

# ANAEROBER ABBAU MECHANISCH AUFGESCHLOSSENER KLÄRSCHLÄMME

J. Kopp, J. Müller, N. Dichtl, G. Lehne, J. Schwedes  
S. Battenberg, R. Näveke, A. Scheminski, R. Krull, D. C. Hempel

## 1. Einleitung

In dem vorgestellten Forschungsprojekt wird die Weiterentwicklung der biologischen Klärschlammverwertungsverfahren untersucht. Als neuer verfahrenstechnischer Schritt wurde der Zellaufschluß vor dem biologischen anaeroben Abbau der Klärschlämme eingefügt. Die organischen Feststoffe kommunaler Überschussschlämme bestehen zum größten Teil aus Mikroorganismen. Durch den mechanischen Zellaufschluß werden die Zellinhaltsstoffe einem anschließenden biologischen Abbauprozess leichter zugänglich gemacht und ein beschleunigter und weitergehender Abbau ermöglicht.

Das Projekt ist in die DFG-Forschergruppe „Biologische Prozesse mit dispersen Feststoffen“ an der TU Braunschweig [1-5] eingegliedert. In vier Teilprojekten wird eine Verbesserung des gesamten Schlammstabilisierungsprozesses bis hin zur Entwässerung angestrebt, mit dem Ziel möglichst geringe Mengen an biologisch weitgehend mineralisiertem Restschlamm zu entsorgen. In Abb. 1 sind die Prozessschritte des Forschungsprojektes dargestellt.

Die Untersuchungen zum mechanischen Zellaufschluß haben gezeigt, daß insbesondere Hochdruckhomogenisatoren (HDH) und Rührwerkskugelmöhlen (RWKM) für den Klärschlamm-aufschluß geeignet sind [5]. Die Betriebsparameter werden hinsichtlich einer energetisch optimierten Zerkleinerung untersucht.

Die Verfahrensführung des biologischen Abbaus wird auf den beschleunigten Abbau der mechanisch aufgeschlossenen Überschussschlämme und bezüglich des Abbaugrades optimiert. Dazu wird eine Faulstufe mit immobilisierten Mikroorganismen betrieben und die hydraulischen Verweilzeiten werden variiert. In einem anschließenden Verfahrensschritt werden durch eine nochmalige mechanische oder eine partiell-oxidative Behandlung des ausgefaulten Schlammes weitere organische Schlamminhaltsstoffe bioverfügbar gemacht, um einen weitergehenden biologischen Abbau in einer zweiten Faulstufe zu erzielen. Mikrobiologische Untersuchungen unterstützen die Optimierung des Abbauprozesses. Versuche zum Stoffwechsel beim anaeroben Klärschlammabbau sollen Möglichkeiten für eine Reduzierung schwer abbaubarer bzw. refraktärer Substanzen aufzeigen. Schließlich wird das Konditionierungs- und Entwässerungsverhalten der anfallenden Restschlämme untersucht, das durch den Prozeß der Schlammzerkleinerung beeinflusst wird. In Hinblick auf die Rückbelastung der Kläranlage wird die Schlammwasserbelastung charakterisiert.

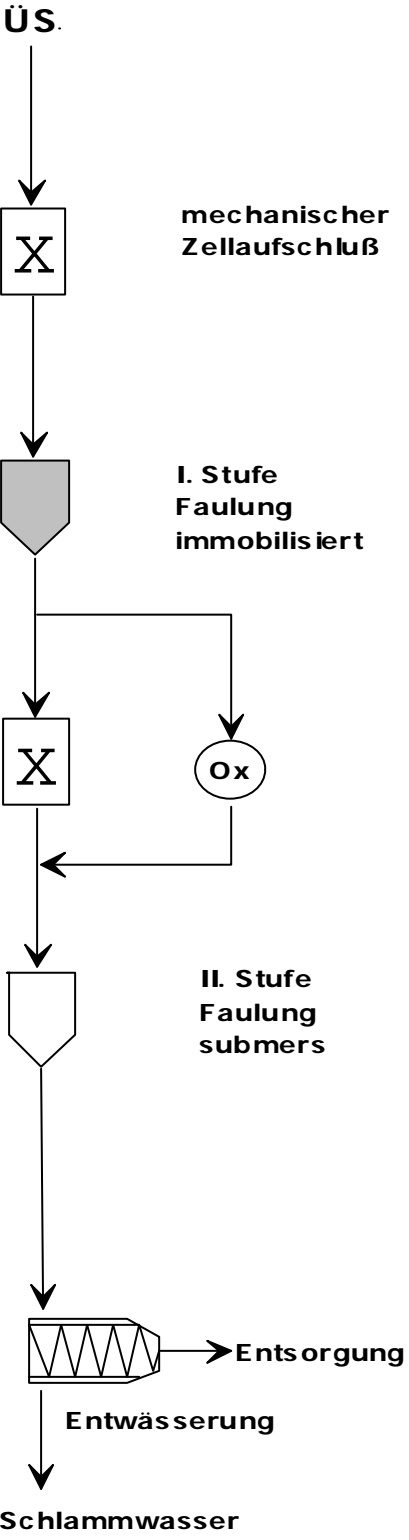
Projektziel	Optimierung der biologischen Schlammstabilisierung durch Zellaufschluß mit dem Ziel der Entsorgung weitestgehend mineralisierter Reststoffe
Verfahren	Prozeßschritt
 <p><b>ÜS.</b></p> <p><b>mechanischer Zellaufschluß</b></p> <p><b>I. Stufe Faulung immobilisiert</b></p> <p><b>Ox</b></p> <p><b>II. Stufe Faulung submers</b></p> <p><b>Entwässerung</b></p> <p><b>Entsorgung</b></p> <p><b>Schlammwasser</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Überschussschlamm (Feststoffgehalt 1 - 3%)</li> <li>• Verbesserung der Bioverfügbarkeit durch den mechanischen Zellaufschluß (RWKM, HDH)</li> <li>• Optimierung des anaeroben Abbaus in Abhängigkeit vom Aufschlußgrad und von der hydraulischen Verweilzeit</li> <li>• Optimierung der Randbedingungen der Faulung anhand mikrobiologischer Untersuchungen</li> <li>• mechanischer Zellaufschluß zur Unterstützung des Abbaus in der II. Faulstufe</li> <li>• partielle Oxidation refraktärer Schlamminhaltsstoffe</li> <li>• weitergehender Abbau von organischer Masse und Optimierung der Faulzeit in der II. Stufe</li> <li>• Optimierung der Randbedingungen der Faulung anhand mikrobiologischer Untersuchungen</li> <li>• Konditionierung und Entwässerung zur Massen- und Volumenreduzierung des zu entsorgenden Klärschlammes</li> <li>• Prognose der Rückbelastung aus Schlammwässern</li> </ul>

Abb. 1: Verfahrensschema für die erweiterte Schlammbehandlung

## 2. Material und Methoden

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden in erster Linie mit Überschußschlamm der Kläranlage Seesen/Harz durchgeführt (36.000 EW). Die Kläranlage ist für die weitergehende Nährstoffelimination ausgelegt. Das Schlammalter beträgt etwa 13 Tage. Der Feststoffgehalt für die Versuche lag zwischen 1-3 % TR bei einem Glühverlust von  $\approx 70$  %.

Für den Klärschlammaufschluß wurde eine Rührwerkskugelmühle (Netzsch, Typ LME 4) mit einem Mahlraumvolumen von 3,8 Litern eingesetzt. Durch die doppelwandige Ausführung wurde eine Kühlung der Klärschlämme während des Aufschlusses gewährleistet. Bei den verwendeten Mahlkugeln handelte es sich um bleifreie Hartglasperlen, deren Durchmesser im Bereich von 0,10 - 3 mm variiert wurde. Der eingesetzte Hochdruckhomogenisator (APV Homogenizer-Lübeck, Typ LAB 60/15TBSI) ermöglicht einen Aufschluß mit einer maximalen Druckdifferenz von 1000 bar bei einem Volumenstrom von 44 l/h. Als Homogenisierventil wurde ein Flachventil aus Wolframcarbid verwendet.

Mit Hilfe eines Ozongenerators wird aus Sauerstoff durch eine stille elektrische Entladung Ozon hergestellt. Bei den Versuchen wurde mit Ozoneintrittskonzentrationen von ca. 100 mg/l gearbeitet. Eine Blasensäule mit einem Reaktionsvolumen von 2,5 Litern wurde als Versuchsreaktor eingesetzt. Während der Versuche wurden die Ozonkonzentrationen des Sauerstoff/Ozon-Gemisches vor und nach Durchströmen des Blasensäulenreaktors photometrisch ( $\lambda = 254$  nm) bestimmt. Außerdem wurde der Gasvolumenstrom gemessen.

Für die quantitative Bestimmung des Aufschlußgrades stellten sich die Messungen der Sauerstoffverbrauchsrate der Schlammsuspension und des chemischen Sauerstoffbedarfes (CSB) der flüssigen Phase als die geeignetsten Verfahren heraus. Die biologische Aktivität eines Schlammes läßt sich durch die Messung der Sauerstoffverbrauchsrate ermitteln (siehe DIN 38414 S6). Durch den mechanischen Zellaufschluß werden Mikroorganismen inaktiviert oder aufgeschlossen und verlieren somit ihre Fähigkeit Sauerstoff zu verbrauchen. Der Aufschlußgrad ergibt sich aus dem Verhältnis der Sauerstoffverbrauchsrate der aufgeschlossenen zu der unaufgeschlossenen Schlammprobe.

$$A_S = 1 - \frac{OV}{OV_0} \quad [\%] \quad (1)$$

Bei der Bestimmung des Aufschlußgrades nach der CSB-Methode werden die, durch den Zellaufschluß in Lösung gebrachten, organischen Zellinhaltsstoffe quantifiziert. Zur Berechnung des Aufschlußgrades aus CSB-Meßwerten ist die Bestimmung der maximal freisetzbaren CSB-Menge notwendig. Der Schlamm wird dabei alkalisch hydrolysiert. Dies erfolgt durch Mischen der Klärschlammprobe mit einer einmolaren Natronlauge im Verhältnis 1:1 und 10 min Inkubation bei 90°C. Die CSB-Messung erfolgt in der membranfiltrierten Probe nach ausreichender Zentrifugation [5,6].

$$A_{CSB} = \frac{CSB - CSB_0}{CSB_L - CSB_0} \quad [\%] \quad (2)$$

Für die Bestimmung der Aufschlußgrade von ozonisierten Schlämmen eignete sich die Methode der Sauerstoffzehrung nicht. Durch die bei der Ozonisierung frei werdenden sehr reaktiven Radikale werden wichtige funktionelle Gruppen von Enzymen der Mikroorganismen oxidiert. Durch die Hemmung bzw. Abtötung der Mikroorganismen läßt sich die Tatsache erklären, daß auch bei sehr kleinen Aufschlußgraden  $A_{CSB}$  bereits ein Totalaufschluß, gemessen als  $A_S$ , bestimmt wurde.

Die aus dem CSB bestimmten Aufschlußgrade liegen insgesamt deutlich unter denen mit der Sauerstoffverbrauchsrate bestimmten, da durch den chemischen Totalaufschluß mehr organische Verbindungen in Lösung gebracht werden können, als durch den mechanischen Zellaufschluß. Eine Umrechnung ist daher stets erforderlich. Nach den bisherigen Erfahrungen betragen die Aufschlußgrade nach der CSB-Methode [5] etwa die Hälfte der nach der Sauerstoffverbrauchsrate ermittelten Werte.

Die Versuchsanlage für die anaerobe Stabilisierung besteht aus acht Reaktoren, die zu vier zweistufigen Einheiten zusammengefaßt sind. Bei den Reaktoren handelt es sich um handelsübliche Glasgefäße mit 20 Litern Inhalt. Die Temperierung der Reaktoren erfolgt in Wasserbädern. Über die Öffnungen in den Deckeln werden die Reaktoren über Schlauchpumpen beschickt und der Inhalt mit einem Rührer umgewälzt. Die Beschickung erfolgt quasi-kontinuierlich und die entstehenden Faulgasmengen werden über Gasdurchflußmesser online erfaßt. Die Versuchsanlage ist zweistufig konzipiert und vor jeder Faulstufe ist ein Zellaufschluß möglich. Die erste Faulstufe wird mit auf einem Fadenfestbett immobilisierten Mikroorganismen und die zweite Faulstufe mit suspendierten Mikroorganismen betrieben. Abb. 2 zeigt den schematischen Aufbau der Versuchsfaulanlage.

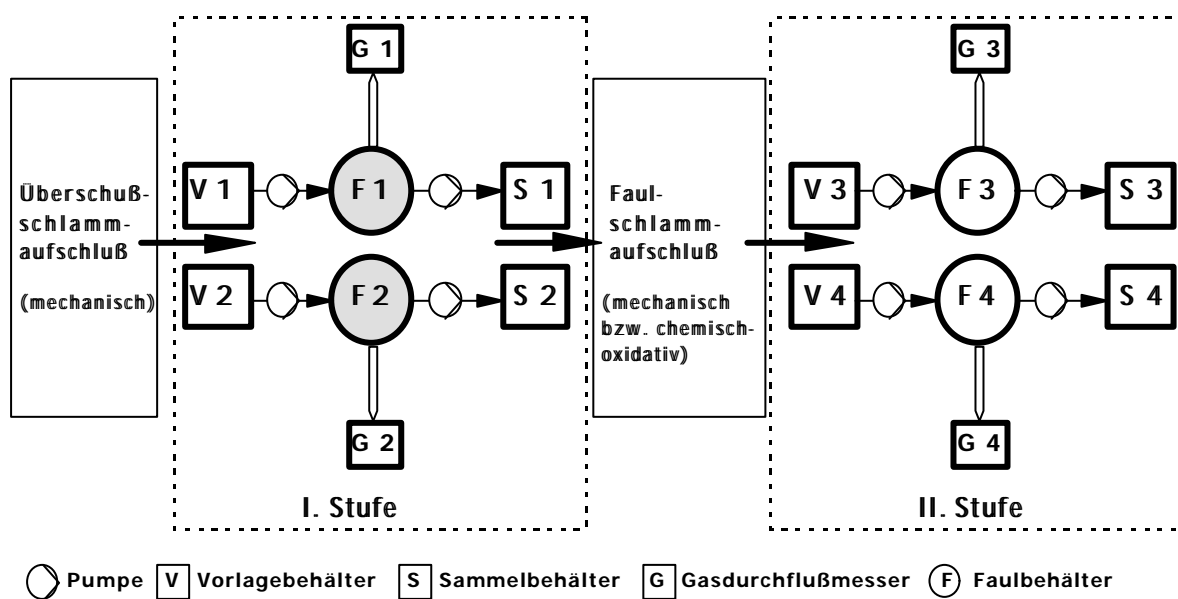


Abb. 2: Schema der zweistufigen Versuchsanlage

Bei der Konditionierung der Klärschlämme wurde das stark kationenaktive Polymer Zetag-87 (Allied Colloids) eingesetzt. Zur Ermittlung des Flockmittelbedarfes wurden Versuchsreihen durchgeführt. Die optimale Polymerdosis ist erreicht, wenn keine elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Klärschlammteilchen wirksam sind und das Zetapotential im Zentrat zwischen  $-3$  bis  $\pm 0$  mV liegt. Das Zetapotential wird elektro-phoretisch (Malvern, Zetamaster) in der auf eine spezifische elektrische Leitfähigkeit von  $0,5$  mS/cm verdünnten Zentratwasserprobe nach der Entwässerung gemessen. Die konditionierte Klärschlammprobe wird für 5 Minuten in einer Laborzentrifuge (Hereaus, Labofuge A) bei einer Zentrifugalbeschleunigung von  $900$  g bei  $3000$  upm entwässert. Der Trockenrückstand ( $TR_{\text{entw}}$ ) wird als Entwässerungsergebnis bezeichnet.

Als weitere Entwässerungskennwerte wurden die Partikelgrößenverteilung, die kapillare Fließzeit und die Schlammladungsmenge bestimmt. Die Schlammladungsmenge (Mütek, PCD-02) wurde nach Verdünnung der Schlammprobe auf  $0,02$  g Trockenrückstand pro Liter über die Messung des Strömungspotentials in Kombination mit einer Polyelektrolyttitration gemessen. Die Ladungsmenge wird in Prozent angegeben und auf die Ladung des anionischen elektrolytischen Standards (PES) bezogen.

Zur Abschätzung der Rückbelastung der Kläranlage durch anfallende Schlammwässer wurden im Zentrat die abwassertechnischen Standardparameter CSB,  $BSB_5$ , TKN,  $NH_4-N$ ,  $PO_4-P$  und  $HCO_3$  analysiert.

### **3. Klärschlammaufschluß**

Im Rahmen der Labor- und Technikumsversuche wurde die Eignung verschiedener Aufschlußverfahren untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß sich insbesondere die Behandlungen in Hochdruckhomogenisatoren und Rührwerkskugelmühlen als energetisch günstig erweisen (Abb. 3). Für den Vergleich der verschiedenen Aufschlußaggregate und Betriebsparameter wird die spezifische Energie herangezogen. Als spezifische Energie wird die auf die aufgeschlossene Trockenmasse bezogene Energie verstanden. Für die Rührwerkskugelmühle sind Ergebnisse für eine Kombination von Betriebsparametern dargestellt, mit der in relativ kurzer Zeit ein hoher Aufschlußgrad erreicht wird. Durch die Wahl anderer Parameter sowie anderer konstruktiver Mühlenausführungen läßt sich der spez. Energiebedarf noch verringern.

Neben den oben genannten Betriebsparametern ist der Feststoffgehalt der aufzuschließenden Klärschlämme von entscheidender Bedeutung. Beim Aufschluß eines Überschussschlammes mit  $5\%$  Trockenrückstand kann ein Aufschlußgrad von über  $60\%$  bereits bei einem spezifischen Energieverbrauch von  $1000$  kJ/kg erreicht werden.

Der Betrachtung des Energieeintrages kommt beim Aufschluß von Klärschlämmen eine besondere Bedeutung zu, da für einen wirtschaftlichen Einsatz des Aufschlußverfahrens die eingesetzte Energie minimiert werden muß.

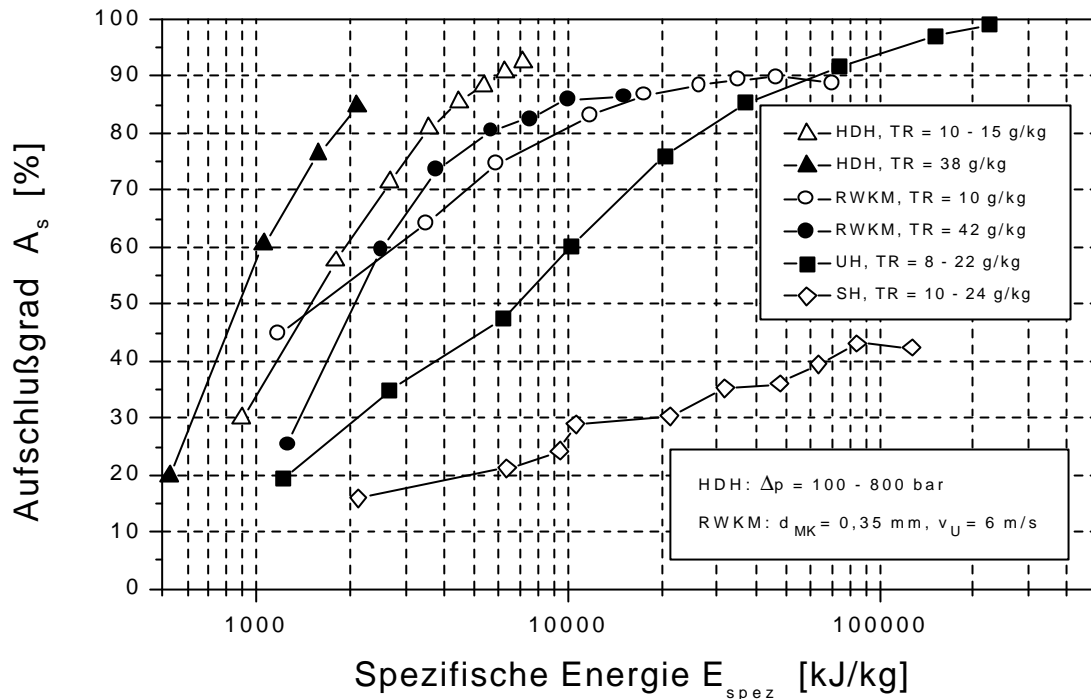


Abb. 3: Mit verschiedenen Aufschlußgeräten erreichte Aufschlußgrade in Abhängigkeit von der spezifischen Energie  
 HDH - Hochdruckhomogenisator; RWKM - Rührwerkskugelmühle;  
 UH - Ultraschallhomogenisator; SH - Scherspalthomogenisator

Während der mechanische Zellaufschluß von Überschussschlämmen durch Freisetzung von Zellinhaltsstoffen vor allem zu einer Beschleunigung des anaeroben Abbauprozesses führt, wird mit dem Aufschluß von Faulschlämmen ein weitergehender biologischer Abbau refraktärer organischer Schlamminhaltsstoffe verfolgt. Dazu wurden die gefaulten Schlämme sowohl mechanisch als auch partiell-oxidativ behandelt.

Die Veränderung der Faulschlammzusammensetzung während der partiellen Ozonisierung wurde daher untersucht. Abb. 4 oben zeigt die oTR-Abnahme des Feststoffes in Abhängigkeit von dem auf die organische Trockenmasse und das Schlammvolumen bezogenen Ozonverbrauch. Durch die Ozonisierung können 60 % der organischen Bestandteile des Feststoffes in Lösung überführt werden. Die verbleibenden Restfeststoffe verhalten sich gegenüber den weiteren Aufschlußmethoden weitgehend inert. Die vom Feststoff gelösten Schlammbestandteile können vollständig im Überstand wiedergefunden werden, so daß der Gesamt-oTR-Gehalt des Schlammes konstant bleibt. Es kann daher ausgeschlossen werden, daß durch die Oxidation mit Ozon organische Klärschlammbestandteile vollständig zu  $\text{CO}_2$  mineralisiert werden und ausgasen. Ähnliche Ergebnisse werden auch bei der alkalisch-thermischen Hydrolyse sowie mit mechanischen Aufschlußmethoden erzielt [7,8].

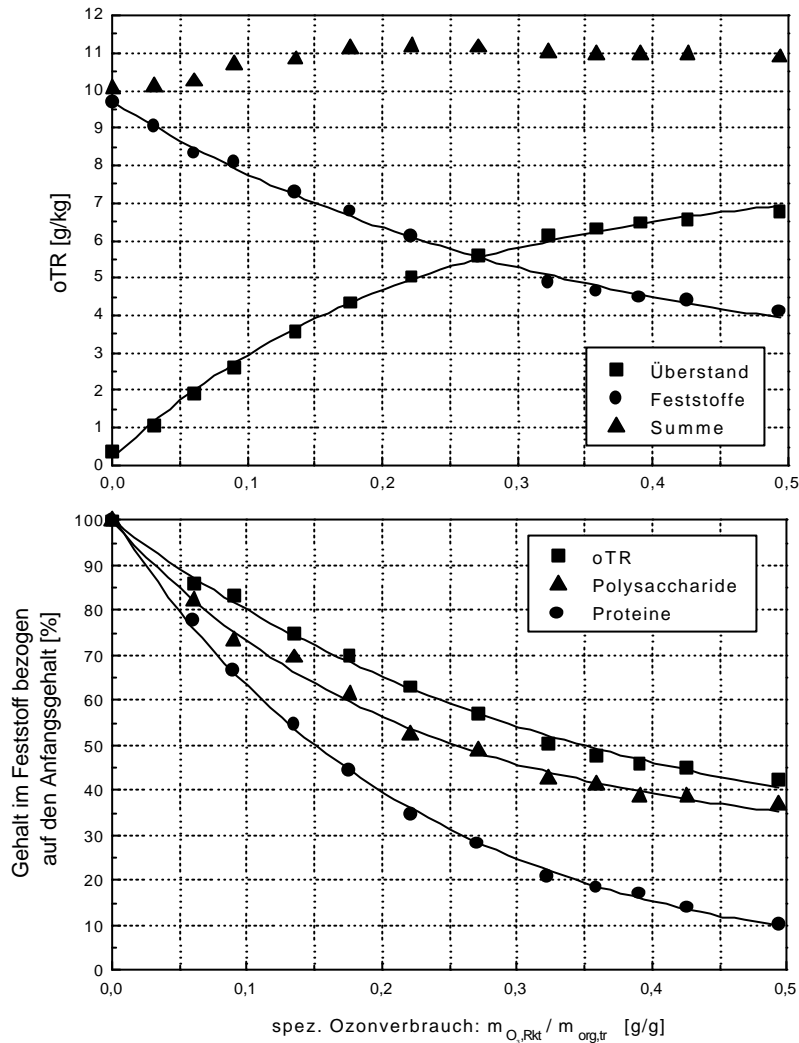


Abb. 4: Auswirkungen der Ozonbehandlung auf die Faulschlammzusammensetzung

Bezogen auf den oTR beträgt der Polysaccharidgehalt wie auch der Proteingehalt des unbehandelten Faulschlammes ca. 12 %. Beim Vergleich der prozentualen Abnahme des oTR bzw. des Polysaccharid- und Proteingehaltes im Feststoff, bezogen auf den Anfangsgehalt (Abb. 4 unten), zeigt sich, daß die Proteine durch die Reaktion mit Ozon am schnellsten und zu 90 % umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den Proteinen wird der Polysaccharidgehalt im Feststoff dagegen nur um 64 % gesenkt.

#### 4. Anaerober Abbau aufgeschlossener Klärschlämme

Die mechanisch aufgeschlossenen Überschussschlämme wurden mit Gesamtverweilzeiten der Schlammsuspensionen zwischen 2 und 20 Tagen in der Versuchsanlage stabilisiert. Um bei kurzen Faulzeiten (bis 8 Tage) ein Auswaschen der aktiven Biomasse zu verhindern, wurde diese in der ersten Faulstufe auf Trägermaterialien immobilisiert. In der anschließenden zweiten Stufe wurde der Schlamm mit suspendierter Biomasse weitere 10 Tage gefault.

In bisherigen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden [1,2], daß bei konventionell betriebenen Reaktoren mit suspendierter Biomasse bei mittleren Faulzeiten von 10-15 Tagen durch die mikrobielle Aktivität die gleichen Abbaugerichte erreicht werden, wie durch einen zusätzlichen mechanischen Aufschluß. Bei kürzeren Faulzeiten konnte durch den mechanischen Aufschluß in Kombination mit einer Festbettfaulung eine Erhöhung des Abbaugrades erreicht werden. Dies kann auf die durch den Zellaufschluß verbesserte Bioverfügbarkeit der Schlamminhaltsstoffe zurückgeführt werden.

Einen wesentlichen Einfluß auf den Abbaugrad hat das Schlammalter des Überschussschlammes. Schlammalter über 10 Tage sind notwendig für Anlagen mit weitergehender Nährstoffelimination (Denitrifikation). In Abb. 5 sind Versuchsergebnisse für zwei Überschussschlämme mit verschiedenen Schlammaltern jeweils mit und ohne mechanischen Zellaufschluß dargestellt.

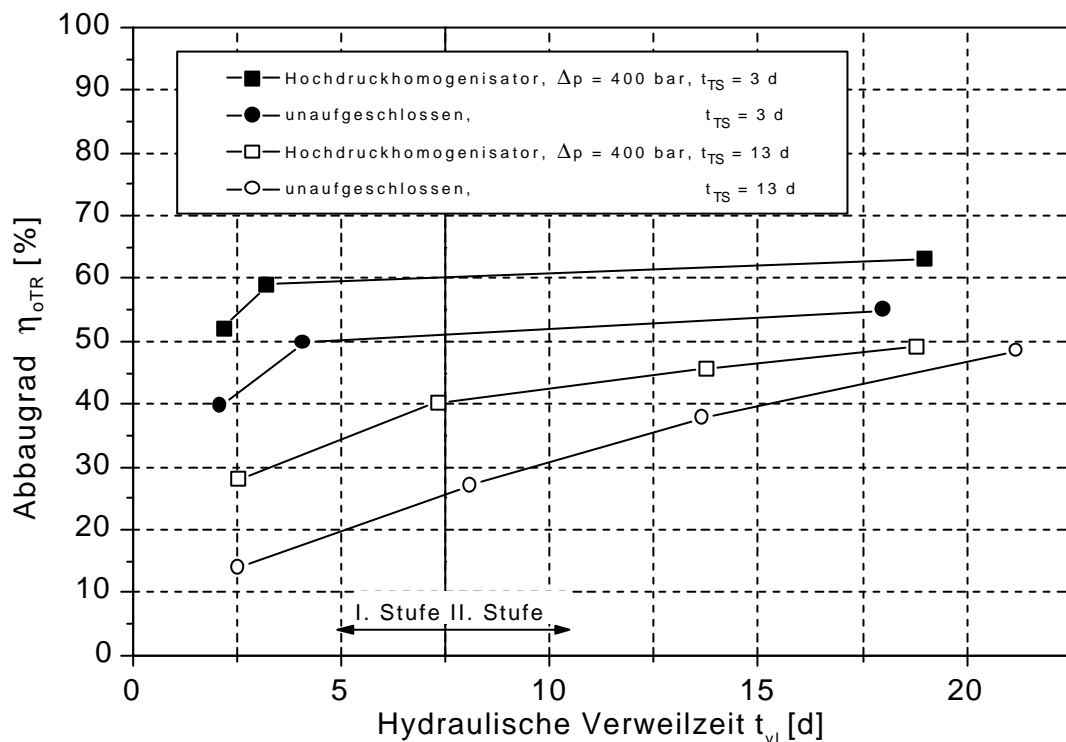


Abb. 5: Vergleich der Abbaugrade der Schlämme einer Anlage mit weitergehender Nährstoffelimination und einer Anlage ohne weitergehende Nährstoffelimination

Bei einem hohen Schlammalter findet bereits ein beträchtlicher aerober Vorabbau der organischen Substanz statt und der anfallende Überschussschlamm erreicht dementsprechend beim anaeroben Abbau nur noch einen verminderten Abbaugrad. Dennoch liegen die Abbaugrade für die aufgeschlossenen Schlämme immer deutlich über denen der unbehandelten Schlammproben. Die durch diese Verfahrensführung erzielten Abbaugrade der organischen Trockenmasse bei 20 Tagen liegen über 50 % und sind damit deutlich höher als die in konventionell betriebenen Schlammfaulungsanlagen üblichen Abbaugrade von ca. 35 % für Überschussschlämme [9].



Dies ist auf den verbesserten Abbau der organischen Substanz infolge der gesteigerten Bioverfügbarkeit der Klärschlämme nach dem mechanischen Zellaufschluß zurückzuführen. Zusätzlich werden durch den mechanischen Zellaufschluß auch fakultativ anaerobe Mikroorganismen aufgeschlossen und können so anaerob abgebaut werden. Diese Mikroorganismen können im anaeroben Milieu überleben und werden in der Regel bei der konventionellen Schlammfäulung nicht abgebaut.

## **5. Zweistufige Prozeßführung**

Für einen weitergehenden Abbau kann es sinnvoll sein, in die anaerobe Verfahrenskette einen weiteren Aufschlußschritt zu integrieren. Dadurch werden erneut leicht abbaubare organische Schlamminhaltsstoffe aus der schon relativ inerten Schlammatrix bioverfügbar und für einen weitergehenden Abbau zugänglich gemacht.

In Batch-Versuchen sollten verschiedene Versuchseinstellungen untersucht werden, um eine Voraussage über das Verhalten entsprechend behandelter Schlämme in kontinuierlichen Versuchen treffen zu können. Da für den Aufschluß von Faulschlämmen neben den mechanischen Verfahren auch die oxidative Behandlung als mögliches Verfahren anzusehen ist, wurde diese ebenfalls untersucht. Es zeigte sich, daß sich mit beiden Verfahren deutlich höhere Abbauergebnisse erzielen lassen, als dies ohne Aufschluß der Fall wäre (Abb. 6). Mit einem mechanischen Aufschluß des Faulschlammes ( $A_{CSB} = 12\%$ ) bzw. einer oxidativen Behandlung mit 23 g Ozon pro kg oTR ( $A_{CSB} = 15\%$ ) ließ sich jeweils eine Steigerung des Abbaus gegenüber dem unbehandelten Faulschlamm von ca. 50 % erzielen. Nach einem oxidativen Aufschluß mit 94 g Ozon pro kg oTR ( $A_{CSB} = 41\%$ ) wurde mehr als doppelt soviel organische Substanz abgebaut, als dies für unbehandelten Schlamm der Fall war. Charakteristisch ist der verzögerte Abbau des stark ozonisierten Schlammes. Durch die Ozonisierung scheinen Intermediate gebildet zu werden, die eine längere Adaptation der Biozönose erfordern.

Für die kontinuierlichen Versuche wurde der Faulschlamm der ersten Faulstufe verschieden stark aufgeschlossen. Es wurde gleichzeitig die Ozonisierung untersucht, um die Wirkung der mechanischen und der oxidativen Vorbehandlung im kontinuierlichen Betrieb vergleichen zu können. Dafür wurde nur eine mittlere Intensität der Ozonisierung gewählt.

Um identische Ausgangsbedingungen für die verschiedenen Schlämme zu gewährleisten, wurde eine Mischung verschieden stark abgebauter Schlämme der ersten Faulstufe hergestellt. Dieses Vorgehen war durch die verwendete Versuchstechnik (siehe Abb. 2) bedingt und ermöglicht gleichzeitig eine bessere Vergleichbarkeit der ermittelten Ergebnisse. Die Zusammensetzung des gemischten Schlammes entspricht einem berechneten Abbaugrad des Schlammes in der ersten Stufe von 18 %.

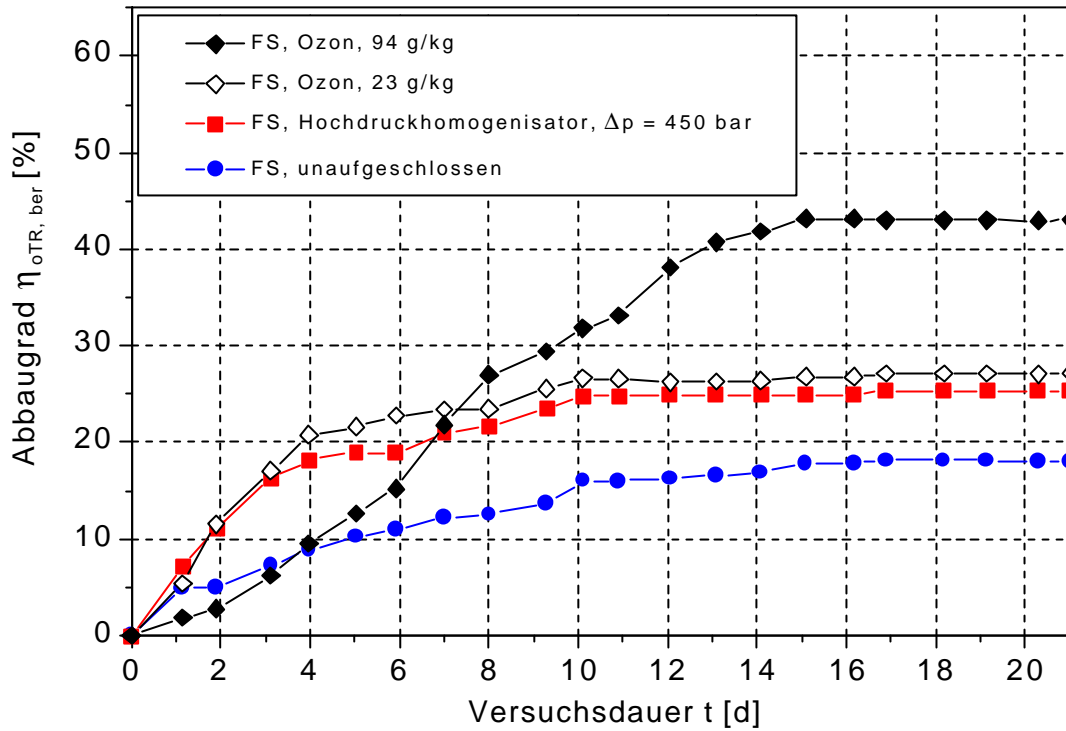


Abb. 6: Aus der Faulgasentwicklung und den Endabbaugraden berechneter zeitlicher Verlauf des Abbaus der organischen Substanz in Batch-Versuchen

Abb. 7: Gehalt an organischen Säuren nach unterschiedlichem Aufschluß und nach Zwischenaufschluß in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit

Hinsichtlich des Gehaltes an gelösten organischen Säuren läßt sich zeigen, daß ein Aufschluß von Faulschlämmen mit dem Hochdruckhomogenisator und besonders mit Ozon für eine hohe Freisetzung sorgt (Abb. 7). Um den Effekt des Zellaufschlusses zu verdeutlichen sind hier nur die Konzentrationen vor und nach den einzelnen Faulstufen dargestellt. Die freigesetzten organischen Säuren werden in der zweiten Stufe der Anlage während der 10-tägigen Faulzeit bis zu einer Endkonzentration in der Größenordnung von 200 mg/l abgebaut.

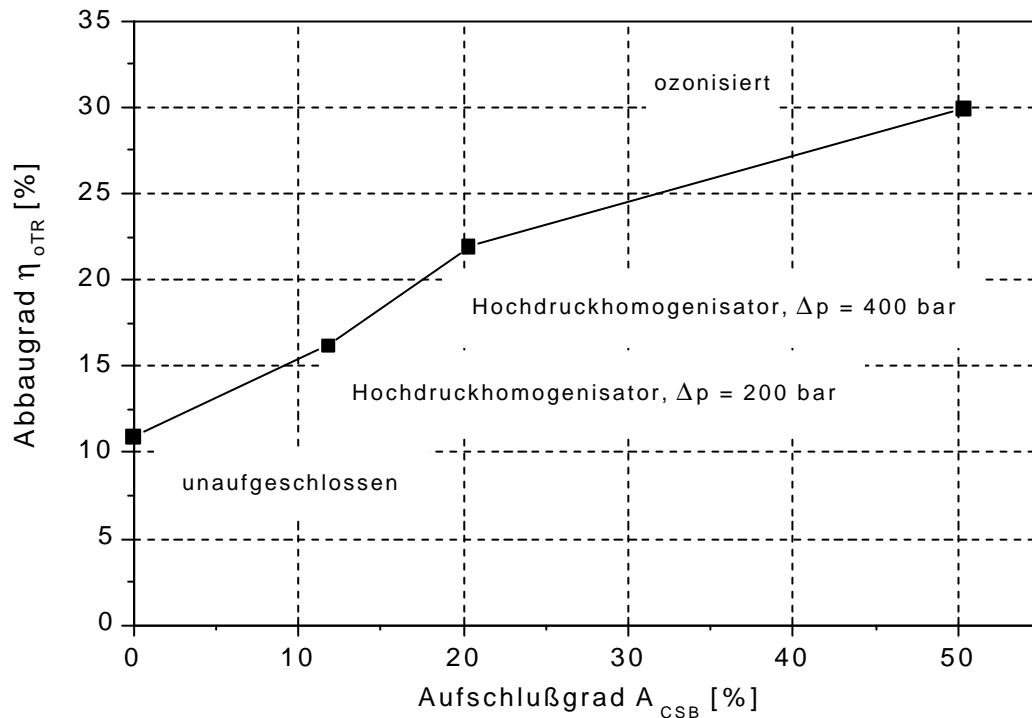


Abb. 8: Erreichte Abbaugrade für verschieden aufgeschlossene Faulschlämme bei anaerober Behandlung im submersen Betrieb

Für die aufgeschlossenen Faulschlämme konnte eine Abhängigkeit des Abbaugrades vom Aufschlußgrad  $A_{CSB}$  gefunden werden (siehe Abb. 8). Damit wäre nur der erzielte Aufschlußgrad  $A_{CSB}$  entscheidend für die Abbauergebnisse in der zweiten Faulstufe, ob hingegen der Aufschlußgrad auf mechanischem oder chemischem Wege erreicht wird, scheint von untergeordneter Bedeutung zu sein.

## 6. Entwässerung und Konditionierung

Als Entwässerungs- und Konditionierungskennwerte werden der erreichte Feststoffgehalt nach Laborentwässerung ( $TR_{entw}$ ), die zum Erreichen des isoelektrischen Punktes erforderliche Polymerdosis bei der Flockung ( $Dos_{Polymer}$ ) und die auf den Feststoffgehalt bezogene kapillare Fließzeit ( $CST/TR$ ) als Maß für das Wasserabgabevermögen herangezogen.

In Abb. 9 sind die Entwässerungskennwerte für den Überschulamm in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit ohne zusätzlichen Faulschlammaufschluß dargestellt.

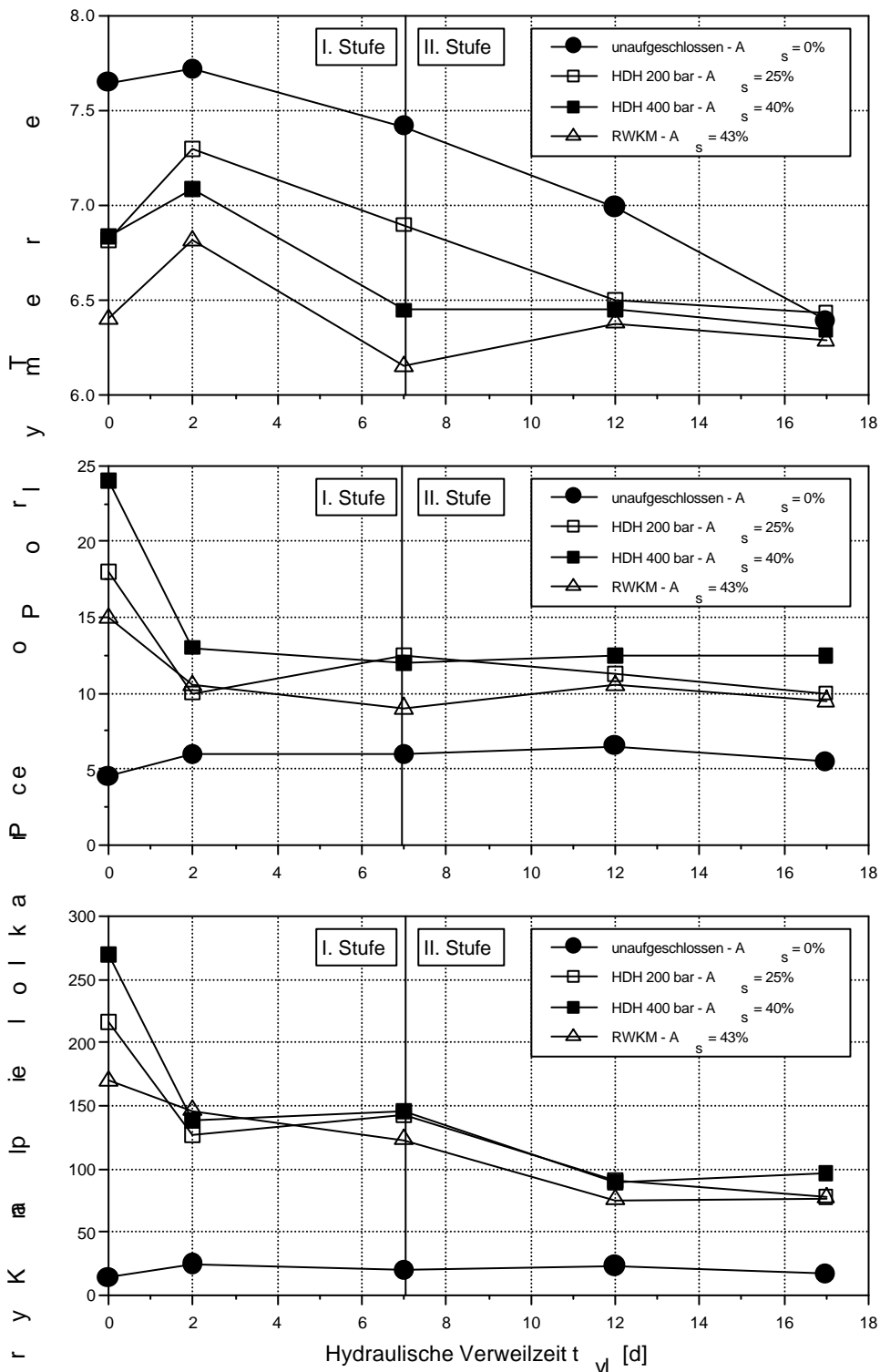


Abb. 9: Entwässerungskennwerte in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit  
 Parameter: Trockenrückstand nach Laborentwässerung  $TR_{entw}$ ,  
 Polymerbedarf  $Dos_{Polymer}$ , CST-Wert bezogen auf TR  
 (CST/TR)

Der Trockenrückstand nach der Entwässerung in einer Laborzentrifuge ( $TR_{entw}$ ) nimmt mit zunehmender hydraulischer Verweilzeit ab, obwohl durch den anaeroben Abbau der organische Trockenrückstand vermindert wird und damit die Dichte der zu entwässernden Schlammpartikeln zunimmt. Bezogen auf den erreichten Feststoffgehalt des unaufgeschlossenen Schlammes nach der ersten Stufe ( $t_{vl} = 7$  d) sind die erzielten Feststoffgehalte der mechanisch aufgeschlossenen Schlämme um 6% bis 7% geringer. Mit steigendem Aufschlußgrad sind schlechtere Entwässerungsergebnisse zu beobachten. Nach der zweiten Faulstufe ( $t_{vl} = 17$  d) haben alle Schlammproben den gleichen Feststoffgehalt bei der Entwässerung erreicht. Die erreichten Feststoffgehalte bei kürzeren hydraulischen Verweilzeiten können nicht zufriedenstellend erklärt werden. In den bisherigen Arbeiten [1-4] mit Überschußschlamm aus einer Kläranlage mit sehr geringem Schlammalter von 3 Tagen wurden für die aufgeschlossenen Proben insgesamt bessere Abbaugrade erreicht. Bei höheren Abbaugraden, d.h. bei höherem Glührückstand und höherer Dichte, werden bessere Entwässerungsergebnisse erwartet. Es wird vermutet, daß das Entwässerungsergebnis nicht nur von der Dichte, sondern auch von der Kompressibilität der konditionierten Flocken beeinflusst wird.

Das Konditionierungsverhalten des Überschußschlammes wird durch den Zellaufschluß verschlechtert. Durch die anschließende anaerobe Stabilisierung kommt es zu einer deutlichen Abnahme des Polymerbedarfes, jedoch ist der notwendige Polymereinsatz zur Flockung der mechanisch aufgeschlossenen und gefaulten Schlämme ( $Dos_{Polymer} \gg 10-12$  g/kg) doppelt so hoch wie bei den unaufgeschlossenen Proben ( $Dos_{Polymer} \gg 6$  g/kg). Auch bei längeren Verweilzeiten des Schlammes in den Faulreaktoren verändert sich dann der Polymerbedarf nur noch geringfügig.

Als Kennwert für die Geschwindigkeit der Wasserabgabe der Schlämme ist die kapillare Fließzeit bezogen auf den Feststoffgehalt ( $CST/TR$ ) der Schlammprobe dargestellt. Die Meßwerte für die unaufgeschlossene Schlammprobe liegen im Mittel bei  $\approx 20$  s/% und sind nahezu unabhängig von der hydraulischen Verweilzeit im Faulreaktor. Das Wasserabgabevermögen der aufgeschlossenen Klärschlammproben ist demgegenüber schlechter. Obwohl sich die Wasserabgabe der Schlämme mit zunehmender hydraulischer Verweilzeit in den Faulreaktoren verbessert, liegen die Meßwerte bei 17 Tagen hydraulischer Verweilzeit im Mittel bei  $\approx 85$  s/%. Bahrs [10] gibt als Richtwerte für die Geschwindigkeit der Wasserabgabe ( $CST/TR$ ) und den spezifischen Filtrationswiderstand ( $r$ ) folgendes an:

- gut entwässerbar             $CST/TR \leq 30$             s/TR             $r \leq 10^{12,5}$             m/kg
- mittelmäßig entwässerbar    $CST/TR \approx 30 - 150$    s/TR             $r \approx 10^{12,5} - 10^{14,5}$    m/kg
- schlecht entwässerbar         $CST/TR \geq 150$             s/TR             $r \geq 10^{14,5}$             m/kg

Demnach ist die Wasserabgabe, resp. die Entwässerbarkeit der unbehandelten Überschußschlammproben als gut und die der mechanisch aufgeschlossenen Schlammproben als mittelmäßig entwässerbar zu bewerten.

Die bisherigen Versuchsergebnisse weisen darauf hin, daß durch den Zellaufschluß der Aufwand der Schlammkonditionierung ansteigt. Um das Konditionierungsverhalten der Klärschlämme zu verbessern, wurden Versuche zur Wirksamkeit mehrstufiger Flockungsverfahren durchgeführt. Eine mehrstufige Flockung ist günstig für Schlämme mit einem hohen Anteil feinsten Partikeln, da bei der Vorkonditionierung ein Großteil dieser Partikeln zu Mikroflocken koagulierte und sich dadurch die anschließend benötigte Polymermenge zur Makroflockung deutlich reduziert [11]. Durch die zweistufige Flockung von mechanisch aufgeschlossenen Überschussschlämmen kann die Polymerdosis um 25-40 % vermindert werden und das Entwässerungsergebnis im Mittel um  $\approx 5-10\%$  gesteigert werden. Für die gefaulten Überschussschlämme jedoch wurde die Polymereinsparung mit zunehmender hydraulischer Verweilzeit geringer und die Steigerung des Entwässerungsergebnisses war marginal. Es ist im Weiteren zu klären, wie das Konditionierungsverhalten der Schlämme verbessert werden kann.

Um die Ursachen für den erhöhten Polymerbedarf der Schlämme zu ergründen, wurde der Einfluß exopolymerer Substanzen auf die Konditionierung untersucht [12]. Exopolysaccharide (EPS) und andere Exopolymere beinhalten in hohem Maße negative Oberflächenladungen [13, 14] und beeinflussen somit maßgeblich das Konditionierungsverhalten von Klärschlämmen. Durch den Zellaufschluß werden auch zellinnere Polysaccharide freigesetzt, die ebenfalls negative Ladungsträger sind.

Um Exopolysaccharide zu analysieren, müssen diese aus der Schlammatrix extrahiert werden. Für die Untersuchung von EPS in Klärschlämmen sind die Methoden der tensidischen Extraktion [15] und die Extraktion durch den Zusatz von Kationenaustauschern ( $\text{Na}^+$ -Form) [16] geeignet. Die extrahierten Polysaccharide wurden mit der Anthron-Methode [17] quantifiziert.

In der Abb.10 oben ist eine sekundärelektronenmikroskopische Aufnahme von einer Überschussschlammprobe nach Faulung dargestellt. Die Mikroorganismen sind eingebettet in exopolymeren Schleim. Die Exopolymere sind sehr voluminös und binden aufgrund ihrer starken Polarität viel Wasser. In dem unteren Diagramm ist der Exopolysaccharid-Gehalt in g je kg Trockenrückstand für die Extraktion mit dem Ionenaustauscher Dowex [16] und nach tensidischer Extraktion in Abhängigkeit von der Schlammladungsmenge ( $LM_{\text{Schlamm}}$ ) dargestellt.

Mit dem Ionenaustauscher werden mehr Exopolysaccharide extrahiert. Deutlich ist die jeweils lineare Abhängigkeit des Exopolysaccharid-Gehaltes von der Schlammladungsmenge zu erkennen. Da die Schlammladungsmenge den Polymerbedarf bestimmt, sind die Exopolymere, neben der Gesamtoberflächenladung des Schlammes, maßgeblich für den Polymerbedarf verantwortlich.

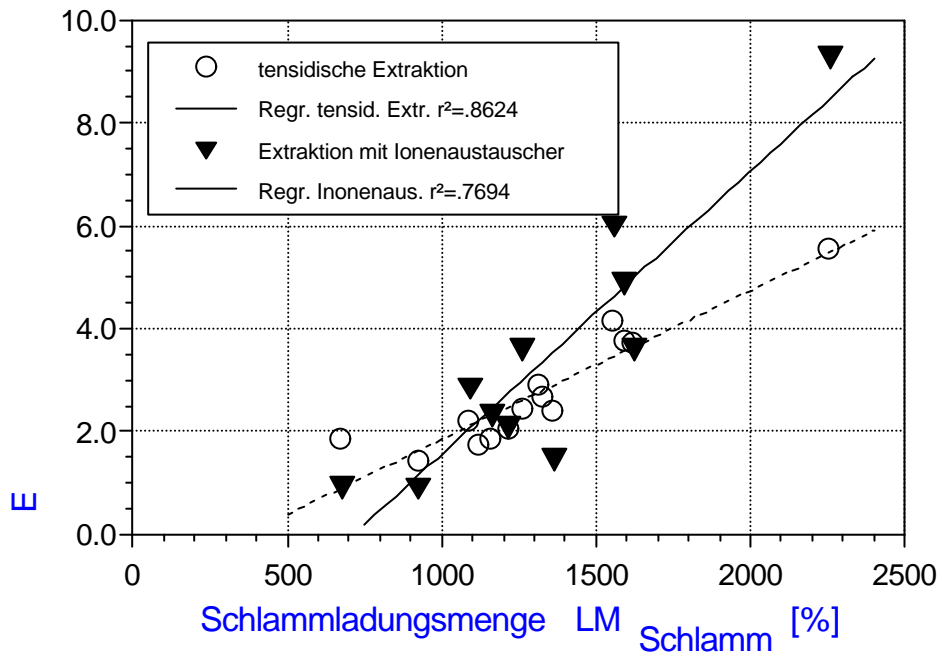
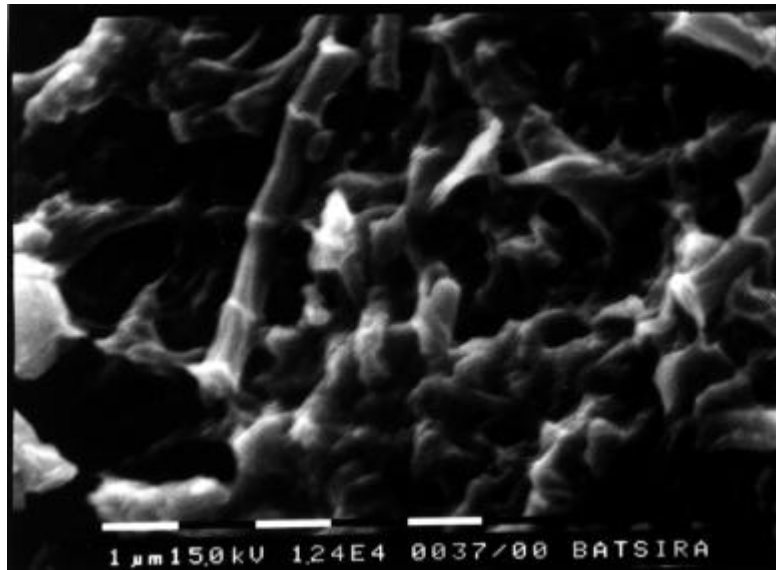


Abb. 10: [oben] Gefaulter Überschussschlamm mit exopolymerer Substanz (SEM-Aufnahme). Die Länge eines weißen Balkens entspricht 1  $\mu\text{m}$ .  
 [unten] Exopolysaccharidgehalt in Abhängigkeit von der Schlammladungsmenge ( $LM_{\text{Schlamm}}$ ) und der Extraktionsmethode

x

o

## 7. Rückbelastung

Begleitend zu den Versuchseinstellungen in den Faulreaktoren wurde die Belastung des Schlammwassers analysiert, um die Rückbelastung des Klärwerks durch den Prozeß der Klärschlammbehandlung und -entwässerung zu beurteilen.

In Abb.11 sind für eine repräsentative Versuchsreihe die Parameter für die Inhaltsstoffe der organischen Verbindungen ( $CSB_{\text{filtriert}}$ ), Stickstoff (TKN) und Phosphor ( $PO_4\text{-P}$ ) in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit dargestellt.

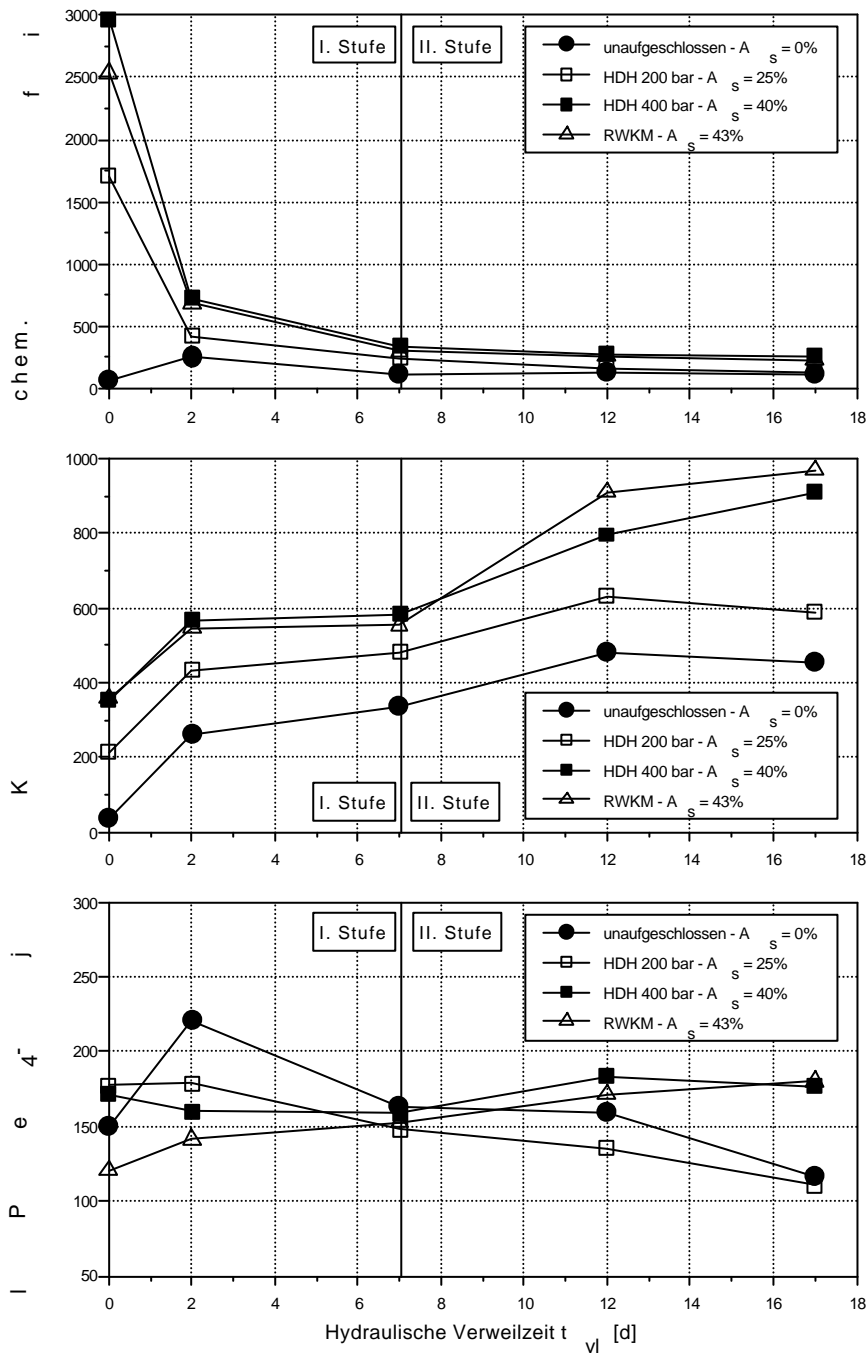


Abb. 11: Schlammwasserbelastung in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit

8

9



Die durch den Zellaufschluß freigesetzten Kohlenstoffverbindungen werden während der Faulung umgesetzt und die Konzentrationen sind nach 7 Tagen hydraulischer Verweilzeit kleiner als 400 mg/l. Das CSB/TKN-Verhältnis beträgt unmittelbar nach dem Aufschluß des Überschussschlammes  $\approx 8$  und nach anaerober Stabilisierung konstant 0,2 bis 0,3.

Die Phosphatkonzentrationen ( $\text{PO}_4\text{-P}$ ) sind sehr hoch und nehmen mit zunehmender hydraulischer Verweilzeit des Schlammes in den Faulreaktoren nicht ab. Es scheinen in diesem Schlamm nicht in ausreichendem Maße kationische Reaktionspartner für die Phosphatfällung (z.B.  $\text{Fe}^{3+}$ ) zur Verfügung zu stehen. Diesen Faulschlamm fehlt die typische Schwarzfärbung, was ebenfalls auf eine geringe Eisenkonzentration hinweist. Eine Abhängigkeit vom Aufschlußgrad der Proben ist nicht gegeben, d. h., die Phosphatrückbelastung wird nicht negativ beeinflusst.

Auf die Stickstoffbelastung des Schlammwassers hat der Zellaufschluß auch nach der Faulung den größten Einfluß. Die Stickstoffrückbelastung, hier dargestellt als TKN-Konzentration, ist auf den Abbau von Proteinen zurückzuführen (siehe Abb. 12), wobei Ammonium als Endprodukt im Schlammwasser verbleibt. Der Anteil des Ammoniums an den dargestellten Meßwerten liegt bei  $\approx 95\%$ . Mit zunehmendem Aufschlußgrad steigt auch die Stickstoffrückbelastung. Nach 17 Tagen Faulung ist die TKN-Konzentration 1,5- bis 2-fach höher als bei der unbehandelten Schlammprobe.

Abb. 12: Proteingehalt in der Biofeuchtmasse während der anaeroben Behandlung mit und ohne Aufschluß bei verschiedenen Aufschlußvarianten in Abhängigkeit von der hydraulischen Verweilzeit

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Der mechanische Aufschluß von Überschussschlämmen ist ein interessanter neuer Verfahrensschritt der Klärschlammbehandlung, durch den ein beschleunigter und weitergehender anaerober Abbau als in konventionellen Schlammstabilisierungsanlagen möglich ist. Aus den im Rahmen der DFG-Forschergruppe gemeinsam erarbeiteten Ergebnissen läßt sich folgendes Fazit ziehen:

- Für den mechanischen Aufschluß von Klärschlämmen haben sich Rührwerkskugelmöhlen und Hochdruckhomogenisatoren als gut geeignete Aggregate herausgestellt. In Bezug auf den Energieeinsatz ist der Aufschluß von Schlämmen mit höheren Feststoffgehalten anzustreben.
- Der mechanische Aufschluß von Überschussschlämmen führt zu einem beschleunigten und weitergehenden Abbau der organischen Substanz in der Faulung. Die Faulgasausbeute wird erhöht und die zu entsorgende Schlammmenge wird verringert.
- Der aerobe Vorabbau der Überschussschlämme bzw. das Schlammalter hat einen Einfluß auf den erzielten Abbaugrad in der Faulung, wobei durch den Zellaufschluß stets höhere Abbaugrade erreicht werden.
- Der mechanische oder partiell-oxidative Aufschluß von gefaulten Überschussschlämmen ermöglicht einen weitergehenden Abbau refraktärer Schlamminhaltstoffe.
- Die durch Ozonisierung von bereits gefaulten Überschussschlämmen freigesetzten Schlamminhaltstoffe werden anaerob gut umgesetzt, wenn ausreichende Adaptionszeiten eingehalten werden.
- Das Entwässerungsergebnis weist bei ausreichender Stabilisierung keine Unterschiede zu den unaufgeschlossenen Referenzproben auf. Für die Konditionierung der Schlämme ist jedoch ein 1,5- bis 2-fach höherer Polymermitteleinsatz erforderlich.
- Die negative Oberflächenladung kann auf Exopolymere zurückgeführt werden. Erste Ergebnisse zu mehrstufigen Flockverfahren zeigen ein Potential auf, wie der Polymerbedarf der Schlämme gesenkt werden kann.
- Die durch den Zellaufschluß freigesetzten Zellinhaltsstoffe werden anaerob abgebaut. Der vermehrte Abbau von Proteinen und die Steigerung des Abbaugrades führen zu einer höheren Belastung des Schlammwassers mit Ammonium.

In weiteren Untersuchungen wird geklärt, inwieweit organische Schlamminhaltsstoffe biotisch abgebaut werden können und ob sich Schwermetalle oder organische Schadstoffe (TOX) im System anreichern.

Die Vorteile des Verfahrens liegen in erster Linie in der möglichen Einsparung von Faulbehältervolumen und der Reduzierung der anfallenden Schlammengen. Eine weitere Optimierung aller Behandlungsschritte des Prozesses bleibt vorrangige Aufgabe für die weiteren Untersuchungen. Damit sollen die Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen und sinnvollen Einsatz des Klärschlammaufschlusses in der Prozeßkette der Schlammbehandlung geschaffen werden.

## 9. Abkürzungen

Abkürzung	Einheit	Erklärung
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\Delta p$	bar	Homogenisierdruck
$A_{CSB}$	%	Aufschlußgrad nach CSB-Methode
$A_S$	%	Aufschlußgrad nach Sauerstoffzehrung
CSB	mg/l	chemischer Sauerstoffbedarf
$CSB_0$	mg/l	chemischer Sauerstoffbedarf des unaufgeschlossenen Schlammes
$CSB_{\text{filtriert}}$	mg/l	chemischer Sauerstoffbedarf nach Membranfiltration $<0,45\mu\text{m}$
$CSB_L$	mg/l	chemischer Sauerstoffbedarf nach Laugenaufschluß
CST/TR	s/%	kapillare Fließzeit, bezogen auf den Trockenrückstand
$d_{MK}$	mm	Mahlkugeldurchmesser
$Dos_{\text{Polymer}}$	g/kg	Polymerdosis je kg Trockenrückstand bei 100 % Wirksubstanz
EPS	-	Exopolysaccharide
$E_{\text{spez}}$	kJ/kg	massenbezogene spezifische Energie
HDH	-	Hochdruckhomogenisator
$LM_{\text{Schlamm}}$	%	Schlammladungsmenge bezogen auf Standard PES
OV	mg/l min	Sauerstoffverbrauchsrate
$OV_0$	mg/l min	Sauerstoffverbrauchsrate des unaufgeschlossenen Schlammes
$PO_4\text{-P}$	mg/l	Phosphatkonzentration
r	m/kg	spezifischer Filtrationswiderstand
RWKM	-	Rührwerkskugelmühle
SH	-	Scherspalthomogenisator
TKN	mg/l	Gehalt an Kjeldahlstickstoff
TOX	$\mu\text{g/kg}$	Konzentration an „total organic halogen“
TR	g/kg; %	Gehalt an Trockenrückstand
$TR_{\text{entw}}$	%	Feststoffgehalt des Sedimentes nach Laborentwässerung
$t_{vl}$	d	hydraulische Verweilzeit in der Faulstufe
UH	-	Ultraschallhomogenisator
$V_U$	m/s	Rührscheibenumfangsgeschwindigkeit

## 10. Literatur

- [1a] Müller, J.  
Schwedes, J.  
Battenberg, S.  
Näveke, R.  
Kopp, J.  
Dichtl, N.  
Krull, R.  
Hempel, D. C. 1996 Verbesserter Abbau von Klärschlämmen durch Zellaufschluß  
awt - abwassertechnik 3/96, 48-52
- [1b] Dichtl, N. 1996 Die Schlammzerkleinerung als Verfahrensschritt der Klärschlammbehandlung und -beseitigung  
awt Abwassertechnik 47, Nr. 3, 37-41
- [2] Krull, R.  
Sunder, M.  
Hempel, D. C.  
Battenberg, S.  
Näveke, R.  
Kopp, J.  
Dichtl, N.  
Müller, J.  
Schwedes, J. 1996 Weitergehende Eliminierung organischer Inhaltsstoffe aus Klärschlämmen  
3. GVC-Kongreß Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung, Preprints Band 1, 499 - 517
- [3] Müller, J.  
Schwedes, J. 1996 Mechanischer Klärschlammaufschluß  
3. GVC-Kongreß Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung, Preprints Band 3, 99 - 103
- [4] Kopp, J.  
Dichtl, N. 1996 Entwässerungs- und Konditionierungsverhalten aufgeschlossener Klärschlämme  
3. GVC-Kongreß Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung, Preprints Band 3, 123 - 127
- [5] Müller, J. 1996 Mechanischer Klärschlammaufschluß  
Dissertation Technische Universität Braunschweig
- [6] Kunz, P.  
Wagner, S. 1994 Ergebnisse und Perspektiven aus Untersuchungen zur Klärschlammdeintegration  
awt - abwassertechnik 1/94, 50-57
- [7] Wietfeld, D. 1997 Charakterisierung der Molmassenverteilung freigesetzter organischer Polymere aus Klärschlämmen  
Diplomarbeit am Institut für Technologie der Kohlenhydrate; Institut für Bioverfahrenstechnik, Technische Universität Braunschweig
- [8] Burghardt, R.  
Krull, R.  
Hempel, D. C.  
Bahn Müller H.  
Pelousek, H.  
Hanke, R. 1996 Alkalische Hydrolyse von industriellen Klärschlämmen  
3. GVC-Kongreß Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung, Preprints Band 1, 469 - 485
- [9] Rödiger, H.  
Rödiger, M.  
Kapp, H. 1990 Anaerobe alkalische Schlammfäulung  
Verlag Oldenbourg

- [10] Bahrs, D. 1978 Konditionieren von Abwässerschlammern durch Gefrieren, Veröffentlichungen des Instituts für Stadtbauwesen, Heft 25 Technische Universität Braunschweig
- [11] Schwoyer, W. L. 1981 Polyelectrolytes for water and wastewater treatment CRC Press., Inc. Boca Raton, Florida
- [12] Li, Y. 1997 Untersuchung von extrazellulären Polymeren in kommunalen Klärschlammern Diplomarbeit am Institut für Siedlungswasserwirtschaft Technische Universität Braunschweig
- [13] Mikkelsen, L. H. 1996 Effects of colloidal stability of clarification and dewatering of activated sludge  
Goffredsen, A. K.  
Agerboek, M. L.  
Nielsen, P. H.  
Keiding, K.  
In: Water Quality International, 18th IAWQ Biennial International Conference & Exhibition  
Conference Preprint Book 3 , 105-112
- [14] Jia, X.S. 1996 Surface Charge and extracellular Polymer of Sludge in Anaerobic Degradation Process  
Fang, H.  
Furumai, H.  
In: Water Quality International, 18th IAWQ Biennial International Conference & Exhibition  
Conference Preprint Book 2, 150-157
- [15] Karapanagiotis, N. K. 1989 Extraction and Characterization of Extracellular Polymers in Digested Sewage Sludge  
Rudd, T.  
Sterritt, R. M.  
Lester, J. N.  
J. Chem. Techn. Biotechnol. 44, 107-120
- [16] Domenico, P. 1989 Quantitative extraction and purification of exopolysaccharides from *Klebsiella pneumoniae*  
Diedrich D. L.  
Cunha, B. A.  
J. Microbiol. Methods, 9, 211-219
- [17] Herbert, D. 1971 Chemical analysis of microbial cells  
Phipps, P. J.  
Strange, R. E.  
In: Norris, J. R.; Ribbons, D. W. (Hrsg.). Methods in Microbiology. Volume 5 B, Academic Press, London, New York, 209-344

### **Anschrift der Autoren:**

Dipl.-Ing. Julia Kopp, Dr.-Ing. Johannes Müller, Prof. Dr.-Ing. Norbert Dichtl  
Institut für Siedlungswasserwirtschaft

Dipl.-Ing. Gunter Lehne, Dr.-Ing. Johannes Müller, Prof. Dr.-Ing. Jörg Schwedes  
Institut für Mechanische Verfahrenstechnik

Dipl.-Biol. Steffen Battenberg, Prof. Dr. rer. nat. Rolf Näveke  
Institut für Mikrobiologie

Dipl.-Chem. Anke Scheminski, Dr. rer.nat. Rainer Krull, Prof. Dr.-Ing. Dietmar C. Hempel  
Institut für Bioverfahrenstechnik

Technische Universität Braunschweig, Postfach 33 29, 38106 Braunschweig

Internet: <http://www.ivkt.ing.tu-bs.de/dfg/projekt4/index.htm>

Quelle:

J. Kopp, J. Müller, N. Dichtl, G. Lehne, J. Schwedes, S. Battenberg, R. Näveke, A. Scheminski, R. Krull, D. C. Hempel (1997). **Anaerober Abbau mechanisch aufgeschlossener Klärschlämme**, 12. ZAF-Seminar "Klärschlammbehandlung und -entsorgung - Erfahrungen und Perspektiven", Braunschweig, 18/19. Sept. 1997, Tagungsband S.77-98