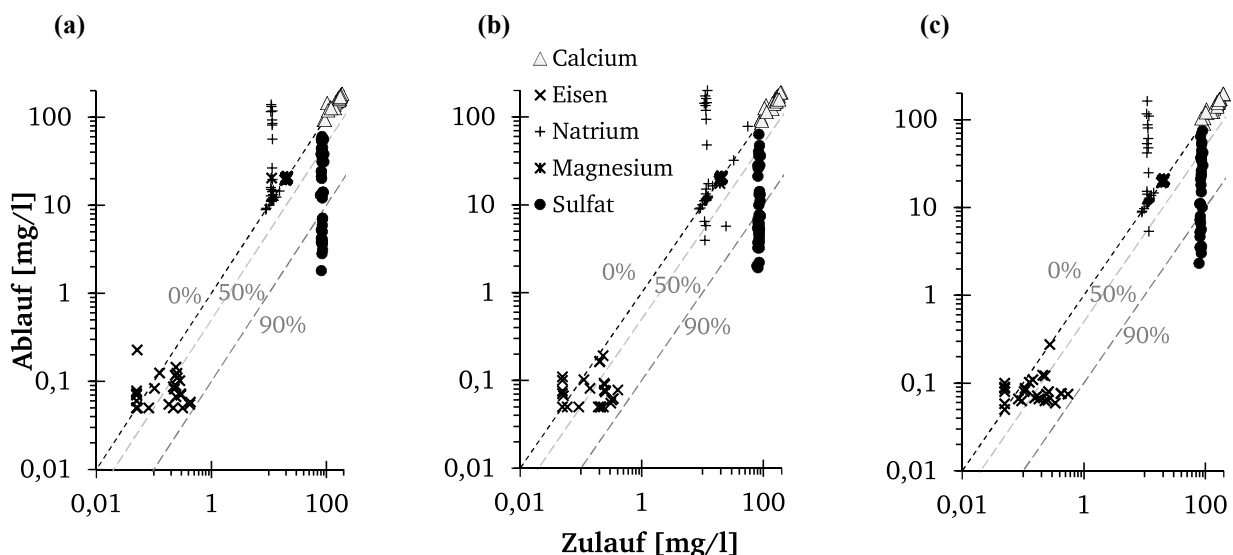


Abbildung 9: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Sulfat (SO_4^{2-}) für (a) R1, (b) R2, (c) R3 (0 – 270 d)

4.1.3.4 Anorganische Zusammensetzung des anaerob granulierten Schlammes

Die Ergebnisse der Feststoffanalytik der granulierten Biomasse sind in den nachfolgenden Diagrammen aufgetragen. Der Gehalt in den Pellets an Ca, Fe, K, Mg sowie P ist jeweils in Abbildung 10 für R1 (a), R2 (b) und R3 (c) dargestellt. Weitere Spurenelemente (Cu, Mo, Mn, Ni und B) sind analog der Abbildung 11 zu entnehmen. Co wurde ebenfalls als Spurenelement hinzugegeben, konnte jedoch bei Anwesenheit des Stör-Ions Fe und bei erhöhten Ca-Konzentrationen, wie sie hier vorzufinden waren, nicht mehr erfasst werden. Die Konzentration wird angegeben in mg X (analysierte Spurenelemente) pro kg Asche (GR). Die Zugabe an Ca und der daraus resultierende Einbau in die Pelletstruktur lässt sich eindeutig an den Ergebnissen erkennen. Die Pellets wiesen zu Beginn der Betriebsphase einen Ca-

Gehalt in Höhe von 47.900 mg/kg (GR) auf, der nach 75 Betriebstagen auf 181.000 (R1), 215.000 (R2) und 187.000 (R3) mg/kg angestieg. Damit ergab sich eine Zunahme des Ca-Gehalts um 270 – 390 % bzw. um den Faktor 3,9 (R1; R3) – 4,5 (R2). Die sich anschließende Reduktion der Ca-Konzentration in den Pellets deutete auf die anfänglichen Pelletterfallerscheinungen und bestätigt das vermehrte Auswaschen der Biomassen zwischen dem Betriebstag 100 – 140. Infolge der Rücklösung des Ca aus der granularen Struktur nahm die Stabilität der Pellets ab, woraufhin der erhöhte Schlammabtrieb zu beobachten war. Die Untersuchung des feindispersen Schlammes hat zudem ergeben, dass der Ca-Gehalt dieser Biomasse um 25 % höhere Konzentrationen aufwies. In Bezug auf den GV war keine starke Verkalkung nachzuweisen, da der GV nach wie vor bei > 90 % lag.

Bezüglich des Gehalts an Fe bleiben gegenteilige Effekte festzuhalten. Betrag der Fe-Gehalt zu Beginn des Reaktorbetriebs insgesamt 245.200 mg/kg, so war bereits nach 50 Betriebstagen eine Abnahme um 43 % zu verzeichnen. In den darauffolgenden Betriebswochen bzw. anhand der weiterführenden Analytik lag die Fe-Konzentration in den Pellets in R1 und R2 durchschnittlich bei 112.500 mg/kg ohne große Schwankungsbreiten. Grundsätzlich war ein gleichbleibender Fe-Massenanteil infolge einer externen Fe-Dosierung in allen drei Reaktoren zwischen 90.000 – 118.000 mg/kg zu verzeichnen. Eine weitere, starke Abnahme war bezüglich Na nachweisbar. Der Na-Gehalt betrug zu Beginn 68.000 mg/kg, was vermutlich auf die kontinuierliche, großtechnische Zugabe von NaOH zurückzuführen ist. Der Gehalt nahm unmittelbar nach dem Animpfen schlagartig ab und sank auf ca. 3.600 – 4.900 mg/kg. Allerdings blieb der Wert stabil über die Betriebsphase, woraus abzuleiten ist, dass durch die Zugabe von NaOH vorerst keine Verdrängung der zweiwertigen Ca-Ionen stattfindet. Der Anstieg des K-Gehalts von 40.900 mg/kg auf knapp 90.000 mg/kg (Zuwachs um Faktor 2,2) resultierte aus der Kaliumkonzentration im Zulauf. Das hinzugemischte Bier enthielt eine Konzentration von 595 mg/l K. Mg stammt ebenfalls aus dem Bier und weist eine Konzentration von 800 mg/l auf, in der Biomasse stieg der Gehalt aufgrund des Substratwechsels leicht an, blieb jedoch stabil bei durchschnittlich 82.000 mg/kg. P hat sich nach der ersten Hälfte der Betriebsphase verdoppelt, dessen Gehalt sich auf 140.000 mg/kg stabilisierte. Eine Abnahme um 15 – 30 % war in den letzten beiden Messungen dieser Versuchsphase nachweisbar.

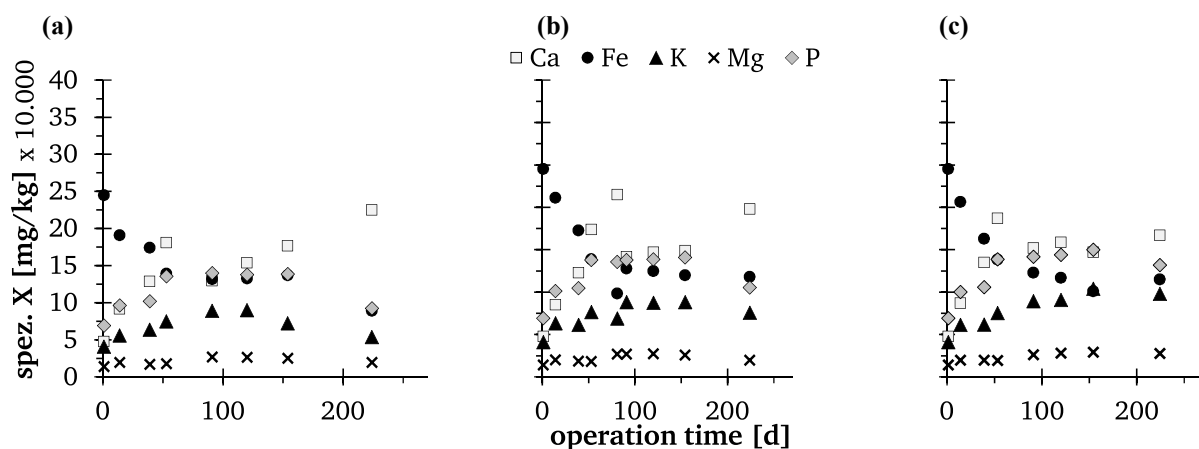


Abbildung 10: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}) und Phosphor (P) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3

Im Hinblick auf Cu war ein Anstieg um Faktor 10 festzustellen. Im Zulauf war die Konzentration an Cu aufgrund der Nachweisgrenze nicht messbar. Rechnerisch sollte die Konzentration an Cu, die hinzugegeben wurde, ca. 0,01 mg/l betragen. Trotz der geringen hinzugegebenen Mengen wurde in kurzer Zeit viel Cu in die Biomasse eingebaut. Da Cu in höheren Konzentration toxisch wirkt, und der Einfluss in der festen Phase nicht ausreichend untersucht worden ist, wurde die Spurenelementenlösung in der vorliegenden Zusammensetzung abgesetzt. Ähnliches traf auch auf Ni zu, das im Zulauf nicht messbar war, jedoch bei einer Konzentration von $< 0,012$ mg/l liegen sollte. Der Gehalt an Ni von 365 mg/kg hat sich in den knapp 200 Betriebstagen verdrei- bzw. vervierfacht und lag für R1, R2 und R3 bei 1100 mg/kg, 1430 mg/kg und 1350 mg/kg. Im Hinblick auf Mn und Mo waren ebenfalls mit einem Anstieg von Faktor 3, respektive Faktor 5 (R2) – 7,5 (R3), zu verzeichnen, wobei die Konzentration an Mn in der zweiten Betriebshälfte abnahm. Die Zugabe von B schien keinerlei Auswirkungen auf die Biomasse zu haben. Die Zunahme der Spurenelemente in der granularen Struktur korrelierte nicht mit einer Erhöhung der Schlammaktivität bzw. der Reaktorleistung. Mehr wurden gegenläufige Auswirkungen festgestellt, woraufhin die Zugabe von Spurenelementen hinsichtlich Cu, Ni, Mo und Mn ausgesetzt wurde. Nach Absetzen der Spurenelementenlösung konnte in der darauffolgenden Analytik – nach 70 Betriebstagen ohne die Zugabe von ausgewählten Spurenelementen – eine Abnahme in den Elementen Cu, Ni, Mo und Mn um 20 – 50 % verzeichnet werden.

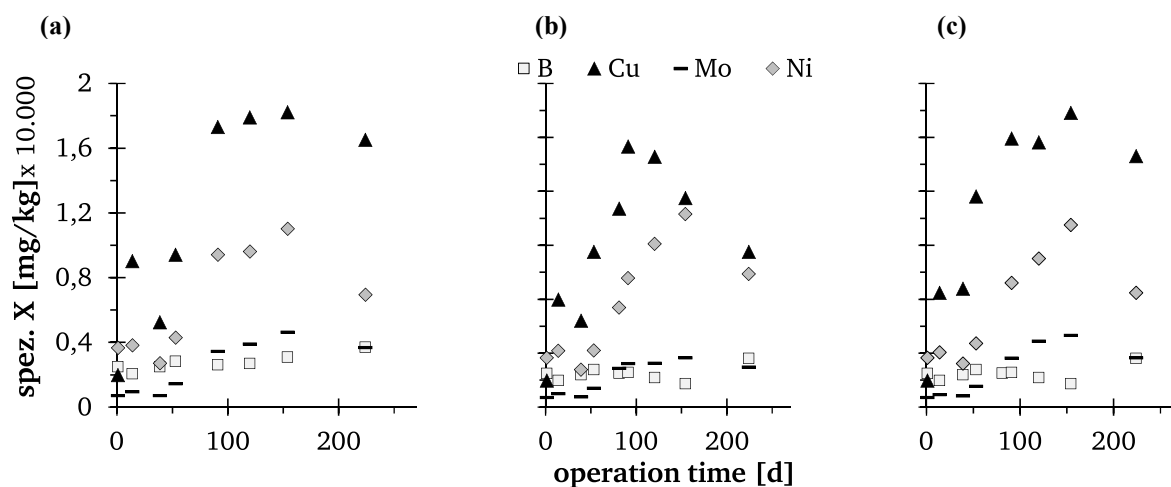


Abbildung 11: Konzentration an Bor (B), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo) und Nickel (Ni) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3

4.1.4 Schlussfolgerungen

Bezugnehmend zu den Voruntersuchungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen festhalten:

- Die Exposition mit dem Komplexbildner EDTA bewirkte im Rahmen von Batch-Versuchen keine hemmenden Wirkungen
- Es sind keine nachteiligen Auswirkungen auf das maximale Gasbildungspotenzial sowie auf die SMA bei einer EDTA-Exposition zwischen 20 – 200 mg/l zu verzeichnen
- Aufgrund der komplexierenden Eigenschaften des EDTA mit Ca und Fe sind die daraus resultierenden destabilisierende Effekte an Granula unter Langzeitexposition relevant.
- Mittels anaerober Batch-Tests konnte die durch BAC hervorgerufene Inhibition in Abhängigkeit der Hemmstoffkonzentration ermittelt werden.
- Bei BAC-Konzentrationen von 5 – 40 mg/l betrug die Inhibition 5 – 77 %.
- Eine Verdopplung der untersuchten Menge an Biomasse ergab Inhibitionen der SMA um 2 – 50%, woraus die Abhängigkeit der Inhibition von der untersuchten Biomassemenge abgeleitet werden konnte
- Die Ergebnisse aus dem wiederholten Testansatz ohne die Zugabe von BAC bestätigte die irreversible Inhibition infolge einer vorherigen BAC-Exposition.
- Aus dem Parallelversuch (GES und SBT) lässt sich schlussfolgern, dass beide Methode vergleichbare Ergebnisse hinsichtlich der Aktivitätshemmung liefern.
- Die Ergebnisse aus dem ersten Testansatz konnten zudem in dem Parallelversuch reproduziert werden. Demnach liegt der IC_{50} Wert bei 15 – 20 mg/l bzw. bei der doppelten Biomassemenge 40 mg/l.
- Eine biomassenspezifische Zugabe von 5 - 5,5 mg BAC/g VS führt zu einer 50%igen Inhibition. Diese Angabe wurde ebenso methodenunabhängig verifiziert.
- Unabhängig der verwendeten Methodik (volumetrisch oder manometrisch) wurde das BMP in allen Testreihen und Ansätzen nicht beeinträchtigt.

Aus der Inbetriebnahme der labortechnischen Versuchsreaktoren kann folgendes Zwischenfazit gezogen werden:

- Die Inbetriebnahme aller drei Laborreaktoren konnte durchgeführt sowie die Erreichung vergleichbarer Betriebszustände hergestellt werden
- Mit der Erhöhung der OLR zur Erzielung einer Hochlastphase konnten andere daraus resultierende Betriebsstörungen nicht kontrolliert werden.
- Je höher die OLR, desto mehr Pelletflotation wurde beobachtet. Dieser Umstand bewirkte eine schnelle Schlammaswaschung, die im Rahmen der Hemmstoffexposition nicht tolerierbar ist.
- Trotz identischer Zulaufcharakteristik und Betriebseinstellungen sowie OLR konnten über eine längere Zeit nicht vergleichbare stabile Betriebszustände gewährleistet werden.
- Das Reaktorversagen von R2 konnte mit den angewandten Maßnahmen nicht verhindert werden. Zur Wiederherstellung der Leistung von R2 wurde eine Animpfung mittels Biomasse aus R1 und R3 durchgeführt.

4.2 Versuchsphase – I

Zur Untersuchung der Langzeitwirkung der Industriechemikalien wurde nach Erreichen einer länger anhaltenden stabilen Betriebsphase aller Reaktoren die erste Versuchsphase der Hemmstoffexposition begonnen. Versuchsphase I umfasste die kontinuierliche Hemmstoffexposition mittels Ethylendiamintetraacetat (EDTA) und Benzalkoniumchlorid (BAC). Die erstmalige Exposition beider Hemmstoffe erfolgte am 301. Betriebstag. Aufgrund der kontinuierlichen Zugabe wurden die Hemmstoffe vorerst in geringen Konzentrationen hinzugegeben und im Falle des Komplexbildners sukzessive erhöht. Der Komplexbildner, in Form von EDTA Dinatriumsalz Dihydrat ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$, Merck KGaA), wurde dem R2 hinzugegeben. Dieser wurde in einem Konzentrationsbereich zwischen 40 – 500 mg/l dem Zulauf hinzugemischt. Die Zugabe von $Ca(OH)_2$ wurde jedoch im Rahmen dieser Untersuchungsphase nicht ausgesetzt.

BAC (50 % w/w aq. Solution, Alfa Aesar) wurde bei der erstmaligen Exposition in den Zulauf des R3 mit einer Konzentration von 5 mg/l hinzugegeben. Die BAC-Konzentration von 5 mg/l wurde gewählt, da die vorherige Untersuchung zur Identifikation der effektiven Hemmstoffkonzentration anhand von Batch-Tests ergeben hatte, dass in dem Konzentrationsbereich die SMA geringfügig nachteilig beeinflusst wird (max. 5 % Inhibition), vgl. Kapitel 4.1.2. R1 wurde unter identischen Betriebsparametern als Referenzreaktor weiterhin betrieben. Im Rahmen der Hemmstoffzugabe wurde keine Änderungen hinsichtlich betrieblicher Parameter und Zulaufcharakteristik vorgenommen.

Die erste Exposition dauerte aufgrund einer Akkumulation von VFA sowie hohen Biomasseverlusten lediglich 24,5 h. Anschließend musste die Exposition mit BAC ausgesetzt werden, infolgedessen eine Regenerationsphase von 36 Tagen mit einer verringerten OLR von 3 kg CSB/(m³·d) stattfand. Eine vollständige Erholung bzw. das Erreichen des Ausgangszustands vor der Exposition konnte nicht wiederhergestellt und erreicht werden. Aus diesem Grund musste eine erneute Animpfung mit 500 g Inokulum stattfinden. Nach der erneuten Inbetriebnahme und dem Erreichen einer vergleichbaren OLR begann eine kontinuierliche Hemmstoffexposition mit BAC (0,1 mg/l) ab dem 371. Betriebstag. Die Konzentration wurde bis zum 406. Betriebstag schrittweise auf 2 mg BAC/l erhöht. Das Ende der Exposition erfolgte am 424. Betriebstag aufgrund von Betriebsstörungen des R3. 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.

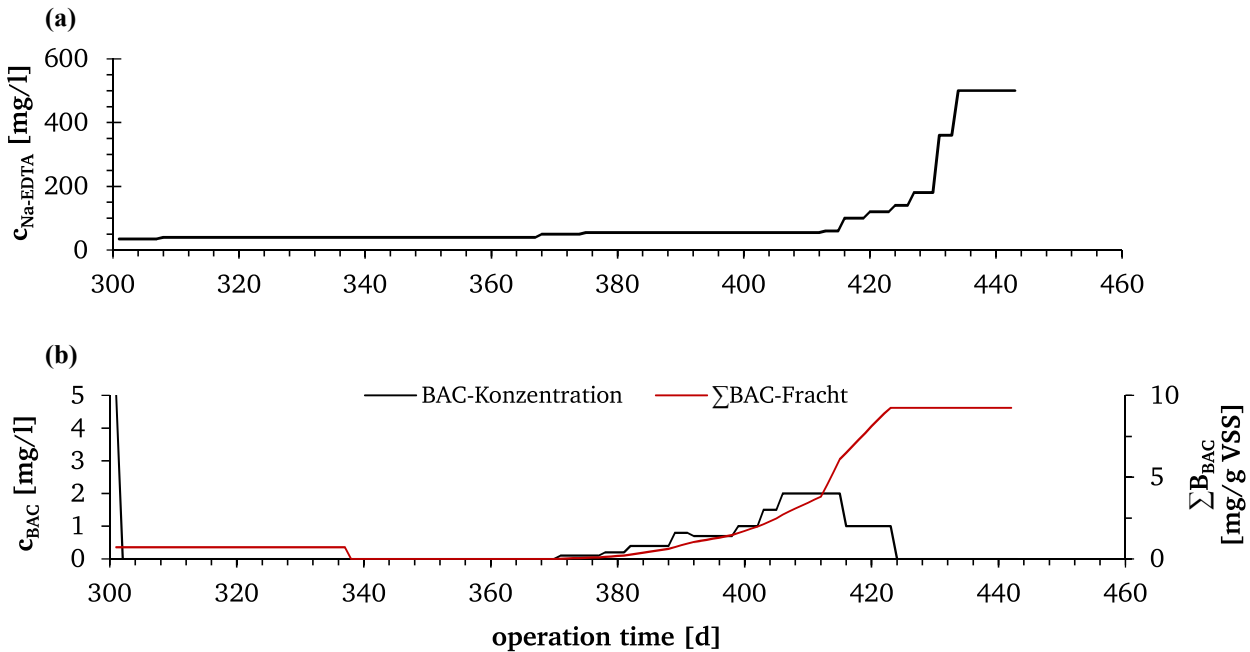


Abbildung 12: Zugeführte Hemmstoffkonzentrationen (a) EDTA in R2 und (b) BAC und kumulative BAC-Fracht in R3

4.2.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik

Gegenstand der Ergebnisdarstellung umfasst den Zeitraum zwischen den Betriebstagen 270 und 443. Diese umfassten eine 31 tägige stabile Referenzphase sowie den gesamten Expositionszeitraum von 142 Tagen. Die Betriebsparameter von R1 – R3 sind in Tabelle 15 dargestellt. Die OLR lag nach erfolgreicher Inbetriebnahme durchschnittlich zwischen 9 – 10 kg COD/m³·d. Die unteren Extremwerte bzgl. OLR in R1 und R2 verdeutlichen die Rücknahme der Belastung infolge von Störfällen. In R3 resultierte die minimale OLR aus der Reduzierung der Belastung im letzten Drittel der Expositionsphase aufgrund weitreichender, betriebseinschränkender Auswirkungen des Hemmstoffs. 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 15: 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 | |

Die Zulaufcharakteristik der V-I ist im Anhang tabellarisch aufgezeigt. Die durchschnittliche Konzentration des tCOD betrug 2.430 – 2.533 ($\pm 67 - 120$ mg/l) für R1 – R3. Der sCOD lag zwischen 2.317 – 2.434 ($\pm 110 - 165$ mg/l). Der TN lag in R1 und R3 bei durchschnittlich 22 ± 4 mg/l und in R2 bei 32 ± 14 mg/l. Letztere Konzentration ist auf den Effekt der Na-EDTA Zugabe zurückzuführen. Der TP wurde in Konzentrationen von 8 ± 1 mg/l zugegeben. Die Zulaufkonzentration des TOC betrug in R1, R2 und R3 643 mg/l, 698 mg/l und 659 mg/l. Damit ergab sich ein Verhältnis von tCOD/TOC von 4. Das Säurespektrum im Zulauf wurde ebenfalls mitanalysiert, siehe Tabelle 16. In R1 wurden durchschnittlich 222 ± 39 mg/l Essigsäure, 58 ± 38 mg/l Propionsäure, 9 ± 4 mg/l Buttersäure und $0,7 \pm 0,1$ mg/l Önanthsäure gegeben. Im Zulauf von R2 und R3 wurden 160 ± 22 mg/l und 245 ± 74 mg/l Essigsäure, 9 ± 5 mg/l und 25 ± 29 mg/l Propionsäure sowie je 7 ± 6 mg/l Buttersäure und $0,7 \pm 0,1$ mg/l Önanthsäure nachgewiesen. Damit lag der Vorversäuerungsgrad im Zulauf zwischen 18 und 23 %.

Tabelle 16: Säurespektrum von R1, R2 und R3 im Zulauf (Betriebstag 270 – 443)

| | | Essigsäure [mg/l] | Propionsäure [mg/l] | Buttersäure [mg/l] | Önanthsäure [mg/l] |
|----|------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| R1 | Mittelwert | 222 | 58 | 9 | 0,7 |
| | α | 39 | 38 | 4 | 0,1 |
| | n | 21 | 21 | 20 | 11 |
| R2 | Mittelwert | 160 | 9 | 7 | 0,7 |
| | α | 22 | 5 | 6 | 0,1 |
| | n | 21 | 21 | 21 | 7 |
| R3 | Mittelwert | 245 | 25 | 7 | 0,7 |
| | α | 74 | 29 | 6 | 0,1 |
| | n | 22 | 22 | 19 | 10 |

4.2.2 Leistungsfähigkeit der Reaktoren

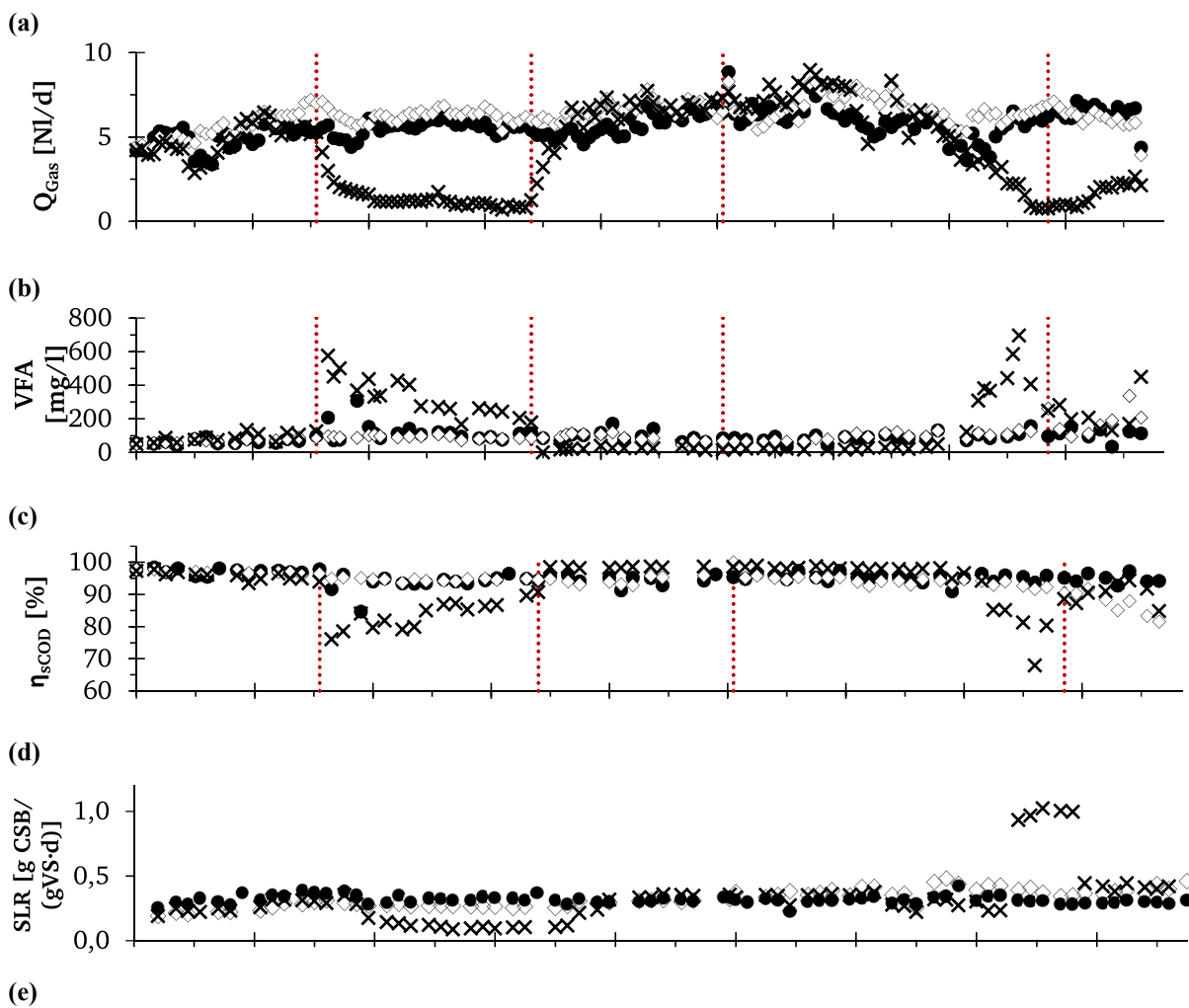
Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Reaktoren während einer kontinuierlichen Hemmstoffexposition wurden die in Abbildung 13 dargestellten Betriebsparameter betrachtet. Hierbei sind für die Betriebstage 270 – 443 aufgetragen: (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) der sCOD-Abbaugrad η_{sCOD} , (e) Schlammbelastung (SLR), und (f) 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. Die OLR wurde auf einen Sollwert von $10 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{d}$ eingestellt. Aufgrund der abweichenden Pumpleistungen je nach Zulauffüllstand und dem sich verringernden Schlauchquerschnitt gab es jedoch Abweichungen. Die OLR lag im Mittel bei $8,9 \pm 1,0 \text{ kg CSB/m}^3 \cdot \text{d}$ in allen drei Reaktoren. Dementsprechend lag die hydraulische Verweilzeit bei $10,4 \pm 1,1 \text{ h}$ (R1), $11,1 \pm 1,3 \text{ h}$ (R2) und $10,8 \pm 1,2 \text{ h}$ (R3). Die SLR in den Reaktoren lag zwischen $0,3 - 0,45 \text{ g CSB/(g VSS} \cdot \text{d)}$. Starke Abweichungen nach unten ($0,1 \text{ g CSB/(g VSS} \cdot \text{d)}$) ergaben sich während der recovery-Phase sowie gegen Ende der Exposition in R3. Aufgrund vermehrtem Schlammaustrag und unter gleichbleibender OLR ergaben sich höhere SLR ($1,0 \text{ g CSB/(g VSS} \cdot \text{d)}$). Wie auch aus den Abbildungen abzuleiten, stiegen die VFA in R3 auf 364 mg/l nach einer 24stündigen Zugabe von 5 mg BAC/l . Das Schlammbett expandierte schlagartig infolge von erhöhtem Pelletzerfall. Die Biomasse wurde in den nachfolgenden Tagen

vermehrt ausgetrieben und der Erhalt im Reaktorsystem erwies sich als schwierig. Aufgrund des starken Anstiegs der VFA wurde der Zulauf nach einer Expositionsdauer von 24 h ausgetauscht und erneut ohne die Zugabe des Hemmstoffs angesetzt. Der Zulaufvolumenstrom wurde halbiert und die Aufstromgeschwindigkeit von 14 auf 8 m/h herabgesetzt. Trotz der reduzierten Zulaufmenge wurden in den darauffolgenden 15 Betriebstagen VFA zwischen 300 und 525 mg/l gemessen. Die Gasproduktion sank infolge der Exposition um 24 % in den ersten 24 h. Die OLR wurde schrittweise reduziert mit dem Ziel eine weitere Überlastung zu vermeiden und den Reaktor ggfs. in eine Erholungsphase zu bringen. Bis zum 338. Betriebstag lag die OLR durchschnittlich bei 2,8 kg COD/(m³·d). Unter den Bedingungen betrug der tCOD und sCOD im Ablauf durchschnittlich 456 (± 98) mg/l, respektive 365 (± 98) mg/l. Die VFA lagen zwischen 180 – 275 mg/l. Es konnten Abbaugrade von durchschnittlich 75 (± 4) % erzielt werden. Nach 37 Betriebstagen konnte der Ausgangszustand vor der Exposition nicht mehr hergestellt werden. Vor dem Hintergrund des extremen Biomasseverlustes und der vergleichsweise höheren Schlammbelastung wurde diese Phase beendet. Zur Wiederherstellung eines stabilen Betriebes wurde, wie bereits erwähnt, am 338. Betriebstag R3 mit 500 g granuliertem Schlamm angeimpft. Die OLR wurde schrittweise erhöht, sodass sie am 345. Betriebstag 10 kg COD/(m³·d) erreichte. 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, η_{sCOD} , Q_{Gas} sowie 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 (± 16) mg/l. In den darauffolgenden 30 Betriebstagen kam es zu leicht erhöhten VFA-Konzentrationen von 109 (± 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 (± 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 es sich um eine aus der Hemmstoffexposition resultierende 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. Die inhibierende Wirkung von BAC auf die Biogasproduktion lässt sich mit den negativen Auswirkungen auf die Elektronentransport-Phosphorylierung der methanogenen Archaeen, die für die Generierung von ATP essentiell ist, erklären. Tatsächlich ist bekannt, dass die hemmende Wirkung von QAC zu einer Störung der Elektronentransport-Phosphorylierung führt (Sikkema, de Bont, and

Poolman 1995). Fermentative Bakterien hingegen benutzen für die ATP-Gewinnung die Substratkettenphosphorylierung, weshalb die Exposition derer mit BAC als gering eingestuft wird (Tezel 2009; Flores et al. 2015). Der Ausgangszustand konnte in der vorliegenden Versuchsphase nicht vollständig wiederhergestellt werden. Hierbei ist aber nicht von einer Erholung bzw. reversiblen Hemmung der Biomasse zu sprechen. Aufgrund der Reaktorkonstruktion und dem Zufluss, welcher sich 3 cm oberhalb des Reaktorbodens befindet, befand sich ein Teil der Biomasse stets unterhalb dieser Konstruktion. Dies impliziert, dass die verbleibende Biomasse nicht oder nur eingeschränkt aufgrund der unzureichenden Vermischung des Reaktorinhalts (unterhalb des Zulaufs) gehemmt wurde, weshalb die Aufrechterhaltung des Betriebes möglich war. Die irreversible Hemmung wurde bereits im Rahmen der Vorversuche bestätigt. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf kontinuierlich betriebene Reaktoren könnte die vollständige Erholung des Reaktors lediglich mit der Biomasseneubildung stattfinden.



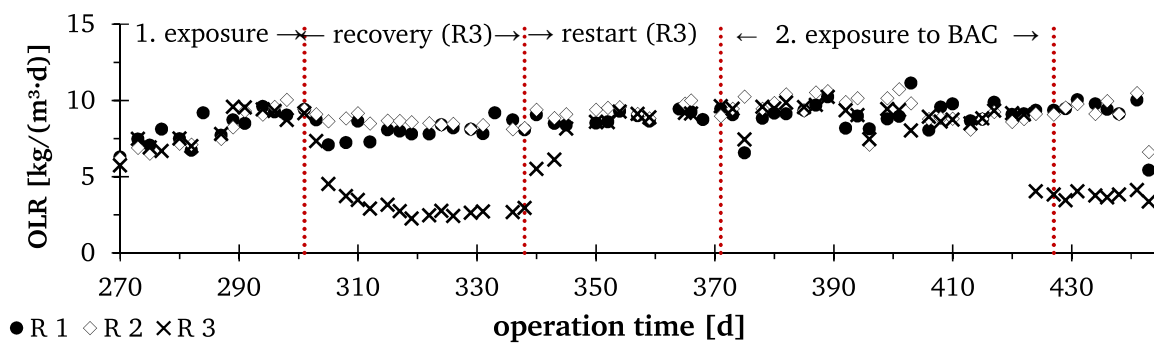


Abbildung 13: Übersicht der Betriebsparameter (a) Q_{Gas} , (b) VFA, (c) η_{sCOD} (d) SLR, (e) OLR von R1 – R3 (270 – 443 d)

Ablaufkonzentrationen hinsichtlich tCOD, sCOD sowie TOC und DOC sind in Abbildung 14 dargestellt. Die tCOD-Ablaufkonzentrationen der Reaktoren in V-I lagen bei R1 = 173 (± 62) mg/l, R2 = 186 (± 81) mg/l, R3 = 252 (± 192) mg/l; für sCOD ergaben sich Werte für R1 = 115 (± 59) mg/l, R2 = 144 (± 77) mg/l, und R3 = 185 (± 170) mg/l. Aufgrund der höheren Schwankungsbreite in R2 und R3 sind diese gesondert zu betrachten. Bei R2 lagen die tCOD und sCOD-Ablaufkonzentrationen trotz anhaltender EDTA- Zugabe ($t_{\text{Expo}} = 126$ d) bis zum 427. Betriebstag durchschnittlich bei 189 (± 45) mg/l, sowie 147 (± 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 (± 23) mg/l; der sCOD bei 42 (± 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 (± 36) mg/l (R1), 76 (± 53) mg/l (R2), 85 (± 75) mg/l (R3). Der gelöste Anteil des Kohlenstoffs (DOC) wies Mittelwerte von 46 (± 24) mg/l (R1), 61 (± 53) mg/l (R2) und 72 (± 75) mg/l (R3) auf.

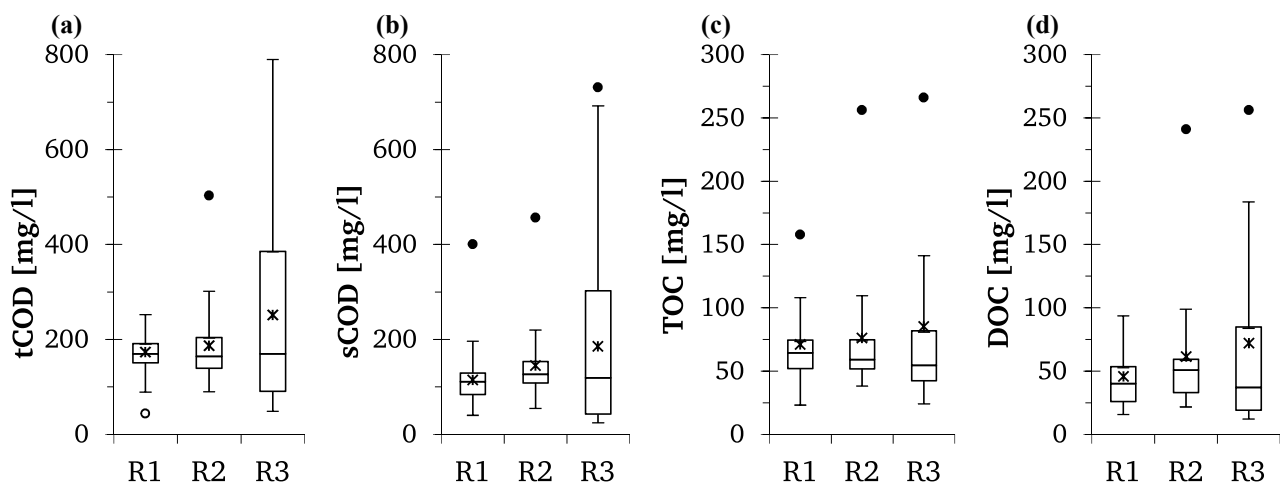


Abbildung 14: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (270 – 443 d)

In Abbildung 15 ist für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 das analysierte Säurespektrum (Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron- und Caprylsäuren) über die V-I aufgetragen. R1 wies in der vorliegenden Betriebsphase keine auffälligen Erhöhungen in den VFA auf. In R1 lagen die Konzentrationen von Essig-, Propion- und Buttersäure bei 106 ± 60 mg/l, $4,8 \pm 2,5$ mg/l und $1,8 \pm 0,7$ mg/l. Längerkettige organische Säuren, wie z.B. Capron- und Caprylsäuren, waren in V-I nicht nachweisbar.

Im Hinblick auf R2 ist zwischen den Betriebstagen 367 – 394 VFA im Schnitt bei $76 (\pm 19)$ mg/l (Essigsäure = $71 (\pm 18)$ mg/l; Propionsäure = $2,6 (\pm 0,5)$ mg/l, Buttersäure = $1,6 (\pm 1)$ mg/l) vorzufinden. Im letzten Drittel der Versuchsphase lagen die Konzentrationen an Essig- Propion- und Buttersäure bei $95 (\pm 18)$ mg/l, $3,3 (\pm 0,6)$ mg/l, respektive $2,5 (\pm 0,8)$ mg/l. Nach einer Verdopplung der EDTA-Konzentrationen stiegen die VFA auf $200 - 235$ mg/l an. Auch erhöhte Konzentrationen an Propionsäure zwischen $4 - 8,5$ mg/l sowie Buttersäure zwischen $4 - 9,8$ mg/l waren im Reaktorablauf nachzuweisen.

In Bezug auf das Säurespektrum in R3 ist die Versuchsphase in drei Abschnitten zu betrachten. Zu Beginn der Exposition sowie an den darauffolgenden 37 Betriebstagen lagen die VFA durchschnittlich bei $20 (\pm 13)$ mg/l (Essigsäure = $19 (\pm 12)$ mg/l; Propionsäure = $2,2 (\pm 2,1)$ mg/l. Nach einem raschen Anstieg der VFA lagen diese für die Dauer von 11 Betriebstagen (unter andauernder Exposition) bei $465 (\pm 112)$ mg/l. Die Essigsäuren umfassen den größten Anteil mit $426 (\pm 97)$ mg/l, gefolgt von den Propionsäuren mit $26,3 (\pm 8,4)$ mg/l und Buttersäuren mit $11,8 (\pm 8)$ mg/l. In dieser Phase liegen zudem längerkettige Säuren vor: Valeriansäure = $0,7 - 1,0$ mg/l sowie Capronsäure = $0,9 - 2$ mg/l. Für den Zeitraum zwischen Expositionsende und Versuchsende liegen die VFA bei $242 (\pm 71)$ mg/l (Essigsäure = $230 (\pm 66)$ mg/l; Propionsäure = $6,2 (\pm 2,3)$ mg/l; Buttersäure = $5,2 (\pm 3,6)$ mg/l). Die Akkumulation an Essigsäure sowie die Ausnutzung des Säurespektrums deutet auf die Hemmung der methanogenen Bakterien sowie auf die Überlastung des Systems hin. Die Bildung und nicht stattfindendem Abbau dieser nach Expositionsende von Valerian- und Capronsäure in R3 weist zudem daraufhin, dass ein erhöhter Wasserstoffpartialdruck vorliegt, welcher infolge einer Hemmung der wasserstoffverwertenden Bakterien entsteht.

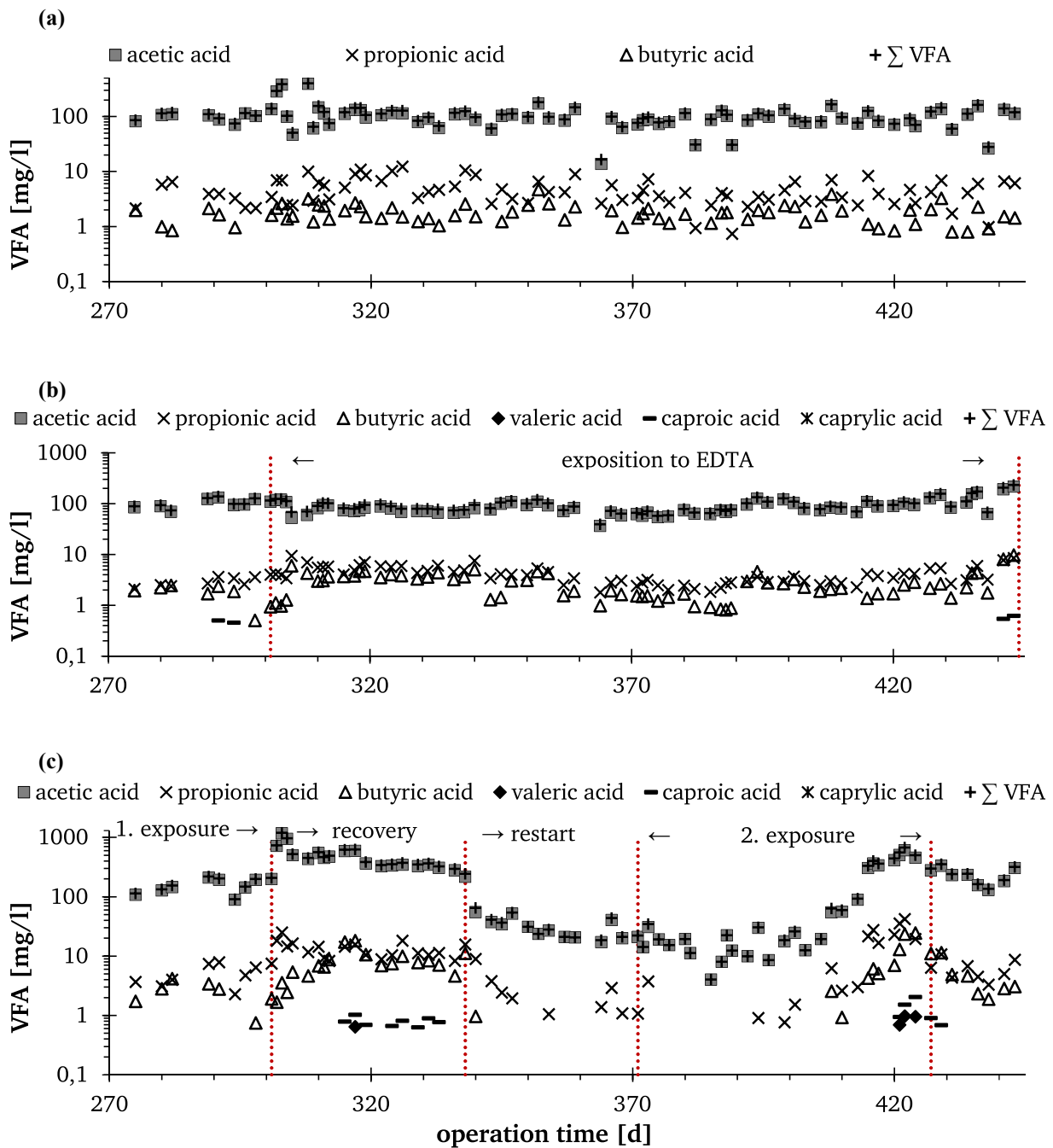


Abbildung 15: Konzentration an Σ VFA, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (270 – 443 d)

4.2.3 Weiterführende Analytik hinsichtlich ausgewählter Kationen im Zu- und Ablauf

In Abbildung 16 sind die ermittelten Konzentrationen mittels ICP-OES hinsichtlich Calcium (Ca), Eisen (Fe), Natrium (Na), Magnesium (Mg), Sulfat (SO_4^{2-}) und Schwefel (S) im Zu- und Ablauf der Reaktoren (a) R1, (b) R2 und (c) R3 aufgetragen. Extern erfolgte lediglich die Zugabe von Ca (in Form von $\text{Ca}(\text{OH})_2$) sowie Fe (in Form von $\text{Fe}(\text{II})\text{Cl}_2$). Durchschnittlich lag die SO_4^{2-} -Konzentration im Zulauf

aller Reaktoren bei $88 (\pm 3)$ mg/l. Mit SO_4^{2-} -Konzentration zwischen 5 – 20 mg/l im Ablauf, wurde eine Sulfatreduktion um 95 – 77 % erzielt. In Bezug auf die Na-Werte ist der Einfluss der NaOH-Dosierung deutlich zu erkennen. Während im Zulauf von R1 und R3 die Na-Konzentration durchschnittlich bei $11 (\pm 1)$ mg/l lag, ist der Ablauf stärkeren Schwankungen unterworfen: R1 = $38 (\pm 31)$ mg/l, R2 = $91 (\pm 35)$ mg/l, R3 = $96 (\pm 56)$ mg/l. Bedingt durch die Zugabe von Na-EDTA wies der Zulauf höhere Konzentrationen von $26 (\pm 17)$ mg/l auf. Die Ca-Konzentration betrug im Zulauf aller Reaktoren zwischen 154 – 190 mg/l. Im Ablauf waren Konzentrationen in ähnlichen Bereichen vorzufinden: R1 = $169 (\pm 8)$ mg/l, R2 = $166 (\pm 12)$ mg/l sowie R3 = $153 (\pm 19)$ mg/l. Die externe Zugabe von Fe resultierte in nachweisbaren Fe-Konzentrationen im Zulauf von 0,9 – 1,3 mg/l. Im Ablauf von R1 und R3 lag die Fe-Konzentration durchschnittlich bei 0,2 mg/l, wohingegen die Ablaufkonzentration von R2 zwischen 0,9 – 2,0 mg Fe/l betrug. Das hinzugegebene EDTA bildete Komplexe mit Fe-Ionen. Es ist nicht eindeutig differenzierbar, ob der Komplexbildner bereits im Zulaufbehälter mit den extern zugegebenen Fe-Ionen Komplexe bildete oder ebenso Fe-Ionen aus der granularen Struktur herausgelöst hat. Die höheren Fe-Konzentrationen im Ablauf als im Zulauf sowie die starke Abnahme von Fe-Ionen aus dem Glührückstand der Pellets bestätigen Letzteres, vgl. Kapitel 4.2.4.

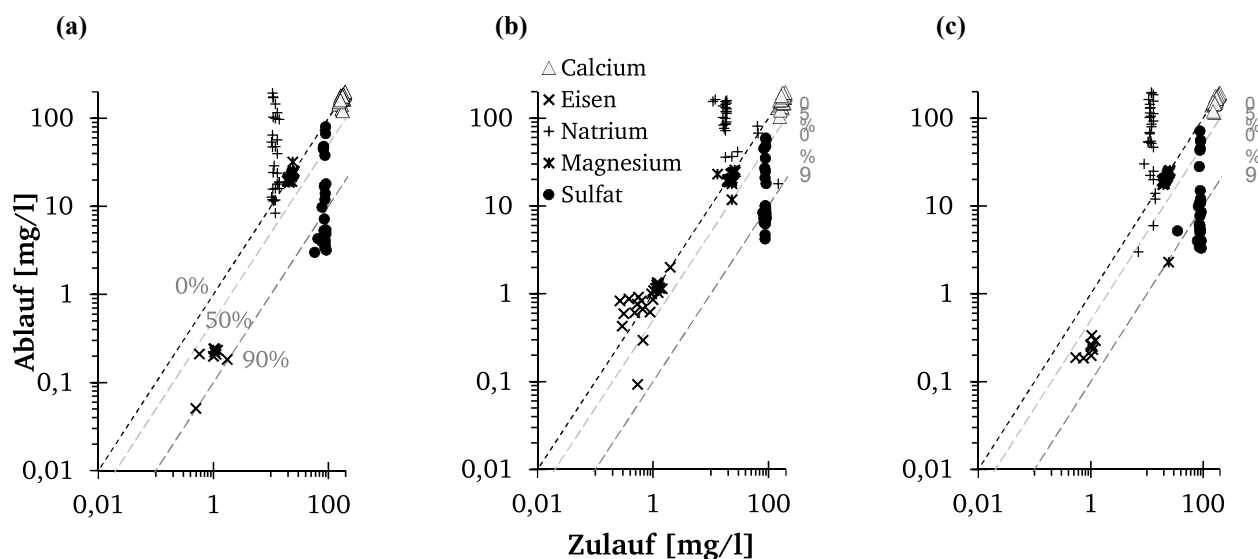


Abbildung 16: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Sulfat (SO_4^{2-}) für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (270 – 443 d)

4.2.4 Auswirkungen von EDTA auf ausgewählte Elemente in der Granulastruktur

Der Gehalt in den Pellets an Ca, Fe, K, Mg sowie P ist jeweils in Abbildung 17 für R1 (a), R2 (b) und R3 (c) dargestellt. Weitere Spurenelemente wie Cu, Mo und Ni sind analog der Abbildung 18 zu entnehmen. Der Ca-Gehalt in den Ascheproben der Pellets von R1 wies in V-I vergleichsweise konstante Werte auf und lag im Mittel bei 335 ± 22 g Ca/kg (Asche). Der Gehalt an P, Mg und K sind ebenso als konstant einzustufen. Diese lagen durchschnittlich bei 64 ± 7 g P/kg, 14 ± 1 g Mg/kg, respektive 38 ± 6 g K/kg. Der Gehalt an Fe stieg innerhalb von 105 Betriebstagen infolge der externen Zugabe um nahezu 80 % auf 85 g Fe/kg. Weiterhin war eine Zunahme um 40 % in Cu sowie um 50 % in S und Zn

nachweisbar. Dem Referenzreaktor werden die Ergebnisse der Biomasse von R2 infolge der EDTA Zugabe gegenübergestellt. Hierbei fallen die gegensätzlichen Trends auf: Wies R1 eine Zunahme in Cu, K, Mo und S auf, so ist die Biomasse aus R2 durch die Abnahme an Cu (-24 %), K (-50 %), Mo (-59 %) und S (-57 %) gekennzeichnet. Trotz externer Zufuhr an Fe ist hinsichtlich R2 die starke Entfernung der Fe-Ionen aus der granularen Struktur auffällig. Eine 142tägige kontinuierliche Exposition mittels EDTA resultiert in einer Abnahme an Fe um 83 %. Die erhöhte Komplexbildungsrate von EDTA mit Fe^{2+} (14,3) lässt sich anhand der praktischen Versuchen bestätigen. Gleichzeitig findet keine Komplexbildung von Ca statt (10,6), stattdessen werden 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 darlegen, s. Abbildung 19. Bezüglich der Ergebnisse von R3 ist zunächst zu erwähnen, dass zwischendurch eine Animpfung mittels granularer Biomasse stattgefunden hat. Daher ist der Vergleich zum Referenzreaktor aufgrund der unterschiedlichen Ausgangssituation nicht möglich. Die externe Zufuhr an Ca ist deutlich an dem Zuwachs des Gehaltes um 500 % bemerkbar. Trotz Zufuhr von Fe konnte im Vergleich zu R1 jedoch keine Zunahme in R3 nachgewiesen werden. Gleichzeitig fand jedoch eine Erhöhung des S-Gehaltes um 30 % statt. Das hinzudosierte Tensid könnte die Mikroorganismen vermutlich in ihrer Stoffwechselaktivität gestört um dementsprechend die mikrobielle Verwertung von Fe verhindert haben.

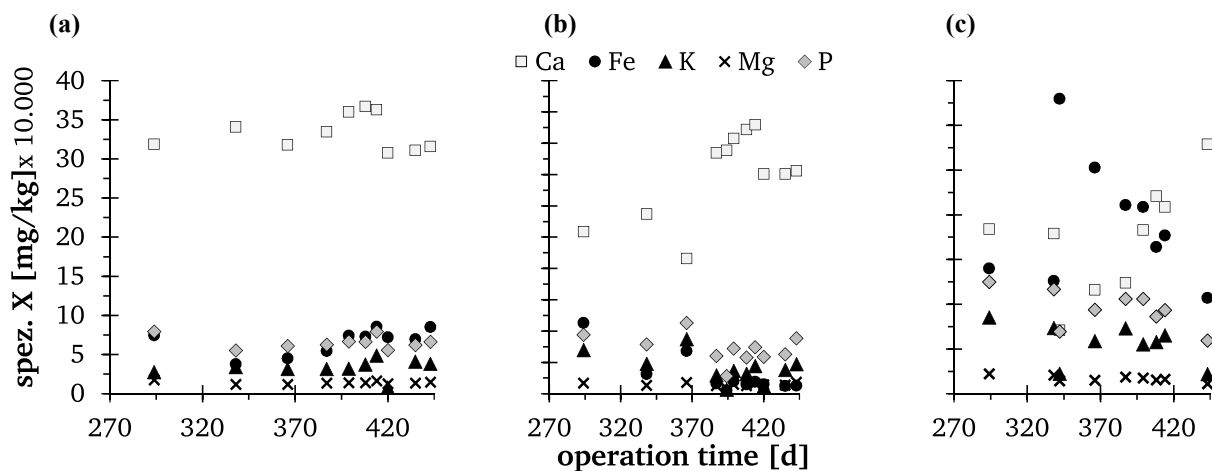


Abbildung 17: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}) und Phosphor (P) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3

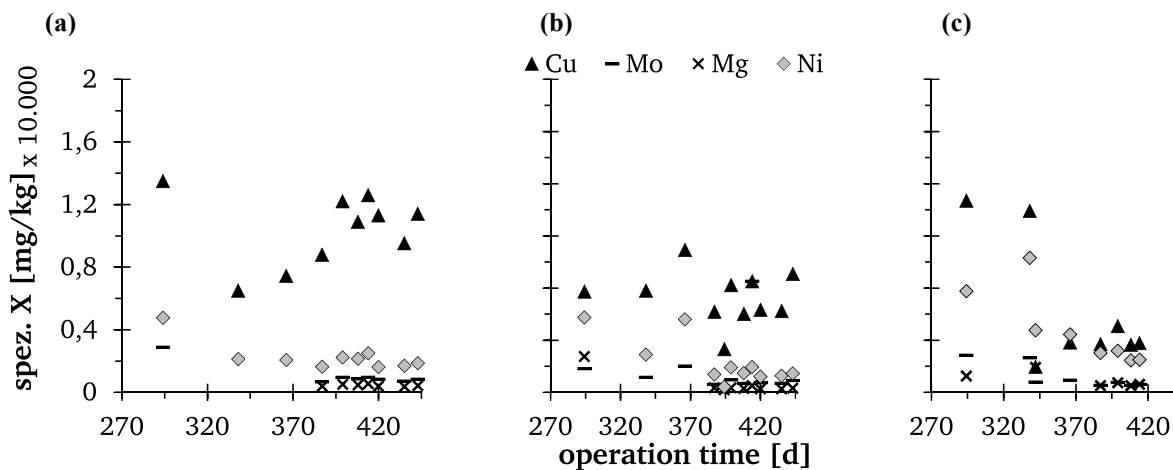


Abbildung 18: Konzentration an Kupfer (Cu^{2+}), Molybdän (Mo^{6+}) und Nickel (Ni^{2+}) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3

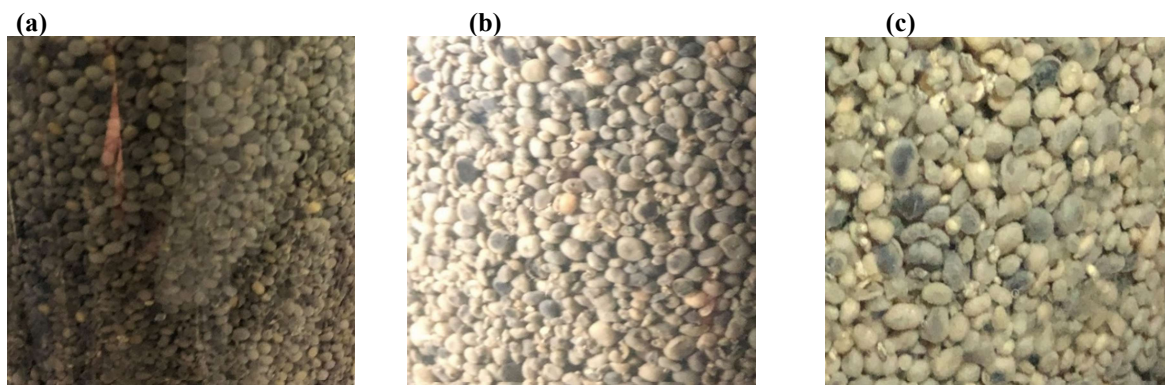


Abbildung 19 Granula aus R2 (a) Betriebstag 338 (37 Tage Exposition), (b) Betriebstag 378 (77 Tage Exposition), (c) Betriebstag 438 (137 Tage Exposition)

4.2.5 Einfluss auf die spezifische Methanaktivität

In Abbildung 20 ist die SMA der drei Reaktoren zwischen den Betriebstage 270 – 443 aufgezeichnet. Die SMA von R1 und R2 flachte nur leicht ab, was auf eine Diffusionslimitierung aufgrund hoher Granuladurchmesser (bis zu 5 mm) zurückzuführen ist. Dennoch blieb die Aktivität gegen Ende der Versuchsphase konstant bei $0,1 \text{ g CSB}/(\text{g VS} \cdot \text{d})$ in R1 und bei $0,18 \text{ g CSB}/(\text{g VS} \cdot \text{d})$ in R2. In R3 lag die Methanaktivität kurz vor Beginn der zweiten Exposition bei $0,58 \text{ g CSB}/(\text{g VS} \cdot \text{d})$. Dies ist auf die Animpfung des Reaktors mit frischem Schlamm zurückzuführen. Während der Exposition hat die Aktivität innerhalb von 54 Tagen um 80 % auf $0,11 \text{ g CSB}/(\text{g VS} \cdot \text{d})$ abgenommen. Dies deutet auf eine Schädigung der Biomasse aufgrund des zugegebenen Hemmstoffes BAC hin. Nach einer Expositionsdauer von 37 Tagen bewirkte die BAC Exposition eine 50%ige Hemmung der SMA. Zu diesem Zeitpunkt konnten allerdings keine Leistungsminderungen hinsichtlich der Betriebsparameter verzeichnet werden.

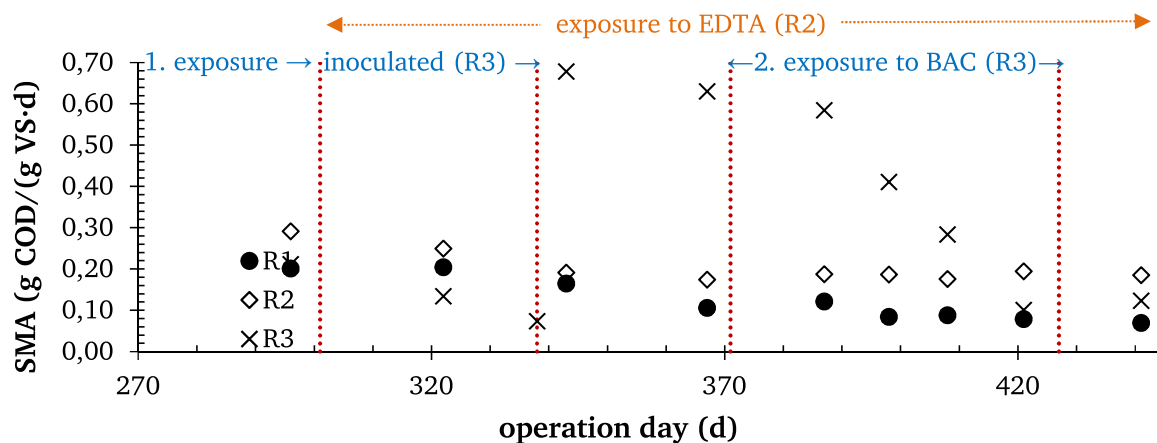


Abbildung 20: Spezifische Methanaktivität (SMA) in R1 – R3 unter kontinuierlicher Hemmstoffexposition

4.2.6 Einfluss auf die Zusammensetzung der EPS

Die Proteinkonzentration in R1 stieg während VI stetig vom 296. Betriebstag (76 mg/g VS) bis zum 399. Betriebstag (132 mg/g VS) an und blieb infolgedessen bis zum Ende der Versuchsphase konstant (Abbildung 20). Der Proteinzuwachs ist auf ein Biomassewachstum zurückzuführen (Wingender, Neu, and Flemming 1999). Die Fähigkeit von Proteinen Komplexe mit Metallionen zu bilden, erhöht zusätzlich die Stabilität der Granula und trägt zu einem stabilen Prozess bei (Sheng, Yu, and Li 2010). In R2 sank die Proteinkonzentration nach 39 Tagen Hemmstoffexposition um 14 %. Anschließend kam es zur Zunahme der Proteinkonzentration von Betriebstag 339 (42 mg/g VS) bis Betriebstag 399 (94 mg/g VS) und nachfolgend wiederum zu einem erneuten Abfall. Die anfängliche Senkung kann auf den Beginn der Hemmstoffexposition und damit nötige Anpassung der Granula zurückgeführt werden. Daraufhin kommt es zu einer vermehrten Produktion von Proteinen durch das Biomassewachstum (Wingender, Neu, and Flemming 1999) und nach schrittweiser Erhöhung der Na EDTA Konzentration wieder zu einer gleichbleibenden Proteinausscheidung.

Kurz vor der 2. Hemmstoffexposition mit BAC lag die Proteinkonzentration bei R3 bei 45 mg/g VS. Während einer Expositionsdauer von 41 Tagen ist keine signifikante Zu- oder Abnahme an Proteinen zu verzeichnen. Die niedrigste Konzentration an Proteinen lag hierbei bei 40 mg/g VS. Die Hemmstoffzugabe verhinderte zunächst das Biomassewachstum. Nach Erreichen der kritischen Hemmstofffracht bzw. nach Registrierung erhebliche Leistungsminderungen lagen die Proteinkonzentrationen um Faktor 2 höher. Dies ist auf die durch BAC induzierte Schädigung der Zellmembranen und damit einem Austritt von intrazellulärem Material zurückzuführen. Die Polysaccharidkonzentration in R1 und R2 verhielten sich sehr ähnlich waren durch einen leichten Anstieg gekennzeichnet. In R3 stieg sie, wie die Proteinkonzentration, aufgrund der geschwächten Zellmembranen an. In Stresssituation können Mikroorganismen zudem vermehrt EPS aussondern, was hinsichtlich R3 sowohl in der Protein- als auch in der Polysaccharidkonzentration nachzuweisen ist.

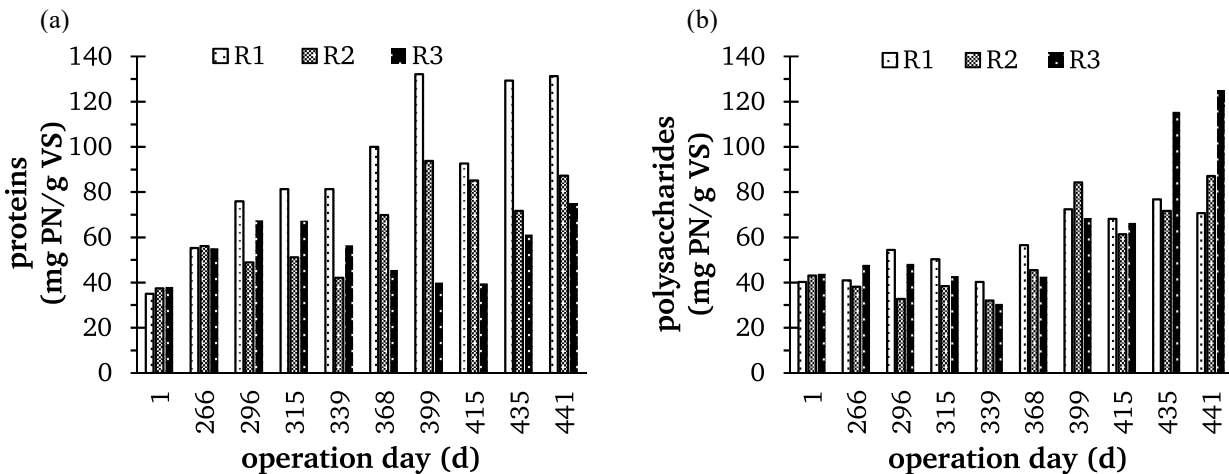


Abbildung 21: Konzentration an (a) Proteinen und (b) Polysacchariden in R1 – R3 unter kontinuierlicher Hemmstoffexposition

Das Verhältnis von Proteinen zu Polysacchariden liefert Auskunft über die Festigkeit, Dichte, Absetzbarkeit sowie Flotationserscheinungen der Pellets (Wang et al. 2017). Die granuläre Biomasse in R2 wiesen ein durchschnittliches Verhältnis von $1,3 \pm 0,2$ auf, welches einem optimalen Verhältnis von 1,2 entspricht (Lu et al. 2018). Mit einem geringfügig höheren Verhältnis in R1 lag eine vergleichsweise höhere Proteinproduktion vor, welche die Absetzbarkeit des Schlammes aufgrund der hydrophoben Eigenschaft von Proteinen positiv beeinflussen. In R3 nahm mit zunehmender Expositionsdauer der Anteil an Polysacchariden zu, resultierend in einem niedrigeren Verhältnis von 0,5 – 0,7 zwischen Proteinen und Polysacchariden. Eine erhöhte Produktion bzw. Freisetzung von Polysacchariden führt aufgrund der hydrophilen Charakteristik zu lockeren und schlecht absetzbaren Pellets (Liu and Tay 2004), was in der vorliegenden Phase zutraf.

4.2.7 Ermittlung der kritischen, kumulierten BAC-Fracht

Zur Vorbereitung der nächsten Versuchsphase wurde aufgrund des akkumulierenden Verhaltens von BAC im Reaktorsystem (bzw. aufgrund des adsorptiven Charakters) die kritische Gesamtfracht an BAC ($\sum B_{BAC,krit.}$) ermittelt, die bis zum Zeitpunkt des raschen VFA-Anstiegs dem R3 hinzugegeben wurde. Die zweite Exposition erfolgte am 372. Betriebstag mit einer gewählten Anfangskonzentration von 0,1 mg BAC/l, und anschließender Erhöhung bis 2 mg/l (ab dem 406. Betriebstag). Erst ab einer Expositionsdauer von 37 Tagen erhöhten sich die VFA > 50 mg/l. Der plötzliche Anstieg mit VFA = 330 mg/l ereignete sich anschließend nach einer Expositionsdauer von 44 Betriebstagen. Dieser Zeitpunkt wird zur Bestimmung der $\sum B_{BAC,krit.}$ ausgewählt. In der nachfolgenden Abbildung ist die kumulierte BAC-Fracht über die Betriebstage aufgetragen. 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 VSS. Im Vergleich hierzu ergab sich im Rahmen der Vorversuche im Batch-System eine biomassespezifische, kritische BAC-Konzentration von 5 - 5,5 mg BAC/g VSS.

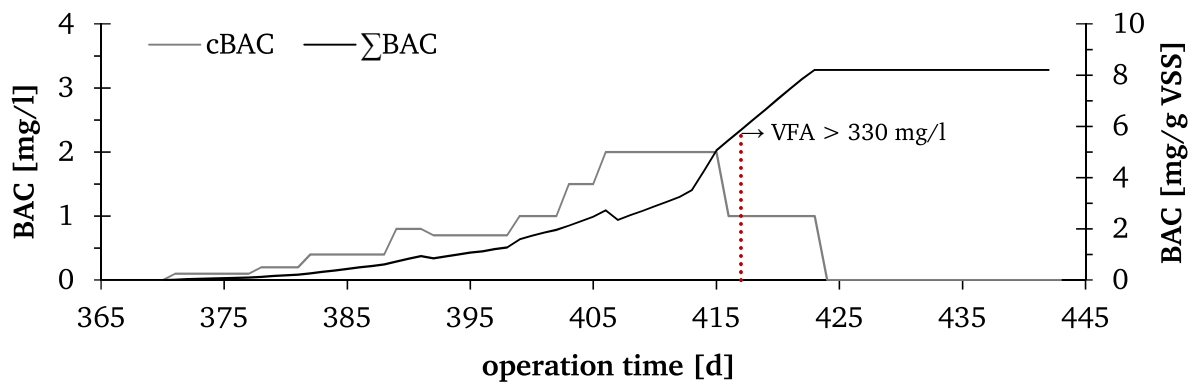


Abbildung 22: Zugeführte BAC-Konzentration und kumulierte BAC-Fracht über die gesamte Expositionsdauer von R3

Über die hemmende Wirkung von QACs in anaeroben Systemen gibt es nur wenige Studien. Tezel, Pierson, and Pavlostathis (2006) ermittelten die hemmende Wirkung von QACs auf gemischte methanogene Kulturen in Batch-Tests bei Konzentrationen von > 25 mg/l, oberhalb derer die Methanogenese gehemmt wurde. Die Exposition von QAC in einem Fed-Batch-Reaktor führte zu einer Akkumulation von flüchtigen Fettsäuren (VFA) bei 30 mg QAC/l. Flores et al. (2015) führten zunächst Batch-Tests durch und ermittelten eine Hemmkonzentration (IC_{50}) von 13 mg BAC/l (entsprechend 0,21 mg BAC/g VS). Die Übertragbarkeit auf kontinuierlich betriebene anaerobe Reaktoren zeigte jedoch, dass die Exposition des Inhibitors bei der zuvor ermittelten IC_{50} -Konzentration zu einem vollständigen Ausfall der Methanproduktion führte. Unklar in diesen Untersuchungen ist jedoch die Expositionsdauer und damit die kumulierte Hemmstofffracht im Reaktorsystem.

In einer kürzlich durchgeführten Studie wurde die Behandlung von Überschussschlamm mittels AD und unter langfristiger Belastung mit BAC untersucht. Dabei wurden keine signifikanten Auswirkungen auf die Methanproduktion bei einem niedrigen Gehalt (2 mg BAC/g TSS) festgestellt, während die Methanogenese bei 15 mg BAC/g TSS um 84,6 % reduziert war und bei 50 mg BAC/g TSS fast vollständig gehemmt und mit einer Akkumulation von Wasserstoff einherging (He et al. 2021). Batchversuche, die bei mittlerem BAC-Gehalt (15 mg BAC/g TSS) durchgeführt wurden, bewirkten eine Hemmung von 52,6 %, während in der vorliegenden Studie dieser Effekt bei 5,0 - 5,5 mg BAC/g VS auftritt. Im Vergleich zu den Untersuchungen von He et al. (2021) ergaben sich in der vorliegenden Studie jedoch bereits bei einer Exposition von 2 mg BAC/g TSS Hemmungsraten der Methanogenese von 27 – 32 %. Da die höchste untersuchte biomassespezifische Hemmstoffbelastung von 10 mg BAC/g VS (entsprechend 8,7 mg BAC/g TS) zu einer Hemmung von 75 % führt, erlauben die Ergebnisse dennoch eine Annäherung an diese.

Als Fazit kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass die Richtwerte eine Gültigkeit aufweisen, sofern die Biomassen identisch sind bzw. einen vergleichbaren Zustand haben. Aus dieser Überlegung und den vorhandenen Zwischenergebnissen wurde die Vorgehensweise in der nachfolgenden Versuchsphase – diskontinuierliche Hemmstoffexposition – geplant.

4.2.8 Schlussfolgerungen

Die Versuchsphase der kontinuierlichen Hemmstoffexposition umfasste insgesamt 142 Betriebstage, aus der folgende Schlussfolgerungen abgeleitet werden:

- Die Expositionsdauer mittels EDTA in R2 von 142 Betriebstagen, führte zu keiner nachweisbaren Leistungsminderung
- Erst eine EDTA-Konzentration > 200 mg/l führte zu erhöhten VFA-Konzentrationen mit durchschnittlich 187 mg/l. Die Zugabe von EDTA > 400 mg/l führte zu einem kurzzeitigen Anstieg der VFA auf 340 mg/l.
- Die erstmalige Zugabe von EDTA bewirkte eine Abnahme der acetoklastischen Methanaktivität um 30 %. Im weiteren Verlauf jedoch bleibt die Aktivität konstant.
- Der Ca-Gehalt in den Pellets wurde nicht nachteilig durch den Komplexbildner beeinträchtigt. Die EDTA-Zugabe resultierte in einer verstärkten Komplexbildung mit Fe-Ionen.
- EDTA beeinflusste maßgeblich die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Pellets, woraus sich schleichende Destabilisierungserscheinungen ergeben.
- Die Expositionsdauer mittels BAC in R3 umfasste insgesamt 56 Tage.
- Die hinzugegebene BAC-Konzentration variierte zwischen 0,1 – 2 mg/l. Geringe Konzentrationen führten zunächst zu keiner Beeinträchtigung des Reaktorsystems.
- Maßgeblich für die Hemmwirkung ist das adsorptive Verhalten des Hemmstoffes und damit die akkumulierte Gesamtfracht im Reaktorsystem.
- Es konnte eine biomassenspezifische, kritische BAC-Konzentration von 5,8 mg BAC/g VS abgeleitet werden, ab der das Reaktorversagen eingeleitet wird.
- Eine dauerhafte Exposition von 50 Betriebstagen führt zu einer Aktivitätsminderung um 84 %. Die Aktivitätsminderung ist für die gesamte Dauer der Exposition zu beobachten, bevor die ermittelten Standardparameter eine Betriebsstörung bzw. das Reaktorversagen andeuten.
- Die Hemmstoffexposition mittels des Biozids bewirkt starke Flotationserscheinungen, Pelletzerfall, Schaumbildung.
- Bezogen auf die Betriebsparameter ergab sich eine Reduktion des Abbaugrades auf 68 %, der Biogasproduktion um 60 % sowie erhöhte tCOD/sCOD-Ablaufwerte (> 500 mg/l) und VFA (> 700 mg/l).
- Infolge der zweiten BAC Exposition bildeten sich in R3 zudem Valerian- und Capronsäure. Dies deutet auf einen erhöhten H_2 Partialdruck hin, der bei einer Hemmung der H_2 verwertenden Bakterien vorherrscht.
- Die Exposition mittels BAC verhindert Biomassewachstum, da kein Anstieg in EPS zu verzeichnen war. Nach Überschreitung der kritischen Fracht waren erhöhte Protein- und Polysaccharid-Konzentrationen nachweisbar, was auf die Schädigung der Zellmembran und damit dem Austritt von intrazellulärem Material deuten kann. In Stresssituationen können Mikroorganismen zusätzlich als Abwehrmechanismus vermehrt EPS produzieren und aussondern.
- Das Aussetzen der Exposition nach Überschreitung der kritischen BAC-Gesamtfracht führt zu keiner Stabilisierung des Reaktorsystems.

4.3 Versuchsphase – II

Zur Abbildung realer Betriebsbedingungen stellte die diskontinuierliche Hemmstoffexposition den Kernpunkt der Versuchsphase II dar. Gemäß Antrag unterteilte sich diese Untersuchungsphase ursprünglich in zwei Teilphasen, zwischen diesen der Hauptunterschied darin bestand, die nachfolgenden Expositionen in unbestimmten und vordefinierten Zeitabständen durchzuführen. Ziel der Teilphase mit unbestimmten Expositionsintervallen umfasste die Beobachtung und Überprüfung der anaeroben Biozönose auf Stoßbelastungen mit einer möglichen Erholungsphase. Im Rahmen praktischen Untersuchungen wurde diese Teilphase nicht weiter berücksichtigt. Aus den bereits ermittelten Ergebnissen konnten Schlussfolgerungen abgeleitet werden, wonach die Akkumulation von BAC im Reaktorsystem einen maßgeblichen Einfluss auf die auftretenden Hemmwirkungen hat. Zudem konnte der Ausgangszustand in V-I nicht erzielt werden. Vor diesem Hintergrund würde eine Exposition in unbestimmten Zeitintervallen den Untersuchungszeitraum stark ausweiten. Gegenstand der zweiten Versuchsphase ist demnach die wöchentliche Hemmstoffexposition.

Aufgrund des unzureichenden Zustandes der Biomasse in den jeweiligen Reaktoren war es unabdingbar diese komplett zu entleeren und mit Impfschlamm erneut in Betrieb zu nehmen. In der letzten Betriebswoche der ersten Versuchsphase beinhaltete R3 10 % der Ausgangsmenge an Biomasse. Die Biomasse in R2 hatte zu dem Zeitpunkt bereits sehr hohe Calciumeinlagerungen, wohingegen die Aktivität der Biomasse in R1 bereits einen niedrigen Wert aufwies. Zur erneuten Herstellung der Vergleichbarkeit sowie zur Erreichung nahezu identischer Betriebszustände wurden die Reaktoren am 05.01.2021 mit granuliertem Schlamm angeimpft. Hierbei handelte es sich um denselben granulierten Schlamm, welcher aus einer großtechnischen UASB-Anlage entnommen und entsprechend gelagert wurde. Aktivitätsminderungen durch eine längere Lagerzeit waren nicht zu verzeichnen. Referenz- und beide Versuchsreaktoren wurden mit 500 g granuliertem Schlamm ($TR = 7,4\%$; $GV = 83\%$) angeimpft und unter geringer OLR in Betrieb genommen. Änderungen hinsichtlich Substratzusammensetzung oder betrieblicher Parameter wurden im Vergleich zur vorherigen Versuchsphase nicht vorgenommen.

Die Inbetriebnahmephase wurde am 22. Betriebstag nach Erreichen einer OLR von $10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ohne Auftreten von Überlastungserscheinungen abgeschlossen. Dem schloss sich eine 31tägige Referenzphase an, in der alle Reaktoren über den genannten Zeitraum und unter gleichbleibender OLR, stabile Betriebsverhältnisse aufwiesen. Nach Erreichen einer stabilen Betriebsphase aller drei Reaktoren erfolgte die erste, diskontinuierliche Exposition am 51. Betriebstag. Die nachfolgenden Expositionen erfolgten wöchentlich, jeweils montags für die Dauer einer HRT ($\sim 8 - 12 \text{ h}$). Die relevanten Hemmstoffkonzentrationen wurden aus den Ergebnissen der ersten Versuchsphase sowie aus vorherigen anaeroben Batch-Versuchen ermittelt.

R2 wurde erneut dem Komplexbildner EDTA ausgesetzt. Zur Ableitung der maßgeblichen Hemmstoffkonzentrationen, kann zunächst festgehalten werden, dass einmalige Stoßbelastungen mit Konzentrationen bis zu 200 mg/l , vgl. Batch-Test (Kapitel 4.1.1), keine negativen Auswirkungen haben. Aus der

kontinuierlichen Exposition über 120 Betriebstage resultierten ebenfalls keine relevanten Leistungsminderungen. Erst ab einer Konzentration von $> 300 \text{ mg/l}$ 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 wider.

BAC wurde als Hemmstoff in R3 eingesetzt, dessen Konzentration anhand der Auswertung der Ergebnisse aus der ersten Versuchsphase, vgl. Kapitel 4.2, sowie aus den bereits durchgeführten und abgeschlossenen Batch-Versuchen ermittelt wurde. Die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen waren in diesem Fall übertragbar, weil es sich um dieselbe bzw. ähnliche Biomasse handelt. Wie bereits in Kapitel 4.2.7 dargestellt, lag die $\sum B_{\text{BAC,krit.}}$ bei 356 mg BAC, woraus eine biomassespezifische, kritische BAC-Konzentration von $5,8 \text{ mg/g VSS}$ abgeleitet wurde. In Abhängigkeit der im R3 befindlichen Biomassemenge wurde die kritische Fracht auf 10 – 15 Expositionen aufgeteilt. Der gewählte BAC-Konzentrationsbereich ergibt sich somit zwischen $4\text{--}8 \text{ mg/l}$. Die V-II umfasste insgesamt 14 Expositionen, die nachfolgend übersichtlich dargestellt sind.

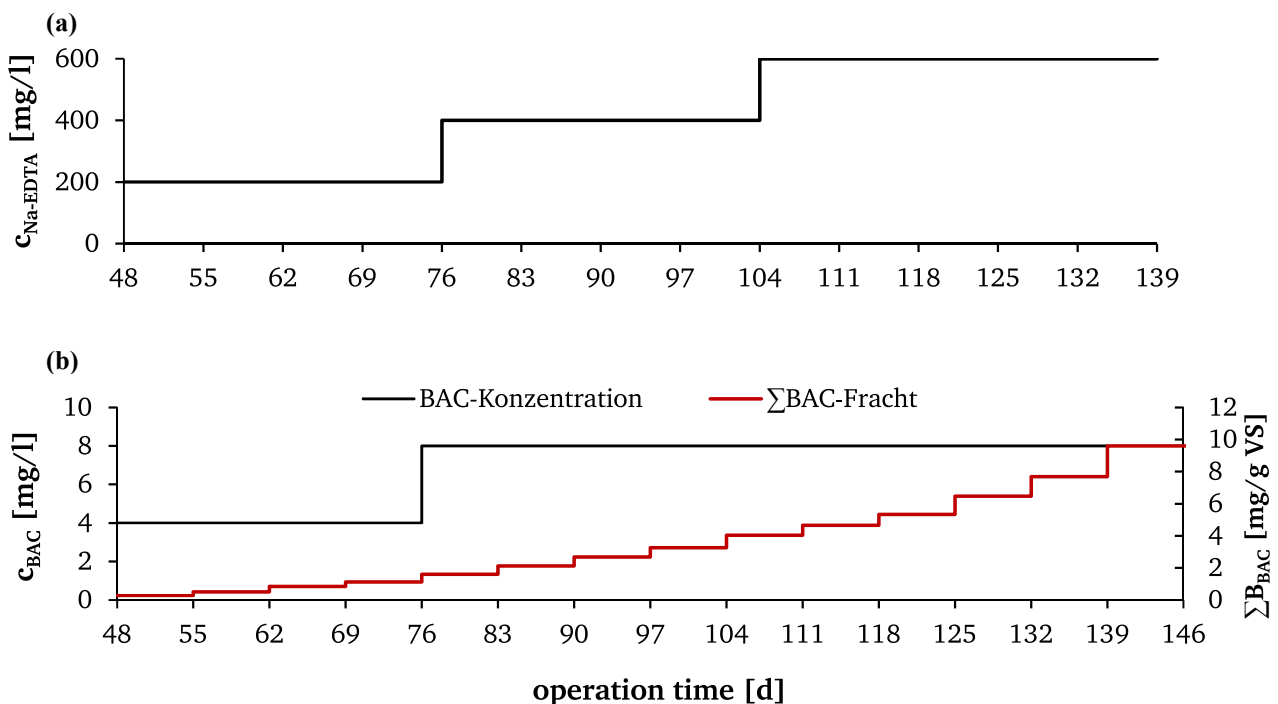


Abbildung 23: Zugeführte Konzentration (a) EDTA in R2 und (b) BAC in R3 sowie die dazugehörige kumulative BAC-Fracht unter diskontinuierlicher Exposition (0 – 146 d)

4.3.1 Betriebsparameter und Zulaufcharakteristik

Die Betriebsparameter von R1 – R3 sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt, wobei sich diese in die Betriebseinstellungen der Inbetriebnahmephase sowie der Einstellungen ab dem 22. Betriebstag gliedert. Die OLR betrug nach erfolgreicher Inbetriebnahme durchschnittlich zwischen

9 – 10 kg COD/m³·d. Die Aufstromgeschwindigkeit lag konstant bei 12 m/h. Es ergaben sich keine starken Schwankungen hinsichtlich des Expansionsgrades des Schlammbeds. Bedingt durch das Biomassewachstum war in wenigen Fällen der Schlammabzug notwendig. Der tägliche Zuflussvolumenstrom lag nach der Inbetriebnahme im Durchschnitt bei 11,3 l/d. Die gesamte Betriebsdauer umfasste 156 Tage.

Tabelle 17: 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 |
|-------------------|-------------------|------------------------------|------------|------------|------------|
| Inbetriebnahme | 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 |

Die Zulaufcharakteristik im Rahmen der V-II ist im Anhang dargestellt. Der tCOD in R1 lag bei 2.442 ± 91 mg/l, in R2 bei 2.511 ± 114 mg/l und in R3 bei 2.471 ± 75 mg/l. Der gelöste Anteil des COD betrug dabei in allen drei Reaktoren 97 – 98 %. Der Stickstoff lag in R1 bei 21 ± 3 mg/l, in R2 bei 26 ± 10 mg/l und in R3 bei 22 ± 3 mg/l. Die Phosphorkonzentration im Zulauf betrug 6 – 7 mg/l in R1 – R3. Die erhöhten Zulaufkonzentrationen von Stickstoff und Kohlenstoff in R2 sind, wie bereits in VI, auf die Zugabe von Na-EDTA zurückzuführen. Der TOC im Zulauf betrug 649 ± 43 mg/l, 690 ± 46 mg/l und 684 ± 38 mg/l in R1, R2 und R3. Damit betrug das tCOD/TOC Verhältnis 4. Das im Zulauf ermittelte Säurespektrum ist in Tabelle 18 aufgeführt, wonach sich ein Vorversäuerungsgrad zwischen 24 – 30 % ergab. In R1 wurden durchschnittlich 153 mg/l Essigsäure, 19 mg/l Propionsäure, 8 mg/l Buttersäure und 0,7 mg/l Önanthsäure gemessen. Die Durchschnittswerte in R2 und R3 lagen bei 102 – 123 mg/l Essigsäure, 6 mg/l Propionsäure, 5 – 6 mg/l Buttersäure und 0,7 mg/l Önanthsäure.

Tabelle 18: Säurespektrum von R1, R2 und R3 im Zulauf (Betriebstag 18 – 149)

| | | Essigsäure [mg/l] | Propionsäure [mg/l] | Buttersäure [mg/l] | Önanthsäure [mg/l] |
|----|------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| R1 | Mittelwert | 153 | 19 | 8 | 0,7 |
| | α | 63 | 17 | 6 | 0,1 |
| | n | 19 | 19 | 9 | 6 |
| R2 | Mittelwert | 102 | 6 | 5 | 0,7 |
| | α | 53 | 6 | 6 | 0,1 |
| | n | 19 | 16 | 8 | 6 |
| R3 | Mittelwert | 123 | 6 | 6 | 0,7 |
| | α | 49 | 6 | 7 | 0,2 |
| | n | 19 | 19 | 6 | 7 |

4.3.2 Leistungsfähigkeit der Reaktoren

Im nachfolgenden werden Ergebnisse der V-II kurz dargestellt. In Abbildung 24 sind die betriebstechnisch sowie analytisch erfassten Parameter über 156 Betriebstage aufgetragen: (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) Abbaugrad η_{sCOD} und (e) OLR. Die Inbetriebnahmephase erstreckte sich bis zum 22. Betriebstag, eine stabile Referenzbetriebsphase umfasst den Zeitrahmen Betriebstag 22 – 48. Der Beginn der wöchentlichen Hemmstoffexpositionen setzte am 48. Betriebstag an. Für alle Reaktoren bewegt sich der pH-Wert in einem optimalen Bereich zwischen 6,8 – 7,1, bedingt durch die automatische NaOH-Dosierung bei einer Grenzwertunterschreitung von 6,79. Der tägliche Gasvolumenstrom Q_{Gas} korrelierte anfangs mit der Zunahme der OLR. Zwischen den Betriebstagen 22 und 150 ergaben sich für die Reaktoren folgende durchschnittliche Volumenströme: 7 (\pm 0,7) NI/d (R1), 7,0 (\pm 0,6) NI/d (R2) und 5,9 (\pm 1,6) NI/d. Der CH_4 -Anteil des in R1 – R3 produzierten Biogases lag bei 85 (\pm 2,5) Vol.-%. Die restlichen Biogaskomponenten lagen bei $\text{CO}_2 = 10,2 – 11,0$ Vol.-%, $\text{N}_2 = 2,4 – 3,1$ Vol.-% und $\text{O}_2 < 0,2$ Vol.-%. In der Referenzphase lag die tCOD-Konzentration im Ablauf der jeweiligen Reaktoren in einem Konzentrationsbereich zwischen 95 – 140 mg/l. Hinsichtlich sCOD 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 liegen 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. Die SLR in R1, R2 und R3 lag bei 0,3 – 0,4 g CSB/(g VSS·d) (siehe Abbildung 24). Ab dem 122. Betriebstag traten vermehrt Schlammauswaschungen statt, infolgedessen die SLR auf 0,7 – 0,8 g CSB/(g VS·d) anstieg. Maximale Werte für R3 bezüglich dieser Größe wurden zwischen dem Betriebstag 143 – 149 unter gleichbleibender OLR erreicht (4,9 – 5,2 g CSB/(g VS·d); hier nicht dargestellt).

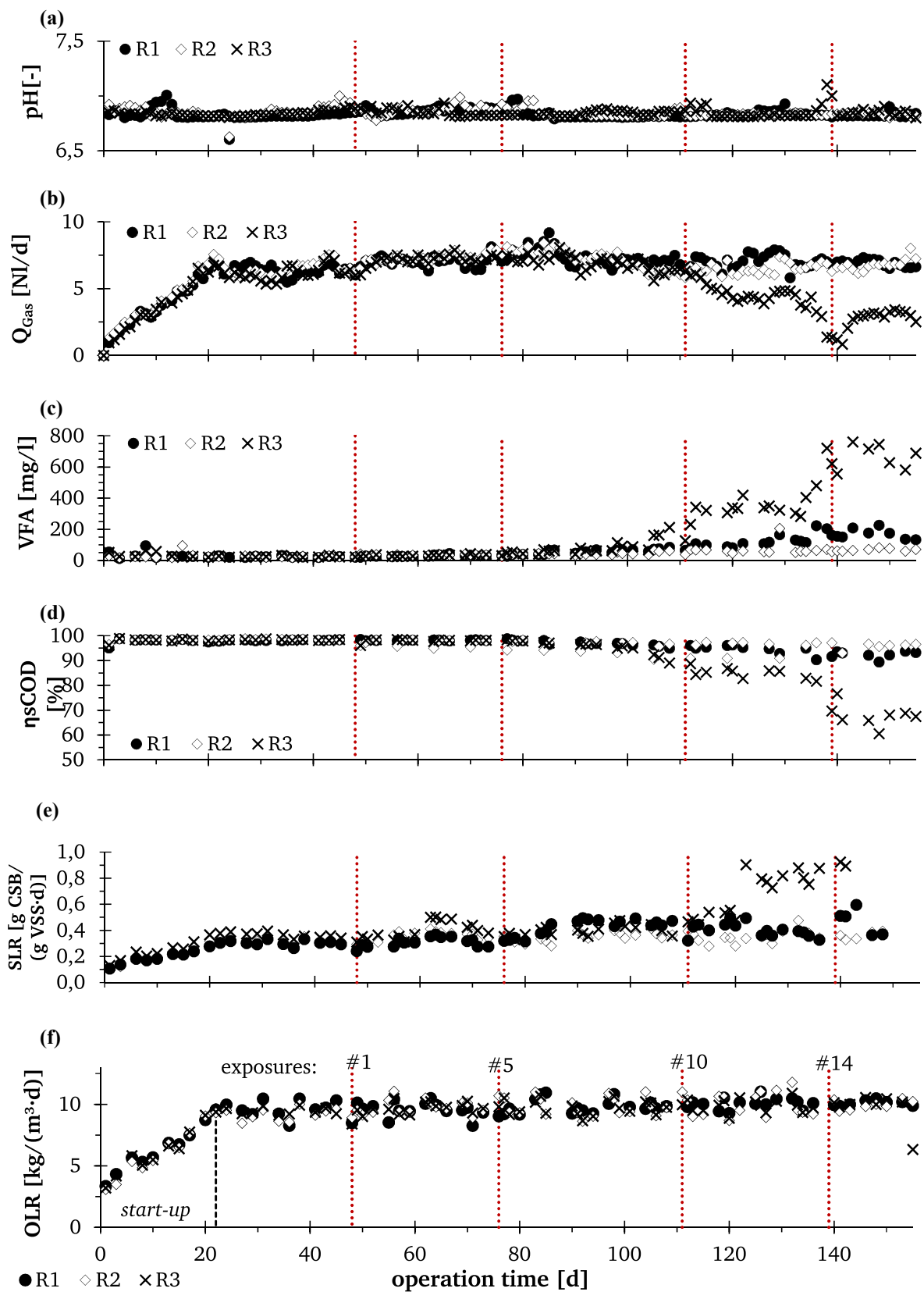


Abbildung 24: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{sCOD} , (e) SLR, (f) OLR von R1 – R3 (0 – 156 d)

Im Allgemeinen ist der Betrieb bis zum 76. Betriebstag (bzw. 5. Exposition: #5) als stabil und störungsfrei einzuordnen. Unmittelbar nach den Hemmstoffexpositionen ergaben sich hinsichtlich R3 geringfügige Erhöhungen der VFA sowie eine gestörte Gasproduktion. Diese waren bis zur Exposition #7 mit 5 -19% als gering einzustufen; in diesen Fällen stellte sich zudem der Ausgangszustand bis zur nächsten Exposition wieder her. Eine stetige Verschlechterung ergab sich ab der Exposition #10. Betrug die tägliche Gasproduktion in den Betriebswochen durchschnittlich 7,5 – 8,0 NI/d, so sank diese nach 10 Expositionen auf 4 NI/d. Nach 14 Expositionen lag die minimale tägliche Gasproduktion bei 0,8 NI/d, woraufhin in den nachfolgenden 2 Betriebswochen unter gleichbleibender OLR und ohne Hemmstoffzugabe ca. 2,8 NI/d registriert worden sind. 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 Hemmstoffexposition bewirkte zudem bereits ab #5 vergleichsweise erhöhte AFS-Konzentrationen im Ablauf des R3. Die AFS-Konzentration im Ablauf von R3 lag unmittelbar nach #5 bei 381 mg/l und damit um Faktor 7 höheren Wert als im Referenzreaktor (s. Abbildung 25). Bis zur #10 setzt sich dieser Trend fort und erreicht Spitzen mit bis zu 4 g/l. Die BAC Exposition bewirkte, bevor betriebliche Leistungsminderungen hinsichtlich Abbaugrad oder VFA registriert wurden, bereits erhebliche Schlammauswaschungen bzw. Biomasseverlust.

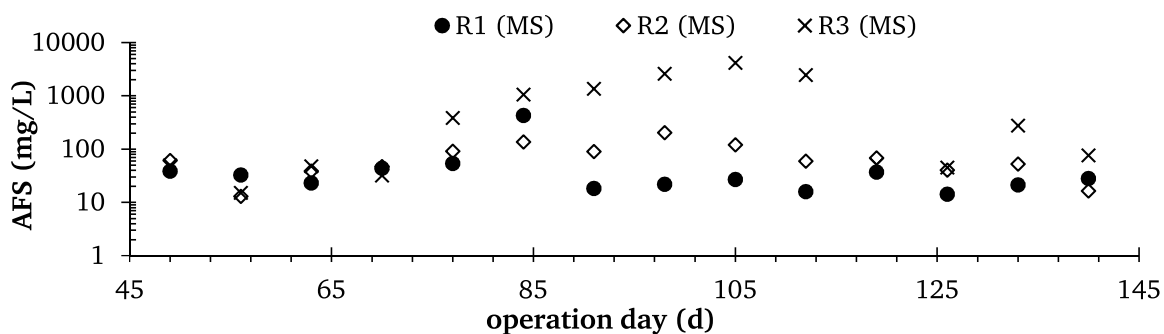


Abbildung 25: AFS-Konzentration der Mischprobe (MS) im Ablauf der Reaktoren R1 – R3 (0 – 156 d)

Die Ablaufkonzentrationen hinsichtlich tCOD, sCOD sowie TOC und DOC sind in der nachfolgenden Abbildung für R1 – R3 dargestellt. Die durchschnittlichen tCOD und sCOD liegen bei 152 ± 59 sowie 84 ± 55 für R1 und 152 ± 61 sowie 87 ± 59 mg/l für R2. Damit weisen beide Reaktoren nahezu identische Werte auf. Infolge diskontinuierlicher Hemmstoffexposition mittels EDTA sind weiterhin keine Leistungsminderungen zu verzeichnen. Die ersten 5 BAC Expositionen beeinflussten den Abbaugrad des R3 nicht. Erst nach #7 überschritten die tCOD-Ablaufkonzentrationen den Wert > 200 mg/l. Infolge weiterer 5 Expositionen stiegen die tCOD und sCOD Konzentrationen auf > 550 mg/l bzw. 430 mg/l. Nach der letzten Exposition (#14) lag die tCOD-Konzentration in den darauffolgenden 2 Betriebswochen bei nahezu 1000 mg/l (sCOD: $816 - 903$ mg/l).

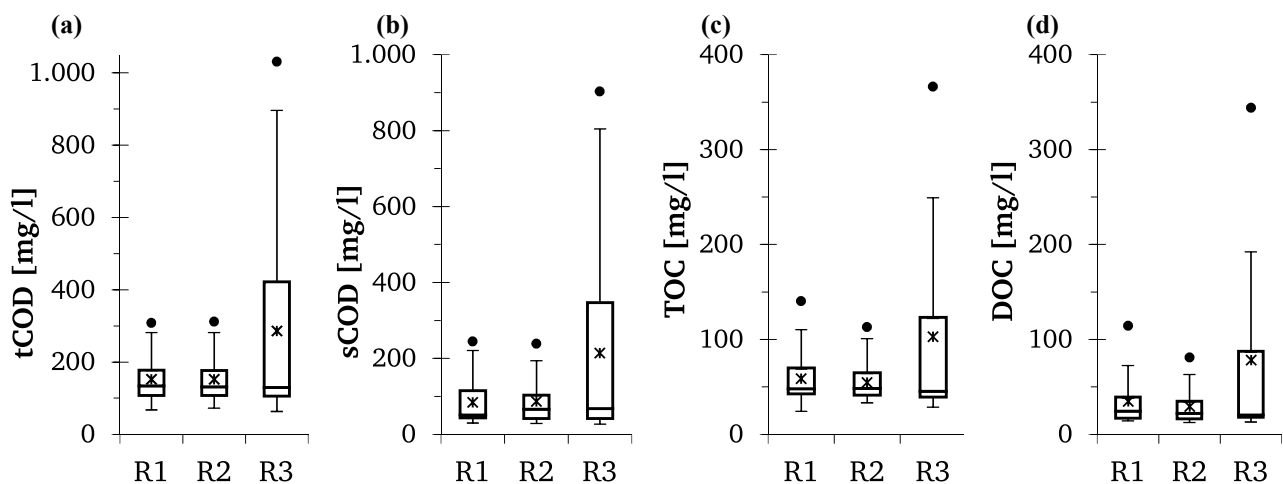


Abbildung 26: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (0 – 156 d)

Bezugnehmend zum analysierten Säurespektrum konnte zunächst festgehalten werden, dass R2 durch leicht erhöhte Essig- und Propionsäurekonzentrationen gekennzeichnet ist. Die Steigung ist jedoch identisch mit der des Referenzreaktors. Ein möglicher Effekt resultierend aus der EDTA Zugabe kann hierbei ausgeschlossen werden. In beiden Reaktoren überstieg die Σ VFA in keiner Phase des 156tägigen Betriebs einen Wert von > 150 mg/l. Eine Akkumulation an VFA und die Bildung längererkettiger VFA war ebenso in der V-II infolge diskontinuierlicher BAC Exposition nachweisbar. Nach #1 betragen die Konzentrationen an Essig- und Propionsäure 24 mg/l und 0,7 mg/l. Ab #9 (bei einer zugeführten Hemmstofffracht von 4 mg BAC/(g VSS)) befand sich zusätzlich 1,8 mg/l Buttersäure im Reaktor. Ab #13 wurden außerdem Valerian- (1 mg/l) und Capronsäure (0,8 mg/l) im Reaktor nachgewiesen. Nach der letzten Exposition lagen die Konzentrationen bei 713 mg/l Essigsäure, 63 mg/l Propionsäure, 17 mg/l Buttersäure, 0,8 mg/l Valeriansäure und 0,7 mg/l Capronsäure. Das Säurespektrum verschob sich bis zum Ende der Versuchsphase weiter in Richtung der längererkettigen VFA, wohingegen die Essig- und Propionsäurekonzentrationen abnahm. Die Akkumulation von VFA und das Auftreten längererkettiger VFA in R3 lassen auf eine BAC induzierte Hemmung der acetogenen und methanogenen Bakterien schließen. Zusätzlich führte die Hemmung der H_2 verbrauchenden Bakterien zu einem erhöhten H_2 Partialdruck, der für die Bildung längererkettiger VFA sorgt. Die zuvor ermittelte kritische BAC Fracht aus VI wurde an #12 mit 6,5 mg BAC/g VSS 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.

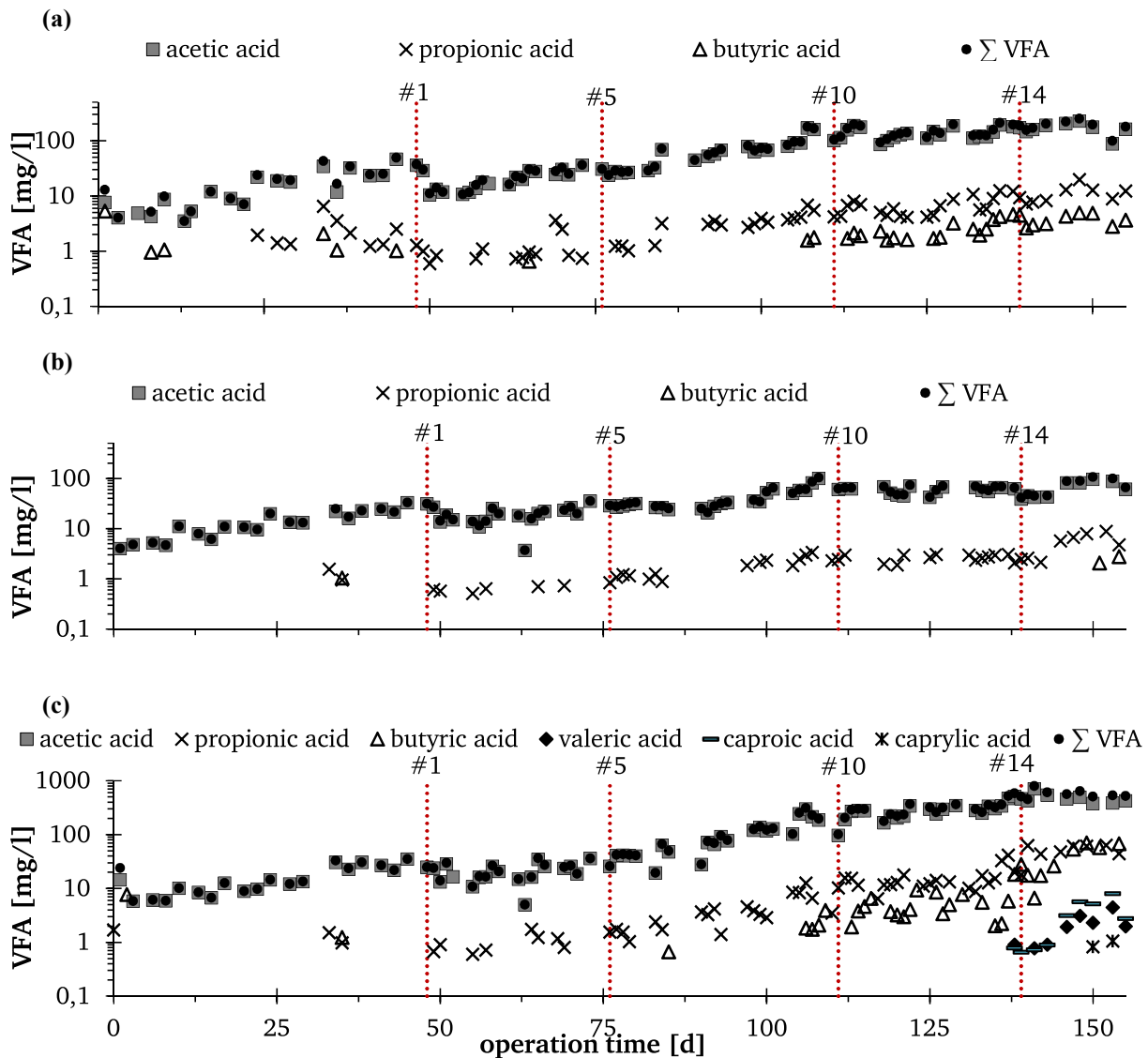


Abbildung 27: Konzentration an Σ VFA, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (0 – 156 d)

4.3.3 Einfluss des EDTA auf ausgewählte Elemente

In Abbildung 28 sind die Konzentrationen an Ca, Fe, Na, Mg, SO_4^{2-} im Zu- und Ablauf der Reaktoren (a) R1, (b) R2 aufgetragen. Das im Zulauf vorhandene SO_4^{2-} (ca. 91 mg/l) wurde größtenteils reduziert, sodass im Ablauf Konzentrationen zwischen 2 – 20 mg/l vorhanden sind. Die Mg-Konzentration im Zu- und Ablauf beider Reaktoren lag unverändert bei durchschnittlich 20 mg/l. Bedingt durch die NaOH-Zugabe waren höhere Na-Konzentrationen im Ablauf nachweisbar: R1 = 150 (\pm 70) mg/l, R2 = 158 (\pm 63) mg/l. Durch die externe Zugabe von Ca und Fe ergaben sich Zulaufkonzentrationen zwischen 140 – 160 mg Ca/l sowie 1,0 – 1,3 mg Fe/l. Die Ca-Ablaufkonzentrationen lagen um 10 – 30% niedriger vor. Während der Exposition mit EDTA wurde für die Dauer der Exposition die Ca- und Fe-Zugabe ausgesetzt. Trotz dessen lagen im Ablauf Fe-Konzentrationen zwischen 2 – 5 mg/l vor. Im Ablauf von R1 waren keine Fe-Ionen nachweisbar, was als Indiz für die Komplexbildung mit Fe-

Ionen in R2 interpretiert wird. Um die Komplexierung des Fe aus R2 und somit dessen Ausschwemmung unmittelbar nach der Zugabe von Na EDTA besser quantifizieren zu können, wurde nach der Exposition eine verdichtete Analytik der Elemente durchgeführt. Während #1 – #4 belief sich die Eisenkonzentration im Ablauf von R2 bis 8 h nach der Exposition auf 2,8 – 2,9 mg/l. 34 h nach Expositionsende sank die Ablaufkonzentration auf 0,5 mg/l ab und erreicht bis 82 h nach Expositionsende eine Konzentration von <0,05 mg/l, die bis zum Beginn der nächsten Exposition unterhalb der Nachweisgrenze blieb. Es fand also eine Abnahme des Fe zunächst in den Granula durch die Komplexierung von Na-EDTA und anschließend in der flüssigen Phase durch den erneuten Einbau von Fe in die Granulamatrix statt. Bei einer Erhöhung der Na-EDTA Konzentration wurden diese Nachwirkungen langanhaltender und die Ablaufkonzentration des Eisens nach der Exposition höher. Zwischen #5 – #8 stieg die Ablaufkonzentration 10 – 18 h nach Beginn der Exposition auf 4,1 – 4,7 mg Fe/l an, sank anschließend auf 1,3 mg Fe/l 34 h nach Beginn der Exposition und unterschreitet 48 h später die Nachweisgrenze. Bei den Expositionen mit 600 mg Na-EDTA ist im Ablauf dauerhaft Eisen nachweisbar. Zunächst stieg die Konzentration auf 5,3 – 5,4 mg/l an, sank 34 h nach Beginn der Exposition auf 2,4 mg/l ab und erreichte vor Beginn der nächsten Exposition 0,2 mg/l. Der zunehmende Eisenmangel während der Messung der SMA ist möglicherweise für den Aktivitätsverlust verantwortlich, vgl. Kapitel 4.3.4.

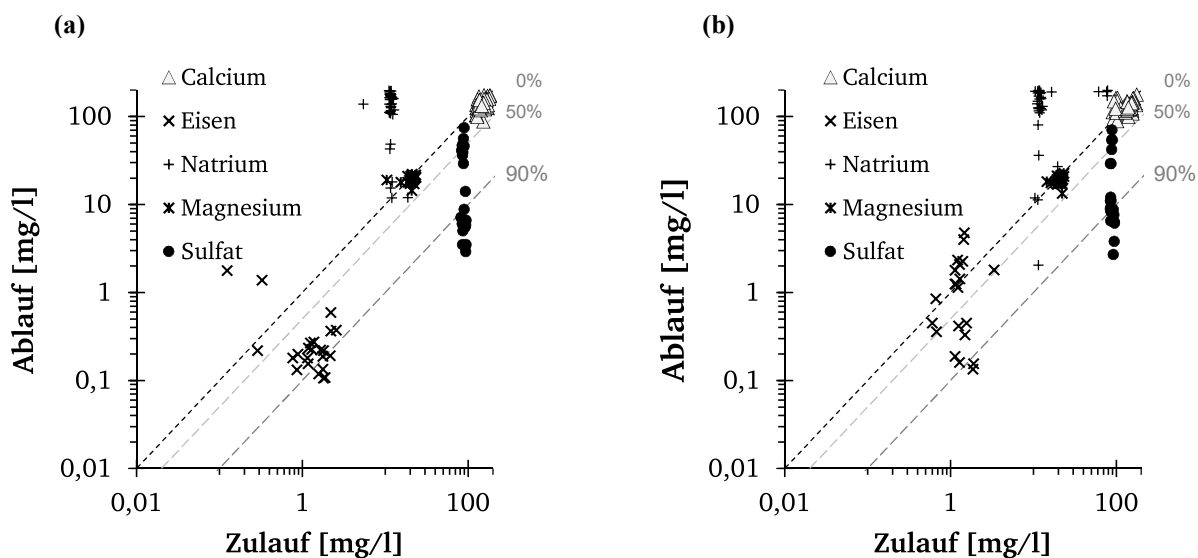


Abbildung 28: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Sulfat (SO_4^{2-}) für (a) R1 und (b) R2 (0 – 156 d)

Die Feststoffanalytik einiger ausgewählter Elemente ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Darstellung beschränkt sich lediglich auf die Elemente Ca, Fe und S, weil die Zugabe von EDTA in R2 keinerlei Effekte auf weitere Elemente hervorrief. Die Ca-Konzentration bei R1 lag an Tag 21 bei 108 g/kg und stieg bis Tag 86 auf 387 g/kg an. Die Biomasse von R1 war durch eine schnelle Einlagerung von Ca gekennzeichnet, weshalb der GV am 86. Betriebstag auf 72 % sank. Um einer zu starken Ver kalkung der Pellets entgegenzuwirken, wurde die Ca-Zugabe reduziert. Die hieraus resultierende Abnahme an Ca ist in Abbildung 29 (a) erkennbar. Vor Beginn der Expositionen lag der Fe-Gehalt der Biomasse in R1 bei 160 g/kg. Im Laufe der Betriebsphase wurde eine Abnahme gemessen, die externe Fe-Zufuhr

konnte jedoch verwertet werden, sodass zum Versuchsende die Biomasse einen Gehalt 134 g Fe/kg aufwies. Eine 50%ige Abnahme hinsichtlich des S-Gehalts war zudem zu beobachten.

In R2 lagen die Elemente Mg und P konstant bei Konzentrationen von $11,3 \pm 1,4$ g Mg/kg und $44,1 \pm 9,9$ g P/kg (hier nicht dargestellt). Eisen und Schwefel haben hingegen bis zu #6 abgenommen und anschließend ein konstantes Level erreicht. Dies deutet darauf hin, dass Na-EDTA zwar das Fe aus der Granulastruktur herauslöst, sich bei einem diskontinuierlichen Betrieb mit Fe-Zugabe zwischen den Expositionen jedoch ein Gleichgewicht einstellt. Dieses Gleichgewicht herrscht zwischen der Extraktion von Fe aus der Granulastruktur durch die Na-EDTA Exposition und der erneuten Einlagerung von Fe in die Granula zwischen den Expositionen. Zu Beginn lagen die Konzentrationen bei 111 g Fe/kg und 40,5 g S/kg, woraufhin sie bis einschließlich #6 auf 45,3 g Fe/kg und 21,4 g S/kg sanken und anschließend konstant bei $56,3 \pm 8,3$ g Fe/kg und $22,5 \pm 3,7$ g S/kg blieben. Daraus lässt sich schließen, dass die komplexierende Eigenschaften von Na EDTA keinen negativen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Reaktors hatten, jedoch die Aktivitätsminderung zu begründen wäre. Parallel zur Eisenabnahme hat die Calciumkonzentration wie in VI zugenommen. Diese Zunahme fand zwischen #1 und #6 statt und betrug 29 %. Die Abnahme bezüglich Fe ist nicht so stark ausgeprägt wie während der kontinuierlichen Hemmstoffexposition in V-I, was auf die Zugabe und Verwertung des Fe zwischen den Expositionen zurückzuführen ist.

In R3 haben Ca und S ebenfalls abgenommen, sich jedoch nach #4 bzw. #5 bei $82,5 \pm 6,4$ g Fe/kg bzw. $34,8 \pm 4,2$ g S/kg eingependelt. Ca, Mg und P blieben konstant bei $282,6 \pm 58,7$ g Ca/kg, $11,5 \pm 1,3$ g Mg/kg und $45 \pm 9,8$ g P/kg. Grundsätzlich war ein konstanter Wert bzgl. Fe in R3 vorhanden, jedoch ist die Zunahme in der letzten Hälfte der Betriebsphase nicht in dem Ausmaß wie im Referenzreaktor. Dies könnte auf das verhinderte Biomassewachstum durch die Hemmstoffexposition bzw. auf die Störung der mikrobiellen Verstoffwechslung des Fe hindeuten.

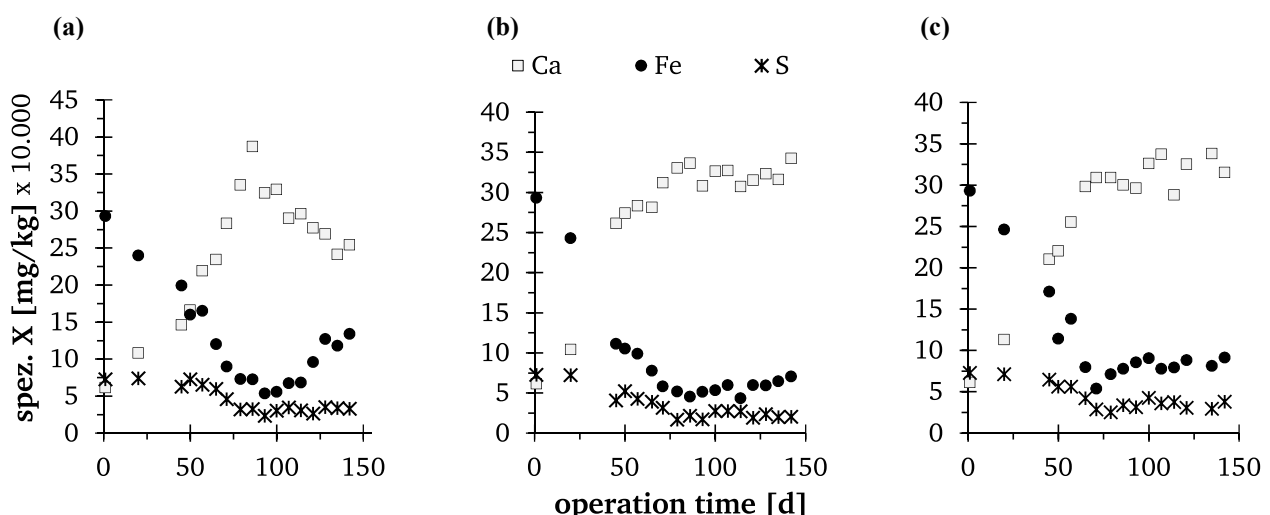


Abbildung 29: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Sulfat (S) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3

4.3.4 Auswirkungen auf die spezifische Methanaktivität

Zur Beurteilung der Biomasseaktivität wurde die acetoklastische, spezifische Methanaktivität (aSMA) bestimmt, die 2 – 3 Tage nach jeder Hemmstoffexposition mit Biomasse aus dem Referenz- sowie den beiden Versuchsreaktoren analysiert wurde. Die aSMA der Biomasse in allen drei Reaktoren wurde erstmals am 23. Betriebstag bestimmt und lag für R1 – R3 zwischen 0,53 – 0,68 g COD/g VS d. Bezugnehmend zur aSMA von R1 ist festzuhalten, dass bis zum 71. Betriebstag keine gravierenden Änderungen zu verzeichnen sind. Der aSMA-Wert lag nahezu konstant bei 0,50 g COD/(g VS·d). Die Zugabe von EDTA wirkte sich nach den ersten drei Expositionen kaum auf die aSMA (ca. 0,5 g COD/(g VS·d)) aus. Erst die 4./5. Exposition mit EDTA resultierte am 71. sowie 79. Betriebstag in einer Aktivitätsminderung um 21 bzw. 16 % (0,40 – 0,33 g COD/(g VS·d)). Zudem war eine stufenweise Abnahme der Aktivität zu beobachten, die mit den Na EDTA Konzentrationen korrelierten. Die Aktivität bei 200 mg/l Na-EDTA lag zwischen 0,53 – 0,4 g CSB/(g VS·d), sobald die Konzentration von Na-EDTA auf 400 mg/l angehoben wurde, bewirkte dies SMA-Werte bei 0,33 – 0,3 g CSB/(g VS·d). Bei einer EDTA-Konzentration von 600 mg/l, betrug die SMA zwischen 0,25 – 0,2 g CSB/(g VS·d). Unerwünschterweise ist zeitgleich ebenso eine Aktivitätsminderung in R1 zu verzeichnen, weshalb die vermeintlichen nachteiligen Auswirkungen der EDTA Zugabe auf die Biomasseaktivität nur bedingt zu betrachten ist.

Die erste BAC-Exposition wirkte sich zunächst kaum auf die Aktivität aus, führt aber in den nachfolgenden Expositionen zu einer konstant stetigen Abnahme um 10 – 21 % pro Exposition, sodass nach 4 Expositionen eine Abnahme der aSMA um 62 % nachweisbar war. Trotz des zeitgleich stattfindenden Aktivitätsverlusts in R1 betrug nach #4 die aSMA 0,34 g CSB/(g VS·d) und damit um 45 % niedriger als die Biomasse des Referenzreaktors. Die Biomasse des R3 beendete die V-II nach 14 Expositionen mit einer aSMA von lediglich 0,08 g CSB/(g VS·d) und erfuhr damit eine Reduktion um insgesamt 88 %.

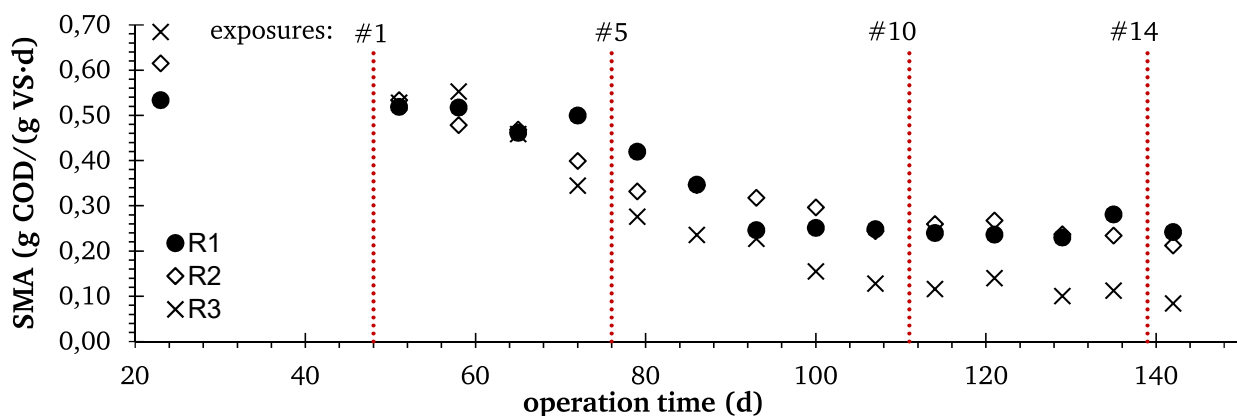


Abbildung 30: Spezifische Methanaktivität (SMA) der Biomasse aus R1 – R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition

Die SMA Analytik wurde ab dem 100. Betriebstag um weitere Testansätze ergänzt, s. Abbildung 31. Hierzu wurden die aus den Reaktoren entnommenen Biomassen nicht nur mit Acetat einer SMA Bestimmung unterzogen, sondern bekamen in Parallelversuchen zur Abbildung der Verhältnisse in den kontinuierlich betriebenen Reaktoren als Substrat Bier hinzudosiert (SMA_B). Ziel dieser Untersuchung

bestand darin neben der aSMA Aussagen zur bspw. hydrogenotrophen Aktivität treffen zu können. Die Biomasse des R1 wies am 100. Betriebstag eine aSMA von $0,25 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ auf, wohingegen die SMA_B bei $0,33 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ lag. Im Schnitt liegen die Werte jedoch für aSMA bei $0,25 \pm 0,02 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ sowie SMA_B bei $0,3 \pm 0,03 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$. Die Differenz beider Aktivitäten ist nicht als signifikant einzuordnen. In Bezug zu R2 und R3 wird jedoch deutlich, dass die jeweiligen SMA_B deutlich höher liegen als die aSMA. Bezugnehmend zu R2 ist am 100. Betriebstag eine aSMA von $0,3 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ zu verzeichnen und wies nach den darauffolgenden Expositionen mit EDTA durchschnittlich eine aSMA von $0,25 \pm 0,02 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ auf. Die SMA_B jedoch erreichte zwischen den Betriebstagen 107 – 135 doppelt so hohe Werte ($0,43 - 0,55 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$). Die stärksten Auffälligkeiten waren bei R3 zu beobachten. Während die 8. BAC-Exposition in einer aSMA von $0,16 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$ resultierte, betrug zu dem Zeitpunkt die SMA_B $0,55 \text{ g CSB}/(\text{g VS}\cdot\text{d})$. Auch nach den darauffolgenden Expositionen lag die SMA_B deutlich um Faktor 2 – 3 höher als die aSMA. Den Ergebnissen nach ist infolge einer Hemmstoffexposition von einer stärkeren Hemmung der acetoklastischen Methanogenen auszugehen, wobei die hydrogenotrophen Methanogenen unter diesen Voraussetzungen keine Aktivitätsminderung erfahren. Folglich fand eine Art Kompensation statt. In dieser Phase waren keine gravierenden Betriebsstörungen zu registrieren. Erst nach Erreichen der kritischen Hemmstofffracht, ab der das Reaktorversagen nicht aufzuhalten war, konnten ebenso Aktivitätsminderungen hinsichtlich SMA_B nachgewiesen werden.

Tezel, Pierson, and Pavlostathis (2006) haben bereits in ihren Untersuchungen nachgewiesen, dass methanogene Mikroorganismen stärker gehemmt werden als bspw. acidogene Mikroorganismen. Bis dato existiert jedoch keine Untersuchung zur differenzierten Betrachtung bezüglich der Hemmwirkung auf die hydrogenotrophen und acetoklastischen Methanogenen. Die Ergebnisse indizieren an dieser Stelle, dass acetoklastische Methanogene wesentlich gravierender gehemmt werden als die hydrogenotrophen Methanogene. Dies ist vermutlich auf den unterschiedlichen Aufbau der hydrogenotrophen Methanogenen zurückzuführen, wonach bspw. *Methanospirillum* gram-negativ ist und eine zusätzliche Schutzbarriere aufweist (Ferry, Smith, and Wolfe 1974). *Methanosarcina* hingegen befinden sich überwiegend in festen Aggregaten und sind von einer dickeren Zellwand umgeben (Anderson, Sallis, and Uyanik 2003).

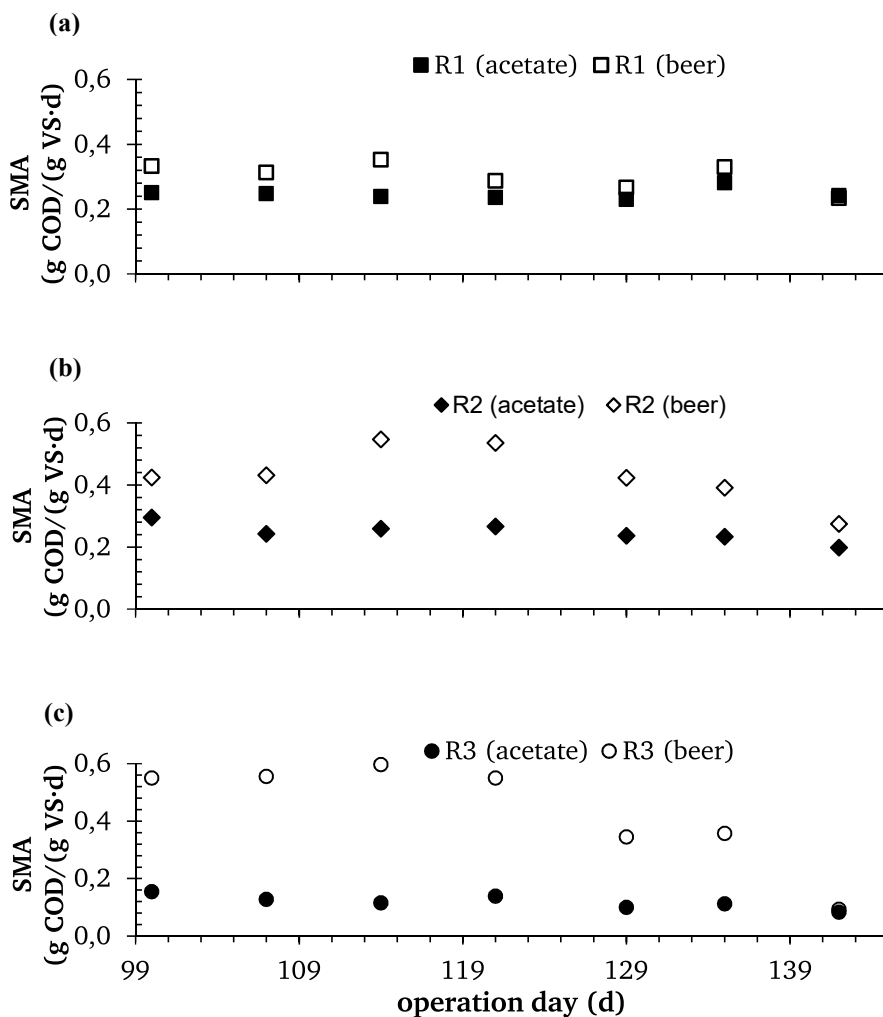


Abbildung 31: Spezifische Methanaktivität (SMA) der Biomasse aus (a) R1, (b) R2 und (c) R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition und Zugabe von Acetat und Bier als Substrat

4.3.5 Einfluss auf die Zusammensetzung der EPS

Für die Bewertung des Einflusses auf die EPS Zusammensetzung wurden die Protein- und Polysaccharidkonzentration gemessen (s. Abbildung 32). Im Vergleich zum Inokulum hat sich sowohl die Protein- als auch die Polysaccharidkonzentration erhöht. Dies ist auf den Einbau der Biomasse in das System, das daraus folgende Biomassewachstum zurückzuführen. Bezugnehmend zur Biomasse in R2 konnte festgehalten werden, dass die EDTA Zugabe keinen Einfluss auf den Gehalt an Proteinen hat. Über die gesamte Versuchsphase lagen diese vergleichsweise konstant bei ca. 40 mg/g VS. Lediglich im Anschluss an die Exposition #9 und #11 konnte eine Halbierung des Proteingehalts nachgewiesen werden. Die letzte Messung ergab jedoch erneut erhöhte und mit dem Ausgangszustand vergleichbare Werte. Die Polysaccharidkonzentration in R1 und R2 ist nahezu konstant und beträgt 82 ± 5 (R1) bzw. 80 ± 7 mg/g VS (R2). Die Biomasse aus R3 ist ähnlichen Trends wie in R1 unterworfen, weshalb eindeutige Schlussfolgerungen bezüglich der durch BAC induzierten nachteiligen Auswirkungen nicht getroffen werden können.

In R3 ist die Polysaccharidkonzentration meist am höchsten. Hier handelt es sich möglicherweise um einen Abwehrmechanismus der Biomasse gegen BAC. Dieses adsorbiert bevorzugt an hydrophoben Oberflächen und bewirkt eine Hydrophobierung von mikrobiellen Oberflächen (Wagner, 2010). Polysaccharide hingegen sind hydrophil (Liu and Tay 2004) und steuern diesem Effekt so entgegen. Die Konzentrationen von Proteinen und Polysacchariden bei #13 sind erhöht. Der Trend lässt sich aufgrund der unproportionalen Zunahme und des Versuchsendes nicht interpretieren. Bei der Betrachtung des Verhältnisses zwischen Proteinen und Polysacchariden gibt es bis zur ersten Exposition zunächst einen Anstieg, der sich bereits durch die steigende Proteinkonzentration angedeutet hat. Durch die höhere Konzentration an Proteinen, wird den Granula eine höhere Stabilität verliehen und es können mehrwertige Ionen in die EPS Matrix eingebaut werden (Sheng, Yu, and Li 2010). In R1 und R2 bleibt das Verhältnis daraufhin konstant bei $0,5 \pm 0,1$. In R3 nimmt das Verhältnis aufgrund der vermehrten Polysaccharidkonzentration wieder ab und erreicht nach der 9. Exposition ein Minimum von 0,4. Die erhöhte Polysaccharidkonzentration führt zusätzlich zu lockeren und schlechter absetzbaren Granula (Basuvaraj, Fein, and Liss 2015).

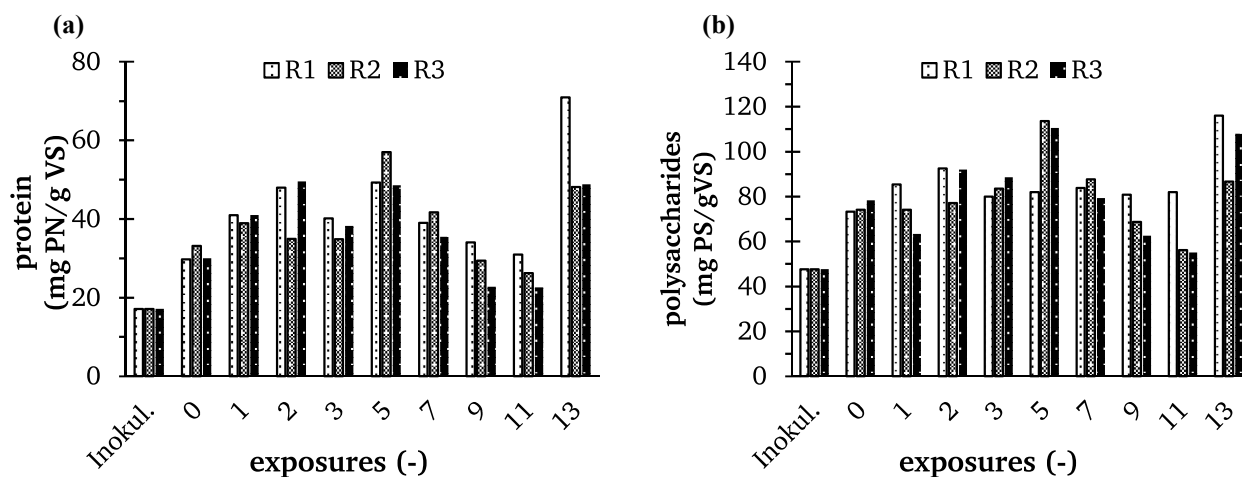


Abbildung 32: Konzentration an (a) Proteinen und (b) Polysacchariden in R1 – R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition

4.3.6 Schlussfolgerungen

V-II umfasste 14 Expositionen mit Konzentrationen von 200 – 600 mg Na-EDTA/l (R2) und 4 – 8 mg BAC/l (R3). Nachfolgend werden die wichtigsten Erkenntnisse aus der Exposition von Na-EDTA zusammengefasst:

- Die Zugabe von Na-EDTA hatte keinen Einfluss auf die Stabilität des Betriebes sowie den Abbaugrad des tCOD/sCOD, die Konzentration an VFA oder die EPS-Zusammensetzung.
- Die Exposition bewirkte eine Verringerung der Fe-Konzentration in den Granula. Der Ausspüleffekt des Fe war bis zu 3 Tage nach der Exposition zu beobachten. Nach #6 stellte sich jedoch ein Gleichgewicht zwischen der Komplexierung von Fe durch Na-EDTA und der Aufnahme von Fe zwischen den Expositionen ein.

- Die SMA nahm je nach Konzentrationsbereich in Stufen ab und verringerte sich bis zum Ende der Versuchsphase um 60 %. Diese stufenweise Verringerung ist möglicherweise auf den Na-EDTA induzierten Eisenmangel nach den Expositionen zurückzuführen.
- Bei der Zugabe von Bier als Substrat konnten jedoch Aktivitäten gemessen werden, die mit denen des Impfschlammes vergleichbar sind. Dies lässt auf eine Anpassung der Bakterienpopulation auf das vorhandene Substrat schließen. Es wurden vermehrt hydrogenotrophe Methanogenen gebildet, welche bei der Messung der SMA mit Acetat nicht berücksichtigt werden.

Hinsichtlich der diskontinuierlichen BAC-Exposition lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

- Die diskontinuierliche Hemmstoffexposition mittels BAC ist stark abhängig von der akkumulierenden BAC-Fracht im Reaktorsystem
- Eine einmalige Exposition mit 8 mg BAC/l führte zu unmittelbaren, aber kurzfristigen Erhöhungen der VFA, jedoch wurde der Ausgangszustand hinsichtlich der Standardparameter bis zur nächsten Exposition wiederhergestellt.
- Bereits nach 5 Expositionen waren Phänomene der Schlammauswaschung und Flotation zu verzeichnen, die sich in den AFS-Konzentrationen im Ablauf nachweisen ließen, jedoch zu dem Zeitpunkt die Reaktorleistung nicht beeinträchtigten.
- Ab #7 wurden kurzzeitig verschlechterte Methanproduktionen festgestellt, die im Vergleich zu unmittelbar vor der Exposition gemessenen Werten um 5 – 19 % niedriger lag.
- Ab #9 nahm auch der Abbaugrad bzgl. COD und DOC langfristig ab. Der COD-Abbaugrad sank bis zum Ende der Versuchsphase auf 61 % und der des DOC auf 42 %. Die eingebrachte BAC-Fracht beträgt nach #9 4 mg BAC/g VSS.
- Nach #11 fanden erhebliche Schlammauswaschungen statt. Dies führte aufgrund der Flotation zu einer verringerten Gasaufzeichnung durch Gasverluste, die verminderte Wirkung des 3-Phasen-Abscheiders und die Beeinträchtigung des Gasweges. Außerdem kam es zu verringerten Gasbildungsrate durch eine erhöhte SLR.
- Die SMA nahm von #3 bis #10 von 0,55 bis 0,08 g CSB/(g VS·d) ab
- Messungen bzgl. SMA_B haben jedoch ergeben, dass acetoklastische Methanogenen stärker gehemmt sind und übergangsweise eine Kompensation anderer Mikroorganismengruppen stattfindet
- In Bezug auf die VFA fand auch in VII eine Akkumulation statt und das Säurespektrum wurde ebenfalls ausgenutzt. Die kritische BAC-Fracht konnte in Hinsicht auf die Essigsäurekonzentration bestätigt werden. Diese lag ab #12 konstant über 300 mg/l und die spezifische BAC-Fracht betrug 6,5 mg BAC/g VS
- Durch die diskontinuierliche Exposition konnte die gesamte Expositionsdauer auf 100 Tage ausgeweitet werden, wohingegen im Rahmen der V-I die kontinuierliche Exposition nach einer Expositionsdauer von 56 Tagen das Reaktoversagen verursachte. Die zugeführte BAC-Fracht bis zur Erfassung von erheblichen Leistungsminderungen blieb jedoch unabhängig von der Expositionsstrategie gleich.

4.4 Versuchsphase – III

Die abschließende Versuchsphase (V-III) fokussierte in erster Linie die Entwicklung und Durchführung von Jar-Tests zur Beurteilung der Effizienz chemischer Maßnahmen. Ausgewählte Zusatz- und Hilfsmittel wurden anhand ihrer Eliminationsleistung bzw. Entfernungsrates bzgl. BAC untersucht und beurteilt. Auf Basis der durchgeführten Voruntersuchungen erfolgte die Übertragbarkeit auf kontinuierliche betriebene Laborreaktoren unter Verwendung von Bentonit als Vorbehandlungsmaßnahme sowie Lecithin als weiteren Zusatzstoff zur Verminderung der Hemmwirkung infolge einer durch Lecithin induzierten Schutzwirkung auf den anaerob granulierten Schlamm.

Folgende praktische Schwerpunkte wurden im Rahmen der V-III durchgeführt:

- Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC ($C_{\text{BAC}} = 10 \text{ mg/l}$) mittels Jar-Tests unter Verwendung von GAK, PAK, anionische FHM, Bentonit, Zeolith und Ionenaustauscherharze in destilliertem Wasser
- Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC ($C_{\text{BAC}} = 10 \text{ mg/l}$) mittels Jar-Tests unter Verwendung von GAK, PAK, Zeolith; Ionenaustauscherharze und Bentonit im halbsynthetischem Brauereiabwasser und ggfs. Anpassung der Menge der Wirkstoffe
- Anaerobe Batch-Versuche zur Untersuchung der Schutzwirkung von Lecithin unter Zugabe von BAC ($C_{\text{BAC}} = 10 - 20 \text{ mg/l}$)
- Inbetriebnahme des Referenzreaktors R1 sowie der beiden Versuchsreaktoren R2 und R3
- Betrieb der Versuchsanlagen unter stabilen Betriebsverhältnissen
- Umsetzung einer kontinuierlichen Hemmstoffexposition in R2 mittels EDTA ($C_{\text{EDTA}} = 100 \text{ mg/L}$) und in R3 mittels BAC ($C_{\text{BAC}} = 2 - 2,2 \text{ mg/l}$) unter Implementierung folgender Maßnahmen:
 - Präventive und überstöchiometrische Zugabe von Fe-Ionen (R2)
 - Vorbehandlung des Reaktorzulaufs (R3) mit Bentonit zur Entfernung von BAC
 - Zugabe von Lecithin in den Reaktor (R3) zur Ausbildung einer Schutzwirkung auf den Pellets mit anschließender BAC-Exposition

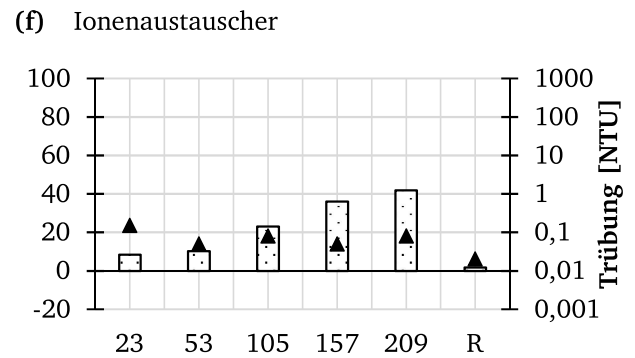
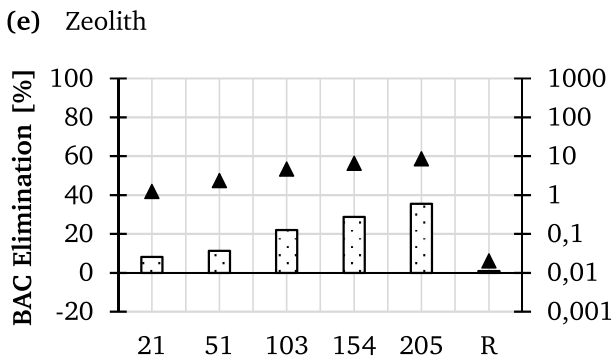
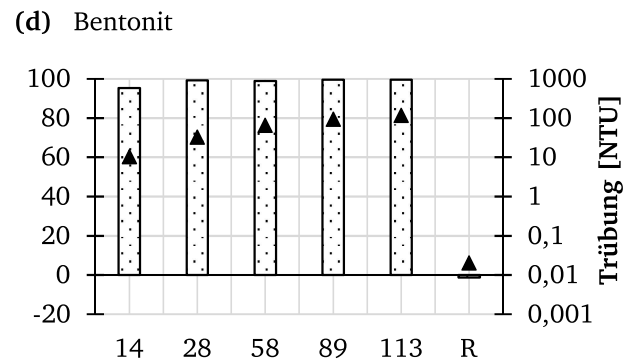
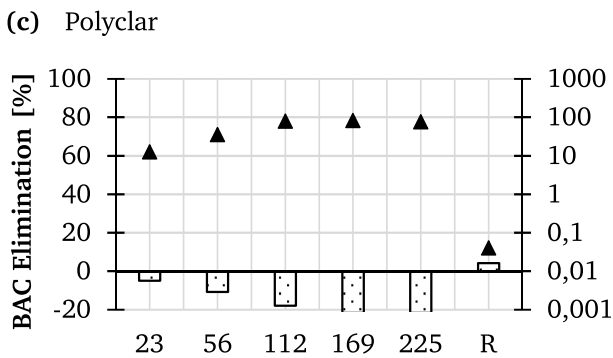
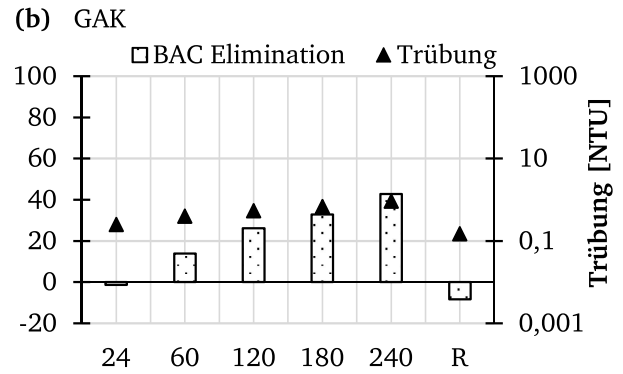
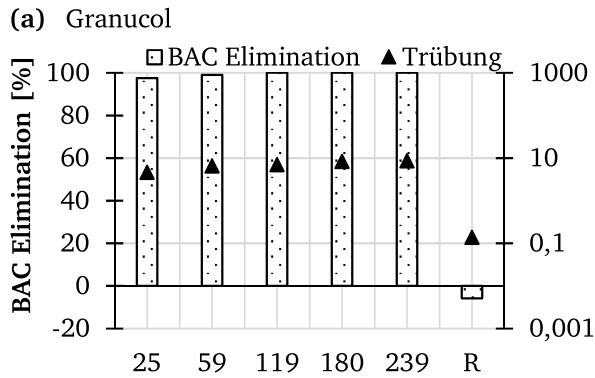
4.4.1 Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC in destilliertem Wasser

Aufgrund des adsorptiven Charakters von BAC rückten insbesondere Zusatz- und Wirkstoffe in den Vordergrund, die eine hohe Adsorptionskapazität (und/oder Ionenaustauschkapazität) aufweisen. Hierunter fallen vorwiegend pulverisierte wie granuliert Aktivkohle, Bentonit, Zeolith und Ionenaustauscherharze. Neben diesen aufgeführten Wirkstoffen wurde ebenso ein kommerzielles Adsorptionsmittel auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVPP) untersucht, welches die Entfernung von kationischen Tensiden gewährleisten soll. Dargestellt sind im Nachfolgenden in Abbildung 33 die Ergebnisse der Vorversuche mittels (a) Granucol, (b) GAK, (c) Polyclar, (d) Bentonit, (e) Zeolith, (f) Ionenaustauscherharze, (g) Cleanfloc und (h) Cleanfloc+Fe in destilliertem Wasser hinsichtlich der BAC-Elimination und der Trübung im Überstand der Probe in Abhängigkeit der eingesetzten Wirkstoffmengen pro mg BAC auftragen. Bei „R“ handelt es sich um die Referenzprobe mit 10 mg BAC/l jedoch ohne Wirkstoff um unerwünschte Adsorptionen an Versuchsstand und Rührreinheit auszuschließen. Zusätzlich wurden Blank-Proben durchgeführt, die Wirkstoffe aber kein BAC enthalten haben, wodurch ggfs. Störeffekte bei der photometrischen BAC-Bestimmung identifiziert bzw. eliminiert werden können. Die Blank-Proben sind nicht grafisch dargestellt.

Bereits die niedrigste untersuchte Menge von 25 mg Granucol/mg BAC erzielte eine Entfernung des Hemmstoffs um 98 %. Bei höheren Einsatzmengen wurde eine vollständige Entfernung erzielt. Nach einer Absetzzeit von 30 Minuten betrug die Trübung des Überstands bei allen untersuchten Wirkstoffmengen (25 – 239 mg Granucol/mg BAC) 5 – 10 NTU und lag damit über der Referenzprobe (0,14 NTU). PAK befand sich nach wie vor in dem Testansatz. Eine Trennung der PAK bedarf eine zusätzliche Abscheidevorrichtung (bspw. nachgeschaltete Filtration), die im Rahmen des Untersuchungsrahmens nicht weiterverfolgt wurde. Ein positiver Zusammenhang zwischen der eingesetzten Wirkstoffmenge und der Adsorptionsleistung ließ sich in Bezug auf GAK feststellen. Die höchste untersuchte Menge von 240 mg GAC/mg BAC erzielte eine Entfernung von 43 %. Zudem betrug die Trübung mit der Referenz vergleichbare Werte < 1 NTU. Für die nachfolgenden Untersuchungen mit halbsynthetischem Brauereiabwasser wurden die Wirkstoffmenge erhöht sowie ggfs. die Auswirkung auf die Trübung näher untersucht. Bei dem kommerziell erhältlichen Adsorptionsmittel Polyclar sind im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnissen negative Entfernungsraten nachweisbar. Die gemessenen BAC-Konzentrationen in den Proben wiesen höhere Werte auf als die Referenzprobe. Zudem wurde in der Blank-Probe ein Mehrbefund an BAC gemessen. Der Einsatz von Polyclar eignete sich nicht zu Entfernung von BAC. Zudem kam es zu Störung der photometrischen BAC-Bestimmung.

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. Wie aus Abbildung 33 (e) ableitbar, lag in Bezug auf Zeolith ebenfalls eine positive wirkstoffmengenproportionale BAC-Elimination vor. Erhöhte Trübungswerte (8,5 NTU) wurden durch die kleinere Körnung der Zeolithpartikel hervorgerufen. 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 lassen. Bezüglich der Ergebnisse unter Verwendung von Cleanfloc in Abbildung 33 (g) und Cleanfloc+ Fe (h), konnte festgehalten werden, dass eine BAC Entfernung nicht erzielt worden ist.



(g) Cleanfloc

(h) Cleanfloc + FeCl₃

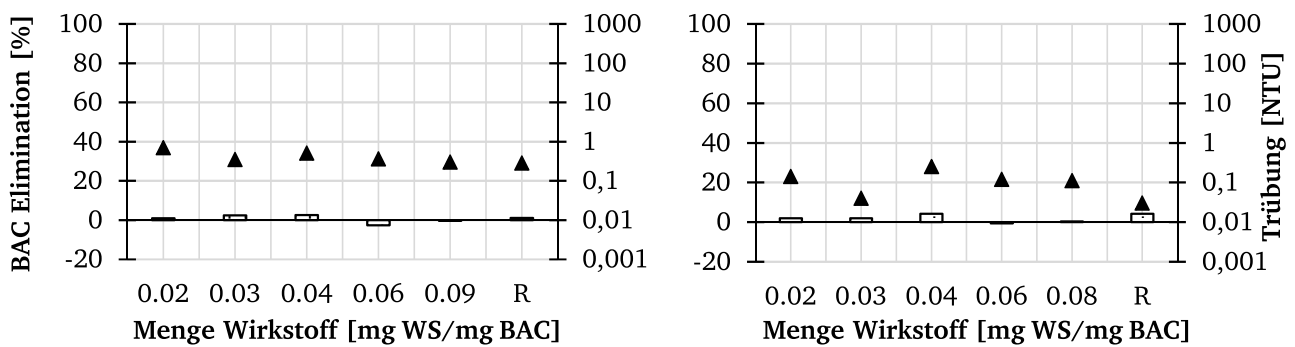


Abbildung 33: Entfernung von BAC und Einfluss auf die Trübung NTU beim Einsatz von (a) Granucol, (b) GAK, (c) Polyclar, (d) Bentonit, (e) Zeolith, (f) Ionenaustauscherharze, (g) Cleanfloc, (h) Cleanfloc + FeCl₃

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, GAC, Bentonit, Zeolith sowie Ionenaustauscherharze bewirkten in Abhängigkeit der eingesetzten Wirkstoffmenge die Entfernung von BAC aus der Lösung. In Abbildung 34 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 granuliert Stoffe tendenziell niedrigere NTU-Werte, sofern sich kein Abrieb bildete.

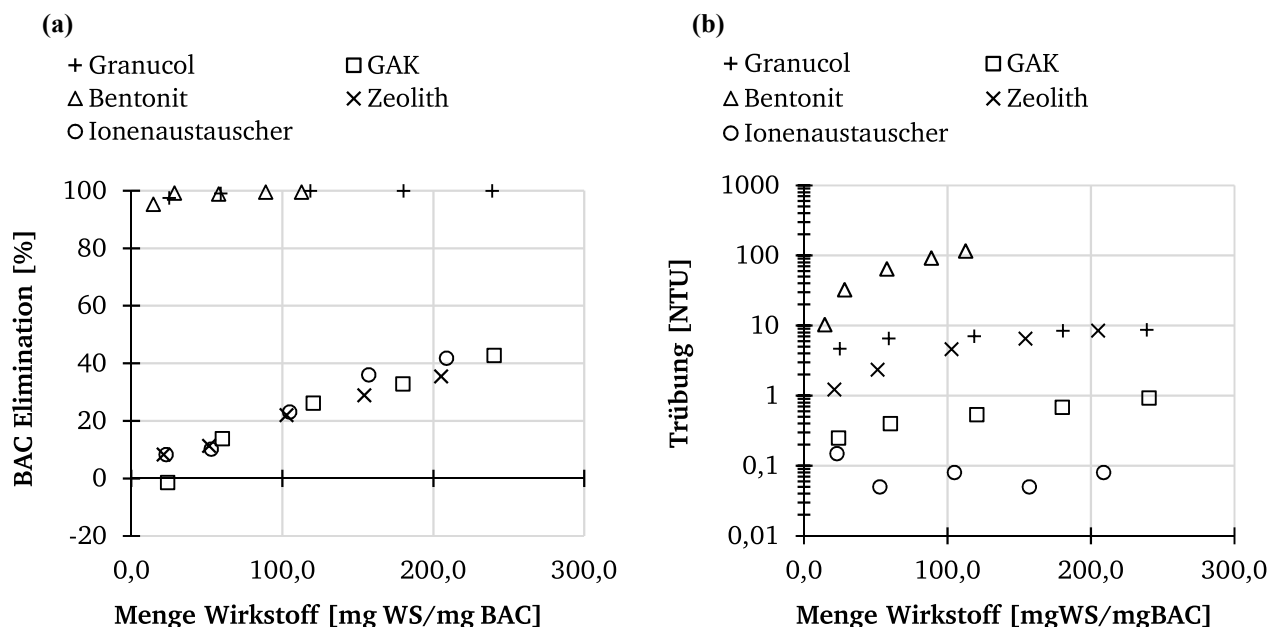


Abbildung 34: (a) Entfernung von BAC und (b) Einfluss auf die Trübung NTU in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge in destilliertem Wasser

4.4.2 Voruntersuchungen zur Entfernung von BAC in Brauereiabwasser

Zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die kontinuierlich betriebenen Reaktoren war es erforderlich die Wirkstoffe ebenso in halbsynthetischem Brauereiabwasser zu testen und hiermit ihre Effektivität sowie Selektivität der Wirkstoffe gegenüber anderen Inhaltsstoffen in der komplexeren Matrix zu untersuchen. Hierbei wurden lediglich die wirksamsten Wirkstoffe aus der vorherigen Voruntersuchung betrachtet und ggfs. bzgl. der Wirkstoffmenge angepasst. Zudem wurden neben der BAC-Entfernung weitere Parameter wie DOC, N, Ca^{2+} , Fe^{2+} etc. analysiert und betrachtet.

Abbildung 35 fasst die Ergebnisse der Jar-Tests bezüglich der BAC-Entfernung und Trübung in Abhängigkeit der untersuchten Wirkstoffmenge zusammen. Es wurde eine Anpassung der getesteten Wirkstoffe durchgeführt, so dass ein weiter Bereich der BAC –Elimination abgedeckt sowie die positive Korrelation zwischen Entfernungsrate und Wirkstoffmenge dargelegt werden konnte. Die Einsatzmenge von Granucol konnte stark reduziert werden, infolgedessen eine Granucolmenge zwischen 13 und 17 mg/mg BAC 98,9 – 100%ige BAC-Entfernung erzielte.

Eine 80%ige BAC-Entfernung war durch die Zugabe von 522 mg GAC/mg BAC realisierbar. Bei GAK ließen sich weitere Erkenntnisse hinsichtlich der Einsatzmenge ableiten. Während im destilliertem Wasser 120 mg GAK/mg BAC 26 % des BACs entfernen, waren im Abwasser 147 mg GAK/mg BAC für eine 23%ige Entfernung notwendig. Ähnliche Erkenntnisse ließen sich auch in Bezug auf den Einsatz von Ionenaustauscherharzen ableiten, wonach 10 % mehr Wirkstoff eingesetzt werden mussten um dieselbe Entfernungsrate zu erreichen. Aus Basis diese Ergebnisse und die Betrachtung weiterer Parameter im späteren Verlauf zeigten, dass GAK und Ionenaustauscherharze in ihrer Adsorptionsleistung nicht BAC-selektiv sind und mit weitere Adsorbaten beladen wurden.

75 – 78 % des BAC ließen durch die Zugabe von 759 mg Zeolith/mg BAC, respektive 522 mg GAK/mg BAC entfernen. Höhere Entfernsraten >96 % erfolgten durch den Einsatz von 666 mg Ionenaustauscherharze/mg BAC sowie 13 mg Granucol/mg BAC. In Bezug auf die Trübung lagen die Werte bei nahezu allen Wirkstoffen bei ± 10 NTU, mit Ausnahme von Zeolith. Die positiven Korrelationen zwischen der Einsatzmenge und der BAC-Entfernung ermöglichte zudem die Extrapolation volumenspezifischer zur vollständigen Behandlung des halbsynthetischen Abwassers benötigter Wirkstoffmenge. Zur Behandlung von einem Kubikmeter Abwasser mit einer Konzentration von 10 mg BAC/l werden insgesamt 140 g Granucol, 6.900 g GAK, 11.000 g Zeolith sowie 7.600 g Ionenaustauscherharze benötigt. Die abgeschätzten Kosten hierzu belaufen sich auf 1,90 €/m³ (Granucol), 260 €/m³ (GAK), 0,50 €/m³ (Bentonit), 24 €/m³ (Zeolith) und 950 €/m³ (Ionenaustauscherharze).

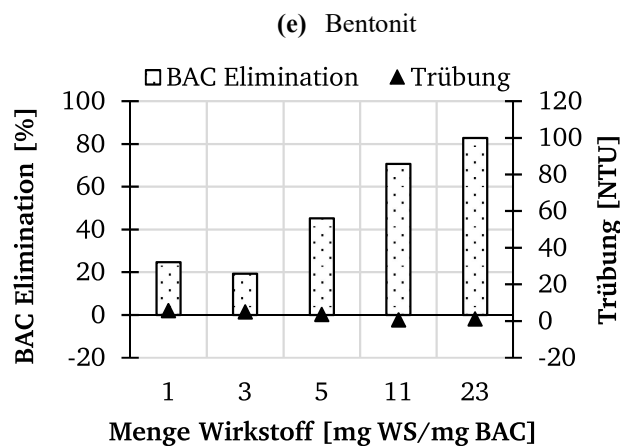
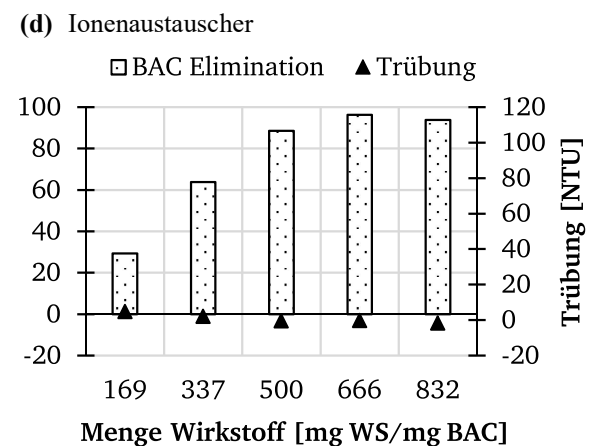
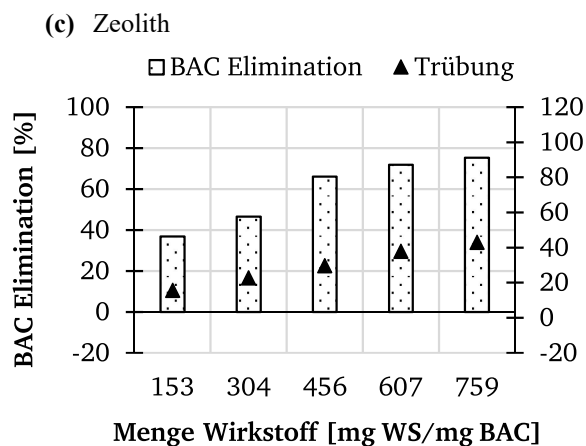
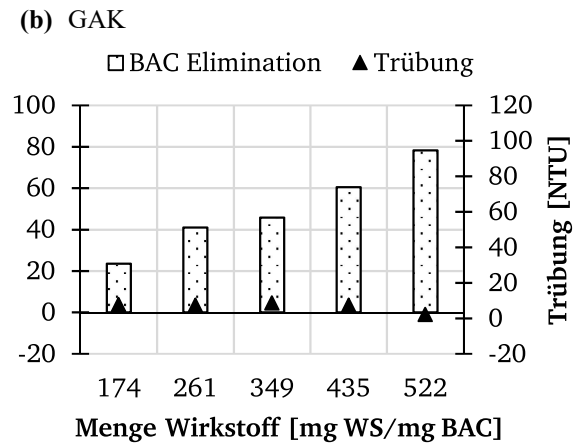
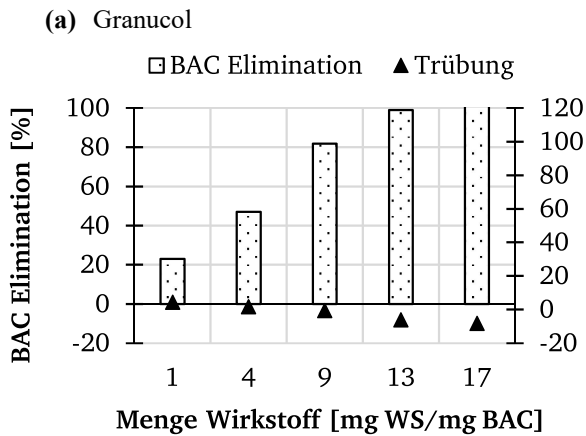


Abbildung 35: Entfernung von BAC und Einfluss auf die Trübung NTU beim Einsatz von (a) Granucol, (b) GAK, (c) Zeolith, (d) Ionenaustauscherharze, (e) Bentonit

In der nachfolgenden Abbildung 36 ist in (a) die DOC-Elimination und in (b) die N-Elimination in Abhängigkeit der Einsatzmenge der jeweiligen untersuchten Wirkstoffe aufgetragen. Die meisten Wirkstoffe wiesen keinen signifikanten Effekt auf die DOC-Konzentration auf. Lediglich GAK war durch eine zusätzliche DOC-Entfernung um 12 % gekennzeichnet. Ebenso wurden 14% des N durch GAK mitentfernt, wodurch die Unselektivität gegenüber BAC verdeutlicht wird. Als weitere N-entfernende Wirkstoffe sind hierbei Zeolith und Ionenaustauscherharze mit jeweils 7,5 und 5,5 % zu erwähnen. Daten

bezüglich Granucol und Bentonit lassen keine eindeutige Aussage über deren Interaktion mit stickstoffhaltigen Stoffen treffen.

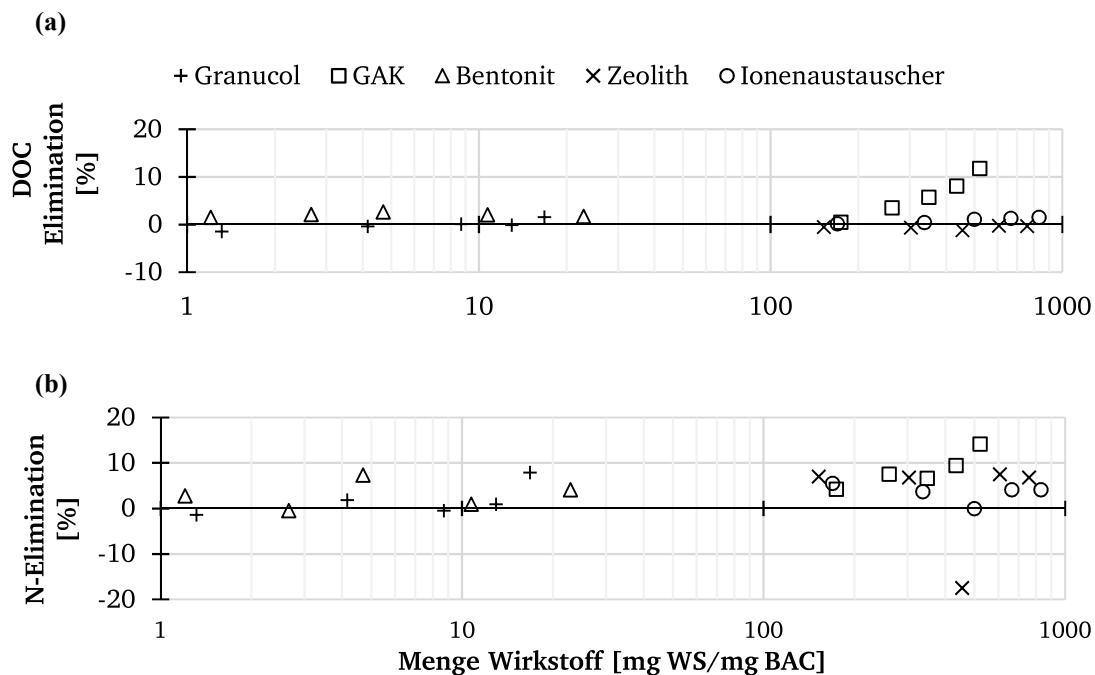


Abbildung 36: Entfernung und Einfluss auf (a) DOC und (b) Stickstoff (N) der verwendeten Wirkstoffe in Brauereiabwasser

Zur Beurteilung der Interaktion zwischen den untersuchten Wirkstoffen und ausgewählten Kationen (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} und Na^+) ist die nachfolgende Abbildung 37 (a) – (e) heranzuziehen. Die stärksten Auffälligkeiten ergaben sich bei der Betrachtung des Ionenaustauscherharzes, welcher mit einer Einsatzmenge von 832 mg/mg BAC Ca^{2+} , K^+ und Mg^{2+} um 57, 78, respektive 90 % mitentfernte. Demnach ist die Selektivität in Bezug auf BAC gegenüber anderen in der Lösung vorhandenen Kationen als schlecht einzustufen. Fe^{2+} -Ionen wurden durch den Wirkstoff nicht ausgetauscht. Im Gegensatz hierzu ist die beachtliche Menge an freigesetzten Na-Ionen durch die Ionenaustauscherharze zu erwähnen, welche über 1000 % der ursprünglichen Na-Konzentration im Abwasser betrug (hier nicht dargestellt). Granucol wies eine deutliche lineare Korrelation zwischen der eingesetzten Wirkstoffmenge und der Entfernung von Fe auf. Mit 16,8 mg Granucol/mg BAC konnten zusätzlich 30 % des Fe mitentfernt werden. Granucol ist jedoch nicht durch eine Adsorptionsaffinität gegenüber anderen untersuchten Stoffen außer BAC gekennzeichnet, weshalb es sich bei der Fe-Elimination auch um die Bildung von Fe-Hydroxiden handeln könnte. Effekte anderer Wirkstoffe auf die Fe-Konzentration ließen sich nicht eindeutig identifizieren. Granucol und Bentonit bewirkten keine signifikanten Effekte auf die im Abwasser befindlichen Kationen. Die Ionenaustauschfunktion von Zeolith wird anhand der Entfernung von 6 % Mg^{2+} und Freisetzung von 6 % K^+ deutlich. Zudem wurde eine 30%ige Zunahme der Na^+ -Ionen durch die Verwendung von Zeolith deutlich. Zeolith besteht aus einem Alumosilikat-Gitter, das Na^+ als schwach gebundenes Alkalimetall aufweist und sich am ehesten rauslöst. In der vorliegenden Anwendung wurden Na^+ -Ionen gegen Mg^{2+} -Ionen, BAC sowie andere Stickstoffverbindungen ausgetauscht.

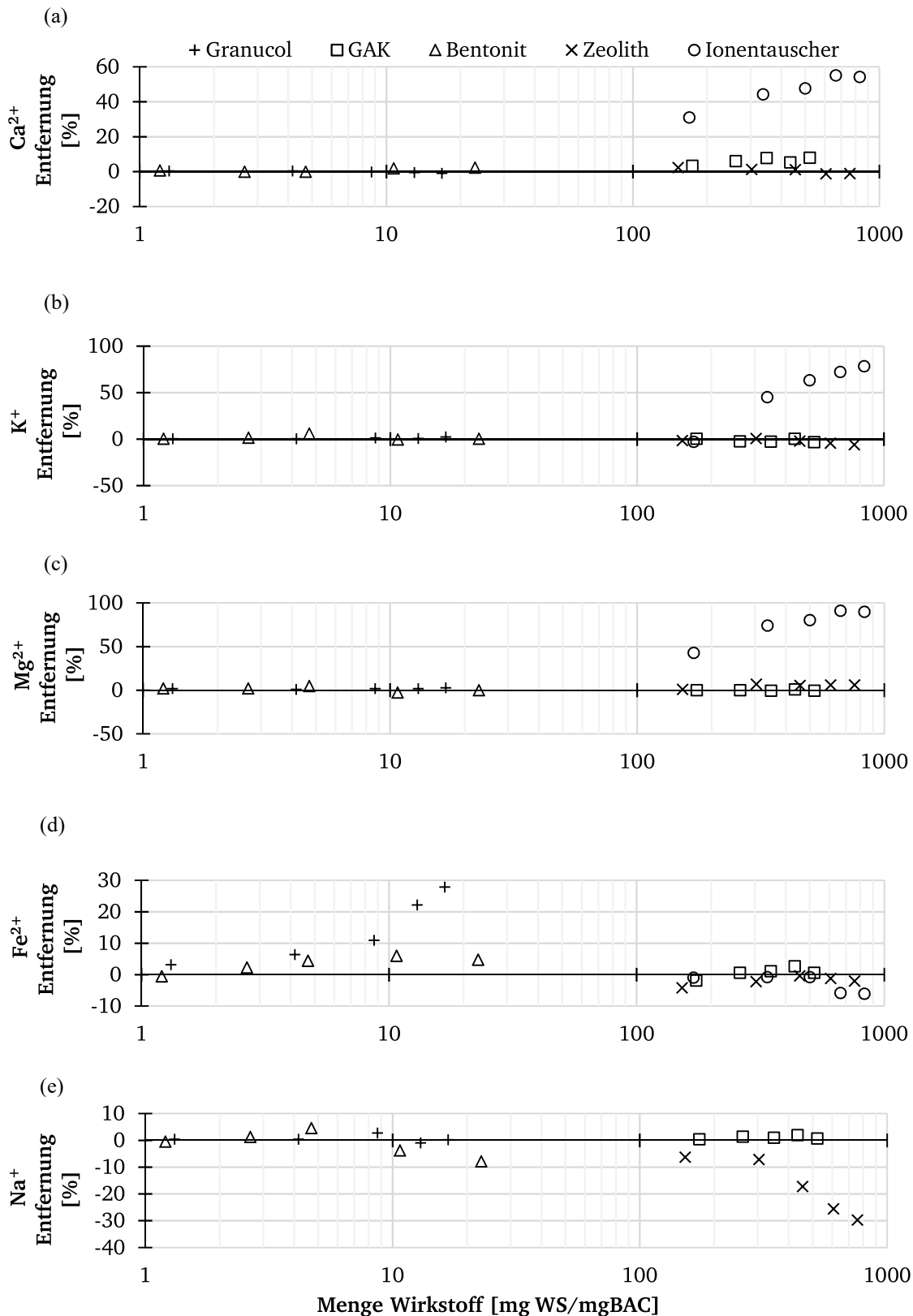


Abbildung 37: Entfernung und Einfluss auf (a) Ca^{2+} , (b) K^{+} , (c) Mg^{2+} , (d) Fe^{2+} und (e) Na^{+} in Brauereiabwasser durch die verwendeten Wirkstoffe

4.4.2.1 Erforderliche Zusatzbehandlung nach der Bentonit-Zugabe

Aufgrund der unzureichenden Absetzbarkeit des Bentonits war eine zusätzliche Nachbehandlung des Zulaufs erforderlich. Die Auswirkungen des Zulaufs, der Rest-Bentonit beinhaltete, konnte nicht abgeschätzt werden. Zum einen ist es unklar, wie sich das an Bentonit-Partikel gebundene BAC im Reaktor verhält und damit auf die Bakterien wirkt. Zum anderen bestand die Gefahr, dass eine zusätzliche Belastung des Reaktors mit festem, anorganischem Material zu Ablagerungen und somit zur Verringerungen des nutzbaren Reaktorvolumens führen kann. Zudem hätte die Zufuhr von anorganischen Bentonit-Partikeln die Verdrängung der aktiven Biomasse aus dem System verursachen können. Aus diesem Grund wurden außerplanmäßig weitere Untersuchungen mittels anionischen, kationischen und nichtionischen FHM zur Fällung/Flockung des Rest-Bentonits durchgeführt. Die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungsreihen werden nicht diskutiert. Letztendlich wurde auf Basis der Ergebnisse entschieden, eine Kombination aus kationischen und anionischen FHM zur Fällung von mit BAC beladenem Bentonit einzusetzen. Das kationische FHM besteht größtenteils aus Polyacrylat, das anionische FHM aus Natriumsilikat (Wasserglas).

4.4.3 Bewertungsmatrix

Aus Basis der ermittelten Ergebnisse und der überschlägigen Kostenbetrachtung wurde eine qualitative Bewertungsmatrix erstellt. Die farbliche Codierung dient der einfacheren Übersicht. Positive Effekte, ausreichende Elimination bzw. geringe Kosten sind in Grün klassifiziert, wohingegen die rote Klassifizierung unerwünschte Mitentfernung weiterer Stoffe außer BAC bzw. nicht selektives Verhalten gegenüber BAC und hohe Kosten symbolisieren. Waren keine eindeutigen Effekte nachweisbar, so wurde diese Stoffe ohne abschließende Klärung in die Kategorie Orange eingeteilt. Es zeigte sich, dass vor allem GAK und Ionenaustauscherharze als Behandlungsmethode für BAC aufgrund der mangelnden Selektivität und hohen Kosten nicht weiter betrachtet werden kann. Zeolith erwies sich ebenfalls als nicht selektiv bezüglich BAC, jedoch waren diese Effekte nicht stark ausgeprägt. Entscheidend für den Ausschluss von Zeolith war die hohe Menge an herausgelösten Trübstoffen und die enorme Freisetzung der Na^+ -Ionen. Anhand der Bewertungsmatrix standen demnach Bentonit und Granucol als mögliche Vorbehandlungsmaßnahme im Vordergrund. Aufgrund der unbekanntem und patentierten Zusammensetzung von Granucol erfolgte die Übertragbarkeit der Maßnahmen auf R3 unter Verwendung von Bentonit.

Tabelle 19: Bewertungsmatrix der Wirkstoffe

| # | Granucol | GAK | Bentonit | Zeolith | Ionenaustauscherharze |
|------------------------------------|----------|--------|----------|---------|-----------------------|
| BAC Elimination | Green | Green | Green | Green | Green |
| Sedimentation | Yellow | Green | Yellow | Red | Green |
| Selektivität ggü. DOC | Green | Red | Green | Green | Green |
| Selektivität ggü. N | Yellow | Red | Yellow | Yellow | Yellow |
| Selektivität ggü. Ca ²⁺ | Green | Yellow | Green | Green | Red |
| Selektivität ggü. mg ²⁺ | Green | Green | Green | Green | Red |
| Selektivität ggü. K ⁺ | Green | Green | Green | Green | Red |
| Selektivität ggü. Na ⁺ | Green | Green | Yellow | Red | Red |
| Selektivität ggü. Fe ²⁺ | Red | Green | Yellow | Green | Yellow |
| Kosten | Green | Red | Green | Yellow | Red |

4.4.4 Untersuchung der Schutzwirkung durch Lecithin

Für die Untersuchung der neutralisierenden Wirkung von Lecithin gegenüber BAC wurden 7 anaerobe Batch-Tests durchgeführt. Alle Batch-Ansätze wurden mit 23 g Pellets sowie Na.-Acetat zur Erzielung einer COD-Anfangskonzentration von 2.000 mg/l angesetzt. Die BAC-Konzentration betrug jeweils 10 und 20 mg/l. Die hinzugegebene Lecithinkonzentration lag bei 1 g/l. Die Wirkung dieser Maßnahme unterschied sich dahingehend, dass Lecithin einen Schutzfilm um die anaeroben Granula bildet und diese vor dem Eindringen von BAC schützt. Eine andere Eigenschaft von Lecithin besteht in der Verbesserung der osmoregulatorischen Vorgänge von Zellen, was die Substrattransfermechanismen beschleunigt. Aus dieser theoretischen Betrachtung wurde die Durchführung von Aktivitätsversuchen für sinnvoll erachtet, deren Ergebnisse in Abbildung 38 dargestellt sind.

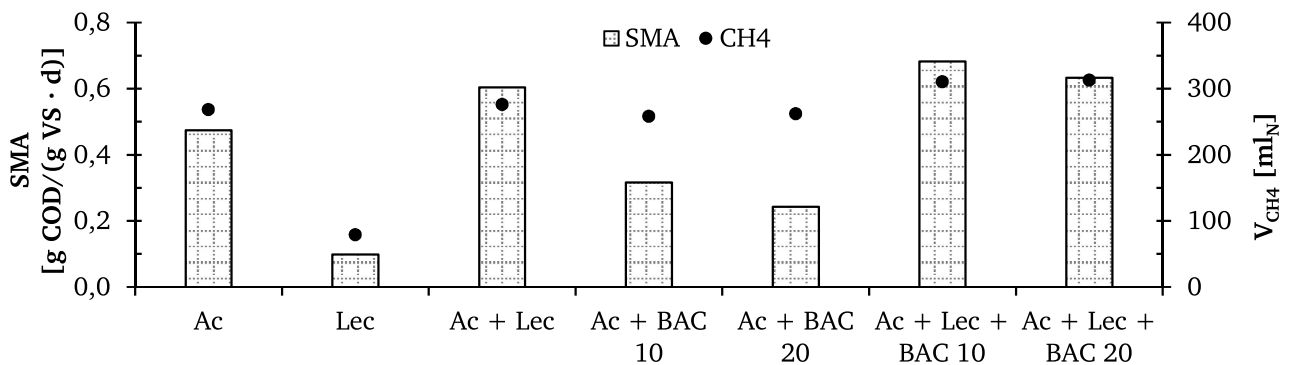


Abbildung 38: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) und (b) produziertes Methanvolumen (V_{CH₄}) der anaeroben Batch-Tests mittels Acetat und unter Zugabe von BAC und Lecithin

Die blindwert-bereinigte acetoklastische Methanaktivität des eingesetzten Inokulums beträgt 0,40 g COD/(g VS·d). In den fünf Versuchstagen wurde das gesamte Acetat zu Methan umgewandelt. Pures Lecithin wurde zwar während des Versuchszeitraums zu einem kleinen Teil verstoffwechselt, die SMA lag aber kaum höher als der Blindwert. Lecithin an sich ist somit anaerob schlecht abbaubar. Die Zugabe von Lecithin hat allerdings die maximale Geschwindigkeit des Acetat-Abbaus um 33% erhöht und die Lag-Phase verkürzt, was auf die vorhin erwähnte zweite Eigenschaft hindeutet. Unter BAC-Exposition konnte in den fünf Versuchstagen das gesamte Acetat in Methan umgewandelt werden. Die hemmende Wirkung von BAC äußerte sich in der Verringerung der SMA um 40 % bzw. 58 % bei BAC-Konzentrationen von 10 bzw. 20 mg/l. Die neutralisierende Wirkung von Lecithin gegenüber BAC entfaltete sich, infolgedessen keine Inhibition feststellbar war. Darüber hinaus zeigten die Proben mit Acetat, BAC und Lecithin gegenüber den Proben mit Acetat und Lecithin höhere SMA. Die Ergebnisse zeigten, dass die Zugabe von Lecithin stimulierend auf die acetoklastische Methanogenen wirkte. Zudem schien der Schutzfilm die Mikroorganismen vor der BAC Exposition zu schützen, jedoch konnte abschließend nicht geklärt werden, wie lange diese Schutzwirkung existiert.

4.4.5 Maßnahmenanwendung bei R2 – Überstöchiometrische Zugabe von Fe

Zur übersichtlicheren Darstellung der Ergebnisse im Rahmen der V-III wurden die beiden Versuchsreaktoren R2 und R3 getrennt betrachtet, jeweils mit dem Referenzreaktor verglichen und diskutiert. Für eine vergleichbare Beurteilung war eine erneute Inbetriebnahme aller Reaktoren notwendig, die innerhalb von 23 Betriebstagen erfolgte. Die Referenzphase ohne Hemmstoffzugabe umfasste 93 Betriebstage, dem sich unmittelbar eine 42tägige kontinuierliche Hemmstoffexposition mittels EDTA anschloss. In diesem Zeitraum wurde R2 EDTA ($c_{\text{EDTA}} = 100 \text{ mg/l}$) hinzudosiert. Als Gegenmaßnahme für die EDTA-Exposition wurden Fe^{2+} -Ionen als Reaktionspartner für EDTA in den Zulauf in Form von Eisen(II)chlorid Tetrahydrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) hinzugegeben. Theoretisch wurden eine zusätzliche Fe-menge von 0,269 mmol/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ festgelegt und beträgt umgerechnet 53,4 mg/l $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Um einen Überschuss zu gewährleisten und die externe Fe-Zufuhr für die Biomasse aufrechtzuerhalten, wurden 63 mg/l an $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hinzudosiert.

Im Nachfolgenden sind die Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{SCOD} und (e) OLR über die gesamte Untersuchungsphase für R1 und R2 aufgetragen. Sowohl in der Referenzphase als auch in der Expositionsphase wies R2 mit R1 vergleichbare Werte auf. Mit tCOD und sCOD Ablaufkonzentrationen zwischen $109 \pm 35 \text{ mg/l}$ und $65 \pm 15 \text{ mg/l}$ (Referenzphase) sowie $157 \pm 54 \text{ mg/l}$ und $112 \pm 42 \text{ mg/l}$ (Expositionsphase) erreichte R1 Abbaugrade zwischen 97 – 94 %. Die Ablaufkonzentrationen von R2 lagen mit 105 ± 18 und 56 ± 20 sowie unter kontinuierlicher Hemmstoffexposition (einschließlich der Gegenmaßnahme) mit 170 ± 47 und 119 ± 18 im vergleichbaren Rahmen. Die Abbaugrade lagen dementsprechend zwischen 97 – 93%. Auch in Bezug auf die VFA im Reaktor lagen die Werte mit durchschnittlich 44 und 36 mg/l sowie 91 und 65 mg/l während der Exposition in einem vergleichbaren sowie stabilen Bereich. Bei gleichbleibender OLR von ca. $10 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ lag die tägliche Gasproduktion in beiden Reaktoren zwischen 7 – 8 Nl/d . In den vorherigen Versuchsphasen konnte bereits geschlussfolgert werden, dass (dis)kontinuierliche Expositionen mittels EDTA keine betrieblichen Leistungsminderungen verursachen. Die dargestellten Ergebnisse bestätigten dies erneut.

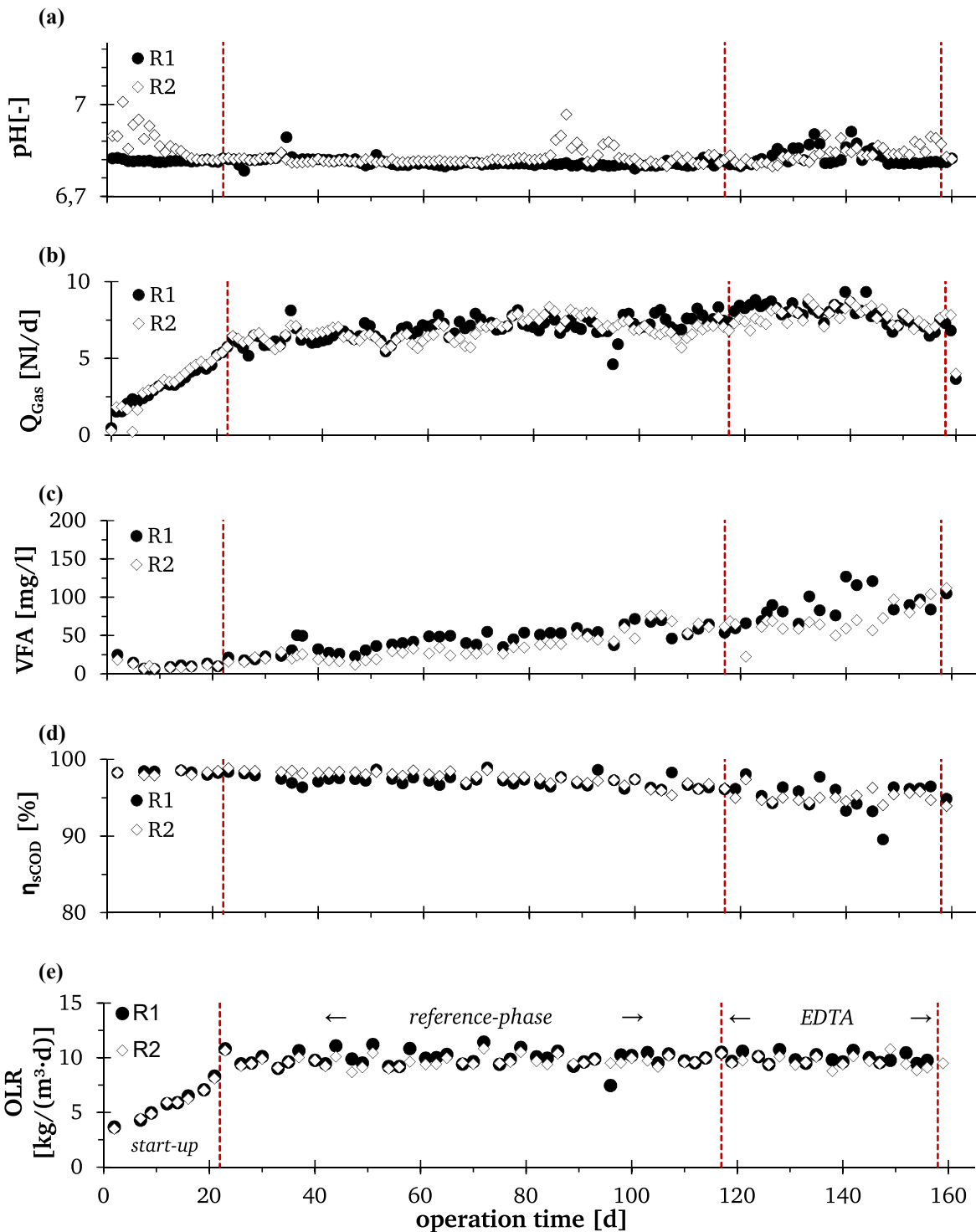
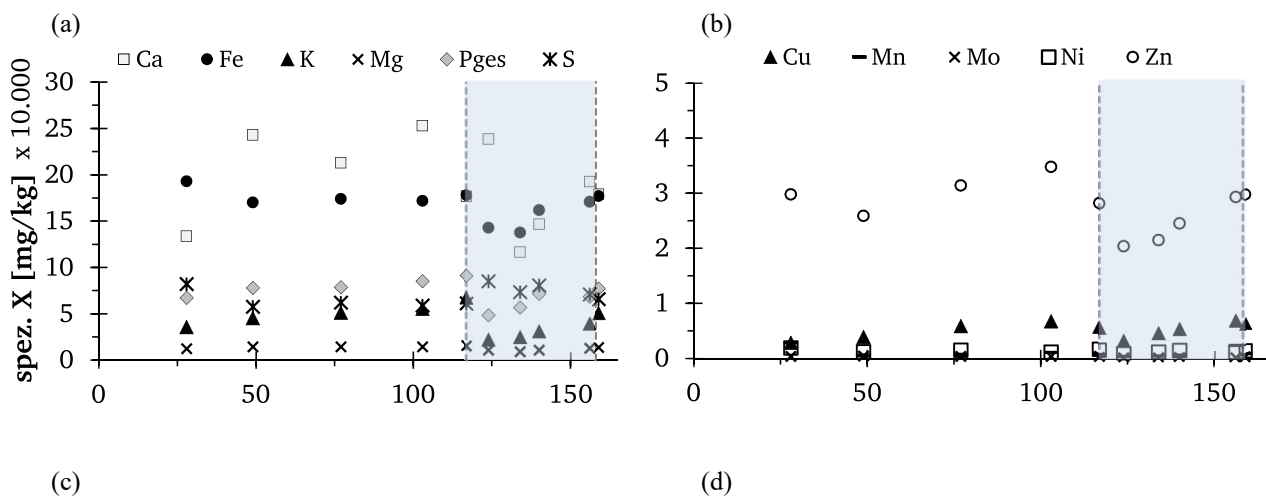


Abbildung 39: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{sCOD} , (e) OLR von R1 und R2 der Betriebsphase bis zum 116. Betriebstag sowie während der Maßnahmenanwendung zwischen Betriebstag 117 – 160

Die Effektivität der Gegenmaßnahme durch überstöchiometrische Zugabe von Fe-Ionen wurde insbesondere hinsichtlich derer Effekte auf den Fe-Gehalt im Glührückstand der pelletierten Biomasse betrachtet. Hierzu sind in Abbildung 40 die Gehalte an Ca, Fe, K, Mg, P_{ges} und S der Biomasse in (a) R1

und (c) R2 aufgetragen. Ergänzend hierzu sind die Gehalte an Cu, Mn, Mo, Ni und Zn für die untersuchten Biomassen in (b) R1 und (d) R2 vorzufinden. Der Ca-Gehalt der Granula lag im Betriebszeitraum durchschnittlich bei 190 ± 45 g/kg in R1 und bei 204 ± 62 g/kg in R2. Sowohl die Mittelwerte der Ca-Gehalte als auch deren Streuung sind bei R2 während der gesamten Betriebszeit nicht signifikant unterschiedlich von den Werten des R1 ($P > 0,05$). Die gleiche Aussage gilt für die S-Gehalte mit mittleren Werten von 70 ± 10 g/kg (R1) und 63 ± 6 g/kg (R2). Somit hat die Behandlung mit EDTA sowie eine überschüssige Zugabe an Fe keinen Einfluss auf die Aufnahme bzw. Freisetzung von Ca und S. Die mittleren Fe-Gehalte im Glührückstand der Biomassen lagen während der gesamten Betriebszeit bei 168 ± 16 g/kg in R1 und 139 ± 24 g/kg in R2. Die Variation der Fe-Gehalte der Granula in R1 und R2 blieben über die gesamte Untersuchungsphase vergleichbar ($P > 0,05$). Im Rahmen von V-I bewirkte die kontinuierliche Zugabe von EDTA eine Abnahme des Fe um 83 %. Während der diskontinuierlichen Exposition hingegen wurde der Gehalt an Fe nach 6 Expositionen um 60 % vermindert. Eine erneute Aufnahme von Fe konnte durch die Zugabe von Fe zwischen den Expositionen erzielt werden. Das Entfernen von mehrwertigen Ionen aus dem granularen Gerüst führt zu einer Verringerung der Stabilität der Granula (Henneken 1995)) sowie in den Untersuchungen von Aquino and Stuckey (2007) zu einer 70%igen Abnahme der SMA. Die Zugabe von Fe im Überschuss konnte in den vorliegenden Untersuchungen einer starken Komplexierung mit Fe aus dem granularen Gerüst entgegenwirken, womit eine Destabilisierung vermieden werden konnte. Leistungsminderungen infolge Aktivitätsverlust konnten in keiner durchgeführten Versuchsphase beobachtet werden. Eine dauerhafte Exposition in höheren Konzentrationen an EDTA könnte jedoch die Bioverfügbarkeit essentieller Spurenelemente beeinträchtigen, infolgedessen ein Aktivitätsverlust auftreten kann.



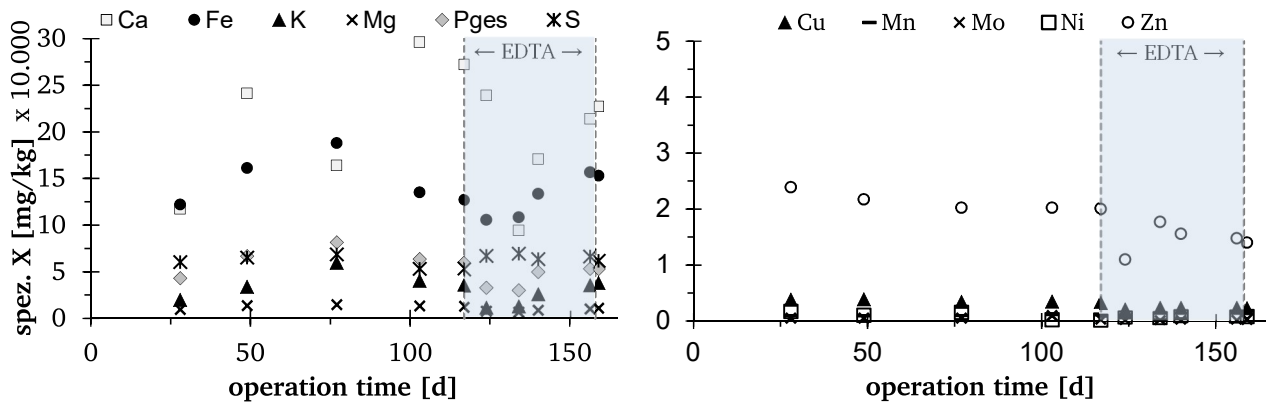


Abbildung 40: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}), Phosphor (Pges), Schwefel (S), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Zink (Zn) in der granulierten Biomasse aus (a) + (b) R1 und (c) + (d) R2

R1 wies während der gesamten Betriebszeit folgende Gehalte der in Abbildung 40 dargestellten Elemente auf: 43 ± 14 g K/kg, 13 ± 2 g Mg/kg, 72 ± 12 g P/kg, $2,8 \pm 0,4$ g Zn/kg, 81 ± 12 mg Co/kg, 525 ± 137 mg Cu/kg, 119 ± 78 mg Mn/kg und 144 ± 25 mg Ni/kg. Negative Auswirkungen hinsichtlich P, Mg und K konnten in R2 nicht festgestellt werden. Der Gehalt an Zn in R2 zeigte jedoch signifikante Unterschiede auf. Innerhalb der Expositionsphase war bei R2 eine 30%ige Abnahme nachweisbar. Elemente mit höheren Stabilitätskonstanten, wie im Falle von EDTA und Zn vorliegt, können andere Metalle aus einem bereits gebildeten Komplex verdrängen. Die Spurenelemente Co und Ni wiesen während der Expositionsphase in R2 mit Werten von 49 ± 21 mg Co/kg und 64 ± 27 mg Ni/kg signifikant niedrigere mittlere Gehalte auf als in R1. Dieser Sachverhalt könnte auf die höheren Stabilitätskonstanten mit EDTA zurückgeführt werden, die eine Komplexierung und Auswaschung der Elemente aus den Granula bewirkten. Angesichts der ebenfalls höheren Stabilitätskonstante von Cu mit EDTA als von Fe mit EDTA, konnte eine Abnahme des Cu Gehalts von 362 ± 21 mg/kg auf 264 ± 39 mg/kg nachgewiesen werden, welches als eine Verdrängung des Kations aus dem Komplex interpretiert wird. Ob EDTA-Komplexe mit Cu, Co, Ni und Zn im Ablauf von R2 vorlagen, konnte aufgrund der Nachweisgrenze von $< 0,05$ mg/l bei der ICP-Analytik der flüssigen Phase nicht geklärt werden. Lediglich die Zn-Konzentrationen waren während der Expositionsphase messbar. Es wurden Konzentrationen zwischen $0,063 - 0,097$ mg/l im Ablauf von R2 detektiert, was die Theorie der zusätzlichen EDTA-Zn Komplexe bestätigt, da sie vor der Exposition nicht nachweisbar waren.

4.4.5.1 Auswirkungen auf SMA und Anteil der Methanbakterien

Die lange, substratlose Lagerung der Granula führte zu einer Abnahme der SMA, die zum Zeitpunkt der Animpfung bei $0,25$ g COD/(g VS·d) lag. Nach der Inbetriebnahme erhöhten sich die SMA jeweils auf $0,65$ g COD/(g VS·d) bei R1 und auf $1,0$ g COD/(g VS·d) bei R2. Der abnehmende Trend während der Referenzphase war in beiden Schlämmen zu beobachten. Zwischen den Betriebstagen 124–154 wies die Referenzbiomasse vergleichsweise eine konstante SMA von $0,25 \pm 0,04$ g COD/(g VS·d) auf. Zu Beginn der Expositionsphase verdoppelte sich die SMA in R2, nahm jedoch bis zum Ende der Phase

allmählich ab. Mit einem Endwert von 0,28 g COD/(g VS·d) konnten im Vergleich zur Referenzbiomasse keine nachteiligen Auswirkungen abgeleitet werden. Die Verdopplung der SMA zu Beginn der Expositionsphase in R2 ließ sich nicht abschließend erklären. Zeitgleich konnte in diesem Zeitraum eine stark fädige Struktur der Pellets sowie ein großer Anteil an feinen Pellets in R2 beobachtet werden, welches als Biomassewachstum interpretiert wird. Die vergrößerte spezifische Oberfläche der kleineren Pellets könnte zu einer kurzfristigen Aktivitätserhöhung geführt haben. Mit zunehmender Granulierung nahm die Aktivität jedoch erneut ab.

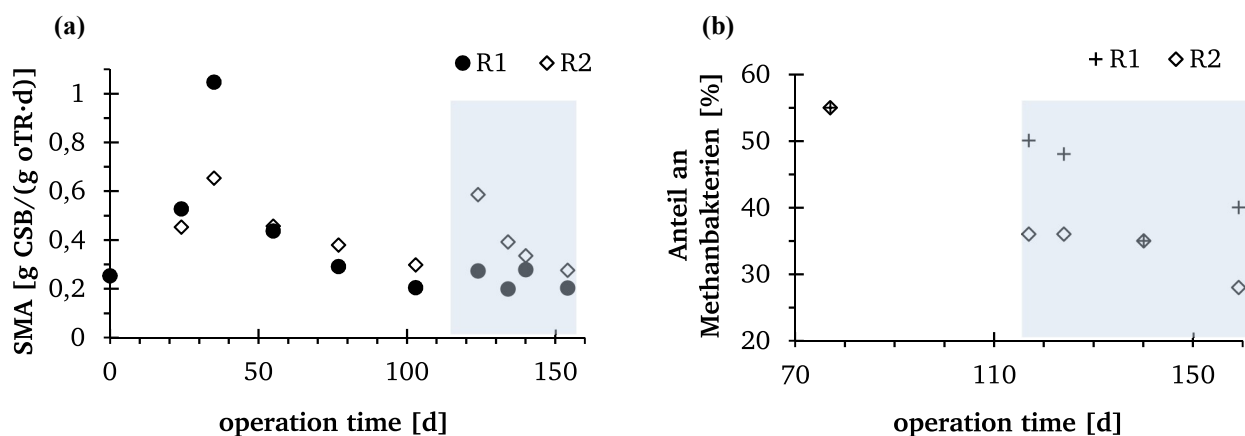


Abbildung 41: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) sowie (b) Anteil der Methanbakterien der Biomassen aus R1 und R2 während der Maßnahmenanwendung

Hinsichtlich der Biomasse aus R2 war ein Zusammenhang zwischen der SMA und dem Anteil der Methanbakterien ableitbar. Zu Beginn lag der Anteil an Methanbakterien von R1 bei 55 %: Innerhalb von 47 Betriebstagen ist eine Abnahme dieses Anteils um 8 % zu verzeichnen gewesen, welches mit der 10%igen Abnahme der SMA korreliert. In den darauffolgenden Messungen ist bei beiden Parametern eine leichte Abnahme vorhanden. Die Ergebnisse der SMA und des Anteils an Methanbakterien in R2 konnten jedoch nicht zusammenhängend diskutiert werden. Während die SMA zwischen den Betriebs-tagen 77 – 124 um 57 % stieg, sank der Methanbakterienanteil von 55 auf 36 %. Auffällig ist, dass dieser Anteil in den darauffolgenden Betriebswochen nahezu gleichbleibend ist, dies jedoch nicht mit der SMA korreliert. Vor dem Hintergrund, dass es sich hierbei um eine erstmalige Anwendung der Untersuchungsmethode der Fluoreszenzmikroskopie handelt, sind die Ergebnisse bedingt diskutierbar. Im Rahmen der Probenvorbereitung sowie der (teils subjektiven) Schwellenwertsetzung bei der optischen Auswertung des mikroskopischen Bildes kann es zu einer Vielzahl an Anfälligkeiten und Fehlern kommen.

4.4.6 Maßnahmenanwendung bei R3 – Bentonit + Lecithin

Zur Übertragung der Ergebnisse aus den Vorversuchen auf den kontinuierlich betriebenen Versuchsreaktor R3 unter Hemmstoffexposition wurden die Maßnahmen mittels Bentonit sowie Lecithin ausgewählt. Während es sich bei der Verwendung von Bentonit um eine Vorbehandlungsmaßnahme des Reaktorzulaufs handelt, stellte die Zugabe von Lecithin zur Benetzung der granularen Biomasse im

Reaktor eine präventive Maßnahme dar. Beide Maßnahmen umfassten jeweils eine 14tägige Untersuchungszeit. Die Ermittlung der zugeführten BAC-Konzentration von 2,2 mg/l erfolgte auf Basis der zuvor ermittelten kritischen BAC-Fracht, ab der ein Reaktorversagen vorhergesagt werden kann. Im ersten Teil der Untersuchung stand die zusätzliche Vorbehandlung des Reaktorzulaufs an den Betriebstagen 117 – 120 sowie 124 – 127 mit Bentonit im Vordergrund, welches bei der ersten Anwendung in einer Konzentration von 50 mg TR/l einem Vorbehälter gefüllt mit 60 l Brauereiabwasser hinzugegeben wurde. Nach einer Rührzeit von 15 Minuten wurden kationische FHM (0,2 mg WS/l) zur Koagulation hinzu pipettiert sowie anionische FHM (13,2 mg WS/l) zur Ausbildung größerer Flocken beigegeben. Nach einer Sedimentationszeit von 15 Minuten, wurde der klare Überstand in den Zulaufbehälter gepumpt. Zur Überwachung des Behandlungserfolgs wurde jeweils eine filtrierte Rückstellprobe aus dem Abwasser nach dem Sedimentationsschritt gezogen und photometrisch auf BAC analysiert mit Ergebnissen < Bestimmungsgrenze. Nach dem Feststellen betrieblicher Probleme, die der ersten Exposition folgten, wurde für die zweite Exposition ein Test auf Restgehalt der FHM im Abwasser in Anlehnung an den Restpolymer-Test nach (DVGW W 219 (A):2010) durchgeführt. Während die Mengen an Bentonit und FHM der ersten Maßnahmenanwendung denen aus den Vorversuchen ermittelten Wirkstoffmengen entsprach, mussten für die zweite Anwendung das Verhältnis zwischen Bentonit und FHM angepasst werden. Auf Grundlage des Restpolymer -Tests wurde sowohl die Bentonitmenge auf 500 mg TR/l erhöht als auch die Konzentrationen der FHM (kationisch: 0,02 mg WS/l; anionisch: 13,2 mg WS/l) reduziert.

Die dreitägige Zufuhr von Lecithin (0,8 g/l) erfolgte am 135. und 142. Betriebstag. Die spezifische Wirkstoffmenge lag in beiden Anwendungen bei 0,4 g Lecithin pro g VS. Zur Benetzung der Biomasse im Reaktorsystem wurde die Lecithin-Dosierung für 3 Betriebstage fortgesetzt, nach deren Absetzen die kontinuierliche BAC-Exposition einsetzte. Nach der zweiten Lecithin-Dosierung zwischen den Betriebstagen 142 – 145 wurde die BAC-Exposition für 14 Tage fortgesetzt.

Nachfolgend werden die betrieblichen Resultate von R1 und R3 in Abbildung 42 dargestellt und anhand der Parameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{sCOD} und (e) OLR diskutiert. Die Auswirkungen der ersten Anwendung von Bentonit und damit der unerwünschten Zufuhr von Rest-FHM in das Reaktorsystem resultierten in betriebstechnischen Störfällen. Unmittelbar nach der ersten Anwendung kam es zu einer Verringerung der Biomasse aus R3 um 46% infolge von starken Flotationserscheinungen der Pellets. Das Auswaschen der Biomasse sowie die Reste der FHM verschmutzten den nachgeschalteten Absatzbehälter bzw. die pH/Redox-Sonde, infolgedessen die NaOH-Dosierung nicht erwartungsgemäß funktionierte. Teilweise wurden zu hohe pH-Werte gemessen, obwohl die realen Werte unter 6,7 lagen. Kurzfristig musste die Sonde öfters gereinigt bzw. kalibriert werden und ggfs. ausgetauscht werden. Eine Benetzung mit Lecithin führte zu vergleichbaren Auswirkungen.

Bei gleichbleibender OLR von ca. 10 kg COD/(m³·d) konnten vergleichbare Gasproduktionsraten wie sCOD-Abbaugrade zwischen R1 und R3 in der Referenzphase erzielt werden. Während der Bentonit-Anwendung durch die Rest-FHM erhöhten sich die COD Ablaufwerte leicht auf tCOD = 202 – 268 mg/l sowie sCOD = 141 – 208 mg/l. Die VFA betragen in dem Zeitraum 115 – 172 mg/l. Auch der η_{sCOD} lag

demnach bei 90 %. In Bezug auf die Reaktorleistung sind die Auswirkungen jedoch zu diesem Zeitpunkt als gering einzustufen. Allerdings konnte nach der ersten Expositionswoche ein starker Rückgang des GV der Biomasse in R3 auf einen Tiefstwert von 72 % beobachtet werden. Laut Herstellerangaben enthält das kationische FHM jeweils kleine Mengen < 2,5 % an Adipinsäure und Sulfamidsäure. Beide Inhaltsstoffe haben laut SDB eine gewisse Toxizität gegenüber Belebtschlammorganismen gezeigt. Außerdem besteht das anionische FHM zu einem Anteil zwischen 10 % und 20 % aus Wasserglas, das laut SDB ebenfalls bakterientoxisch wirkt. Wasserglas, das im anionischen FHM enthalten ist, kann ebenfalls zur einer Belegung der Granulooberfläche führen. Beim Kontakt mit Calcium kann Wasserglas eine Calciumsilikatschicht formen, die für Mikroorganismen undurchdringlich ist (Binnewies et al. 2016) und somit zu Flotation führen kann. Der verringerte GV des Schlammes ließ sich unter Umständen ebenfalls mit dem Kontakt zwischen dem anorganischen Wasserglas und der Biomasse erklären.

Trotz der geringen Leistungseinbußen sowie betrieblichen Probleme im ersten Teil der Untersuchungen wurde die Maßnahme der Lecithin-Zugabe durchgeführt. Ab der ersten Benetzung mit Lecithin waren deutliche Verminderungen der Gasproduktion zu verzeichnen. Die täglich produzierte Gasmenge sank nach der ersten Lecithin-Dosis am 135. Betriebstag um 28 %. Die zweite Lecithin-Dosis am 142. Betriebstag resultierte wiederum in einer Verschlechterung dieser um 37 %. Als mögliche Ursache könnte die massive Schaumbildung im Reaktor für diesen Effekt verantwortlich sein. Der Gasfluss bzw. die Erfassung des Gases im Reaktorkopf wurde durch die Schaumschicht erschwert. Eine andere Begründung zielt darauf, dass das Lecithin-Schutzschild den Gastransfer behindern haben könnte. Da in Bezug auf Lecithin dessen Stofftransport fördernde Wirkung im Vordergrund der theoretischen Betrachtungen stand, ist die mögliche Gasblockage als unwahrscheinlich einzustufen. Nach Absetzen der Lecithin-Zugabe und damit der Reduktion der Schaumschicht wurde die ursprüngliche Gasproduktion erneut erreicht. Die durchgehende 14tägige BAC-Exposition unmittelbar nach der zweiten Lecithin-Zugabe verhinderte jedoch nicht die fortlaufende Abnahme der Gasproduktion (< 2,5 Nl/d), Erhöhung der VFA (> 500 mg/l) und die Verschlechterung des η_{sCOD} (< 75 %). COD-Messungen des Zu- und Ablaufs während und nach der Lecithin-Zugabe haben ergeben, dass Lecithin wie beabsichtigt größtenteils im Reaktor verbleibt. Die spezifische Methanbildung pro sCOD abgebaut nach der Lecithin-Benetzung änderte sich nicht signifikant, sodass eine unerwünschte inhibierende Wirkung auf die Biomasse ausgeschlossen werden kann. Dennoch hatte Lecithin eine vergleichbare Wirkung auf den Betrieb der Reaktoren unter einer Hemmstoffexposition; Flotation und Verlust der Biomasse. Zwischen den Betriebstagen 149 und 152 wurde die kritische Hemmstofffracht von 5,2 mg BAC/g VS (aus V-I und V-II ermittelter Bereich: 5,3 – 6,5 mg BAC/g VS) erreicht. Zu diesem Zeitpunkt betrug der tCOD und sCOD im Ablauf 576 und 377 mg/l. Die VFA stiegen auf über 260 mg/l. Die vergleichbare kritische Fracht stellte ein deutliches Signal dar, dass die Benetzung der Biomasse mit Lecithin die Akkumulation von BAC im System nicht verhindert hat.

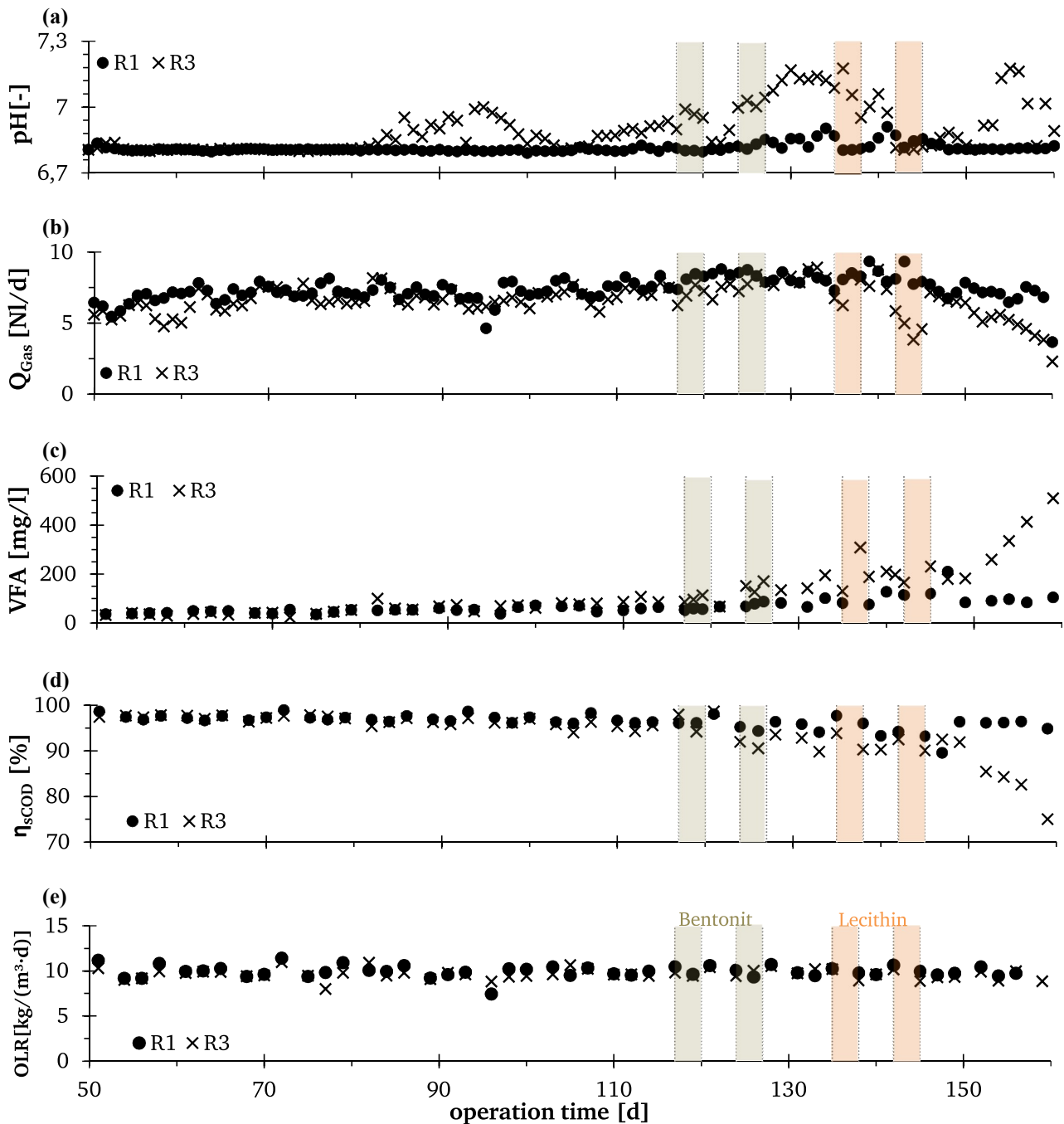


Abbildung 42: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{sCOD} , (e) OLR von R1 und R3 der Betriebsphase bis zum 116. Betriebstag sowie während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin

Hinsichtlich des untersuchten Säurespektrums konnten vergleichbare Werte zwischen R1 und R3 sowohl in der Referenzphase als auch während der Expositionsphase erzielt werden, s. Abbildung 43. Die Essig- und Propionsäurekonzentration lag in R1 und R3 während der Referenzphase bei durchschnittlich 60 ± 21 und 8 ± 7 mg/l sowie bei 78 ± 36 und 8 ± 5 mg/l. Während der Anwendungen der Maßnahmen waren beide Reaktoren durch eine Erhöhung der Essigsäurekonzentration um

66 – 120 % sowie einer Erhöhung der Propionsäuren um Faktor 2,25 gekennzeichnet. Erst mit fortschreitender Betriebsdauer sowie nach Anwendung beider Maßnahmen sind in R3 Buttersäuren nachweisbar. Diese lagen zunächst zwischen 5 – 10 mg/l, stiegen jedoch kurz vor Beendigung der Versuchsphase auf 28 mg/l. Der Nachweis längererkettiger Säuren stellt hierbei ein Indiz für die Überlastung des Systems sowie die Hemmung der hydrogenotrophen Mikroorganismen dar. Diese Auswirkungen und Schlussfolgerungen konnten im Rahmen der V-I und V-II dargestellt und nachgewiesen werden. Im Rahmen der implementierten Maßnahmen jedoch sind die Erhöhungen der Säuren sowie die Ausnutzung des Säurespektrums nicht stark ausgeprägt, wonach keine Hemmung der hydrogenotrophen Methanogenen stattgefunden haben könnte.

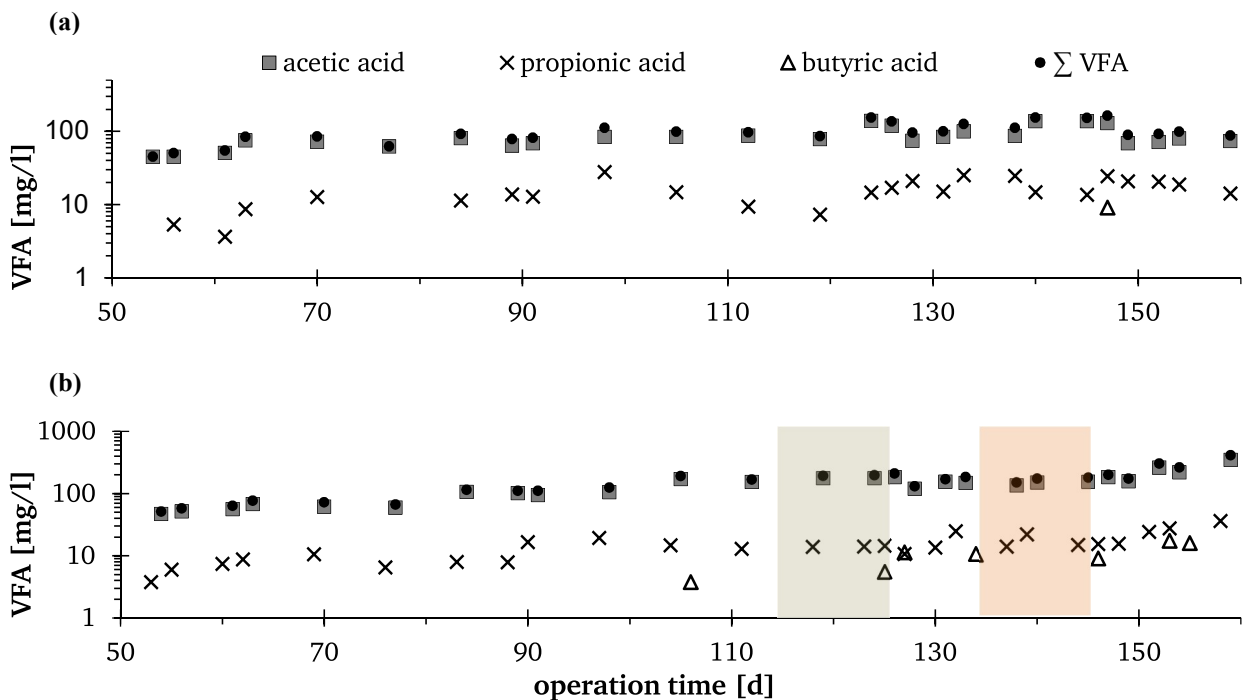


Abbildung 43: Konzentration an VFA und Essig-, Propion-, Buttersäure in (a) R1 und (b) R3 während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin

4.4.6.1 Auswirkungen auf die SMA und den Anteil an Methanbakterien

Die SMA in R3 betrug während der Expositionsphase durchschnittlich $0,25 \pm 0,06$ g COD/(g VS·d) welche mit R1 ($p > 0,05$) vergleichbar war. Direkt nach der Umsetzung der Bentonitzugabe und der unerwünschten Zufuhr der Rest-FHM war eine 50%ige Hemmung der SMA nachzuweisen. Die Anwendung von Lecithin konnte eine erneute Erhöhung der SMA bewirken, deren Effekt bereits im Rahmen der Vorversuche festgestellt wurde. Die während dieser Zeit konstante SMA gibt einen Hinweis darauf, dass die bisher diskutierten Beeinträchtigungen der Reaktorleistung primär auf Biomasseverlust durch Flotation und Auswaschung und die damit steigende spezifische Belastung der Granula zurückzuführen sind. Die durch BAC induzierten Beeinträchtigungen lassen sich vorerst infolge Adsorption an die Biomasse als Flotation bezeichnen. Mit zunehmender Beladung der Biomasse treten die biozidalen Mechanismen in den Vordergrund, infolgedessen es zu einem drastischen Aktivitätsverlust sowie Zell-

lyse kommen kann. Durch die Zugabe von Lecithin schien der zweite inhibierende Mechanismus abgeschwächt bzw. verhindert worden zu sein. Das Aufrechterhalten der SMA nach der BAC-Exposition (bis zur kritischen BAC-Fracht) bzw. deren Vergleichbarkeit mit dem Referenzreaktor bestätigt den positiven Effekt dieser Gegenmaßnahme. Die adsorptiven Mechanismen des Tensids an die Biomasse und die hieraus resultierenden Folgen in Form von Pelletflotation und Biomasseverlust konnten nicht verhindert werden. Vielmehr verhindert Lecithin die Diffusion des Tensids ins Innere der Pellets. Die Abnahme des Anteils an Methanbakterien in der Biomasse von R3 ist vergleichbar mit dem Referenzschlamm aus R1. Es waren keine vom Referenz abweichenden Rückgänge erkennbar. Diese Erkenntnisse lassen darauf schließen, dass die biozidalen Wirkmechanismen während der Lecithin-Dosierung verhindert und/oder abgeschwächt wurden.

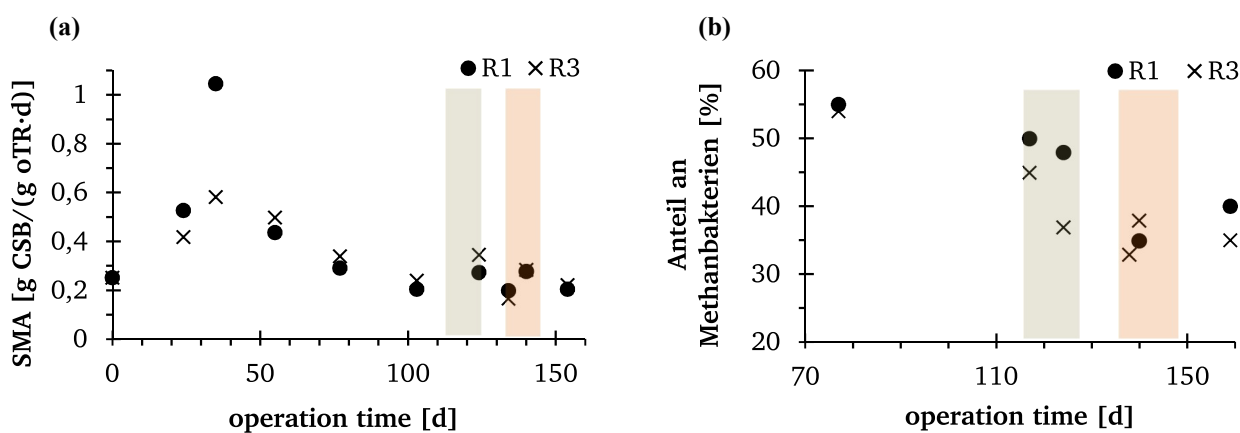


Abbildung 44: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) sowie (b) Anteil der Methanbakterien der Biomassen aus R1 und R3 während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin

4.4.7 Schlussfolgerungen

Im Rahmen der abschließenden Versuchsphase ließen sich aus den Vorversuchen folgende Erkenntnisse ableiten:

- Es wurden 8 unterschiedliche Sorption- und Fällmittel auf ihre Entfernungsleistung gegenüber BAC hin untersucht
- PAK, GAK, Bentonit, Zeolith und Ionenaustauscherharze erzielten in Abhängigkeit der Einsatzmenge eine nahezu vollständige Entfernung des BAC
- Die Untersuchungen der Wirkstoffe auf ihre Selektivität gegenüber anderen organischen Verbindungen und den im Abwasser befindlichen Kationen hat ergeben, dass GAK, Zeolith und Ionenaustauscherharze sich nicht eigneten
- GAK und Ionenaustauscherharze konnten zusätzlich aus kostentechnischer Sicht nicht weiter untersucht werden
- Anaerobe Batch-Tests mit Lecithin und anaerob granuliertem Schlamm unter einmaliger Hemmstoffexposition mit BAC erzielten positive Resultate. Die SMA wurde in den gehemmten Ansätzen nicht beeinträchtigt.

Bei der Implementierung und Übertragung der entwickelten Strategien und Maßnahmen auf die kontinuierlich betriebenen Reaktoren unter gleichzeitiger Hemmstoffexposition sind folgende Resultate zu erwähnen:

- Die überstöchiometrische Zugabe von Fe-Ionen zur Vorkomplexierung des EDTA konnte erfolgreich angewendet werden
- Die Zugabe wirkt einer zusätzlichen Komplexierung von Fe-Ionen aus dem granularen Gerüst entgegen
- Aufgrund der höheren Stabilitätskonstanten von EDTA mit Zn, Co, Ni und Cu wurden im GR der Pellets verminderte Gehalte dieser Metallkationen nachgewiesen.
- Betriebstechnische wie biomassenspezifische Leistungsminderungen ereigneten sich in der gesamten Betriebsphase nicht
- Die Vorbehandlungsmaßnahme des Reaktorzulaufs mittels Bentonit funktionierte hinsichtlich der BAC-Entfernung einwandfrei.
- Zur Entfernung der Reste des zugegebenen Bentonits mussten kationische und anionische FHM eingesetzt werden
- Nach der ersten Anwendung kam es zu einer unerwünschten Zufuhr von Rest-FHM, die den Reaktorbetrieb maßgeblich beeinflusst haben. Die Bestandteile der FHM haben sich negativ auf die Biomasse in Form von einem kurzfristigen Aktivitätsverlust bemerkbar gemacht. Zudem führte eine Flotation zu einem erheblichen Verlust der Biomasse um 50 %.
- Die Lecithin-Zugabe in den kontinuierlich betriebenen Reaktor erwies sich durchaus als problematisch. Die Dosierung bewirkte eine starke Schaumbildung, die den Gasfluss und somit die Gaserfassung erheblich beeinträchtigte
- Nach Erreichen der kritischen BAC-Fracht von 5,2 mg BAC/g VS wurden Leistungsminderungen des R3 trotz vorheriger Lecithin Benetzung verzeichnet.
- Die adsorptiven Mechanismen des Tensids an die Biomasse und die hieraus resultierenden Folgen in Form von Pelletflotation und Biomasseverlust konnten durch die präventive Zugabe von Lecithin nicht verhindert werden
- Ergebnisse hinsichtlich SMA und Anteil an Methanbakterien haben jedoch ergeben, dass die biozidalen Wirkmechanismen des Tensids verhindert und/oder abgeschwächt wurden.

5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Fokus dieses Forschungsvorhabens umfasste die Identifizierung negativer Wechselwirkungen zwischen den in der Industrie verwendeten Additiven und der anaeroben Biozönose in den Pelletschlammreaktoren. Durch kontinuierliche sowie diskontinuierliche Hemmstoffexpositionen der EGSB-Reaktoren im labortechnischen Maßstab wurden die durch Additive induzierten Leistungsminderungen 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 zunimmt sowie die der Exposition ausgesetzte Biomassemenge eine wichtige Rolle spielt.
 - 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).
 - Zur Übertragung der Ergebnisse der Batchversuche auf die kontinuierlich betriebenen Reaktoren ist es zwingend erforderlich, dass die Biomassen idetnisch bzw. vergleichbar sind.

- 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 sich 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, was ebenfalls die Hemmung der hydrogenotrophen Methanogenen implizierte.
 - Die Schädigung der Zellmembran und damit das Ausscheiden von intrazellulärem Material ließ 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.
 - Bezugnehmend zu den erwarteten Ergebnissen aus dem Forschungsantrag hinsichtlich einer möglichen Adaption der Mikroorganismen an die konstante Belastung konnte festgehalten werden, dass dies nicht eintraf.

-
- 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 zukünftig jedoch zusätzliche Untersuchungen im Hinblick auf die Auswirkungen des Rest-FHM auf die anaerobe Biozönose.
 - Die Schutzwirkung durch 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 biomassenspezifischen 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

6 Abbildungsverzeichnis

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus (eigene Darstellung) | 18 |
| Abbildung 3: Kumulative CH ₄ -Produktion der Inhibitionstests mittels C _{EDTA} = 20 – 200 mg/l..... | 36 |
| Abbildung 4: Kumulative CH ₄ -Produktion der Inhibitionstests mittels C _{BAC} = 5 – 40 mg/l mit 1,7 g VS (I-a) und 3,4 g VS (I-b) sowie die Wiederholung der durchgeführten Batches ohne die Zugabe von BAC mit 1,7 g VS (II-a) und 3,4 g VS (II-b) | 38 |
| Abbildung 5: Kumulative CH ₄ -Produktion der volumetrisch durchgeführten Inhibitionstests (a) mit 1,5 g VS und (b) 3,0 g VS sowie der manometrisch durchgeführten Inhibitionstests (c) mit 0,2 g VS und (d) 0,4 g VS mittels C _{BAC} = 5 – 40 mg/l und resultierende Inhibitionen in Abhängigkeit der (e) BAC-Konzentrationen und(f) der biomasse-spezifischen BAC-Menge | 42 |
| Abbildung 6: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (0 – 270 d)..... | 45 |
| Abbildung 7: Raumabbauleistung (RAL) in Abhängigkeit der organischen Raumbelastung (OLR) bezogen auf den Abbaugrad η_{sCOD} für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 | 46 |
| Abbildung 8: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q _{Gas} , (c) CH ₄ Vol-%, (d) VFA, (e) η_{sCOD} und (f) OLR von R1 – R3 (0 – 270 d) | 48 |
| Abbildung 9: Konzentration an Σ VFA, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (0 – 270 d)..... | 49 |
| Abbildung 10: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca ²⁺), Eisen (Fe ²⁺), Natrium (Na ⁺), Magnesium (Mg ²⁺), Sulfat (SO ₄ ²⁻) für (a) R1, (b) R2, (c) R3 (0 – 270 d) | 50 |
| Abbildung 11: Konzentration an Calcium (Ca ²⁺), Eisen (Fe ²⁺), Kalium (K ⁺), Magnesium (Mg ²⁺) und Phosphor (P) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3..... | 51 |
| Abbildung 12: Konzentration an Bor (B), Kupfer (Cu), Molybdän (Mo) und Nickel (Ni) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3 | 52 |
| Abbildung 13: Zugeführte Hemmstoffkonzentrationen (a) EDTA in R2 und (b) BAC und kumulative BAC-Fracht in R3..... | 55 |
| Abbildung 14: Übersicht der Betriebsparameter (a) Q _{Gas} , (b) VFA, (c) η_{sCOD} (d) SLR, (e) OLR von R1 – R3 (270 – 443 d)..... | 59 |
| Abbildung 15: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (270 – 443 d)..... | 60 |
| Abbildung 16: Konzentration an Σ VFA, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (270 – 443 d) | 61 |
| Abbildung 17: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca ²⁺), Eisen (Fe ²⁺), Natrium (Na ⁺), Magnesium (Mg ²⁺), Sulfat (SO ₄ ²⁻) für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (270 – 443 d)..... | 62 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung 18: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}) und Phosphor (P) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3..... | 63 |
| Abbildung 19: Konzentration an Kupfer (Cu^{2+}), Molybdän (Mo^{6+}) und Nickel (Ni^{2+}) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3 | 64 |
| Abbildung 20 Granula aus R2 (a) Betriebstag 338 (37 Tage Exposition), (b) Betriebstag 378 (77 Tage Exposition), (c) Betriebstag 438 (137 Tage Exposition)..... | 64 |
| Abbildung 21: Spezifische Methanaktivität (SMA) in R1 – R3 unter kontinuierlicher Hemmstoffexposition | 65 |
| Abbildung 22: Konzentration an (a) Proteinen und (b) Polysacchariden in R1 – R3 unter kontinuierlicher Hemmstoffexposition..... | 66 |
| Abbildung 23: Zugeführte BAC-Konzentration und kumulierte BAC-Fracht über die gesamte Expositionsdauer von R3..... | 67 |
| Abbildung 24: Zugeführte Konzentration (a) EDTA in R2 und (b) BAC in R3 sowie die dazugehörige kumulative BAC-Fracht unter diskontinuierlicher Exposition (0 – 146 d)..... | 70 |
| Abbildung 25: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q_{Gas} , (c) VFA, (d) η_{sCOD} , (e) SLR, (f) OLR von R1 – R3 (0 – 156 d) | 73 |
| Abbildung 26: AFS-Konzentration der Mischprobe (MS) im Ablauf der Reaktoren R1 – R3 (0 – 156 d) | 74 |
| Abbildung 27: Ablaufkonzentrationen (a) tCOD, (b) sCOD, (c) TOC und (d) DOC für R1 – R3 (0 – 156 d)..... | 75 |
| Abbildung 28: Konzentration an ΣVFA , Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Caprylsäure für (a) R1, (b) R2 und (c) R3 (0 – 156 d) | 76 |
| Abbildung 29: Zu- und Ablaufkonzentrationen an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Natrium (Na^+), Magnesium (Mg^{2+}), Sulfat (SO_4^{2-}) für (a) R1 und (b) R2 (0 – 156 d) | 77 |
| Abbildung 30: Konzentration an Calcium (Ca^{2+}), Eisen (Fe^{2+}), Sulfat (S) in der granulierten Biomasse aus (a) R1, (b) R2, und (c) R3 | 78 |
| Abbildung 31: Spezifische Methanaktivität (SMA) der Biomasse aus R1 – R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition | 79 |
| Abbildung 32: Spezifische Methanaktivität (SMA) der Biomasse aus (a) R1, (b) R2 und (c) R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition und Zugabe von Acetat und Bier als Substrat..... | 81 |
| Abbildung 33: Konzentration an (a) Proteinen und (b) Polysacchariden in R1 – R3 unter diskontinuierlicher Hemmstoffexposition | 82 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Abbildung 34: Entfernung von BAC und Einfluss auf die Trübung NTU beim Einsatz von (a) Granucol, (b) GAK, (c) Polyclar, (d) Bentonit, (e) Zeolith, (f) Ionenaustauscherharze, (g) Cleanfloc, (h) Cleanfloc + FeCl ₃ | 87 |
| Abbildung 35: (a) Entfernung von BAC und (b) Einfluss auf die Trübung NTU in Abhängigkeit der Wirkstoffmenge in destilliertem Wasser..... | 87 |
| Abbildung 36: Entfernung von BAC und Einfluss auf die Trübung NTU beim Einsatz von (a) Granucol, (b) GAK, (c) Zeolith, (d) Ionenaustauscherharze, (e) Bentonit | 89 |
| Abbildung 37: Entfernung und Einfluss auf (a) DOC und (b) Stickstoff (N) der verwendeten Wirkstoffe in Brauereiabwasser | 90 |
| Abbildung 38: Entfernung und Einfluss auf (a) Ca ²⁺ , (b) K ⁺ , (c) Mg ²⁺ , (d) Fe ²⁺ und (e) Na ⁺ in Brauereiabwasser durch die verwendeten Wirkstoffe..... | 91 |
| Abbildung 39: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) und (b) produziertes Methanvolumen (V _{CH₄}) der anaeroben Batch-Tests mittels Acetat und unter Zugabe von BAC und Lecithin | 93 |
| Abbildung 40: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q _{Gas} , (c) VFA, (d) η _{sCOD} , (e) OLR von R1 und R2 der Betriebsphase bis zum 116. Betriebstag sowie während der Maßnahmenanwendung zwischen Betriebstag 117 – 160 | 95 |
| Abbildung 41: Konzentration an Calcium (Ca ²⁺), Eisen (Fe ²⁺), Kalium (K ⁺), Magnesium (Mg ²⁺), Phosphor (P _{ges}), Schwefel (S), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Molybdän (Mo), Nickel (Ni), Zink (Zn) in der granulierten Biomasse aus (a) + (b) R1 und (c) + (d) R2..... | 97 |
| Abbildung 42: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) sowie (b) Anteil der Methanbakterien der Biomassen aus R1 und R2 während der Maßnahmenanwendung | 98 |
| Abbildung 43: Übersicht der Betriebsparameter (a) pH, (b) Q _{Gas} , (c) VFA, (d) η _{sCOD} , (e) OLR von R1 und R3 der Betriebsphase bis zum 116. Betriebstag sowie während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin | 101 |
| Abbildung 44: Konzentration an VFA und Essig-, Propion-, Buttersäure in (a) R1 und (b) R3 während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin..... | 102 |
| Abbildung 45: (a) Spezifische Methanaktivität (SMA) sowie (b) Anteil der Methanbakterien der Biomassen aus R1 und R3 während der Maßnahmenanwendung mittels Bentonit und Lecithin | 103 |

7 Tabellenverzeichnis

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Tabelle 1: Übersicht | Fehler! Textmarke nicht definiert. |
| Tabelle 2: Zulaufzusammensetzung der Versuchsphase I – III..... | 19 |
| Tabelle 3: Versuchsprogramm der diskontinuierlichen Hemmstoffexposition – V-II..... | 23 |
| Tabelle 4: Untersuchte Wirkstoffe im Rahmen der Vorversuche zur Entfernung von BAC | 24 |
| Tabelle 5: Versuchsprogramm- und Analytik zur Vorversuchsreihe #1 (dest. Wasser) und #2 (Brauereiabwasser) | 25 |
| Tabelle 6: Versuchsübersicht zur Durchführung der anaeroben Batch-Tests mittels Lecithin | 27 |
| Tabelle 7: Übersicht zur durchgeführten Betriebsanalytik..... | 28 |
| Tabelle 8: Versuchsprogramm zur Durchführung von anaeroben Batch-Tests (F/M = 0,5) unter Exposition mit EDTA = 20 – 200 mg/l | 30 |
| Tabelle 9: Versuchsprogramm zur Durchführung von anaeroben Batch-Tests (F/M = 0,5) unter Exposition mit BAC = 5 – 40 mg/l mit untersuchten Biomassemengen von 1,7 und 3,4 g VS und einer $C_{COD} = 4$ g/l..... | 31 |
| Tabelle 10: Ergebnisübersicht der Inhibitionstests mittels EDTA..... | 37 |
| Tabelle 11: Ergebnisübersicht der durchgeführten Inhibitionstests I-a und I-b mittels $C_{BAC} = 5 - 40$ mg/l..... | 40 |
| Tabelle 12: Ergebnisübersicht der durchgeführten, wiederholten Inhibitionstests II-a und II-b ($C_{BAC} = 0$ mg/l) | 40 |
| Tabelle 13: Betriebsparameter der Reaktoren 1 – 3 während der Inbetriebnahme (0- 121 d) und der stabilen Betriebsphase (121 -270 d) | 43 |
| Tabelle 14: Zulaufcharakteristik der Reaktoren 1 – 3 (Betriebstag 0 bis 270)..... | 44 |
| Tabelle 15: Betriebsparameter von R1 – R3 während der V-I (270 – 443 d)..... | 55 |
| Tabelle 16: Säurespektrum von R1, R2 und R3 im Zulauf (Betriebstag 270 – 443) | 56 |
| Tabelle 17: Betriebsparameter der Reaktoren 1 – 3 während der Inbetriebnahme (0 – 22 d) und der Referenzphase (23 – 156 d) | 71 |
| Tabelle 18: Säurespektrum von R1, R2 und R3 im Zulauf (Betriebstag 18 – 149) | 72 |
| Tabelle 19: Bewertungsmatrix der Wirkstoffe..... | 93 |

8 Anhang

V-I Kontinuierliche Exposition

| | # | tCOD [mg/l] | sCOD [mg/l] | pCOD [mg/l] | TN [mg/l] | TP [mg/l] | TOC [mg/l] | DOC [mg/l] | tCOD/ TOC [-] | sCOD/ TOC [-] |
|-----------|------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|
| Reaktor 1 | Mittelwert | 2.430 | 2.317 | 113 | 21 | 7 | 643 | 611 | 4 | 4 |
| | Median | 2.428 | 2.302 | 102 | 22 | 7 | 632 | 604 | 4 | 4 |
| | Min | 2.104 | 1.944 | 2 | 9 | 4 | 568 | 544 | 4 | 4 |
| | Max | 2.630 | 2.588 | 376 | 31 | 12 | 720 | 712 | 4 | 4 |
| | α | 120 | 165 | 80 | 4 | 1 | 36 | 42 | 0,1 | 0,1 |
| | n | 74 | 73 | 73 | 42 | 24 | 13 | 13 | 12 | 12 |
| Reaktor 2 | Mittelwert | 2.533 | 2.434 | 98 | 32 | 8 | 698 | 659 | 4 | 4 |
| | Median | 2.528 | 2.436 | 86 | 28 | 8 | 700 | 664 | 4 | 4 |
| | Min | 2.322 | 2.114 | 2 | 13 | 5 | 628 | 544 | 3 | 4 |
| | Max | 2.711 | 2.702 | 368 | 99 | 11 | 804 | 756 | 4 | 4 |
| | α | 67 | 110 | 67 | 14 | 1 | 41 | 53 | 0,1 | 0,1 |
| | n | 69 | 69 | 69 | 40 | 25 | 13 | 13 | 12 | 12 |
| Reaktor 3 | Mittelwert | 2.442 | 2.332 | 110 | 22 | 7 | 659 | 629 | 4 | 4 |
| | Median | 2.443 | 2.312 | 98 | 23 | 7 | 654 | 624 | 4 | 4 |
| | Min | 2.040 | 1.896 | 2 | 13 | 3 | 600 | 544 | 4 | 4 |
| | Max | 2.622 | 2.588 | 368 | 28 | 10 | 720 | 712 | 4 | 4 |
| | α | 113 | 150 | 71 | 4 | 1 | 32 | 47 | 0,1 | 0,1 |
| | n | 70 | 70 | 70 | 40 | 24 | 14 | 14 | 13 | 13 |

V-II Diskontinuierliche Exposition

| | # | tCOD [mg/l] | sCOD [mg/l] | pCOD [mg/l] | TN [mg/l] | TP [mg/l] | TOC [mg/l] | DOC [mg/l] | tCOD/ TOC [-] | sCOD/ TOC [-] |
|-----------|------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|
| Reaktor 1 | Mittelwert | 2.442 | 2.365 | 70.2 | 21.1 | 7.1 | 648.5 | 620.4 | 4 | 4 |
| | Median | 2.456 | 2.378 | 66.0 | 21.4 | 7.2 | 656.0 | 634.0 | 4 | 4 |
| | Min | 2.122 | 2.008 | 2.0 | 12.7 | 3.7 | 544.0 | 480.0 | 4 | 4 |
| | Max | 2.624 | 2.574 | 236.0 | 25.9 | 8.6 | 704.0 | 684.0 | 5 | 5 |
| | α | 91 | 120 | 45.3 | 2.7 | 1.0 | 42.6 | 52.6 | 0.3 | 0.4 |
| | n | 79 | 77 | 74 | 43 | 22 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Reaktor 2 | Mittelwert | 2,511 | 2,452 | 51 | 25 | 6 | 690 | 659 | 4 | 4 |
| | Median | 2,492 | 2,448 | 39 | 23 | 6 | 672 | 656 | 4 | 4 |
| | Min | 2,326 | 2,060 | 2 | 19 | 5 | 636 | 612 | 3 | 4 |
| | Max | 2,888 | 2,832 | 210 | 61 | 8 | 836 | 704 | 4 | 4 |
| | α | 114 | 138 | 41 | 10 | 1 | 46 | 27 | 0,2 | 0,1 |
| | n | 79 | 76 | 73 | 44 | 22 | 16 | 16 | 16 | 16 |
| Reaktor 3 | Mittelwert | 2,471 | 2,413 | 49 | 22 | 7 | 684 | 664 | 4 | 4 |
| | Median | 2,476 | 2,436 | 38 | 22 | 7 | 681 | 659 | 4 | 4 |
| | Min | 2,294 | 1,952 | 0 | 15 | 3 | 624 | 560 | 3 | 3 |
| | Max | 2,622 | 2,610 | 212 | 36 | 9 | 772 | 868 | 4 | 5 |
| | α | 75 | 105 | 40 | 3 | 1 | 38 | 62 | 0,2 | 0,3 |
| | n | 79 | 77 | 76 | 43 | 22 | 16 | 16 | 16 | 16 |

9 Literaturverzeichnis

- Anderson, Ken, Paul Sallis, and Sinan Uyanik. 2003. 'Anaerobic treatment processes', *Handbook of water and wastewater microbiology*: 391-426.
- Angelidaki, Irini, and Wendy Sanders. 2004. 'Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants', *Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology*, 3: 117-29.
- Aquino, Sérgio F, and David C Stuckey. 2007. 'Bioavailability and toxicity of metal nutrients during anaerobic digestion', *Journal of Environmental Engineering*, 133: 28-35.
- Basuvaraj, Mahendran, Jared Fein, and Steven N Liss. 2015. 'Protein and polysaccharide content of tightly and loosely bound extracellular polymeric substances and the development of a granular activated sludge floc', *Water Research*, 82: 104-17.
- Batstone, DJ, and J Keller. 2001. 'Variation of bulk properties of anaerobic granules with wastewater type', *Water Research*, 35: 1723-29.
- Binnewies, Michael, Maik Finze, Manfred Jäckel, Peer Schmidt, Helge Willner, and Geoff Rayner-Canham. 2016. *Allgemeine und anorganische Chemie* (Springer-Verlag).
- Bradford, Marion M. 1976. 'A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding', *Analytical biochemistry*, 72: 248-54.
- Chen, Jian Lin, Raphael Ortiz, Terry W. J. Steele, and David C. Stuckey. 2014. 'Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review', *Biotechnology Advances*, 32: 1523-34.
- Chen, Y., J. J. Cheng, and K. S. Creamer. 2008. 'Inhibition of anaerobic digestion process: a review', *Bioresour Technol*, 99: 4044-64.
- Colleran, E., F. Concannon, T. Golden, F. Geoghegan, B. Crumlish, E. Killilea, M. Henry, and J. Coates. 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: 31-40.
- DuBois, Michel, K Ao Gilles, J Ko Hamilton, PA t Rebers, and Fred Smith. 1956. 'Colorimetric method for determination of sugars and related substances', *Analytical chemistry*, 28: 350-56.
- Felz, Simon, Salah Al-Zuhairy, Olav Andreas Aarstad, Mark CM van Loosdrecht, and Yue Mei Lin. 2016. 'Extraction of Structural Extracellular Polymeric Substances from Aerobic Granular Sludge', *Journal of visualized experiments: JoVE*.
- Ferry, James G, Paul H Smith, and RS Wolfe. 1974. 'Methanospirillum, a new genus of methanogenic bacteria, and characterization of Methanospirillum hungatii sp. nov', *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 24: 465-69.
- Flores, German Antonio Enriquez, Ioannis A Fotidis, Dimitar Borisov Karakashev, Kasper Kjellberg, and Irini Angelidaki. 2015. 'Effects of Benzalkonium Chloride, Proxel LV, P3 Hypochloran, Triton X-100 and DOWFAX 63N10 on anaerobic digestion processes', *Bioresource Technology*, 193: 393-400.
- Garcia, MT, E Campos, J Sanchez-Leal, and I Ribosa. 1999. 'Effect of the alkyl chain length on the anaerobic biodegradability and toxicity of quaternary ammonium based surfactants', *Chemosphere*, 38: 3473-83.
- Garcia, MT, E Campos, J Sanchez-Leal, and I Ribosa. 2000. 'Anaerobic degradation and toxicity of commercial cationic surfactants in anaerobic screening tests', *Chemosphere*, 41: 705-10.
- Groß, R., Bunke, D., Moch, K., Leisewitz, A. 2012. 'Untersuchungen der Einsatzmengen von schwer abbaubaren organischen Inhaltsstoffen in Wasch- Reinigungsmitteln im Vergleich zum Einsatz dieser Stoffe in anderen Branchen im Hinblick auf den Nutzen einer Substitution', *Umweltbundesamt*.
- He, Zhang-Wei, Wen-Zong Liu, Cong-Cong Tang, Bin Liang, Ai-Juan Zhou, Fan Chen, Yong-Xiang Ren, and Ai-Jie Wang. 2021. 'Responses of anaerobic digestion of waste activated sludge to long-term stress of benzalkonium chlorides: Insights to extracellular polymeric substances and microbial communities', *Science of the Total Environment*, 796: 148957.

- Henneken, Lothar. 1995. *Biologischer Abbau des Komplexbildners EDTA: Reaktionskinetik und Verfahrensentwicklung* (VDI-Verlag).
- Ivanković, Tomislav, and Jasna Hrenović. 2010. 'Surfactants in the environment', *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju*, 61: 95-109.
- Kaiser, Tilo, W Schwarz, and Matthias Frost. 1998. 'Einträge von Stoffen in Böden—eine Abschätzung des Gefährdungspotentials, Teile 7–9', *Logos, Berlin*.
- Knepper, Thomas P. 2002. *Einträge synthetischer Komplexbildner in die Gewässer: Forschungsbericht 29924284* (Umweltbundesamt).
- Kovacs-Hadady, K, and I Fabian. 1998. 'The determination of benzalkonium chloride in eye-drops by difference spectrophotometry', *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 16: 733-40.
- Kramer, Axel, and Ojan Assadian. 2008. 'Wallhäußers Praxis der Sterilisation, Desinfektion, Antiseptik und Konservierung', *Qualitätssicherung der Hygiene in Industrie, Pharmazie und Medizin*, 208.
- Liao, BQ, DG Allen, GG Leppard, IG Droppo, and SN Liss. 2002. 'Interparticle Interactions Affecting the Stability of Sludge Floccs', *Journal of colloid and interface science*, 249: 372-80.
- Lin, YM, L Wang, ZM Chi, and XY Liu. 2008. 'Bacterial alginate role in aerobic granular bio-particles formation and settleability improvement', *Separation Science and Technology*, 43: 1642-52.
- Liu, Yu, and Joo-Hwa Tay. 2004. 'State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment', *Biotechnology advances*, 22: 533-63.
- Lu, Xueqin, Jialing Ni, Guangyin Zhen, Kengo Kubota, and Yu-You Li. 2018. 'Response of morphology and microbial community structure of granules to influent COD/SO4²⁻-ratios in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor treating starch wastewater', *Bioresource Technology*, 256: 456-65.
- Lu, Xueqin, Guangyin Zhen, Adriana Ledezma Estrada, Mo Chen, Jialing Ni, Toshimasa Hojo, Kengo Kubota, and Yu-You Li. 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: 264-73.
- McDonnell, Gerald, and A Denver Russell. 1999. 'Antiseptics and disinfectants: activity, action, and resistance', *Clinical microbiology reviews*, 12: 147-79.
- Merrettig-Bruns, Ute, and Erich Jelen. 2009. 'Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants', *Materials*, 2: 181-206.
- Owen, WF, DC Stuckey, JB Healy, LY Young, and PL McCarty. 1979. 'Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity', *Water Research*, 13: 485-92.
- Patrauchan, MA, and PJ Oriol. 2003. 'Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by *Aeromonas hydrophila* sp. K', *Journal of applied microbiology*, 94: 266-72.
- Salton, MRJ. 1951. 'The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide by bacteria, its action in releasing cellular constituents and its bactericidal effects', *Microbiology*, 5: 391-404.
- . 1968. 'Lytic agents, cell permeability, and monolayer penetrability', *The Journal of general physiology*, 52: 227-52.
- Shcherbakova, Victoria A, Kestutis S Laurinavichius, and Vasily K Akimenko. 1999. 'Toxic effect of surfactants and probable products of their biodegradation on methanogenesis in an anaerobic microbial community', *Chemosphere*, 39: 1861-70.
- Sheng, Guo-Ping, Han-Qing Yu, and Xiao-Yan Li. 2006. 'Stability of sludge floccs under shear conditions: roles of extracellular polymeric substances (EPS)', *Biotechnology and Bioengineering*, 93: 1095-102.
- . 2010. 'Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review', *Biotechnology advances*, 28: 882-94.
- Sikkema, Jan, Jan A de Bont, and Bert Poolman. 1995. 'Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons', *Microbiological reviews*, 59: 201-22.
- Tezel, U., and S. G. Pavlostathis. 2015. 'Quaternary ammonium disinfectants: microbial adaptation, degradation and ecology', *Curr Opin Biotechnol*, 33: 296-304.

-
- Tezel, U., J. A. Pierson, and S. G. Pavlostathis. 2007. 'Effect of polyelectrolytes and quaternary ammonium compounds on the anaerobic biological treatment of poultry processing wastewater', *Water Res*, 41: 1334-42.
- Tezel, Ulas. 2009. *Fate and effect of quaternary ammonium compounds in biological systems* (Georgia Institute of Technology).
- Tezel, Ulas, John A Pierson, and Spyros G Pavlostathis. 2006. 'Fate and effect of quaternary ammonium compounds on a mixed methanogenic culture', *Water Research*, 40: 3660-68.
- Uhl, Maria, Oliver Gans, Britta Grillitsch, Maria Fürhacker, and Norbert Kreuzinger. 2005. *Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen* (Umweltbundesamt).
- Wagner, Dipl-Chem Günter. 2010. 'Waschmittel: Chemie, Umwelt, Nachhaltigkeit, 4. Auflage'.
- Wang, Bo, Di Wu, George A Ekama, Hao Huang, Hui Lu, and Guang-Hao Chen. 2017. 'Optimizing mixing mode and intensity to prevent sludge flotation in sulfidogenic anaerobic sludge bed reactors', *Water Research*, 122: 481-91.
- Wingender, Jost, Thomas R Neu, and Hans-Curt Flemming. 1999. 'What are bacterial extracellular polymeric substances?' in, *Microbial extracellular polymeric substances* (Springer).
- Ying, G. G. 2006. 'Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment', *Environ Int*, 32: 417-31.