

Schriftenreihe Band 10 | 2023

# wasser infrastruktur ressourcen



## **Eignung von kommunalen und industriellen Abwasserströmen für die PHA-Produktion und Ansätze zum Up-Scaling des Prozesses**

Thomas Uhrig

**RP**

**TU**

Rheinland-Pfälzische  
Technische Universität  
Kaiserslautern  
Landau

# **Eignung von kommunalen und industriellen Abwasserströmen für die PHA-Produktion und Ansätze zum Up-Scaling des Prozesses**

Thomas Uhrig

Kaiserslautern

2023

## **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Schriftenreihe Wasser Infrastruktur Ressourcen · Band 10

Herausgeber: Institut Wasser Infrastruktur Ressourcen

Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau  
Paul-Ehrlich-Straße 14  
67663 Kaiserslautern

Verfasser: Uhrig, Thomas

Verlag: Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau

Druck: Rheinland-Pfälzische Technische Universität Kaiserslautern-Landau  
Abteilung 5.6 Foto-Repro-Druck

D-386

© Institut Wasser Infrastruktur Ressourcen · Kaiserslautern 2023



Dieses Werk und alle Einzelbeiträge sind unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung 4.0 International (CC BY) zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, Postfach 1866, Mountain View, California, 94042, USA.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 2570-1460

ISBN 978-3-95974-199-6

# **Eignung von kommunalen und industriellen Abwasserströmen für die PHA-Produktion und Ansätze zum Up-Scaling des Prozesses**

vom Fachbereich Bauingenieurwesen der Rheinland-Pfälzischen Technischen  
Universität Kaiserslautern-Landau zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation

Vorgelegt von

**Thomas Uhrig M.Sc.**

**Dekan** Prof. Dr.-Ing. Karsten Körkemeyer

## **Prüfungskommission**

Vorsitzender Prof. Dr.-Ing. Ulrich Dittmer

1. Berichterstatterin Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz

2. Berichterstatter Prof. Dr.-Ing. Joachim Hansen

Datum der Prüfung 10.05.2023

Kaiserslautern 2023

(D 386)



## Danksagung

Mein größter Dank gilt Frau Prof. Dr.-Ing. Heidrun Steinmetz für die jahrelange konstruktive und fördernde Unterstützung und ihre stets geduldige Art auch bei vollem Terminkalender.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Joachim Hansen möchte ich für die Übernahme des Korreferats und seine bereichernden Anmerkungen zu meiner Arbeit danken.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Ulrich Dittmer für den Vorsitz der Prüfungskommission während des Promotionsverfahrens.

Ich bedanke mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der WIR-Familie für die gute Zusammenarbeit. Vielen Dank an Carlo Morandi für die gegenseitige Motivation, die angenehme Büopartnerschaft und für die Einführung in die Welt des Kaffees und Mate-Tees. Vor allem möchte ich mich bei Julia Zimmer für die gemeinsame Erarbeitung der Datengrundlage dieser Arbeit, den intensiven fachlichen Austausch, das Korrekturlesen und nicht zuletzt für die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken.

Bei Annette Knaus, Manuela Samuel-Hoppe, Luciana Ninni Schäfer möchte ich mich für die vielen und schnellen Analysen bedanken ohne die eine solche Arbeit nicht zustande kommen kann.

Dem Wupperverband danke ich für die Bereitschaft zur Beherbergung der Pilotanlage, dem Team der Kläranlage Buchenhofen und des Abwasserlabors für ihre Hilfsbereitschaft und vielen Analysen sowie Catrin Bornemann für die angenehme Zusammenarbeit während des Projekts WOW!.

Der Elektrowerkstatt der RPTU danke ich für den gemeinsamen Aufbau der Versuchsanlagen meiner Arbeit.

Vielen Dank an alle studentischen und wissenschaftlichen Hilfskräfte, FÖJler sowie Studierende, die meine Arbeit am Fachgebiet, im Labor und an den Versuchsanlagen unterstützt haben.

Ein großer Dank geht an die Willy-Hager-Stiftung und an Interreg Nord-West-Europa für die Förderung der Forschungsprojekte auf deren Grundlage diese Arbeit entstanden ist.

Danke an Martin, Michael und Marco für die Korrekturen und Anmerkungen zu meiner Arbeit und zum Vortrag.

Ich danke meinen Eltern, die mir diesen Weg ermöglicht haben und auf deren Unterstützung ich jederzeit zählen konnte. Meiner Frau Verena vielen Dank für die vielen Kommas, die Geduld und den Rückhalt auch in den turbulenten Phasen meiner Arbeit.

## Kurzfassung

Zur Abkehr von fossilen Rohstoffen, wird die Bedeutung der Produktion von Kunststoffen aus alternativen Rohstoffquellen in den kommenden Jahrzehnten zunehmen. In dieser Arbeit wurde daher ein Verfahren untersucht, bei dem Primärschlamm (PS) einer kommunalen Kläranlage (KA) und Brauereiabwasser als Rohstoffe zur Polymerproduktion dienen. Zur Anwendung kam dabei ein dreistufiges Verfahren, mit dem Polyhydroxyalkanoate (PHA), eine Gruppe biologisch abbaubarer Polymere, durch Bakterienmischkulturen wie Überschussschlamm (ÜSS) nach gezielter Selektion und Akkumulation synthetisiert werden können. Als Substrat für diesen Prozess dienen kurzkettigen organischen Säuren (VFA) aus der Versäuerung der Abwasserströme. Das Ziel der Arbeit war, vorhandenes Grundlagenwissen zu erweitern, um den PHA-Produktionsprozess in größere Produktionsmaßstäbe zu skalieren und damit den Betrieb unter realen Bedingungen vorzubereiten. Zur Erreichung dieser Ziele wurde die Arbeit in **drei Teile** untergliedert.

**Im ersten Teil** konnte im Labormaßstab anhand einer Voruntersuchung und anschließenden Versäuerungsversuchen mit vier Lebensmittelabwässern aufgezeigt werden wie die Eignung potentieller Abwasserströme zur VFA- und PHA-Produktion überprüft werden kann und die Versäuerungsbedingungen in Abhängigkeit der Substratzusammensetzung gezielt an das jeweilige Abwasser gewählt werden können. In einem nächsten Schritt wurde nachgewiesen, dass gleichbleibende Selektionsbedingungen auf ÜSS verschiedener KA zu einer vergleichbaren PHA-Speicherfähigkeit führten. Eine bisher fehlende langfristige Stabilität relevanter Betriebsparameter erfordert jedoch weitergehende Untersuchungen. Weiterhin wurde am Beispiel von Brauereiabwasser gezeigt, dass durch die Anwendung einer niedrigen Raumbelastung in der Selektion der Betrieb mit Abwässern mit einem geringem CSB möglich ist.

**Im zweiten Teil** der Arbeit wurde eine Pilotanlage auf der KA Buchenhofen in Wuppertal mit PS unter möglichst niedrigem Ressourceneinsatz betrieben. Dabei wies der  $CSB_{VFA}$  des versäuerten PS eine Jahreszeit-unabhängige große Spanne auf, dennoch war eine ganzjährige Eignung zur PHA-Produktion gegeben. Die VFA-Zusammensetzung war ganzjährig stabil und ermöglichte damit eine gleichbleibende PHA-Zusammensetzung. Die PHA-Speicherfähigkeit konnte in einem Selektionsbetrieb mit niedriger Raumbelastung nicht reproduziert werden. Es wird angenommen, dass Unterschiede des VFA-Anteils im Substrat vorrangig ursächlich waren.

Für **den dritten Teil** der Arbeit wurde aufbauend auf den Ergebnissen des Pilotbetriebs, unter Verzicht auf Hilfsströme, eine verfahrenstechnische Auslegung für die Anschlussgröße der KA Buchenhofen mit 550.000 E durchgeführt. Mit den Ergebnissen konnten die Dimensionen einer PHA-Produktionsanlage eingeordnet werden. Weitergehend wurden bei der Auslegung Ansatzpunkte aufgedeckt, die im versuchstechnischen Betrieb angepasst oder untersucht werden müssen, um eine reale und wirtschaftliche Betriebsweise in der weiteren Prozessentwicklung zu ermöglichen.

## Abstract

In order to enable a shift away from fossil raw materials, the importance of producing plastics from alternative raw material sources will increase in the coming decades. This work therefore investigated a process in which primary sludge (PS) from a municipal wastewater treatment plant (WWTP) and brewery wastewater serve as raw materials for polymer production. A three-step process was used in which polyhydroxyalkanoates (PHA), a group of biodegradable polymers, can be synthesised by mixed bacterial cultures such as surplus sludge (SS) after a targeted selection and accumulation. Short-chain organic acids (VFA) from the acidification of wastewater streams serve as substrate for this process. The aim of the work was to extend existing basic knowledge with approaches to be considered in order to scale up the PHA production process to larger production scales and thus prepare for operation under real conditions. To achieve these goals, this work was divided into **three parts**.

In the **first part**, a preliminary investigation and subsequent acidification tests with four wastewater streams from the food industry were used to demonstrate on a laboratory scale how the suitability of potential wastewater streams for VFA and PHA production can be tested, and the acidification conditions can be adapted specifically for the respective wastewater depending on the substrate composition. In a next step, it was demonstrated that consistent selection conditions on SS of different WWTP resulted in a comparable PHA storage capacity. However, the lack of long-term stability of relevant operating parameters requires further investigations. Furthermore, using brewery wastewater as an example, it was shown that selection is possible by applying a low organic loading rate to enable the operation with wastewater with a low COD.

In the **second part** of the work, a pilot plant at the WWTP Buchenhofen in Wuppertal was operated with PS using as few resources as possible. The  $\text{COD}_{\text{VFA}}$  of the acidified PS showed a wide range independent of the season but was still suitable for PHA production all year round. The VFA composition was stable throughout the year and thus enabled a steady PHA composition. PHA storage capacity could not be reproduced in a selection with a low organic loading rate. It is assumed that differences in the VFA content in the substrate were mainly causal.

For the **third part** of the work, based on the results of the pilot operation, a process-engineering design was carried out for the connection size of the WWTP Buchenhofen with 550,000 E, while avoiding the usage of auxiliary flows. With the results, the dimensions of a PHA production plant could be classified. Furthermore, the design revealed approaches that have to be adapted or investigated in the experimental operation in order to enable a real and economic mode of operation in further process development.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	I
Abstract .....	III
Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis .....	V
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
1 Einleitung .....	1
1.1 Hintergrund und Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit.....	2
1.3 Erarbeitung der Datengrundlage.....	4
2 Stand des Wissens .....	5
2.1 Polyhydroxyalkanoate .....	5
2.2 PHA-Produktion .....	6
2.2.1 Verfahrenskette.....	6
2.2.2 Übersicht der Einflussfaktoren und Abhängigkeiten .....	9
2.3 Versäuerung.....	12
2.3.1 Einflussfaktoren innerhalb der Versäuerungsstufe.....	12
2.3.2 Zielgrößen der Versäuerung und deren Einfluss auf folgende Stufen .....	17
2.4 Selektion .....	26
2.5 Akkumulation.....	33
2.6 Down-Streaming.....	34
2.7 Stand des Up-Scalings.....	35
2.8 Zusammenfassung des Forschungsbedarfs und Ableitung der Forschungsfragen .....	37
3 Material und Methoden .....	42
3.1 Laborversuche .....	42
3.1.1 Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA- Produktion .....	42
3.1.1.1 Aufbau der Laboranlage .....	42
3.1.1.2 Versuchsbeschreibung.....	43
3.1.2 Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse .....	46
3.1.2.1 Aufbau der Laboranlage .....	46

3.1.2.2	Versuchsbeschreibung .....	49
3.1.3	PHA-Produktion mit Brauereiabwasser .....	52
3.1.3.1	Aufbau der Laboranlage .....	52
3.1.3.2	Versuchsbeschreibung .....	52
3.2	Pilotversuche .....	55
3.2.1	Aufbau der Pilotanlage .....	55
3.2.1.1	Standort .....	55
3.2.1.2	Bestandteile der Pilotanlage .....	55
3.2.1.3	Primärschlammversäuerung .....	57
3.2.1.4	VFA-Abtrennung .....	57
3.2.1.5	VFA-Speicher .....	57
3.2.1.6	Selektion und Akkumulation .....	57
3.2.1.7	Entwässerung und Trocknung .....	58
3.2.2	Beschreibung des Pilotbetriebs .....	59
3.2.2.1	Primärschlammversäuerung .....	59
3.2.2.2	VFA-Abtrennung .....	60
3.2.2.3	VFA-Speicher und Berechnung der Substratdosierung .....	61
3.2.2.4	Selektion und Akkumulation .....	62
3.2.2.5	Entwässerung und Trocknung .....	65
3.3	Analytik .....	67
3.3.1	Probenvorbereitung zur Analyse gelöster Parameter .....	67
3.3.2	Zusammenstellung der verwendeten Analysemethoden .....	67
3.3.3	VFA .....	67
3.3.4	PHA .....	68
3.3.5	Protein-, Fett- und Kohlenhydrat-Bestimmung .....	69
3.4	Berechnungen .....	71
3.4.1	VFA-Ausbeute .....	71
3.4.2	Theoretischer HB-/HV-Anteil .....	71
3.4.3	Feast/Cycle-Verhältnis .....	72
4	Ergebnisse und Diskussion .....	73
4.1	Laboruntersuchungen mit Industrieabwässern .....	73
4.1.1	Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion .....	73
4.1.1.1	Zusammensetzung der Rohabwässer .....	73

4.1.1.2	VFA-Konzentration und -Ausbeute.....	75
4.1.1.3	VFA-Zusammensetzung .....	79
4.1.1.4	VFA-Anteil .....	81
4.1.1.5	Reaktionsbedingungen zur Hemmung der Methanproduktion .....	83
4.1.1.6	Zusammenfassung .....	85
4.1.2	Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse .....	87
4.1.2.1	Eignung verschiedener Inokula und Übertragbarkeit der Selektionsbedingungen.....	87
4.1.2.2	Zusammenfassung .....	95
4.1.3	PHA-Produktion mit Brauereiabwasser .....	96
4.1.3.1	Schwankungsbreite der Raumbelastung .....	96
4.1.3.2	Betrieb mit realem Brauereiabwasser .....	100
4.1.3.3	Zusammenfassung .....	109
4.2	Pilotbetrieb mit Primärschlamm .....	111
4.2.1	Stabilität der Primärschlammversäuerung.....	111
4.2.1.1	VFA-Konzentration und -Ausbeute.....	111
4.2.1.2	VFA-Zusammensetzung .....	115
4.2.1.3	VFA-Anteil .....	119
4.2.1.4	Nährstoffzusammensetzung.....	121
4.2.1.5	Zusammenfassung .....	124
4.2.2	PHA-Produktion im Pilotbetrieb.....	125
4.2.2.1	Stabilität der PHA-Produktion .....	125
4.2.2.2	PHA-Produktion ohne Hilfsstoffe.....	130
4.2.2.3	Zusammenfassung .....	134
4.2.3	Down-Streaming.....	136
4.2.3.1	Stabilität des PHA-Gehalts während der Entwässerung und Trocknung .....	136
4.2.3.2	Zeitliche Stabilität des PHA-Gehalts .....	138
4.2.3.3	Zusammenfassung .....	140
4.3	Betriebsszenarien der PHA-Produktion.....	142
4.3.1	Zielstellung und Vorbemerkungen .....	142
4.3.2	Bemessungsablauf und Auswahl der Verfahrensvarianten zur PHA-Produktion .....	142
4.3.3	Randbedingungen.....	145

4.3.4	Verfahrenstechnische Auslegung der PHA-Produktion mit Primärschlamm .....	146
4.3.4.1	Auslegung der Versäuerung inkl. VFA-Abtrennung und Zwischenspeicher .....	146
4.3.4.2	Auslegung der Selektion und Akkumulation .....	151
4.3.4.3	Auslegung der Entwässerung .....	163
4.3.4.4	Auslegung der Trocknung .....	165
4.3.5	Zusammenfassung und abschließende Diskussion der Auslegung mit Primärschlamm .....	165
4.3.6	Übertragbarkeit der Auslegung mit Primärschlamm auf Brauereiabwasser .....	168
5	Zusammenfassung .....	171
6	Ausblick .....	175
7	Literaturverzeichnis .....	179
8	Anhang .....	192

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	PHB und PHV-Bildung aus organischen Säuren .....	5
Abbildung 2-2:	Verfahrenskette der PHA-Produktion aus Restströmen .....	7
Abbildung 2-3:	Theoretischer Verlauf eines Selektionszyklus im Steady-State .....	8
Abbildung 2-4:	Übersicht der Einflussfaktoren und Ausgangsgrößen innerhalb der PHA-Produktionskette .....	11
Abbildung 3-1:	Versuchsaufbau zur Untersuchung der Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion .....	42
Abbildung 3-2:	Reaktor zum Ausfäulen des Inokulums .....	43
Abbildung 3-3:	Versuchsaufbau der Selektion und Akkumulation .....	48
Abbildung 3-4:	Zeitlicher Ablauf der täglichen Selektionszyklen .....	50
Abbildung 3-5:	Versäuerungsreaktor zur VFA-Produktion.....	52
Abbildung 3-6:	Verfahrensfließbild der Pilotanlage .....	56
Abbildung 4-1:	Entwicklung des $CSB_{VFA}$ in den Versäuerungsversuchen mit Industrieabwässern.....	76
Abbildung 4-2:	Molare VFA-Zusammensetzung der versäuerten Industrieabwässer .....	80
Abbildung 4-3:	Anteil der VFA am $CSB_{gel}$ der versäuerten Industrieabwässer .....	82
Abbildung 4-4:	Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektion dreier ÜSS .....	87
Abbildung 4-5:	PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion dreier ÜSS.....	89
Abbildung 4-6:	HB-/HV-Anteile der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion dreier ÜSS.....	91
Abbildung 4-7:	Entwicklung des Feststoffgehalts in den Selektionsreaktoren bei Untersuchungen dreier ÜSS.....	92
Abbildung 4-8:	Entwicklung des Feststoffgehalts in den Selektionsreaktoren bei Untersuchung der Schwankungsbreite der Raumbelastung.....	97
Abbildung 4-9:	PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen a) bei Selektionen mit ÜSS aus der Brauerei KA. Untersucht wurden verschieden $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen ( $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , $1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ , $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) unter Verwendung von synthetischem Substrat bestehend aus Essig-, Propion-, (iso-)Butter-, (iso-)Valerian- und Capronsäure (s. Kapitel 3.1.3.2); b) aus den Versuchen zur Selektion verschiedener ÜSS und Verwendung von synthetischem Substrat bestehend aus Essig- und Propionsäure....	98
Abbildung 4-10:	HB-/HV-Anteile der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion mit verschiedenen $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen.....	100
Abbildung 4-11:	Feststoffgehalte während der Selektion mit realem Brauereiabwasser, mit und ohne Nährstoffzugabe; In Tabelle 8-7 in Anhang A 2 sind ergänzend die Bereiche der Schlammbelastungen für die einzelnen Wochen berechnet, die sich aus den abnehmenden Feststoffgehalten ergeben. ....	101



Abbildung 4-12: Exemplarischer Verlauf des pH-Werts a) in Selektionsreaktor 1 während der Selektion mit Nährstoffzugabe; b) während einer Akkumulation im Akkumulationsreaktor 1 nach 13 Tagen Selektionsdauer .....	102
Abbildung 4-13: Raumbelastung der Selektionsdurchläufe mit und ohne Nährstoffzugabe.....	103
Abbildung 4-14: Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektionsdurchläufe mit realem Brauereiabwasser .....	105
Abbildung 4-15: VFA-Zusammensetzung im Vorlagenbehälter des versäuerten Substrats im Selektionsdurchlauf a) mit Nährstoffzugabe; b) ohne Nährstoffzugabe .....	106
Abbildung 4-16: PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen mit realem versäuertem Brauereiabwasser mit Nährstoffzugabe und ohne Nährstoffzugabe während der Selektion.....	107
Abbildung 4-17: Oben: VFA-Zusammensetzung des Substrats für die wöchentlichen Akkumulationen a) beim Selektionsdurchlauf mit Nährstoffen; b) beim Selektionsdurchlauf ohne Nährstoffe. Unten: Vergleich der Polymerzusammensetzung zu Beginn und Ende der wöchentlichen Akkumulationen mit der theoretisch berechneten Zusammensetzung c) beim Selektionsdurchlauf mit Nährstoffen; d) beim Selektionsdurchlauf ohne Nährstoffe ...	108
Abbildung 4-18: $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen am Ende der 31 Primärschlammversäuerungs-Batches .....	111
Abbildung 4-19: Überprüfung der $CSB_{VFA}$ -Konzentration-Abhängigkeit von der $CSB_{hom,Start}$ -Konzentration .....	112
Abbildung 4-20: VFA-Ausbeute von 27 Primärschlammversäuerungs-Batches .....	113
Abbildung 4-21: VFA-Zusammensetzung am Ende von 31 Primärschlammversäuerungs-Batches .....	115
Abbildung 4-22: $CSB$ -Fraktionierung am Ende von 27 Primärschlammversäuerungs-Batches nach Filtration durch eine Kammerfilterpresse .....	120
Abbildung 4-23: Nährstoffverhältnis von 22 Primärschlammversäuerungen .....	121
Abbildung 4-24: Nährstoffverhältnis in Abhängigkeit der VFA-Ausbeute .....	123
Abbildung 4-25: Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021.....	126
Abbildung 4-26: PHA-Gehalte nach den Akkumulationen während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021.....	127
Abbildung 4-27: Typischer Verlauf der Sauerstoffkonzentration (DO) in der Selektion über einen Tag bzw. zwei Zyklen nach acht Tagen Selektionsdauer im Lauf 1.1 ( $OLR-CSB_{VFA} = 0,7-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) .....	130
Abbildung 4-28: Feststoffgehalte während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021 .....	132

Abbildung 4-29: Typischer Verlauf des pH-Werts während a) der Selektion über einen Tag bzw. zwei Zyklen nach 8 Tagen Selektionsdauer im Lauf 1.1 (OLR-CSB <sub>VFA</sub> = 0,7-0,8 g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ); b) der Akkumulation in der 2. Woche des Selektionslaufs 1.1 (OLR-CSB <sub>VFA</sub> = 0,7-0,8 g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) .....	134
Abbildung 4-30: a) PHA-Gehalte nach verschiedenen Prozessstufen im Pilotbetrieb mit unterschiedlicher Vorbehandlung; b) Daraus abgeleitete PHA-Abnahme durch einen biologischen Abbau während der Entwässerung und Ofentrocknung sowie eine verminderten Extrahierbarkeit durch die Trocknungsmethode. ...	137
Abbildung 4-31: Zeitlicher Verlauf der PHA-Verluste nach der Akkumulation und der Entwässerung sowie von VFA-stabilisierten Proben .....	139
Abbildung 8-1: Exemplarischer Verlauf des gelösten Sauerstoffs während einer Akkumulation .....	192
Abbildung 8-2: Verlauf des pH-Werts in den drei Selektionsreaktoren während der Selektion mit realem Brauereiabwasser mit Nährstoffzugabe.....	199
Abbildung 8-3: Verlauf des pH-Werts in den drei Selektionsreaktoren während der Selektion mit realem Brauereiabwasser ohne Nährstoffzugabe.....	199
Abbildung 8-4: Verlauf des pH-Werts während der Akkumulationen nach 13 Tagen Selektionsdauer; Bakterienmasse aus der Selektion mit Nährstoffzugabe.....	200
Abbildung 8-5: Verlauf des pH-Werts während der Akkumulationen nach 13 Tagen Selektionsdauer; Bakterienmasse aus der Selektion ohne Nährstoffzugabe.....	200
Abbildung 8-6: Außenansicht der Pilotanlage .....	204
Abbildung 8-7: Vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage .....	204
Abbildung 8-8: a) Zentrifuge zur Entwässerung eines Teils der Proben zur Untersuchung der PHA-Stabilität im Down-Streaming; b) Entwässerter Schlamm nach Zentrifugation .....	205
Abbildung 8-9: Überstand nach Zentrifugation mit 3.000 g eines versäuerten Primärschlammes mit einer Laborzentrifuge .....	205
Abbildung 8-10: Sauerstoffzehrversuche zum Start der Famine-Phase im Selektionslauf 1.1 nach 13 Tagen Selektion .....	215
Abbildung 8-11: Sauerstoffzehrversuch am Ende der Famine-Phase im Selektionslauf 1.1 nach 13 Tagen Selektion .....	216

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Einflussfaktoren und deren wesentliche Bedeutung innerhalb der Versäuerung .....	16
Tabelle 2-2:	Zusammenfassung analysierter Parameter und des Untersuchungsumfangs ausgewählter Studien zur Versäuerung verschiedener Substratströme mit dem Ziel einer späteren PHA-Produktion .....	18
Tabelle 2-3:	VFA-Anteil am CSB <sub>gel</sub> versäuerter Substrate und damit erzielte Feast/Cycle(F/C)-Verhältnisse und PHA-Gehalte bezogen auf die Trockenmasse bzw. die organische Trockenmasse .....	24
Tabelle 2-4:	Zielgrößen der Versäuerung und deren wesentliche Einflüsse auf die Selektion und Akkumulation.....	26
Tabelle 2-5:	Häufigkeit in der Literatur angewandter Versuchsparameter in der PHA-Produktion .....	28
Tabelle 2-6:	Wesentliche Einflussfaktoren und deren Größenordnung in der Selektion.....	32
Tabelle 2-7:	Wesentliche Betriebsparameter und deren gängige Größenordnungen innerhalb der Akkumulation .....	34
Tabelle 2-8:	Beschreibung der Technology readiness level (TRL) nach dem Arbeitsprogramm des EU-Förderprogramms Horizon 2020 .....	36
Tabelle 2-9:	Zusammenfassung der untersuchten Forschungsfragen .....	39
Tabelle 3-1:	Versuchsparameter der Versäuerungstests .....	46
Tabelle 3-2:	Parameter der Versuche zur Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse.....	51
Tabelle 3-3:	Parameter der Versuche zur PHA-Produktion mit Brauereiabwasser .....	54
Tabelle 3-4:	Betriebsparameter der Selektion und Akkumulation im Pilotbetrieb .....	64
Tabelle 3-5:	Proben zur Untersuchung der PHA-Stabilität im Down-Streaming .....	66
Tabelle 3-6:	Übersicht der verwendeten Analysemethoden .....	67
Tabelle 4-1:	Analysenergebnisse der Rohabwässer nach Abholung .....	73
Tabelle 4-2:	VFA-Ausbeuten und max. VFA-Konzentration aus der Versäuerung von Industrieabwässern .....	77
Tabelle 4-3:	HB/HV-Vorprodukte berechnet aus den molaren Kohlenstoffanteilen der Einzelsäuren.....	81
Tabelle 4-4:	VFA-Abnahme durch potentielle Methanbildung .....	83
Tabelle 4-5:	Versäuerungsergebnisse verschiedener Industrieabwässer am Tag der maximalen VFA-Ausbeute und nach 5 Tagen .....	85
Tabelle 4-6:	PHA-Gehalte und der HB-Anteile zum Start und nach Ende der Akkumulation .....	95

Tabelle 4-7:	Raumbelastung der Selektionsreaktoren und CSB-Fraktionierung des Substrats im Selektionsbetrieb mit realem Brauereiabwasser .....	104
Tabelle 4-8:	Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Schwankungsbreite der Raumbelastung mit synthetischem Brauereiabwasser .....	109
Tabelle 4-9:	Ergebnisse aus den Untersuchungen mit realem Brauereiabwasser .....	109
Tabelle 4-10:	VFA-Zusammensetzung von Vergleichsstudien zur Primärschlamm-versäuerung zur Einordnung der vorliegenden Ergebnisse .....	117
Tabelle 4-11:	Nährstoffverhältnis des versäuerten und filtrierten Primärschlammes.....	121
Tabelle 4-12:	CSB <sub>hom</sub> des rohen PS und Zusammensetzung des versäuerten PS ..	124
Tabelle 4-13:	PHA-Gehalte und HB/HV-Verhältnisse der wöchentlichen Akkumulationen im Pilotbetrieb.....	129
Tabelle 4-14:	Betrachtete Prozessvarianten zur PHA-Produktion und deren Merkmale .....	144
Tabelle 4-15:	Bemessungsgrundlagen der Primärschlammversäuerung und der VFA-Abtrennung .....	146
Tabelle 4-16:	Auslegung der Primärschlammversäuerung, der VFA-Abtrennung und des VFA-Speichers .....	148
Tabelle 4-17:	Bemessungsgrundlagen für die drei PHA-Prozessvarianten .....	151
Tabelle 4-18:	Aufstellen und Auflösen des linearen Gleichungssystems zur Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation).....	153
Tabelle 4-19:	Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation).....	154
Tabelle 4-20:	Bemessung der 2. Prozessvariante (nur Selektion) .....	155
Tabelle 4-21:	Bemessung der 3. Prozessvariante (nur Akkumulation) .....	155
Tabelle 4-22:	Zusammenfassung der benötigten Reaktionsvolumina und der PHA-Produktionskapazitäten der drei Prozessvarianten .....	157
Tabelle 4-23:	Bemessungsgrundlagen zur Berechnung des Sauerstoffbedarfs der drei Prozessvarianten .....	159
Tabelle 4-24:	Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Feast-Phase der Selektion für die 1. und 2. Variante .....	160
Tabelle 4-25:	Weitere Annahmen und Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Famine-Phase der Selektion für die 1. und 2. Variante .....	161
Tabelle 4-26:	Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Akkumulation für die 1. und 3. Variante.....	162
Tabelle 4-27:	Zusammenfassung des stündlichen Sauerstoffbedarfs in den jeweiligen Lastfällen und des täglichen Energiebedarfs der drei Prozessvarianten.....	162
Tabelle 4-28:	Annahmen und Eingangsdaten zur Auslegung der Entwässerung ..	164
Tabelle 4-29:	Bemessung der Entwässerung für die drei Prozessvarianten .....	164

Tabelle 4-30:	Zusammenfassung der Trocknungsleistung und des Energiebedarfs für die drei Prozessvarianten pro PHA-Ernte .....	165
Tabelle 4-31:	Zusammenfassung der wesentlichsten Bemessungsergebnisse der drei PHA-Produktionsvarianten für eine Kläranlage mit einer Anschlussgrößen von 550.000 E .....	166
Tabelle 8-1:	Validierung der Fettbestimmung .....	193
Tabelle 8-2:	Molare VFA-Zusammensetzung der versäuerten Industrieabwässer am Tag der maximalen Ausbeute und an Tag 5 .....	194
Tabelle 8-3:	Analysenergebnisse der Versäuerungsbatches mit Brauereiabwasser, die zur PHA-Produktion verwendet wurden ...	195
Tabelle 8-4:	Feast/Cycle(F/C)-Verhältnisse während der Selektion dreier ÜSS über jeweils 49 d .....	196
Tabelle 8-5:	Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS) und $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur Selektion dreier ÜSS (s. Kapitel 4.1.2) .....	201
Tabelle 8-6:	Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS) und $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur Untersuchung der Schwankungsbreite der Raumbelastung (s. Kapitel 4.1.3.1) .....	202
Tabelle 8-7:	Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS), $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen und $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur PHA-Produktion mit realem Brauereiabwasser (s. Kapitel 4.1.3.2) .....	202
Tabelle 8-8:	Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS), $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen und $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur PHA-Produktion mit Primärschlamm (s. Kapitel 4.2.2.1); Die jeweils angegebene Spanne bezieht sich auf die Werte zu Beginn und am Ende einer Selektionswoche. Die Schwankung der $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung ergab sich durch eine variierende $CSB_{VFA}$ -Konzentration des versäuerten Primärschlammes. ....	203
Tabelle 8-9:	Ergebnisse der jährlichen Analyse des Betriebswassers durch den Wupperverband .....	206
Tabelle 8-10:	pH-Wert zu Beginn und am Ende der Versäuerungsbatches .....	206
Tabelle 8-11:	Vergleich des $CSB_{gel}$ vor und nach der Entwässerung zur Überprüfung eines möglichen Eintrags durch das verwendete Filterhilfsmittel .....	207
Tabelle 8-12:	Überprüfung der VFA-Stabilität im VFA-Speicher der Pilotanlage .	208
Tabelle 8-13:	VFA-Anteil der Primärschlammversäuerung-Batches, berechnet mit $CSB_{gel}$ bzw. $CSB_{hom}$ als Basis .....	209
Tabelle 8-14:	Zeitlicher Verlauf der relativen PHA-Verluste nach der Akkumulation unbehandelter Proben bei drei Versuchsdurchläufen .....	210

Tabelle 8-15:	CSB <sub>hom</sub> des rohen Primärschlammes zur Versäuerung in der Pilotanlage und erzielte VFA-Ausbeute der einzelnen Batches .....	211
Tabelle 8-16:	Trockenrückstand des rohen Primärschlammes der KA Buchenhofen .....	212
Tabelle 8-17:	Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation) mit eingesetzten Zahlenwerten .....	213
Tabelle 8-18:	Bemessung der 2. Prozessvariante (nur Selektion) mit eingesetzten Zahlenwerten .....	214
Tabelle 8-19:	Bemessung der 3. Prozessvariante (nur Akkumulation) mit eingesetzten Zahlenwerten .....	214
Tabelle 8-20:	Sauerstoffzehrung zum Start und am Ende der Famine-Phase.....	216
Tabelle 8-21:	Annahmen und Eingangsdaten zur Bemessung der Trocknung DWA M 379 2021 für die drei Prozessvarianten .....	217
Tabelle 8-22:	Formeln zur Bemessung der Trocknung nach DWA M 379 2021...	218
Tabelle 8-23:	Ergebnisse der Bemessung der Trocknung nach DWA M 379 2021.....	219

## Abkürzungsverzeichnis

A	Ablauf
ADF	Aerobic dynamic feeding
Akku	Akkumulation
B	Batch
Bio-P	Biologische Phosphorelimination
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
C	Kohlenstoff
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB <sub>gel</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf in der filtrierten Probe
CSB <sub>hom</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf in der homogenisierten Probe
CPS	Cellulosereicher Primärschlamm (Abtrennung mit Feinsieb)
D	Durchmesser
DO	Dissolved oxygen / Gelöster Sauerstoff
F/C-Verhältnis	Feast/Cycle-Verhältnis
Fa.	Firma
FHM	Flockungshilfsmittel
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GV	Glühverlust
H	Höhe
H <sub>2</sub> S	Schwefelwasserstoff
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
HAc	Essigsäure
HB	3-Hydroxybutyrat
HBu	Buttersäure
HCap	Capronsäure
HCl	Salzsäure
Hiso-Bu	iso-Buttersäure
Hiso-Val	iso-Valeriansäure
HPro	Propionsäure
HRT	Hydraulic retention time / Hydraulische Verweildauer
HV	3-Hydroxyvalerat
HVal	Valeriansäure
K	Kontinuierlich

KA	Kläranlage
KFP	Kammerfilterpresse
kont.	kontinuierlich
L	Länge
Max	Maximum
Min	Minimum
MMC	Mixed microbial cultures / Bakterielle Mischkulturen
N	Stickstoff
NH <sub>4</sub> -N	Ammonium-Stickstoff
N <sub>org</sub>	Organisch gebundener Stickstoff
OLR	Organic loading rate / Raumbelastung
oTM	Organische Trockenmasse
oTR	Organischer Trockenrückstand
oTS	Organische Trockensubstanz
P	Phosphor
P <sub>ges</sub>	Gesamter Phosphor
PHA	Polyhydroxyalkanoat
PHB	Polyhydroxybutyrat
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
PHV	Pholyhydroxyvalerat
PO <sub>4</sub> -P	Phosphat-Phosphor
PS	Primärschlamm
SBR	Sequencing Batch Reactor
Stabw.	Standardabweichung
Sedi	Sedimentation
Sel	Selektion
spez.	spezifisch
SRT	Sludge retention time / Feststoffverweilzeit
TAP	Thermisch-alkalischen Desintegration
TKN	Kjeldahl-Stickstoff
TM	Trockenmasse
TOC	Total organic carbon / Gesamter organischer Kohlenstoff
TR	Trockenrückstand
TRL	Technology readiness level / Technologischer Reifegrad
TS	Trockensubstanz



unk.	unkontrolliert
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
ÜSS	Überschussschlamm
V	Volumen
VFA	Volatile fatty acids / Kurzkettige organische Säuren
Z	Zulauf

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund und Motivation

Einleitende Worte wie „vor dem Hintergrund knapper werdender Ressourcen“ gehören mittlerweile zum Standard wissenschaftlicher Arbeiten, wenn es um die Erschließung von Sekundärrohstoffen und die Entwicklung von Recyclingmethoden geht. Durch die dennoch kontinuierlich steigende Förderung von Primärrohstoffen erscheint es, dass solche Worte ihre Wirkung verfehlen, wenn mit der Verknappung erst in Jahrzehnten oder gar Jahrhunderten zu rechnen ist. Dies lässt sich an den folgenden zwei Beispielen verdeutlichen.

Nach Berechnungen des Global Footprint Network markierte im Jahr 2022 der 28.07. das Datum ab dem die Nutzung biogener Rohstoffe die Fähigkeit der Nachproduktion übersteigt. Demnach müssten der Erdbevölkerung 1,75 Erden zur Verfügung stehen, um ihren Ressourcenbedarf zu decken (GFN 2022). Eine Umkehr des Trends ist dabei noch nicht zu erkennen. Ein ähnliches Bild zeichnet sich bei der Förderung fossiler Ressourcen wie Rohöl ab, dessen statische Reichweite im Jahr 2021 bei ca. 61 Jahren lag<sup>1</sup>. Dennoch steigt die jährliche Erdölproduktion seit 50 Jahren ohne Trendumkehr an, abgesehen von einem kurzen Absinken durch die Corona-Pandemie (statista 2022b). Statische Reichweiten sind zwar durch die fortlaufende Entdeckung neuer Lagerstätten und möglichen Schwankungen der Förderquoten mit Unsicherheiten behaftet (BVEG 2021), dennoch erscheint die Ausweitung der Förderung konventioneller Rohölquellen auf Quellen wie Ölsand durch die umstrittenen Umweltauswirkungen der Abbaumethoden (Greenpeace 2010) mindestens als aus der Zeit gefallen.

Die möglichen Folgen einer zu starken Abhängigkeit von einzelnen Primärrohstoffen in einer globalisierten Welt wurden im Jahr 2022 besonders ersichtlich. Die durch die russische Invasion der Ukraine ausgelöste „Energiekrise“ führte direkt oder indirekt zum Zusammenbruch zahlreicher Lieferketten. Die Suche nach alternativen, nachhaltigen Rohstoffquellen sollte daher wo immer möglich konsequent vorangetrieben werden. Schlüsseltechnologien wie die weiße Biotechnologie gelten dabei als wesentliche Bausteine, um nachwachsende Rohstoffe und dezentral anfallende Restströme zur industriellen Nutzung zu erschließen (BMBF 2015) und damit die Abhängigkeit von konventionellen Primärrohstoffen abzubauen.

Die Notwendigkeit der Suche nach alternativen Rohstoffquellen wird neben der Energieerzeugung auch bei der Kunststoffproduktion deutlich. 2021 wurden mit 391 Mio. Mg innerhalb eines Jahres noch nie so viele Kunststoffe produziert wie bisher, ca. 90 % davon aus Erdöl (Plastics Europe 2022). In der öffentlichen Wahrnehmung sind Kunststoffe u.a. wegen Umweltproblemen wie der steigenden Anzahl von Wegwerfartikeln, der Verschmutzung der Ozeane oder der zunehmenden

---

<sup>1</sup> Berechnet mit einem durch die OPEC geschätzten, weltweiten Rohölvorkommen von 1.545,07 Mrd. Barrel (OPEC 2022b) und einer weltweiten, täglichen Förderquote von 69,64 Mio. Barrel (OPEC 2022a).

Mikroplastikverbreitung in der Umwelt häufig negativ konnotiert (s. Plastikatlas 2021). Dabei bieten Kunststoffe vielfältige Vorteile wie der nahezu grenzenlosen Formbarkeit und der Robustheit bei gleichzeitig geringem Materialeinsatz und niedrigem Transportgewicht, was letztlich zu einer Ressourceneinsparung führt und damit einen positiven Beitrag zum Umweltschutz leistet (GKV 2021). Daher kommt der Erschließung neuer Rohstoffe zur Polymerproduktion eine besondere Rolle zu. Gängige Rohstoffquellen sind dabei kohlenhydratreiche Futterpflanzen, Lignocellulose-haltige Pflanzen oder organische Restströme wie z.B. Bioabfälle (European Bioplastic 2020). Die Nutzung von letztgenannten als Rohstoff bietet dabei den Vorteil, dass eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion oder ein Konflikt sonstiger Flächennutzung vermieden wird.

Als Beispiel einer Polymergruppe, die unter der Nutzung organischer Restströme produziert werden können und zudem biologisch abbaubar sind, sind Polyhydroxyalkanoate (PHA) zu nennen. Eine Möglichkeit zur PHA-Produktion, die bereits seit Jahrzehnten im Labormaßstab untersucht wurde, ist die Nutzung des organischen Kohlenstoffs aus Abwasser- und Abfallströmen als Rohstoff und der Verwendung von Überschussschlamm als Inokulum zur Anreicherung PHA-akkumulierender Bakterien (z.B. Serafim et al. 2004; Dionisi et al. 2005). Der Fokus der PHA-Forschung lag dabei bisher vor allem auf grundlageorientierten Fragestellungen unter kontrollierten Laborbedingungen. Die Zahl der Untersuchungen im Pilotmaßstab nimmt zwar zu, aber durch größere Versuchsmaßstäbe und der dauerhaften Verknüpfung aller Verfahrensstufen unter realen und schwankenden Reaktionsbedingungen sind viele Fragestellungen noch offen, die untersucht werden müssen, um eine Übertragung in einen großtechnischen Dauerbetrieb zu ermöglichen. Die Untersuchungen zur Beantwortung einiger dieser Forschungsfragen, wurden in dieser Arbeit am Beispiel einer dreistufigen Prozessvariante durchgeführt. Das angewandte Verfahren bestand aus:

1. Der anaeroben Versäuerung des organischen Kohlenstoffs der Restströme zur Produktion von kurzkettigen organischen Säuren (VFA) zur Verwendung als Substrat für die folgenden Stufen,
2. der Selektion bzw. Anreicherung einer bakteriellen Mischkultur aus Überschussschlamm
3. und der Akkumulation zur gezielten PHA-Anreicherung in der selektierten Biomasse.

## **1.2 Zielsetzung und Aufbau der Arbeit**

Die vorliegende Arbeit setzt bei Fragestellungen an, die es zu beantworten gilt, um einen Übergang aus der grundlagenorientierten Forschung hin zu einem hochskalierten Praxisbetrieb der PHA-Produktion zu schaffen. Anhand von Beispielen für Abwasserströme aus der Lebensmittelindustrie und von einer kommunalen Kläranlage wurden aus siedlungswasserwirtschaftlicher Perspektive wichtige Prozessschritte betrachtet, die für ein Up-Scaling nötig sind.

Als Grundlage zur Bearbeitung dieser Forschungsaufgabe wird in **Kapitel 2** zunächst der Stand des Wissens zu PHA und deren Produktion aus Abwasser- und Abfallströmen durch Verwendung von bakteriellen Mischkulturen erläutert und die Systemgrenzen dieser Arbeit definiert. Anschließend wird für die betrachteten Prozessstufen der aktuelle Forschungsstand detailliert beschrieben. Dabei werden offene Fragestellungen aufgeworfen, die sich vorrangig mit Blick auf einen hochskalierten und realen Dauerbetrieb ergeben und mit den Ergebnissen dieser Arbeit beantwortet werden sollen.

Die Datengrundlage zur Beantwortung der offenen Forschungsfragen wurde im Rahmen von zwei Forschungsprojekten geschaffen (s. Kapitel 1.3). Die beiden Projekte wurden in zwei unterschiedlichen Versuchsmaßstäben bearbeitet und jeweils mit Abwasserströmen, die sich stark in ihren Eigenschaften unterschieden. Im Labormaßstab wurden Abwässer der Lebensmittelindustrie untersucht und beispielhaft die PHA-Produktionskette mit Brauereiabwasser geschlossen. Im Pilotmaßstab fanden die Untersuchungen auf der kommunalen Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen unter Verwendung von Primärschlamm statt. Da die Forschungsarbeiten weitestgehend zeitlich parallel verliefen, baut der Pilotbetrieb nicht wie bei einem Up-Scaling üblich auf dem Laborbetrieb auf. Die Up-Scaling Betrachtungsweise in dieser Arbeit bezieht sich vielmehr auf Aspekte des jeweiligen Abwasserstroms. Wo möglich wurden Erfahrungen für den praktischen Versuchsbetrieb ausgetauscht, um u.a. Erkenntnisse zur Vorbeugung von Betriebsproblemen schnell umzusetzen.

Die **Methodik** zur Bearbeitung der offenen Forschungsfragen wird in **Kapitel 3** erläutert. In **Kapitel 3.1** werden dabei Material und Methoden der Versuche im **Labormaßstab mit dem Fokus auf Industrieabwässer** und die des **Pilotbetriebs mit Primärschlamm** in **Kapitel 3.2** beschrieben. Die angewandten **Analyse- und Berechnungsmethoden** waren für beide Maßstäbe weitestgehend identisch und sind in den **Kapiteln 3.3** und **3.4** zu finden.

Die **Ergebnisse dieser Arbeit** werden in **Kapitel 4**, untergliedert in drei Abschnitte, dargestellt und diskutiert. **Kapitel 4.1** umfasst die Versuche im **Labormaßstab mit Industrieabwässern**. Die Leitfragen bei der Durchführung der Untersuchungen waren dabei:

- Können ausgehend von standardisierten Voruntersuchungen Vorhersagen zur Eignung von Abwasserströmen zur PHA-Produktion getroffen werden?
- Sind Selektionsbedingungen auf verschiedene Überschussschlämme als Inokulum übertragbar?
- Welche Betriebsbedingungen eignen sich für einen stabilen PHA-Produktionsprozess bei einem Abwasser mit niedrigem Gehalt organischer Stoffe wie bspw. Brauereiabwasser?

Ergebnisse und Diskussion des **Pilotbetriebs mit Primärschlamm** sind in **Kapitel 4.2** beschrieben. Die Leitfragen lauteten:

- Ist unter der Verwendung von Primärschlamm ein ganzjähriger stabiler PHA-Produktionsbetrieb möglich ohne den Einsatz von Hilfsstoffen und unter dem Verzicht auf eine Temperierung der belüfteten Stufen?
- Bleibt das produzierte PHA während der Entwässerung und Trocknung in den Zellen stabil oder müssen Maßnahmen zur Stabilisierung ergriffen werden?

Im abschließenden **Kapitel 4.3** des Ergebnisteils werden aufbauend auf den Ergebnissen der praktischen Untersuchungen im Pilotmaßstab mit Primärschlamm und Erkenntnissen aus der Literatur verschiedene **Prozessvarianten** beispielhaft für die Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen (Anschlussgröße 550.000 E) **verfahrenstechnisch ausgelegt**. Dabei werden das PHA-Produktionspotential und der Energiebedarf der verschiedenen Varianten berechnet und gegenübergestellt. Das Ziel dabei war es, einen Weg aufzuzeigen, wie mit praxisnahen Bemessungsansätzen, in Verbindung mit neuen Erkenntnissen aus der Forschung, das PHA-Verfahren praktisch umzusetzen ist sowie die Größenordnung der Dimensionierung der Anlagenteile einordnen zu können. Zudem konnten damit versuchstechnische Ansätze auf ihre Übertragbarkeit auf einen großtechnischen Betrieb überprüft werden.

**Kapitel 5** fasst durch die **Beantwortung der o.g. Leitfragen** zusammen, wie bestehende Forschungslücken mit den wesentlichen Erkenntnissen aus den Untersuchungsergebnissen geschlossen werden können. Mit einem abschließenden **Ausblick in Kapitel 4.3.6** wird anhand konkreter Empfehlungen aufgezeigt, wie das Up-Scaling des PHA-Produktionsprozesses aufbauend auf dieser Arbeit weiter voran getrieben werden kann.

### 1.3 Erarbeitung der Datengrundlage

Die Forschungstätigkeit für diese Arbeit wurde im Rahmen zweier Drittmittelprojekte durchgeführt. Die Untersuchungen der Industrieabwässer im Labormaßstab fanden im Projekt „*Biopolymerproduktion aus industriellen Abwasserströmen - Einflussfaktoren auf Teilprozesse und Entwicklung von Mess-, Steuer- und Regelungsstrategien zur Schließung der Verfahrenskette*“ statt, das von der *Willy-Hager-Stiftung* gefördert wurde. Die praktischen Untersuchungen zur Erarbeitung der Datengrundlage in diesem Projekt wurden in Zusammenarbeit mit Julia Zimmer M.Sc. durchgeführt. Teile des gemeinsam erstellten Abschlussberichts (s. Steinmetz et al. 2022) waren Grundlage für die Kapitel 3.1, 3.3 und 4.1.

Der Pilotbetrieb mit Primärschlamm auf der Kläranlage Buchenhofen in Wuppertal war Teil des Projekts „*WOW! - Wider business Opportunities for raw materials from Wastewater*“ und wurde über das EU-Förderprogramm *Interreg North-West-Europe* finanziert. Ausgewählte Inhalte des Abschlussberichts (s. Uhrig et al. 2022) fanden Eingang in die Kapitel 3.2, 3.3 und 4.2.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Polyhydroxyalkanoate

Polyhydroxyalkanoate (PHA) sind eine Gruppe biologisch abbaubarer Polymere, die von zahlreichen Bakterien als Kohlenstoff- und Energiespeicher synthetisiert werden können (Mukherjee und Koller 2022). Die mechanischen und thermischen Eigenschaften von PHA ähneln denen von petrochemischen Polymeren (Koller 2021) und bieten daher ein vielfältiges Substitutionspotential konventioneller Kunststoffe.

PHA lassen sich in lang-, mittel- und kurzkettige Polymere unterteilen, deren Monomere jeweils Kohlenstoffketten unterschiedlicher Länge aufweisen (Koller 2021). Der Fokus in dieser Arbeit liegt auf den kurzkettigen Polyhydroxyalkanoaten und deren bekanntesten Vertretern Polyhydroxybutyrat (PHB) und Polyhydroxyvalerat (PHV) bzw. dem Mischpolymer PHBV. Die Monomere von PHB bzw. PHV sind 3-Hydroxybutyrat (HB) bzw. 3-Hydroxyvalerat (HV). Beide Monomere können von Bakterien aus einer Vielzahl organischer Kohlenstoffverbindungen produziert und zu Polymerketten verknüpft werden. Eine gut geeignete Quelle sind kurzkettige Carbonsäuren (VFA = volatile fatty acids) wie Essig-, Propion-, Butter- und Valeriansäure (Kleerebezem et al. 2015). Es ist bekannt, dass eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen der einzelnen VFA die Bildung von PHB und eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen die Bildung von PHV begünstigt (z.B. Albuquerque et al. 2007) (s. Abbildung 2-1). Liegt eine Mischung aus verschiedenen VFA vor, werden die Monomere in beliebiger Reihenfolge zu PHBV von den Bakterien zusammengesetzt (Bengtsson et al. 2017b).

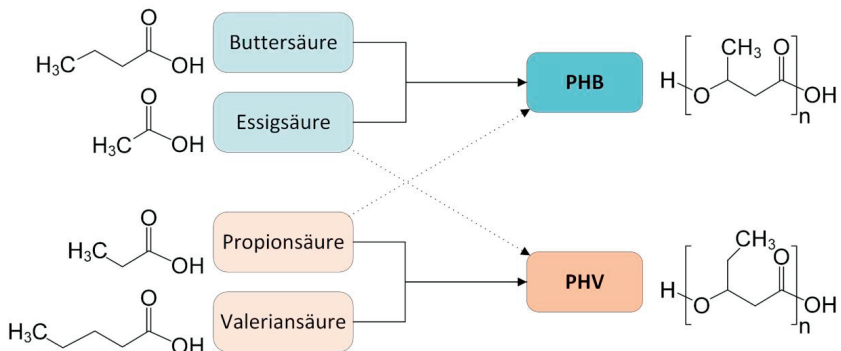


Abbildung 2-1: PHB und PHV-Bildung aus organischen Säuren

Im industriellen Maßstab findet die PHA-Produktion durch Verwendung von Reinkulturen unter Zugabe aufgereinigter Kohlenstoffquellen als Substrat (z.B. Einfachzucker, Glycerol, Acetat) statt. Die hohen Produktionskosten, die vor allem durch den Einsatz von Primärrohstoffen und den sterilen Produktionsbedingungen zustande kommen, stehen jedoch einer marktübergreifenden Konkurrenz zu

konventionellen Kunststoffen bisher entgegen. (Kleerebezem und van Loosdrecht 2007; Reis et al. 2011)

Eine weitere Möglichkeit zur PHA-Produktion, die in den letzten Jahrzehnten verstärkt erforscht wurde, ist die Nutzung von Mischkulturen (MMC = mixed microbial culture) angereichert aus bspw. Überschussschlamm (ÜSS) einer Kläranlage und dem Einsatz von Abfall- und Abwasserströmen als Ressource. Dadurch können sowohl Kosten für die nicht notwendige sterile Prozessführung als auch für die Kohlenstoffquelle eingespart werden. Eine große Herausforderung bei dieser Variante ist es jedoch, trotz schwieriger zu kontrollierenden Prozessbedingungen und instabileren Rohstoffqualitäten eine zuverlässig konstante Produktqualität der PHA zu erreichen, die für eine industrielle Verarbeitung und spätere Anwendung wesentlich ist. (Koller et al. 2017; Werker et al. 2022)

Die vielfältigen Forschungsaktivitäten in diesem Feld konzentrierten sich lange auf grundlagenorientierte Fragestellungen im Labormaßstab (u.a. Serafim et al. 2004; Dionisi et al. 2007; Jiang et al. 2011; Pittmann und Steinmetz 2014). In den letzten Jahren fand allmählich der Übergang zu Untersuchungen im Pilotmaßstab statt (u.a. Jia et al. 2014; Tamis et al. 2014; Bengtsson et al. 2017b; Moretto et al. 2020). Durch einen kontinuierlichen Betrieb im hochskalierten Maßstab bei gleichzeitiger Einhaltung industrieller Qualitätsansprüche ergeben sich neue Fragestellungen, die es zu beantworten gilt.

## **2.2 PHA-Produktion**

### **2.2.1 Verfahrenskette**

Abbildung 2-2 zeigt das Fließschema der gesamten Verfahrenskette der PHA-Produktion aus Abfall- und Abwasserströmen durch MMC mit den Systemgrenzen dieser Arbeit. Insgesamt sind sechs Schritte nötig, von denen die ersten vier Teil dieser Arbeit waren. Im Folgenden werden die Grundprinzipien der untersuchten Schritte erläutert. Die weitergehenden Prozessschritte der Extraktion und der Kunststoffverarbeitung werden bspw. von Bengtsson et al. (2017b) oder Koller (2021) beschrieben.

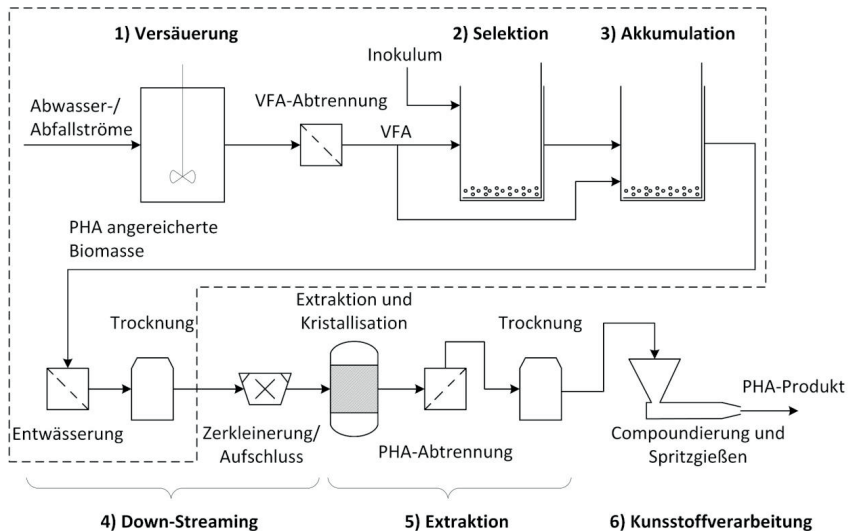


Abbildung 2-2: Verfahrenskette der PHA-Produktion aus Restströmen; die in dieser Arbeit untersuchten Prozessschritte befinden sich innerhalb der gestrichelten Umrandung

## 1) Versäuerung

In der ersten Stufe werden aus organischen Verbindungen unter anaeroben Bedingungen VFA produziert. Um einen VFA-Verlust zu vermeiden, wird durch Einstellung der Prozessbedingungen wie des pH-Werts oder der Schlammaufenthaltszeit eine Methanbildung unterbunden (s. Kapitel 2.3.1). Je nach Beschaffenheit des organikhaltigen Substrats wird nach der Versäuerung die flüssige VFA-reiche Phase z.B. durch Zentrifugation, Filtration bzw. Membranabtrennung von den nicht versäuerten, feststoffhaltigen Gärresten abgetrennt (Kleerebezem et al. 2015; Valentino et al. 2020). Findet nur ein teilweiser Abbau der organischen Stoffe zu VFA statt, können die Gärreste zu weitergehenden Biogasproduktion verwendet werden (vgl. Pittmann 2015; Valentino et al. 2018).

## 2) Selektion

In der zweiten Stufe findet die Bereitstellung einer PHA-akkumulierenden Biozönose statt, wobei zwischen zwei Varianten unterschieden werden kann. Die erste Variante wurde bisher von den meisten Forschungsgruppen angewandt und sieht eine gezielte Selektion unter Verwendung eines Teilstroms der produzierten VFA vor (u.a. Serafim et al. 2004; Johnson et al. 2010; Tamang et al. 2019; Lorini et al. 2020). Abbildung 2-3 zeigt den theoretischen Ablauf einer Selektion im Steady-State.



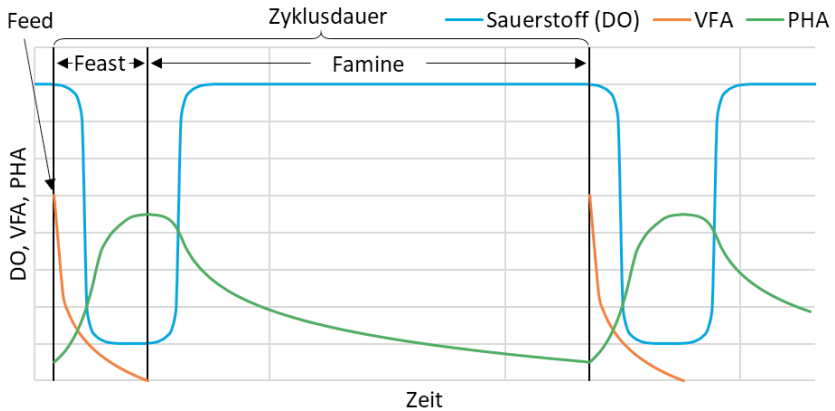


Abbildung 2-3: Theoretischer Verlauf eines Selektionszyklus im Steady-State, abgeändert und erweitert nach Reis et al. (2011)

Das Grundprinzip beruht auf der Anwendung der aerobic dynamic feeding (ADF)-Strategie. Dabei wird ein Inokulum wie ÜSS in einem Sequencing Batch Reaktor zyklisch Phasen von Substratüberschuss (Feast-Phase) und Substratmangel (Famine-Phase) ausgesetzt. Die Feast-Phase beginnt, sobald die Substratzugabe (Feed) stattgefunden hat und ist daran zu erkennen, dass die Konzentration des gelösten Sauerstoffs (DO) durch die Stoffwechselaktivitäten im Selektionsreaktor absinkt (s. Abbildung 2-3). Nach der Substratzugabe können alle im ÜSS vorkommenden heterotrophen Bakterien die VFA zur Zellatmung und zum Biomasseaufbau verwenden. Einige sind außerdem in der Lage, die VFA zum Aufbau von PHA als intrazellulären Kohlenstoffspeicher zu nutzen. Am Ende der Feast-Phase ist das VFA verbraucht und der PHA-Gehalt in den PHA-akkumulierenden Bakterien am höchsten. Ist dieser Zustand erreicht, beginnt die Famine-Phase, die anhand des steigenden DO zu erkennen ist (s. Abbildung 2-3). In dieser Phase können die PHA-akkumulierenden Bakterien die zellinternen Speicher als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen, was ihnen einen Selektionsvorteil verschafft. Bei fortlaufender zyklischer Wiederholung der Feast-/Famine-Phasen über einige Tage bis zu mehreren Wochen findet eine Anreicherung der PHA-akkumulierenden Bakterien statt. (Reis et al. 2011)

Während mit dieser Selektionsmethode Bakterien mit hohem PHA-Speichervermögen angereichert werden können, ist als nachteilig anzumerken, dass ca. 25-50 % der produzierten VFA zum Biomasseaufbau und damit nicht zu PHA-Akkumulation zur Verfügung stehen (Estévez-Alonso et al. 2021a). Bei der zweiten Variante wird daher ÜSS verwendet in dem sich bereits durch den Betrieb der Abwasserreinigung PHA-akkumulierende Bakterien anreichern, um VFA zum Biomassewachstum einsparen zu können. Begünstigend wirkt dabei vor allem ein Beckenbereich, in dem Rücklaufschlamm unter aeroben oder anoxischen Bedingungen mit einer hohen Konzentration an gut abbaubaren Kohlenstoffverbindungen in Kontakt treten kann, um eine Feast-Phase auszulösen (Bengtsson et al. 2017b). Der anfallende ÜSS kann

nach einer kurzen Akklimatisationsphase an die VFA direkt zur PHA-Akkumulation verwendet werden. Dem wesentlichen Vorteil, das VFA-reiche Substrat nahezu vollständig zur Akkumulation nutzen zu können, steht allerdings entgegen, dass die maximal erreichbaren PHA-Gehalte tendenziell niedriger sind im Vergleich zur gezielten Selektion nach der ersten Variante und nicht jeder ÜSS ein hohes PHA-Produktionspotential aufweist (Bengtsson et al. 2017b; Estévez-Alonso et al. 2021a).

Aufgrund der bisher in der Literatur gut dokumentierten Erfolge wurde für den praktischen Teil dieser Arbeit die erste Variante mit gezielter Selektion gewählt. Dennoch werden beide Varianten in Kapitel 4.3 unter Berücksichtigung der jeweiligen Voraussetzungen und Eigenschaften verfahrenstechnisch ausgelegt und deren Anwendungsmöglichkeiten diskutiert.

### **3) Akkumulation**

Nach erfolgter Selektion kann ein Teil der Biomasse mit hohem PHA-Speichervermögen in der dritten Verfahrensstufe für die eigentliche Polymerproduktion genutzt werden. Die Akkumulation wird meist als aerober Fed-Batch-Prozess betrieben, wobei die Substratzugabe nach dem Feed-on-Demand-Prinzip z.B. in Abhängigkeit der Sauerstoffzehrung oder des pH-Werts erfolgt. Durch Anwendung von Stressfaktoren wie z.B. einem Nährstoffmangel kann vermieden werden, dass die VFA zum Biomasseaufbau verwendet werden und eine verstärkte PHA-Akkumulation gefördert wird. (Koller 2021)

### **4) Down-Streaming**

Nach Abschluss der Akkumulation wird die mit PHA angereicherte Biomasse entwässert und getrocknet. Der Zellaufschluss findet in der Regel als Teil der Extraktion statt (Koller 2021), weshalb dieser nicht zusätzlich im Down-Streaming-Prozess berücksichtigt werden muss. Er wurde daher in dieser Arbeit nicht betrachtet.

## **2.2.2 Übersicht der Einflussfaktoren und Abhängigkeiten**

Die Mehrstufigkeit der PHA-Produktion führt zu vielen Einflussfaktoren und Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Stufen. Die Ausgangsgrößen der Versäuerung beeinflussen die Selektion und Akkumulation. Darüber hinaus wird die Akkumulation durch die Ausgangsgrößen der Selektion beeinflusst. Gerade als Grundlage für das Up-Scaling, bei dem die einzelnen Stufen unter realen, schwankenden Bedingungen kontinuierlich verknüpft sind, ergeben sich Fragestellungen, die unter kontrollierten Laborbedingungen nur unzureichend beantwortet werden können. Weiterhin ist es nötig mit den Erkenntnissen aus der grundlagenorientierten Forschung, Grundlagen zur verfahrenstechnischen Auslegung durch Planungsbüros und Hilfestellungen für den künftigen praktischen Betrieb zu schaffen. Vor diesem Hintergrund werden in den folgenden Kapiteln für die einzelnen Verfahrensstufen der Stand des Wissens dargelegt und jeweils die offenen Forschungsfragen aufgezeigt. Abbildung 2-4 gibt einen Überblick über die in den autofolgenden Kapiteln diskutierten Einflussfaktoren und Ausgangsgrößen. In Klammern sind die Kapitel aufgeführt, in denen die jeweiligen

Punkte beschrieben werden. In dieser Arbeit wurde die Akkumulation in Bezug auf die Substratzuführung möglichst konstant betrieben. Dadurch konnte das produzierte PHA als Bewertungsparameter des Selektionsbetriebs bzw. zur Untersuchung des Einflusses der VFA-reichen Substrate verwendet werden. Offene Forschungsfragen zum Einfluss auf PHA-Gehalte und -Zusammensetzung ergeben sich daher jeweils in Verbindung mit der Versäuerung und der Selektion und werden dort aufgeworfen und ausführlich beschrieben (s. Abbildung 2-4). Der Stand des Wissens zur Akkumulation wird dadurch in Kapitel 2.5 in kürzerem Umfang zusammengefasst als bei den anderen Prozessstufen.

### **Einflussfaktoren (2.3.1):**

- Betriebsweise
- Substratzusammensetzung
- Hydraulische + Schlammverweilzeit
- Raumbelastung/Startkonzentration
- Vorbehandlung
- Temperatur
- pH-Wert
- Biozönose

### **Einflussfaktoren (2.4.2):**

- pH-Wert
- Temperatur
- Zyklusdauer
- Raumbelastung
- Schlammverweilzeit
- Inokulum
- Sauerstoffkonzentration

### **Einflussfaktoren (2.5):**

- pH-Wert
- Temperatur
- Betriebsweise
- Sauerstoffkonzentration

### **Einflussfaktoren (2.6):**

- Dauer
- Inaktivierungsmethode

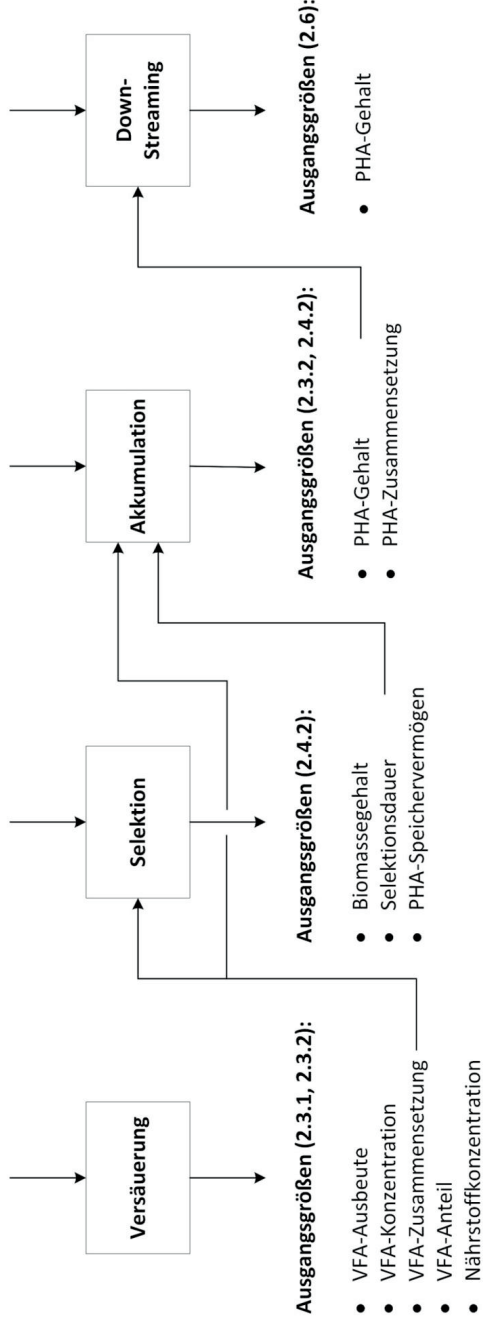


Abbildung 2-4: Übersicht der Einflussfaktoren und Ausgangsgrößen innerhalb der PHA-Produktionskette

## 2.3 Versäuerung

### 2.3.1 Einflussfaktoren innerhalb der Versäuerungsstufe

Der grundlegende Ablauf der Versäuerung als Teil des anaeroben Abbaus von organischen Stoffen wurde bereits hinreichend oft beschrieben, daher wird an dieser Stelle auf entsprechende Lehrbücher verwiesen (Rosenwinkel et al. 2015; Mudrack und Kunst 2010; Tchobanoglous et al. 2014) und im Folgenden nur die wesentlichen Aspekte für diese Arbeit erläutert.

Für die Versäuerung von verschiedensten Abfall- und Abwasserströmen zur VFA-Produktion finden sich in der Literatur ebenso zahlreiche Studien. Umfangreiche Reviews mit Zusammenstellungen von Einzelergebnissen wurden bspw. von Lee et al. (2014), Khan et al. (2016), Atasoy et al. (2018) und Vázquez-Fernández et al. (2022) durchgeführt. Zusammengefasst ist bereits bekannt, dass alle in Abbildung 2-4 aufgelisteten Einflussfaktoren die Versäuerung hinsichtlich der VFA-Ausbeute, -Konzentration und -Zusammensetzung beeinflussen können.

Der Vergleich von Einzelergebnissen aus der Versäuerung unterschiedlicher Abwasserströme bietet zwar einen guten ersten Überblick über Einflussfaktoren, aber durch unterschiedliche Prozessbedingungen in den Studien ist es schwierig zu beurteilen, welchen Anteil die gegenseitige Beeinflussung variierender Reaktionsbedingungen oder auch unterschiedliche Substratzusammensetzungen an den Ergebnissen haben. Die Auswirkungen der Einflussfaktoren und gegenseitige Abhängigkeiten werden im Folgenden aufgezeigt.

Bei der **Aufenthaltszeit** kann je nach **Betriebsweise** die **Schlammaufenthaltszeit (SRT)** von der **hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT)** durch bspw. den Einsatz von UASB-Reaktoren (vgl. Ahn et al. 2001) oder durch ein Absetztank nach der Versäuerung (vgl. Brison et al. 2022) entkoppelt werden. Die gezielte Einstellung der **SRT** ist vor allem wichtig, um VFA-Verluste durch eine Methanproduktion zu vermeiden. Da die Wachstumsrate von Methanproduzenten niedriger ist als die von hydrolysierenden und versäuernden Bakterien, können Methanproduzenten durch das Absenken der SRT unter deren Verdopplungszeit ausgeschwemmt werden (Khan et al. 2016). In der Literatur wird berichtet, dass bei SRT von 5-8 d mit einem Auswaschen der Methanproduzenten und damit einer Anreicherung von VFA zu rechnen ist (Appels et al. 2008). Eine verlängerte **HRT** ermöglicht bei der Versäuerung von komplexen Substraten mehr Zeit zum Abbau und führt damit zu höheren VFA-Ausbeuten und einer Möglichkeit zur Beeinflussung der VFA-Zusammensetzung (Lee et al. 2014; Khan et al. 2016). Durch die Abhängigkeit der **Substratzusammensetzung** ist demnach eine pauschale Aussage über geeignete HRTs zur Erzielung hoher Ausbeuten nicht möglich und muss im Einzelfall für den jeweiligen Substratstrom ermittelt werden. Die Schwankungen der Größenordnung reichen hierbei von 0,75-4 h für Brauereiabwasser in einem UASB-Reaktor (Ahn et al. 2001) bis bspw. 10 d bei einer Versäuerung von Primärschlamm im Batch bzw. 4 d im semi-kontinuierlichen Betrieb (Pittmann und Steinmetz 2013). Dies verdeutlicht zudem die Abhängigkeiten der VFA-Produktion

durch die **Betriebsweise**. Laboruntersuchungen werden häufig im Batch-Betrieb durchgeführt, vermutlich aufgrund der einfachen Umsetzbarkeit. Grundsätzlich können damit zwar höhere VFA-Konzentrationen erzielt werden, aber für den praktischen Betrieb bspw. auf einer kommunalen Kläranlage, auf der durchgehend Primärschlamm als Ressource zur Versäuerung anfällt, sind kontinuierliche Prozesse praktikabler umzusetzen (Pittmann und Steinmetz 2013). Zusätzlich begünstigen kontinuierliche Prozesse durch den Durchmischungseffekt im Reaktor eine stabilere Zusammensetzung des versäuerten Substrats. Dennoch können Untersuchungen im Batch-Betrieb wertvolle Ergebnisse zur prinzipiellen Eignung eines Substratsstroms bieten, da dabei eventuelle Schwankungen im Eingangsstrom nicht ausgeglichen werden und erst damit die maximale Spanne der Ergebnisse in Abhängigkeit der Substratzusammensetzung untersucht werden kann. Hierbei ist jedoch wichtig, dass die Anzahl der Wiederholungen bei den Untersuchungen repräsentativ über den Zeitraum verteilt sind, über den eine Schwankung des Substrats möglich sein kann. Dieser Punkt wird in Kapitel 2.3.2 anhand von Tabelle 2-2 nochmals aufgegriffen.

Die **Raubelastung (OLR)** hängt sowohl von der **Betriebsweise**, der **HRT** bzw. **SRT**, vom Anfall des jeweiligen Abwasserstroms, dessen Kohlenstoffgehalt und **Zusammensetzung** (Vázquez-Fernández et al. 2022) als auch vom zur Verfügung stehenden Platz zum Bau eines Versäuerungsreaktors ab. Tendenziell begünstigen hohe OLR eine höhere VFA-Raumproduktion, wobei in einzelnen Untersuchungen bei CSB-Raubelastungen ( $OLR_{CSB}$ ) über ca.  $13 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  ein Rückgang der Produktivität zu beobachten war (Lee et al. 2014; Khan et al. 2016). Der Betrieb mit zu hohen OLR kann durch ein starkes Absinken des pH-Werts eine Inhibierung der versäuernden Bakterien verursachen (Khan et al. 2016; Vázquez-Fernández et al. 2022). Grenzbereiche der OLR zur Verhinderung einer Überlastung der Versäuerung sind jedoch nur in Abhängigkeit der Komplexität der organischen Stoffe im Abwasserstrom und damit für den Einzelfall zu ermitteln (Vázquez-Fernández et al. 2022). Lee et al. (2014) beschreiben, dass die OLR neben der VFA-Produktivität auch die VFA-Zusammensetzung beeinflussen kann. Dabei zeigte sich, dass bei einer Zunahme der  $OLR_{CSB}$  von  $4 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  auf  $21 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  der Anteil an Essigsäure von 40 % auf 17 % fiel, während der Anteil an Propionsäure von 10 % auf 32 % anstieg (Yu et al. 2002; zitiert in Lee et al. 2014). In einer weiteren Untersuchung konnte beobachtet werden, dass bei einem Anstieg der  $OLR_{CSB}$  von  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  auf  $26 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  die Essig- und Propionsäureanteile abnahmen und gleichzeitig der Gehalt an Buttersäure anstieg (Yu 2001; zitiert in Lee et al. 2014).

Über die **Temperatur** wird in den meisten Studien berichtet, dass die Höhe der VFA-Ausbeute in aufsteigender Reihenfolge von psychrophilen über mesophilen bis zu thermophilen Temperaturbereichen zunimmt (Lee et al. 2014; Vázquez-Fernández et al. 2022). Zhang et al. (2009) konnten bspw. bei Untersuchungen zur Versäuerung von Überschussschlamm die erzielbare  $CSB_{VFA}$ -Konzentration von ca.  $0,6 \text{ g L}^{-1}$  bei  $10 \text{ °C}$  auf  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  bei  $35 \text{ °C}$  bei gleicher Reaktionsdauer steigern. Allerdings wird in der Literatur darauf hingewiesen, dass die **mikrobielle Zusammensetzung** der verwendeten Inokula oder die bereits vorhandenen Mikroorganismen in den Substratströmen einen erheblichen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der VFA-Ausbeuten (Khan et al.

2016; Vázquez-Fernández et al. 2022) und auf die VFA-Zusammensetzung haben können (Vázquez-Fernández et al. 2022).

Ein geeigneter **pH-Wert**-Bereich für eine möglichst hohe VFA-Ausbeute kann nur in Abhängigkeit der **Substratzusammensetzung** angegeben werden (Lee et al. 2014; Khan et al. 2016; Atasoy et al. 2018; Vázquez-Fernández et al. 2022). Bei einfachen Kohlenhydraten und gut hydrolysierbaren Proteinen können bei sauren bis neutralen pH-Werten von 5-7 höhere VFA-Ausbeuten erzielt werden (Vázquez-Fernández et al. 2022). Bei komplexen Kohlenhydraten und Proteinen sowie bei Fetten führen alkalische pH-Werte von bis zu 11 zu einer besseren Hydrolyse, wodurch mehr gelöste organische Stoffe zu VFA umgewandelt werden können (Lee et al. 2014; Vázquez-Fernández et al. 2022). Dabei ist jedoch einschränkend zu erwähnen, dass bei der Untersuchung von geeigneten pH-Werten auch Abhängigkeiten von der Temperatur (García-Aguirre et al. 2017) und der Komplexität der einzelnen Bestandteile bei vielfältig zusammengesetzten Substraten beobachtet wurden (Feng et al. 2009).

Neben der Absenkung der **SRT** zum Ausschwemmen der Methanproduzenten kann zudem über die Einstellung des **pH-Werts** ein Verlust der VFA durch eine Methanproduktion verhindert werden. Der optimale pH-Bereich zur Methanproduktion liegt etwa im neutralen Bereich bei 6,7-7,5 (Rosenwinkel et al. 2015), wohingegen hydrolysierende und versäuernde Bakterien einen weiten Bereich von 4,0-11,0 tolerieren können (Zhang et al. 2009). Bei einer Kombination von bspw. niedrigen pH-Werten und erhöhten VFA-Konzentrationen liegen die VFA vermehrt in ihrer undissoziierten Form vor, die toxisch auf die Methanbildner wirkt (Rosenwinkel et al. 2015; Kleerebezem et al. 2015). Ein Vorteil, der sich im sauren Bereich ergibt, ist, dass durch die VFA-Produktion der pH-Wert von selbst abnimmt und daher einem sparsamen Einsatz von externen Chemikalien zur pH-Regelung entgegenkommt. Im alkalischen Betrieb ist dem selbsteintretenden Versäuerungseffekt durch Zugabe von Lauge fortlaufend entgegenzuwirken, weshalb mit einem erhöhten Verbrauch von externen Chemikalien zu rechnen ist. In beiden Fällen ist außerdem zu beachten, dass der pH-Wert des versäuerten Substrats ebenfalls die Selektion und Akkumulation beeinflusst (s. Kapitel 2.4 und 2.5).

Bei der Wahl des **pH-Werts** sind neben einer möglichst hohen VFA-Ausbeute auch die Bildung von **Nebenprodukten** wie Ammonium und Sulfid zu beachten, die vor allem beim anaeroben Abbau von eiweißhaltigen Substratströmen entstehen (Rosenwinkel et al. 2015). In Abhängigkeit des pH-Werts liegen die undissoziierten Verbindungen Ammoniak und Schwefelwasserstoff vor, die in dieser Form die Methanbildung hemmen (Tchobanoglous et al. 2014). Dies ist einerseits positiv zu bewerten, da dadurch VFA-Verluste vermieden werden. Andererseits können die beiden Verbindungen Ammoniak und Schwefelwasserstoff ausgasen, wodurch technische Vorkehrungen zu treffen sind, um Korrosion, Geruchsbelästigung und Gesundheitsgefahren zu vermeiden. Kritische pH-Werte liegen bei Ammoniak im basischen Bereich. Bei einer Temperatur von 30 °C und einem pH-Wert von 9 liegen 50 % Ammonium und 50 % Ammoniak vor. Eine Erhöhung des pH-Werts auf 11 verschiebt das chemische Gleichgewicht zu fast 100 % in Richtung Ammoniak

(Rosenwinkel et al. 2015). Im Fall von Sulfid und Schwefelwasserstoff liegen 60 % als Schwefelwasserstoff vor bei einer Temperatur von 30 °C und einem pH-Wert von 7. Dieser Anteil erhöht sich bei einem pH-Wert von 5 auf nahezu 100 % (Tchobanoglous et al. 2014).

Sowohl im Hinblick auf eine hohe VFA-Ausbeute als auch auf eine mögliche Ammoniak- und Schwefelwasserstoffausgasung ist eine Übertragbarkeit dieser Erkenntnisse ohne genaues Wissen über die Zusammensetzung der Substratströme nur eingeschränkt möglich, z.B. für Abwasserströme, die aus Betrieben stammen, die nur ein Produkt bzw. eine Produktart herstellen. In der Speiseölverarbeitung, in Molkereien oder Brauereien kann abgeschätzt werden, ob Kohlenhydrate, Eiweiße oder Fette den Hauptbestandteil ausmachen. Bei komplexer zusammengesetzten Abwasserströmen wie bspw. aus der Herstellung von Fertiggerichten, Abwasser aus Industrieparks oder kommunalen Abwasserschlämmen ist dies nicht ohne weiteres möglich. Vázquez-Fernández et al. (2022) merken an, dass die gezielte Untersuchung der Substratzusammensetzung im Hinblick auf Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette und deren Einfluss auf die Versäuerung bisher noch keine Beachtung in der Literatur fand, obwohl deren Bedeutung immer wieder erwähnt wird (Kleerebezem et al. 2015; Garcia-Aguirre et al. 2017; Brison et al. 2022). Durch die dargelegten starken Abhängigkeiten der einzelnen Prozessbedingungen wäre zur gezielten Untersuchung der Substratzusammensetzung eine standardisierte Vorgehensweise zu empfehlen, wie sie z.B. bei Biogaspotentialtests nach DIN 38414-8 oder VDI 4630 zur Anwendung kommt, für die Versäuerung jedoch noch fehlt.

Die beschriebenen Einflussfaktoren und deren wesentliche Bedeutung innerhalb der Versäuerungsstufe werden abschließend in Tabelle 2-1 zusammengefasst.



Tabelle 2-1: Einflussfaktoren und deren wesentliche Bedeutung innerhalb der Versäuerung

---

**SRT:**

Bei einer SRT von ca. <5-8 d können sich Methanproduzenten tendenziell nicht anreichern, wodurch VFA-Verluste vermieden werden können (Appels et al. 2008).

---

**HRT:**

Der Abbau komplexer Substratbestandteile wird bei längerer HRT begünstigt (Lee et al. 2014; Khan et al. 2016). Es sind Spannen von 0,75 h (Ahn et al. 2001) bis zu 10 d (Pittmann und Steinmetz 2013) möglich je nach Betriebsweise und Komplexität des Substratstroms.

---

**Substratzusammensetzung:**

Bei einfachen Kohlenhydraten und gut hydrolysierbaren Proteinen können bei sauren bis neutralen pH-Werten von 5-7 höhere VFA-Ausbeuten erzielt werden (Vázquez-Fernández et al. 2022). Bei komplexen Kohlenhydraten und Proteinen sowie bei Fetten führen alkalische pH-Werte von bis zu 11 zu höheren VFA-Ausbeuten (Lee et al. 2014; Vázquez-Fernández et al. 2022).

---

**Betriebsweise:**

Eine kontinuierliche Betriebsweise begünstigt den Ausgleich von Schwankungen der Zusammensetzung des versäuerten Substrats und ist bei kontinuierlichen anfallenden Abwasserströmen praktikabler umzusetzen (Pittmann und Steinmetz 2013). Der Batch-Betrieb ist bei Laboruntersuchungen einfacher durchzuführen. Dabei kann der Einfluss von Schwankungen des Rohsubstrats gezielter untersucht werden, und die tendenziell längeren Aufenthaltszeiten im Vergleich zum kontinuierlichen Betrieb ermöglichen höhere VFA-Ausbeuten.

---

**Raumbelastung:**

Höhere  $OLR_{CSB}$  führen mit Grenzen zu einer höheren VFA-Raumproduktion (Lee et al. 2014; Khan et al. 2016). Zudem konnte ein Einfluss auf die VFA-Zusammensetzung beobachtet werden (Yu 2001; Yu et al. 2002).

---

**Temperatur:**

Höhere Temperaturen begünstigen prinzipiell höhere VFA-Ausbeuten (Lee et al. 2014; Vázquez-Fernández et al. 2022).

---

**Mikrobielle Zusammensetzung:**

Im Substratstrom bereits vorhandene Mikroorganismen können Einfluss auf geeignete Temperaturen (Khan et al. 2016; Vázquez-Fernández et al. 2022) und auf die VFA-Zusammensetzung haben (Vázquez-Fernández et al. 2022).

---

**pH-Wert:**

Saure pH-Werte in Kombination mit erhöhten VFA-Konzentrationen führen zu einer Hemmung von Methanproduzenten (Rosenwinkel et al. 2015; Kleerebezem et al. 2015). Genaue Angaben, ab wann eine vollständige Methanhemmung möglich ist, fehlen bisher in der Literatur.

---

### **2.3.2 Zielgrößen der Versäuerung und deren Einfluss auf folgende Stufen**

Neben der Kenntnis von Einflussfaktoren innerhalb der Versäuerung ist es für den PHA-Produktionsprozess wichtig, dass das versäuerte Substrat zur Verwendung in der Selektion und Akkumulation geeignet ist. Dazu ist es nötig, Randbedingungen bzw. Zielgrößen zu kennen, die zur Beurteilung der Eignung roher und versäuerter Abwasserströme für die folgenden Prozessstufen dienen können und für eine Prozessauslegung gebraucht werden.

In Tabelle 2-2 ist eine Auswahl von Studien zusammengefasst, die Substratströme mit dem Ziel zur direkten oder in Folgestudien geplanten PHA-Produktion versäuert haben. Gezeigt werden der Untersuchungsumfang sowie die analysierten Parameter im Zu- und Ablauf, die nach Kapitel 2.3.1 Einfluss auf die Versäuerung haben und nach Kapitel 2.4 bzw. 2.5 die Selektion bzw. die Akkumulation beeinflussen.

Tabelle 2-2: Zusammenfassung analysierter Parameter und des Untersuchungsumfangs ausgewählter Studien zur Versäuerung verschiedener Substratströme mit dem Ziel einer späteren PHA-Produktion; Z = Analysiert im Zulauf, A = Analysiert im Ablauf, - = nicht analysiert

Herkunft des Substratstroms	Batch (B): Wiederholungen	Kontinuierlich (K): Dauer	Kohlenhydrate			Eiweiß			C-Parameter <sup>2</sup>	N-Parameter <sup>3</sup>	P-Parameter <sup>4</sup>	VFA-Ausbeute	VFA-Konzentration	VFA-Zusammensetzung	VFA-Anteil am CSB <sub>gel</sub>	Quelle
			Fett	Fett	Fett	Fett	Fett	Fett								
Brauerei	K: k.A.	-	-	-	-	A	A	-	A	A	A	A	A	-	(Ben et al. 2016)	
Olivenölmühle	B: 1	-	-	-	-	Z	A	-	A	A	A	A	A	-	(Campanari et al. 2017)	
Käsemolke	K: 34 d <sup>5</sup>	Z	Z	Z	Z	-	Z/A	A	-	A	-	A	A	-	(Oliveira et al. 2018)	
Käsemolke	K: 200 d	Z	Z	Z	Z	-	-	-	A	A	-	A	A	-	(Carvalho et al. 2022)	
Schokoriegel	K: 105 d	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	(Tamis et al. 2014)	
Papiermühle	K: 42 d	-	-	-	-	Z/A	Z/A	-	A	Z/A	Z/A	Z/A	A	A	(Tamis et al. 2018)	
Obstfall	K: 250 d	-	-	-	-	-	Z	Z	Z	Z	A	A	A	-	(Matos et al. 2021)	
Kantinenabfälle	K: k.A.	-	-	-	-	Z/A	Z	Z	Z	Z	-	Z/A	A	A <sup>6</sup>	(Amulya et al. 2015)	

<sup>2</sup> CSB<sub>hom</sub> oder TOC.

<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>, TKN oder N<sub>ges</sub>.

<sup>4</sup> PO<sub>4</sub> oder P<sub>ges</sub>.

<sup>5</sup> Rohabwasser zu Beginn des Versuchs beim Betrieb abgeholt und über Versuchszeitraum bei 4 °C gelagert. Aussage über Schwankung des Rohabwasser nicht möglich.

<sup>6</sup> VFA-Anteil am CSB<sub>hom</sub> des versäuerten Substrats.

Fortführung von Tabelle 2-2

Herkunft des Substratstroms	Batch (B): Wiederholungen Kontinuierlich (K): Dauer	Kohlenhydrate	Fett	Eiweiß	C-Parameter	N-Parameter	P-Parameter	VFA-Ausbeute	VFA-Konzentration	VFA-Zusammensetzung	VFA-Anteil am CSB <sub>gel</sub>	Quelle
Bioabfall	B: 77-127	-	-	-	Z/A	A	A	-	A	A	A	(Mulders et al. 2020)
Bioabfall	K: 121 d	-	-	-	Z/A	Z	Z	A	A	A	A	(Valentino et al. 2018)
ÜSS <sup>7</sup> + Bioabfall	B: k.A. über 2 a	-	-	-	Z/A	Z/A	Z/A	-	Z/A	A	Z/A	(Moretto et al. 2020)
ÜSS <sup>7</sup>	B: Z:30/A:11 <sup>8</sup>	-	-	Z	Z/A	Z/A	Z/A	A	Z/A	A	A	(Morgan-Sagastume et al. 2015)
ÜSS <sup>7</sup>	K: k.A.	-	-	-	A	A	A	A	A	A	A <sup>5</sup>	(Jia et al. 2014)
PS <sup>9</sup>	B: 1 <sup>10</sup> K: 40 d	-	-	-	Z	A	A	A	A	A	A	(Pittmann und Steinmetz 2013)
PS <sup>9</sup> , Süßigkeitenfabrik	B: 5, B: 27	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	(Bengtsson et al. 2017b)
CPS <sup>11</sup>	K: 600 d	-	-	-	A	A	A	-	A	A	A	(Conca et al. 2020)
PS <sup>9</sup> , CPS <sup>11</sup> , ÜSS <sup>7</sup>	K: 56-75 d	-	-	-	Z/A	-	-	A	A	A	A	(Brisson et al. 2022)

<sup>7</sup> Überschussschlamm.

<sup>8</sup> Zulauf 30-mal und Ablauf 11-mal beprobt.

<sup>9</sup> Primärschlamm.

<sup>10</sup> Untersuchungen im Batch und semi-kontinuierlichen Betrieb. Mehrere Einflussfaktoren, aber jeweils nur einmal durchgeführt.

<sup>11</sup> Cellulosereicher Primärschlamm aus Feinsieb.

Für die Planung eines großtechnischen PHA-Produktionsprozesses ist es wichtig, dass alle Ausgangsgrößen der Versäuerung über einen repräsentativen Zeitraum ermittelt werden, um eventuelle **Schwankungen** planerisch berücksichtigen zu können. Für industrielle Restströme wäre es nötig, mindestens den durch variierende Produktionszyklen verursachte Schwankungsbereich abzudecken. Bei kommunalen Abwasserströmen ist durch die Vielzahl von Einleitern zwar mit einem ausgleichenden Effekt in Bezug auf die Zusammensetzung zu rechnen, jedoch kann ein jahreszeitlicher und wetterabhängiger Einfluss nicht pauschal ausgeschlossen werden. Bei den in Tabelle 2-2 aufgeführten Studien zu industriellen Restströmen wurden bereits bei mehreren Untersuchungen Zeiträume abgedeckt, bei denen die gesamte Schwankungsbreite z.B. durch einen wöchentlichen Produktionsplan vermutet werden kann. Bei den kommunalen Restströmen (Bioabfall, Überschussschlamm, Primärschlamm) haben lediglich Moretto et al. (2020) mit einer Mischung aus ÜSS und Bioabfall und Conca et al. (2020) mit cellulosereichem Primärschlamm (CPS) alle Jahreszeiten abgedeckt. Die Untersuchung von Conca et al. (2020) fand mit Primärschlamm statt, der mit einem Feinsieb (210 und 350 µm) abgetrennt wurde. Brison et al. (2022) haben ähnliche Versuche durchgeführt, bei denen CPS mit konventionell abgetrennten PS verglichen wurde. Dabei konnten sie durch mikroskopische Untersuchungen feststellen, dass die Abtrennungsmethode des CPS zu einem höheren Anteil an Cellulosefasern im PS im Vergleich zu konventionellen PS führte. Eine direkte Übertragung der Ergebnisse von Conca et al. (2020) auf konventionell abgetrennten PS ist daher nur eingeschränkt möglich, weshalb weitere Untersuchungen für einen ganzjährigen Betrieb nötig sind.

Ein Punkt, der in Tabelle 2-2 auffällt und bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist, dass die **Zusammensetzung** der Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette nur in Einzelfällen (Oliveira et al. 2018; Carvalheira et al. 2022) untersucht wurde. Durch das grundsätzlich vorhandene Wissen über die Versäuerbarkeit in Abhängigkeit der Substratzusammensetzung (s. Kapitel 2.3.1) wären bei Kenntnis der Zusammensetzung bereits vor der Versäuerung Aussagen über das Versäuerungspotential und damit über die Eignung für die folgenden Stufen möglich. Ein möglicher Grund für die nicht durchgeführten Analysen könnte die bisher fehlende Relevanz solcher analytischen Verfahren in siedlungswasserwirtschaftlichen Laboren sein. Hier besteht demnach Nachholbedarf.

Weiterhin fällt auf, dass die **Nährstoffzusammensetzung** (C:N:P) teilweise nicht oder nur unvollständig analysiert wurde, obwohl dies eine wesentliche Verknüpfung der Versäuerung mit der Selektion und Akkumulation ist und sich daraus verschiedene Prozessvarianten ableiten lassen. Steht ein versäuerter Substratstrom mit Nährstoffmangel zur Verfügung kann dies für die Akkumulation vorteilhaft sein. Häufig wird berichtet, dass ein Nährstoffmangel einen zusätzlichen PHA-Speichereffekt anregt (u.a. Bengtsson et al. 2008; Montiel-Jarillo et al. 2017). Allerdings ist es naheliegend, dass zur Anreicherung einer Biomasse in der Selektion, ausreichend Nährstoffe zum Zellaufbau zur Verfügung stehen müssen. Verschiedene Arbeitsgruppen haben daher dem Substratstrom bei Nährstoffmangel synthetische Nährstoffe zugegeben (u.a. Jia

et al. 2014; Pittmann und Steinmetz 2014; Tamis et al. 2018). Für ein Up-Scaling würde das jedoch zu zusätzlichen Prozesskosten führen, wenn keine nährstoffreichen Restströme genutzt werden können. Dennoch bietet ein Nährstoffmangel im versäuerten Substratstrom die Möglichkeit, die Nährstoffe erst zu dosieren, sobald der Kohlenstoff verbraucht wurde. Bei dieser Variante können, nachdem der Kohlenstoff verbraucht wurde, vor allem die Organismen mit Speicherstoffen die Nährstoffe zum Zellaufbau verwenden, wodurch ein erhöhter Selektionsdruck erzielt werden kann (Reis et al. 2011).

Wenn der versäuerte Substratstrom keinen Nährstoffmangel bzw. einen Nährstoffüberschuss aufweist, kann damit zwar ein Zellaufbau in der Selektion einfacher gewährleistet werden, jedoch könnte sich dies, wie oben beschrieben, negativ auf die Akkumulation auswirken. Teilweise wurde daher für die Akkumulation eine Nährstoffelimination des Substratstroms vorgesehen z.B. durch eine P-Fällung (Korkakaki et al. 2016a; Bengtsson et al. 2017b) oder eine Ammoniak-Strippping (Colombo et al. 2017). Allerdings gibt es bereits vereinzelte Hinweise, dass es auch möglich ist, ohne Nährstoffmangel erhöhte PHA-Gehalte zu erzielen (Morgan-Sagastume et al. 2014) bzw. nur ein Mangel an Stickstoff dazu nötig ist (Catherine et al. 2022). Dies sollte in weiteren Untersuchungen eruiert werden, um in einem Planungsprozess zur PHA-Produktion berücksichtigen zu können, wie die versäuerten Substratströme in Abhängigkeit der Nährstoffzusammensetzung eingesetzt werden können bzw. ob externe Nährstoffquellen oder Eliminationsverfahren vorzusehen sind. Die Analyse der Nährstoffgehalte sollte daher standardmäßig bei allen Untersuchungen zu potentiellen Substraten für die PHA-Produktion durchgeführt werden.

Die Datenlage zur **VFA-Zusammensetzung und -Konzentrationen** ist bisher am umfassendsten, daher können hierfür konkretere Aussagen zu Zielgrößen gemacht werden. Die **VFA-Zusammensetzung** dient zur Vorhersage der PHB- und PHV-Anteile (s. Abbildung 2-1 in Kapitel 2.1). VFA mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen werden vermehrt zu PHB umgewandelt, eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen führt dagegen zu mehr PHV (Albuquerque et al. 2007; Lemos et al. 2006). Da die mechanischen Eigenschaften der Polymere durch die PHB/PHV-Anteile beeinflusst werden, können bei Kenntnis der VFA-Zusammensetzung mögliche Anwendungsfelder der produzierten Polymere bestimmt werden oder, falls eine gezielte Beeinflussung der VFA-Zusammensetzung in der Versäuerung vorgenommen wird, bestimmte Anwendungsfelder angestrebt werden.

Die **VFA-Konzentration** ist einer der wichtigsten Parameter zum Betrieb der Selektion und Akkumulation. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die Einzelsäuren in den Summenparameter CSB umgerechnet (s. Kapitel 3.3.3). Es ist naheliegend, dass bei einer Planung zum Up-Scaling zu beachten ist, dass die erzielbare VFA-Konzentration des versäuerten Substratstroms hoch genug sein muss, um sowohl die Selektion als auch die Akkumulation betreiben zu können. Nach Bengtsson et al. (2017b) sollte die  $CSB_{VFA}$ -Konzentration zur Akkumulation mindestens bei  $2 \text{ g L}^{-1}$  bzw. idealerweise im Bereich von  $5\text{-}30 \text{ g L}^{-1}$  liegen. Für die Selektion lassen sich aus der Literatur geeignete

Konzentrationen aus der Raumbelastung und den hydraulischen Verweilzeiten für erfolgreich durchgeführte Selektionsversuche ableiten. In Kapitel 2.4 ist eine ausführliche Zusammenstellung aufgeführt, aus der sich ein bereits untersuchter  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationsbereich von 0,62-31,25 g L<sup>-1</sup> ergibt. Durch das breite Spektrum möglicher  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen kommen viele Abwasserströme als Substrat in Frage. Bei niedrigen Konzentrationen ist jedoch zu beachten, dass VFA-Verluste während der Versäuerung durch eine Methanproduktion zu unterbinden sind. Wie in Kapitel 2.3.1 erwähnt, wirkt die Hemmung der Methanbildung bei niedrigem pH-Wert nur, wenn die VFA-Konzentration hoch genug ist. In der Literatur zur PHA-Produktion findet die Betrachtung einer Mindest-VFA-Konzentration zur Vermeidung einer Methanproduktion keine Beachtung, da der Fokus verstärkt auf die Selektion und Akkumulation gelegt wird und in der Regel die Methanproduktion nicht gemessen wird. Grobe Orientierungswerte lassen sich jedoch aus der Literatur zur Biogasproduktion ableiten, bei der VFA-Konzentrationen genannt werden, ab denen mit eintretenden Hemmungen der Biogasproduktion zu rechnen sind.

Appels et al. (2008) berichten, dass bei einer VFA-Konzentration ab 6,7-9,0 mmol L<sup>-1</sup> (entspricht ca. 0,40-0,54 g L<sup>-1</sup> in Essigsäureäquivalenten) eine erste Hemmung einsetzt, jedoch ohne Angabe eines korrespondierenden pH-Wertes. Laut Tchobanoglous et al. (2014) können bei einer  $CSB_{VFA}$ -Konzentration von Essigsäure ab ca. 3,2 g L<sup>-1</sup> und einem pH-Wert von 7 Hemmungen eintreten. Nach Rosenwinkel et al. (2015) findet bei reiner Essigsäure mit einer  $CSB_{VFA}$ -Konzentration von ca. 1,1 g L<sup>-1</sup> und einem pH-Wert von 6,5 eine Hemmung von 50 % statt. Eine zuverlässige und vollständige Unterbindung der Methanproduktion ist demnach erst mit höheren Konzentrationen oder niedrigeren pH-Werten zu erreichen. Bei der Versäuerung von Abwasserströmen wie Primärschlamm, bei der VFA-Konzentrationen von bis zu 16-18 g L<sup>-1</sup> zu erwarten sind und der pH-Wert ohne Regelung auf 4,6 abfällt (Pittmann und Steinmetz 2013), ist davon auszugehen, dass eine Einhaltung kein Problem darstellt. Industrielles Abwasser wie bspw. aus einer Brauerei entsteht vor allem durch Spülprozesse (DWA-M 732 2010), daher kann der Kohlenstoffgehalt und damit die erzielbare VFA-Konzentration deutlich niedriger sein. Nach dem Merkblatt DWA-M 732, 2010 liegen bei Tagesmischproben von Brauereiabwasser die  $CSB$ -Konzentrationsbereiche bei 1,8-3,0 g L<sup>-1</sup>. Mit einer aus der Literatur berichteten  $CSB_{VFA}$ -Ausbeute von 60 % (Ben et al. 2016), wäre die  $CSB_{VFA}$ -Konzentration bei ca. 1,1-1,8 g L<sup>-1</sup>. Damit liegt der Konzentrationsbereich im Untersuchungsspektrum von 0,62-31,25 g L<sup>-1</sup> bisheriger Studien zur Selektion, (vgl. Kapitel 2.4) allerdings unter der von Bengtsson et al. (2017b) genannten Mindestkonzentration von 2 g L<sup>-1</sup> zur Eignung für die Akkumulation. Zusätzlich ist bei dem berechneten Konzentrationsbereich von ca. 1,1-1,8 g L<sup>-1</sup> eine Methanproduktion nicht auszuschließen. Bei der oben beschriebenen Betrachtung der Grenzkonzentrationen aus Sicht der Biogasproduktion wird von einem Einsetzen der Hemmung der Methanbildung ausgegangen. Aus Sicht der Versäuerung wäre es jedoch zielführender zu wissen, ab wann die Methanproduktion einsetzt bzw. zuverlässig unterbunden werden kann. Hierfür sollte der Fokus bei zukünftigen Untersuchungen mit niedrigkonzentrierten Abwässern erweitert werden. Damit kann bei einem realen

Betrieb mit solchen Abwässern und den jeweils vorliegenden VFA-Konzentrationen verstärkt auf die Einhaltung der entsprechenden pH-Werte geachtet werden.

Eine weitere wichtige Einflussgröße, auf die in der Literatur hingewiesen wird, ist der **VFA-Anteil** am Kohlenstoffgehalt des versäuerten Substrats. Jia et al. (2013) haben Versuche zum Einfluss der Kohlenstofffraktionierung auf die Akkumulation durchgeführt. Dabei wurde mit reinen synthetischen VFA zunächst eine PHA-produzierende Biomasse selektiert und anschließend mit dieser Biomasse akkumuliert, unter Verwendung von synthetischem Substrat mit unterschiedlichen VFA-Anteilen. Bei VFA-Anteilen von 100 %, 75 % und 50 % konnten absteigende PHA-Gehalte von ca. 70 %, 63 % und 48 % der TS nachgewiesen werden. Gleichzeitig konnte ein höheres Biomassewachstum mit abnehmendem VFA-Anteil beobachtet werden, was in der Akkumulation nicht gewünscht ist (Jia et al. 2013). Für die Selektion wird berichtet, dass ein hoher Anteil an nicht-VFA-basiertem Kohlenstoff den Selektionsdruck auf Mikroorganismen mit hohem PHA-Produktionspotential verringert und ein Wachstum von Nebenpopulationen begünstigt (Bengtsson et al. 2008; Valentino et al. 2017). In der durchgeführten Literaturrecherche konnte jedoch keine Studie gefunden werden, in der gezielt ein geeigneter Wertebereich des VFA-Anteils zur effektiven Selektion untersucht wurde. Bisher ist demnach nur die pauschale Aussage möglich, dass je höher der VFA-Anteil ist, desto besser verläuft die Selektion. Die Kenntnis des Wertebereichs ist jedoch wichtig, da davon eventuell nötige Anpassungen der Versäuerung und die notwendige Güte der Feststoffabtrennung nach der Versäuerung abhängen.

Als erste Grundlage für eine differenziertere Betrachtung geeigneter VFA-Anteile wurden in Tabelle 2-3 Studien zusammengefasst, bei denen für die Selektion und Akkumulation das gleiche, reale Substrat verwendet wurde und der VFA-Anteil erwähnt wird bzw. aus den Angaben berechnet werden konnte. Dem gegenübergestellt werden die jeweils beobachteten Feast/Cycle(F/C)-Verhältnisse während der Selektion sowie die erreichten PHA-Gehalte in der Akkumulation. Das F/C-Verhältnis nach Dionisi et al. (2007) hat sich in der Literatur als Beurteilungskriterium zur Effektivität der Selektion etabliert. Die Feast-Phase ist die Zeit mit erhöhtem Sauerstoffverbrauch nach Zugabe des versäuerten Substrats in die Selektion. Das F/C-Verhältnis berechnet sich aus dem Verhältnis aus der Dauer der Feast-Phase und der i.d.R. konstant gewählten Länge der Zykluszeit (s. Kapitel 3.4.3). Eine Anreicherung von Bakterien mit hohem Speichervermögen wird nach Dionisi et al. (2007) bei einem F/C-Verhältnis von  $< 0,2$  begünstigt. Bei der Betrachtung der Ergebnisse in Tabelle 2-3 ist zu beachten, dass sowohl die Selektion als auch die Akkumulation von vielen Faktoren abhängen (vgl. Kapitel 2.2.2), welche bei einem selektiven Vergleich über den VFA-Anteil unberücksichtigt gelassen werden.



Tabelle 2-3: VFA-Anteil am CSB<sub>gel</sub> versäuerter Substrate und damit erzielte Feast/Cycle(F/C)-Verhältnisse und PHA-Gehalte bezogen auf die Trockenmasse bzw. die organische Trockenmasse

<b>Substrat zur Versäuerung</b>	<b>CSB<sub>VFA</sub>/CSB<sub>gel</sub></b>	<b>F/C</b>	<b>PHA-Gehalt</b>	<b>Quelle</b>
Kantinenabfälle	0,36	0,33	0,24 ± 0,01 <sup>1</sup>	(Amulya et al. 2015)
PS	0,53	0,36	0,04-0,26 <sup>1</sup>	(Pittmann 2015)
Abwasser aus Stärkeindustrie	0,56 ± 0,08	0,03	0,49 ± 0,03 <sup>2</sup>	(Grazia et al. 2017)
Abwasser aus Schokoriegelproduktion	0,64 ± 0,15	0,05	0,70 ± 0,05 <sup>2</sup>	(Tamis et al. 2014)
Abwasser aus Zuckerrohrverarbeitung	0,71	0,04	0,10-0,31 <sup>1</sup>	(Chen et al. 2017)
Abwasser aus Papiermühle	0,72-0,78	0,06	0,70-0,80 <sup>2</sup>	(Tamis et al. 2018)
Küchenabfälle und ÜSS mit Küchenabfällen	0,73-0,85	0,12-0,15	0,36-0,48 <sup>2</sup>	(Valentino et al. 2020)
ÜSS	0,70-0,90	0,13 ± 0,01	0,27-0,38 <sup>2</sup>	(Morgan-Sagastume et al. 2015)
ÜSS + Bioabfall	0,86 ± 0,05	0,07-0,12	0,40-0,59 <sup>2</sup>	(Moretto et al. 2020)
Bioabfall	0,91 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,39-0,52 <sup>2</sup>	(Valentino et al. 2018)

Amulya et al. (2015) und Pittmann (2015) erhielten bei der Versäuerung von Kantinenabfällen bzw. PS vergleichsweise niedrige VFA-Anteile von 0,36 bzw. 0,53 (s. Tabelle 2-3). Die F/C-Verhältnisse in der Selektion lagen bei beiden über 0,2. Grazia et al. (2017) konnten dagegen ein relativ niedriges F/C-Verhältnis von ca. 0,03 beobachten trotz eines VFA-Anteils von 0,56 ± 0,08, der nur leicht über dem Wert von Pittmann (2015) liegt (0,53). Eine Ursache könnte die einfachere Zusammensetzung des nicht-VFA basierten Kohlenstoffs aus der Stärkeindustrie sein. Bei Kantinenabfällen und PS könnte im Vergleich zu Abwasser aus der Stärkeindustrie eine komplexere Zusammensetzung zu erwarten sein, die zu einem langsameren Abbau und damit einer längeren Feast-Phase geführt haben könnte. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die F/C-Verhältnisse bei allen in Tabelle 2-3 aufgeführten Veröffentlichungen unter 0,2 lagen, wenn die VFA-Anteile im Bereich von 0,56-0,91 lagen. Dies kann als erster Anhaltspunkt für einen Bereich des VFA-Anteils dienen, mit dem tendenziell F/C-Verhältnissen <0,2 zu erreichen sind. Hierbei gilt es zu beachten,

<sup>1</sup> Bezugsgröße des PHA-Gehalts ist die Trockenmasse.

<sup>2</sup> Bezugsgröße des PHA-Gehalts ist die organische Trockenmasse.

dass die Zuverlässigkeit der Datenlage aufgrund der unterschiedlichen Schwerpunkte in den Studien und der vielen Einflussfaktoren in der Selektion nur eingeschränkt gegeben ist.

Eine Möglichkeit trotz vergleichsweise niedrigem VFA-Anteil dennoch eine effektive Selektion zu erreichen, wurde von Mulders et al. (2020) aufgezeigt. In ihrer Studie wurde versäuertes Sickerwasser eines Bioabfalls mit einem VFA-Anteil von 0,50 verwendet. 50 min nach Zugabe des versäuerten Substrats wurde eine Sedimentationsphase eingeführt und der Überstand abgepumpt. Damit konnte ein Großteil des langsam abbaubaren nicht-VFA-Anteils im versäuerten Substrat aus dem System entfernt werden. Mit dieser Strategie konnte ein F/C-Verhältnis von 0,15 erreicht werden, trotz des ursprünglich niedrigen VFA-Anteils von 0,50. Analysen der Biozönose bestätigten, dass sich die Population vorrangig aus PHA-Produzenten zusammensetzte (Mulders et al. 2020).

Im Hinblick auf die Planung eines Versäuerungsprozesses in der PHA-Verfahrenskette stehen damit mehrere Varianten zur Verfügung. Wenn sich ein Schwellenbereich für einen geeigneten VFA-Anteil künftig definieren lässt und ein versäuertes Substrat darunterliegt, kann bei eventuell vorhandenen partikulärem CSB die Feststoffabtrennung durch technische Maßnahmen wie z.B. Einsatz von Flockungshilfsmitteln in Kombination mit einer Zentrifugation (Morgan-Sagastume et al. 2015) oder Membranen (Valentino et al. 2020) der VFA-Anteil erhöht werden. Falls der VFA-Anteil weiterhin zu niedrig ist, könnte z.B. bei Beachtung der Substratzusammensetzung (vgl. Kapitel 2.3.1) versucht werden, die Prozessbedingungen der Versäuerung gezielt so anzupassen, dass hydrolysierte Stoffe vermehrt versäuert werden können. Falls eine Anhebung des VFA-Anteils nicht möglich ist oder der technische Aufwand möglichst gering gehalten werden soll, kommt die Verfahrensvariante mit Sedimentation und Überstandsabzug zur Verkürzung der Feast-Phase in der Selektion nach Mulders et al. (2020) in Frage. Dabei ist jedoch eine zusätzliche Rückbelastung zur Kläranlage durch nicht abgebaute organische Stoffe im Überstand zu beachten.

Bei zusätzlicher Betrachtung der erzielbaren PHA-Gehalte in Abhängigkeit des VFA-Anteils in Tabelle 2-3 muss zunächst beachtet werden, dass je nach Studie die Bezugsgröße der PHA-Gehalte teilweise die Trockenmasse (TM) oder die organische Trockenmasse (oTM) ist. Ohne Angabe des Glühverlusts ist eine genaue Umrechnung und damit ein direkter Vergleich nicht möglich. Daher müssen die Daten in zwei Gruppen je nach Bezugsgröße des PHA-Gehalts unterteilt werden. Bei der TM-Gruppe (Amulya et al. 2015; Pittmann 2015; Chen et al. 2017) weisen alle Studien PHA-Gehalte in ähnlicher Größenordnung auf, obwohl sich die VFA-Anteile stark unterscheiden. Damit lassen sich die oben beschriebenen Ergebnisse von Jia et al. (2013) nicht auf diesen Vergleich übertragen. In der oTM-Gruppe ist ebenfalls keine klare Tendenz einer Abhängigkeit der PHA-Gehalte und des VFA-Anteils zu erkennen. So erreichten Morgan-Sagastume et al. (2015) vergleichsweise niedrige PHA-Gehalte von 0,27-0,38 mit einem relativ hohen VFA-Anteil von 0,70-0,90. Dagegen konnten Tamis et al. (2014) mit einem VFA-Anteil  $0,64 \pm 0,15$  einen PHA-Gehalt von  $0,70 \pm 0,05$  erzielen. Durch die

vielen, hier nicht beachteten weiteren Einflussfaktoren ist jedoch auch für die Akkumulation ersichtlich, dass die Datengrundlage erweitert werden muss, um validere Aussagen treffen zu können.

Die beschriebenen Zielgrößen und deren wesentliche Einflüsse auf die Selektion und Akkumulation werden abschließend in Tabelle 2-4 zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Zielgrößen der Versäuerung und deren wesentliche Einflüsse auf die Selektion und Akkumulation

---

#### **Nährstoffzusammensetzung:**

Durch Kenntnis der Nährstoffzusammensetzung kann die Einsatzmöglichkeit des versäuerten Substrats in der Selektion und Akkumulation geplant werden. In der Selektion würde ein Nährstoffmangel zu einem verminderten Biomassewachstum führen. Entsprechend wären Möglichkeiten für eine zusätzliche Nährstoffdosierung zu berücksichtigen. Ein Nährstoffmangel in der Akkumulation gilt für eine erhöhte PHA-Anreicherung als vorteilhaft (u.a. Bengtsson et al. 2008; Montiel-Jarillo et al. 2017). Bei einem Nährstoffüberschuss sind ggf. Eliminationsverfahren vorzusehen (Korkakaki et al. 2016a; Bengtsson et al. 2017b; Colombo et al. 2017).

---

#### **VFA-Zusammensetzung:**

VFA mit einer geraden Anzahl an Kohlenstoffatomen werden vermehrt zu PHB umgewandelt, eine ungerade Anzahl an Kohlenstoffatomen führt dagegen zu mehr PHV (Albuquerque et al. 2007; Lemos et al. 2006).

---

#### **VFA-Konzentration:**

Je mehr VFA zur Verfügung stehen, desto größer ist das PHA-Produktionspotential. Bisher verwendete Konzentrationsbereiche für die Selektion liegen bei 0,62-31,25 g L<sup>-1</sup> (s. Kapitel 2.4). Nach Bengtsson et al. (2017b) sollte die CSB<sub>VFA</sub>-Konzentration zur Akkumulation mindestens bei 2 g L<sup>-1</sup> bzw. idealerweise im Bereich von 5-30 g L<sup>-1</sup> liegen.

---

#### **VFA-Anteil am CSB:**

In der Literatur wird beschrieben, dass hohe VFA-Anteile für einen erhöhten Selektionsdruck sorgen, wodurch eine effektivere Anreicherung von PHA-Produzenten ermöglicht und das Wachstum von Nebenpopulationen vermieden werden soll (Bengtsson et al. 2008; Valentino et al. 2017). Ebenso begünstigen höhere VFA-Anteile in der Akkumulation möglicherweise höhere PHA-Gehalte (Jia et al. 2013).

---

## **2.4 Selektion**

In der Selektion müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass nach möglichst kurzer Selektionsdauer eine Biozönose mit hohem PHA-Speichervermögen angereichert wird, bei gleichzeitig möglichst hohem Biomassewachstum. Wie in Kapitel 2.2.1 erwähnt, fanden bereits zahlreiche Untersuchungen zum Betrieb der Selektion statt, bei denen erfolgreich erhöhte PHA-Gehalte erreicht werden konnten. Für einen

Überblick der angewandten Größenordnungen der Betriebsparameter in bisherigen Studien ist in Tabelle 2-5 eine quantitative Zusammenfassung gewählter Spektren für die jeweiligen Prozessparameter aufgeführt.

Zur Auswertung wurden drei aktuelle und umfassende Reviews zu Untersuchungen im Labor- und Pilotmaßstab ausgewählt und anhand derer die wesentlichsten Prozessparameter identifiziert (s. Tabelle 2-5). Aus den in den Reviews aufgeführten Veröffentlichungen wurden diejenigen zum Vergleich ausgewählt, bei denen in der Selektion mit MMC und VFA aus synthetischen oder versäuerten Quellen gearbeitet wurde. Veröffentlichungen, die Reinkulturen oder unbehandelte Reinsubstrate wie z.B. Glycerin verwendet haben, wurden nicht berücksichtigt. Aus dem Einblick in die Primärquellen wurden die jeweiligen Wertebereiche für die festgelegten Prozessparameter entnommen. Auf Basis aller Werte wurden zum besseren Überblick Bereiche von Größenordnungen definiert. Beim pH-Wert wurde bspw. ein neutraler Bereich (6,5-7,5), leicht basischer (7,5-8,0) und basischer Bereich (>8,0-9,2) gewählt. Die Wertebereiche der anderen Parameter wurden analog untergliedert. Bei der Einordnung waren Überschneidungen der jeweiligen Wertebereiche bei einigen Studien unvermeidbar und wurden daher mehrfach gezählt.

Tabelle 2-5: Häufigkeit in der Literatur angewandter Versuchsparameter in der PHA-Produktion

Parameter	Quelle	Nguyenhuynh et al. (2021)	Rodriguez-Perez et al. (2018)	Rodriguez-Perez et al. (2018)	Estévez-Alonso et al. (2021a)
	Maßstab	Labor	Labor	Pilot	Pilot
	n	17	13	5	18
<b>pH-Wert</b>					
kontrolliert		10	5	2	2
unkontrolliert		4	4	1	9
k.A.		3	4	1	7
<b>pH-Wert</b>					
6,5 - 7,5		10	3	2	2
>7,5 - 8,0		2	1	0	3
>8,0 - 9,2		3	4	0	9
k.A.		3	5	3	9
<b>Temperatur in °C</b>					
8 - <15		0	0	1	4
≥15 - <25		6	4	1	8
25 - 35		11	6	3	12
k.A.		0	2	1	4
<b>SRT in d</b>					
<1		1	0	0	0
1 - 2		10	4	2	10
>2 - 5		5	1	0	2
>5 - 10		4	4	1	5
>10		0	1	0	2
k.A.		1	2	2	2
<b>Zyklusdauer in h</b>					
<2 - <6		3	2	1	2
6 - <12		3	4	0	8
12		8	6	2	8
>12		5	2	0	1
k.A.		0	1	2	3
<b>OLR<sub>CSB</sub> in g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup></b>					
<1		3	1	0	3
1 - 3		4	3	2	8
>3 - 10		5	3	0	8
>10-31,25		1	5	2	0
k.A.		5	1	1	4
<b>Impfeschlämme</b>					
1		17	13	5	18
>1		0	0	0	0

Durch die Zusammenfassung in Tabelle 2-5 fällt auf, dass in Laboruntersuchungen meist eine Regelung des **pH-Werts** vorgenommen wurde. Kontrollierte Bedingungen sind für grundlagenorientierte Fragestellungen hilfreich, um eine der zahlreichen

Variablen konstant zu halten. Zudem weisen die im Labormaßstab häufig verwendeten synthetischen Substrate in Reinform niedrige pH-Werte auf, weshalb eine vorherige pH-Werteinstellung mit einer Lauge zur Substratvorbereitung nötig ist. Dadurch ist wiederum eine pH-Regelung im Prozess erforderlich, da der pH-Wert mit dem Abbau der Säuren sonst stark ansteigen würde. Um im realen Einsatz die Betriebskosten gering zu halten, sollte jedoch das Ziel sein, den Einsatz von Hilfsstoffen wie Säuren und Laugen zu vermeiden. Ein erfolgreicher Selektionsbetrieb wurde bisher in einem Bereich von 6,5-9,2 berichtet (Estévez-Alonso et al. 2021a). Villano et al. (2010) stellten dabei ein höheres PHA-Speichervermögen bei pH-Werten von 7,5 und 8,5 gegenüber 9,5 fest. Wenn es bei der Verwendung von realen Substraten möglich ist, dass der pH-Wert ohne Regelung in den o.g. Bereichen liegt, kann auf einen zusätzlichen Chemikalieneinsatz verzichtet werden.

Bei Versuchen zur geeigneten **Temperatur** konnten Johnson et al. (2010) im untersuchten Bereich von 15-35 °C eine schnellere Substrataufnahme und damit eine verkürzte Feast-Phase beobachten je höher die Temperatur war. Damit war es ihnen im oberen Temperaturbereich möglich, eine Biozönose mit höherem PHA-Speichervermögen zu selektieren. Beim Blick in Tabelle 2-5 fällt auf, dass in den meisten Laboruntersuchungen dieser Effekt genutzt wurde und die Selektion bei 25-35 °C betrieben wurde. Erst bei den Studien im Pilotmaßstab wurden Temperaturbereiche von 8 °C bis <15 °C untersucht. Dieser Bereich ist von Interesse, wenn sich die Dimensionierung und Auslegung der Selektion und Akkumulation an Belebungsbecken orientiert. Dafür wäre es nötig, auch bei Wassertemperaturen, die im Winter üblich sind, einen effektiven Selektions- und Akkumulationsbetrieb zu gewährleisten. Ein Vergleich mit Morgan-Sagastume et al. (2015) und Bengtsson et al. (2017a), die einen Temperaturbereich von 8,4-22,8 °C und 10-23 °C berücksichtigten, ist nur eingeschränkt möglich, da beide zwar eine Selektion durchgeführt haben, diese aber jeweils mit kommunalen Abwasser nach einer mechanischen Reinigung und nicht mit einem versäuerten VFA-reichen Substrat. Lediglich Valentino et al. (2018) verwendeten die in dieser Arbeit betrachtete Selektionsvariante mit VFA als Substrat in einem Temperaturbereich von 8 °C bis <15 °C. Sie berichten, dass bei ihrem Pilotbetrieb bei Wassertemperaturen im Winter von ca. 10 °C, bei einer SRT von 1 d und einer OLR<sub>CSB</sub> von 3 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> die Selektionsdauer 40 d betrug, bis ein stabiles F/C-Verhältnis von < 0,2 erreicht wurde. In einer vorangegangenen Studie konnten sie bei einer Temperatur von 25 °C bereits nach 10-15 Tagen eine stabile Selektion erreichen, weshalb eine Temperierung in der erstgenannten Studie nachgerüstet wurde (Valentino et al. 2018; Valentino et al. 2019). Als alternative Möglichkeit bei niedrigen Temperaturen könnte durch die zu erwartende langsamere Substrataufnahme eine Verringerung der OLR bei konstanter Zyklusdauer dienen, um eine kurze Feast-Phase zu erreichen. Durch Erweiterung der Datengrundlage zum Betrieb bei niedrigen Temperaturen kann besser abgewogen werden, ob eine Temperierung oder eine Anpassung der Betriebsweise vorteilhafter für die PHA-Prozesskette ist.

Reis et al. (2011) merken an, dass eine kurze **SRT** dazu führt, dass mehr Substrat zum Zellwachstum genutzt wird und damit nicht zum Aufbau von Speicherstoffen. Für den Betrieb der Selektion ist es wichtig, beide Aspekte gleichermaßen zu berücksichtigen. Einerseits sollte eine möglichst große Bakterienmasse zur PHA-Produktion zur Verfügung stehen, die andererseits ein möglichst hohes PHA-Speichervermögen aufweist (Reis et al. 2011). Ein Vorteil bei kurzen SRT ist, dass weniger inaktive Biomasse im System verbleibt und damit erzielbare PHA-Gehalte tendenziell höher sein können (Chua et al. 2003; Chen et al. 2017). Tabelle 2-5 zeigt, dass die SRT in den meisten betrachteten Studien sowohl im Labor- als auch im Pilotbetrieb bei  $\leq 2$  d lag. Somit erscheint diese Größenordnung als geeigneter Bereich für einen Selektionsbetrieb.

Die **Zyklusdauer** wurde in bisherigen Studien als konstant festgelegt und lag meist bei 12 h (vgl. Tabelle 2-5). Abweichende Zyklusdauern waren i.d.R. Teiler von 24 h. Ein Vorteil, der sich dadurch für den Versuchsbetrieb ergibt, ist, dass arbeitstägliche Probenahmen besser organisiert werden können. Ein weiterer Vorteil bei konstanter Zyklusdauer und relativ stabiler **OLR** besteht darin, dass bei fortschreitender Selektionsdauer durch die Adaption der Biomasse die Feast-Phase kürzer wird und damit aus der Entwicklung des F/C-Verhältnisses der Selektionserfolg abgelesen werden bzw. im Steady-State das F/C-Verhältnis als Kontrollparameter dienen kann. Bei einem realen großtechnischen Betrieb, bei dem keine versuchstechnischen Analysen organisiert werden müssen, könnte die Regelung der Substratzugabe so erfolgen, dass bei Bedarf die Famine-Phase verlängert wird und erst nach Einhalten eines festgelegten F/C-Verhältnisses der nächste Zyklus beginnt, womit möglicherweise der Selektionsdruck erhöht werden kann. Diese Beschickungsstrategie kann vorteilhaft sein, wenn die Konzentration des versäuerten Substrats starke Schwankungen aufweist. Um die Robustheit der Selektion bei schwankender Zulaufkonzentration und damit schwankender OLR prüfen zu können, sind gezielte Untersuchungen zu möglichen Schwankungsbereichen nötig. Im Forschungsbetrieb mit täglicher Probenahme bleibt eine konstante Zyklusdauer vorteilhaft.

Aus Tabelle 2-5 geht hervor, dass häufig Untersuchungen in einem **OLR<sub>CSB</sub>**-Bereich von  $>3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  bis  $>10 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  gewählt wurden. Die höchste berichtete OLR aus den Laboruntersuchungen lag bei  $31,25 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  bei einer HRT von 1 d unter Verwendung von synthetischen Substraten (Dionisi et al. 2006). Dies würde eine **CSB<sub>VFA</sub>**-Mindestkonzentration des versäuerten Substrats von  $31,25 \text{ g L}^{-1}$  erfordern. Die niedrigste **OLR<sub>CSB,VFA</sub>** bei Laboruntersuchungen lag bei  $0,31 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  mit einer HRT von 2 d (Lee et al. 2015), woraus sich eine **CSB<sub>VFA</sub>**-Mindestkonzentration von  $0,62 \text{ g L}^{-1}$  ableiten lässt. Im Pilotmaßstab liegt der untersuchte **OLR<sub>CSB</sub>**-Bereich bei realen Substraten bei  $0,89\text{-}1,58 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Conca et al. 2020) bis ca.  $8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Mulders et al. 2020). Bei den jeweils angewandten HRT von 1,7-2,3 d bzw. 0,71 d ergeben sich notwendige **CSB<sub>VFA</sub>**-Konzentrationen von ca.  $1,5\text{-}5,7 \text{ g L}^{-1}$ . **VFA**-Konzentrationen in dieser Größenordnung sind beim Betrieb mit verdünnten Abwasserströmen nicht sicher zu erwarten (vgl. Kapitel 2.3.2). Zudem ist zu beachten, dass je höher die OLR beim Betrieb der Selektion gewählt wird, desto weniger steht das **VFA**-reiche Substrat

in der Akkumulation zur Verfügung, wodurch sich die PHA-Ausbeute des Gesamtprozesses verringert. Zusätzlich führt ein hoher Einsatz von VFA in der Selektion zu hohen Belüftungskosten. Untersuchungen zum Up-Scaling des Selektionsprozesses sollten demnach immer das Ziel haben die OLR so niedrig wie möglich anzusetzen, um ein Gleichgewicht aus ausreichendem Biomassewachstum, erforderlichem Selektionsdruck und niedrigem VFA-Verbrauch zu schaffen. Hier gilt es, weitere Untersuchungen für verschiedene Abwasserströme durchzuführen, um prüfen zu können, ob die bisherigen Erkenntnisse übergreifend auf den Betrieb bei niedrigen OLR übertragen werden können und wie weit die OLR abgesenkt werden kann.

Bei genauer Betrachtung der Methodik bisheriger Studien fällt auf, dass alle in Tabelle 2-5 berücksichtigten Untersuchungen mit nur jeweils einem **Impfeschlamm** durchgeführt wurden. Einige Arbeitsgruppen, die häufig veröffentlichen, führten sogar über mehrere Jahre verschiedene Untersuchungen durch unter Verwendung von ÜSS als Inokulum aus derselben Kläranlage (z.B. AG Kleerebezem/Loosdrecht: (Johnson et al. 2009; Korkakaki et al. 2016b; Tamis et al. 2018; Mulders et al. 2020); AG Majone: (Dionisi et al. 2007; Valentino et al. 2013; Silva et al. 2017)) oder aus einer dauerhaft vorgehaltenen Kultur unter gleichbleibenden Bedingungen (AG Reis: (Serafim et al. 2004; Albuquerque et al. 2011; Oliveira et al. 2018)). Lediglich Bengtsson et al. (2017b) haben im Rahmen ihrer Prozessvariante ohne Selektion (s. Kapitel 2.2.1) einen Eignungstest für Überschussschlämme verschiedener Kläranlagen durchgeführt, was jedoch durch die abweichende Selektionsvariante nicht vergleichbar ist. Zur Überprüfung einer Übertragbarkeit von gewählten Selektionsbedingungen auf verschiedene Inokula wäre es daher wichtig zu prüfen, ob gleiche Selektionsbedingungen bei unterschiedlichen Impfschlämmen zu ähnlichen Ergebnissen bei der Mindest-Selektionsdauer und erreichbarem PHA-Speichervermögen führen.

Zusätzlich zu den in Tabelle 2-5 aufgeführten Betriebsparametern ist die **Sauerstoffversorgung** in der Selektion zu beachten. Coats et al. (2016) konnten zwar bei Untersuchungen verschiedener Belüftungsraten keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen einer Sauerstofflimitierung in der Selektion und dem PHA-Speichervermögen erkennen, Wang et al. (2017) konnten jedoch beobachten, dass in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration in der Feast-Phase (ca.  $3,5 \text{ mg L}^{-1} \pm 1,1 \text{ mg L}^{-1}$  bzw. ca.  $0,9 \text{ mg L}^{-1} \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) die Zusammensetzung der Biozönose beeinflusst wird. Eine ausreichende Sauerstoffversorgung ermöglicht daher die gezielte Untersuchung anderer Einflussgrößen ohne dabei in eine Abhängigkeit zur Sauerstoffkonzentration zu geraten. In der Regel wird in vergleichbaren Studien die Vermeidung einer Sauerstofflimitierung (z.B.  $> 1 \text{ mg L}^{-1}$  (Tamis et al. 2014),  $> 2 \text{ mg L}^{-1}$  (Matos et al. 2021)) angestrebt, sodass die Substrataufnahme nicht verlangsamt und damit eine kurze Feast-Phase begünstigt wird. Zusätzlich wird durch eine höhere Belüftung ein ausgeprägter Verlauf der Feast- und Famine-Phasen anhand des DO ersichtlich (Coats et al. 2016) (vgl. Abbildung 2-3 in Kapitel 2.2.1). Durch den damit verbundenen, erhöhten Energiebedarf zur Belüftung wird der DO jedoch als Parameter zur Prozessüberwachung in Frage gestellt (Coats et al. 2016).



Tabelle 2-6: Wesentliche Einflussfaktoren und deren Größenordnung in der Selektion

---

**pH-Wert:**

Geeignete pH-Werte liegen in einem Bereich von 6,5-9,2 (Estévez-Alonso et al. 2021a). Villano et al. (2010) stellten ein höheres PHA-Speichervermögen bei pH-Werten von 7,5 und 8,5 gegenüber 9,5 fest.

---

**Temperatur:**

Höhere Temperaturen im Bereich von 15-35 °C führen zur schnelleren Substrataufnahme, verkürzen die Feast-Phase und begünstigen damit die Selektion einer Biomasse mit erhöhtem PHA-Speichervermögen (Johnson et al. 2010). Bei ca. 10 °C ist mit einer verlängerten Selektionsdauer zu rechnen oder es sind kurzfristige Verringerungen der OLR nötig, um ein stabiles und niedriges F/C-Verhältnis zu gewährleisten (Valentino et al. 2018; Valentino et al. 2019).

---

**SRT:**

Die meisten Studien führten den Selektionsbetrieb bei einer SRT von  $\leq 2$  d durch (vgl. Tabelle 2-5). Ein Vorteil bei kurzen SRT ist, dass weniger inaktive Biomasse im System verbleibt und damit erzielbare PHA-Gehalte tendenziell höher sein können (Chua et al. 2003; Chen et al. 2017).

---

**Zyklusdauer:**

Die Zyklusdauer wird meist als konstant und auf eine Dauer von 12 h festgelegt (vgl. Tabelle 2-5). Konstante Zyklusdauern bieten den Vorteil, labortechnische Analysen im Voraus planen zu können und bei fortschreitender Selektionsdauer aus der Verkürzung der Feast-Phase und damit aus der Entwicklung des F/C-Verhältnisses den Selektionserfolg bewerten zu können.

---

**Raumbelastung:**

Die große Spanne bisher angewandter  $OLR_{CSB}$  bei Untersuchungen im Labor- bzw. Pilotmaßstab mit  $0,31-31,25 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  bzw.  $0,89-8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (vgl. Tabelle 2-5), ermöglicht eine Vielzahl potentiell geeigneter Abwässer. Niedrige OLR ermöglichen einen sparsamen Einsatz der VFA-reichen Substrate und begünstigen die Nutzung von geringkonzentrierten Abwasserströmen.

---

**Impf Schlamm:**

ÜSS kommunaler Kläranlagen enthalten PHA-anreichernde Bakterien in unterschiedlicher Zusammensetzung und Anzahl (Reis et al. 2011). Einflüsse verschiedener ÜSS auf die Selektionsdauer und auf das PHA-Speichervermögen konnten noch nicht nachgewiesen werden, da bisherige Untersuchungen mit nur jeweils einem Impfschlamm durchgeführt wurden (vgl. Tabelle 2-5).

---

**Sauerstoffkonzentration:**

Bei einem Sauerstoffmangel in der Feast-Phase kann die Biozönose beeinflusst werden (Wang et al. 2017). Um einen Einfluss der Sauerstoffkonzentration zu vermeiden und damit den Einfluss anderer Faktoren gezielter untersuchen zu können, wird i.d.R. eine Sauerstofflimitierung in allen Phasen der Selektion vermieden (z.B.  $> 1 \text{ mg L}^{-1}$  (Tamis et al. 2014),  $> 2 \text{ mg L}^{-1}$  (Matos et al. 2021)).

---

## 2.5 Akkumulation

Zum Betrieb der Akkumulation wird häufig das Fed-batch-Verfahren angewandt. Die **Zugabe des VFA-reichen Substrats** erfolgte in bisherigen Untersuchungen entweder in festgelegten zeitlichen Intervallen (vgl. Tu et al. 2019) oder nach dem Feed-on-Demand-Prinzip in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts (vgl. Oliveira et al. 2018; Moretto et al. 2020) oder des pH-Werts (vgl. Johnson et al. 2010). Bei Zugabe eines Feeds nimmt die Sauerstoffkonzentration und bei sauren Substraten ebenfalls der pH-Wert ab. Sobald der Sauerstoffgehalt bzw. der pH-Wert wieder ansteigt, ist davon auszugehen, dass die VFA in PHA umgewandelt wurden, woraufhin einer neuer Feed zugegeben werden kann, bis eine Sättigung erreicht wird (Oliveira et al. 2018; Moretto et al. 2020; Johnson et al. 2010). Die Dauer bis der maximal mögliche PHA-Gehalt erreicht wird, hängt von der Temperatur und der Einstellung der Substratdosierung ab. Es finden sich in der Literatur Zeitspannen von u.a. 7-25 h (Johnson et al. 2010), 16-20 h (Bengtsson et al. 2017b) oder 6-8 h (Moretto et al. 2020). Eine kurze Akkumulationsdauer bietet den Vorteil, dass Belüftungs- und ggf. die Beheizungsdauer verkürzt werden können, um Kosten zu sparen. Für einen versuchstechnischen Betrieb mit händischer Vor- und Nachbereitung bei gleichzeitigem Betrieb einer Selektion und Versäuerung ist eine Akkumulationsdauer, die mindestens bis zum Beginn des nächsten Arbeitstags andauert, jedoch praktikabler umzusetzen. Bei einem großtechnischen Betrieb mit automatisierten Abläufen ist davon auszugehen, dass diese Problematik nicht auftritt.

Die Einstellung des **pH-Werts** und der **Temperatur** in der Akkumulation wird i.d.R. an den Selektionsbetrieb angepasst (z.B. Jiang et al. 2011; Oliveira et al. 2018; Lorini et al. 2020). Bei Untersuchungen des pH-Werts konnten sowohl Dionisi et al. (2005) als auch Villano et al. (2010) feststellen, dass bei pH-Werten, die identisch zur Selektion waren (7,5 bzw. 8,5), die höchsten PHA-Gehalte erzielt wurden. Zudem konnten beide übereinstimmend beobachten, dass bei alkalischen pH-Werten der HV-Gehalt stetig zunahm, womit neben der VFA-Zusammensetzung (vgl. Kapitel 2.3.2) auch der pH-Wert die PHA-Zusammensetzung beeinflusst. Für den Einfluss der Temperatur in der Akkumulation gilt grundsätzlich wie in der Selektion, dass höhere Temperaturen zu einer schnelleren Substrataufnahme führen und darüber hinaus zu höheren PHA-Gehalten (Johnson et al. 2010). Dennoch ist es, wie in Kapitel 2.4 beschrieben, zur Planung eines realen Betriebs zielführend, langfristige Untersuchungen im Bereich von im Winter üblichen Temperaturen durchzuführen.

Stressfaktoren wie einem Nährstoffmangel im versäuerten Substrat (s. Kapitel 2.3.2) oder einem **Sauerstoffmangel** während der Akkumulation können die Einlagerung von PHA steigern (Reis et al. 2011). Für eine Untersuchung von Einflussfaktoren aus der Selektion, der Zusammensetzung versäuerter Substrate oder weitere Faktoren innerhalb der Akkumulation (s. Abbildung 2-4 in Kapitel 2.2.2) sollte eine Limitierung der Sauerstoffkonzentration vermieden werden. Hierbei wird die Akkumulation u.a. bis zur fast vollständigen Sättigung des gelösten Sauerstoffs betrieben (Villano et al. 2010).

Tabelle 2-7: Wesentliche Betriebsparameter und deren gängige Größenordnungen innerhalb der Akkumulation

---

**Substratdosierung:**

Die Substratdosierung in der Akkumulation erfolgt zeitgesteuert (vgl. Tu et al. 2019) oder per Feed-on-Demand in einem Fed-Batch-Prozess, der über den pH-Wert (vgl. Johnson et al. 2010) oder den Sauerstoffgehalt (vgl. Oliveira et al. 2018; Moretto et al. 2020) geregelt wird.

---

**pH-Wert:**

Bei einem identischen pH-Wert in der Akkumulation und der Selektion wurde ein positiver Effekt auf die erzielbaren PHA-Gehalte festgestellt (Dionisi et al. 2005; Villano et al. 2010).

---

**Temperatur:**

Die Einstellung der Temperatur in der Akkumulation erfolgte in bisherigen Studien i.d.R. wie bei der Selektion (z.B. Jiang et al. 2011; Oliveira et al. 2018; Lorini et al. 2020). Grundsätzlich gilt in der Akkumulation wie in der Selektion, dass höhere Temperaturen zu einer schnelleren Substrataufnahme führen und darüber hinaus zu höheren PHA-Gehalten (Johnson et al. 2010).

---

**Sauerstoffkonzentration:**

Ein Sauerstoffmangel kann eine erhöhte PHA-Einlagerung begünstigen (Reis et al. 2011). Üblicherweise wird die Belüftung so eingestellt, dass eine Sauerstofflimitierung ausgeschlossen werden kann, wodurch andere Einflussfaktoren gezielter untersucht werden können.

---

## 2.6 Down-Streaming

Das Down-Streaming nach der Akkumulation beinhaltet das Entwässern, Trocknen und den Zellaufschluss der Biomasse (Koller 2021). Da auch eine direkte Extraktion der Biomasse ohne separate Stufe zum Zellaufschluss möglich ist (Koller et al. 2013), wird an dieser Stelle nur die Entwässerung und Trocknung berücksichtigt. Die abgetrennte wässrige Phase nach der Entwässerung wies bei Untersuchungen mit versäuertem Primärschlamm von Pittmann (2015) nur eine geringe Nährstoffkonzentration ( $N_{\text{ges}} = 46 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $P_{\text{ges}} = 3,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) und einen  $\text{CSB}_{\text{nom}}$  von  $555 \text{ mg L}^{-1}$  auf. Die organischen Stoffe zeigten bei seinen Untersuchungen eine gute aerobe Abbaubarkeit, weshalb eine Rückführung zur Kläranlage möglich ist (Pittmann 2015). Je nach Zusammensetzung des Rohabwassers ist davon auszugehen, dass die Nährstoff- und Kohlenstoffkonzentration variiert und sollte daher bei einer Einbindung des Prozesses auf einer Kläranlage im Einzelfall betrachtet werden, um eine Rückbelastung einschätzen zu können.

Während der Entwässerung und Trocknung ist es wichtig, dass der PHA-Verlust durch die Stoffwechselaktivitäten der Bakterien möglichst geringgehalten bzw. vermieden wird. Da im großtechnischen Betrieb absehbar ist, dass der Zeitraum bis zur vollständigen Trocknung in der Größenordnung von mehreren Stunden liegen kann,

muss diesem Punkt bei der Planung des Down-Streamings Beachtung geschenkt werden. In Laboruntersuchungen werden häufig direkt nach der Akkumulation Chemikalien wie z.B. Formaldehyd (Tamang et al. 2019; Mulders et al. 2020; Marang et al. 2014) oder Natriumhypochlorit (Coats et al. 2016) zur Inaktivierung biologischer Aktivitäten dosiert. Eine Übertragbarkeit der Dosierung solcher Chemikalien in größere Produktionsmaßstäbe erscheint jedoch fraglich. Als Möglichkeit für einen großtechnischen Betrieb wird in einem Patent von Werker et al. (2013) die Zugabe von Säuren zur Absenkung des pH-Werts auf  $<6$  beschrieben. Durch die Dosierung der Säuren in die eingedickte Biomasse merken sie an, dass eine Stabilisierung des PHA-Gehalts möglich ist. Lorini et al. (2021) haben ebenso im Hinblick auf ein Up-Scaling mehrere Methoden zur Stabilisierung der PHA-Gehalte verglichen. Die effektivsten Varianten waren dabei eine Ansäuerung mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert  $<2$  und die Anwendung eines thermischen Schocks ( $145\text{ °C}$  für 30 min) der zentrifugierten Biomasse.

In jedem Fall sollte der Einsatz von Chemikalien oder der erhöhte Energieeinsatz für einen thermischen Schock aus ökonomischer und ökologischer Sicht möglichst minimiert werden. Wenn die Chemikalien in die eingedickte oder entwässerte Biomasse zugegeben werden, ist zwar ein sparsamerer Einsatz möglich als bei direkter Zugabe unmittelbar nach der Akkumulation, aber ggf. ist bis zu diesem Zeitpunkt bereits mit einem PHA-Abbau zu rechnen. Im Patent von Werker et al. (2013) wird erwähnt, dass der PHA-Gehalt nach Abschalten der Belüftung und weiterer Durchmischung bis zu 12 h in den Zellen stabil bleibt, ohne jedoch die Daten dazu aufzuzeigen. Auch Lorini et al. (2021) haben den PHA-Gehalt in der durchmischten, nicht belüfteten Probe über 48 h beobachtet. Sie konnten feststellen, dass der PHA-Gehalt nach 20 h um ca. 30 % abnahm. Für den Down-Streaming-Prozess sind jedoch kürzere Zeiträume von wenigen Stunden wesentlich. Dieser Bereich wurde zwar ebenfalls beprobt, aber die Daten werden nicht explizit erwähnt bzw. können aus der gewählten Darstellungsform nicht entnommen werden und stehen daher nicht für eine Beurteilung der Größenordnung des Verlusts innerhalb der ersten Stunden nach der Akkumulation zur Verfügung. Hier besteht demnach Nachholbedarf, um den Zeitraum nach dem ein PHA-Verlust zu erwarten ist und dessen Größenordnung einordnen zu können. Bei genauerer Kenntnis können damit die Entwässerungs- und Trocknungsleistung für den Down-Streaming-Prozess dimensioniert werden oder bei Bedarf eine Inaktivierung vorgesehen werden.

## **2.7 Stand des Up-Scalings**

Wie in den Kapiteln 2.3 und 2.4 dargelegt wurde, fanden bereits zahlreiche Untersuchungen zur PHA-Produktion aus Restströmen im Labormaßstab statt. Ebenso ist zu festzustellen, dass die Zahl der Studien im Pilotmaßstab zunimmt. Darüber hinaus wurde im Mai 2022 im Rahmen des Projekts PHA2Use eine Demonstrationsanlage in den Niederlanden eröffnet mit einer geplanten PHA-Produktionskapazität von  $25\text{ kg d}^{-1}$  (Circular Biobased Delta 2022). Zur genauen Einordnung des Entwicklungsstands im Up-Scaling ist u.a. die unterschiedliche Definition des

Pilotmaßstabs und eines repräsentativen Betriebszeitraums problematisch. So finden sich unter dem Begriff Pilotmaßstab Angaben zum Arbeitsvolumen der Selektion z.B. von 70 L (Jia et al. 2014) bzw. 100 L (Valentino et al. 2020) bis hin zu 2.800 L (Conca et al. 2020). Bei den Betriebszeiträumen finden sich Spektren von bis zu 613 d (Conca et al. 2020), Betriebszeiträume von 757 d mit unbegründeter Auswahl des Auswertungszeitraums von 151 d (Mulders et al. 2020), vergleichsweise kurze Betriebszeiträume von 42 d (Tamis et al. 2018) und 44-76 d (Moretto et al. 2020) ca. 75 d (Valentino et al. 2020) oder keine Angaben zu den Zeiträumen (Jia et al. 2014; Huong et al. 2017; Chakravarty et al. 2010).

Somit stellt sich die Frage, ob eine Entwicklungsstufe mit ersten Veröffentlichungen oder der Ankündigung von Ergebnissen aus einem bestimmten Produktionsmaßstab als erfolgreich abgeschlossen bewertet werden kann. Da in Veröffentlichungen durch den begrenzten inhaltlichen Umfang i.d.R. eine selektive Auswahl von Ergebnissen publiziert wird oder eventuelle wirtschaftliche Interessen auf dem Entwicklungsweg zur Kommerzialisierung vorhanden sind, ist eine subjektive Beurteilung der jeweiligen Arbeitsgruppen nicht gänzlich auszuschließen.

Als Hilfestellung zur objektiveren Einordnung des Entwicklungsstands einer Technologie kann das „Technology readiness level“ (TRL) herangezogen werden, das im Rahmen des Förderprogramms Horizon 2020 als Bewertungsmaßstab neuer Technologien von der Europäischen Kommission eingeführt wurde (s. Tabelle 2-8).

Tabelle 2-8: Beschreibung der Technology readiness level (TRL) nach dem Arbeitsprogramm des EU-Förderprogramms Horizon 2020 (Europäische Kommission 2017)

<b>TRL</b>	<b>Beschreibung</b>
1	Grundprinzipien beobachtet
2	Technologiekonzept beschrieben
3	Experimenteller Nachweis des Konzepts
4	Technologie im Labor validiert
5	Technologie in relevanter Umgebung validiert (industriell relevante Umgebung bei Schlüsseltechnologien)
6	Technologie in relevanter Umgebung demonstriert (industriell relevante Umgebung bei Schlüsseltechnologien)
7	Prototyp des Systems in Betriebsumgebung demonstriert
8	System vollständig und qualifiziert
9	Tatsächliches System in Betriebsumgebung bewährt (wettbewerbsfähige Fertigung bei Schlüsseltechnologien oder in der Raumfahrt)

Aus den vorangegangenen Kapiteln kann abgeleitet werden, dass durch die Vielzahl an Veröffentlichungen und der weitgehenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

verschiedener Arbeitsgruppen im Labormaßstab ein TRL von mindestens 4 erreicht wurde. Durch das Fehlen einer genauen Definition von „*industriell relevanter Umgebung*“ ergibt sich ein Interpretationsspielraum bei der Einordnung in die Stufen 5-6. Wie in Kapitel 2.4 aufgezeigt, wurde in der Selektion und Akkumulation bspw. häufig der pH-Wert geregelt und die Reaktoren temperiert. Eine strenge Regelung der Betriebsparameter ist für biotechnologische Prozesse üblich, für einen an die konventionelle Abwasserreinigung angelehnten Betrieb jedoch nicht. Daher ist für den PHA-Produktionsprozess aus Restströmen nicht eindeutig festzulegen, ob die gewählten Umgebungen bisheriger Studien als „*industriell relevant*“ definiert werden können. Darüber hinaus werden von Arbeitsgruppen, die bereits Untersuchungen über längere Zeiträume im Pilotmaßstab durchführten, dennoch weiterhin Ergebnisse aus Laborversuchen publiziert (z.B. AG Kleerebezem/Loosdrecht: Pilotmaßstab (Tamis et al. 2018; Mulders et al. 2020); Labormaßstab: (Marang et al. 2018; Allaart et al. 2021); AG Werker: Pilotmaßstab (Werker et al. 2018; Morgan-Sagastume et al. 2020); Labormaßstab (Zusammenarbeit mit AG Reis (Wang et al. 2019); Zusammenarbeit mit AG Kleerebezem/Loosdrecht (Estévez-Alonso et al. 2021b); AG Majone: Pilotmaßstab (Valentino et al. 2018; Moretto et al. 2020); Labormaßstab (Moretto et al. 2019; Lorini et al. 2020)). Daraus lässt sich folgern, dass die TRL 5 und 6 noch nicht abschließend erreicht wurden, sondern der Entwicklungsstand sich in einem iterativen Ablauf zwischen TRL 4-6 befindet.

Als Grundlage für die TRL 7-9 müssten aufgrund der in den Kapiteln 2.3 und 2.4 beschriebenen variierenden Randbedingungen verschiedener Abfall- und Abwasserströme, eine Validierung und Demonstration für den jeweiligen Reststrom unter schwankenden Prozessbedingungen durchgeführt werden. Um einen realen Betrieb vorzubereiten, ist es nötig, Schwankungsbereiche der Temperatur, des pH-Werts, der VFA-Konzentration, der VFA-Zusammensetzung und des VFA-Anteils sowie der Nährstoffzusammensetzung zuzulassen. Erst dadurch können Betriebsvarianten geplant und Regelungsstrategien entwickelt werden, die gezielt auf die jeweiligen Randbedingungen anzupassen sind und für Einzelfälle entsprechende Betriebsstrategien sowie Auslegungs- und Planungshilfen bieten. Trotz der zunehmenden Anzahl der Studien im Pilotmaßstab fehlt es an variantenübergreifenden Entscheidungshilfen, um ein Up-Scaling in die Großtechnik vorzubereiten. Vor diesem Hintergrund werden die aus dem Stand des Wissens aufgezeigten Forschungslücken im nächsten Kapitel in entsprechende Forschungsfragen und -aufgaben überführt.

## **2.8 Zusammenfassung des Forschungsbedarfs und Ableitung der Forschungsfragen**

Wie in Kapitel 2.3 aufgezeigt, wurden bereits zahlreiche Abwasser- und Abfallströme in Versäuerungsversuchen untersucht. Aufgrund der verschiedenen Reaktionsbedingungen und -maßstäbe ist es oft nicht möglich, eindeutig zu beurteilen, ob die Ergebnisse vorrangig von den Abwassereigenschaften oder den gewählten Prozessbedingungen abhängen. Zudem wurden bisher Analysen der

Substratzusammensetzung häufig nicht umfassend durchgeführt. Durch das Wissen der Fett-, Kohlenhydrat- und Eiweißgehalte könnten bereits vor der Versäuerung die Prozessbedingungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung gezielt ausgewählt werden. Durch die Kenntnis der Nährstoffzusammensetzung kann die Eignung für eine PHA-Produktion beurteilt bzw. die Auswahl einer möglichen Prozessvariante ermöglicht werden. Für eine bessere Vergleichbarkeit ist es nötig, die Durchführung von Versäuerungstests zur Potentialabschätzung zu standardisieren, ähnlich wie bei Biogaspotentialtests nach DIN 38414-8 und VDI 4630. Weiterhin sollten die Möglichkeiten zur Bestimmung der Fett-, Eiweiß- und Kohlenhydratgehalte von Abwasserströmen, mit gängiger fachlicher Kenntnis und Ausstattung in siedlungswasserwirtschaftlichen Laboren ausgeschöpft werden.

Bisherige Studien zur Selektion wurden nur mit einem Impfschlamm durchgeführt. Eine wichtige Fragestellung, die sich aus der Planung von PHA-Produktionsanlagen ergibt, ist die Übertragbarkeit gewählter Selektionsbedingungen auf verschiedene Impfschlämme. Wenn mit dem bisherigen Wissen eine PHA-Produktionsstätte geplant werden soll, ist es entscheidend, dass die Anwendung gleicher Selektionsbedingungen auf verschiedene Impfschlämme zu gleichen Selektionserfolgen führt und falls nicht, muss geklärt werden, ob eine Anpassung je nach Schlamm nötig ist.

Bei der Verwendung von Abwässern der Lebensmittelindustrie, die vor allem aus Spülprozessen stammen, ist von einem geringen Gehalt organischer Stoffe auszugehen. Der CSB von Tagesmischproben von Brauereiabwasser liegt z.B. im Bereich von 1,8-3,0 g L<sup>-1</sup> (DWA-M 732 2010). Um diese Abwässer dennoch nutzen zu können, ist es nötig, die Verluste durch eine mögliche Methanentstehung in der Versäuerung möglichst gering zu halten. Weiterhin ist ein Betrieb mit niedrigen Raumbelastungen in der Selektion nötig, der in bisherigen Untersuchungen nur am Rande berücksichtigt wurde. Dabei sind zudem Schwankungen der Abwasserzusammensetzung zu berücksichtigen, die sich möglicherweise aus wechselnden Produktionszyklen ergeben.

Im Betrieb mit kommunalen Abwasserströmen wie Primärschlamm ist mit ausreichend hohen VFA-Konzentrationen zur PHA-Produktion zu rechnen. Zur Ermöglichung eines sparsamen Einsatzes von VFA-reichen Substraten in der Selektion, um damit mehr VFA zur Akkumulation zur Verfügung zu haben, wäre es jedoch auch für höher konzentrierte Abwasserströme sinnvoll, weitere Untersuchungen bei niedrigen Raumbelastungen in der Selektion durchzuführen. Um einen dauerhaften Betrieb einer PHA-Produktionsanlage planen zu können, ist es nötig, mögliche jahreszeitliche Schwankungen zu untersuchen. Bei allen Forschungsvorhaben sollte zudem der Ansatz verfolgt werden, auf den Einsatz von Hilfsstoffen wie Säuren, Laugen, synthetischer Nährstoffquellen, Schlammkonditionierungsmitteln oder auf eine Temperierung möglichst zu verzichten, um die PHA-Produktionskosten gering zu halten.

Im Hinblick auf eine Schließung der Verfahrenskette muss beachtet werden, dass durch die Verarbeitung größerer Mengen PHA-akkumulierter Biomasse in großen Betriebsmaßstäben längere Zeiträume nötig sind als bei kleineren

Versuchsmaßstäben. Hierzu sind weitere Untersuchungen nötig, um die Größenordnung und den Zeitraum möglicher Verluste einordnen zu können. Daraus ableitend kann eine Grundlage zur Dimensionierung der nötigen Entwässerungskapazität und Trocknungsleistung geschaffen und die Notwendigkeit einer Inaktivierung überprüft werden.

Aus dem zusammengefassten Forschungsbedarf wurden die in Tabelle 2-9 aufgeführten Forschungsfragen abgeleitet. Die Untersuchungen für diese Arbeit wurden im Labor- und Pilotmaßstab durchgeführt. Dabei baute der Pilotmaßstab nicht auf den Ergebnissen des Labormaßstabs auf, da große Teile der Versuche zeitgleich durchgeführt wurden. Der Fokus in den Laborversuchen lag auf dem Betrieb mit Abwässern aus der Lebensmittelindustrie und der Pilotbetrieb wurde mit Primärschlamm einer kommunalen Kläranlage durchgeführt. Wo möglich wurden zwar Verknüpfungen aufgezeigt, die Betrachtung der Aspekte zum Up-Scaling wurde jedoch für jeden Versuchsmaßstab bzw. jeden Abwasserstrom unabhängig voneinander durchgeführt. Die Untergliederung der Forschungsfragen in Tabelle 2-9 orientiert sich an der Gliederung der einzelnen Versuchsblöcke. Die Forschungsfragen der ersten drei Versuchsblöcke wurden dabei im Labormaßstab mit Industrieabwässern bzw. am Beispiel von Brauereiabwasser und die folgenden drei Blöcke im Pilotmaßstab mit Primärschlamm untersucht. Im letzten Block (Betriebs Szenarien der PHA-Produktion) wurden die Ergebnisse aus dem Pilotbetrieb zur Dimensionierung einer großtechnischen PHA-Produktionsanlage genutzt. Neben der Bezeichnung der Versuchsblöcke befindet sich jeweils der Hinweis in welchen Kapiteln die Materialien und Methoden bzw. die Ergebnisse beschrieben sind. Die aufgeführten Forschungsfragen werden im Anschluss an jedes Ergebniskapitel des jeweiligen Versuchsblocks erneut aufgeführt und dort beantwortet.

Tabelle 2-9: Zusammenfassung der untersuchten Forschungsfragen

<b>Forschungsfragen untergliedert nach Versuchsblöcken</b>	<b>Material und Methoden Ergebnisse</b>
<b>Untersuchung der Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion (Labor)</b>	3.1.1 4.1.1
Können durch eine umfangreiche Untersuchung der Substratzusammensetzung von Abwasserströmen bereits vor Durchführung von Versäuerungstests Rückschlüsse auf deren Versäuerungspotential und Eignung zur PHA-Produktion gezogen werden?	
Mit welchen $CSB_{VFA}$ - und pH-Bereichen ist eine Unterbindung der Methanproduktion zu erreichen, um VFA-Verluste zu vermeiden?	
Welches der untersuchten Industrieabwässer ist für die Laborversuche zur PHA-Produktion mit realem Abwasser geeignet?	



Fortführung von Tabelle 2-9

<b>Untersuchung zur Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse (Labor)</b>	<b>3.1.2</b> <b>4.1.2</b>
Sind ÜSS verschiedener Herkunft gleichermaßen als Inokulum zur PHA-Produktion geeignet?	
Können geeignete Selektionsbedingungen auf ÜSS verschiedener Herkunft übertragen werden?	
Wie lange sollte die Mindest-Selektionsdauer für Laborversuche mit Brauereiabwasser und den Pilotbetrieb gewählt werden?	
<b>Untersuchung zur PHA-Produktion mit Brauereiabwasser (Labor)</b>	3.1.3 4.1.3
Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb bei geringer OLR möglich, um Abwässer mit niedrigem Gehalt organischer Stoffe zur PHA-Produktion nutzen zu können?	
Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb unter schwankender Beschaffenheit des VFA-reichen Substrats (VFA-Konzentration, -Zusammensetzung, -Anteil) möglich?	
Ist eine PHA-Produktion ohne Einsatz von Hilfsstoffen möglich?	
<b>Untersuchung zur Stabilität der Primärschlammversäuerung (Pilot)</b>	<b>3.2.1.3+3.2.2.1</b> <b>4.2.1</b>
Ist bei der Versäuerung von Primärschlamm in einem Ganzjahresbetrieb mit Schwankungen der Substratzusammensetzung zu rechnen und ist mit dem produzierten Substrat eine Eignung für die PHA-Produktion gegeben?	
<b>Untersuchung zur PHA-Produktion im Pilotbetrieb (Pilot)</b>	3.2.1.6+3.2.2.4 4.2.2
Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb bei geringen OLR möglich, um einen sparsamen Einsatz der VFA zu ermöglichen?	
Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb unter schwankender Beschaffenheit des VFA-reichen Substrats (VFA-Konzentration, -Zusammensetzung, -Anteil) möglich?	
Ist eine PHA-Produktion ohne Temperierung und Einsatz von Hilfsstoffen möglich?	

Fortführung von Tabelle 2-9

<b>Untersuchung zum Down-Streaming (Pilot)</b>	<b>3.2.1.7+3.2.2.5 4.2.3</b>
In welcher Größenordnung liegt der PHA-Verlust während des Down-Streamings ohne Inaktivierung der Biomasse?	
In welchem Zeitfenster nach der Akkumulation treten PHA-Verluste auf bzw. wie lange bleibt der PHA-Gehalt ohne Inaktivierung der Biomasse stabil?	
Reicht die Absenkung des pH-Werts durch eine erhöhte Substratzugabe aus, um den PHA-Gehalt zu stabilisieren?	
<b>Bemessung von Betriebsszenarien der PHA-Produktion</b>	<b>4.3</b>
Beispielhafte Bemessung einer großtechnischen PHA-Produktion zur Einordnung der nötigen Dimensionen der Reaktoren und Aggregate und Prüfung der Übertragbarkeit versuchstechnischer Ansätze auf einen großtechnischen Betrieb.	

### 3 Material und Methoden

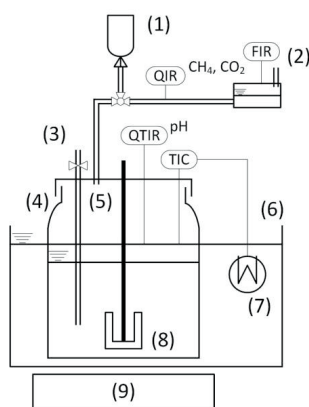
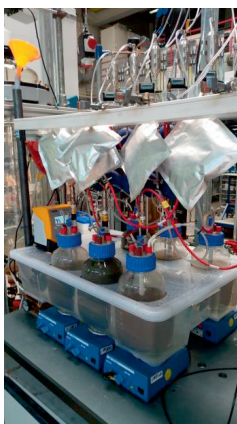
#### 3.1 Laborversuche

##### 3.1.1 Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion

###### 3.1.1.1 Aufbau der Laboranlage

Der Versuchsaufbau (s. Abbildung 3-1) bestand aus sechs Reaktoren mit einem Reaktionsvolumen von 2 L (GLS 80® Rührreaktor, Fa. Schott). Zur kontinuierlichen Durchmischung wurde ein magnetischer Ankerrührer (Zubehör für GLS 80® Rührreaktor, Fa. Schott) mit einer Magnetrührplatte (RH basic 2, Fa. IKA) verwendet. Die Temperierung erfolgte über ein beheiztes Wasserbad, in das die Reaktoren eingetaucht waren. Das Wasser wurde mit einem Einhängethermostat (ECO Silver, Fa. Lauda) erhitzt. In einem der Reaktoren war ein Pt-100 Temperaturfühler eingebracht, der mit dem Einhängethermostat verbunden war. Der pH-Wert wurde in jedem Reaktor jeweils online über eine pH-Sonde (EasyFerm Bio HB Arc 225, Fa. Hamilton) gemessen.

Hinter dem Gasablass in der Gasleitung wurden online die CO<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Konzentration (BCP-CO<sub>2</sub> und BCP-CH<sub>4</sub>, Fa. Bluesens) und der Gasvolumenstrom (MilligasCounter, Fa. Ritter) gemessen, um eine Bilanzierung des Kohlenstoffs durchzuführen und überprüfen zu können, ob eine unerwünschte Methanproduktion einsetzte. Durch vereinzelt auftretende, nicht vermeidbare Undichtigkeiten im System und Ausfällen der Gassensoren lieferten die Messungen jedoch keine zuverlässigen Daten, weshalb eine Auswertung nicht möglich war. Die Daten aller online-Messungen wurden über ein Datenerfassungssystem (BlueVIS; Fa. Bluesens) aufgezeichnet.

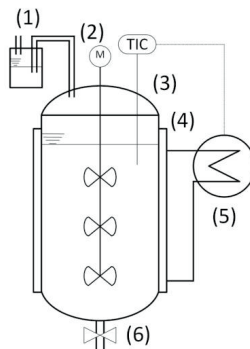


- (1) Stickstoff-Gasbeutel
- (2) MilliGascounter
- (3) Probenahmestelle
- (4) 2 L-Weithalsflasche
- (5) Gasablass
- (6) Wasserwanne
- (7) Einhängethermostat
- (8) Magnet-Ankerrührer
- (9) Magnetrührplatte

Abbildung 3-1: Versuchsaufbau zur Untersuchung der Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion

Die Proben zur VFA-Bestimmung während der Versuche wurden aus der Entnahmestelle genommen (s. Abbildung 3-1). Zur Vermeidung eines Unterdrucks bei der Probenahme befand sich ein Gasbeutel in der Gasleitung.

Zum Ausfäulen eines Inokulums wurde ein 10 L Glasreaktor verwendet (s. Abbildung 3-2). Über den Doppelmantel des Glasreaktors, an dem ein Umwälzthermostat (ME-12, Fa. Julabo) angeschlossen war, und einer PT100-Temperatursonde im Reaktor konnte die Temperatur geregelt werden. Die Durchmischung erfolgte durch einen Überkopfrührer (RZR 1, Fa. Heidolph).



- (1) Druckausgleich
- (2) Rührwerk
- (3) 10 L Glasreaktor
- (4) Doppelmantel
- (5) Umwälzthermostat
- (6) Probenahmestelle

Abbildung 3-2: Reaktor zum Ausfäulen des Inokulums

### 3.1.1.2 Versuchsbeschreibung

Untersucht wurden vier Abwässer, die in zwei Kategorien unterteilt werden können:

Erwartet kohlenhydratreiche Abwasserquellen:

- Kartoffelchips-Produktion
- Brauerei (inkl. Produktion von Biermischgetränken)

Erwartet fett-/eiweißreiche Abwasserquellen:

- Molkerei (Fokus auf Kondensmilch)
- Tiefkühlpizza-Produktion

Bei den Abwasserproben handelte es sich um Stichproben. Die Zeitpunkte der Probenahme bei den Firmen wurde mit dem Betriebspersonal abgestimmt, sodass eine möglichst repräsentative Probe genommen werden konnte. Durch Änderungen im Produktionsablauf waren allerdings kurzfristig auftretende Schwankungen nicht auszuschließen. Lediglich die Brauerei verfügte über einen Misch- und Ausgleichsbehälter, weshalb dort von einer relativ gleichbleibenden Abwasserzusammensetzung auszugehen war.

Die Abwässer wurden jeweils einen Tag vor dem Versuchsstart bei den Firmen abgeholt, um genügend Zeit für alle Voruntersuchungen zu haben, die nötig waren, um die Versuchsansätze fertigzustellen. Vor dem Start wurden die folgenden Parameter des Abwassers und des Inokulums bestimmt: TR, GV,  $CSB_{\text{hom}}$ ,  $CSB_{\text{gel}}$ , VFA-Konzentration und -Zusammensetzung,  $N_{\text{org}}$ ,  $NH_4\text{-N}$ ,  $PO_4\text{-P}$ , und Fett. Die Ermittlung des Eiweiß- und Kohlenhydratgehalts erfolgte rechnerisch aus der  $N_{\text{org}}$ - und der oTR-Bestimmung (s. Kapitel 3.3.5). Das Abwasser wurde über Nacht in einem Kühlschrank bei 4 °C gelagert, um den Start der Versäuerung zu verzögern.

Die Versäuerungstests wurden jeweils mit zwei Start-Konzentrationen in Dreifachansätzen pro Abwasser durchgeführt. Bei der ersten Konzentration sollte der  $CSB_{\text{hom}}$  unter Einhaltung einer festgelegten Schlammbelastung so hoch wie möglich sein. Bei der zweiten Konzentration musste der  $CSB_{\text{hom}}$  bei allen Abwässern zu Beginn gleich hoch sein, um einen Vergleich der Abwasserzusammensetzung unabhängig vom Kohlenstoffgehalt zu ermöglichen. Daher wurde einerseits anhand von Voruntersuchungen und andererseits durch Befragung des Betriebspersonals der verschiedenen Firmen versucht, eine Mindestkonzentration festzulegen, die erfahrungsgemäß bei allen Abwässern nicht unterschritten wird. Andererseits sollte der CSB so hoch sein, dass bei den aus der Literatur zu erwartenden VFA-Ausbeuten, die VFA-Konzentration am Ende der Versuche hoch genug ist, um die nachfolgenden Stufen der PHA-Produktion sinnvoll betreiben zu können. Unter Beachtung dieser Randbedingungen wurde ein CSB von  $2 \text{ g L}^{-1}$  gewählt. Beim letzten Versuchsdurchlauf, der mit Abwasser aus einer Pizzaproduktion durchgeführt wurde, war der CSB mit  $1,1 \text{ g L}^{-1}$  deutlich niedriger als erwartet. Laut Betriebspersonal liegt die CSB-Konzentration im Ablauf der Produktion in der Regel bei etwa  $4\text{-}6 \text{ g L}^{-1}$ . Als möglicher Grund für die Abweichung wurde vom Betriebspersonal eine Verzögerung des Produktionsstarts am Tag der Abholung genannt. Aus zeitlichen Gründen wurde der Versuch dennoch mit diesem Abwasser durchgeführt, allerdings mit nur einem Verdünnungsansatz.

Um einen sofortigen Versäuerungsbeginn und gleiche Startbedingungen zu gewährleisten, wurde als Inokulum Faulschlamm aus dem Faulturm der Kläranlage Kaiserslautern für alle untersuchten Abwässer verwendet. Der Faulschlamm wurde in Anlehnung an VDI 4630 vor Versuchsbeginn bei 37 °C für 7 Tage unter kontinuierlicher Durchmischung ausgefault. Die Versuche wurden unmittelbar hintereinander über einen Zeitraum von 3 Monaten durchgeführt, um eventuelle jahreszeitliche Schwankungen im Betrieb des Faulturms der Kläranlage weitestgehend zu vermeiden und damit den Einfluss des Inokulums möglichst gering zu halten. Weiterhin wurde eine konstante Schlammbelastung ( $CSB_{\text{hom, Rohabwasser}}/oTR_{\text{Faulschlamm}}$ ) zu Beginn des Versuchs von  $3 \text{ g g}^{-1}$  eingestellt.

Durch unterschiedliche Nährstoffverhältnisse (C:N:P) in den Abwässern wäre eine Vergleichbarkeit und die gezielte Untersuchung der Einflüsse der Substratzusammensetzung und der Startkonzentration erschwert. Ebenso könnte bei einem eventuellen Nährstoffmangel das Versäuerungspotential nur unzureichend ausgeschöpft werden. Es wurde daher für alle Versuchsansätze das C:N:P-Verhältnis in

Anlehnung an DIN 38414-8 auf 100:6:1 eingestellt. Da eine Messung des Kohlenstoffs als BSB<sub>5</sub> (Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) aus zeitlichen Gründen nicht möglich war, wurde stattdessen der CSB gewählt. Durch eine vermutlich gute biologische Abbaubarkeit der Lebensmittelabwässer ist dabei von einem geringen Fehler auszugehen. Nach den NH<sub>4</sub>- und PO<sub>4</sub>-Analysen des Inokulums und der Abwässer wurden die fehlenden Nährstoffe berechnet und nach DIN 38414-8 durch Zugabe von NH<sub>4</sub>Cl und K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ergänzt. Nach Fertigstellung der Versuchsansätze wurden die Reaktoren mit Stickstoff durch die Probenahmestelle gespült (s. Abbildung 3-1), um vorhandenen Sauerstoff zu verdrängen.

Die Versuchsdauer betrug 16 Tage bei 37 °C. Im Hinblick auf einen späteren realen Betrieb wäre eine kürzere Aufenthaltszeit erstrebenswert, um das Reaktionsvolumen verringern und eine mögliche Methanproduktion sicher verhindern zu können (vgl. Kapitel 2.3.1). Es sollte jedoch vermieden werden, bei einer eventuell auftretenden lag-Phase des Inokulums und durch eine zu kurz gewählte Versuchsdauer das Versäuerungspotential der Abwässer nur unzureichend zu erfassen.

Zu Beginn der Versuche wurde der pH-Wert auf einen Wert < 6 eingestellt. Bei Bedarf wurde während des Versuchs der pH-Wert händisch mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %) nachjustiert, um einen Wert von < 6 zu gewährleisten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wäre eine online-Regelung auf einen konstanten pH-Wert wünschenswert gewesen. Bei Vorversuchen zeigte sich durch die teilweise stark einsetzende VFA-Produktion, ein sehr hoher Laugenverbrauch, der wiederum eine signifikante Verdünnung in den Reaktoren verursachte.

Bei der Probenahme wurde zunächst zum Spülen des Probenahmerohrs ca. 20 mL des Reaktorinhalts mit einer Spritze abgezogen. Anschließend wurden mit einer zweiten Spritze weitere 20 mL Probenvolumen zur Analyse entnommen. Der durch die Entnahme der Proben entstandene Unterdruck hätte die Sperrflüssigkeit aus den MiligasCountern oder Luft durch eventuelle Undichtigkeiten in die Reaktoren einsaugen können. Um dies zu verhindern, wurde ein mit Stickstoff gefüllter Gasbeutel an die Gasleitung angeschlossen. Während der Probenahme wurde die Gasleitung in Richtung der Gassensoren und der MiligasCounter über ein Drei-Wege-Ventil geschlossen und in Richtung der Gasbeutel geöffnet. Somit wurde bei der Probenahme lediglich Stickstoff in die Reaktoren eingesaugt. Am Ende der Probenahme wurde das Spülvolumen aus der ersten Spritze in den Reaktor zurückgegeben.

Alle vorherig erläuterten Versuchsparameter sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Versuchsparameter der Versäuerungstests

Parameter	Gewählte Größe
Ausfaldauer des Inokulums	7 d
Ausfautemperatur des Inokulums	37 °C
Schlammbelastung $CSB_{\text{hom},0}/\text{OTR}_{\text{Faulschlamm}}$	3 g g <sup>-1</sup>
$CSB_{\text{Start}}$ Verdünnungsansatz 1	So hoch wie möglich
$CSB_{\text{Start}}$ Verdünnungsansatz 2 <sup>1</sup>	2 g L <sup>-1</sup>
Reaktionstemperatur	37 °C
pH-Wert	<6
CSB:NH <sub>4</sub> -N:PO <sub>4</sub> -P	100:6:1
Versuchsdauer	16 d
Zahl Parallelansätze	3

### 3.1.2 Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse

#### 3.1.2.1 Aufbau der Laboranlage

Die in Abbildung 3-3 dargestellte Versuchsanlage bestand aus sechs Reaktoren, von denen drei zur Selektion und drei zur Akkumulation verwendet wurden. Das Reaktionsvolumen der Selektion lag bei 10 L und das Startvolumen der Akkumulation bei 2,5 L. In allen Reaktoren waren pH- (SL 82-120 pHT VP, Fa. Xylem) und Sauerstoffsonden (MF39VP, Fa. Xylem) installiert. Alle Sonden waren zum Schutz in Taucharmaturen (UTVA324, Fa. Xylem) montiert.

Die Selektionsreaktoren waren jeweils mit vier Schlauchpumpen zur Substrat- und Verdünnungswasserdosierung, zum Abpumpen des Abflusses und zur Säuredosierung ausgestattet. Die Akkumulationsreaktoren verfügten jeweils über zwei Pumpen, die zur Substratdosierung und pH-Regelung verwendet wurden. Prinzipiell waren alle Pumpen gleichen Bautyps (M500; Fa. Verder), lediglich die Drehzahl unterschied sich je nach Anwendung. Zur pH-Regelung und zum Abpumpen genügten 80 U min<sup>-1</sup>. Zur Substrat- und Verdünnungswasserdosierung wurde eine Drehzahl von 240 U min<sup>-1</sup> gewählt, um eine Stoßbeschickung zu gewährleisten. In der Selektion konnte somit das Substrat innerhalb von 5-10 min zugegeben werden. Der Füllstand in den Selektionsreaktoren wurde mit einer Drucksonde (AquaBar (II), Fa. Nivus) gemessen und diente zur Regelung des Zu- und Abflusses. Über ein LabVIEW-basiertes Prozessleitsystem wurden alle Messdaten online aufgezeichnet sowie der pH-Wert und Füllstand geregelt. Das Fass zur Substratvorlage der Selektion wurde kontinuierlich mit einem Überkopfrührer (RZR 1, Fa. Heidolph) durchmischt, um einem Schimmeln vorzubeugen. Zur Sauerstoffversorgung wurde ein Hausdruckluftanschluss verwendet, von dem die Luft über ein Ringsystem zu den Reaktoren weitergeleitet wurde. Der

<sup>1</sup> Beim Abwasser aus der Tiefkühlpizza-Produktion konnte dieser Ansatz nicht untersucht werden, da der  $CSB_{\text{hom}}$  des Rohabwassers zu niedrig war.

Vordruck in der Ringleitung lag bei etwa 1 bar und an den Reaktoren bei 0,1 bar. Als Diffusoren wurden Edelstahl-Würzelbelüftersteine verwendet, die einmal pro Woche gereinigt wurden (Chemipro OXI, Fa. Brouwland). Da eine Durchmischung durch die Belüfter nicht ausreichte, wurden die Reaktoren zusätzlich durch einen Überkopfrührer (RZR 1, Fa. Heidolph) kontinuierlich durchmischt. Um ganzjährig vergleichbare Bedingungen zu schaffen, wurden die Reaktoren jeweils mit einem Heizstab (Nano Heater Compact 25 W, Fa. Dennerle) zur Temperierung ausgestattet.



- (1) Vorlage VFA-Substrat
- (2) Vorlage Verdünnungswasser
- (3) Substratdosierung
- (4) Verdünnungsdosierung
- (5) Abzug
- (6) Heizstab
- (7) Belüfterstein
- (8) Überkopfrührer
- (9) Hausdruckluft
- (10) Säuredosierpumpe
- (11) HCl, 1 M
- (12) Kunststoffeimer
- (13) Probenahmehahn

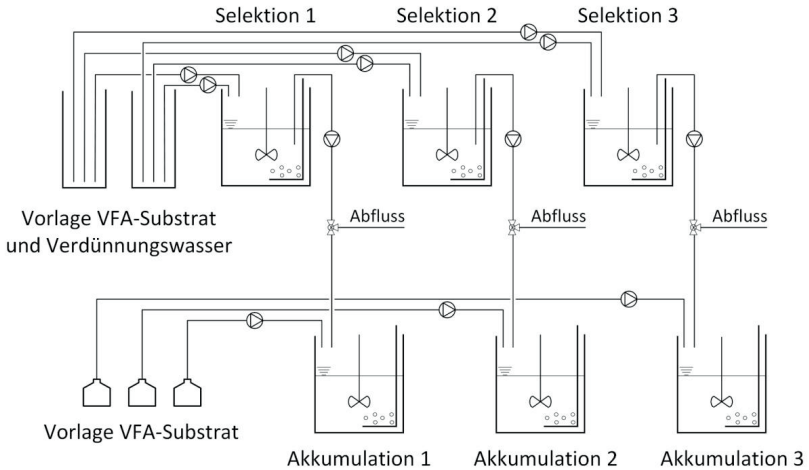
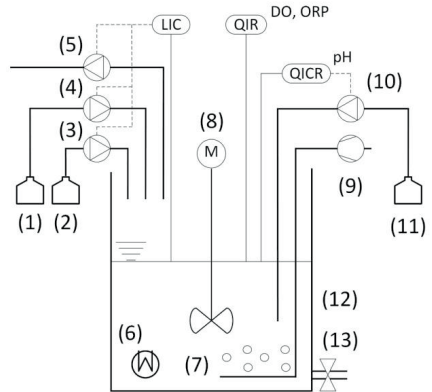


Abbildung 3-3: Versuchsaufbau der Selektion und Akkumulation, Oben: Beschreibung der Messtechnik und Armaturen; Mitte: Schematisches Fließbild; Unten von links nach rechts: Vorlage Verdünnungswasser, Vorlage VFA-Substrat, Reaktoren zur Selektion und Akkumulation

### 3.1.2.2 Versuchsbeschreibung

Zur Bearbeitung der Fragestellungen zur Eignung verschiedener Überschussschlämme als Inokulum und zur Übertragbarkeit der Selektionsbedingungen war es wichtig, kontrollierte und gleichbleibende Reaktionsbedingungen zu schaffen, um damit gezielt den Einfluss des Inokulums untersuchen zu können. Da bei realem Substrat von Schwankungen der Zusammensetzung auszugehen war, wurde ein synthetisches Substrat verwendet mit einem molaren Mischungsverhältnis von Essig- zu Propionsäure von 1:1. Dadurch sollte eine Adaptation der Bakterien sowohl an VFA mit gerader Anzahl als auch mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen erreicht werden. Für optimale Wachstumsbedingungen wurden Makro- und Mikronährstoffe in Anlehnung an Smolders et al. (1994) zugegeben. Als Makronährstoffe wurden 304 mg  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 154 mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 255 mg  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 mg  $\text{CaCl}_2$ , 102 mg  $\text{KCl}$  und 3 mg Hefeextrakt pro L dosiertem Substrat eingewogen und mit den VFA gemischt. Das C:N:P-Verhältnis in der Selektion betrug dabei 100:5:1. Je L Mikronährstofflösung wurden 1.500 mg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 150 mg  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 30 mg  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 18 mg  $\text{KI}$ , 120 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 60 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 120 mg  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 150 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 10 g EDTA eingewogen und 2 mL dieser Nährlösung pro L dosiertem Substrat zugegeben. Das Substrat wurde nach dem Ansetzen auf einen pH-Wert von 7 mit  $\text{NaOH}$  eingestellt. Für die Akkumulation wurden nur die VFA ohne Nährstoffe verwendet. Die  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Raumbelastung in der Selektion wurde mit  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  so gewählt, dass grundsätzlich eine erfolgreiche Selektion im Abgleich der Ergebnisse bisheriger Studien zu erwarten war (s. Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4) und gleichzeitig ein Bereich eingehalten wurde, der mit den versäuerten Abwässern aus dem ersten Versuchsblock eingehalten werden konnte.

Für diesen Versuchsblock wurden Überschussschlämme von drei Kläranlagen mit unterschiedlichen Reinigungsverfahren als Inokula für die Selektion ausgewählt. Im ersten Versuchsteil wurde Überschussschlamm der kommunalen Kläranlage Kaiserslautern verwendet. Die Kläranlage Kaiserslautern verfügt über drei Belebungsstraßen, in denen einzelne Kammern zur Stickstoffelimination wahlweise alternierend und intermittierend belüftet werden. Die Phosphorelimination findet als Simultanfällung in der Belebung statt. Der Überschussschlamm für den zweiten Versuchsteil stammte aus der kommunalen Kläranlage Buchholz in Bruchmühlbach-Miesau. Die Anlage wird als simultane aerobe Schlammstabilisierung ohne Vorklärung betrieben und verfügt über eine biologische Phosphorelimination. Der dritte Überschussschlamm stammte aus einer Brauerei, die ihr Abwasser zunächst anaerob vorbehandelt und anschließend nach einer aeroben Nachbehandlung in einen Sequencing Batch Reactor (SBR) direkt einleitet. Somit konnten drei Überschussschlämme, die aus Anlagen mit verschiedenen Verfahrensweisen stammten, miteinander verglichen werden. Alle Überschussschlämme wurden zu Beginn der Versuche auf einen TR von ca. 0,5 % verdünnt, um vergleichbare Startbedingungen zu schaffen.

Sowohl die Selektions- als auch die Akkumulationsreaktoren wurden auf einen pH-Wert von 7 geregelt. Im Laufe der Verstoffwechslung der VFA stieg der pH-Wert durch

die Natronlauge aus dem Substratansatz. Daher reichte es aus, nur eine Dosierpumpe für Säure (HCl, 1 M) zu verwenden. Die Temperatur wurde auf ca. 21 °C eingestellt.

In Anlehnung an die häufigsten verwendeten Einstellungen aus der Literatur (vgl. Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4) wurde die Zyklusdauer der Selektion auf 12 h festgelegt und in Vorversuchen eine HRT von 1 d sowie eine SRT von 2 d gewählt. Dabei zeigte sich ein starkes Absinken des Feststoffgehalts, weshalb die SRT auf 4 d und die HRT auf 2 d erhöht wurden, um mehr Schlamm in den Reaktoren vorhalten zu können. Durch die 12-stündige Zyklusdauer erfolgte die Substratzugabe zweimal pro Tag in einem Tag- und einem Nachtzyklus (s. Abbildung 3-4). Der Feed dauerte jeweils ca. 5 min, um eine Stoßbeschickung zu erreichen. Nach Ablauf der anschließenden Feast- und Famine-Phase wurde ein Teil des Reaktionsvolumens abgepumpt (s. Abbildung 3-4). Im Tagzyklus wurde das zu entnehmende Volumen am Zyklusende aus dem durchmischten Reaktor abgepumpt und konnte bei Bedarf für eine Akkumulation verwendet werden. Falls keine Akkumulation geplant war, wurde dieser Teil verworfen. Im Nachtzyklus wurde vor dem Abpumpen eine Sedimentationsphase geschaltet, wodurch nur der feststofffreie Überstand entnommen wurde. Die Einstellung der SRT erfolgte demnach durch den Feststoffabzug im durchmischten Reaktionsvolumen während des Tagzyklus. Der abgepumpte Überstand nach der Sedimentation aus dem Nachtzyklus wurde verworfen.

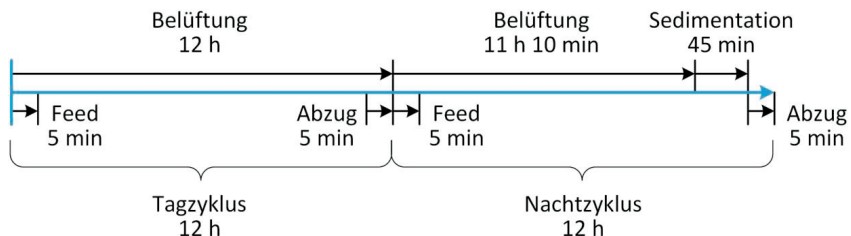


Abbildung 3-4: Zeitlicher Ablauf der täglichen Selektionszyklen

Beim ersten Versuchsblock wurde festgestellt, dass trotz der Sedimentation ein Teil der Biomasse auch während des Nachtzyklus abgepumpt wurde und ein unerwünschtes Absinken des Schlammalters und des Feststoffgehalts zur Folge hatte. Daraufhin wurde die Sedimentationsphase von ursprünglich 30 min auf 45 min erhöht, um eine bessere Komprimierung des Schlammvolumens im unteren Teil des Reaktors zu ermöglichen, wodurch beim Abpumpen des Überstands nach der Sedimentation eine größere Klarwasserzone erreicht werden sollte. Zusätzlich wurde die Eintauchtiefe des Absaugschlauchs so angepasst, dass der größtmögliche Abstand zum Schlammspiegel eingehalten werden konnte.

Die Versuche wurden für jeden ÜSS als Dreifachansatz über 49 Tage durchgeführt. Zur Beurteilung des Selektionserfolgs wurde mit allen Selektionsansätzen einmal wöchentlich jeweils eine Akkumulation durchgeführt und der erreichte PHA-Gehalt ermittelt. Die Substratzugabe in der Akkumulation erfolgte zeitgesteuert alle 30 min

über 24 h. Eine ursprünglich geplante Feed-on-Demand-Dosierung in Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffs, wie sie häufig in der Literatur beschrieben wird (vgl. Kapitel 2.5), wurde nicht verwendet, da sich in Vorversuchen zeigte, dass auf den Membranen der Sonden sehr schnell ein Fouling auftrat und damit der Sauerstoff nicht immer zuverlässig gemessen werden konnte. In Abbildung 8-1 im Anhang A 1 befindet sich exemplarisch ein typischer Verlauf einer Akkumulation ohne Fouling, bei dem zu sehen ist, dass mit den gewählten Dosierintervallen annähernd eine geregelte Feed-on-Demand-Dosierung erreicht werden konnte. Die Höhe der einzelnen Substratdosierungen wurde in Anlehnung an Bengtsson et al. (2017a) gewählt und betrug berechnet als  $CSB_{VFA}$  und bezogen auf das Startvolumen der Akkumulation  $100 \text{ mg L}^{-1}$ . Am Ende der Akkumulation wurden Proben zur Bestimmung des PHA-Gehalts und der PHA-Zusammensetzung genommen.

Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Parameter der Versuche zur Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse

	<b>Parameter</b>	<b>Gewählte Parameter</b>
<b>Selektion</b>	Inokula	1. ÜSS KA Kaiserslautern 2. ÜSS KA Bruchmühlbach-Miesau 3. ÜSS Brauerei KA
	Zahl der Parallelansätze	3
	Selektionsdauer	49 d
	Start-TR	ca. 0,5 %
	SRT / HRT	4 d / 2 d
	Zyklusdauer	12 h
	$OLR_{CSB,VFA}$	$2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$
	Substrat	Synthetische VFA 1:1 (molar); Essigsäure : Propionsäure
	Nährstoffe	Synthetisch
	$CSB_{VFA}:NH_4-N:PO_4-P$	100:5:1
	Weitere Makro- und Mikronährstoffe	Anlehnung an Smolders et al. (1994)
	pH-Wert	Geregelt auf 7
	Temperatur	ca. 21 °C
<b>Akkumulation</b>	Akkumulationsdauer	24 h
	Feed-Intervall	30 min
	$OLR_{CSB,VFA}$ pro Feed <sup>1</sup>	$100 \text{ mg L}^{-1}$
	pH-Wert	Geregelt auf 7
	Temperatur	ca. 21 °C

<sup>1</sup> Volumetrische Bezugsgröße ist das Startvolumen.

### 3.1.3 PHA-Produktion mit Brauereiabwasser

#### 3.1.3.1 Aufbau der Laboranlage

Der Versuchsaufbau zur Selektion und Akkumulation für diesen Versuchsteil entspricht dem Aufbau, der in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben wurde, mit der Ausnahme, dass bei diesem Versuchsblock kein Verdünnungswasser dosiert wurde. Zur Produktion eines VFA-reichen Substrats wurde Brauereiabwasser in dem in Abbildung 3-5 dargestellten Reaktor versäuert.

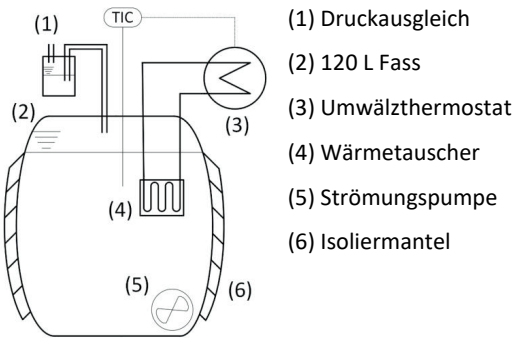


Abbildung 3-5: Versäuerungsreaktor zur VFA-Produktion

Als Reaktionsgefäß zur Versäuerung wurde ein 120 L Fass verwendet mit einem Reaktionsvolumen von ca. 110 L. Die Temperierung erfolgte über ein Umwälzthermostat (ME-12, Fa. Julabo) und einem in das Fass eingetauchten Wärmetauscher (Würzekühler, Fa. BACOENG). Durch eine in den Reaktor eingebrachte PT100-Temperatursonde, die am Umwälzthermostat angeschlossen war, wurde die Temperatur geregelt. Der Reaktor wurde mit einem Isoliermantel zur Wärmedämmung umwickelt. Zur kontinuierlichen Durchmischung wurde eine Strömungspumpe aus der Aquaristik (Turbelle nanostream 6015, Fa. Tunze) mit einer Strömungsleistung von ca.  $1.800 \text{ L h}^{-1}$  verwendet. Der Druckausgleich erfolgte über eine an den Deckel angeschlossene Waschflasche.

#### 3.1.3.2 Versuchsbeschreibung

Im ersten Teil der Versuche wurde die Schwankungsbreite der Raumbelastung als Grundlage für den Betrieb mit gering-konzentriertem Abwasser untersucht. Um dabei den Einfluss der schwankenden Abwasserzusammensetzung zu eliminieren, wurde für diesen ersten Versuchsteil synthetisches Substrat verwendet. Die VFA-Zusammensetzung wurde anhand einer zwischenzeitlich durchgeführten Versäuerung von Brauereiabwasser gewählt und lag bei einem Stoffmengenverhältnis von Essig- : Propion- : iso-Butter- : Butter- : iso-Valerian- : Valerian- : Capronsäure bei 16,4 % : 22,4 % : 0,2 % : 44,1 % : 0,3 % : 7,6 % : 9,1 %. Bei Vorversuchen zur Versäuerungen des Brauereiabwassers konnten  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Konzentrationen im Bereich

von  $1\text{-}4\text{ g L}^{-1}$  erreicht werden. Bei einer festgelegten hydraulischen Verweildauer von 2 d ergibt sich daraus ein Bereich der  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Raumbelastung von  $0,5\text{-}2\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ . Für diesen Versuchsteil wurden daher drei Selektionsdurchläufe mit  $0,5\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ,  $1\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  und  $2\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  und wöchentliche Akkumulationen durchgeführt. Der Ablauf entspricht prinzipiell der Vorgehensweise, die in Kapitel 3.1.2 beschrieben wurde. Die Selektionsdauer wurde allerdings auf 2 Wochen verkürzt, da sich in den vorhergehenden Versuchen herausgestellt hat, dass bereits nach dieser Zeit ein Plateau des PHA-Gehalts erreicht wurde (s. Kapitel 4.1.2.1).

Im zweiten Teil dieses Versuchsblocks wurde versäuertes Brauereiabwasser zur Selektion und Akkumulation verwendet. Abweichend von den bisherigen Versuchen wurde dabei nicht die Raumbelastung konstant gewählt, sondern das zugeführte Volumen. Dadurch wurde ein realer Betrieb angenähert, bei dem durch wechselnde Kohlenstoffgehalte im Abwasser Schwankungen der VFA-Konzentration zu erwarten sind und keine größeren Misch- und Ausgleichskapazitäten für die VFA vorhanden sind. Ebenfalls wurde keine pH-Regelung verwendet, um zu überprüfen, ob in einem realen Betrieb die Prozesskosten dafür eingespart werden können und trotzdem eine PHA-Produktion möglich ist.

Das verwendete Brauereiabwasser wies im Vergleich zu den bisher verwendeten Nährstoffverhältnissen einen deutlichen Mangel an N und P auf, was sich negativ auf das Biomassewachstum auswirken könnte. Eine externe Nährstoffzugabe würde dagegen höhere Kosten bedeuten. Daher wurde in einem Selektionsdurchlauf auf die Zugabe von Nährstoffen verzichtet und in einem weiteren Durchlauf Nährstoffe zugegeben, um beide Varianten vergleichen zu können. Die Dosierung der Nährstoffe wird weiter unten beschrieben.

Die Versäuerung des Brauereiabwassers wurde in 5 Batches mit einer Reaktionszeit von ca. 7 Tagen bei  $37\text{ °C}$  durchgeführt. Alle Batches wurden direkt nacheinander produziert. Als Inokulum für den ersten Batch wurde Faulschlamm der Kläranlage Kaiserslautern verwendet und vor dem Versuchsstart weiter ausgefault (vgl. Kapitel 3.1.1.2). Für die folgenden Batches wurden jeweils ca. 10 % des Reaktionsvolumens aus der vorherigen Versäuerung im Reaktor belassen, um einen schnellen Versäuerungsbeginn zu gewährleisten. Zur Vermeidung einer Methanproduktion wurde der pH-Wert zu Beginn mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96 %) auf einen Wert  $\leq 5,5$  eingestellt und im Laufe der Versäuerung kontrolliert. Die vorherige pH-Absenkung war nur beim ersten Batch nötig, bei den weiteren 4 Batches war der pH-Wert durch den im Reaktor verbliebene Rest und dem teilweise sauren Rohabwasser bereits im gewünschten pH-Bereich. Nach dem Befüllen des Reaktors wurde der Kopfraum mit Stickstoff gespült, um anaerobe Bedingungen zu schaffen.

Am Ende der Versäuerungen wurde das VFA-reiche Substrat chargenweise für 5 min bei  $3000\text{ g}$  zentrifugiert (Sorvall LYNX 6000, Fa. Thermo Fischer) und bei  $-20\text{ °C}$  bis zur Verwendung in 30 L Kanistern eingefroren. Das versäuerte Abwasser wurde ca. 1-2 Tage vor dem Verbrauch aufgetaut und jeweils montags, mittwochs und freitags in die Vorlage eingefüllt. Reste in den Kanistern wurden bei  $4\text{ °C}$  zwischengelagert und

beim nächsten Auffüllen verwendet. Die Versäuerungsbatches wurden in der Reihenfolge aufgebraucht, in der sie produziert wurden. Da vor jedem Auffüllen der Vorlage noch ein Rest des versäuerten Substrats vorhanden war, ergab sich dadurch fortlaufend eine schwankende Zusammensetzung. Nach jedem Auffüllen wurden Proben zur Analyse der VFA, des  $CSB_{gel}$ , des  $CSB_{hom}$  sowie zur  $NH_4$ - und  $PO_4$ -Bestimmung entnommen. Bei dem Versuch mit Nährstoffzugabe wurden mit den Analyseergebnissen das  $CSB_{gel}:NH_4-N:PO_4-P$ -Verhältnis berechnet und die fehlenden Nährstoffe bis zu einem Verhältnis von 100:5:1 durch Dosierung von  $NH_4Cl$  und  $K_2HPO_4$  ergänzt. Beim Versuchsdurchlauf ohne Nährstoffzugabe lag das Verhältnis bei  $100:0,6 \pm 0,2 : 0,3 \pm 0,0$ . Als Inokulum wurde für beide Versuchsteile der ÜSS aus der Brauerei verwendet, der bereits im vorhergehenden Versuchsblock untersucht wurde. Die Versuchsparameter der beiden Versuchsteile sind in Tabelle 3-3 zusammengefasst.

Tabelle 3-3: Parameter der Versuche zur PHA-Produktion mit Brauereiabwasser

	<b>Parameter</b>	<b>Gewählte Parameter</b>
	Inokulum	ÜSS Brauerei KA
	Zahl Parallelansätze	3
	Selektionsdauer	13 d
	Start-TR	ca. 0,5 %
	SRT / HRT	4 d / 2 d
	Zyklusdauer	12 h
	Temperatur	ca. 21 °C
	<b>1. Versuchsteil</b>	
<b>Selektion</b>	Substrat	Synthetische VFA wie versäuerter Brauereiabwasser-Batch
	$OLR_{CSB,VFA}$	Konstant: 1. $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 2. $1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 3. $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$
	Nährstoffe	Synthetisch
	$CSB_{VFA}:NH_4-N:PO_4-P$	100:5:1
	Weitere Makro- und Mikronährstoffe	Anlehnung an Smolders et al. (1994)
	pH-Wert	Geregelt auf 7
	<b>2. Versuchsteil</b>	
	Substrat	Reales Brauereiabwasser versäuert
	$OLR_{CSB,VFA}$	Schwankend
	pH-Wert	Unkontrolliert
	Nährstoffe	1. Synthetisch
	$CSB_{gel}:NH_4-N:PO_4-P$	100:5:1 2. Keine Nährstoffzugabe 100:0,6 ± 0,2 : 0,3 ± 0,0.

### Fortführung von Tabelle 3-3

<b>Akkumulation</b>	Akkumulationsdauer	24 h
	Feed-Intervall	30 min
	OLR <sub>CSB,VFA</sub> pro Feed <sup>1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>
	pH-Wert	1. Versuchsteil: geregelt auf 7 2. Versuchsteil: ungeregelt
	Temperatur	ca. 21 °C

## 3.2 Pilotversuche

### 3.2.1 Aufbau der Pilotanlage

#### 3.2.1.1 Standort

Die Pilotanlage wurde auf dem Gelände der Kläranlage Buchenhofen in Wuppertal (Ausbaugröße 600.000 E) betrieben. Der Primärschlamm aus der Vorklärung wird in einem Eindicker nacheingedickt, bevor er in die Faulung gepumpt wird. Die Entnahme aus dem Eindicker erfolgt diskontinuierlich mit einer Regelung über eine Feststoffsonde am Boden des Eindickers. Die Biologische Reinigung umfasst neben dem Belebungsbecken eine Stufe zur biologischen Phosphorelimination (Bio-P) und eine vorgeschaltete Denitrifikation.

Die Pilotanlage befand sich im Süden der Kläranlage neben den Faultürmen, wo alle nötigen Schlammströme zur Verfügung standen.

#### 3.2.1.2 Bestandteile der Pilotanlage

Das Verfahrensfliessbild der Pilotanlage ist in Abbildung 3-6 zu sehen. Die Anlage bestand aus 7 Hauptkomponenten:

1. Primärschlammversäuerung zur Produktion eines VFA-reichen Substratstroms,
2. Kammerfilterpresse zur Abtrennung des VFA-reichen Substrats,
3. Speichertank für das VFA-reiche Substrat,
4. Selektionsreaktor zur Anreicherung einer Biomasse mit hohem PHA-Speichervermögen,
5. Akkumulationsreaktor zur Produktion einer Biomasse mit hohem intrazellulären PHA-Gehalt,
6. Zentrifuge zur Entwässerung der PHA-angereicherten Biomasse,
7. Trockenschrank zur Trocknung der entwässerten Biomasse.

Die Komponenten 1. und 3.-5. waren in einem 20 Fuß-Container fest installiert. Die restlichen Anlagenteile befanden sich in der Zentrifugenhalle der KA Buchenhofen, ca. 20 m vom Container entfernt. Die einzelnen Stufen werden in den folgenden Kapiteln im Detail beschrieben und anschließend der Betrieb mit teilweise nötigen Voruntersuchungen erläutert. Bilder der Pilotanlage befinden sich im Anhang A 3.

<sup>1</sup> Volumetrische Bezugsgröße ist das Startvolumen.



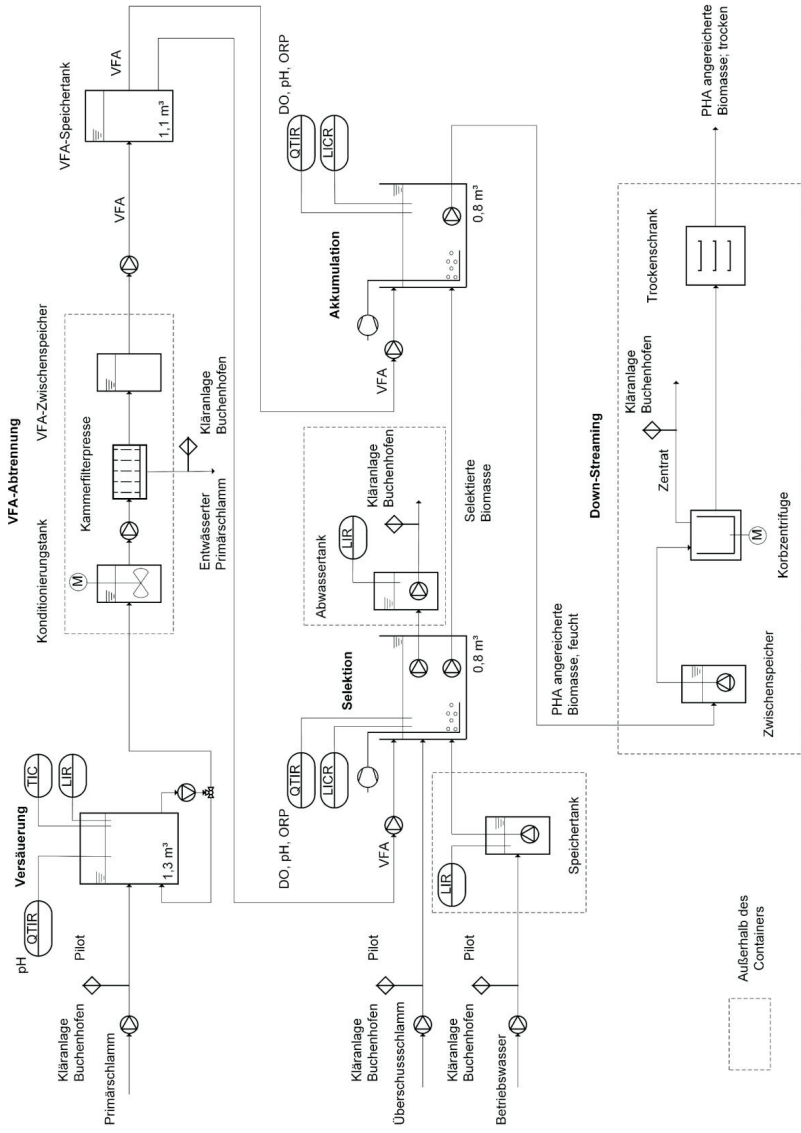


Abbildung 3-6: Verfahrensfließbild der Pilotanlage

### 3.2.1.3 Primärschlammversäuerung

Zur Primärschlammversäuerung wurde ein zylindrischer Behälter aus PP ( $D = 1 \text{ m}$ ;  $H = 1,8 \text{ m}$ ) mit einem Reaktionsvolumen von  $1,3 \text{ m}^3$  verwendet. Die Durchmischung erfolgte über eine außerhalb des Reaktors installierte Umwälzleitung mittels Schlauchpumpe (P\_classic 35; Fa. Ponndorf Gerätetechnik). Die Beschickung und Entleerung des Reaktors wurde durch Verstellung eines 3-Wege-Kugelhahns in der Umwälzleitung durchgeführt. In der Umwälzleitung befand sich ebenfalls die Probenahmestelle. Die Beschickungspumpe war Teil der Kläranlage Buchenhofen (s. Kapitel 3.2.2.1). Vor der VFA-Abtrennung wurde der Reaktorinhalt mit der o.g. Umwälzpumpe in einen Zwischenspeicher bzw. Konditionierungstank ( $1 \text{ m}^3$  IBC-Tank) entleert. Da der Absaugstutzen ca.  $10 \text{ cm}$  über dem Boden lag, war keine vollständige Entleerung möglich. Durch ein schräges Aufstellen des Reaktors (ca.  $5\text{-}10^\circ$  Neigung) sollte das Restvolumen minimiert werden.

Die Temperaturregelung erfolgte über einen Heizmantel (Sonderanfertigung; Fa. PiT GmbH) mit einem angeschlossenen NTC-Temperaturfühler, der seitlich in einer Tauchhülse ( $L = 400 \text{ mm}$ ) in das Reaktionsmedium ragte. Der pH-Wert wurde gemessen (SL 81-225pHT-VP, Fa. Xylem) und aufgezeichnet, jedoch nicht geregelt. Um eine Anreicherung von Schwefelwasserstoff im Piloten zu verhindern, wurde ein Radialventilator (C 30/4 T ATEX; Fa. Vortice) im Laufe des Betriebs nachgerüstet, mit dem der Überdruckausgleich der Versäuerung aktiv abgesaugt wurde. Die Luftzusammensetzung im Piloten wurde mit einem Gaswarngerät (GasAlertMicroClip XL, Fa. BW Technologies by Honeywell) auf Methan (untere Explosionsgrenze) und Schwefelwasserstoff überwacht.

### 3.2.1.4 VFA-Abtrennung

Zur VFA-Abtrennung wurde eine Kammerfilterpresse (KFP) verwendet. Die KFP konnte mit bis zu 20 Filterplatten ( $630 \times 630 \text{ mm}$ ; Fa. Hakü) bestückt werden, die mit Polyamidfiltrertüchern bezogen waren (Luftdurchlässigkeit  $500 \text{ L dm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Die Beschickung der KFP erfolgte mit einer Druckluftmembranpumpe (AH 25; Fa. Almatec) aus dem o.g. Zwischenspeicher bzw. Konditionierungstank heraus. Der Tank konnte mit einem IBC-Rührwerk mit Verstellgetriebe ( $2 \text{ kW}$ ,  $154\text{-}1.000 \text{ U min}^{-1}$ , Fa. ATB) durchmischt werden.

### 3.2.1.5 VFA-Speicher

Das filtrierte VFA-reiche Substrat wurde zunächst über den verbliebenden Überdruck in der Filtratleitung in einen IBC-Tank geleitet. Von dort wurde das Filtrat in einen VFA-Speicher ( $V = 1,1 \text{ m}^3$ ) gepumpt (P\_classic 35; Fa. Ponndorf Gerätetechnik).

### 3.2.1.6 Selektion und Akkumulation

Die Reaktoren zur Selektion und Akkumulation waren größtenteils baugleich. Es wurden aufgeschnittene  $1 \text{ m}^3$  IBC-Tanks verwendet mit einem Reaktionsvolumen von  $200\text{-}800 \text{ L}$  in Abhängigkeit der Betriebseinstellungen. Beide Reaktoren wurden jeweils

mit einem Kompressor (LAM-200; Fa. NITTO KOHKI) und zwei feinblasigen Membranbelüfterplatten (OXYFLEX®; Fa. Supratec) belüftet und durchmischt. Eine zusätzliche Durchmischung war nicht nötig. Der Luftstrom wurde per Rotameter und einem Handventil so eingestellt, dass eine Sauerstofflimitierung während aller Reaktionsphasen vermieden werden konnte (bis zu  $200 \text{ L min}^{-1}$ ). Der pH-Wert wurde aufgezeichnet, aber nicht geregelt. Die Reaktoren wurden nicht temperiert, jedoch wurde der Innenraum des Piloten mit einem Rippenrohrheizofen (CSN Typ 700/20GR, Fa. Schniewindt) beheizt, sodass ein Absinken der Temperatur in den Reaktoren unter  $10 \text{ °C}$  vermieden werden konnte.

In beiden Reaktoren erfolgte die VFA-Dosierung jeweils mit einer Schlauchpumpe (Verderflex Rapide R8; Fa. Verder). Die Pumpleistung der VFA-Dosierung in die Selektion wurde so eingestellt, dass die Zugabe innerhalb von max. 10 min abgeschlossen war, um eine Stoßbeschickung zu erreichen. Zur Einhaltung der gewählten Raumbelastung und hydraulischen Aufenthaltszeit in der Selektion wurde Wupperwasser zur Verdünnung verwendet, welches als Betriebswasser der Kläranlage Buchenhofen verwendet wird. Jährliche Messungen des Wupperverbands bestätigten, dass durch das Betriebswasser keine nennenswerten Kohlenstoff- oder Nährstoffeinträge erfolgten (s. Tabelle 8-9 in Anhang A 4). Das Betriebswasser wurde in einem IBC-Tank außerhalb des Piloten vorgelegt und mit einer Tauchpumpe (Oxylift 2; Fa. Jung Pumpen) in die Selektion gepumpt. Der Betriebswasserspeicher wurde im Winter mit einem Heizmantel (Heat Master Plus; Fa. PiT GmbH) auf ca.  $5\text{-}10 \text{ °C}$  erwärmt, um den Temperaturabfall nach der Dosierung zum Zyklusbeginn abzumildern. Alle Dosierungen und Entnahmen wurden über eine Füllstandsmessung (AquaBar (II), Fa. Nivus) in der Selektion bzw. Akkumulation geregelt.

Wie bei den Laborversuchen (s. Kapitel 3.1.2.2) wurde auch beim Pilotbetrieb am Ende jedes Zyklus abwechselnd ein Teil des durchmischten Reaktors oder der Überstand nach einer Sedimentationsphase abgepumpt. Aus Platzgründen wurde dafür eine Tauchpumpe verwendet (Oxylift 2; Fa. Jung Pumpen). Um zu erreichen, dass am Ende der Sedimentationsphase nur der Überstand und nicht der sedimentierte Schlamm abgepumpt wurde, wurde die Pumpe in einen Eimer eingetaucht, wodurch eine Ansaugströmung des sedimentierten Schlammes vermieden werden sollte.

Fand eine Akkumulation statt, wurde die PHA-angereicherte Biomasse vor der Entwässerung in einen Zwischenspeicher außerhalb des Containers gepumpt (Oxylift 2; Fa. Jung Pumpen). Wenn der abgepumpte, durchmischte Reaktorinhalt aus der Selektion nicht zur Akkumulation verwendet wurde, wurde er in einen IBC-Tank geleitet, von dem er zurück zur Kläranlage gepumpt (Schmutzwasserpumpe GE-DP 7935 N ECO, Fa. Einhell) wurde.

### **3.2.1.7 Entwässerung und Trocknung**

In der ersten Phase des Pilotbetriebs wurde erfolglos versucht, die PHA-angereicherte Biomasse mit derselben KFP wie zur VFA-Abtrennung zu entwässern.

In der zweiten Phase des Betriebs wurde eine Korbzentrifuge (ZS21 EUR; Fa. Eurotec Innovation) mit einem 3,5 L Korb und mit 2.070 g zur Schlammabtrennung verwendet. Die Beschickung der Zentrifuge erfolgte aus dem Zwischenspeicher heraus mit einer Tauchpumpe (E 160 NA, Fa. Talls), deren Durchfluss mit einem Membranschieber auf  $600 \text{ L h}^{-1}$  gedrosselt wurde. Die entwässerte Biomasse wurde in einem Trockenschrank (U110; Fa. Memmert) getrocknet (s. Abbildung 8-7 in Anhang A 3). Um ein Festkleben der Biomasse auf den Trockenblechen zu vermeiden, wurde Backpapier verwendet.

Zur Untersuchung der PHA-Stabilität im Down-Streaming wurde ein Teil der betrachteten entwässerten Schlammproben nach einer Ansäuerung resuspendiert und zur Entwässerung erneut zentrifugiert (vgl. Kapitel 3.2.2.5). Zur Entwässerung wurde eine Tellerzentrifuge (Milchzentrifuge  $100 \text{ L h}^{-1}$ ,  $10.500 \text{ U min}^{-1}$ , Fa. MilkySky GmbH) genutzt, bei der die Teller zur Vermeidung von Verstopfungen entfernt wurden (s. Abbildung 8-8 in Anhang A 3).

### **3.2.2 Beschreibung des Pilotbetriebs**

#### **3.2.2.1 Primärschlammversäuerung**

Zur Untersuchung der Stabilität der Primärschlammversäuerung wurden 31 Batch-Versuche im Zeitraum vom 19.08.2020-21.09.2021 bei ca.  $35\text{-}37^\circ\text{C}$  mit einer Reaktionszeit von ca. 6-7 Tagen durchgeführt. Durch die einmal pro Woche durchgeführte Entleerung und Befüllung des Versäuerungsreaktors innerhalb weniger Stunden haben die einzelnen Batch-Versuche stichprobenartigen Charakter. Aufgrund der Anzahl der Versuchsansätze und deren Verteilung über alle Jahreszeiten wird dennoch von einer repräsentativen Datenmenge ausgegangen. Der Batch-Betrieb hat zudem den Vorteil, dass einzelne, ausgeprägte Veränderungen in der Primärschlammzusammensetzung z.B. durch schwankende Indirekteinleitungen deutlicher hervortreten als bei einem kontinuierlichen Prozess, bei dem sich durch den Durchmischungseffekt Schwankungen teilweise ausgleichen würden. Ein kurzzeitiger Versuch eines semi-kontinuierlichen Betriebs mit einer teilweisen Entleerung und Beschickung an zwei Tagen in der Woche wurde aufgrund stark auftretender Schaumprobleme vorzeitig beendet und nicht mehr getestet.

Die Reaktionszeit von 6-7 Tagen ermöglichte einen wöchentlichen Arbeitsrhythmus und begünstigte die Verhinderung einer Methanproduktion (s. Kapitel 2.3.1). Zur zusätzlichen Unterdrückung einer Methanbildung sollte der pH-Wert in einem Bereich  $< 6$  bleiben (s. Kapitel 2.3.1). Eine pH-Regelung war dafür nicht nötig, da der pH-Wert von  $5,8 \pm 0,6$  zu Beginn der Versäuerung ohne Zugabe von Säuren bis zum Batch-Ende auf  $4,6 \pm 0,6$  fiel (s. Tabelle 8-10 in Anhang A 4). Durch den niedrigen pH-Wert wurde zwar die Sicherheit geschaffen, eine Methanproduktion zu verhindern, allerdings entstand dadurch in erhöhtem Maße Schwefelwasserstoff (vgl. Kapitel 2.3.1). In Laborvoruntersuchungen wurde versucht, durch Zugabe einer Eisen-II-chlorid-Lösung (KRONOFLOC, Fa. KRONOS ecochem) freigesetzte Sulfidionen als Eisensulfid zu fällen, bevor ein Ausgasen auftreten konnte. Im angestrebten pH-Wertbereich  $< 6$  wurde eine Methanproduktion unterdrückt, aber das Eisensulfid rückgelöst, wodurch

Schwefelwasserstoff entstand. Bei einem pH-Wert von 6 wurde eine Schwefelwasserstoffentstehung verhindert, allerdings trat stattdessen eine Methanproduktion auf (qualitative Messungen mit einem Gaswarngerät: Gas-Pro-2, Fa. Crowcon). Da vorrangig die Methanentstehung unterdrückt werden sollte, fand der Betrieb wie oben beschrieben im pH-Bereich  $< 6$  statt. Eine Anreicherung des entstandenen Schwefelwasserstoffs im Piloten konnte über den Abluftventilator verhindert werden.

Zur Befüllung der Versäuerung wurde ein Schlauch hinter die Faulturm-Beschickungspumpe der Kläranlage Buchenhofen angeschlossen. Wie in Kapitel 3.2.1.1 beschrieben, erfolgte der Abzug aus dem Eindicker automatisiert über eine online-Messung des Feststoffgehalts. Um möglichst gleichbleibende Feststoffkonzentrationen zu Beginn der Versäuerung zu gewährleisten, sollte der Versäuerungsreaktor durch die automatische Feststoffregelung parallel zum Faulturm beschickt werden. Je nach Einschaltintervall der Pumpe dauerte die Beschickung der Primärschlammversäuerung wenige Minuten bis mehrere Stunden. Aus zeitlichen Gründen wurde in Ausnahmefällen die Pumpe der Kläranlage Buchenhofen händisch eingeschaltet, um die Befüllung abzuschließen.

Zur Berechnung der VFA-Ausbeute (s. Kapitel 3.4.1) wurde nach Neubefüllung eine Probe zur Bestimmung des  $CSB_{\text{hom}}$  aus der Umwälzleitung entnommen. Durch die Inhomogenität des Primärschlamm ergibt sich eine Fehlerquelle bei einer stichprobenartigen Entnahme. Um den Fehler zu minimieren, wurde der Reaktorinhalt nach Neubefüllung vor der Probenahme ca. 30-60 min umgewälzt. Die Umwälzleistung betrug ca.  $3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , was einer Umwälzung des Reaktorinhalts von ca. 2,3-mal pro Stunde entspricht. Durch die nicht-turbulente Durchmischung mit der Umwälzpumpe konnte die Probenahme als Fehlerquelle jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Am Ende der Versäuerung wurde der Reaktorinhalt mit der Umwälzpumpe in einen Zwischenspeicher entleert. Durch den in Kapitel 3.2.1.3 beschriebenen erhöhten Absaugstutzen konnten trotz der Neigung des Reaktors über verschiedene Betriebsphasen jeweils ca. 100-300 L des versäuerten Primärschlamm nicht abgepumpt werden. Ein Absenken des Restvolumens war nicht möglich, da sich über die Betriebszeit Feststoffe im Totraum anreicherten, die nicht abgepumpt werden konnten. Vor längeren Betriebspausen wurde versucht, das Restvolumen durch intensives Spülen zu entfernen. Es wird angenommen, dass der verbliebene Schlamm als Inokulum diente und einen schnellen Versäuerungsbeginn begünstigte.

### **3.2.2.2 VFA-Abtrennung**

Der o.g. Zwischenspeicher nach der Versäuerung diente zur Einmischung eines Filterhilfsmittels zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften des versäuerten Primärschlamm. Bei vorbereitenden Laboruntersuchungen, die durch Studierende durchgeführt wurden, zeigte sich, dass der unbehandelte, versäuerte Primärschlamm nicht filtrierbar war und eine fest/flüssig-Trennung nur durch den Einsatz von polymeren Flockungshilfsmitteln (FHM) oder Kalkmilch erreicht werden konnte (Koch

2020a; Koch 2020b). Beide Varianten hätten jedoch die Eigenschaften des VFA-reichen Filtrats verändert, wodurch eine Beeinflussung der biologischen Abläufe in der Selektion und Akkumulation nicht ausgeschlossen werden konnte. Beim Einsatz von polymeren FHM hätte zusätzlicher CSB im Filtrat verbleiben können und bei der Verwendung von Kalkmilch stieg der pH-Wert des Filtrats auf ca. 10-11 (Koch 2020a; Koch 2020b). Zur Verbesserung der Filtrationseigenschaften und um die Eigenschaften des VFA-reichen Substrats möglichst nicht zu beeinflussen, wurde ein inertes Filterhilfsmittel (VarioFlux® P; Fa. Erbslöh Geisenheim GmbH) verwendet, welches aus einer Mischung von Filtercellulose mit Perlit besteht und im Weinbau zur Trubfiltration verwendet wird. Das Filterhilfsmittel wurde mit einer Dosierung von ca. 18 kg m<sup>-3</sup> eingemischt. Um ein schnelles Zusetzen der Poren der Filtertücher zu vermeiden, wurde vor dem Start der Primärschlammfiltration eine Voranschwemmung mit dem Filterhilfsmittel durchgeführt. Dazu wurden ca. 0,75 kg Filterhilfsmittel pro m<sup>2</sup> Filterfläche mit Betriebswasser händisch vermischt und in die KFP gepumpt, um eine Stützschrift für den Filterkuchen aufzubauen, mit der feine Partikel abfiltriert werden konnten. Anschließend wurde die KFP mit dem Primärschlamm-Filterhilfsmittel-Gemisch beschickt. Durch Messung des CSB<sub>gel</sub> vor und nach der Filtration konnte nachgewiesen werden, dass aus dem Filterhilfsmittel kein CSB ausgewaschen wurde (CSB<sub>gel,vor</sub>/CSB<sub>gel,nach</sub> = 1,0 ± 0,1; n = 7; s. Tabelle 8-11 in Anhang A 4). Das Filterhilfsmittel wurde genutzt, um den Pilotbetrieb gewährleisten zu können und sollte aufgrund hoher Beschaffungskosten nicht als Lösung für einen großtechnischen Betrieb für eine PHA-Produktion betrachtet werden. Als Alternative kommt daher die VFA-Abtrennung mit Durchlaufzentrifugen in Frage.

Zur Beurteilung der Stabilität der Primärschlammversäuerung und Charakterisierung des VFA-reichen Substrats wurden nach der Filtration die Proben zur Analyse entnommen (CSB<sub>hom</sub>, CSB<sub>gel</sub>, VFA, TKN, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, P<sub>ges</sub>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>).

### 3.2.2.3 VFA-Speicher und Berechnung der Substratdosierung

Die Aufenthaltszeit des VFA-reichen Substrats im Speichertank betrug ca. 7 Tage. Zur Überprüfung, ob durch die Lagerung ein VFA-Verlust auftrat, wurden die VFA nach Auffüllen und nach 7 Tagen analysiert. Es konnte nachgewiesen werden, dass bei einem pH-Wert von ca. 5,0 keine Verluste der VFA auftraten (CSB<sub>VFA,0d</sub>/CSB<sub>VFA,7d</sub> = 1,0 ± 0,0; n = 8) und es zu keiner Verschiebung der VFA-Verhältnisse kam (s. Tabelle 8-12 in Anhang A 4).

Der VFA-Speicher wurde nicht vollständig entleert, daher entstand eine Mischung des alten mit dem neuen Substrat. Nach jeder Neubefüllung wurde der Speicher daher durchmischt und Proben zur Charakterisierung des Substratstroms für die folgenden Stufen genommen (CSB<sub>hom</sub>, CSB<sub>gel</sub>, VFA, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Die Berechnung der Dosierströme für die Selektion und Akkumulation wurde anhand des CSB<sub>VFA</sub> durchgeführt. Die genaue Analyse der VFA-Zusammensetzung wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, konnte aus organisatorischen Gründen erst einige Monate später erfolgen, daher musste die VFA-Konzentration zur kurzfristigen Berechnung ersatzweise als Essigsäureäquivalent per Küvettentest (LCK 365, Fa. Hach) ermittelt werden. Aus den ersten

Versäuerungsbatches konnte der  $CSB_{VFA}$  durch einen empirisch ermittelten Umrechnungsfaktor von 1,3 abgeschätzt werden und im späteren Verlauf mit  $1,4 \pm 0,2$  genauer bestimmt werden. Die Umrechnung von Essigsäureäquivalenten in  $CSB_{VFA}$  hängt von der VFA-Zusammensetzung ab. Im Laufe des Betriebs konnte festgestellt werden, dass die VFA-Zusammensetzung des versäuerten Primärschlammes stabil blieb (s. Kapitel 4.2.1.2), weshalb die Umrechnung relativ zuverlässig durchgeführt werden konnte.

### 3.2.2.4 Selektion und Akkumulation

Der Ablauf der Selektionszyklen, der Fed-Batch-Betrieb in der Akkumulation sowie die Probenahme waren identisch zu den Laborversuchen (s. Kapitel 3.1.2.2). Im Gegensatz zu den Laborversuchen wurden die Reaktoren jedoch nicht temperiert. Damit sollte ein jahreszeitlicher Verlauf der Temperaturen angenähert werden wie beim Betrieb eines Belebungsbeckens einer kommunalen Kläranlage. Durch die Beheizung des Innenraums der Pilotanlage wurde dennoch sichergestellt, dass eine Abwassertemperatur von ca.  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  in den Reaktoren nicht unterschritten wurde. Dadurch sollte eine zu starke Verlangsamung der Substrataufnahme der Bakterien vermieden werden, die in der Selektion eine Verlängerung der Feast-Phase und in der Akkumulation eine verminderte PHA-Anreicherung zur Folge haben könnte (vgl. Kapitel 2.4 und 2.5).

Während der Betriebsphase wurden vier Selektionsdurchläufe über eine Dauer von jeweils 2-4 Wochen durchgeführt. Aufgrund einer langwierigen und problematischen Inbetriebnahme und einiger technischer Probleme in den Betriebsphasen konnte kein durchgängiger Ganzjahres-Betrieb erreicht werden. Dennoch konnte mit den durchgeführten Versuchen ein breiter Abwassertemperaturbereich von Winter bis Sommer mit  $10,3\text{-}24,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgedeckt werden.

Um einen Betrieb ohne Hilfsstoffe und einer einfachen Betriebsweise zur Minimierung von Betriebskosten untersuchen zu können, wurde der pH-Wert in beiden Reaktoren nicht geregelt und das VFA-reiche Substrat ohne Adaption der Nährstoffzusammensetzung für die Selektion und Akkumulation verwendet. Als Inokulum diente der ÜSS der Kläranlage Buchenhofen. Zur Beschickung wurde der ÜSS aus einer Druckleitung nach der Nachklärung entnommen. Eine Anpassung des TS-Gehalts zu Versuchsbeginn fand nicht statt, um mit möglichst viel Biomasse im System starten zu können und damit mehr PHA produzieren zu können.

Ursprünglich sollte die  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung wie bei den Laborversuchen zur Untersuchung der Selektionsdauer auf  $2\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  eingestellt werden (s. Kapitel 3.1.2), um eine Vergleichbarkeit zu erreichen. Das für den Betrieb nötige Volumen des VFA-reichen Substrats konnte durch Änderungen im Planungsprozess jedoch nicht erreicht werden. Zur Auslegung der Pilotanlage wurde zunächst angestrebt, die Versäuerung an einen kontinuierlichen Prozess anzunähern mit täglichem Abzug eines Teils des Primärschlammes und Neubeschickung. Der daraus resultierende erhebliche Zeitaufwand des Pilotbetriebs wäre nicht zu bewältigen gewesen, daher wurde im Laufe der Planung nachträglich ein Batch-Betrieb gewählt. Dadurch verringerte sich das

zur Verfügung stehende VFA-reiche Substrat. Dieser Mangel wurde zusätzlich verschärft, da bis zu 300 L als Restvolumen in der Versäuerung verblieben (s. Kapitel 3.2.2.3). Ein Absenken des Reaktionsvolumens in der Selektion und Akkumulation war nur eingeschränkt möglich, da sonst die Mindesteinblastiefe der Plattenbelüfter unterschritten worden wäre und damit keine Durchmischung stattgefunden hätte. Die Raumbelastung musste daher mit einer Ausnahme verringert werden. Damit konnte allerdings ein sparsamer Einsatz des versäuerten Substrats in der Selektion untersucht werden. Tabelle 3-4 fasst die wesentlichen Betriebsparameter der Selektions- und Akkumulationsversuche zusammen. Die erste Akkumulation pro Selektionsdurchlauf wurde 6 d nach Selektionsbeginn und anschließend wöchentlich durchgeführt. Die Entnahme aus dem VFA-Speicher wurde so eingestellt, dass das Substrat für eine Woche Selektion inklusive der anschließenden Akkumulation ausreichte. Die in Tabelle 3-4 aufgeführten Nährstoffverhältnisse der Selektion gelten somit auch für die Akkumulationen.



Tabelle 3-4: Betriebsparameter der Selektion und Akkumulation im Pilotbetrieb;  
 - = kein Versuch in dieser Woche durchgeführt.

Parameter	Einheit	Lauf 1.1: 20.01.21- 02.02.21	Lauf 2.1: 10.03.21- 07.04.21	Lauf 1.2: 10.08.21- 23.08.21	Lauf 1.3: 24.08.21- 13.09.21
<b>Selektion</b>					
SRT/HRT	d	4/2	2/1	4/2	4/2
OLR-CSB <sub>hom</sub>	g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	0,9-1,1	2,8-2,9	1,3-1,4	0,8
OLR-CSB <sub>gel</sub>		0,8	2,6-2,8	1,1-1,2	0,6-0,7
OLR-CSB <sub>VFA</sub>		0,7-0,8	2,1-2,3	0,8	0,5
CSB <sub>VFA</sub> /CSB <sub>hom</sub>	-	0,70	0,74-0,78	0,59-0,60	0,57-0,61
CSB <sub>VFA</sub> /CSB <sub>gel</sub>	-	0,83-0,90	0,83-0,89	0,67-0,75	0,70-0,84
Temperatur	°C	11,3-16,8	10,3-20,9	16,8-24,4	19,2-24,2
CSB <sub>hom</sub> :NH <sub>4</sub> -N:PO <sub>4</sub> -P					
1. Woche		100:2,7:k.P. <sup>1</sup>	100:2,7:k.P.	100:3,6:1,1	100:2,4:0,7
2. Woche	-	100:3,2:k.P.	100:3,1:k.P.	100:2,6:0,6	100:2,9:0,7
3. Woche	-	-	100:3,7:0,9	-	100:3,4:0,7
4. Woche	-	-	100:3,5:0,8	-	-
CSB <sub>gel</sub> :NH <sub>4</sub> -N:PO <sub>4</sub> -P					
1. Woche		100:3,2:k.P.	100:3,2:k.P.	100:4,0:1,3	100:2,8:0,8
2. Woche	-	100:3,6:k.P.	100:3,7:k.P.	100:3,3:0,8	100:3,4:0,8
3. Woche	-	-	100:3,9:1,0	-	100:4,9:1,0
4. Woche	-	-	100:3,8:0,9	-	-
CSB <sub>VFA</sub> :NH <sub>4</sub> -N:PO <sub>4</sub> -P					
1. Woche		100:3,5:k.P.	100:3,7:k.P.	100:6,0:1,9	100:3,9:1,1
2. Woche	-	100:4,4:k.P.	100:4,1:k.P.	100:4,4:1,1	100:4,9:1,1
3. Woche	-	-	100:4,7:1,2	-	100:5,9:1,2
4. Woche	-	-	100:4,5:1,1	-	-
<b>Akkumulation</b>					
Temperatur	°C				
1. Woche		11,6-14,4	14,9-17,6	21,0-22,4	19,6-23,7
2. Woche		12,2-16,9	14,1-17,3	20,4-24,0	21,0-24,1
3. Woche		-	- <sup>2</sup>	-	20,8-24,1
4. Woche		-	11,9-14,7	-	-
CSB <sub>VFA</sub> -Feed <sup>3</sup>	mg L <sup>-1</sup>				
1. Woche		77	91	96	97
2. Woche		88	97	96	95
3. Woche		-	94	-	94
4. Woche		-	96	-	-

<sup>1</sup> Keine Probe. Aus organisatorischen Gründen konnten in der ersten Phase nicht alle Proben analysiert werden.

<sup>2</sup> Keine Akkumulation möglich gewesen, wegen einer Havarie der Versäuerung.

<sup>3</sup> Volumetrische Bezugsgröße ist das Startvolumen in der Akkumulation.

### 3.2.2.5 Entwässerung und Trocknung

Wie in Kapitel 3.2.1.7 erwähnt, konnte die PHA-angereicherte Biomasse nicht mit der KFP filtriert werden. Die im ÜSS der Kläranlage Buchenhofen vorhandene Flockenstruktur ging während der Selektion verloren. Die dadurch entstandenen, sehr feinen Partikel haben zu einer sofortigen Verstopfung der Filtertücher geführt. Ohne den Einsatz von Konditionierungsmittel wäre keine Filtration möglich gewesen. Im Projekt WOW! sollte jedoch die Verwendung von Konditionierungsmitteln vermieden werden, um die auf die Akkumulation folgende Extraktionsstufe nicht zu beeinflussen. Bei den Versuchen ab dem 10.08.21 wurde die Entwässerung mit der in Kapitel 3.2.1.7 beschriebenen Korbzentrifuge durchgeführt. Die Zeit nach dem Ende der Akkumulation bis zur vollständigen Entwässerung dauerte ca. 30-60 min. Anschließend wurde die entwässerte Biomasse für ca. 48 h bei 80 °C getrocknet.

Zur Eingrenzung möglicher Ursachen einer PHA-Abnahme während des Down-Streamings wurden an unterschiedlichen Stellen und mehreren Zeitpunkten Proben genommen. Ein Abbau des PHAs kann durch Stoffwechselaktivitäten während der Zeit nach der Akkumulation bspw. während einer Sedimentationsphase zur Eindickung bzw. bis zur vollständigen Entwässerung auftreten. Neben den unbehandelten Proben wurde als Test zur Stabilisierung des PHA-Gehalts in dieser Zeit das VFA-reiche Substrat zur pH-Wert-Absenkung auf ca. 5,5 zugegeben (25 % VFA-reiches Substrat, 75 % Fermentationsbrühe). Ein PHA-Abbau kann zusätzlich während der Zeit nach der Entwässerung bis zur vollständigen Trocknung auftreten. Durch Vorversuche deutete sich zudem an, dass sich die Oberfläche der Biomasse durch die Ofentrocknung stark verkrustete und das PHA sich dadurch nicht vollständig extrahieren ließ, im Gegensatz zu analytisch aufbereiteten Proben. Die analytische Aufbereitung der PHA-Proben zur Beurteilung der Selektion und Akkumulation wird in Kapitel 3.3.4 detailliert erläutert. Kurzgefasst wurden die Proben direkt nach der Akkumulation durch Säurezugabe (pH-Wert < 2) inaktiviert und gefriergetrocknet. Die Gefrier Trocknung sorgte für den Erhalt einer großen Oberfläche und damit guten Extrahierbarkeit. Durch Quervergleiche von inaktivierten und/oder gefriergetrockneten Proben mit unbehandelten und ofengetrockneten Proben konnten die o.g. mögliche Ursachen für eine PHA-Abnahme schrittweise untersucht werden. Tabelle 3-5 gibt einen Überblick der betrachteten Proben mit der jeweiligen Vergleichsprobe und den möglichen Gründen für die jeweilige Abnahme.

Tabelle 3-5: Proben zur Untersuchung der PHA-Stabilität im Down-Streaming

<b>Untersuchte Probe</b>	<b>Vergleichsprobe</b>	<b>Grund für mögliche Abnahme</b>
<b>Stabilität des PHA-Gehalts während Entwässerung und Trocknung (Kapitel 4.2.3.1)</b>		
Nach Entwässerung, unbehandelt und ofengetrocknet (80 °C, 48 h)	Nach Akkumulation, angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), gewaschen und gefriergetrocknet	Biologischer Abbau bis zur Entwässerung und während Ofentrocknung sowie verminderte Extrahierbarkeit durch Ofentrocknung
Nach Entwässerung, unbehandelt und ofengetrocknet (80 °C, 48 h)	Nach Entwässerung, angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), gewaschen und gefriergetrocknet	Biologischer Abbau während Ofentrocknung und verminderte Extrahierbarkeit durch Ofentrocknung
Nach Entwässerung, unbehandelt und ofengetrocknet (80 °C, 48 h)	Nach Entwässerung, angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), gewaschen und ofengetrocknet (80 °C, 48 h)	Biologischer Abbau während Ofentrocknung
Nach Entwässerung, angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), gewaschen und ofengetrocknet (80 °C, 48 h)	Nach Entwässerung, angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), gewaschen und gefriergetrocknet	Verminderte Extrahierbarkeit durch Ofentrocknung
<b>Zeitliche Stabilität des PHA-Gehalts nach der Akkumulation (Kapitel 4.2.3.2)</b>		
Angesäuert 0,5-6 h nach Akkumulation (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), und gefriergetrocknet	Angesäuert nach Akkumulation (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) und gefriergetrocknet	Biologischer Abbau bis zur Entwässerung
Nach Akkumulation VFA-stabilisiert, nach 0,5-6 h angesäuert (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), und gefriergetrocknet	Angesäuert nach Akkumulation (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) und gefriergetrocknet	Biologischer Abbau bis zur Entwässerung
Angesäuert 0,5-6 h nach Entwässerung (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), und gefriergetrocknet	Angesäuert nach Entwässerung (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), und gefriergetrocknet	Biologischer Abbau nach Entwässerung und während Ofentrocknung

### 3.3 Analytik

#### 3.3.1 Probenvorbereitung zur Analyse gelöster Parameter

Zur Feststoffabtrennung vor der Analyse der gelösten Parameter ( $CSB_{gel}$ ,  $NH_4-N$ ,  $PO_4-P$ , VFA) wurden die Proben zunächst bei 3.500-4.000 g für 10 min zentrifugiert (Varifuge 3.0, Fa. Heraeus, oder Sorvall LYNX 6000, Fa. Thermo Fischer). Anschließend wurde der Überstand nach der Zentrifugation mit einem Faltenfilter vorfiltriert (595 ½, D = 185 mm, Fa. Whatman) und das Filtrat durch einen Spritzenvorsatzfilter mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm erneut filtriert (Minisart, regenerierte Cellulose, D = 2 mm, Fa. Sartorius).

#### 3.3.2 Zusammenstellung der verwendeten Analysemethoden

Tabelle 3-6 fasst die verwendeten Analysemethoden zusammen. Alle Analysen konnten zeitnah durchgeführt werden mit Ausnahme der VFA- und PHA-Proben, für die daher eine Konservierung nötig war. Die Konservierungsmethoden der VFA- bzw. PHA-Proben werden in Kapitel 3.3.3 bzw. Kapitel 3.3.4 erläutert.

Tabelle 3-6: Übersicht der verwendeten Analysemethoden

Parameter	Methode	Anmerkungen
$CSB_{hom}$	DIN 38409-41	-
$CSB_{gel}$	Schnelltest + photometrische Messung	Hach Küvetten; LCK 514
TKN	DIN EN 25663	-
$NH_4-N$	Schnelltest + photometrische Messung	Hach Küvetten; LCK 303 oder 304
$P_{ges}$	DIN EN ISO 6878	-
$PO_4-P$	Schnelltest + photometrische Messung	Hach Küvetten; LCK 349 oder 350
TS und oTS	DIN 38 409-H 2-2	Schwarzbandfilter; 589/1, D = 100 mm, Fa. Whatman
TR	DIN EN 15934	-
oTR	DIN EN 15935	-
VFA		s. Kapitel 3.3.3
PHA		s. Kapitel 3.3.4
Eiweiß, Fett, Kohlenhydrate		s. Kapitel 3.3.5

#### 3.3.3 VFA

Nach der Feststoffabtrennung wurden die VFA-Proben zur Konservierung durch Zugabe von Schwefelsäure (96 %) auf einen pH-Wert  $\leq 2$  eingestellt und bei -20 °C eingefroren. Durch diese Konservierungsmethode ist eine Lagerung von bis zu 6 Monaten möglich (van Loosdrecht et al. 2016). Die VFA-Proben aus der Pilotanlage in

Wuppertal wurden zunächst gesammelt und ca. alle 3 Monate in einem Paket mit Trockeneiskühlung nach Kaiserslautern zur Analyse gesendet.

Die Messung der VFA-Konzentration und -Zusammensetzung erfolgte durch einen Ionenchromatograph mit Leitfähigkeitsdetektor (930 Compact IC Flex; Fa. Metrohm) und einer Kationenaustauschersäule (Metrosep Organic Acids - 250/7.8, Fa. Metrohm) unter folgenden Einstellungen:

- Injektionsvolumen: 10 mL,
- Eluent: 0,25 mmol L<sup>-1</sup> Schwefelsäure,
- Flussrate: 0,5 mL min<sup>-1</sup>,
- Druck: 3,4 Pa.

Die Proben wurden auf Ameisen-, Milch-, Essig-, Propion-, Butter-, iso-Butter-, Valerian-, iso-Valerian- und Capronsäure hin untersucht. Ameisensäure konnte in keiner Probe nachgewiesen werden.

Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgte als Massenkonzentration der Einzelsäuren. Zur Auswertung der VFA-Zusammensetzung wurden die Massenkonzentrationen stöchiometrisch in das Stoffmengenverhältnis umgerechnet. Die VFA-Konzentration wurde als Summenparameter CSB<sub>VFA</sub> berechnet. Der CSB der Einzelsäuren ergibt sich aus den Reaktionsgleichungen zur vollständigen Oxidation. Der CSB<sub>VFA</sub> ist demnach die Summe des CSB aller Einzelsäuren.

### 3.3.4 PHA

Bei der Analyse der PHA-Gehalte müssen zwei Probenarten unterschieden werden. Der erste Typ diente zur Bewertung der Selektion und Akkumulation und wurde direkt nach Ende der Akkumulation aus den Reaktoren entnommen. Mit dem zweiten Typ wurde die gesamte Prozesskette für den Pilotbetrieb inklusive des Down-Streamings bewertet. Diese Proben wurden demnach nach der Ofentrocknung genommen. Je nach Probenart fand die Aufbereitung vor Bestimmung des PHBV-Gehalts unterschiedlich statt.

Die Proben zur Bewertung der Selektion und Akkumulation wurden direkt nach Entnahme mit 96 %iger Schwefelsäure auf einen pH-Wert < 2 angesäuert, um die Mikroorganismen zu inaktivieren und damit einen PHA-Abbau zu verhindern. Die angesäuerten Proben wurden bei 4.430-4.500 g für 1 min zentrifugiert (Z 206 A, Fa. Hermle oder Sorvall LYNX 6000, Fa. Thermo Fischer) und der Überstand dekantiert. Anschließend wurde das feste Pellet gewaschen, indem es mit entionisiertem Wasser resuspendiert und erneut zentrifugiert wurde. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Die zentrifugierten Proben wurde bei -20 °C vor den weiteren Schritten gelagert. Die Proben der Pilotanlage wurden ca. alle 3 Monate in einem mit Trockeneis gekühlten Paket von Wuppertal nach Kaiserslautern gesendet. Die gefrorenen Proben wurden anschließend gefriergetrocknet (VaCo 5; Fa. ZIRBUS technology GmbH).

Die Proben zur Bewertung der gesamten Prozesskette des Pilotbetriebs wurden nach der Akkumulation unbehandelt, d.h. ohne Zugabe von Schwefelsäure zur Inaktivierung

entwässert und im Trockenschrank getrocknet (s. Kapitel 3.2.2.5). Die trocken-  
gelagerten Proben wurden, nachdem sie nach Kaiserslautern gesendet wurden, mit  
einem Mörser zerkleinert, um die Extraktionsoberfläche zu erhöhen.

Anschließend wurden für beide Probenarten der PHA-Gehalt und die  
PHA-Zusammensetzung angelehnt an die Methode nach Braunegg et al. (1978)  
analysiert. Dazu wurden als Doppelbestimmung jeweils ca. 5 mg der Biomasse in ein  
Zentrifugenglas eingewogen (9 mL, 16x100 mm, konischer Boden, DURAN-Glas, PTFE  
beschichtete GL 18 Kappendichtung). Anschließend wurden nacheinander folgende  
Chemikalien hinzu pipettiert:

- 1 mL Methanol-Lösung mit 5 % Schwefelsäure,
- 0,8 mL Chloroform,
- 0,2 mL Benzoesäure gelöst in Chloroform (5 mg mL<sup>-1</sup>) als interner Standard.

Darauffolgend wurden die Proben für 6 h in einem Thermoschüttler (MHR 23,  
Fa. Hettich) bei 100 °C gekocht und kontinuierlich bei 450 rpm geschüttelt. Nach  
Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zur Unterstützung der Phasenseparation 1 mL  
einer 1 %igen NaCl-Lösung zugegeben, geschüttelt und für 5 min bei 4.430-4.500 g  
zentrifugiert (Z 206 A, Fa. Hermle oder SORWALL LYNX 600; Fa. Thermo Fisher  
Scientific™). Die organische Phase wurde anschließend mit einer 1 mL-Spritze  
aufgezogen und in GC-Gläser überführt. Die organische Phase wurde mittels GC-FID  
gemessen (Agilent 8860 design; Fa. Agilent Technologies™) mit einer HP 5 Säule (30 m  
x 0.32 mm, 0.2 µm) und folgenden Einstellungen analysiert:

- Injektionsvolumen 0,5 µL,
- Helium-Flussrate 20 mL min<sup>-1</sup>,
- Split-Ratio 1:50 mit Stickstoff,
- Detektortemperatur 250 °C,
- Aufheizrate 10 °C min<sup>-1</sup>, nach anfänglicher Temperaturhaltephase von 4 min  
bei 60 °C.

Die Berechnung der HB/HV-Gehalte wurde durch eine Kalibration mit einem PHBV-  
Standard (poly(3-hydroxybutyric acid-co-3-hydroxyvaleric acid), 8 % PHV-Gehalt Fa.  
Sigma-Aldrich Co.) und der o.g. Benzoesäure als interner Standard durchgeführt. Alle  
PHA-Gehalte wurden als Anteil der oTS berechnet.

### **3.3.5 Protein-, Fett- und Kohlenhydrat-Bestimmung**

Um den Einfluss der Zusammensetzung der Abwässer aus der Lebensmittelindustrie  
auf die Versäuerung untersuchen zu können, wurden für die in Kapitel 3.1.1  
beschriebenen Versuche neben den siedlungswasserwirtschaftlichen  
Standardparametern zusätzlich der Protein, Fett- und Kohlenhydratgehalt bestimmt.  
In Anlehnung an Ay (2017) wurde eine vereinfachte Methode zur Charakterisierung der  
Abwässer entwickelt, die in siedlungswasserwirtschaftlichen Laboren umsetzbar ist.  
Der Proteingehalt wurde über die Bestimmung des Kjeldahl-Stickstoffs ermittelt. Vom  
Kjeldahl-Stickstoff wurde zur Berechnung des N<sub>org</sub> der Ammonium-Stickstoff

subtrahiert. Durch die Annahme, dass Proteine im Mittel einen Stickstoffanteil von 16 % haben, kann durch Multiplikation des  $N_{\text{org}}$  mit einem Umrechnungsfaktor von 6,25 der Summenparameter Gesamtprotein berechnet werden (Ay 2017; EU Verordnung 1169/2011 2011). Abweichend zu Ay (2017), die den Fettgehalt nach VDLUFA Bd. III bestimmt hat, wurde in der vorliegenden Arbeit zur Vereinfachung der Fettgehalt mit der Mikromethode nach Schulte (2001) als Summenparameter bestimmt.

Bei der Mikromethode nach Schulte (2001) handelt es sich um einen sauren Aufschluss mit Extraktion der Fettphase. Dabei wurden 2 g Probe mit 15 mL HCl (25 %) und 5 mL Toluol in ein Zentrifugenglas pipettiert und bis zur vollständigen Suspension geschüttelt. Anschließend wurden die Proben für 2 h bei 120 °C in einem Ofen gekocht und ca. alle 30-40 min geschüttelt. Die Proben wurden nach dem Abkühlen ein weiteres Mal geschüttelt und danach für 2 min bei 3.000 rpm zentrifugiert (Varifuge 3.0, Fa. Heraeus). Aus der oberen organischen Phase wurden 1 mL in eine tarierte Aluschale pipettiert, bei ca. 100 °C im Trockenschrank abgedampft und der Rückstand abschließend gegengewogen. Der Fettgehalt lässt sich aus der folgenden Formel berechnen:

$$F = \frac{V_1 \cdot 100}{\left(\frac{V_2}{A} - \frac{1}{0,92}\right) \cdot E} \quad \text{Formel 3-1}$$

Dabei sind:

- $F$ : Fettgehalt in %.
- $V_1$ : Toluolvolumen (5 mL).
- $V_2$ : Abpipettiertes Extraktionsvolumen.
- $A$ : Auswaage in g.
- $E$ : Einwaage in g.
- 0,92: mittlere Dichte von Fett in  $\text{g mL}^{-1}$ .

Unter der Annahme, dass sich keine größeren unbekannteren Fraktionen in den Lebensmittelabwässern befanden, ergibt sich der Kohlenhydratgehalt als Differenz des Gesamtprotein- und Fettgehalts vom organischen Trockenrückstand (s. Formel 3-2) (Ay 2017). Ballaststoffe werden dabei als Kohlenhydrate gewertet.

$$K = oTR - (TKN - NH_4 - N) \cdot 6,25 - F \cdot E \quad \text{Formel 3-2}$$

Dabei sind:

$K$ : Kohlenhydratgehalt in  $\text{g L}^{-1}$ .

$oTR$ : organischer Trockenrückstand in  $\text{g L}^{-1}$ .

$TKN$ : Kjeldahlstickstoff in  $\text{g L}^{-1}$ .

$NH_4 - N$ : Ammoniumstickstoff in  $\text{g L}^{-1}$ .

6,25: Umrechnungsfaktor von organischem Stickstoff in Gesamtproteingehalt.

$F$ : Fettgehalt in %.

$E$ : Faktor 10 zur Umrechnung des Fettgehalts von % in  $\text{g L}^{-1}$ .

Diese Methode wurde im Rahmen eines studentischen Projekts anhand von zahlreichen Nahrungsmittelanalysen validiert (Raudonat 2019). Vor jedem der Versuche aus Kapitel 3.1.1 wurde zur Validierung eine Mischung aus Faulschlamm mit Milch und eine Mischung aus Abwasser und Milch analysiert (s. Tabelle 8-1 in Anhang A 1).

### 3.4 Berechnungen

#### 3.4.1 VFA-Ausbeute

Bei den Untersuchungen der VFA-Produktion wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, welcher Anteil des  $CSB_{\text{hom}}$  im Rohabwasser in VFA umgewandelt werden konnte. Bereits vorhandene VFA in den Rohabwasserströmen wurden dabei als Teil der VFA-Ausbeute gewertet, um eine substratspezifische Betrachtungsweise zu ermöglichen.

Die VFA-Ausbeute berechnet sich demnach aus:

$$Y_{VFA} = \frac{CSB_{VFA,end}}{CSB_{hom,in}} \quad \text{Formel 3-3}$$

Dabei sind:

$Y_{VFA}$ : VFA-Ausbeute.

$CSB_{VFA,end}$ : CSB der VFA am Ende der Versäuerung.

$CSB_{hom,in}$ : homogenisierter CSB des Eingangsstroms.

#### 3.4.2 Theoretischer HB-/HV-Anteil

Unter der vereinfachten Annahme, dass aus Essig- und (iso-)Buttersäure PHB und aus Propion- und (iso-)Valeriansäure PHV produziert wird (s. Kapitel 2.1), kann nach Formel



3-4 aus dem Verhältnis der Stoffmengen und der Anzahl der Kohlenstoffatome in den jeweiligen VFA der HB- bzw. HV-Anteil berechnet werden:

$$HB = \frac{n_{HAc} \cdot 2 + n_{H(iso-)Bu} \cdot 4}{n_{HAc} \cdot 2 + n_{HPro} \cdot 3 + n_{H(iso-)Bu} \cdot 4 + n_{H(iso-)Val} \cdot 5} \quad \text{Formel 3-4}$$

Dabei sind:

*HB*: Theoretischer Hydroxybutyrat-Anteil.

$n_i$ : Stoffmengenkonzentration der jeweiligen Einzelsäure.

2, 3, 4, 5: Anzahl der Kohlenstoffatome der jeweiligen Einzelsäure.

Der HV-Anteil berechnet sich äquivalent durch Einsetzen von Propion- und (iso-)Valeriansäure und der dazugehörigen Anzahl an Kohlenstoffatomen von 3 bzw. 5 im Zähler von Formel 3-4.

### 3.4.3 Feast/Cycle-Verhältnis

Das Feast/Cycle(F/C)-Verhältnis wird aus dem Quotienten der Länge der Feast-Phase und der Zyklusdauer berechnet. Während die Zyklusdauer in dieser Arbeit in allen Versuchen konstant auf 12 h eingestellt wurde, musste die Länge der Feast-Phase für jeden Zyklus einzeln bestimmt werden. Die Feast-Phase wurde dabei als die Zeit des erhöhten Sauerstoffbedarfs nach Start einer Substratzugabe (Feed) definiert. Der erhöhte Sauerstoffbedarf konnte am Verlauf der gelösten Sauerstoffkonzentration (DO) im Selektionsreaktor abgelesen werden (vgl. Abbildung 2-3 in Kapitel 2.2.1). Die Feast-Phase begann demnach mit dem Start eines Feeds und endete, sobald der DO wieder anstieg. Das F/C-Verhältnis berechnet sich damit aus:

$$F/C = \frac{t_{Feast}}{t_{Zyklus}} = \frac{t_{Feed \rightarrow DO-Anstieg}}{t_{Zyklus}} \quad \text{Formel 3-5}$$

Dabei sind:

$t_{Feast}$ : Dauer des Feast-Phase.

$t_{Zyklus}$ : Zyklusdauer; in dieser Arbeit konstant 12 h.

$t_{Feed \rightarrow DO-Anstieg}$ : Zeitraum vom Start eines Feeds bis zum Anstieg des gelösten Sauerstoffgehalts.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Laboruntersuchungen mit Industrieabwässern

#### 4.1.1 Eignung von Abwässern der Lebensmittelindustrie zur VFA-Produktion

##### 4.1.1.1 Zusammensetzung der Rohabwässer

Für eine erste Beurteilung der Eignung der Abwässer zur PHA-Produktion sind in Tabelle 4-1 die Analysenergebnisse der Rohabwässer nach Abholung aus den Firmen zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Analysenergebnisse der Rohabwässer nach Abholung<sup>1</sup>

Parameter	Einheit	Kartoffel	Brauerei	Molkerei	Pizza
TR	g L <sup>-1</sup>	5,2	2,6	5,0	1,3
GV	%	66	59	41	54
Kohlenhydrate		2,0	0,9	0,6	0,5
Eiweiß	g L <sup>-1</sup>	1,5	0,6	0,6	0,2
Fett		0	0	0,8	0
Kohlenhydrate		58	60	31	66
Eiweiß	%	42	40	28	34
Fett		0	0	41	0
CSB <sub>hom</sub>	mg L <sup>-1</sup>	10.202	4.960	3.917	1.171
CSB <sub>gel</sub>	mg L <sup>-1</sup>	2.504	4.246	2.746	673
CSB <sub>VFA</sub>	mg L <sup>-1</sup>	336	871	73	314
CSB <sub>VFA</sub> /CSB <sub>hom</sub>	-	0,03	0,18	0,02	0,27
N <sub>org</sub>	mg L <sup>-1</sup>	232	100	93	39
NH <sub>4</sub> -N	mg L <sup>-1</sup>	11,9	<0,05	0,4	1,6
PO <sub>4</sub> -P	mg L <sup>-1</sup>	13,4	5,6	9,1	5,6
CSB <sub>hom</sub> :NH <sub>4</sub> -N:PO <sub>4</sub> -P	-	100:0,1:0,1	100:0:0,1	100:0,0:0,2	100:0,1:0,5

Die Abwässer aus der Kartoffelverarbeitung, der Brauerei und der Pizzaherstellung enthielten kein Fett (s. Tabelle 4-1). Alle drei Abwässer wiesen am meisten Kohlenhydrate zu ähnlichen Anteilen von 58 %, 60 % und 66 % auf. Entsprechend lagen die Eiweißanteile im Bereich von 42 %, 40 % und 34 %. Das Molkereiabwasser bestand mit 41 % zum größten Teil aus Fetten. Damit kann bereits vor der Versäuerung angenommen werden, dass das Molkereiabwasser durch das schlechtere

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

Versäuerungspotential von Fetten bei niedrigen pH-Werten geringere VFA-Ausbeuten liefert als Abwässer mit höheren Kohlenhydrat- und Eiweißanteilen (vgl. Vázquez-Fernández et al. 2022). Mit dieser Kenntnis und ausgehend vom  $CSB_{\text{hom}}$  der Abwässer kann ebenfalls noch vor der Versäuerung abgeschätzt werden, ob die in Kapitel 2.3.2 aus der Literatur abgeleiteten Orientierungswerte der  $CSB_{\text{VFA}}$ -Mindestkonzentrationen zur Selektion von  $0,62 \text{ g L}^{-1}$  und zur Akkumulation von  $2 \text{ g L}^{-1}$  erreicht werden können. Vergleichbare Studien mit anzunehmend kohlenhydratreichen Abwasser- bzw. Restströmen wie bspw. Brauereiabwasser oder mit Zuckerrohrmelasse konnten VFA-Ausbeuten von 60 % (Ben et al. 2016) bzw. 63 % (Albuquerque et al. 2011) erzielen. Somit kann eine Eignung des in dieser Arbeit untersuchten Brauereiabwassers und des Abwassers aus der Kartoffelverarbeitung zur PHA-Produktion im Hinblick auf die erzielbaren VFA-Konzentrationen als wahrscheinlich eingestuft werden. Beim Molkereiabwasser wäre eine VFA-Ausbeute von 16 % für die Selektion bzw. 51 % für die Akkumulation nötig, um die  $CSB_{\text{VFA}}$ -Mindestkonzentrationen zu erreichen. Bei Untersuchungen mit ähnlichem Abwasser aus der Milch- und Eiscremeverarbeitung konnte eine VFA-Ausbeute von ca. 34 % (Chakravarty et al. 2010) erreicht werden. Daher ist es beim Molkereiabwasser fraglich, ob die  $CSB_{\text{VFA}}$ -Mindestkonzentration zur Akkumulation erreicht werden kann, jedoch nicht auszuschließen. Vielmehr muss bei einem Abwasser mit hohem Fettgehalt verstärkt auf die Prozessbedingungen geachtet werden. Bspw. erreichten Campanari et al. (2017) bei der Versäuerung von Olivenölabwasser VFA-Ausbeuten von 12-62 % in Abhängigkeit der Temperatur, des pH-Werts und der Verdünnungsrate. Die höchste VFA-Ausbeute wurde bei  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , einem pH-Wert von 9,5 und einer Verdünnung von 1:4 bei einem  $CSB_{\text{hom,roh}}$  von ca.  $53 \text{ g L}^{-1}$  erreicht.

Das Abwasser aus der Pizzaproduktion wies mit einem  $CSB_{\text{hom}}$  von  $1,2 \text{ g L}^{-1}$  eine vergleichsweise niedrige Konzentration auf. Bei dieser Stichprobe kann demnach die  $CSB_{\text{VFA}}$ -Mindestkonzentration zur Akkumulation von  $2 \text{ g L}^{-1}$  nach Bengtsson et al. (2017b) nicht erreicht werden. Für das Erreichen der in der Literatur niedrigsten getesteten  $CSB_{\text{VFA}}$ -Konzentration zur Selektion von  $0,62 \text{ g L}^{-1}$  (vgl. Kapitel 2.3.2) wäre eine VFA-Ausbeute von ca. 52 % nötig. Wie in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben, wurde der niedrige  $CSB_{\text{hom}}$  durch Verzögerungen im Produktionsbetrieb verursacht. Laut Betriebspersonal kann in der Regel ein  $CSB_{\text{hom}}$  von  $4\text{-}6 \text{ g L}^{-1}$  erwartet werden, weshalb die prinzipielle Eignung zur PHA-Produktion nicht ausgeschlossen werden kann. Dies wird zusätzlich beim Blick auf die bereits vorhandenen VFA der Rohabwässer verdeutlicht. Beim Abwasser aus der Pizzaproduktion lagen nach der Abholung 27 % des  $CSB_{\text{hom}}$  als VFA vor. Dies war der höchste Wert im Vergleich zu den anderen Abwässern, was ein Hinweis auf das grundsätzlich gute Versäuerungspotential sein kann.

Für den Betrieb der Selektionsstufe ist es wichtig, dass ausreichend biologisch verfügbare Nährstoffe im Substrat vorliegen, um ein Biomassewachstum zu ermöglichen. Beim Blick auf das C:N:P-Verhältnis fällt auf, dass bei allen Abwässern ein Mangel an biologisch verfügbarem N und P vorlag (Tabelle 4-1). Somit kann bereits vor

der Versäuerung gefolgert werden, dass der Nährstoffgehalt für ein Biomassewachstum in der Selektion problematisch werden könnte. Bisherige Studien mit Industrieabwässern zur PHA-Produktion mit vorheriger Selektion umgehen diese Problematik, indem in der Selektion entweder dem versäuerten Abwasser synthetische Nährmedien zugesetzt werden (Tamis et al. 2018; Carvalho et al. 2022; Ben et al. 2016; Grazia et al. 2017; Chen et al. 2017) oder in der Selektion synthetische Substrate verwendet werden und erst in der Akkumulation das reale versäuerte Abwasser zugegeben wird (Tamang et al. 2019; Tamang et al. 2021). Die Zugabe von synthetischen Nährmedien in einem großtechnischen Betrieb sollte zumindest aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten kritisch hinterfragt werden. Um die damit verbundenen erhöhten Produktionskosten zu vermeiden, sollte für nachhaltige Entwicklungsschritte in der Zukunft nach alternativen Nährstoffquellen aus Reststoffen gesucht werden, idealerweise im Produktionsbetrieb oder im näheren Umfeld.

Bei der Akkumulation wird davon ausgegangen, dass Stressfaktoren wie ein Nährstoffmangel eine erhöhte PHA-Einlagerung der Bakterien auslöst (u. a. Bengtsson et al. 2008; Montiel-Jarillo et al. 2017). Daher könnte für nährstoffarme Abwasserströme die PHA-Produktionsvariante ohne vorherige Selektion (s. Kapitel 2.2) in Betracht gezogen werden.

#### **4.1.1.2 VFA-Konzentration und -Ausbeute**

Abbildung 4-1 zeigt die  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen während der Versäuerungsversuche. In Abbildung 4-1 a) sind die Versuchsansätze mit dem möglichst hohen  $CSB_{hom,Start}$  und in Abbildung 4-1 b) die Ansätze mit einem  $CSB_{hom,Start}$  von  $2 \text{ g L}^{-1}$  dargestellt. Das Pizzaabwasser bildet aufgrund des geringen  $CSB_{hom}$  eine Ausnahme und wird zum Vergleich in Abbildung 4-1 a) und b) gezeigt. Neben der grafischen Darstellung sind in der Zusammenfassung für diesen Versuchsblock (s. Kapitel 4.1.1.6) in Tabelle 4-5 die Ergebnisse tabellarisch zusammengefasst.

Am Tag 0 der Versuchsdauer ist bei allen Abwässern zu beachten, dass bereits VFA nachgewiesen wurden (s. Abbildung 4-1). Die Abwasserproben wurden jeweils einen Tag vor dem Versuchsstart bei den Firmen abgeholt und über Nacht bei etwa  $4 \text{ °C}$  in einem Kühlschrank gelagert. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass eine Versäuerung bereits begonnen hatte. Beim Brauereiabwasser ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass das Abwasser aus einem Misch- und Ausgleichbehälter entnommen wurde. Die Aufenthaltszeit ist unbekannt und schwankt sehr stark je nach aktuellem Produktionsplan. Bereits vorhandene Säuren des Rohabwassers wurden als Teil der VFA-Ausbeute berücksichtigt (vgl. Kapitel 3.4.1). Die  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen im Inokulum waren bei den jeweiligen Versuchsblöcken nach einer Woche Ausfaulen im Bereich von  $6,6\text{-}9,2 \text{ mg L}^{-1}$  und wurden daher vernachlässigt.

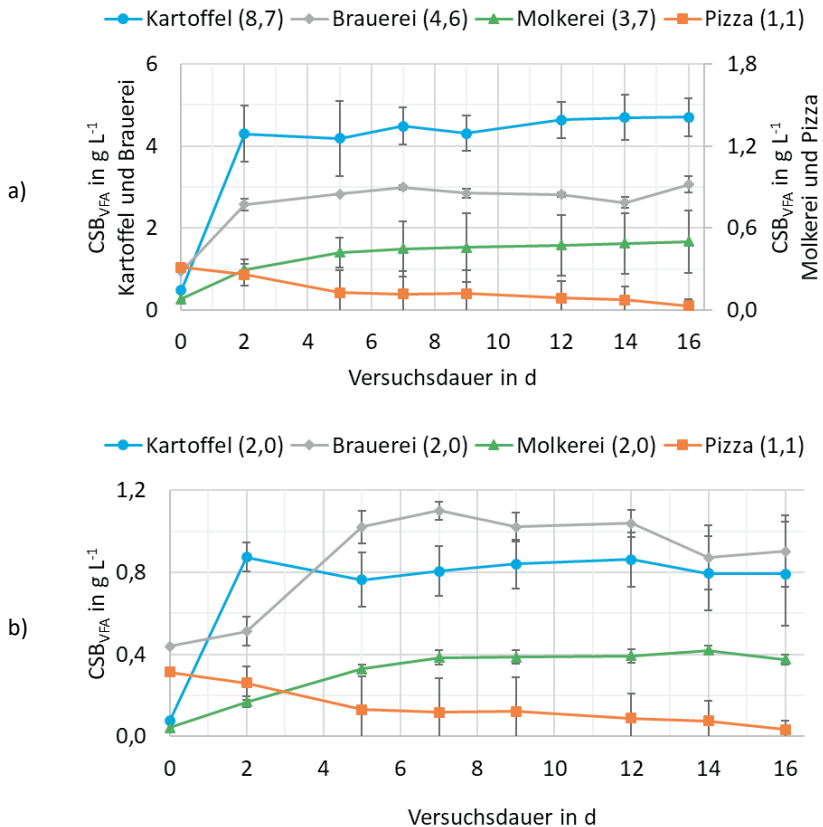


Abbildung 4-1: Entwicklung des  $CSB_{VFA}$  in den Versäuerungsversuchen mit Industrieabwässern a) Ansätze mit möglichst hohem  $CSB_{hom,Start}$ , b) Ansätze mit  $CSB_{hom,Start}$  von  $2 g L^{-1}$ ; Dargestellt sind Mittelwert und Standardabweichung aus dem Dreifach-Ansatz. In Klammern ist der  $CSB_{hom}$  in  $g L^{-1}$  zum Start der Versuche angegeben.<sup>1</sup>

Der  $CSB_{VFA}$  der kohlenhydratreichen Versuchsansätze Kartoffel (8,7), Brauerei (4,6), Kartoffel (2,0) und Brauerei (2,0) war bereits nach 2-5 Tagen über der in Kapitel 2.4 beschriebenen Mindest-VFA-Konzentration zur Selektion von  $0,62 g L^{-1}$  (s. Abbildung 4-1). Alle anderen Ansätze konnten diese Konzentration nicht erreichen. Das fetthaltige Abwasser aus der Molkerei wies in beiden Verdünnungsansätzen deutlich

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

niedrigere CSB<sub>VFA</sub>-Konzentrationen mit 0,5 g L<sup>-1</sup> und 0,4 g L<sup>-1</sup> auf als bei den Ansätzen aus dem Abwasser der Kartoffelchips-Produktion und der Brauerei.

Ein Sonderfall bildet der Ansatz des Pizzaabwassers. Wie bereits erwähnt, war der CSB<sub>hom</sub> des Rohabwassers am Abholtag mit etwa 1,2 g L<sup>-1</sup> vergleichsweise niedrig. Während der Versuchslaufzeit konnte trotz regelmäßiger Einstellung des pH-Werts auf < 6 eine Abnahme des CSB<sub>VFA</sub> nicht verhindert werden. Der Verlust ist vermutlich auf eine Methanproduktion zurückzuführen, die zu einem fast vollständigen Abbau der VFA bis zum Versuchsende führte (s. Kapitel 4.1.1.5).

Zur Einschätzung des VFA-Produktionspotentials aus den Abwasserströmen ist neben dem CSB<sub>VFA</sub> die Betrachtung der VFA-Ausbeute nötig. Dazu sind in Tabelle 4-2 die maximalen VFA-Ausbeuten für alle Versuchsansätze zusammengefasst. Bei den meisten Versuchsansätzen wurden die maximalen Ausbeuten erste gegen Ende der Versuchsdauer erreicht. In der Regel stellte sich jedoch bereits nach 2-5 Tagen eine Plateauphase des CSB<sub>VFA</sub> ein (s. Abbildung 4-1), in der die Ausbeuten annähernd so hoch waren wie am Tag der maximalen Ausbeute. In Tabelle 4-2 sind daher zusätzlich die VFA-Ausbeuten nach 5 Tagen aufgelistet. Als Grundlage für einen kontinuierlichen Prozess begünstigt eine Reaktionszeit bzw. eine SRT in der Größenordnung von 5-8 Tagen dabei das Ausschwemmen von Methanproduzenten (Appels et al. 2008). Bei einer kürzeren Reaktionszeit kann zudem das nötige Reaktionsvolumen für einen großtechnischen Prozess kleiner gehalten werden.

Tabelle 4-2: VFA-Ausbeuten und max. VFA-Konzentration aus der Versäuerung von Industrieabwässern; Mittelwert und Standardabweichung aus dem Dreifach-Ansatz. In Klammern ist der CSB<sub>hom</sub> in g L<sup>-1</sup> zum Start der Versuche angegeben.<sup>1</sup>

Versuchsansatz	Tag der max. VFA-Ausbeute	Max. VFA-Ausbeute in %	VFA-Ausbeute nach 5 Tagen in %
Kartoffel (8,7)	16	54 ± 5	52 ± 5
Kartoffel (2,0)	2	44 ± 4	40 ± 6
Brauerei (4,6)	16	67 ± 4	66 ± 1
Brauerei (2,0)	7	55 ± 2	55 ± 2
Molkerei (3,7)	16	14 ± 6	12 ± 5
Molkerei (2,0)	14	21 ± 1	19 ± 2
Pizza (1,1)	0	27 ± 0	10 ± 15

Sowohl beim Abwasser aus der Kartoffelchips-Herstellung als auch aus der Brauerei wurden bei den höher konzentrierten Versuchsansätzen höhere VFA-Ausbeuten

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

erzielt. Die Unterschiede zu den niedrig konzentrierten Versuchsansätzen könnten durch stärkere Verluste wegen einer möglichen Methanproduktion zu erklären sein. Die geringeren VFA-Konzentrationen und die dazugehörigen pH-Werte haben vermutlich die Methanbildung nicht vollständig gehemmt (s. Kapitel 4.1.1.5). Die Ausbeuten der Versuchsansätze Kartoffel (8,7) und Brauerei (4,6) lagen mit  $54 \% \pm 5 \%$  und  $67 \% \pm 4 \%$  etwa in der Größenordnung von Untersuchungen mit anzunehmend kohlenhydratreichen Abwasser- bzw. Restströmen wie 60 % mit Brauereiabwasser (Ben et al. 2016) oder 63 % mit Zuckerrohrmelasse (Albuquerque et al. 2011). Bei der Molkerei wies die niedrigere Startkonzentration eine höhere VFA-Ausbeute auf, was vermutlich auf hohe VFA-Verluste bei einem Reaktor des Ansatzes Molkerei (3,7) zurückzuführen ist (s. Kapitel 4.1.1.5). Die Ausbeuten des fetthaltigen Molkereiabwassers von maximal  $14 \% \pm 6 \%$  bzw.  $21 \% \pm 1 \%$  sind deutlich niedriger als die maximalen Ausbeuten bei den kohlenhydratreichen Abwässern aus der Kartoffelchips-Herstellung und der Brauerei. Die Ergebnisse bestätigen demnach die Einschätzung nach Analyse der Zusammensetzung der Rohabwässer, dass ein fetthaltiges Abwasser unter sauren Bedingungen schlechter versäuert (s. Kapitel 4.1.1.1). Damit konnte die Eignung der Analyse der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettgehalte bestätigt werden, um Vorhersagen des Versäuerungspotentials bereits vor dem eigentlichen Versäuerungstest zu treffen bzw. die Prozessbedingungen gezielt an die Abwasserbeschaffenheit anzupassen. Höhere VFA-Ausbeuten beim Molkereiabwasser wären demnach bei basischen pH-Werten zu erwarten (vgl. Campanari et al. 2017).

Bei Voruntersuchungen mit Molkereiabwasser wurde nach Abholung ein  $CSB_{\text{hom}}$  von ca.  $14 \text{ g L}^{-1}$  gemessen, womit auch bei den o.g. Ausbeuten ausreichend VFA produziert werden könnten. Die großen Unterschiede des  $CSB_{\text{hom}}$  bei einzelnen Stichproben der Industrieabwässer verdeutlichen, dass es für eine weitere Prozessentwicklung nötig ist, den Ablauf der Produktionsstätten mindestens über den Zeitraum zu beproben, in dem mit Schwankungen durch den Produktionsplan zu rechnen ist. Daraus ableitend können in einem Planungsprozess notwendige Kapazitäten zum Volumen- und Konzentrationsausgleich berücksichtigt werden. Diese könnten über anaerobe Misch- und Ausgleichsbehälter vor oder nach der Versäuerung oder über eine entsprechende Dimensionierung des Versäuerungsvolumens eingeplant werden. In jedem Fall ist der Betrieb so zu gestalten, dass bei niedrigen CSB-Zulaufkonzentrationen durch einen Konzentrationsausgleich eine Methanentstehung vermieden wird. Zudem sollte die produzierte  $CSB_{\text{VFA}}$ -Konzentration möglichst stabil bleiben, um gleichbleibende Zulaufkonzentrationen zur Selektion und Akkumulation zu gewährleisten. Weiterhin ist durch ein Volumenausgleich sicherzustellen, dass ein Betrieb der nachfolgenden Selektion auch an produktionsfreien Tagen, wie z.B. an Wochenenden, möglich ist.

Aufgrund des niedrigen CSB des Pizaabwassers bei der Abholung (vgl. Tabelle 4-1) und des fast vollständigen Abbaus der VFA während des Versuchszeitraums kann durch den ausgeprägten Abbau ein Einfluss auf die VFA-Zusammensetzung und den VFA-Anteil

nicht ausgeschlossen werden. Dieses Abwasser wurde daher bei der Auswertung der VFA-Zusammensetzung und des VFA-Anteils ausgeschlossen.

#### **4.1.1.3 VFA-Zusammensetzung**

Die molare VFA-Zusammensetzung der Einzelsäuren am Tag der maximalen Ausbeute und an Tag 5 wurde bei fast allen Versuchsansätzen von Essigsäure dominiert (s. Abbildung 4-2). Die beiden Ansätze aus der Kartoffelchips-Herstellung und der Molkerei wiesen jeweils unabhängig ihrer Startkonzentration ähnliche VFA-Verhältnisse auf. Beim Brauereiabwasser hingegen wurde bei der höheren Startkonzentration deutlich mehr Buttersäure nachgewiesen. Einflussfaktoren auf die VFA-Zusammensetzung können der pH-Wert, Temperatur, Substratzusammensetzung, Konzentration und Betriebsweise sein (Kleerebezem und van Loosdrecht 2007). Da alle Faktoren bei den beiden Brauereiansätzen bis auf die Starkkonzentration gleich waren, liegt die Vermutung nahe, dass dies die Ursache für die unterschiedliche VFA-Zusammensetzung war. Da der Einfluss der Startkonzentration auf die VFA-Zusammensetzung bei den anderen Abwässern nicht beobachtet werden konnte, sind weitere nicht zu identifizierende Einflussfaktoren oder unkontrollierbare Wechselwirkungen zwischen den Reaktionsbedingungen nicht auszuschließen.

Größere Unterschiede der VFA-Zusammensetzung am Tag der maximalen Ausbeute zu Tag 5 konnten bei keinem Versuchsansatz beobachtet werden. Lediglich das Molkereiabwasser wies in beiden Versuchsansätzen nach Tag 5 mehr Buttersäure als nach 16 bzw. 14 Tagen auf. Das fetthaltige Abwasser aus der Molkerei wies zudem im Gegensatz zu den kohlenhydratreichen Abwässern ein größeres Spektrum verschiedener Säuren auf. Brison et al. (2022) haben einen ähnlichen Effekt bei einem Vergleich eines tendenziell kohlenhydratreichen Substrats (Primärschlamm) mit einem tendenziell proteinhaltigen Substrat (Überschussschlamm) beschrieben. In ihrem Fall war bei dem proteinreicheren Substrat eine komplexere Mischung der Einzelsäuren nachweisbar im Vergleich zu dem kohlenhydratreichen Substrat. Ebenso wurde nur beim Molkereiabwasser Milchsäure nachgewiesen, die vermutlich aus der Lactose umgewandelt wurde.



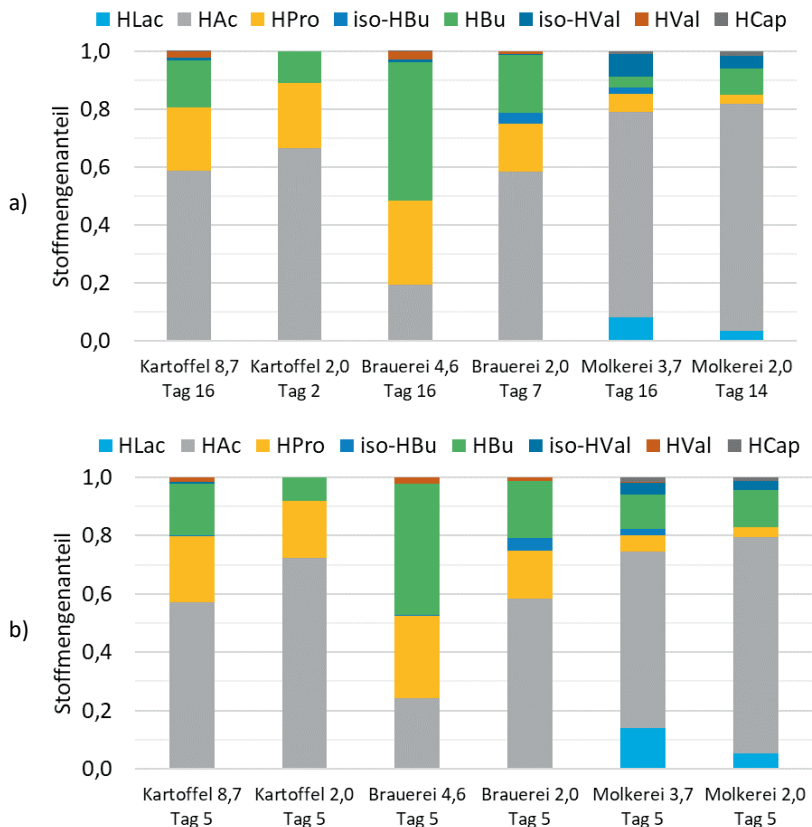


Abbildung 4-2: Molare VFA-Zusammensetzung der versäuerten Industrieabwässer; a) Am Tag der maximalen VFA-Ausbeute, b) An Tag 5; Die Zahlenwerte bei der Bezeichnung der Versuchsansätze beziehen sich auf den CSB<sub>hom</sub> in g L<sup>-1</sup> bei Versuchsstart; Die Abkürzungen in der Legende stehen in der angegebenen Reihenfolge für Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, iso- und n-Buttersäure, iso- und n-Valeriansäure und Capronsäure. Ameisensäure wurde ebenfalls gemessen, konnte jedoch in keinem der Versuchsansätze nachgewiesen werden. Die Einzelwerte sind in Tabelle 8-2 in Anhang A 1 aufgelistet.<sup>1</sup>

Mit der VFA-Zusammensetzung lässt sich aus der Summe der VFA mit gerader Anzahl an Kohlestoffatomen (Essig- und Buttersäure) sowie der Summe der VFA mit ungerader Zahl an Kohlenstoffatomen (Propion- und Valeriansäure) ein theoretisches HB/HV-

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

Verhältnis berechnen (s. Kapitel 3.4.2). In Tabelle 4-3 sind die Verhältnisse der HB/HV-Vorprodukte für den Tag der maximalen Ausbeute und nach 5 Tagen aufgelistet.

Tabelle 4-3: HB/HV-Vorprodukte berechnet aus den molaren Kohlenstoffanteilen der Einzelsäuren<sup>1</sup>

Versuchsansatz	Verhältnis HB/HV-Vorprodukte bei max. Ausbeute in %	Verhältnis HB/HV-Vorprodukte an Tag 5 in %
Kartoffel (8,7)	69 / 31	70 / 30
Kartoffel (2,0)	72 / 28	75 / 25
Brauerei (4,6)	69 / 31	71 / 29
Brauerei (2,0)	78 / 22	78 / 22
Molkerei (3,7)	75 / 25	87 / 13
Molkerei (2,0)	87 / 13	92 / 8

In allen Versuchsansätzen waren die HB-Vorprodukte deutlich höher als die HV-Vorprodukte (s. Tabelle 4-3). Damit ist bei den getesteten Abwässern mit PHBV-Co-Polymeren mit erhöhtem PHB-Anteil zu rechnen (s. Kapitel 2.1).

#### 4.1.1.4 VFA-Anteil

Zur Beurteilung, ob mit den versäuerten Substraten eine effektive Selektion begünstigt wird (vgl. Kapitel 2.3.2), ist in Abbildung 4-3 der VFA-Anteil über den Versuchszeitraum dargestellt. Um den Küvettentest-Verbrauch zu minimieren und um über den Versuchszeitraum das entnommene Reaktionsvolumen möglichst gering zu halten, wurde nicht an jedem Probennahmetag der CSB<sub>gel</sub> gemessen. Aus dem konsistenten Trend der Kurven lässt sich jedoch schließen, dass die Häufigkeit der Analysen zur Bewertung ausreichte.

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

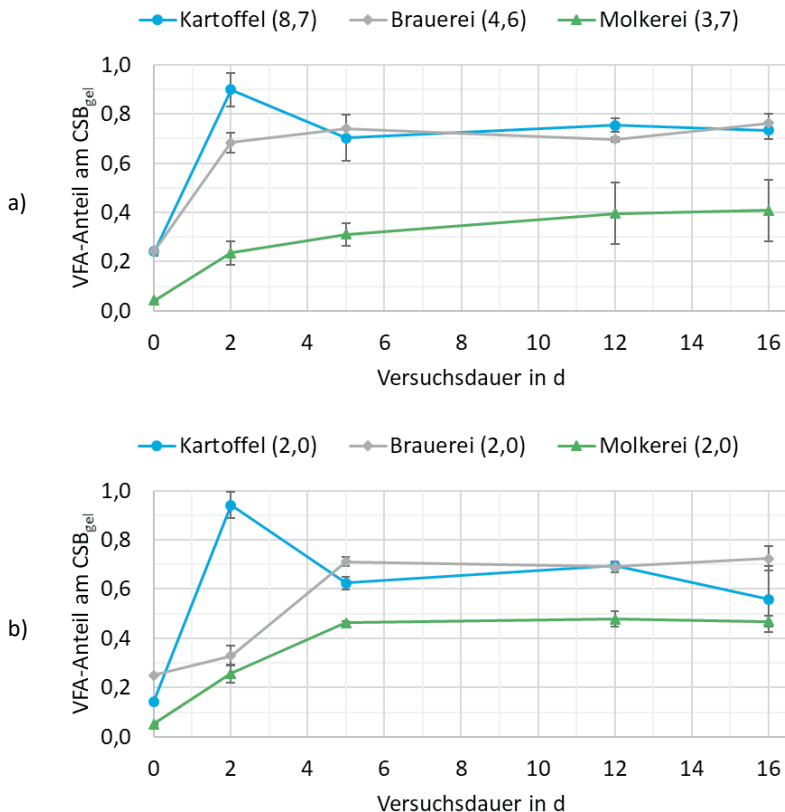


Abbildung 4-3: Anteil der VFA am  $CSB_{gel}$  der versäuerten Industrieabwässer; (Mittelwert und Standardabweichung aus Dreifach-Ansatz); a) Ansätze mit möglichst hohem  $CSB_{hom,Start}$ , b) Ansätze mit  $CSB_{hom,Start}$  von  $2 \text{ g L}^{-1}$

Hervorzuheben sind die VFA-Anteile der beiden Versuchsansätze des Kartoffelabwassers an Tag 2. Dort waren die VFA-Anteile am  $CSB_{gel}$  mit  $0,90 \pm 0,07$  und  $0,94 \pm 0,05$  am höchsten (s. Abbildung 4-3). Die Abnahme zwischen Tag 2 und 5 bei Kartoffel (8,7) ist vermutlich auf eine fortlaufende Hydrolyse der Feststoffe zurückzuführen, wodurch anteilig mehr organische Stoffe hydrolysiert, als VFA gebildet wurden. Bei Kartoffel (2,0) wurde das Abnehmen des VFA-Anteils durch einen zusätzlichen VFA-Verlust in der gleichen Zeit etwas verstärkt (vgl. Abbildung 4-1 und

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

Tabelle 4-4). Die Abnahme bei Kartoffel (2,0) zum Tag 16 hin ist vermutlich auf einen VFA-Verlust durch eine Methanbildung zurückzuführen.

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, wurde anhand bisheriger Ergebnisse aus der Literatur ein erster Orientierungsbereich des VFA-Anteils von 0,56-0,91 abgeleitet, unter dem ein F/C-Verhältnis von <0,2 in der Selektion nicht zu erwarten ist. Nur die Versuchsansätze des Molkereiabwassers lagen während des gesamten Versuchszeitraums unter dem Bereich, weshalb bei diesem Abwasser unter den gewählten Versäuerungsbedingungen eine effektive Selektion wahrscheinlich nicht möglich ist. Wie in Kapitel 2.3.1 erläutert, müsste für eine bessere Hydrolyse und Versäuerung bei fetthaltigem Abwasser der pH-Wert in den alkalischen Bereich angehoben werden. Die VFA-Anteile der Versuchsansätze der beiden kohlenhydratreichen Abwässer aus der Kartoffelchips-Herstellung und der Brauerei lagen dagegen nach 2-5 Tagen im Bereich von 0,56-0,91, weshalb von einer guten Eignung als versäuertes Substrat für die Selektion auszugehen ist.

#### 4.1.1.5 Reaktionsbedingungen zur Hemmung der Methanproduktion

Aus dem Verlauf der  $CSB_{VFA}$ -Konzentration war zu erkennen, dass es bei fast allen Versuchsansätzen zeitweise zu VFA-Verlusten kam (s. Abbildung 4-1). Die ursprünglich geplante Messung der Methan- und Kohlendioxidkonzentration im Gasstrom konnte durch Undichtigkeiten nicht verwendet werden (vgl. Kapitel 3.1.1.1). Um dennoch eine Einschätzung geben zu können, wann eine Methanbildung eintrat, sind in Tabelle 4-4 die Zeiträume zusammengestellt, über die in den einzelnen Versuchsansätzen eine VFA-Abnahme festgestellt wurde. Zudem sind die  $CSB_{VFA}$ -Konzentration und der pH-Wert aufgeführt, bevor die Abnahme der VFA begonnen hatte. Es wird angenommen, dass die Verluste vornehmlich durch eine Methanproduktion verursacht wurden. Lediglich die Größenordnung der Abnahme bei Kartoffel (8,7) könnte auf Messunsicherheiten bei der VFA-Analyse zurückzuführen sein.

Tabelle 4-4: VFA-Abnahme durch potentielle Methanbildung

Versuchsansatz	Zeitraum der Abnahme	$CSB_{VFA}$ vor Abnahme in $g\ L^{-1}$	pH-Wert vor Abnahme	Maximale Abnahme in %
Kartoffel (8,7)	Tag 2 - Tag 5	4,3	4,7-5,0	3
Kartoffel (2,0)	Tag 2 - Tag 5	0,9	4,7-4,8	13
Brauerei (4,6)	Tag 7 - Tag 14	3,0	5,9	12
Brauerei (2,0)	Tag 7 - Tag 14	1,1	5,6-5,9	21
Molkerei (3,7) <sup>1</sup>	Tag 5 - Tag 7	0,3	5,9	38
Molkerei (2,0)	Tag 14 - Tag 16	0,4	5,4-5,6	11
Pizza (1,1)	Tag 0 - Tag 16	0,3	-. <sup>2</sup>	89

<sup>1</sup> Nur Reaktor 1.

<sup>2</sup> Ausfall der Datenaufzeichnung.

Die VFA-Abnahme in den betrachteten Zeiträumen lag mit Ausnahme des Ansatzes Kartoffel (8,7) in einem Bereich von 11-38 % (s. Tabelle 4-4). Anhand des Versuchsansatzes Kartoffel (2,0) wird deutlich, dass auch bei pH-Werten von 4,7-4,8 und damit weit unter dem optimalen pH-Bereich zur Methanproduktion von 6,7-7,5 (Rosenwinkel et al. 2015) noch Methan gebildet werden kann, wenn der  $CSB_{VFA}$  nur bei  $0,9 \text{ g L}^{-1}$  liegt. Bei Brauerei (4,6) war der  $CSB_{VFA}$  mit  $3,0 \text{ g L}^{-1}$  mehr als dreimal so hoch, aber mit einem pH-Wert von 5,9 konnte auch hier keine vollständige Inhibierung erreicht werden. Für eine Weiterentwicklung der Methode zur Bestimmung des Versäuerungspotentials sollte daher der pH-Wert bei Abwasserarten, die im sauren Bereich versäuert werden, von  $<6$  auf  $<5$  herabgesetzt werden, wenn keine höheren VFA-Konzentrationen erwartet werden können. Bei den durchgeführten Untersuchungen konnte nur beim Versuchsansatz Kartoffel (8,7) während der gesamten Versuchslaufzeit ein VFA-Verlust von maximal 3 % beobachten werden. Die Abnahme ist mit 3 % so gering, dass es sich um Messunsicherheiten handeln könnte. In diesem Versuchsansatz war der  $CSB_{VFA}$  nach 2 bis 5 Tagen bereits bei  $4,3\text{-}4,2 \text{ g L}^{-1}$  und einem pH-Wert von 4,7-5,0. Die Kombination aus dieser Konzentration und dem pH-Wert war demnach geeignet, um VFA-Verluste durch eine mögliche Methanbildung zu unterbinden.

Da als Inokulum Faulschlamm verwendet wurde, ist mit Sicherheit davon auszugehen, dass in allen Versuchsansätzen Methanproduzenten vorhanden waren, die durch ein alleiniges Absenken des pH-Werts auf  $<6$  zu Beginn der Versuche nicht inhibiert werden konnten. Bei einem kontinuierlichen Prozess kommt neben der Möglichkeit der pH-Regelung auch die Einstellung der SRT zur Vermeidung einer Methanproduktion in Betracht (vgl. Kapitel 2.3.1). Dabei kann bei einer SRT unter 5-8 d mit einem Auswaschen von Methanproduzenten gerechnet werden (Appels et al. 2008). Eine Kombination der gewonnenen Erkenntnisse und bereits vorhandenem Wissen aus der Literatur kann als Grundlage für eine Weiterentwicklung von Versäuerungsanlagen dienen. Ben et al. (2016) konnten bei ihren kontinuierlichen Versuchen mit Brauereiabwasser ähnliche VFA-Ausbeuten von 60 % erzielen. Die eingestellte  $OLR_{CSB}$  lag bei  $3,3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  und die HRT bei 1,4 d, womit die Zulaufkonzentration vergleichbar zu den Werten dieser Arbeit war. Die vergleichsweise kurze HRT hat den Vorteil, dass das Reaktionsvolumen des Versäuerungsreaktors entsprechend kleiner ausgelegt werden kann. Die SRT wurde abgekoppelt und lag bei 15 d und der pH-Wert bei 6,2. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass bereits bei einem pH-Wert von 5,6-5,9 und dem zu erwartenden VFA-Konzentrationsbereich von Brauereiabwasser mit einer Methanproduktion zu rechnen ist. Die lange SRT bei Ben et al. (2016) begünstigt zusätzlich ein Wachstum von Methanbakterien (s. Kapitel 2.3.1). Durch ein Absenken des pH-Werts auf z.B. 4,7-5,0 und eine Verkürzung der SRT auf  $<5\text{-}8$  Tage könnte die VFA-Ausbeute von Brauereiabwasser im kontinuierlichen Betrieb bei gleichzeitig kleinem Reaktionsvolumen gesteigert werden.

#### 4.1.1.6 Zusammenfassung

Tabelle 4-5 fasst abschließend die wichtigsten Ergebnisse der Versäuerungstests zusammen. Neben den Ergebnissen am Tag der maximalen VFA-Ausbeute sind zusätzlich die Ergebnisse von Tag 5 aufgeführt, da zu diesem Zeitpunkt die VFA-Ausbeuten annähernd so hoch waren wie an den Tagen der jeweils maximalen Ausbeute und zur Planung eines kontinuierlichen Betriebs eine SRT von ca. 5 Tagen in Frage kommt, um eine Anreicherung von Methanproduzenten zu vermeiden.

Tabelle 4-5: Versäuerungsergebnisse verschiedener Industrieabwässer am Tag der maximalen VFA-Ausbeute und nach 5 Tagen

Ansatz	Tag	CSB <sub>VFA</sub> in g L <sup>-1</sup>	VFA- Ausbeute in %	Molare VFA-Zusammensetzung in %							VFA- Anteil in %	
				Lac	Ac	Pro	i-Bu	Bu	i-Val	Val		Cap
Kartoffel (8,7)	16	4,7 ± 0,5	54 ± 5	0	58	22	1	16	1	2	0	73 ± 3
	5	4,2 ± 0,9	48 ± 10	0	57	23	0	18	1	2	0	70 ± 9
Kartoffel (2,0)	2	0,9 ± 0,1	44 ± 4	0	66	23	0	11	0	0	0	94 ± 5
	5	0,8 ± 0,1	38 ± 7	0	72	20	0	8	0	0	0	62 ± 5
Brauerei (4,6)	16	3,1 ± 0,2	67 ± 4	0	19	29	0	47	1	3	0	76 ± 4
	5	2,8 ± 0,0	62 ± 0	0	25	28	0	44	0	2	0	74 ± 0
Brauerei (2,0)	7	1,1 ± 0,0	55 ± 2	0	61	17	0	21	0	1	0	ca. 71-69 <sup>1</sup>
	5	1,0 ± 0,1	51 ± 4	0	61	17	0	20	0	1	0	71 ± 2
Molkerei (3,7)	16	0,5 ± 0,2	14 ± 6	8	70	6	4	4	8	0	1	41 ± 12
	5	0,4 ± 0,1	12 ± 3	10	68	3	3	11	4	0	1	31 ± 5
Molkerei (2,0)	14	0,4 ± 0,0	21 ± 1	3	76	3	2	9	4	0	2	ca. 48-47 <sup>1</sup>
	5	0,3 ± 0,0	16 ± 1	7	74	1	2	12	3	0	1	46 ± 1

Mit den durchgeführten Untersuchungen lassen sich die Forschungsfragen aus Kapitel 2.8 folgendermaßen beantworten:

- Können durch eine umfangreiche Untersuchung der Substratzusammensetzung von Abwasserströmen bereits vor Durchführung von Versäuerungstests Rückschlüsse auf deren Versäuerungspotential und Eignung zur PHA-Produktion gezogen werden?

Durch die Entwicklung einer standardisierten Vorgehensweise für Versäuerungsversuche konnte eine Vergleichbarkeit der Einflüsse der Abwasserzusammensetzung, unabhängig von den gewählten Prozessbedingungen, erreicht werden. Durch die ausführliche Charakterisierung der Substratzusammensetzung, insbesondere durch die Bestimmung der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettgehalte, konnte bereits vor den

<sup>1</sup> Am Tag der maximalen VFA-Ausbeute wurde der CSB<sub>gei</sub> nicht gemessen. Die Angabe bezieht sich daher auf den Probenahmetag vor und nach dem Tag der maximalen VFA-Ausbeute.

eigentlichen Versäuerungsversuchen eine Einschätzung der erzielbaren VFA-Konzentrationen und der VFA-Ausbeuten durchgeführt werden. Diese Einschätzungen konnten mit den Ergebnissen aus den anschließend durchgeführten Versäuerungsversuchen bestätigt werden. Durch eine umfassende Analyse der Rohabwässer kann mit kürzerem Untersuchungsumfang als bei vollständigen Versäuerungstests eine schnelle Vorauswahl zum Versäuerungspotential durchgeführt werden, wobei die Durchführbarkeit mit gängigen Methoden in siedlungswasserwirtschaftlichen Laboren möglich ist. In dieser Arbeit wurden die vorgestellten Versuche nur mit Stichproben durchgeführt. Für eine weitergehende Potentialeinschätzung der Abwasserströme der Produktionsbetriebe wäre in weitergehenden Versuchen eine Messkampagne nötig, die mindestens die zeitliche Spanne abdeckt, in der mit Schwankungen durch wechselnde Produktionspläne zu rechnen ist.

Für eine weitergehende Nutzung der Voranalysen können bei vorheriger Kenntnis der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettgehalte gezielt die Versäuerungsbedingungen, v.a. des pH-Werts, an das jeweilige Substrat angepasst werden.

Die Untersuchung der Nährstoffe zeigte einen ausgeprägten Mangel an N und P. Für ein ausreichendes Biomassewachstum in der Selektion ist daher vermutlich eine Zugabe von Nährstoffen unverzichtbar. Für die Akkumulation ist dagegen ein Nährstoffmangel vorteilhaft, weshalb für diese Stufe eine gute Eignung besteht.

- Mit welchen  $CSB_{VFA}$ - und pH-Bereichen ist eine Unterbindung der Methanproduktion zu erreichen, um VFA-Verluste zu vermeiden?

Durch Undichtigkeiten der Reaktoren war keine zuverlässige Messung der Methankonzentration im Gasstrom möglich. Eine behelfsmäßige Auswertung über den Zeitpunkt, ab dem VFA-Verluste in den einzelnen Versuchsansätzen auftraten, zeigte, dass nur bei einem  $CSB_{VFA}$  von 4,3-4,2 g L<sup>-1</sup> und einem dazugehörigen pH-Wert von 4,7-5,0 kein VFA-Verlust auftrat. Eine anfängliche Absenkung auf einen pH-Wert <6 reichte nicht aus, um die Aktivität von Methanproduzenten zu vermeiden.

- Welches der untersuchten Industrieabwässer ist für die Laborversuche zur PHA-Produktion mit realem Abwasser geeignet?

Mit Brauereiabwasser wurden die höchsten VFA-Ausbeuten erreicht, zudem war die Abholung beim Produktionsbetrieb am einfachsten zu organisieren. Daher wurden die Laborversuche mit realem Abwasser (Kapitel 4.1.3) mit Brauereiabwasser durchgeführt.

## 4.1.2 Selektion einer PHA-akkumulierenden Biomasse

### 4.1.2.1 Eignung verschiedener Inokula und Übertragbarkeit der Selektionsbedingungen

Zur Überprüfung der Eignung verschiedener ÜSS zur PHA-Produktion und zur Beurteilung der Übertragbarkeit der Selektionsbedingungen wurde das F/C-Verhältnis, der Verlauf der PHA-Gehalte aus den wöchentlichen Akkumulationen und die erreichte HB-/HV-Zusammensetzung betrachtet.

Wie in Kapitel 2.3.2 erläutert, kann als Bewertungsparameter des Selektionserfolgs das F/C-Verhältnis herangezogen werden. Nach Dionisi et al. (2007) ist bei einem F/C-Verhältnis von  $< 0,2$  von einer Anreicherung von PHA-akkumulierenden Bakterien auszugehen. Wie in Kapitel 3.1.1.2 beschrieben, bildete sich auf den Membranen der Sauerstoffsonden trotz regelmäßiger Reinigung immer wieder ein Fouling, das die Messungen beeinträchtigte und damit große Schwankungen des F/C-Verhältnisses verursachte. Um dennoch einen Trend bewerten zu können, wurden zunächst die Mittelwerte aller drei Selektionsreaktoren berechnet und damit zusätzlich das gleitende Mittel über jeweils ein Schlammalter (4 d) ermittelt und in Abbildung 4-4 über die betrachtete Selektionsdauer dargestellt. An den Tagen 1-3 wurden jeweils die bis dahin vorhandenen Werte zur Berechnung des gleitenden Mittels verwendet.

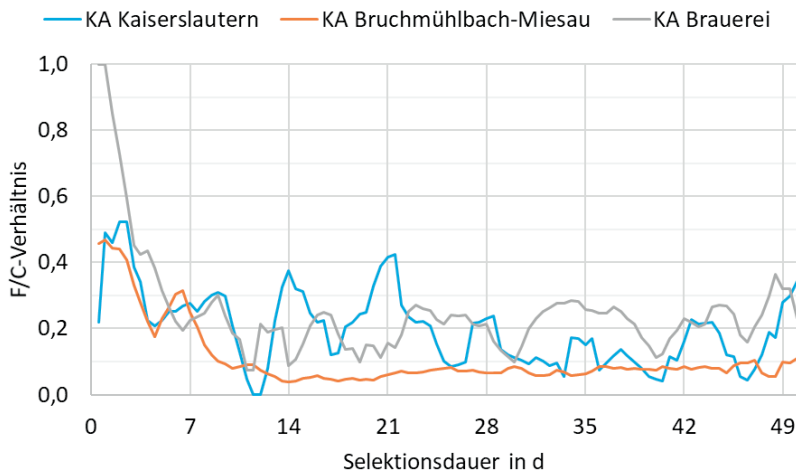


Abbildung 4-4: Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektion dreier ÜSS; berechnet als gleitendes Mittel über ein Schlammalter (4 d), Einzelwerte hierzu sind in Tabelle 8-4 in Anhang A 1 aufgeführt<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.



Der Trend des F/C-Verhältnisses war bei allen ÜSS in den ersten 7 Tagen abnehmend, wobei er beim ÜSS der Brauerei-KA etwas zeitverzögert verlief (s. Abbildung 4-4). Beim Selektionsdurchlauf mit dem ÜSS der KA Kaiserslautern ist anzumerken, dass zwischen Tag 7 und 14 die pH-Regelung ausfiel und der pH-Wert in den Reaktoren auf bis zu 12 anstieg. Die anschließenden Schwankungen sind daher sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen. Nach Tag 21 setzte jedoch wieder ein abnehmender Trend ein, mit dem sich das F/C-Verhältnis bis Tag 40 auf bis zu 0,04 absenkte, jedoch anschließend bis zum Versuchsende wieder größere Schwankungen aufwies. Der ÜSS aus der Brauerei-KA schwankte dagegen über den gesamten Versuchszeitraum um den Zielwert von  $< 0,2$ . Der Verlauf des F/C-Verhältnisses mit dem ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau zeigte die größte Stabilität. Nach 8 Tagen lag das F/C-Verhältnis dauerhaft unter 0,2 und nach 9 Tagen sogar unter 0,1. Ein möglicher Grund für die hohe Stabilität des F/C-Verhältnisses beim ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau gegenüber der anderen ÜSS könnte sein, dass dieser Schlamm aus einer Anlage mit Bio-P stammte (vgl. Kapitel 3.1.2.2). Der zyklische Wechsel zwischen Verfügbarkeit von gut und schlechter abbaubaren Kohlenstoffverbindungen könnte eine schnelle Adaption an den Wechsel der Feast/Famine-Phasen begünstigt haben. Bei zusätzlicher Berücksichtigung, dass Bakterien mit der Fähigkeit zur erhöhten Bio-P-Elimination ebenso PHB einlagern können, liegt der Schluss nahe, dass diese ÜSS sich grundsätzlich besser zur PHA-Produktion eignen bzw. die Selektion schneller erfolgt als bei anderen ÜSS. Bengtsson et al. (2017b) konnten jedoch zeigen, dass das PHA-Akkumulationspotential bei ihrer Prozessvariante ohne Selektion bei Bio-P-Schlämmen niedriger war als z.B. bei Schlämmen von Kläranlagen mit nur einer vorgeschalteten Denitrifikation. Sie erläutern hierzu, dass durch die anaerobe Stufe einer Bio-P vor allem das Wachstum von Polyphosphat-anreichernden Bakterien begünstigt wird, die zwar auch PHB produzieren können, aber rein aerobe Bedingungen die Anreicherung PHA-akkumulierender Bakterien mit höherem PHA-Akkumulationspotential begünstigt (Bengtsson et al. 2017b). Die genauen Hintergründe für diesen Unterschied sind jedoch nach Estévez-Alonso et al. (2021a) noch nicht geklärt.

In der Literatur zeigt sich kein eindeutiges Bild beim Blick auf die Dauer bis zum Erreichen stabiler F/C-Verhältnisse im Bereich  $< 0,2$ . Tamis et al. (2014) konnten zwar direkt zu Beginn der Selektion ein F/C-Verhältnis  $< 0,2$  erreichen, allerdings stellte sich erst nach 50 Tagen ein stabiles Verhältnis ein. Bei Valentino et al. (2020) dagegen konnte in mehreren Betriebsphasen innerhalb weniger Tage ein Steady-State erreicht werden. Selbst bei kurzzeitigen Schwankungen konnte durch Anpassung der OLR nach 5 Tagen wieder ein stabiler Verlauf erreicht werden (Valentino et al. 2020). Im Abgleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich somit folgern, dass die Selektionsdauer je nach Herkunft des ÜSS ggf. über 50 Tage betragen sollte, um einen stabilen Selektionsdruck aufrecht zu erhalten und die Raumbelastung bei Bedarf kurzfristig angepasst werden sollte.

Durch die identischen Selektionsbedingungen zeigte sich, dass der Trend zur Abnahme des F/C-Verhältnisses bei allen drei ÜSS in einem vergleichbaren Zeitraum zu beobachten war. Eine durchgängige Stabilität und das dauerhafte Einhalten des F/C-

Verhältnisses von  $<0,2$  konnte nur beim ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau beobachtet werden (s. Abbildung 4-4). Die daraus abzuleitenden Folgen für den Selektionserfolg konnten durch die erzielten PHA-Gehalte der wöchentlich durchgeführten Akkumulationen bestätigt werden. Abbildung 4-5 zeigt die PHA-Gehalte in Abhängigkeit der Selektionsdauer. Die Zahlenwerte zur grafischen Darstellung der PHA-Gehalte und der folgenden PHA-Zusammensetzung sind zusätzlich in Tabelle 4-6 in Kapitel 4.1.2.2 zusammengefasst.

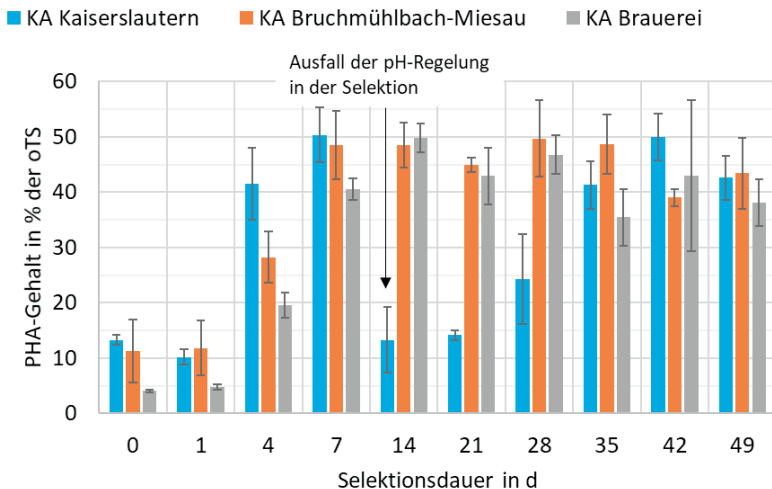


Abbildung 4-5: PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion dreier ÜSS<sup>1</sup>

Mit allen ÜSS konnten nach 7-14 Tagen vergleichbare PHA-Gehalte von 49-50 % der oTS erreicht werden (s. Abbildung 4-5), was den beobachteten Trend der F/C-Verhältnisse bestätigt (vgl. Abbildung 4-4). In einem Review-Paper berichten Nguyenhuynh et al. (2021), dass PHA-Gehalte in der Literatur i.d.R. bei 30-80 % liegen, d.h. die vorliegenden Ergebnisse sind im Bereich bisheriger Studien. Der starke Abfall der PHA-Gehalte des ÜSS der KA Kaiserslautern ab Tag 14 ist, wie oben erwähnt, auf den Ausfall der pH-Regelung zurückzuführen. Bis zum Selektionstag 42 konnte sich die Biozönose wieder stabilisieren und PHA-Gehalte wie nach 7 Tagen produzieren. Der höchste Gehalt mit diesem ÜSS konnte bereits nach 7 Tagen Selektion erreicht werden ( $50 \% \pm 5 \%$  der oTS). Mit dem ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau wurde der höchste PHA-Gehalt nach 28 Tagen erreicht ( $50 \% \pm 7 \%$  der oTS), allerdings war der PHA-Gehalt nach 7 Tagen mit  $49 \% \pm 6 \%$  der oTS bereits annähernd auf dem gleichen Niveau. Im Selektionszeitraum von 7-35 d waren bei diesem Versuchsdurchlauf die PHA-Gehalte in einem Bereich von 45-50 % der oTS und damit relativ stabil. Diese Stabilität bestätigt

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

demnach die erste Einschätzung des Verlaufs des F/C-Verhältnisses (s. Abbildung 4-4). Nach 42 d sind die PHA-Gehalte jedoch auf  $39 \% \pm 2 \%$  der oTS abgesunken und nach 49 d wieder etwas angestiegen auf  $43 \% \pm 6 \%$  der oTS. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden, jedoch ist damit zu erkennen, dass trotz sehr kontrollierten Bedingungen und der Verwendung von synthetischen Substraten das biologische System im untersuchten Zeitraum Schwankungen aufwies. Es ist daher davon auszugehen, dass bei Verwendung von realen Substraten und unter realen Bedingungen ebenfalls mit Schwankungen der PHA-Gehalte zu rechnen ist. Mit dem ÜSS aus der KA der Brauerei war der Anstieg der PHA-Gehalte etwas zeitverzögert im Vergleich zu den anderen beiden ÜSS. Nach 14 d Selektionsdauer konnte das Maximum von  $50 \% \pm 3 \%$  der oTS erreicht werden. Die Schwankungen der anschließend erreichten PHA-Gehalte waren dabei etwas stärker ausgeprägt als beim ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau. Beide Aspekte bestätigen demnach die Eindrücke aus dem Verlauf des F/C-Verhältnisses, der ebenso schwankte und nicht durchgängig unter 0,2 lag (s. Abbildung 4-4).

Die maximalen PHA-Gehalte lagen bei allen ÜSS bei ca. 50 % der oTS und konnten in einem vergleichbaren Zeitraum von 7-14 d erreicht werden. Aus dieser Betrachtungsweise lässt sich ableiten, dass die gewählten Selektionsbedingungen zu ähnlichen Ergebnissen führten. Für die folgenden Versuche mit Brauereiabwasser (s. Kapitel 4.1.3) und für den Pilotbetrieb (s. Kapitel 4.2.2) wurden daher die Mindestselektionsdauer auf 14 Tage festgelegt. Bei Betrachtung der Stabilität über den gesamten Versuchszeitraum zeigten sich jedoch Unterschiede, die vermutlich auf das jeweilige Inokulum zurückzuführen sind und auch durch identische Selektionsbedingungen über den betrachteten Zeitraum von 49 d nicht ausgeglichen werden konnten.

Die fehlende Stabilität zeigte sich zudem bei Betrachtung der HB-/HV-Anteile im produzierten PHA (s. Abbildung 4-6). In Abbildung 4-6 werden zur besseren Darstellung nur die Standardabweichungen für HB angezeigt. Durch die Berechnungsmethode sind die Abweichungen für HV identisch zu HB.

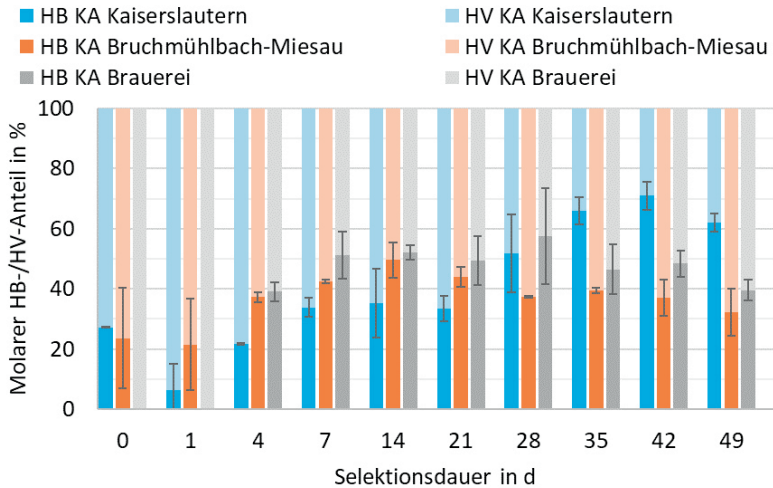


Abbildung 4-6: HB-/HV-Anteile der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion dreier ÜSS<sup>1</sup>

Aus dem gewählten molaren Verhältnis 1:1 von Essig- zu Propionsäure im Substrat wäre ein HB-/HV-Verhältnis von 40 % HB zu 60 % HV zu erwarten (s. Formel 3-4 in Kapitel 3.4.2). Mit dem ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau konnte dieses Verhältnis im Mittel zwischen 4 und 49 Tagen erreicht werden (HB: 40 % ± 5 %), mit den größten Abweichungen an Tag 14 mit 50 % ± 6 % HB und an Tag 49 mit 32 % ± 8 % (s. Abbildung 4-6). Der HB-Anteil beim ÜSS der Brauerei-KA lag im gleichen Selektionszeitraum mit 49 % ± 5 % tendenziell über dem theoretischen Wert. Beim ÜSS der KA Kaiserslautern lag an Tag 7 vor dem Ausfall der pH-Regelung der HB-Anteil mit 34 % ± 3 % noch in der Nähe des theoretischen Anteils. Nach 42 Tagen, als der PHA-Gehalt wieder das Niveau vor dem Ausfall der pH-Regelung erreichte (s. Abbildung 4-5), war der HB-Anteil mit 71 % ± 5 % deutlich über den zu erwartenden 40 %. Da alle Prozessbedingungen und das Substrat konstant waren, bleibt als Ursache für die Abweichungen vom theoretischen HB-/HV-Verhältnis nur der Einfluss der Biozönose. Diese Vermutung lässt sich mit den Ergebnissen von Hao et al. (2017) stützen. Bei ihren Versuchen selektierten sie zwei Biozönosen mit einem Valerat-dominanten bzw. Acetat-dominanten Substrat. Bei anschließenden Akkumulationen mit beiden Biozönosen, bei denen nur Acetat-dominantes Substrat verwendet wurde, zeigte sich, dass die Biomasse selektiert mit dem Valerat-dominanten Substrat höhere PHV-Gehalte aufwies als die Biomasse, die mit dem Acetat-dominanten Substrat selektiert wurde (Hao et al. 2017). Damit und aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kann abgeleitet werden, dass die PHA-Zusammensetzung nicht ausschließlich von der VFA-Zusammensetzung vorgegeben ist. Über den betrachteten Selektionszeitraum konnte

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

trotz der konstanten Selektionsbedingungen und Substratzusammensetzung nicht festgestellt werden, dass sich eine stabile PHA-Zusammensetzung einstellte. Für einen dauerhaften Betrieb ist dies jedoch wichtig, um konstante Eigenschaften des produzierten PHAs zu gewährleisten (vgl. Kapitel 2.1). Unklar bleibt, ob sich bei einem längeren Selektionsbetrieb eine stabile Zusammensetzung eingestellt hätte. Eine weitere Ursache, die zu Instabilitäten der Ergebnisse geführt haben könnte, ist der Verlauf des Feststoffgehalts in den Selektionsreaktoren über die Versuchsdauer (s. Abbildung 4-7).

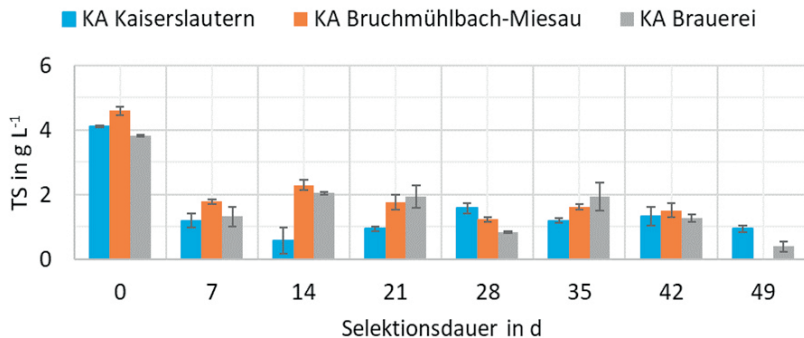


Abbildung 4-7: Entwicklung des Feststoffgehalts in den Selektionsreaktoren bei Untersuchungen dreier ÜSS<sup>1</sup>

Abbildung 4-7 zeigt, dass innerhalb der ersten Selektionswoche ein Großteil des Inokulums ausgewaschen wurde. Im weiteren Verlauf stellte sich in keinem der Versuche eine stabile TS ein, abgesehen von kurzen Phasen zwischen Tag 7 und 21 beim ÜSS der KA Bruchmühlbach-Miesau und der Brauerei KA. Demnach konnte kein stabiles Biomassewachstum erreicht werden trotz gezielter Nährstoffzugabe und identischer Selektionsbedingungen innerhalb der Versuchsdauer. Der Feststoffgehalt wird in vergleichbaren Studien zwar i.d.R. bestimmt, allerdings dessen Verlauf nicht diskutiert. Bspw. geben Tamis et al. (2018) in ihrer Studie eine mittlere oTS von  $2,2 \pm 1,2 \text{ g L}^{-1}$  über ca. 42 d an, ohne dabei die große Schwankungsbreite von ca. 55 % zu thematisieren. Tamang et al. (2019) nennen bei ihrer Selektion eine TS von  $1,6 \text{ g L}^{-1}$  nach 105 d Selektionsdauer, allerdings ohne den Verlauf zu beschreiben. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass sie über eine Inbetriebnahmephase der Selektion von ca. 4 Wochen die Reaktionsbedingungen schrittweise an die Sollbedingungen anpassten und damit möglicherweise stabilere Bedingungen erreichten. Lediglich Chen et al. (2017) beschreiben bei ihren Ergebnissen Instabilitäten des Feststoffgehalts, die sich jedoch über den ca. 90 tägigen Selektionsverlauf stabilisierten. Ein stabiler

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

Selektionsbetrieb in Bezug auf den Feststoffgehalt ist daher möglicherweise erst bei längeren Betriebszeiten möglich. Während der Versuche konnte zudem beobachtet werden, dass sich die Schlammflocken des ÜSS allmählich verkleinerten und damit ihre Sedimentationseigenschaften negativ beeinflusst wurde. Dadurch wurde im Nachtzyklus möglicherweise Schlamm im Überstand abgepumpt wurde. Die Absaugung des Überstands wurde zwar so angebracht, dass nur knapp unter der Wasseroberfläche abgepumpt wurde, es kann aber dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass es über den Versuchszeitraum zu einem unerwünschten Feststoffverlust kam. Dieses Problem trat ebenso beim Pilotbetrieb auf (s. Kapitel 4.2.2.2) und wird dort mit möglichen Gegenmaßnahmen ausführlicher diskutiert.

Wie in der Literatur üblich, wurde auch für diese Versuche die OLR konstant gewählt. Bei schwankenden Feststoffgehalten ergibt sich damit jedoch das Problem, dass die Schlammbelastung nicht konstant ist und daher die Entwicklung der Biozönose beeinflusst werden kann. Die Übertragbarkeit von Selektionsbedingungen bzw. speziell der OLR ist daher nur bei zusätzlicher Betrachtung der Feststoffgehalte möglich. In Folgeuntersuchungen sollte daher die Schlammbelastung statt der OLR als Betriebsparameter gewählt werden, solange sich kein stabiler Feststoffgehalt eingestellt hat. In Tabelle 8-5 in Anhang A 2 sind daher ergänzend die Bereiche der Schlammbelastungen für die einzelnen Wochen berechnet.

Durch eine wechselnde Schlammbelastung ist davon auszugehen, dass am Ende der Feast-Phase unterschiedlich hohe PHA-Gehalte angereichert werden und die Bakterien damit unterschiedlich lange benötigen, um das eingelagerte PHA während der Famine-Phase abzubauen. Während der Versuche wurde zunächst stichprobenartig der PHA-Gehalt am Ende der Famine-Phase, also zu Beginn der Akkumulation, analysiert. Dabei zeigte sich, dass ab einer Selektionsdauer von 4 Tagen der PHA-Gehalt bei 12 -37 % der OTS lag (s. Tabelle 4-6). Dieser Effekt war in dieser Größenordnung unerwartet, da der PHA-Gehalt in vergleichbaren Studien bis zum Ende der Famine-Phase entweder fast vollständig abgebaut wurde (Johnson et al. 2009) oder bei maximal 10 % der TS lag (Albuquerque et al. 2007). Einerseits zeigte dies zwar, dass die selektierte Biomasse PHA akkumulieren konnte, andererseits könnte dadurch ihr Selektionsvorteil abgeschwächt worden sein. Wenn die PHA-akkumulierenden Bakterien zu Beginn der Feast-Phase bereits nahe an einer PHA-Sättigung waren, könnten die verbleibenden VFA langsamer verstoffwechselt und damit auch von Nebenpopulationen, die kein PHA produzieren können, genutzt worden sein. Um eine solche Abschwächung des Selektionsdrucks zu vermeiden, wäre es nötig gewesen, die Famine-Phase zu verlängern, bis das PHA vollständig aufgebraucht wurde. Eine direkte Messung des PHA-Gehalts ist jedoch zeitnah nicht umzusetzen, sodass die Zyklusdauer erst einige Zyklen nach der Probenahme angepasst werden kann. Etwas schneller könnte die VFA-Abbauraten bestimmt werden, allerdings ist dazu ein erhöhter Analytaufwand nötig, solange es keine Möglichkeit zur online-Messung der VFA gibt. Die kurzfristige Anpassung der Zyklusdauer wäre für einen vollautomatisierten Prozess kein Problem. Für einen versuchstechnischen Betrieb mit regelmäßiger Probenahme während eines Arbeitstages ist dies jedoch schwierig umzusetzen. Alternativ wäre, wie oben

beschrieben, zu prüfen, ob sich durch eine konstante Schlammbelastung ein vollständiger PHA-Abbau bis zum Ende der Famine-Phase einstellen lässt.

Die Tatsache, dass am Ende der Famine-Phase noch bis zu 37 % der oTS PHA in den Zellen war, lässt darauf schließen, dass der PHA-Gehalt am Ende der Feast-Phase vermutlich bereits in ähnlicher Größenordnung lag wie nach den Akkumulationen. Tamis et al. (2018) konnten bei ihren Versuchen am Ende der Feast-Phase bereits  $50\% \pm 5\%$  der oTS PHA feststellen und damit so viel wie in dieser Arbeit nach der Akkumulation. Nach der Akkumulation konnten Tamis et al. (2018) den PHA-Gehalt auf 70-80 % der oTS steigern. Wenn es möglich ist, dass der PHA-Gehalt nach der Feast-Phase in einem Bereich liegt, mit dem ein wirtschaftlicher Betrieb der Extraktion möglich ist, dann sollte kritisch geprüft werden, ob eine zusätzliche Akkumulation nötig ist. Durch den Verzicht auf die Akkumulation können mit Blick auf eine großtechnische Umsetzung Baukosten, Betriebskosten und Bauplatz eingespart werden. Dieses Einsparpotential müsste dem zusätzlichen Gewinn bei 20-30 % höheren PHA-Gehalten bei separater Akkumulation gegenübergestellt werden. Vor dem Hintergrund dieser Erkenntnisse wird die beschriebene Prozessvariante ohne Akkumulation in Kapitel 4.3 als mögliche Alternative betrachtet und diskutiert.

#### 4.1.2.2 Zusammenfassung

Tabelle 4-6 fasst die Einzelergebnisse der PHA-Gehalte und des HB-Anteils der wöchentlichen Akkumulationen und, sofern analysiert, zu Beginn der Akkumulation zusammen.

Tabelle 4-6: PHA-Gehalte und der HB-Anteile zum Start und nach Ende der Akkumulation

		KA Kaiserslautern		KA Bruchmühlbach-Miesau		KA Brauerei	
		PHA in % der oTS	HB in %	PHA in % der oTS	HB in %	PHA in % der oTS	HB in %
Selektionsdauer in d	0	Start 0	0	0	0	0	0
		Ende 13 ± 6	27 ± 0	11 ± 6	24 ± 17	4 ± 0	0 ± 0
	1	Start 1 ± 0	0 ± 0	4 ± 2	12 ± 17	-	-
		Ende 10 ± 1	6 ± 9	12 ± 5	22 ± 15	5 ± 1	0 ± 0
	4	Start 26 ± 3	19 ± 0	-	-	-	-
		Ende 41 ± 7	22 ± 0	28 ± 5	37 ± 2	20 ± 2	39 ± 3
	7	Start 37 ± 0	33 ± 0	-	-	-	-
		Ende 50 ± 5	34 ± 3	49 ± 6	42 ± 0	41 ± 2	51 ± 8
	14	Start -	-	-	-	-	-
		Ende 13 ± 6	35 ± 11	49 ± 4	50 ± 6	50 ± 3	52 ± 2
	21	Start 12 ± 2	31 ± 2	14 ± 2	32 ± 3	22 ± 5	54 ± 4
		Ende 14 ± 1	33 ± 4	45 ± 1	44 ± 3	43 ± 5	49 ± 8
	28	Start -	-	-	-	24 ± 7	52 ± 5
		Ende 24 ± 8	52 ± 13	50 ± 7	37 ± 0	47 ± 4	58 ± 16
	35	Start -	-	-	-	12 ± 3	45 ± 5
		Ende 41 ± 4	66 ± 5	49 ± 5	39 ± 1	35 ± 5	46 ± 8
42	Start -	-	-	-	14 ± 3	49 ± 9	
	Ende 50 ± 4	71 ± 5	39 ± 2	37 ± 6	43 ± 14	48 ± 4	
49	Start -	-	15 ± 4	31 ± 2	15 ± 2	42 ± 7	
	Ende 43 ± 4	62 ± 3	43 ± 6	32 ± 8	38 ± 4	39 ± 3	

Die in Kapitel 2.8 genannten Forschungsfragen können aus den Ergebnissen wie folgt beantwortet werden:

- Sind ÜSS verschiedener Herkunft gleichermaßen als Inokulum zur PHA-Produktion geeignet?

Mit allen drei untersuchten ÜSS aus einer kommunalen KA mit alternierender und intermittierender Denitrifikation, einer kommunalen KA mit erhöhter



biologischer Phosphorelimination und aus einer Brauerei KA konnten mit den gewählten Selektionsbedingungen erhöhte PHA-Gehalte von bis zu ca. 50 % der oTS akkumuliert werden. Demnach sind sie gleichermaßen für eine PHA-Produktion geeignet.

- Können geeignete Selektionsbedingungen auf ÜSS verschiedener Herkunft übertragen werden?

Mit den konstant gewählten Selektionsbedingungen konnten die maximalen PHA-Gehalte von ca. 50 % der oTS nach einer vergleichbaren Selektionsdauer von 7-14 Tagen erreicht werden. Demnach sind die erreichbare Höhe der PHA-Gehalte und der Zeitraum, in dem sie erreicht werden können, unabhängig vom verwendeten ÜSS und lassen bei diesen beiden Aspekten eine Übertragbarkeit der Selektionsbedingungen zu.

Die Stabilität der F/C-Verhältnisse und der PHA-Gehalte über den Versuchszeitraum sowie die Unterschiede der PHA-Zusammensetzung lassen dagegen auf einen Einfluss der Biozönose schließen, der trotz konstanter Selektionsbedingungen im betrachteten Versuchszeitraum nicht ausgeglichen werden konnte, weshalb in dieser Hinsicht keine Übertragbarkeit festgestellt wurde.

Wegen instabiler Feststoffgehalte schwankte durch die konstant gewählte OLR die Schlammbelastung, wodurch Einflüsse auf die Biozönose nicht ausgeschlossen werden können. Die OLR eignet sich demnach nicht für eine Übertragbarkeit, wenn der Feststoffgehalt größere Schwankungen aufweist.

- Wie lange sollte die Mindest-Selektionsdauer für Laborversuche mit Brauereiabwasser und den Pilotbetrieb gewählt werden?

Da die maximalen PHA-Gehalte nach 7-14 Tagen erreicht wurden, wurde die Mindest-Selektionsdauer für die folgenden Versuche auf ca. 14 Tage festgelegt.

Weitergehend konnte durch die hohen PHA-Gehalte von bis zu 37 % der oTS am Ende der Famine-Phase eine weitere PHA-Produktionsvariante abgeleitet werden, bei der auf eine separate Akkumulationsstufe verzichtet werden könnte. Diese Variante wird mit weiteren Alternativen in Kapitel 4.3 betrachtet und diskutiert.

#### **4.1.3 PHA-Produktion mit Brauereiabwasser**

##### **4.1.3.1 Schwankungsbreite der Raumbelastung**

Als Zwischenschritt vor der PHA-Produktion mit realem Brauereiabwasser wurde im ersten Teil dieses Versuchsblocks die Schwankungsbreite der Raumbelastung mit Blick auf niedrig konzentrierte Abwasserströme in der Selektion untersucht. Als Substrat wurde abweichend zum vorhergehenden Kapitel eine komplexere Mischung von synthetischen VFA verwendet und nicht nur eine Mischung aus Essig- und Propionsäure. Die Zusammensetzung basierte, wie in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben, auf

einer Versäuerung mit Brauereiabwasser. Der ÜSS, der als Inokulum verwendet wurde, stammte aus derselben Kläranlage der Brauerei wie bei den vorher beschriebenen Versuchen.

Bei der Variation der Raumbelastung wäre grundsätzlich mit einem Einfluss auf das Biomassewachstum zu rechnen. Höhere Raumbelastungen würden dabei ein erhöhtes Biomassewachstum und damit eine höhere TS begünstigen (DWA 2009b). Bei einer untersuchten Schwankungsbreite von  $0,5\text{-}2\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  konnte jedoch kein Einfluss auf den Feststoffgehalt in den Selektionsreaktoren festgestellt werden (s. Abbildung 4-8). Nach 7 Tagen ist der TS von  $4,5\text{-}6,3\text{ g L}^{-1}$  bei allen Versuchsansätzen auf  $1,6\text{ g L}^{-1}$  und nach 13 Tagen bei  $0,8\text{-}1,0\text{ g L}^{-1}$  abgesunken. Die Problematik der Instabilität des Feststoffgehalts zeigte sich damit in diesem Versuch ebenso wie in Kapitel 4.1.2.1. Daher könnte dies die Annahme aus Kapitel 4.1.2.1 bestätigen, dass durch die Absaugvorrichtung Feststoffe abgesaugt wurden. In Tabelle 8-6 in Anhang A 2 sind ergänzend die Bereiche der Schlammbelastungen für die einzelnen Wochen berechnet, die sich aus den abnehmenden Feststoffgehalten ergeben.

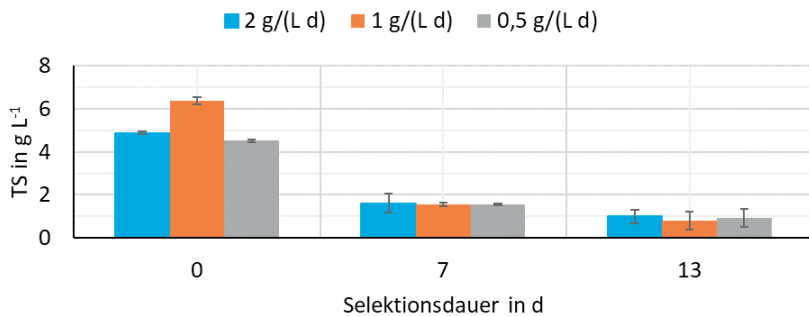


Abbildung 4-8: Entwicklung des Feststoffgehalts in den Selektionsreaktoren bei Untersuchung der Schwankungsbreite der Raumbelastung

Zur Bewertung der Entwicklung der Selektion bietet sich die Betrachtung der F/C-Verhältnisse an (vgl. Kapitel 4.1.2.1). In diesen Versuchen war durch den Bewuchs der Sauerstoffsonden häufig keine zuverlässige Messung der Sauerstoffkonzentration möglich. Durch die großen Datenlücken war keine sinnvolle Auswertung möglich.

Zur Einschätzung des PHA-Speichervermögens sind in Abbildung 4-9 die PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen der Selektionsversuche bei verschiedenen  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen und zum Vergleich die PHA-Gehalte der ersten 14 Tage aus den Versuchen mit verschiedenen Impfschlämmen (s. Kapitel 4.1.2.1) dargestellt.

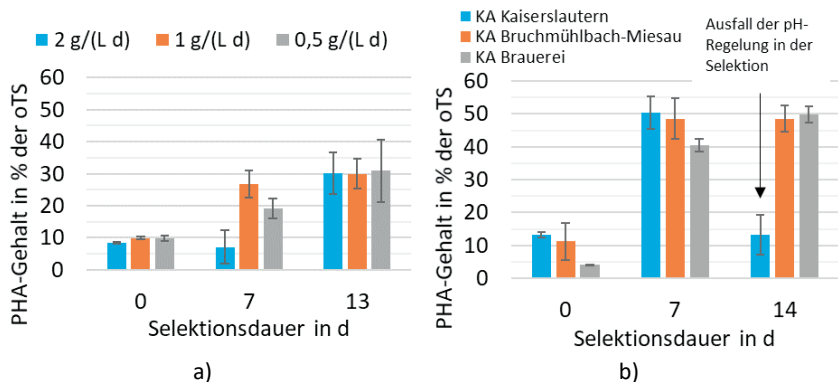


Abbildung 4-9: PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen a) bei Selektionen mit ÜSS aus der Brauerei KA. Untersucht wurden verschiedene CSB<sub>VFA</sub>-Raumbelastungen (2 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, 1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>, 0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) unter Verwendung von synthetischem Substrat bestehend aus Essig-, Propion-, (iso-)Butter-, (iso-)Valerian- und Capronsäure (s. Kapitel 3.1.3.2); b) aus den Versuchen zur Selektion verschiedener ÜSS und Verwendung von synthetischem Substrat bestehend aus Essig- und Propionsäure (vgl. Kapitel 4.1.2.1)<sup>1</sup>

Bei den Akkumulationen nach 13 Tagen Selektion wurden bei allen drei Raumbelastungen fast identische PHA-Gehalte erreicht (2 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>: 30 ± 7 % der oTS; 1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>: 30 ± 5 % der oTS; 0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>: 31 ± 10 % der oTS, s. Abbildung 4-9 a). Die PHA-Gehalte nach den Akkumulationen nach 7 Tagen Selektion waren beim Selektionsdurchlauf mit 1 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> mit 27 ± 4 % der oTS bereits annähernd so hoch wie nach 14 Tagen. Bei den anderen beiden Raumbelastungen waren die PHA-Gehalte deutlich geringer (2 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>: 7 ± 5 % der oTS; 0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>: 19 ± 3 % der oTS). Die Raumbelastung in der Selektion zeigte nach den betrachteten 13 Tagen demnach keinen Einfluss auf die erreichbaren PHA-Gehalte in der Akkumulation, lediglich nach 7 Tagen konnten Unterschiede festgestellt werden. Bei einem kontinuierlichen Betrieb ist daher bei den PHA-Gehalten kein Unterschied zu erwarten. Zur Einsparung von Substrat in der Selektion kann damit auch die niedrigste CSB<sub>VFA</sub>-Raumbelastung von 0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> gewählt werden. Campanari et al. (2014) konnten im Gegensatz zu diesen Ergebnissen in einem OLR<sub>CSB</sub>-Bereich von 4,7-8,4 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> in der Selektion beobachten, dass bei ihrer niedrigsten untersuchten Raumbelastung das PHA-Speichervermögen am höchsten war. Sie vermuten, dass das niedrigere Substratangebot den Reiz zum Wachstum verringert hat und dafür die PHA-Speicherfähigkeit erhöht wurde (Campanari et al. 2014). Womöglich spielt dieser Effekt bei noch niedrigeren OLR, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, keine Rolle mehr.

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

Die erreichten PHA-Gehalte von 30 % der oTS lagen im unteren Bereich der in vergleichbaren Studien erreichten Spanne von 30-80 % (Nguyenhuynh et al. 2021). Mit den Versuchen in Kapitel 4.1.2 konnten nach 7 bzw. 14 Tagen bei allen ÜSS deutlich höhere PHA-Gehalte von ca. 50 % der oTS erzielt werden (Abbildung 4-9 b). Ein Einfluss der Herkunft des Inokulums kann ausgeschlossen werden, da wie oben beschrieben für die Versuche in diesem Kapitel der ÜSS der Brauerei KA verwendet wurde. Es kann daher gefolgert werden, dass der Unterschied durch das verwendete Substrat verursacht wurde. Das niedrigere Maximum der PHA-Gehalte bei Verwendung der komplexeren VFA-Zusammensetzung kann Hinweise darauf geben, dass eine verlängerte Adaptionsphase der Biozönose nötig gewesen wäre, um ähnliche PHA-Gehalte wie mit der einfachen VFA-Zusammensetzung zu erreichen. Diese Überlegung lässt sich aus den Ergebnissen von Hao et al. (2017) stützen. Sie selektierten über 6 Monate zwei Kulturen mit einem Acetat-dominanten Hydrolysat und einem Valerat-dominanten Hydrolysat und konnten dabei im Steady-State vergleichbare PHA-Speichervermögen von ca. 42 % bzw. 47 % der TS feststellen. Eine Angabe über die Dauer bis zum Erreichen des Steady-States bzw. Unterschiede beider Kulturen in dieser Zeit machen sie zwar nicht. Die Ergebnisse bestätigen dennoch die Vermutung, dass das erreichbare PHA-Speichervermögen unabhängig von der VFA-Zusammensetzung ist. In weiteren Untersuchungen sollte dies über längere Versuchszeiträume überprüft werden.

Bei zusätzlicher Betrachtung der HB-/HV-Anteile in Abbildung 4-10 zeigte sich eine ähnliche Tendenz wie bei den PHA-Gehalten. Nach 7 Tagen Selektionsdauer waren noch Unterschiede der PHA-Zusammensetzung festzustellen ( $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $97 \pm 3 \%$  HB;  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $84 \pm 1 \%$ ;  $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $71 \pm 3 \%$ ). Nach 14 Tagen näherten sich die Anteile jedoch an ( $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $93 \pm 1 \%$  HB;  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $88 \pm 1 \%$ ;  $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ :  $86 \pm 4 \%$ ). Das theoretisch zu erwartende HB/HV-Verhältnis aus der VFA-Zusammensetzung lag bei 66%/34 %, d.h. bei den Akkumulationen nach 13 Tagen lag der HB-Gehalt deutlich über dem berechneten Wert aus der VFA-Zusammensetzung. Einen zusätzlichen Einfluss der Biozönose auf die PHA-Zusammensetzung kann, wie in Kapitel 4.1.2.1 bereits festgestellt, nicht ausgeschlossen werden. Dennoch ist auf Basis dieser Ergebnisse davon auszugehen, dass die Selektionsstufe mit VFA-Raubelastungen mindestens in dem untersuchten Bereich von  $0,5\text{-}2 \text{ g L}^{-1}$  betrieben werden kann. Es bleibt jedoch die Frage offen, ob eine verlängerte Selektionsdauer zu ähnlichen PHA-Gehalten wie bei der Verwendung der einfachen VFA-Mischung aus Essig- und Propionsäure und zu höheren bzw. stabileren Feststoffgehalten führen kann.

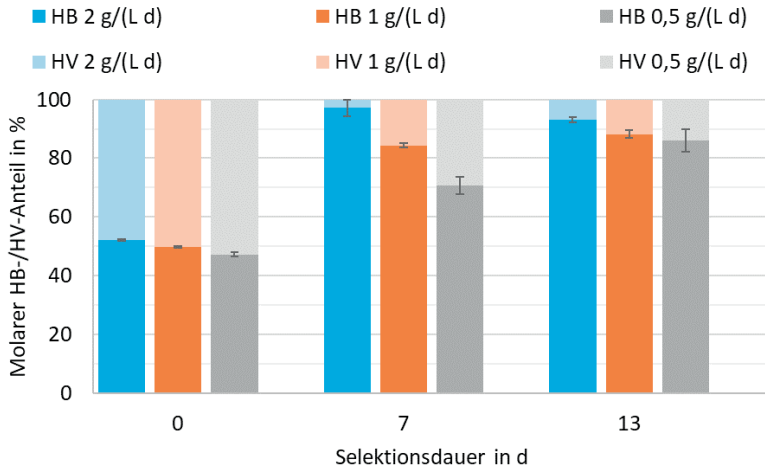


Abbildung 4-10: HB-/HV-Anteile der wöchentlichen Akkumulationen bei Selektion mit verschiedenen CSB<sub>VFA</sub>-Raumbelastungen<sup>1</sup>

#### 4.1.3.2 Betrieb mit realem Brauereiabwasser

Im zweiten Teil dieses Versuchsblocks wurde reales versäuertes Brauereiabwasser zur Selektion und Akkumulation verwendet. Die Selektionsdurchläufe in diesem Teil wurden in einem Versuchsblock mit dem vorher beschriebenen Versuchsteil durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren die Erkenntnisse über eine eventuell nötige Anpassung der Selektionsdauer noch nicht bekannt. Daher wurden auch hier 13 Tage als Selektionsdauer gewählt. Abweichend zu den bisherigen Untersuchungen wurde keine pH-Regelung verwendet, um zu überprüfen, ob die Prozesskosten in einem realen Betrieb dafür eingespart werden können und trotzdem eine PHA-Produktion möglich ist. Zudem wurde abweichend der zugegebene Volumenstrom in die Selektion konstant gewählt und nicht die Raumbelastung eingestellt, um sich einem realen Betrieb anzunähern (vgl. Kapitel 3.1.3.2). Die Analyseergebnisse der einzelnen Versäuerungsbatches des Brauereiabwassers mit dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Aufbau sind in Tabelle 8-3 in Anhang A 1 zu finden. Im Folgenden werden nur die Daten aus dem VFA-Vorlagenbehälter beschrieben, in dem das versäuerte Abwasser fortlaufend gemischt wurde (vgl. Kapitel 3.1.3.2).

Wie ebenfalls in Kapitel 3.1.3.2 beschrieben, wies das verwendete Brauereiabwasser im Vergleich zu den bisher verwendeten Nährstoffverhältnissen einen deutlichen Mangel an N und P auf (s. Tabelle 8-3 in Anhang A 1). Bei der Gegenüberstellung der Selektionsdurchläufe mit Nährstoffzugabe und ohne Nährstoffzugabe liegt es nahe,

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

von einem verminderten Biomassewachstum unter Nährstoffmangel auszugehen. Dies konnte anhand der Feststoffgehalte bestätigt werden (s. Abbildung 4-11).

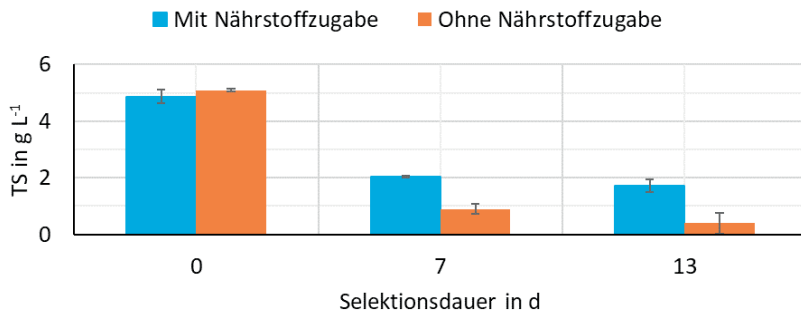


Abbildung 4-11: Feststoffgehalte während der Selektion mit realem Brauereiabwasser, mit und ohne Nährstoffzugabe; In Tabelle 8-7 in Anhang A 2 sind ergänzend die Bereiche der Schlammbelastungen für die einzelnen Wochen berechnet, die sich aus den abnehmenden Feststoffgehalten ergeben.

Nach 7 bzw. 13 Tagen sank der TS ohne Nährstoffzugabe von  $5,1 \text{ g L}^{-1} \pm 0,1 \text{ g L}^{-1}$  auf  $0,9 \text{ g L}^{-1} \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  bzw.  $0,4 \text{ g L}^{-1} \pm 0,4 \text{ g/L}$ . Im Gegensatz dazu sank der TS mit Nährstoffzugabe von  $4,9 \text{ g L}^{-1} \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  weniger stark auf  $2,0 \text{ g L}^{-1} \pm 0,0 \text{ g L}^{-1}$  bzw.  $1,7 \text{ g L}^{-1} \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$  ab. Demnach kann bereits an dieser Stelle der Betrieb mit Brauereiabwasser ohne zusätzliche Nährstoffzugabe in Frage gestellt werden. Selbst bei hohen PHA-Gehalten in der organischen Trockenmasse wäre damit eine relativ niedrige PHA-Raumproduktion zu erwarten. Eine Nährstoffzugabe würde zwar Mehrkosten bedeuten, scheint aber im Fall des Brauereiabwassers nicht zu vermeiden sein, wenn die PHA-Produktionsvariante mit Selektion angestrebt wird. Zur Bereitstellung günstiger Nährstoffquellen sollte geprüft werden, ob z.B. betriebsinterne oder betriebsnahe nährstoffreiche Reststoffströme vorhanden sind. Die Größenordnung der Nährstoffzugabe ist davon abhängig, in welchem Umfang der Feststoffgehalt dadurch erhöht werden kann und sollte in folgenden Untersuchungen geprüft werden. Alternativ wäre es möglich bei einem nährstoffarmen Abwasserstrom wie Brauereiabwasser tendenziell die Prozessvariante nach Bengtsson et al. (2017b) ohne Selektion zu bevorzugen (s. Kapitel 2.2.1). Der Nährstoffmangel ist dabei für die Akkumulation wünschenswert (vgl. Kapitel 2.3.2). Allerdings wäre ohne kontinuierlichen Selektionsbetrieb eine fortlaufende Versorgung der PHA-Produktionsanlage mit ÜSS einer separaten Kläranlage des Industriebetriebs oder von einer benachbarten kommunalen Kläranlage nötig.

Der pH-Wert des versäuerten Substrats lag bei ca. 4,8-5,5. Ohne Einstellung des pH-Werts fiel nach der Substratzugabe in der Selektion der pH-Wert kurzzeitig auf 6,2-7,6 ab, stieg jedoch wieder schnell an (s. Abbildung 4-12 a). Nach ca. 4 Tagen lag der pH-Wert in der Famine-Phase bei etwa 8,1-8,3. Der dargestellte Verlauf zeigt exemplarisch den pH-Wert für einen der Selektionsreaktoren mit Nährstoffzugabe. In den anderen

Reaktoren und im Versuch ohne Nährstoffzugabe war der Verlauf vergleichbar. Gleiches gilt für den pH-Wert in der Akkumulation in Abbildung 4-12 b. Der pH-Wert nahm in der Akkumulation nach jeder Substratzugabe kurzzeitig um ca. 0,2 ab. Während der gesamten Akkumulationsdauer lag der pH-Wert im Bereich von 8,5-8,8. Geeignete Bereiche zur Selektion und Akkumulation aus der Literatur liegen bei 6,5-9,2 (vgl. Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4 und Estévez-Alonso et al. 2021a). Beim Betrieb mit versäuertem Brauereiabwasser kann demnach im untersuchten Bereich der Raumbelastung auf eine pH-Regelung verzichtet werden.

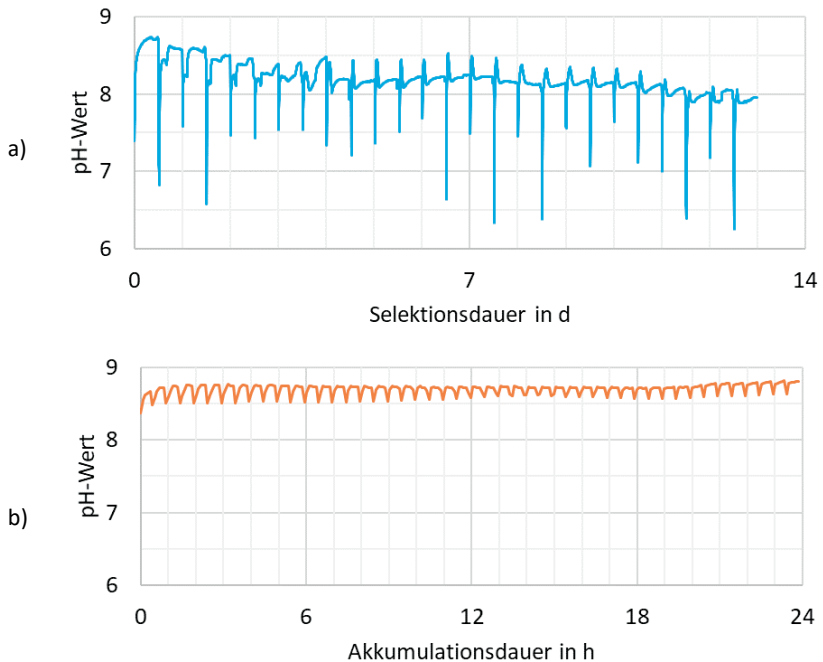


Abbildung 4-12: Exemplarischer Verlauf des pH-Werts a) in Selektionsreaktor 1 während der Selektion mit Nährstoffzugabe; b) während einer Akkumulation im Akkumulationsreaktor 1 nach 13 Tagen Selektionsdauer; Ergänzende Daten in Abbildung 8-2 bis Abbildung 8-5 in Anhang A 1

Die  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung beim Selektionsdurchlauf mit Nährstoffzugabe lag im Bereich von  $1,0-1,4 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  und ohne Nährstoffzugabe bei  $0,9-1,1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (s. Abbildung 4-13) und war damit in dem Bereich, der in Kapitel 4.1.3.1 untersucht wurde. Hervorzuheben ist der relativ hohe Anteil an nicht-VFA-basierten CSB im Substrat, wodurch die  $CSB_{\text{hom}}$ -Raumbelastungen im Bereich von  $1,8-2,7 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (mit Nährstoffzugabe) bzw.  $1,5-2,6 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (ohne Nährstoffzugabe) lagen (s. Abbildung 4-13

und Tabelle 4-7). Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, kann ein hoher Nicht-VFA-Anteil die Effektivität der Selektion negativ beeinflussen und ein Wachstum einer Nebenpopulation begünstigen, die um das vorhandene Substrat mit den PHA-Produzenten konkurrieren würde.

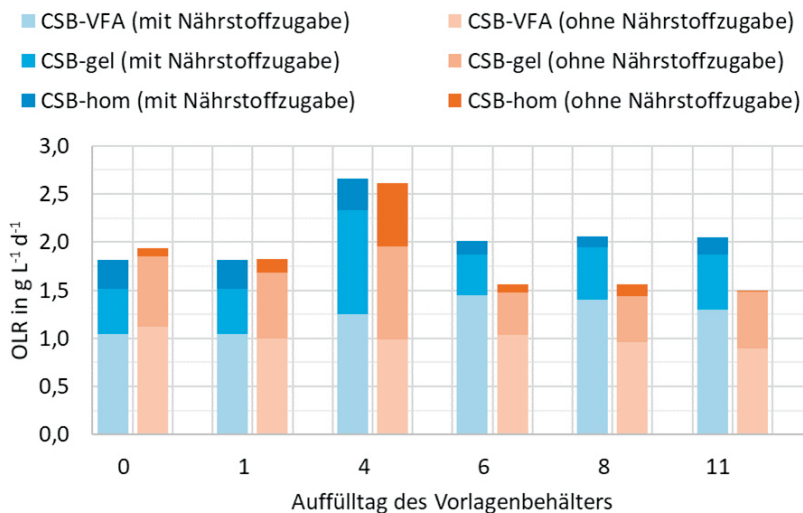


Abbildung 4-13: Raumbelastung der Selektionsdurchläufe mit und ohne Nährstoffzugabe<sup>1</sup>

Aus Tabelle 4-7 kann entnommen werden, dass der VFA-Anteil am CSB<sub>hom</sub> beim Versuch mit Nährstoffzugabe zwischen 0,47-0,72 und beim Versuch ohne Nährstoffzugabe zwischen 0,38-0,66 schwankte. Der in Kapitel 2.3.2 aus verschiedenen Studien angenäherte Bereich eines VFA-Anteils von 0,56-0,91 mit dem tendenziell eine Selektion mit niedrigem F/C-Verhältnis begünstigt wird, konnte damit in beiden Versuchen nicht durchgängig eingehalten werden. Durch eine vollständige Feststoffabtrennung wäre eine Erhöhung auf 0,54-0,77 bzw. 0,51-0,79 möglich gewesen. D.h. auch mit dieser Maßnahme wäre eine Erhöhung auf den o.g. Orientierungsbereich nicht über den gesamten Versuchszeitraum erreicht worden. Es müsste daher in Folgeuntersuchungen geprüft werden, ob sich der Anteil des CSB<sub>gel</sub>, der noch nicht in VFA umgewandelt wurde, durch Anpassungen der Betriebsweise verringern lässt, z.B. durch einen geregelten pH-Wert oder einen kontinuierlichen Betrieb.

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.



Tabelle 4-7: Raumbelastung der Selektionsreaktoren und CSB-Fraktionierung des Substrats im Selektionsbetrieb mit realem Brauereiabwasser

		Mit Nährstoffzugabe		Ohne Nährstoffzugabe	
Auffülltag des Vorlagenbehälters		OLR in g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	CSB-Fraktion in %	OLR in g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	CSB-Fraktion in %
		-CSB <sub>hom</sub>	Partikulär	-CSB <sub>hom</sub>	Partikulär
		-CSB <sub>gel</sub>	Gelöst (ohne VFA)	-CSB <sub>gel</sub>	Gelöst (ohne VFA)
		-CSB <sub>VFA</sub>	VFA	-CSB <sub>VFA</sub>	VFA
0		1,8	17	1,9	5
		1,5	26	1,9	38
		1,0	57	1,1	58
1		1,8	17	1,8	8
		1,5	26	1,7	38
		1,0	57	1,0	55
4		2,7	13	2,6	25
		2,3	40	2,0	37
		1,3	47	1,0	38
6		2,0	7	1,6	6
		1,9	21	1,5	28
		1,4	72	1,0	66
8		2,1	5	1,6	8
		1,9	27	1,4	31
		1,4	68	1,0	62
11		2,1	9	1,5	1
		1,9	28	1,5	40
		1,3	63	0,9	60

Die F/C-Verhältnisse zeigten, dass bei beiden Versuchsdurchläufen nach ca. 4-5 Tagen die Grenze von 0,2 nach Dionisi et al. (2007) nur knapp unterschritten bzw. teilweise darüber lagen (s. Abbildung 4-14). Dies könnte bestätigen, dass der nicht-VFA-basierte CSB den Selektionsdruck etwas vermindert hat.

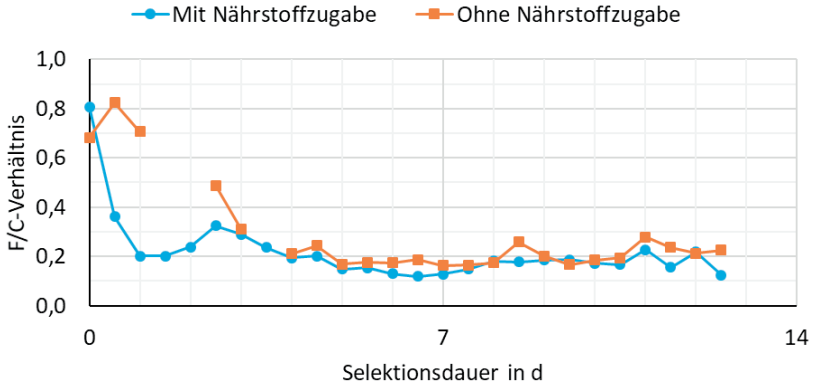


Abbildung 4-14: Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektionsdurchläufe mit realem Brauereiabwasser<sup>1</sup>

Neben der Raumbelastung schwankte durch die veränderliche Abwasserzusammensetzung auch die VFA-Zusammensetzung im versäuerten Substrat (s. Abbildung 4-15). Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel 4.1.3.1 zeigten bereits, dass die Komplexität der VFA-Zusammensetzung Einfluss auf die Dauer bis zum Erreichen eines Steady-States haben kann. Im Betrieb mit Brauereiabwasser erscheint es daher sinnvoll, das versäuerte Substrat in einen Misch- und Ausgleichsbehälter zu leiten, um Schwankungen der Substratzusammensetzung ausgleichen zu können und damit einen stabileren Betrieb der PHA-Produktion sicherstellen zu können.

<sup>1</sup> Die Datenlücken beim Selektionslauf ohne Nährstoffzugabe sind auf Fouling der Membranen der Sauerstoffsonden zurückzuführen.

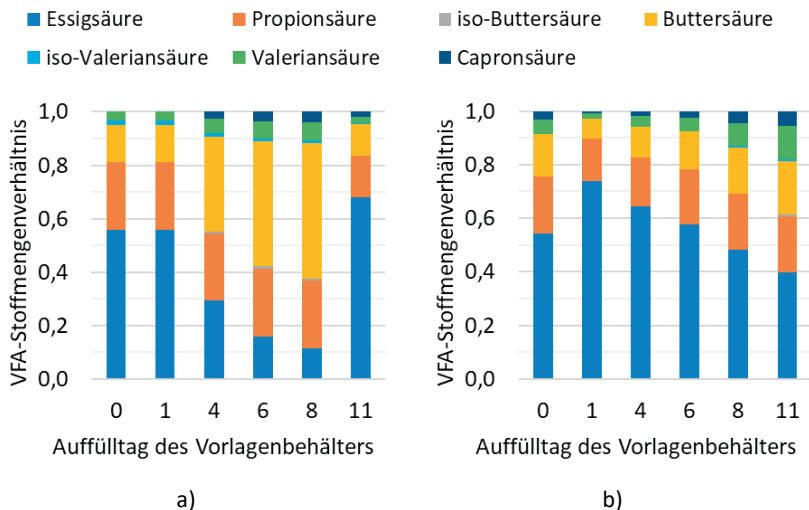


Abbildung 4-15: VFA-Zusammensetzung im Vorlagenbehälter des versäuerten Substrats im Selektionsdurchlauf a) mit Nährstoffzugabe; b) ohne Nährstoffzugabe<sup>1</sup>

Der Vergleich der PHA-Gehalte nach den wöchentlichen Akkumulationen ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Der PHA-Gehalt bei der Selektion ohne Nährstoffzugabe blieb nach 7 und 14 Tagen mit  $26 \pm 2\%$  der oTS und  $26 \pm 1\%$  der oTS stabil. Allerdings war der Feststoffgehalt sehr niedrig (s. Abbildung 4-11), weshalb die PHA-Gehalte alleine nur bedingt aussagekräftig sind. Im Versuchsansatz mit Nährstoffzugabe wurde ein PHA-Gehalt von  $40 \pm 4\%$  der oTS nach 7 Tagen und  $25 \pm 2\%$  der oTS nach 13 Tagen erreicht. Ein möglicher Grund für diesen Unterschied könnte die Substratzugabe in der Akkumulation sein. Zur besseren Vergleichbarkeit sollte die VFA-Beschickung während aller Akkumulationen pro Feed bei ca.  $100 \text{ mg CSB}_{\text{VFA}} \text{ L}^{-1}$  liegen. Da die genaue VFA-Zusammensetzung zur Berechnung des CSB aufgrund des analytischen Aufwands nicht während der Versuche zur Verfügung stand, wurde als Ersatz die Konzentration der Essigsäureäquivalente per Küvettschnelltest (LCK 365) bestimmt und anhand eines Erfahrungswertes in CSB umgerechnet. Der Nachteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass bei stark schwankender VFA-Zusammensetzung eine Umrechnung nicht zuverlässig möglich ist. Bei der Akkumulation im Selektionsdurchlauf mit Nährstoffzugabe war die Buttersäurekonzentration im Substrat für die Akkumulation an Tag 7 höher als an Tag 0 und 13 (s. Abbildung 4-17 a), weshalb hier ca.  $130 \text{ mg CSB}_{\text{VFA}} \text{ L}^{-1}$  dosiert wurden, an Tag 0 und 13 dagegen nur 99 bzw.  $93 \text{ mg CSB}_{\text{VFA}} \text{ L}^{-1}$ . Dieser Unterschied könnte für den höheren PHA-Gehalt nach 7 Tagen im Vergleich zu 13 Tagen verantwortlich sein. Zum einen zeigt dies, dass beim Betrieb

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

der Akkumulation noch Optimierungspotential besteht. Zum anderen verdeutlicht dies die bereits erwähnte Notwendigkeit einer umfassenden Analyse der Abwasserzusammensetzung über Zeiträume, in denen mit Produktionsschwankungen zu rechnen ist (s. Kapitel 4.1.1.2) und damit verbunden der Berücksichtigung ausreichend großer Misch- und Ausgleichskapazitäten, um alle Schwankungen des Substrats weitestgehend ausgleichen zu können.

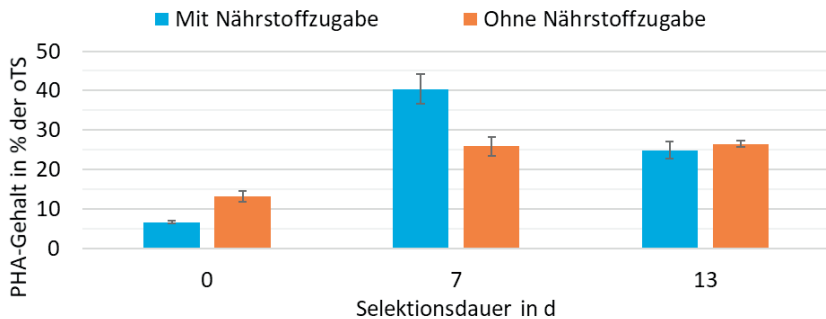


Abbildung 4-16: PHA-Gehalte der wöchentlichen Akkumulationen mit realem versäuertem Brauereiabwasser mit Nährstoffzugabe und ohne Nährstoffzugabe während der Selektion<sup>1</sup>

In Abbildung 4-17 sind die VFA-Zusammensetzung des Substrates für die Akkumulationen, die Polymerzusammensetzung am Ende der Akkumulationen sowie die theoretische PHA-Zusammensetzung, berechnet aus der VFA-Zusammensetzung, dargestellt. Der Vergleich der gemessenen mit der berechneten PHA-Zusammensetzung (Abbildung 4-17 c und d) bestätigt die Ergebnisse aus den Kapiteln 4.1.2.1 und 4.1.3.1, dass die PHA-Zusammensetzung nicht alleine von der VFA-Zusammensetzung abhängt. Aus Abbildung 4-17 a und b geht hervor, dass bei einem hohem Anteil an Essigsäure wenig Buttersäure vorlag und umgekehrt. Da beide Säuren tendenziell zu PHB umgesetzt werden (s. Kapitel 2.1), wirkten sich ihre Schwankungen nur eingeschränkt auf die PHA-Zusammensetzung aus. Dennoch zeigte sich im Versuch mit Nährstoffzugabe, dass der HB-Anteil in der Akkumulation nach 7 Tagen bei  $79\% \pm 1\%$  und nach 13 Tagen bei  $68\% \pm 4\%$  lag (s. Abbildung 4-17 c) lag. Ein Ausgleichen der VFA-Zusammensetzung durch entsprechende Misch- und Ausgleichskapazitäten würde diese Schwankungsbreite weiter abmildern.

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

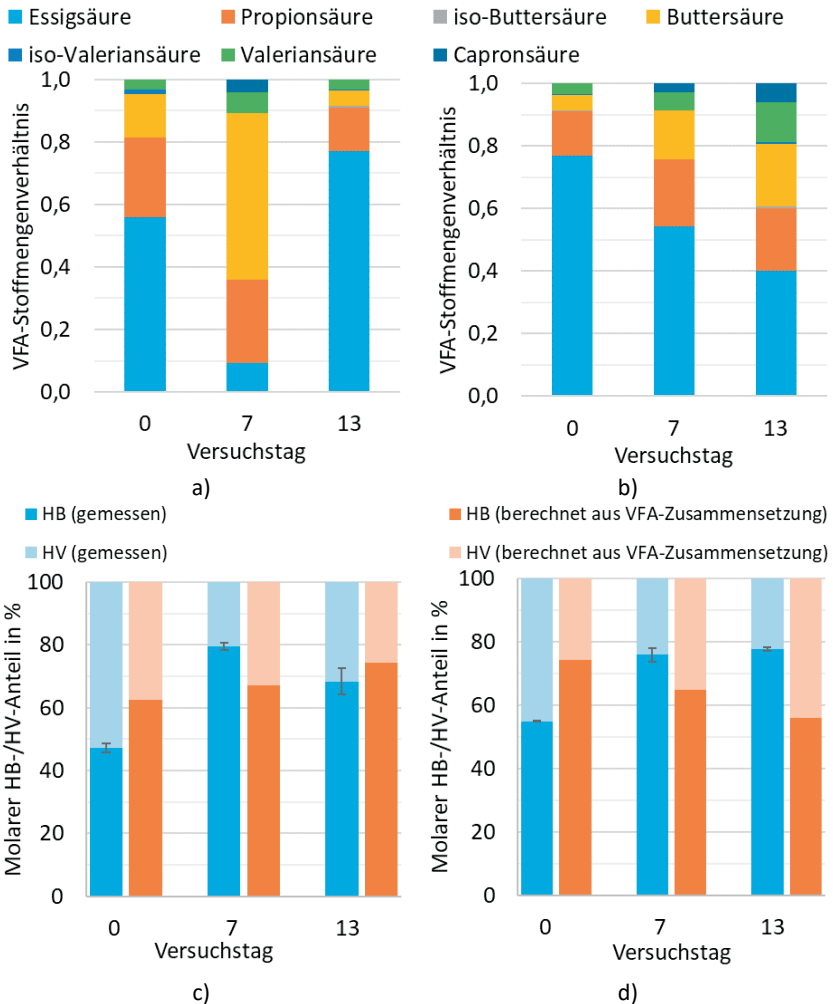


Abbildung 4-17: Oben: VFA-Zusammensetzung des Substrats für die wöchentlichen Akkumulationen a) beim Selektionsdurchlauf mit Nährstoffen; b) beim Selektionsdurchlauf ohne Nährstoffe. Unten: Vergleich der Polymerzusammensetzung zu Beginn und Ende der wöchentlichen Akkumulationen mit der theoretisch berechneten Zusammensetzung c) beim Selektionsdurchlauf mit Nährstoffen; d) beim Selektionsdurchlauf ohne Nährstoffe<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Die Datengrundlage für diese Versuche wurde gemeinsam mit Julia Zimmer erarbeitet. Die Ergebnisse wurden teilweise in einem gemeinsamen Abschlussbericht (Steinmetz et al. 2022) verwendet, weshalb eine Ähnlichkeit der Darstellungsform unvermeidbar ist.

#### 4.1.3.3 Zusammenfassung

Die wesentlichsten Ergebnisse aus den Kapiteln 4.1.3.1 und 4.1.3.2 sind in Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9 zusammengefasst.

Tabelle 4-8: Ergebnisse aus den Untersuchungen zur Schwankungsbreite der Raumbelastung mit synthetischem Brauereiabwasser

		$2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$		$1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$		$0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$		
		PHA in % der oTS	HB in %	PHA in % der oTS	HB in %	PHA in % der oTS	HB in %	
Selektionsdauer in d	0	Start	0	0	0	0	0	
		Ende	$8 \pm 0$	$52 \pm 0$	$10 \pm 0$	$50 \pm 0$	$10 \pm 1$	$47 \pm 1$
	7	Start	$5 \pm 1$	$91 \pm 12$	$20 \pm 2$	$83 \pm 1$	$13 \pm 2$	$78 \pm 1$
		Ende	$7 \pm 5$	$97 \pm 3$	$27 \pm 4$	$84 \pm 1$	$19 \pm 3$	$71 \pm 3$
	13	Start	$10 \pm 3$	$100 \pm 0$	$13 \pm 4$	$83 \pm 3$	$13 \pm 4$	$84 \pm 3$
		Ende	$30 \pm 7$	$93 \pm 1$	$30 \pm 5$	$88 \pm 1$	$31 \pm 10$	$86 \pm 4$

Tabelle 4-9: Ergebnisse aus den Untersuchungen mit realem Brauereiabwasser

		Mit Nährstoffzugabe		Ohne Nährstoffzugabe		
		PHA in % der oTS	HB in %	PHA in % der oTS	HB in %	
Selektionsdauer in d	0	Start	0	0	0	
		Ende	$7 \pm 0$	$47 \pm 1$	$13 \pm 1$	$55 \pm 0$
	7	Start	$13 \pm 2$	$75 \pm 0$	$15 \pm 3$	$76 \pm 2$
		Ende	$40 \pm 4$	$79 \pm 1$	$26 \pm 2$	$75 \pm 1$
	13	Start	$15 \pm 1$	$73 \pm 1$	$18 \pm 3$	$78 \pm 1$
		Ende	$25 \pm 2$	$68 \pm 4$	$26 \pm 1$	$77 \pm 1$

Die Forschungsfragen aus Kapitel 2.8 können damit folgendermaßen beantwortet werden:

- Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb bei geringer OLR möglich, um Abwässer mit niedrigem Gehalt organischer Stoffe zur PHA-Produktion nutzen zu können?

Bei den Selektionsdurchläufen mit unterschiedlichen Raumbelastungen zeigte sich, dass bei allen Versuchen nach 13 Tagen jeweils eine Biomasse selektiert wurde, mit der PHA-Gehalte von ca. 30 % der oTS akkumuliert werden konnten. Da die Raumbelastung keinen Einfluss auf die Höhe der PHA-Gehalte nach 13 Tagen hatte, kann auch eine relativ niedrige CSB<sub>VFA</sub>-Raumbelastung von

0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> verwendet werden. Dies macht die Nutzung von niedrigkonzentrierten Abwasserströmen für die PHA-Produktion möglich. Unklar ist, warum die PHA-Gehalte ca. 20 % der oTS geringer waren als bei den Versuchen aus Kapitel 4.1.2 mit einer einfachen VFA-Zusammensetzung. Die komplexere VFA-Zusammensetzung, die in diesen Versuchen verwendet wurde, könnte eine längere Selektionsdauer nötig machen, um das PHA-Speichervermögen der selektierten Biomasse zu erhöhen.

- Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb unter schwankender Beschaffenheit des VFA-reichen Substrats (VFA-Konzentration, -Zusammensetzung, -Anteil) möglich?

In den Versuchen mit realem Brauereiabwasser zeigten sich starke Schwankungen der Zusammensetzung. Die PHA-Gehalte beim Versuchsdurchlauf mit Nährstoffzugabe lagen nach 7 Tagen bei 40 % ± 4 % der oTS und nach 13 Tagen bei 25 % ± 2 % der oTS. Diese Diskrepanz könnte durch eine unterschiedliche hohe Substratzugabe in der Akkumulation verursacht worden sein. Durch die insgesamt hohen Schwankungen aller VFA-bezogenen Parameter ist es für weitere Untersuchungen ratsam, den möglichen Schwankungsbereich der Abwasserzusammensetzung in einer Messkampagne einzugrenzen. Ausgehend davon kann ein Misch- und Ausgleichsvolumen eingesetzt werden. Es ist davon auszugehen, dass die stabilere Zusammensetzung eine stabilere Entwicklung der PHA-Gehalte und der PHA-Zusammensetzung begünstigt.

- Ist eine PHA-Produktion ohne Einsatz von Hilfsstoffen möglich?

Bei den Versuchen mit realem, versäuertem Brauereiabwasser konnte gezeigt werden, dass ein Betrieb ohne den Zusatz von Nährstoffen nicht sinnvoll erscheint, da ein Absinken des Feststoffgehalts auf bis zu 0,4 g L<sup>-1</sup> ± 0,4 g L<sup>-1</sup> nach 13 Tagen ohne Nährstoffzugabe beobachtet wurde. Daher muss bei diesem Abwasser nach kostengünstigen Nährstoffquellen gesucht werden, z.B. interne nährstoffreiche Reststoffströme aus dem Produktionsprozess oder über eine Urinabtrennung aus den Betriebstoiletten. Eine Nährstoffzugabe sollte dabei in Abhängigkeit der aktuellen Nährstoffkonzentration erfolgen, wofür entsprechende Regelungskonzepte mit online-Messungen der Ammonium- und Phosphat-Konzentrationen nötig wären.

Der pH-Wert in der Selektion und Akkumulation lag ohne Regelung in Bereichen, die für eine PHA-Produktion geeignet sind, daher kann auf den Einsatz von Säuren und Laugen verzichtet werden.

## 4.2 Pilotbetrieb mit Primärschlamm

### 4.2.1 Stabilität der Primärschlammversäuerung

#### 4.2.1.1 VFA-Konzentration und -Ausbeute

In Abbildung 4-18 sind die erzielten VFA-Konzentrationen aller 31 durchgeführten Batches dargestellt. Die Lücke im September und Oktober 2020 ist durch Urlaubszeit zu erklären. Ab Mitte Dezember 2020 bis Mitte Januar 2021 wurde die Pilotanlage über die Feiertage stillgelegt. Im Februar 2021 konnte wegen einer extremen Kältewelle kein sicherer Betrieb gewährleistet werden. Im Juni und Juli 2021 sollte ein semi-kontinuierlicher Betrieb getestet werden (vgl. Pittmann und Steinmetz 2013). Durch stark auftretendes Schäumen in der Versäuerung, das nicht zu kontrollieren war, musste der Versuch abgebrochen werden, weshalb in dieser Phase keine verwendbaren Daten generiert werden konnten.

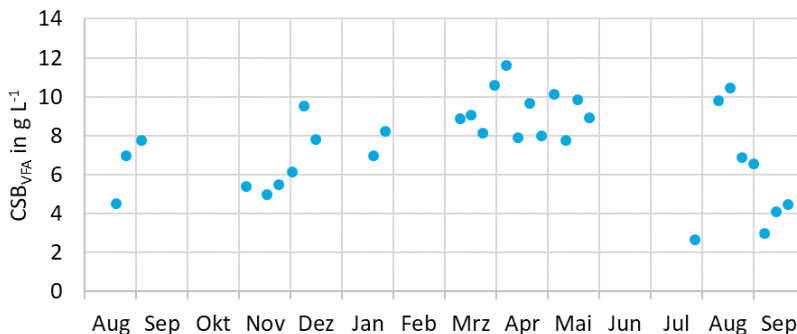


Abbildung 4-18: CSB<sub>VFA</sub>-Konzentrationen am Ende der 31 Primärschlammversäuerungs-Batches im Zeitraum vom 19.08.2020-21.09.2021

Die mittlere CSB<sub>VFA</sub>-Konzentration betrug  $7,5 \pm 2,3 \text{ g L}^{-1}$  mit einer relativ großen Schwankungsbreite von  $2,6 \text{ g L}^{-1}$  (Minimum) bis  $11,6 \text{ g L}^{-1}$  (Maximum). Die Schwankungsbreite ist jedoch nicht durch einen Jahresgang zu erklären (s. Abbildung 4-18). Der allmähliche Anstieg der Konzentrationen ab November 2020 bis Mai 2021 könnte auf eine Adaption der jeweils verbliebenen Biomasse im Reaktor deuten (s. Kapitel 3.2.2.1). Dagegen sprechen jedoch die beiden mehrwöchigen Pausen im Dezember bis Januar und im Februar, in denen der Pilot und damit auch indirekt die Versäuerung nur im Bereich der zum Frostschutz nötigen Temperaturen beheizt wurde. Dies würde einer Adaption an die Reaktionsbedingungen widersprechen. Zusätzlich wird in der Literatur berichtet, dass durch die bereits vorhandene mikrobielle Zusammensetzung zur Versäuerung im Primärschlamm keine langen Adaptionsphasen nötig sind (Pittmann und Steinmetz 2013; Bengtsson et al. 2017b).

Direkt nach den Winterpausen schloss sich die Phase an, in der sich im Mittel die höchsten und stabilsten Konzentrationen von  $9,2 \pm 1,1 \text{ g L}^{-1}$  (März-Mai;  $n = 12$ ;



Min = 7,7 g L<sup>-1</sup>; Max = 11,6 g L<sup>-1</sup>) einstellten. In den Sommermonaten 2021 (Juli-September) wurden die niedrigsten VFA-Konzentrationen mit der größten Schwankungsbreite gemessen ( $6,0 \pm 2,8$  g L<sup>-1</sup>; n = 8; Min = 2,6 g L<sup>-1</sup>; Max = 10,5 g L<sup>-1</sup>). Es wäre zu erwarten gewesen, dass in den Sommermonaten durch die kürzere Aufheizphase des Schlammes nach der Beschickung und der damit verbunden längeren Reaktionszeit bei der Solltemperatur höhere CSB<sub>VFA</sub>-Konzentrationen erreicht werden können. Wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, begünstigen höhere Temperaturen grundsätzlich die VFA-Produktivität. Pittmann und Steinmetz (2013) stellten bei ihren Untersuchungen mit Primärschlamm zwar fest, dass bei einer Reaktionstemperatur von 20 °C schneller und höhere VFA-Konzentrationen erreicht werden konnten als bei 30 °C, allerdings wurden die Versuche nur in Einzelansätzen durchgeführt. Durch Berücksichtigung der großen Schwankungsbreite der VFA-Konzentration in der vorliegenden Arbeit (s. Abbildung 4-18) sind die Ergebnisse von Pittmann und Steinmetz (2013) daher nur bedingt aussagekräftig. Einflüsse der Temperatur des rohen Primärschlammes und jahreszeitlicher Schwankungen erscheinen daher nicht plausibel. Bei Betrachtung der erzielten CSB<sub>VFA</sub>-Konzentrationen in Abhängigkeit des CSB<sub>hom,Start</sub> des rohen Primärschlammes zu Beginn der Versuche in Abbildung 4-19 zeigte sich zwar eine leichte Tendenz, dass höhere Startkonzentrationen zu höheren VFA-Konzentrationen geführt haben, aber bei einem Bestimmtheitsmaß von nur 0,15 konnte kein eindeutiger linearer Anstieg belegt werden. Trotz der fast wöchentlichen Wiederholung der Batches über ein Jahr hinweg haben die Einzelversuche einen stichprobenartigen Charakter, da nur einmal pro Woche und der Reaktor innerhalb von wenigen Stunden neu befüllt wurde. Dadurch sind statistische Schwankungen bei den Einzelversuchen nicht vollständig auszuschließen. Erst bei einem kontinuierlichen Betrieb können tages-, wochen- und jahreszeitabhängige Schwankungen mit größerer Sicherheit bewertet werden. Die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen sind dennoch hilfreich, da damit die Schwankungsbreite durch die Inhomogenität des PS besser beurteilt werden konnte.

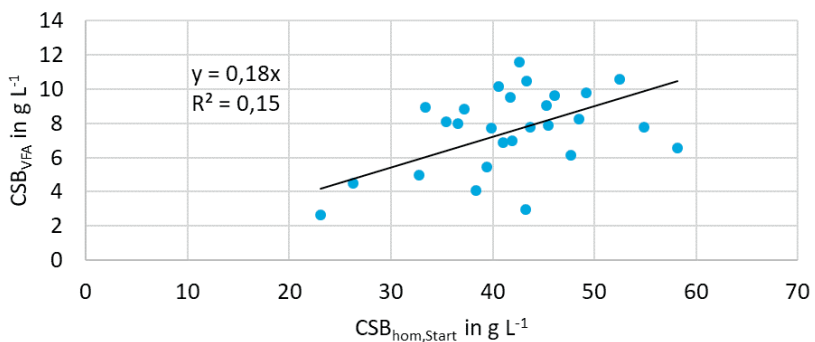


Abbildung 4-19: Überprüfung der CSB<sub>VFA</sub>-Konzentration-Abhängigkeit von der CSB<sub>hom,Start</sub>-Konzentration

Die unter Kapitel 2.3.2 aus der Literatur abgeleiteten Zielkonzentrationen des CSB<sub>VFA</sub> von 0,62-31,25 g L<sup>-1</sup> für die Selektion und mindestens 2 g L<sup>-1</sup> zur Akkumulation wurden bei allen Versuchen eingehalten. Die beobachtete hohe Schwankung der VFA-Konzentration kann vermutlich bei einer großtechnischen Anlage vermindert werden, wenn ein kontinuierlicher Versäuerungsprozess zur Anwendung kommt und zusätzlich ein Misch- und Ausgleichsbehälter als Speicher für das versäuerte Substrat berücksichtigt wird. Dennoch ist es wichtig für einen realen Betrieb, Strategien für den Selektionsprozess bei schwankender VFA-Konzentration zu entwickeln. Grundsätzlich lassen sich für eine dauerhaft betriebene Selektion zwei Prozessvarianten unterscheiden. Im ersten Fall wird die Selektion mit einem konstanten Volumenstrom beschickt, wodurch bei Schwankungen der VFA-Konzentration schwankende Raumbelastungen zugelassen werden. Mögliche Schwankungsbreiten wurden in Kapitel 4.1.3 mit synthetischen Substraten und Brauereiabwasser untersucht. Im zweiten Fall wird die Raumbelastung konstant gehalten. Hier ist es nötig, Schwankungen der Konzentration durch entsprechende räumliche Kapazitäten der Versäuerung und des Speicherbehälters abzufedern. In jedem Fall wäre eine Messung der VFA-Konzentration oder eines Ersatzparameters wie dem spektralen Absorptionskoeffizient nötig. Diese sollte möglichst online stattfinden, um eine Regelung der Volumenströme vornehmen zu können.

Die VFA-Ausbeuten lagen im Mittel bei  $0,18 \pm 0,05$  ( $n = 27$ ; Min = 0,07; Max = 0,27) und wiesen einen ähnlichen Verlauf in den jeweiligen Betriebsphasen auf wie die CSB<sub>VFA</sub>-Konzentrationen (vgl. Abbildung 4-18 und Abbildung 4-20).

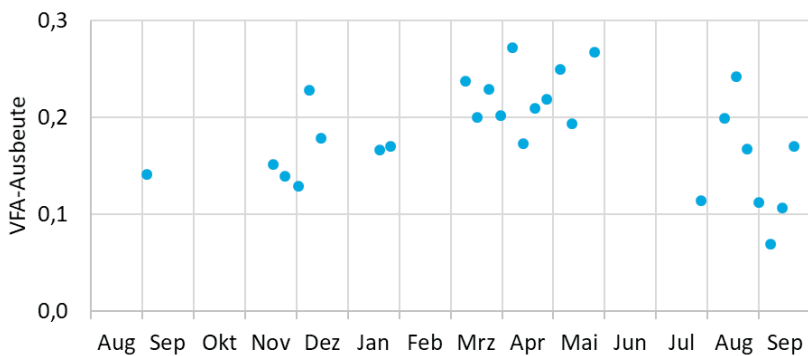


Abbildung 4-20: VFA-Ausbeute von 27 Primärschlammversäuerungs-Batches im Zeitraum vom 03.09.2020-21.09.2021

Bei der Auswertung der Ausbeute wurde der Wert vom 18.5.2021 (0,43) als Ausreißer nicht berücksichtigt, da dieser über der Grenze des Mittelwerts  $\pm$  der dreifachen Standardabweichung lag. Für diesen Wert wird angenommen, dass der CSB<sub>hom</sub> zu niedrig war. Grundsätzlich gab es bei der Probenahme zwei mögliche Fehlerquellen, die es zu beachten gilt. Der rohe PS wurde nach der Beschickung zwar ca. 30-60 min durch die Umwälzpumpe durchmischt (s. Kapitel 3.3.2.1), jedoch war damit keine

turbulente Durchmischung möglich. Die inhomogene Konsistenz von PS erschwert eine repräsentative Probenahme. Die zweite Fehlerquelle lag bei der Probenahme des versäuerten PS. Diese Probe wurde nach der Filtration durch die KFP entnommen. Es wurde zwar das für die Voranschwemmung nötige Wasser aus der KFP herausgepumpt und die Probe frühestens entnommen, nachdem 200-300 L versauerter PS filtriert wurden. Durch eine eventuelle inhomogene Verteilung innerhalb der Kammern und den großen Volumina kann aber dennoch eine Verdünnung nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Pittmann und Steinmetz (2013) haben bei Versäuerungsversuchen von Primärschlamm im Labormaßstab, im Batchbetrieb bei untersuchten pH-Werten zwischen 6 und 8, deutlich höhere  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen von ca. 16-18 g L<sup>-1</sup> erreichen können. Die niedrigste Konzentration bei einem pH-Wert von 10 lag mit ca. 10 g L<sup>-1</sup> immer noch über den hier gemessenen Werten. Die VFA-Ausbeuten lagen bei den maximalen Konzentrationen bei 0,29-0,39 ebenfalls über den in dieser Arbeit erreichten Ergebnissen. Diese Werte konnten allerdings erst nach 10-18 Tagen Reaktionszeit erreicht werden. Nach 6 Tagen lagen die Konzentrationen bei den Untersuchungen von Pittmann und Steinmetz (2013) bei ca. 7,5 -10,5 g L<sup>-1</sup> und damit deutlich näher am Bereich der vorliegenden Ergebnisse. Für eine Steigerung der VFA-Ausbeute, um mehr PHA produzieren zu können, muss demnach abgewogen werden, ob bei einer verlängerten Aufenthaltszeit von bis zu 18 Tagen das Reaktionsvolumen entsprechend größer dimensioniert werden kann. Damit wäre zwar die Gefahr einer einsetzenden Methanproduktion größer, aber wenn im Anschluss an die Versäuerung noch eine Faulung stattfindet, kann das eventuell entstehende Faulgas mit dem Gasstrom aus der Faulung vermischt werden.

Conca et al. (2020) erzielten bei einem mit Feinsieb abgetrennten, cellulosereichen PS (CPS)  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen von ca.  $8,8 \pm 1,6$  g L<sup>-1</sup> über 319 d und in einer zweiten Betriebsphase über 234 d ca.  $12,8 \pm 1,5$  g L<sup>-1</sup>. Die Höhe der Konzentration lässt sich nur bedingt vergleichen, da Conca et al. (2020) in ihrer Studie keinen Wert für die VFA-Ausbeute angegeben haben. Dennoch kann nach einer persönlichen Besichtigung dieser Versuchsanlage am 12.09.2019 in Treviso, Italien<sup>1</sup> davon ausgegangen werden, dass diese durch das verwendete Rührwerk, einer Reaktorgeometrie mit weniger Totzonen und den Grad der Automatisierung im Vergleich zur Anlage der vorliegenden Arbeit technisch ausgereifter war und damit die Produktion höherer VFA-Konzentrationen begünstigte. Bspw. war in dieser Arbeit die Wärmeübertragung durch den verwendeten Heizmantel an der Reaktoraußenwand wegen des ungünstigen Verhältnisses von Reaktoroberfläche zu Volumen nicht optimal. Die Solltemperatur von 35 °C konnte in der Regel erst nach 24-48 h erreicht werden. Ebenso war durch die Umwälzpumpe und eventuelle Kurzschlussströmungen keine vollständige Durchmischung möglich. Ein ursprünglich eingebautes Rührwerk war direkt nach den ersten Testläufen defekt. Die etwas stabileren VFA-Konzentrationen bei Conca et al. (2020) sind vermutlich durch den kontinuierlichen Betrieb begünstigt worden.

---

<sup>1</sup> Exkursion im Rahmen der IWA Resource Recovery Conference 2019 in Venedig, Italien.

Brison et al. (2022) führten über 56-75 d Versuche im kontinuierlichen Betrieb durch. Sie verwendeten konventionell abgetrennten PS, CPS und CPS, der zusätzlich einer thermisch-alkalischen Desintegration unterworfen wurde (CPS-TAP), wodurch die Freisetzung organischer Verbindungen in die wässrige Phase erhöht und damit die mikrobielle Hydrolyse unterstützt wurde. Ein Vergleich der VFA-Konzentrationen ist nicht möglich, da die Schlämme bei ihren Untersuchungen verdünnt wurden. Die VFA-Ausbeuten lagen für PS bei  $0,16 \pm 0,07$  und für CPS bei  $0,19 \pm 0,06$  und bestätigen damit die Ergebnisse von  $0,18 \pm 0,05$  aus dieser Arbeit. Durch die verwendete Desintegrationsstufe konnten Brison et al. (2022) ihre Ausbeute auf  $0,22 \pm 0,07$  steigern. Falls höhere VFA-Konzentrationen erzielt werden sollen, können demnach Desintegrationsverfahren berücksichtigt werden.

#### 4.2.1.2 VFA-Zusammensetzung

Im Gegensatz zur  $CSB_{VFA}$ -Konzentration und -Ausbeute war die VFA-Zusammensetzung in allen Batches relativ stabil und wies weder betriebstechnische noch jahreszeitabhängige Schwankungen auf (s. Abbildung 4-21).

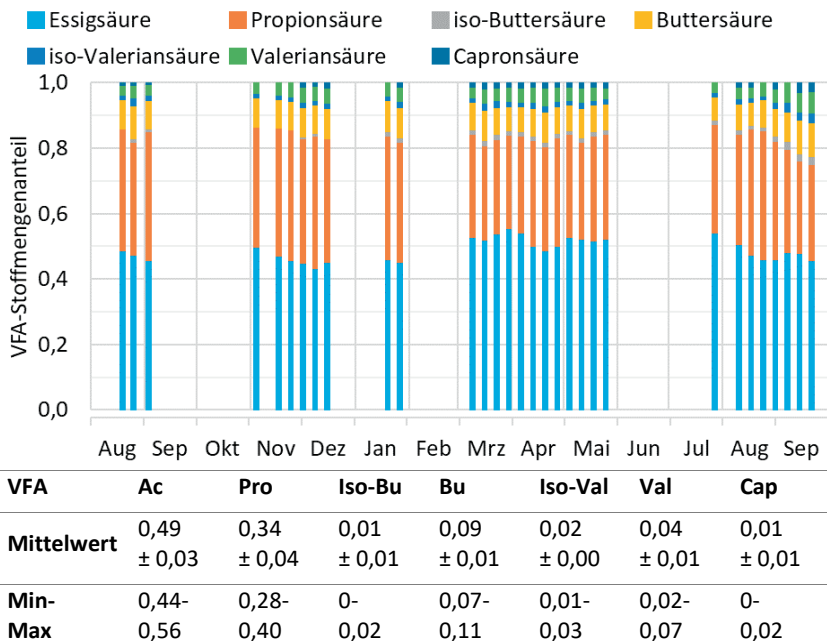


Abbildung 4-21: VFA-Zusammensetzung am Ende von 31 Primärschlammversäuerungs-Batches im Zeitraum vom 19.08.2020-21.09.2021

Die stabile VFA-Zusammensetzung über den gesamten Betriebszeitraum hinweg ist eine der wesentlichsten Erkenntnisse beim Betrieb der Primärschlammversäuerung.

Die VFA-Zusammensetzung beeinflusst direkt die PHB/PHV-Anteile und damit die mechanischen Eigenschaften des produzierten Polymers (vgl. Kapitel 2.3.2). Für industrielle Einsatzzwecke ist es wichtig, dass die PHA-Eigenschaften möglichst konstant bleiben, um eine bessere Verarbeitung gewährleisten zu können sowie stabile Produkteigenschaften zu garantieren. Demnach ist bei der Verwendung von PHA produziert aus PS davon auszugehen, dass ganzjährig eine weitgehend konstante PHBV-Zusammensetzung erzielt werden kann.

Für einen besseren Vergleich der vorliegenden Ergebnisse mit Literaturwerten sind in Tabelle 4-10 Studien zusammengefasst, in denen PS versäuert wurde.

Tabelle 4-10: VFA-Zusammensetzung von Vergleichsstudien zur Primärschlamm-  
 versäuerung zur Einordnung der vorliegenden Ergebnisse; - = nicht analysiert

PS-Abtrennung <sup>1</sup>	pH	T	Batch / Kont. <sup>2</sup>	HRT / SRT	VFA-Zusammensetzung ± Standardabweichung							Quelle
					in molar-%							
	in °C	WDH / Zeit	in d	Ac	Pro	iso- Bu	Bu	iso- Val	Val	Cap		
Sedi. <sup>3</sup>	unk.	30	Batch n = 1	10	41	59	-	0	-	-	-	(Pittmann und Steinmetz 2013)
	unk.	20	Batch n = 1	15	42	58	-	0	-	-	-	
Sedi.	unk.	37	Batch n = 5	6	48	33	-	13	-	5	0	(Bengtsson et al. 2017b)
					6	4	-	3	-	2	0	
					42	28	-	9	-	3	0	
Fein- sieb <sup>4</sup>	unk.	37	Kont. 319 d	4-6	40	48	-	8	-	5	-	(Conca et al. 2020)
					6	4	-	2	-	0	-	
					44	45	-	8	-	3	-	
Sedi.	6,5- 7,0	20- 22	Kont. 75 d	0,6 / 14- 19	69	28	1	2	1	0	-	
					6	6	1	1	1	0	-	
					53	22	0	0	0	0	-	
Fein- sieb	6,5- 7,0	20- 22	Kont. 75 d	0,6 / 14- 19	70	26	0	3	0	0	-	(Brison et al. 2022)
					10	8	0	2	1	1	-	
					60	0	0	0	0	0	-	
Fein- sieb + TAP <sup>5</sup>	6,5- 7,0	20- 22	Kont. 60 d	0,6 / 14- 19	74	20	1	4	1	1	-	
					3	3	1	2	1	0	-	
					68	17	0	0	0	0	-	
Sedi.	unk.	35	Batch n = 31	6-7	43	34	1	9	2	4	1	Diese Arbeit
					3	4	1	1	0	1	1	
					44	28	0	7	1	2	0	
					56	40	2	11	3	7	2	

<sup>1</sup> Die Abtrennungsmethode hat nach Brison et al. 2022 Einfluss auf die Primärschlamm-Zusammensetzung.

<sup>2</sup> Kontinuierlich.

<sup>3</sup> Sedimentation.

<sup>4</sup> Cellulosereicher Primärschlamm aus Feinsieb.

<sup>5</sup> Thermisch-alkalische Desintegration zur Vorbehandlung.

In den betrachteten Vergleichsstudien sind übereinstimmend Essig- und Propionsäure die Hauptkomponenten der VFA mit in Summe 81-100 % (s. Tabelle 4-10). In dieser Arbeit bildete die Summe aus Essig- und Propionsäure 74 % und lag damit etwas unter dem o.g. Bereich. Dabei ist zu beachten, dass nicht in jeder Studie alle aufgeführten Einzelsäuren analysiert wurden, weshalb eine Verschiebung der Anteile nicht auszuschließen ist, wenn in den Vergleichsstudien alle VFA gemessen worden wären. Aus den Größenordnungen der VFA-Anteile der betreffenden Säuren (iso-Butter-, iso-Valerian-, Valerian- und Capronsäure) in dieser Arbeit ist davon auszugehen, dass die Verschiebung der Anteile durch nicht analysierte VFA eine untergeordnete Rolle spielt und daher vermutlich die Reaktionsbedingungen einen größeren Einfluss haben. Die gemessene VFA-Zusammensetzung von Bengtsson et al. (2017b) liegt am nächsten an den Ergebnissen dieser Arbeit. In beiden Untersuchungen war die PS-Abtrennung, Temperatur und Betriebsweise gleich, weshalb von einer grundsätzlichen Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere kommunale Kläranlagen ausgegangen werden kann. Bei Pittmann und Steinmetz (2013) hatte nicht Essigsäure sondern Propionsäure den größten Anteil an den Einzelsäuren. Buttersäure war bei ihren Untersuchungen nicht nachweisbar und Valerian- sowie Capronsäure wurden nicht gemessen. Die Unterschiede zu diesen Versuchen waren die abweichende Temperatur (20 °C und 30 °C, diese Arbeit 35 °C) und die Versuchsdauer. Da die Temperatur bei den Versuchen von Pittmann und Steinmetz (2013) keinen Einfluss aufzeigte, ist anzunehmen, dass sich die Unterschiede durch die Versuchsdauer erklären lassen. Die aufgelisteten VFA-Zusammensetzungen wurden bei ihren Versuchen nach 10 d bzw. 15 d gemessen. Pittmann und Steinmetz (2013) haben in weiteren Versuchen zeigen können, dass die VFA-Zusammensetzung eine hohe Abhängigkeit vom pH-Wert aufzeigte. Bei kontrolliert sauren und neutralen pH-Werten (6; 6,5 und 7) konnten sie stets am meisten Propionsäure nachweisen mit steigender Tendenz zum neutralen Bereich (51 %, 61 % und 72 %). Bei pH-Werten von 8 und 10 wurde dagegen am meisten Essigsäure produziert (60 % und 45 %). Die Verhältnisse von Pittmann und Steinmetz (2013) stehen damit im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit, aber auch hier ist die Versuchsdauer von bis zu 15 d möglicherweise die Ursache der Unterschiede.

Conca et al. (2020) konnten mit einem Feinsieb abgetrenntem PS in zwei Betriebsphasen von 234 d und 319 d ebenfalls zeigen, dass die VFA-Zusammensetzung stabil blieb. Bei ihren Untersuchungen zeigte sich wie bei Pittmann und Steinmetz (2013), dass Propionsäure den höchsten Anteil ausmachte und nicht Essigsäure wie in dieser Arbeit. Die Unterschiede waren die kontinuierliche Betriebsweise und die Abtrennung des PS durch ein Feinsieb statt einer Sedimentationsstufe. Für einen Erklärungsversuch dieser Diskrepanz können die Ergebnisse von Brison et al. (2022) zusätzlich herangezogen werden. Dort wurden sedimentierter PS mit PS aus einem Feinsieb und desintegrierter PS aus einem Feinsieb verglichen. Wie aus Tabelle 4-10 entnommen werden kann, zeigte sich eine relativ vergleichbare VFA-Zusammensetzung bei allen drei Versuchsansätzen. Daher erscheint es naheliegend, dass die Abtrennungsmethode des PS keinen Einfluss auf die VFA-Zusammensetzung

hat, sondern vermutlich eher die kontinuierliche Betriebsweise im Gegensatz zu den Batch-Versuchen die Unterschiede verursachte.

Die VFA-Zusammensetzung bei Brison et al. (2022) zeigte deutlich mehr Essigsäure als in dieser Arbeit und im Vergleich zu allen anderen Studien, die in Tabelle 4-10 aufgeführt sind. Mögliche Gründe dafür könnten sein, dass die HRT vergleichsweise niedrig war und damit weniger Zeit für die Hydrolyse komplexer Bestandteile zur Verfügung stand. Weiterhin fand der Betrieb bei einem neutralen pH-Wert und nicht im sauren Bereich statt und könnte damit, wie oben beschrieben, die VFA-Zusammensetzung zusätzlich beeinflusst haben. Außerdem stammte der PS aus einer hausinternen Pilotkläranlage im Gegensatz zu den großtechnischen kommunalen Kläranlagen in dieser Arbeit und den anderen Studien, was zu einer anderen PS-Zusammensetzung geführt haben könnte.

Für die vorangegangenen Vergleiche mit Literaturwerten muss einschränkend erwähnt werden, dass sich die vielen Einflussfaktoren innerhalb der Versäuerung gegenseitig beeinflussen können (s. Kapitel 2.3.1). In Kombination mit einem sehr begrenzten Untersuchungsumfang einzelner Studien ist ein Vergleich bzw. ein Ableiten allgemeingültiger Phänomene für bestimmte Einflussparameter schwierig. Dennoch zeigten die vorliegenden Daten, dass sich unter gleichbleibenden Betriebsbedingungen im Batch-Betrieb eine ganzjährig stabile VFA-Zusammensetzung einstellte. Da im kontinuierlichen Betrieb eine ausgeglichene Zusammensetzung begünstigt wird, kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilität in der Großtechnik erhalten bleibt. Falls eine Verschiebung der VFA-Zusammensetzung nötig ist, um gezielt eine bestimmtes PHB/PHV-Verhältnis anzustreben, erscheint der pH-Wert anhand von Erfahrungswerten aus der Literatur als vielversprechendste Variable, um die VFA-Zusammensetzung in die gewünschte Richtung zu lenken. Durch die Unterschiede der Ergebnisse dieser Arbeit und der Literaturwerte müsste jedoch in weitergehenden Versuchen gezielt der pH-Wert gefunden werden, mit dem die gewünschte VFA-Zusammensetzung bei gewählter HRT, Temperatur und Betriebsweise (Batch oder kontinuierlich) erreicht werden kann.

#### **4.2.1.3 VFA-Anteil**

Der VFA-Anteil am  $CSB_{\text{hom}}$  nach der Filtration durch die KFP über den Betriebszeitraum in Abbildung 4-22 zeigt einen ähnlichen Verlauf wie bei der VFA-Konzentration und -Ausbeute. In den Monaten März-Mai 2021 war der VFA-Anteil im Mittel mit  $0,74 \pm 0,05$  ( $n = 12$ ) am höchsten und stabilsten. Im Zeitraum von Juli bis September 2021 war der VFA-Anteil mit  $0,58 \pm 0,09$  ( $n = 8$ ) am niedrigsten und wies die höchste Schwankung auf. Im Mittel über den gesamten Betriebszeitraum lag der VFA-Anteil bei  $0,67 \pm 0,10$ . Aus den in Kapitel 4.2.1.1 diskutierten Gründen wird davon ausgegangen, dass die Unterschiede in den einzelnen Phasen vermutlich eher durch versuchstechnische Ursachen und nicht durch jahreszeitliche Schwankungen zu erklären sind.





ohne Berücksichtigung des partikulären CSB im Mittel bei  $0,75 \pm 0,09$  und war nur in einem Fall (0,54) unter dem Bereich von 0,56-0,91.

#### 4.2.1.4 Nährstoffzusammensetzung

Für die Berechnung der Nährstoffzusammensetzung wurden als Kohlenstoffparameter der  $CSB_{hom}$ , der  $CSB_{gel}$  und die VFA im filtrierten und versäuerten Substrat als Bezugsgröße für das C:N:P-Verhältnis gemessen. In Abbildung 4-23 sind zunächst das  $CSB_{VFA} : NH_4-N$ - und das  $CSB_{VFA} : PO_4-P$ -Verhältnis über den Betriebszeitraum dargestellt. Daraus lässt sich kein Jahrgang für das C:N:P-Verhältnis erkennen. Ein möglicher Grund für die hohen Ammoniumanteile im September 2021 wird am Ende des Kapitels diskutiert.

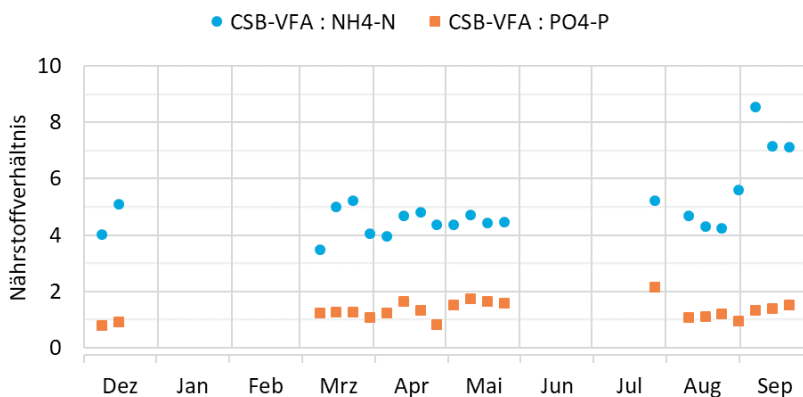


Abbildung 4-23: Nährstoffverhältnis von 22 Primärschlammversäuerungen im Zeitraum vom 08.12.2020 bis 21.09.2021;  $CSB_{VFA}$  wurde als Bezugsgröße auf 100 normiert.

Zur detaillierten Auswertung der Größenordnung der Nährstoffverhältnisse sind in Tabelle 4-11 C:N:P-Verhältnisse für alle o.g. Kohlenstoffbezugsgrößen zusammengefasst.

Tabelle 4-11: Nährstoffverhältnis des versäuerten und filtrierten Primärschlamm

	$CSB_{hom} : TKN : P_{ges}$	$CSB_{gel} : NH_4-N : PO_4-P$	$CSB_{VFA} : NH_4-N : PO_4-P$
Verhältnis	100 : 4,5 : 1,4	100 : 3,7 : 1,0	100 : 5,0 : 1,3
±	0,8 : 0,7	0,6 : 0,2	1,2 : 0,3
n	26	21	22
Anzahl Batches C:N < 5	20	19	14
Anzahl Batches C:P < 1	4	8	4

Bei Berücksichtigung der partikulären Stoffe ( $CSB_{\text{hom}} : TKN : P_{\text{ges}}$ ) lag das Verhältnis im Mittel für den Stickstoff knapp unter dem optimalen Verhältnis zum Biomasseaufbau von 100 : 5 : 1 (s. Tabelle 4-11). Wie im vorherigen Kapitel erläutert, ist der partikuläre Anteil jedoch abhängig von der gewählten fest/flüssig-Trennung. Für eine weitere allgemeingültigeren Bewertung wurden nur die gelösten Stoffe berücksichtigt ( $CSB_{\text{gel}} : NH_4\text{-N} : PO_4\text{-P}$ ). Dabei zeigte sich, dass der Stickstoffmangel gegenüber dem optimalen Verhältnis zum Biomassewachstum etwas stärker ausgeprägt war. Unter der Annahme, dass die VFA wegen ihrer guten biologischen Abbaubarkeit den größten Teil zum Biomasseaufbau beitragen, wurde zusätzlich das  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N} : PO_4\text{-P}$ -Verhältnis berechnet. Hier zeigte sich, dass im Mittel sowohl Stickstoff als auch Phosphor in ausreichendem Maß für ein optimales Biomassewachstum vorhanden waren. Wegen der relativ hohen Standardabweichung von 1,2 vom Mittelwert des  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N}$ -Verhältnisses und der hohen Schwankungsbreite (s. Abbildung 4-23) müssen die Versäuerungsbatches zusätzlich einzeln betrachtet werden. Bei 14 von 22 Batches lag nach Tabelle 4-11 ein  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N}$ -Verhältnis von  $< 5$  vor. Das  $CSB_{\text{VFA}} : PO_4\text{-P}$ -Verhältnis lag nur in 4 Fällen unter 1. Durch den leichten Stickstoffmangel ist mit einem etwas verminderten Biomassewachstum in der Selektion gegenüber optimalen Bedingungen zu rechnen. Um bei Nährstoffmangel im versäuerten Substrat eine Limitierung des Biomassewachstums in der Selektion zu vermeiden, wurden in bisherigen Studien synthetische Nährstoffe ergänzt (z.B. Jia et al. 2014; Tamis et al. 2018; Pittmann und Steinmetz 2014). Für einen großtechnischen Betrieb würde das zu zusätzlichen Prozesskosten führen. Eine günstigere Variante wäre es, interne nährstoffreiche Ströme wie z.B. Trübwasser aus der Schlammendickung und -entwässerung zu verwenden, falls diese ausreichend und mit den nötigen Nährstoffgehalten zur Verfügung stehen.

Zur Verwendung des versäuerten Substrats zur Akkumulation wird, wie in Kapitel 2.3.2 erwähnt, in der Literatur vorwiegend ein ausgeprägter Nährstoffmangel für eine verstärkte PHA-Anreicherung als vorteilhaft beschrieben. Demnach wäre der versäuerte Primärschlamm nicht optimal zur Akkumulation geeignet. Da es jedoch vereinzelte Hinweise gibt, dass auch ohne Nährstoffmangel eine akzeptable Akkumulation möglich ist (Morgan-Sagastume et al. 2014), wurde das versäuerte Substrat ohne Nährstoffelimination zur Akkumulation verwendet.

Ein Vergleich mit Daten für versäuerten PS aus der Literatur ist nur mit den Ergebnissen von Pittmann und Steinmetz (2013) und Conca et al. (2020) möglich, da in anderen Studien häufig nicht alle Nährstoffparameter untersucht wurden (s. Tabelle 2-2 in Kapitel 2.3.2). Pittmann und Steinmetz (2013) konnten bei ihren Versuchen einen deutlicheren Nährstoffmangel beobachten im Vergleich zur vorliegenden Arbeit. Bei ihnen lag das  $CSB_{\text{VFA}} : TKN : P_{\text{ges}}$  im Bereich von 100 : 2,6 : 0,5 bis 100 : 3,6 : 0,7. Da sie beim N- und P-Parameter den partikulären Anteil berücksichtigt haben, aber für den Kohlenstoff nur die VFA, ist der Unterschied zu den Ergebnissen dieser Arbeit noch ausgeprägter. Auch bei Conca et al. (2020) wies der versäuerte CPS einen Nährstoffmangel auf. Das  $CSB_{\text{gel}} : NH_4\text{-N} : PO_4\text{-P}$ -Verhältnis lag bei ihnen bei 100 : 2,3 : 0,6 bis 100 : 3,7 : 0,8 und das  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N} : PO_4\text{-P}$ -Verhältnis bei

100 : 2,9 : 0,7 bis 100 : 3,9 : 0,8. Die Unterschiede könnten durch eine verminderte Freisetzung von Ammonium und Phosphat beim anaeroben Abbau oder durch höhere VFA-Konzentrationen im Vergleich zu dieser Arbeit verursacht worden sein. Bei Pittmann und Steinmetz (2013) lagen die VFA-Ausbeuten bei 0,29-0,39 und in dieser Arbeit bei  $0,18 \pm 0,05$ . Dies könnte darauf hinweisen, dass bei den von Pittmann und Steinmetz (2013) durchgeführten Versuchen im Verhältnis mehr Kohlenstoff versäuert wurde, als Ammonium und Phosphat aus dem PS freigesetzt wurden. Conca et al. (2020) haben zwar keine Ausbeute angegeben, aber durch die höhere VFA-Konzentration im Vergleich zu den vorliegenden Ergebnissen (vgl. Kapitel 4.2.1.1) und unter der Annahme, dass der CPS einen ähnlich hohen  $CSB_{\text{hom}}$  hat wie PS, erscheint auch für diesen Fall die o.g. Erklärung für die Unterschiede der Nährstoffzusammensetzung plausibel. Diese Überlegung wird teilweise gestützt, wenn das Nährstoffverhältnis in Abhängigkeit der VFA-Ausbeute aus den vorliegenden Ergebnissen betrachtet wird (Abbildung 4-24).

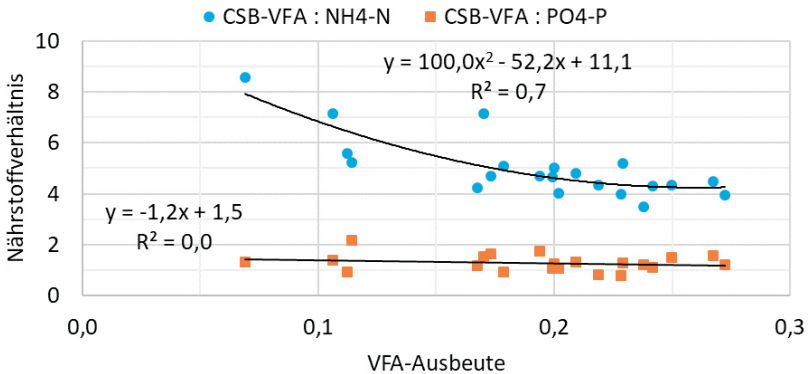


Abbildung 4-24: Nährstoffverhältnis in Abhängigkeit der VFA-Ausbeute

Das  $CSB_{\text{VFA}} : PO_4\text{-P}$ -Verhältnis zeigte keinen linearen Zusammenhang einer Abnahme bei zunehmender VFA-Ausbeute ( $R^2 = 0$ , s. Abbildung 4-24). Das bedeutet, dass die oben aufgestellte Hypothese des abnehmenden Nährstoffgehalts bei höherer Versäuerung für Phosphat nicht bestätigt werden kann. Beim  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N}$ -Verhältnis ist im Gegensatz dazu ein Trend erkennbar, dass bei niedriger Versäuerung im Verhältnis zunehmend mehr Ammonium im versäuerten Substrat vorhanden war. Ab VFA-Ausbeuten über ca. 0,2 war zudem ein langsames Annähern an eine Sättigung zu erkennen. Daher wurde eine polynomiale statt einer linearen Regression verwendet, mit der ein Bestimmtheitsmaß von 0,7 erreicht wird. Der Bereich, in dem noch ein  $CSB_{\text{VFA}} : NH_4\text{-N}$ -Verhältnis von  $\geq 5$  erreicht werden konnte, lag bei ca. 0,17-0,23. Es handelt sich hierbei nur um eine erste Beobachtung eines Trends, ohne gezielte Untersuchung dieses Effekts. Falls sich dieser Trend jedoch in weitergehenden Untersuchungen bestätigen sollte, steht damit für den Planungsprozess einer PHA-Produktionsanlage eine weitere Variante zur Verfügung. Falls mit VFA-Ausbeuten um

den Bereich von 0,17-0,23 oder darunter bereits ausreichend Säuren für den Gesamtprozess zu Verfügung stehen und keine externe Nährstoffquellen verwendet werden sollen bzw. interne nährstoffreiche Stoffströme nicht oder nicht in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen, könnte die Versäuerung so gesteuert werden, dass ein Nährstoffmangel für die Selektion vermieden wird.

#### 4.2.1.5 Zusammenfassung

Tabelle 4-12 fasst die wesentlichen Ergebnisse der PS Versäuerung abschließend zusammen.

Tabelle 4-12: CSB<sub>hom</sub> des rohen PS und Zusammensetzung des versäuerten PS

Parameter	Einheit	Mittelwert ± Stabw.	Min / Max	n
CSB <sub>hom, ein</sub>	g L <sup>-1</sup>	41,1 ± 8,3	22,8 / 58,2	28
CSB <sub>VFA, aus</sub>	g L <sup>-1</sup>	7,5 ± 2,3	2,6 / 11,6	31
VFA-Ausbeute	-	0,19 ± 0,07	0,07 / 0,43	28
CSB <sub>gel, aus</sub> /CSB <sub>hom, ein</sub>	-	0,26 ± 0,09	0,13 / 0,58	26
CSB <sub>VFA, aus</sub> /CSB <sub>hom, aus</sub>	-	0,67 ± 0,10	0,37 / 0,83	27
CSB <sub>VFA, aus</sub> /CSB <sub>gel, aus</sub>	-	0,75 ± 0,09	0,55 / 0,90	26
CSB <sub>gel, aus</sub> /CSB <sub>hom, aus</sub>	-	0,89 ± 0,06	0,68 / 0,98	26
TKN	mg L <sup>-1</sup>	508 ± 122	220 / 725	26
NH <sub>4</sub> -N	mg L <sup>-1</sup>	369 ± 81	138 / 465	24
P <sub>ges</sub>	mg L <sup>-1</sup>	149 ± 78	50 / 454	26
PO <sub>4</sub> -P	mg L <sup>-1</sup>	99 ± 34	39 / 162	23
CSB <sub>VFA</sub> : NH <sub>4</sub> -N : PO <sub>4</sub> -P	-	100 : 5,0 (± 1,2) : 1,3 (± 0,3)	-	22
CSB <sub>gel</sub> : NH <sub>4</sub> -N : PO <sub>4</sub> -P	-	100 : 3,7 (± 0,6) : 1,0 (± 0,2)	-	21
CSB <sub>hom</sub> : TKN : P <sub>ges</sub>	-	100 : 4,5 (± 0,8) : 1,4 (± 0,7)	-	26

Zusammenfassend konnten die Forschungsfragen aus Kapitel 2.8 wie folgt beantwortet werden:

- Ist bei der Versäuerung von Primärschlamm in einem Ganzjahresbetrieb mit Schwankungen der Substratzusammensetzung zu rechnen und ist mit dem produzierten Substrat eine Eignung für die PHA-Produktion gegeben?

Der Pilotbetrieb der Primärschlammversäuerung zeigte über den Betriebszeitraum ausgeprägte Schwankungen der VFA-Konzentration, VFA-Ausbeute und des VFA-Anteils (2,6-11,6 g L<sup>-1</sup>, 0,07-0,27 und 0,37-0,83). Diese Schwankungen konnten nicht auf jahreszeitliche Einflüsse zurückgeführt werden. Es erscheint plausibler, dass die Schwankungen durch

versuchstechnische Einflüsse im Pilotbetrieb verursacht wurden. Beispiele dafür sind die unterschiedlich lange Befüllungsdauer je Batch und die Inhomogenität des Primärschlammes in Kombination mit einer nicht turbulenten Durchmischung, die Einfluss auf eine repräsentative Probenahme haben kann. Dennoch waren die VFA-Konzentrationen in allen untersuchten Batches hoch genug, um die Selektion und Akkumulation betreiben zu können. Der VFA-Anteil lag bei 23 von 27 Batches im Bereich von 0,56-0,91, in dem nach bisherigen Erfahrungswerten der Literatur eine effektive Selektion zu erwarten ist. Durch eine verbesserte fest/flüssig-Trennung zur vollständigen Abtrennung der partikulären Stoffe läge der VFA-Anteil nur in einem Fall darunter. Das wohl wichtigste Ergebnis ist die stabile VFA-Zusammensetzung über den gesamten Betriebszeitraum. Damit konnte gezeigt werden, dass versäuerter Primärschlamm eine geeignete Ressource ist, eine ganzjährig stabile PHA-Zusammensetzung gewährleisten zu können. Die Nährstoffzusammensetzung zeigte ebenfalls keine jahreszeitliche Schwankung. Das C:N:P-Verhältnis wies je nach Wahl des Kohlenstoffparameters eine leichte Tendenz eines Stickstoffmangels gegenüber optimalen Wachstumsbedingungen auf. Phosphor stand nach allen Berechnungsvarianten meist ausreichend zur Verfügung. Der Stickstoffanteil zeigte Hinweise einer Abhängigkeit von der VFA-Ausbeute, was jedoch in weiteren Untersuchungen überprüft werden müsste. Die Eignung des versäuerten Substrats, sowohl zur Selektion als auch zur Akkumulation ohne Anpassung des Nährstoffverhältnisses, wird im folgenden Kapitel überprüft.

## **4.2.2 PHA-Produktion im Pilotbetrieb**

### **4.2.2.1 Stabilität der PHA-Produktion**

Während des Pilotbetriebs wurden im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021 vier Selektionsdurchläufe mit einer Dauer von je 2-4 Wochen mit insgesamt 10 Akkumulationen durchgeführt (s. Tabelle 3-4 in Kapitel 3.2.2.4). Durch Probleme bei der Inbetriebnahme deckt sich der Betriebszeitraum nicht vollständig mit der Versäuerung (vgl. Kapitel 3.2.2.1 und Kapitel 3.2.2.4). Dennoch konnte im betrachteten Zeitraum ein Temperaturbereich in den Reaktoren von 10,3-24,4 °C untersucht werden und damit eine typische Temperaturspanne über einen ganzjährigen Betrieb abgedeckt werden. Die ausführliche Zusammenstellung der Prozessparameter während der Selektion und Akkumulation ist in Tabelle 3-4 in Kapitel 3.2.2.4 aufgelistet.

Für eine erste Beurteilung der Prozessstabilität wird in Abbildung 4-25 das F/C-Verhältnis aller Selektionsläufe dargestellt. Durch das gewählte Belüftungssystem in den Pilotreaktoren konnte die Sauerstoffsonde so angebracht werden, dass die Gefahr des Foulings auf den Membranen der Sonden niedriger war als bei den Laborreaktoren. Die dargestellte Reihenfolge der Selektionsläufe in der Legende ist chronologisch gewählt.

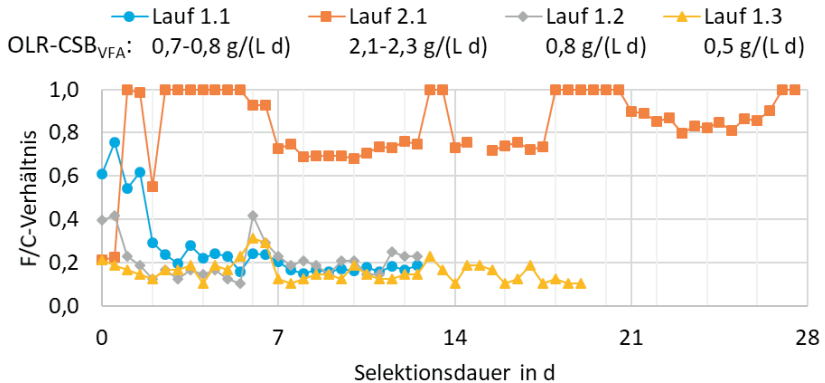


Abbildung 4-25: Feast/Cycle-Verhältnis während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021

Das F/C-Verhältnis der Läufe 1.1-1.3 ( $OLR-CSB_{VFA} = 0,5-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) lag nach 2-4 Tagen knapp unter oder knapp über dem Wert von 0,2, der nach Dionisi et al. (2007) für eine effektive Selektion eingehalten werden sollte (Abbildung 4-25). Im weiteren Verlauf blieb das Verhältnis relativ stabil in diesem Bereich, jedoch mit einem kurzen Anstieg bei allen Läufen nach 6 Tagen. Dies ist vermutlich auf die wöchentliche Befüllung des VFA-Speichers zurückzuführen. Nach ca. einem Tag konnte in allen Fällen der Ausgangswert wieder erreicht werden. Im Lauf 2.1 ( $OLR-CSB_{VFA} = 2,1-2,3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) war das F/C-Verhältnis durchgängig zwischen 0,7 und 1,0. D.h. es hat sich über die gesamte Selektionsdauer keine ausgeprägte oder gar keine Famine-Phase eingestellt, was auf eine Überlastung des biologischen Systems hindeutet. Die Überlastung ist zunächst überraschend, da selbst bei Betrachtung der  $CSB_{hom}$ -Raumbelastung von 2,8-2,9  $\text{g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  eine Größenordnung wie in Kapitel 4.1.2 eingehalten wurde bzw. in bisherigen Studien mit deutlich höheren Raumbelastungen ( $>3-31,25 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) erfolgreich selektiert werden konnte (s. Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4). Die reine Betrachtung der Raumbelastung in der Selektion ist jedoch problematisch, wenn es zu instabilen Feststoffgehalten in der Selektion kommt und es damit zu erheblichen Einflüssen auf die Biozönose kommen kann. Im Pilotbetrieb war dies in allen Selektionsläufen der Fall (s. Abbildung 4-28). In Tabelle 8-8 in Anhang A 2 sind daher ergänzend die Bereiche der Schlammbelastungen für die einzelnen Wochen berechnet. Die in der Literatur übliche Vorgehensweise der Einstellung der Raumbelastung statt der Schlammbelastung sollte bei einer Weiterentwicklung des Verfahrens in Frage gestellt werden. Vorzugsweise ist vor allem in der anfänglichen Phase der Selektion durch eine tägliche TS-Bestimmung eine Anpassung der Substratdosierung ratsam, bis sich eine stabile Feststoffkonzentration einstellt. Bei einer händischen TS-Bestimmung ist jedoch vermutlich mit einer gewissen Zeitverzögerung der Anpassung zu rechnen, bis die Werte nach vollständiger Trocknung zur Verfügung stehen. Für eine

automatisierte Einstellung der Substratströme wäre daher die Nutzung einer Feststoffsonde sinnvoll.

Trotz der niedrigen Feststoffgehalte können aus der Beurteilung des PHA-Speichervermögens der selektierten Biomasse Rückschlüsse für die Prozessentwicklung gezogen werden. In Abbildung 4-26 sind dazu die PHA-Gehalte der wesentlichen Akkumulationen aus den verschiedenen Selektionsläufen dargestellt. Abweichend zu den Laborversuchen wurde die erste Akkumulation nicht an Tag 0 durchgeführt, sondern nach 6 Tagen Selektionsdauer und anschließend alle 7 Tage. Die Lücke von Februar bis März ist durch die extreme Kältewelle bedingt (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Von April bis Mai wurde im Rahmen des Projekts WOW! eine Betriebsvariante getestet, mit der mehr Feststoffe in der Selektion zurückgehalten werden sollten, jedoch ohne nennenswerten Erkenntnisgewinn. Aus diesem Grund und durch den abweichenden Selektionsansatz sind diese Versuche nicht Teil dieser Arbeit. Weitere Details hierzu können im Abschlussbericht des Projekts nachgelesen werden (s. Uhrig et al. 2022). Im Juni bis Juli 2021 wurden die Proben der vorherigen Monate analysiert und ausgewertet, um den Betrieb im August und September planen zu können.

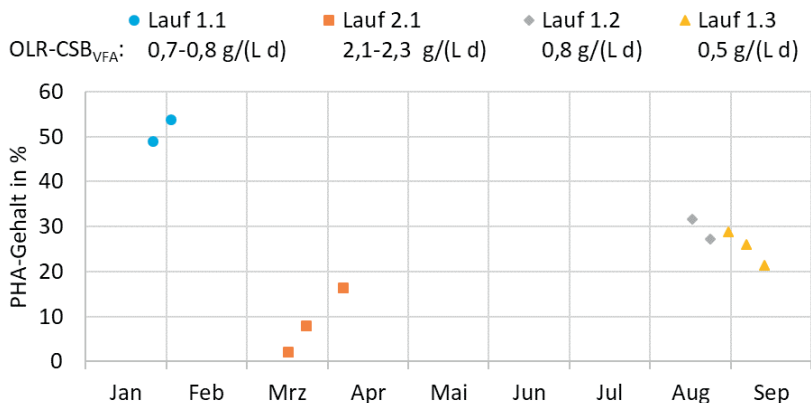


Abbildung 4-26: PHA-Gehalte nach den Akkumulationen während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021

Im Lauf 1.1 (OLR-CSB<sub>VFA</sub> = 0,7-0,8 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) wurden mit 49 % der oTS bzw. 54 % der oTS die höchsten PHA-Gehalte erzielt (s. Abbildung 4-26). Damit konnte gezeigt werden, dass bei niedrigen Temperaturen in der Selektion und Akkumulation (11,3-16,9 °C) eine erhöhte PHA-Produktion ohne Temperierung der Reaktoren möglich war. Die Selektionsläufe 1.2 und 1.3 wurden mit CSB<sub>VFA</sub>-Raumbelastungen in einem ähnlichen Bereich (0,8 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> bzw. 0,5 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>) und ansonsten identischen Einstellungen betrieben. Dennoch waren die PHA-Gehalte mit 21-32 % der oTS deutlich niedriger als im Lauf 1.1. Der augenscheinlichste Unterschied ist dabei die Reaktionstemperatur. Im Lauf 1.1 lag die Temperatur in der Selektion bei 11,3-16,8 °C und bei Lauf 1.2 bzw. 1.3 bei 16,8-24,4 °C bzw. 19,2-24,2 °C. Niedrigere Temperaturen führen zwar zu einer



besseren Sauerstofflöslichkeit, jedoch ist durch eine verminderte Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen tendenziell von Nachteilen für Stoffwechselprozesse auszugehen. Ein negativer Einfluss höherer Temperaturen auf das PHA-Speichervermögen erscheint daher unwahrscheinlich, was durch die Ergebnisse von Johnson et al. (2010) bestätigt wird. Sie konnten in einem untersuchten Bereich von 15-35 °C feststellen, dass die Substrataufnahme in der Selektion bei höheren Temperaturen schneller verlief, wodurch sich die Feast-Phase verkürzte. Dies führte in ihren Versuchen zu einer Biozönose mit höherem PHA-Speichervermögen. Eine plausible Ursache könnten die Unterschiede des VFA-Anteils sein. Im Lauf 1.2 und 1.3 waren die VFA-Anteile mit 0,59-0,60 bzw. 0,57-0,61 deutlich niedriger als beim Lauf 1.1 mit 0,70. Dies könnte die Entwicklung einer Nebenpopulation, die kein PHA-produziert, begünstigt haben (Morgan-Sagastume et al. 2015; Valentino et al. 2018).

Ein weiterer denkbarer Einfluss auf die unterschiedlichen PHA-Gehalte könnten die Nährstoffverhältnisse des Substrats in der Akkumulation sein. Überwiegend wird in der Literatur angenommen, dass ein Nährstoffmangel in der Akkumulation vorteilhaft für eine erhöhte PHA-Einlagerung ist (u. a. Bengtsson et al. 2008; Montiel-Jarillo et al. 2017). Bei Betrachtung der Nährstoffverhältnisse mit den unterschiedlichen Referenzgrößen für den Kohlenstoff ( $CSB_{\text{hom}}$ ,  $CSB_{\text{gel}}$  oder  $CSB_{\text{VFA}}$ ) zeigte sich keine klare Tendenz, dass bei den Akkumulationen des Laufs 1.2 und 1.3 ein Nährstoffüberschuss vorlag. Bevor daher eine gezielte Elimination der Nährstoffe vor der Akkumulation untersucht wird, sollte jedoch zunächst der Einfluss einer Erhöhung des VFA-Anteils untersucht werden. Eine technische Umsetzung zur Erhöhung des VFA-Anteils durch Abtrennung des partikulären CSB erscheint einfacher als eine zusätzliche Nährstoffelimination.

Als Orientierungswert für einen wirtschaftlichen Betrieb der Extraktion des PHA-Gehalts wird in der Literatur häufig 40 % der oTS nach Bengtsson et al. (2017b) genannt. Dieser Wert wird jedoch nicht mit Daten belegt und sollte daher nur als vorläufig betrachtet werden bis weitere Untersuchungen zum Up-Streaming durchgeführt wurden. Mit den Akkumulationen der Selektionsläufe 1.1-1.3 konnte dieser Gehalt nur in zwei Fällen überschritten werden. Die anderen fünf Akkumulationen lagen um 8-19 % der oTS darunter (s. Tabelle 4-13). Durch die bereits diskutierten Möglichkeiten zur Anpassung des Betriebs und einer gezielten Optimierung der Akkumulationsstufe versprechen die Ergebnisse dennoch, dass eine reproduzierbare Akkumulation von PHA-Gehalten über 40 % der oTS mit PS möglich ist.

Beim Selektionsdurchlauf 2.1 mit einer  $CSB_{\text{VFA}}$ -Raumbelastung von 2,1-2,3 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> lagen die PHA-Gehalte nach der Akkumulation nach der ersten bzw. zweiten Selektionswoche bei 2 % der oTS bzw. 8 % der oTS und stiegen bei der Akkumulation nach der vierten Selektionswoche auf 16 % der oTS (s. Abbildung 4-26). In der dritten Selektionswoche konnte wegen einer Havarie der Versäuerung keine Akkumulation durchgeführt werden. Der Orientierungswert von 40 % der oTS konnte damit im Lauf 2.1 nicht erreicht werden. Die niedrigeren PHA-Gehalte bestätigen daher den Eindruck

einer ineffektiven Selektion aus der Betrachtung des F/C-Verhältnisses (s. Abbildung 4-25).

Die erzielten PHA-Gehalte sind abschließend in Tabelle 4-13 zusammengefasst. Zur weiteren Beurteilung der Betriebsstabilität sind dort zusätzlich die HB/HV-Verhältnisse aufgeführt.

Tabelle 4-13: PHA-Gehalte und HB/HV-Verhältnisse der wöchentlichen Akkumulationen im Pilotbetrieb; Werte in Klammern sind die aus den VFA-Vorprodukten berechneten HB/HV-Anteile. - = kein Versuch in dieser Woche durchgeführt. Zusammenfassung der wesentlichen Randbedingungen während der Selektion und den Akkumulationen s. Tabelle 3-4 in Kapitel 3.2.2.4.

		<b>Lauf 1.1:</b>	<b>Lauf 2.1:</b>	<b>Lauf 1.2:</b>	<b>Lauf 1.3:</b>
	<b>OLR-CSB<sub>VFA</sub> →</b>	0,7-0,8	2,1-2,3	0,8	0,5
	in g L <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	20.01.21- 02.02.21	10.03.21- 07.04.21	10.08.21- 23.08.21	24.08.21- 13.09.21
<b>PHA-Gehalt</b>	in % der oTS				
1. Woche		49	2	32	29
2. Woche		54	8	27	26
3. Woche		-	-	-	21
4. Woche		-	16	-	-
<b>HB/HV-Verhältnis</b>	in %				
1. Woche		41/59 (50/50)	100/0 (51/49)	48/52 (55/45)	46/54 (49/51)
2. Woche		42/58 (49/51)	60/40 (54/46)	49/51 (50/50)	45/55 (49/51)
3. Woche		-	-	-	43/57 (49/51)
4. Woche		-	62/38 (56/44)	-	-

Die berechneten HB/HV-Anteile aus den VFA-Vorprodukten von 51 % ± 3 % 49 % ± 3 % (Tabelle 4-13; Berechnung s. Kapitel 3.4.2) spiegeln die in Kapitel 4.2.1.2 beschriebene stabile VFA-Zusammensetzung wider. Die größten Abweichungen der gemessenen zu den theoretischen Werten wiesen die Akkumulationen im Lauf 2.1 auf. Durch die oben beschriebene Überlastung und die vergleichsweise niedrigen PHA-Gehalte sind dabei eventuelle Beeinflussungen von Stoffwechselprozessen und größere Messunsicherheiten nicht auszuschließen. Bei Betrachtung der Läufe 1.1-1.3 zeigte sich eine relativ stabile HB/HV-Zusammensetzung von 45 % ± 3 % zu 55 % ± 3 % mit einer Spanne von 41-49 % HB und 51-59 % HV. Damit lag die Zusammensetzung in der Größenordnung der theoretischen Werte mit einer Tendenz zu etwas niedrigeren HB-Anteilen. Die Stabilität der HB/HV-Anteile bestätigt die Annahme aus Kapitel 4.2.1.2, dass mit dem versäuerten PS ganzjährig eine weitgehend konstante PHBV-Zusammensetzung erzielt werden kann.

#### 4.2.2.2 PHA-Produktion ohne Hilfsstoffe

Neben der Untersuchung der jahreszeitlichen Stabilität der PHA-Produktion wurde im Pilotbetrieb überprüft, ob auf den Einsatz von Hilfsstoffen wie Schlammkonditionierungsmittel, Nährstoffe für das Biomassewachstum in der Selektion oder Säuren und Laugen zur pH-Regelung verzichtet werden kann, um Kosten und Ressourcen einsparen zu können.

Wie in Kapitel 4.2.1.3 bereits erwähnt, kann der Einsatz von Schlammkonditionierungsmittel zur weitgehenden Abtrennung von partikulären CSB sinnvoll sein, um den VFA-Anteil zu erhöhen und damit voraussichtlich die Effektivität der Selektion zu verbessern. Eine mögliche Auswirkung des nicht-VFA-Anteils kann anhand des Sauerstoffbedarfs verdeutlicht werden. In Abbildung 4-27 ist dazu exemplarisch ein typischer Verlauf des Sauerstoffgehalts (DO) in der Selektion der Pilotanlage dargestellt.

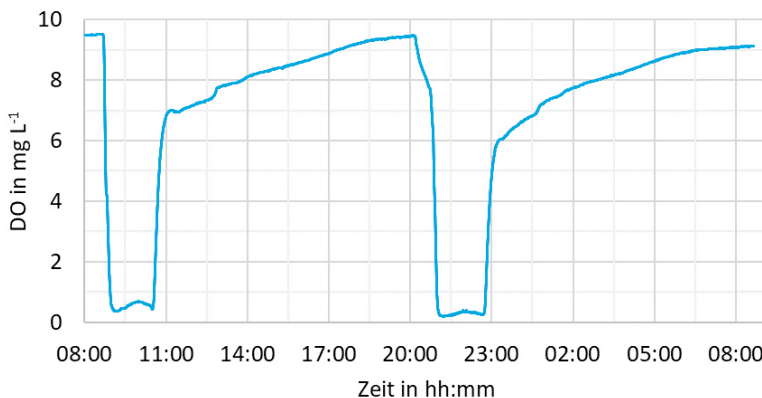


Abbildung 4-27: Typischer Verlauf der Sauerstoffkonzentration (DO) in der Selektion über einen Tag bzw. zwei Zyklen nach acht Tagen Selektionsdauer im Lauf 1.1 ( $OLR-CSB_{VFA} = 0,7-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )

Der DO fiel von ca.  $9,5 \text{ g L}^{-1}$  auf ca.  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  während der Feast-Phase ab (s. Abbildung 4-27). Nach etwa 1,5 h war ein steiler Anstieg des DO zu beobachten, jedoch nicht direkt auf den Ausgangswert. Nach einem deutlichen Knick des Verlaufs um ca. 11:00 Uhr bzw. 23:00 Uhr erreichte der DO erst wieder gegen Ende der Famine-Phase den Wert vor der Substratzugabe. Ein Teil des Sauerstoffverbrauchs in der Famine-Phase ist sicherlich auf den PHA-Abbau in den Zellen zurückzuführen. Im Vergleich mit dem Verlauf des DO aus den Laborversuchen mit synthetischen Substrat, also ohne nicht-VFA-Anteil, ist dieser verlangsamte Anstieg nicht zu beobachten gewesen. Die Veratmung der PHA-Reserven als alleinige Ursache kann somit sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Daher liegt die Hypothese nahe, dass innerhalb der ersten 1,5 h nach der Substratdosierung zunächst nur die leichtabbaubaren Bestandteile des Substrats und die langsamer abbaubaren Bestandteile erst über mehrere Stunden

danach verstoffwechselt wurden. Begleitende Analysen konnten im Pilotbetrieb nicht durchgeführt werden, sollten aber in Folgeuntersuchungen berücksichtigt werden. Eine eindeutige Definition des Endes der Feast-Phase war daher schwierig und zeigte, dass sich möglicherweise Prozesse der Feast- und Famine-Phase sowie der Stoffwechsel von Nebenpopulationen überlagerten. Durch die Anhebung des VFA-Anteils könnte dieser Effekt abgemildert werden und würde durch Verhinderung dieser verzögerten Feast-Phase zusätzlich zu einer Verringerung des Sauerstoffbedarfs führen. Es sollte daher in Erwägung gezogen werden, durch technische Maßnahmen wie den Einsatz von Flockungshilfsmitteln (Morgan-Sagastume et al. 2015) oder Membranen (Valentino et al. 2020) den partikulären CSB abzutrennen. Falls der VFA-Anteil weiterhin zu niedrig ist, könnte z.B. bei Beachtung der Substratzusammensetzung (vgl. Kapitel 2.3.1) versucht werden, die Prozessbedingungen der Versäuerung gezielt anzupassen, sodass hydrolysierte Stoffe weitgehender versäuert werden können. Falls eine Anhebung des VFA-Anteils nicht möglich ist, kommt die Verfahrensvariante mit Sedimentation und Überstandsabzug zur Verkürzung der Feast-Phase in der Selektion nach Mulders et al. (2020) in Frage (vgl. Kapitel 2.3.2). Hierbei gilt es jedoch zu beachten, dass damit der Überstand mit dem nicht abgebauten CSB als Rückbelastung zur Kläranlage anfällt. Mulders et al. (2020) gehen davon aus, dass sich der Überstand aus nicht sedimentierbaren, inerten organischen Feststoffen und langsam abbaubaren, gelösten organischen Verbindungen zusammensetzte. Eine genaue Analyse der Zusammensetzung führten sie nicht durch, sollte jedoch zur Einschätzung der Rückbelastung einer Kläranlage durchgeführt werden.

Das Nährstoffverhältnis (C:N:P-Verhältnis) des versäuerten Substrats, das in der Selektion verwendet wurde, konnte nicht immer ein optimales Verhältnis zum Biomassewachstum von 100:5:1 einhalten (vgl. Tabelle 3-4). Eine naheliegende Folge eines zu geringen Nährstoffgehalts im versäuerten Substrat für die Selektion ist eine Abnahme des Feststoffgehalts. Bei der Inbetriebnahme und im Lauf 1.1 zeigte sich bereits eine starke Abnahme des Feststoffgehalts. Um neben einem möglichen Nährstoffmangel auszuschließen, dass eine zu niedrig gewählte Raumbelastung das Biomassewachstum behinderte, wurde im Lauf 2.1 eine höhere OLR eingestellt. Der TS lag zu Beginn aller Selektionen bei 2,1-5,8 g L<sup>-1</sup> (s. Abbildung 4-28). Nach 6 Tagen sank der Gehalt bei den Durchläufen 1.1 und 2.1 auf 1,1 g L<sup>-1</sup> und 1,0 g L<sup>-1</sup>. Vor den Durchläufen 1.2 und 1.3 wurde die Sedimentationszeit von 30 min auf 45 min verlängert und die Positionierung der Pumpe zum Überstandsabzug nach der Sedimentation im Reaktor etwas erhöht. Dadurch hat vermutlich der TS etwas weniger stark abgenommen und lag bei 2,4 g L<sup>-1</sup> bzw. 1,7 g L<sup>-1</sup> nach 6 Tagen. Jedoch war ab Tag 13 bei allen Durchläufen der TS unter 1 g L<sup>-1</sup>. Aus den Verläufen der Feststoffgehalte lässt sich schließen, dass die Höhe der Raumbelastung keinen Einfluss auf deren Abnahme hatte.

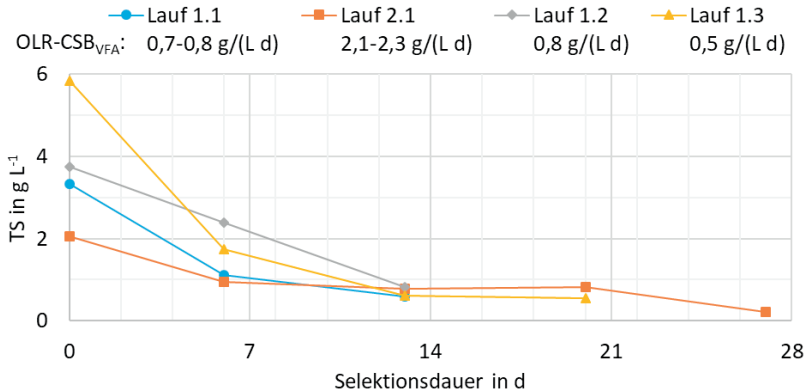


Abbildung 4-28: Feststoffgehalte während der Selektionsläufe im Pilotbetrieb im Zeitraum von Januar 2021 bis September 2021

Der Erklärungsansatz, dass nur der Nährstoffmangel zu den niedrigen Feststoffgehalten führte, steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Valentino et al. (2020). Sie konnten in verschiedenen Betriebsphasen bei CSB<sub>gel</sub>-Raumbelastungen von 2,0-4,4 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> und einem stärker ausgeprägten Nährstoffmangel von 100:2,4:0,6 bis 100:3,6:0,8 (CSB<sub>VFA</sub>:NH<sub>4</sub>-N:PO<sub>4</sub>-P) eine oTS von 1,0-1,8 g L<sup>-1</sup> über ca. 52 bzw. ca. 75 Tage einhalten. Mit einem angenommenen GV von 70 % entspricht dies einer TS von 1,4-2,6 g L<sup>-1</sup>. Als weitere Ursache für die niedrigen Feststoffgehalte kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Reaktordesign mit der eingesetzten Pumpe während des Abzugs nach der Sedimentationsphase Schlamm abgepumpt wurde. Aus Platzgründen konnte nur eine Tauchpumpe verwendet werden. Trotz einer improvisierten Pumpenkammer könnten möglicherweise Turbulenzen beim Abpumpen aufgetreten sein, durch die sedimentierte Feststoffe aufgewirbelt und abgepumpt wurden. Eine außerhalb des Reaktors aufgestellte Pumpe mit einer an einem Schwimmer befestigten Absaugleitung, wie bei einem SBR üblich (vgl. DWA-M 210 2009a), könnte eine Verbesserung bringen. Weiterhin ist die Form des IBC-Tanks, der als Reaktor verwendet wurde, annähernd quadratisch mit einer relativ niedrigen Füllhöhe im Verhältnis zum Volumen. Das wiederum könnte dazu geführt haben, dass die Höhe des Überstands über dem sedimentierten Schlamm nicht sehr hoch war und sich eventuelle Turbulenzen beim Abpumpen stärker auswirkten als sie es bei einem Reaktor mit kleiner Grundfläche und höherer Füllhöhe getan hätten.

Zusätzlich konnte wie bei den Laborversuchen beobachtet werden, dass die Flockenstruktur des ÜSS während der Selektion verloren ging und damit vermutlich schlechter sedimentierte. Nach dem DWA Praxisleitfaden für Funktionsstörungen auf Kläranlagen kann u.a. eine verminderte Säurekapazität zur Auflösung der Flockenstruktur führen. Als Gegenmaßnahme wird eine Dosierung von Kalk empfohlen (DWA 2008). Des Weiteren stehen im Gegensatz zu einem Belebungsbecken keine strukturbildenden Feststoffe, wie aus dem Ablauf der Vorklärung zur Verfügung, da das

Substrat filtriert wurde. Ggf. könnte auch dafür die Dosierung von Kalk zur Problemlösung in Frage kommen. Zudem wäre es denkbar, dass ein Membranbioreaktor für die Selektion vorteilhaft ist, um die flüssige Phase ohne Feststoffverlust abtrennen zu können. Der Schlamm zur Akkumulation könnte dabei gezielt aus der sedimentierten Phase am Boden des Reaktors abgepumpt werden.

Ohne einen nennenswerten Feststoffgehalt ist anzunehmen, dass ein hoher PHA-Gehalt nach der Akkumulation alleine nicht ausreicht, um den Betriebsaufwand zu rechtfertigen und einen effizienten Betrieb zu gewährleisten. Daher muss der Ursachenfindung in weiteren Untersuchungen eine besondere Bedeutung zuteilwerden. Für die Verwendung von Primärschlamm zur PHA-Produktion lässt sich mit den durchgeführten Untersuchungen nicht mit Sicherheit ausschließen, dass eine zusätzliche Nährstoffquelle für die Selektion nötig ist. Bei einem Betrieb auf einer kommunalen Kläranlage bietet sich die Nutzung des Prozesswassers aus der Schlammbehandlung als Möglichkeit an, um Kosten für extern zu beschaffende Nährstoffquellen zu vermeiden. Die Nährstoffzugabe könnte dabei erst dosiert werden, sobald der Kohlenstoff verbraucht wurde. Bei dieser Variante können, nachdem der Kohlenstoff verbraucht wurde, vor allem die Organismen mit Speicherstoffen die Nährstoffe zum Zellaufbau verwenden, wodurch ein erhöhter Selektionsdruck erzielt werden kann (Reis et al. 2011).

Als weitere Möglichkeit zur Kosteneinsparung wurde im Gegensatz zu den Laborversuchen mit synthetischen Substraten auf eine pH-Regelung in der Selektion und Akkumulation verzichtet. Abbildung 4-29 zeigt exemplarisch typische Verläufe des pH-Werts während der Selektion und der Akkumulation.

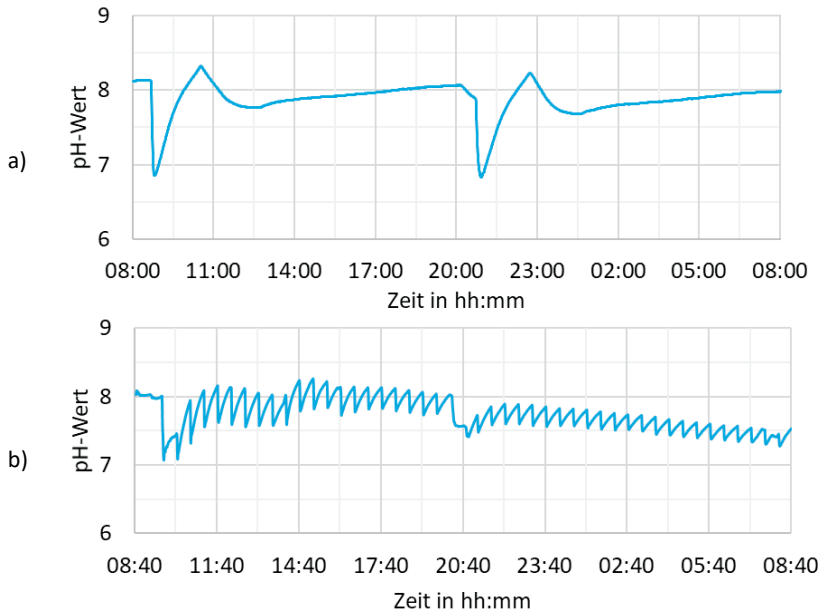


Abbildung 4-29: Typischer Verlauf des pH-Werts während a) der Selektion über einen Tag bzw. zwei Zyklen nach 8 Tagen Selektionsdauer im Lauf 1.1 ( $OLR-CSB_{VFA} = 0,7-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ); b) der Akkumulation in der 2. Woche des Selektionslaufs 1.1 ( $OLR-CSB_{VFA} = 0,7-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ )

Nach der Zugabe des VFA-reichen Substrats fiel der pH-Wert von ca. 8,1 kurzzeitig auf etwa 6,9 ab und stieg danach wieder an (s. Abbildung 4-29 a). Nach dem Erreichen eines Maximums von ca. 8,3 näherte sich der pH-Wert während der Famine-Phase allmählich wieder den Ausgangswerten an. Durch den Fed-Batch-Betrieb in der Akkumulation fiel der pH-Wert nach jeder Substratzugabe etwas ab und stieg wieder an, sobald die VFA aufgebraucht waren. Mit steigender Sättigung der Bakterien fiel im gezeigten Beispiel der pH-Wert von 8,3 auf 7,8 ab. Im Abgleich mit Estévez-Alonso et al. (2021a) und Tabelle 2-5 in Kapitel 2.4 wurden bisher Selektionen und Akkumulationen erfolgreich in einem Bereich von 6,5-9,2 betrieben. Beim Betrieb mit versäuertem Primärschlamm konnte dieser Bereich weitgehend eingehalten werden, weshalb eine pH-Regelung nicht zwingend nötig erscheint.

#### 4.2.2.3 Zusammenfassung

Der Fokus beim Betrieb der Selektion und Akkumulation war die Untersuchung eines ganzjährigen Betriebs im Pilotmaßstab mit versäuertem PS unter realen und schwankenden Bedingungen ohne Temperierung und zusätzliche Hilfsstoffe (Schlammkonditionierungsmittel, Nährstoffe, Säuren, Laugen). Die Forschungsfragen aus Kapitel 2.8 konnten wie folgt beantwortet werden:

- Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb bei geringen OLR möglich, um einen sparsamen Einsatz der VFA zu ermöglichen?

In den Selektionsläufen 1.1-1.3 wurden  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen von  $0,5-0,8 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  untersucht. In allen drei Läufen zeigte sich, dass das F/C-Verhältnis entweder knapp über oder knapp unter 0,2 lag. Damit konnte von einer annähernd stabilen und effektiven Selektion ausgegangen werden. Die Ergebnisse der dazugehörigen Akkumulationen zeigten jedoch größere Unterschiede. Im Lauf 1.1 lagen die PHA-Gehalte nach 1 und 2 Wochen bei 49 % bzw. 54 % der oTS. In den Läufen 1.2 und 1.3 waren die PHA-Gehalte nur bei 21-32 % der oTS. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit wird als unwahrscheinlich eingestuft. Plausibler erscheint eine eventuelle Abhängigkeit vom VFA-Anteil.

Der Selektionslauf 2.1 mit einer  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung von  $2,1-2,3 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  zeigte mit einem F/C-Verhältnis von 0,7-1 eine durchgängige Überlastung, weshalb keine effektive Selektion zu erwarten war. Die PHA-Akkumulationen bestätigen diesen Eindruck durch niedrige PHA-Gehalte von 2 % der oTS nach 1 Woche und maximal 16 % der oTS nach 4 Wochen Selektionsdauer. In diesen Untersuchungen war demnach für den versäuerten Primärschlamm eine niedrige Raumbelastung vorteilhaft, womit ein sparsamer Einsatz des VFA-reichen Substrats in der Selektion möglich ist.

- Ist ein stabiler und effektiver Selektionsbetrieb unter schwankender Beschaffenheit des VFA-reichen Substrats (VFA-Konzentration, -Zusammensetzung, -Anteil) möglich?

Die relativ großen Schwankungen der  $CSB_{VFA}$ -Konzentrationen des versäuerten Primärschlammes von  $2,6-11,6 \text{ g L}^{-1}$  konnten durch die vorwiegend niedrig gewählte Raumbelastung und ein ausreichend großes Speichervolumen ausgeglichen werden, sodass ein durchgängiger Betrieb der Selektion möglich war.

Die ganzjährig stabile VFA-Zusammensetzung spiegelte sich in einer stabilen HB/HV-Zusammensetzung von  $45 \% \pm 3 \%$  zu  $55 \% \pm 3 \%$  wider. Nicht berücksichtigt wurden dabei die Akkumulationen des Selektionslaufs 2.1, da sich, wie im vorherigen Punkt bereits erwähnt, eine Überlastung des Systems zeigte. Es wird daher angenommen, dass die daraus resultierenden niedrigen PHA-Gehalte mit größeren Unsicherheiten behaftet waren.

Wie bereits bei der Beantwortung der vorherigen Forschungsfrage erwähnt, wird aus dem Vergleich des Laufs 1.1 mit 1.2 und 1.3 angenommen, dass der niedrigere VFA-Anteil in den Läufen 1.2 und 1.3 das PHA-Speichervermögen der selektierten Biomasse negativ beeinflusst hat.

- Ist eine PHA-Produktion ohne Temperierung und Einsatz von Hilfsstoffen möglich?

Im Selektionslauf 1.1 lag die Temperatur bei  $11,3-16,8 \text{ }^\circ\text{C}$  und den dazugehörigen Akkumulationen bei  $11,6-16,9 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei konnten dennoch die höchsten PHA-Gehalte im Pilotbetrieb erzielt werden. Es konnte damit gezeigt



werden, dass eine Akkumulation erhöhter PHA-Gehalte auch bei niedrigen bzw. winterlichen Abwassertemperaturen möglich ist.

Der nicht-VFA-Anteil könnte zu einem verminderten Selektionsdruck auf Bakterien ohne PHA-Speichervermögen geführt haben, was sich anhand des erhöhten Sauerstoffbedarfs während der Famine-Phase andeutete. Als Möglichkeit zur Abtrennung des partikulären CSB und damit zur Anhebung des VFA-Anteils sollte der Einsatz von Flockungshilfsmitteln z.B. in Kombination mit einer Zentrifugation oder der Verwendung von Membranen in Betracht gezogen werden.

Das C:N:P-Verhältnis war für ein Biomassewachstum in einem Bereich zwischen ausreichender Versorgung und einem leichtem Mangel. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der leichte Mangel zu einem eingeschränkten Biomassewachstum und damit zu einer stetigen Abnahme des Feststoffgehalts in der Selektion führte. Für die niedrigen Feststoffgehalte können jedoch auch teilweise das Reaktordesign und der Zerfall der Flockenstruktur des ÜSS mitverantwortlich gewesen sein. Es sollten daher Möglichkeiten zur Anpassung des Selektionsreaktors und zur Nutzung von Trübwasser aus der Schlammbehandlung als zusätzliche Nährstoffquelle geprüft werden, um den Feststoffgehalt zu stabilisieren.

Die PHA-Gehalte der Akkumulationen der Läufe 1.1-1.3 lagen im Bereich von 21-54 % der oTS und konnten auch ohne ausgeprägten Nährstoffmangel erzielt werden. Eine erhöhte PHA-Anreicherung ist daher ohne vollständige Elimination der Nährstoffe möglich.

Die pH-Werte lagen ohne Regelung in einem Bereich, der im Abgleich mit der Literatur für eine PHA-Produktion als geeignet erscheint. Die Notwendigkeit einer Regelung kann damit als nicht zwingend eingestuft werden.

## **4.2.3 Down-Streaming**

### **4.2.3.1 Stabilität des PHA-Gehalts während der Entwässerung und Trocknung**

Mögliche PHA-Abnahmen während der Entwässerung und Trocknung können durch Stoffwechselaktivitäten der Bakterien auftreten bzw. durch einen scheinbaren Verlust durch Minderbefunde wegen einer schlechten Extrahierbarkeit durch die Trocknungsmethode (vgl. Tabelle 3-5 in Kapitel 3.2.2.5). Zur Einordnung der Größenordnung möglicher PHA-Verluste bzw. Minderbefunde sind in Abbildung 4-30 PHA-Gehalte nach verschiedenen Prozessstufen im Pilotbetrieb mit unterschiedlicher Vorbehandlung dargestellt. Die PHA-Abnahmen im Vergleich zur jeweiligen Referenzprobe wurden als Prozentpunkte berechnet. Ein Rückgang von 30 % auf 23 % wird demnach als Abnahme von -7 % dargestellt.

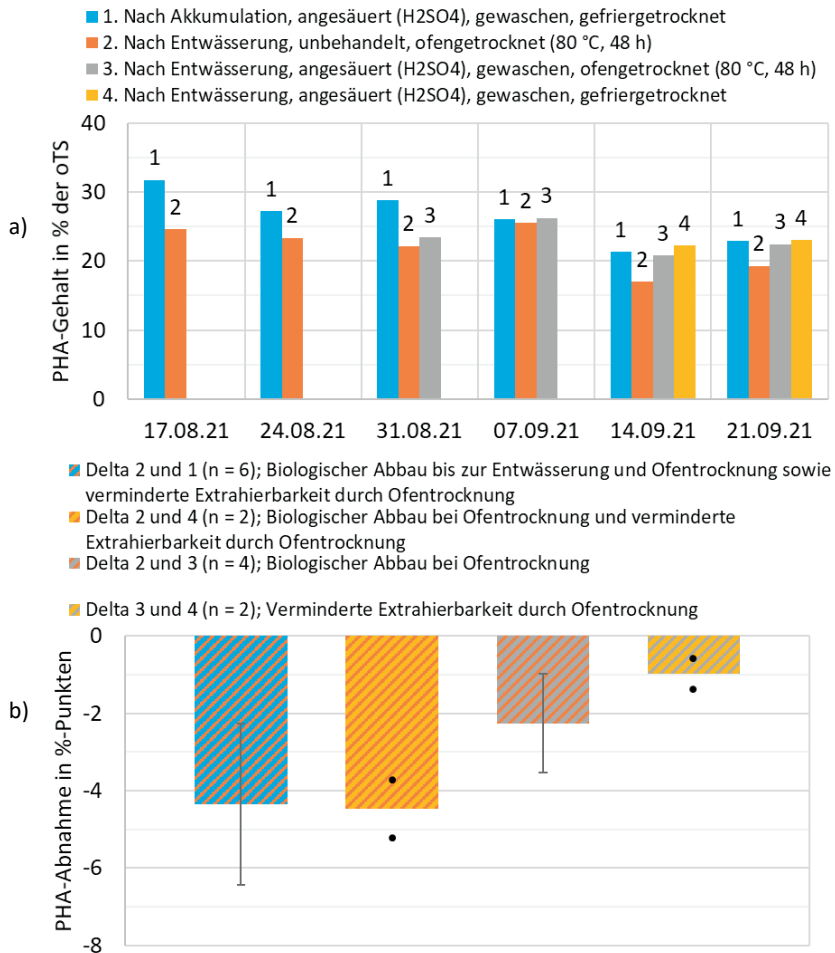


Abbildung 4-30: a) PHA-Gehalte nach verschiedenen Prozessstufen im Pilotbetrieb mit unterschiedlicher Vorbehandlung; b) Daraus abgeleitete PHA-Abnahme durch einen biologischen Abbau während der Entwässerung und Ofentrocknung sowie eine verminderten Extrahierbarkeit durch die Trocknungsmethode.

Über die gesamte Entwässerung und Trocknung zeigte sich eine PHA-Abnahme von  $(4 \pm 2)$  %-Punkten (Vergleich von Abbildung 4-30 a, 1. Balken mit 2. Balken in Abbildung 4-30 a; Differenz dargestellt in Abbildung 4-30 b, 1. Balken). Bei den entnommenen Proben zur Bewertung der PHA-Abnahme durch einen biologischen Abbau während der Ofentrocknung und der verminderten Extrahierbarkeit wurde ebenfalls eine Abnahme von ca. 4 %-Punkten festgestellt (Vergleich von Abbildung 4-30 a, 2. Balken

mit 4. Balken in Abbildung 4-30 a; Differenz dargestellt in Abbildung 4-30 b, 2. Balken). Daraus lässt sich folgern, dass während der 30-60 min, die beim Pilotbetrieb zur Entwässerung nötig waren (vgl. Kapitel 3.2.2.5), kein PHA-Verlust auftrat. Die verringerten PHA-Gehalte lassen sich demnach auf eine Abnahme durch die Ofentrocknung zurückführen. Bei einem großtechnischen Betrieb ist davon auszugehen, dass die Dauer bis zu einer vollständigen Entwässerung nach einer Akkumulation länger als bei einem Pilotbetrieb dauert. Für das folgende Kapitel 4.2.3.2 wurden daher Untersuchungen zur PHA-Stabilität über längere Zeiträume nach der Akkumulation bzw. vor einer Entwässerung durchgeführt, um eine Planungsgrundlage für Betriebsabläufe und die Dimensionierung der Entwässerungsaggregate zu schaffen (s. Kapitel 4.3).

Bei einer differenzierten Betrachtung der Ursachen für die PHA-Abnahme während der Ofentrocknung zeigte sich eine Abnahme von  $(2 \pm 1)$  %-Punkten durch einen biologischen Abbau während der Trocknungszeit (Vergleich von 2. Balken in Abbildung 4-30 a, mit 3. Balken in Abbildung 4-30 a; Differenz dargestellt in Abbildung 4-30 b, 3. Balken). Die Abnahme durch eine verminderte Extrahierbarkeit durch die Trocknungsmethode machte nur  $(1 \pm 0)$  %-Punkte aus (Vergleich von 3. Balken in Abbildung 4-30 a, mit 4. Balken in Abbildung 4-30 a; Differenz dargestellt in Abbildung 4-30 b, 4. Balken). Hierbei gilt es zu beachten, dass die Aufbereitung der ofengetrockneten Proben für diese Versuche händisch mit einem Mörser und Stößel durchgeführt wurde. Dabei kann der Mahlgrad sehr stark von der durchführenden Person abhängen. In Vorversuchen zur Methodenentwicklung der PHA-Analytik, wurden um 21-66 % niedrigere PHA-Gehalte gemessen wegen der schlechteren Extrahierbarkeit bei ofengetrockneten im Vergleich zu gefriergetrockneten Proben. Als Trocknungsverfahren ist daher für einen großtechnischen Betrieb ein Verfahren wie bspw. eine Wirbelschichttrocknung vorteilhaft, mit dem eine große Oberfläche des getrockneten Schlammes erreicht werden kann.

#### **4.2.3.2 Zeitliche Stabilität des PHA-Gehalts**

Abbildung 4-31 zeigt die PHA-Verluste unbehandelter Proben, die direkt nach der Akkumulation bzw. nach der Entwässerung genommen wurden sowie von Proben, die, wie in Kapitel 3.2.2.5 beschrieben, mit dem VFA-reichen Substrat versetzt wurden.

Der PHA-Gehalt der unbehandelten Proben nach der Akkumulation war für 1 h stabil und begann anschließend abzunehmen (s. Abbildung 4-31). 6 h nach der Probenahme erhöhte sich der Verlust auf  $(7 \pm 0)$  %-Punkte. Der Entwässerungsschritt zeigte keinen Einfluss auf die PHA-Stabilität im zentrifugierten Schlamm. Nach anfänglichen Schwankungen zeichnete sich ab 4 h nach der Probenahme ein deutlicher Trend nach unten ab. Nach 6 h lag der Verlust bei 4 %-Punkten. Durch die Zugabe von VFA-reichem Substrat zur Absenkung des pH-Werts auf 5,5 in die Proben nach der Akkumulation konnte der PHA-Gehalt mit leichten Schwankungen stabil gehalten werden. Selbst nach 6 h war mit  $(0 \pm 0)$  %-Punkten kein Verlust nachweisbar.

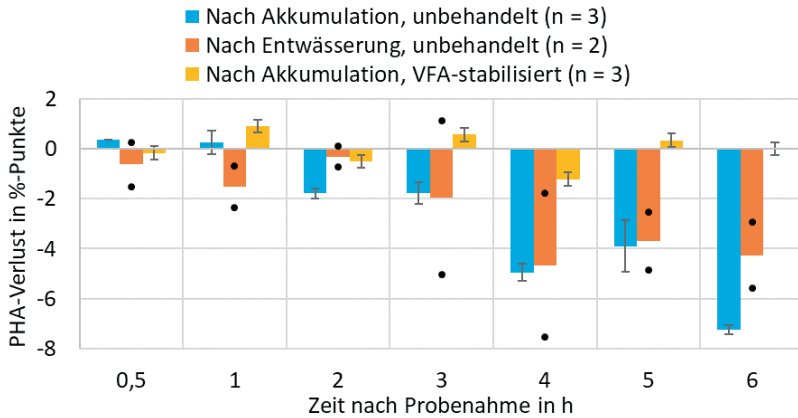


Abbildung 4-31: Zeitlicher Verlauf der PHA-Verluste nach der Akkumulation und der Entwässerung sowie von VFA-stabilisierten Proben<sup>1</sup>

Die Ergebnisse stehen im Widerspruch zur Aussage von Werker et al. (2013), die in ihrem Patent erwähnen, dass der PHA-Gehalt in den Zellen ohne Belüftung bis zu 12 h stabil ist. Lorini et al. (2021) beobachteten PHA-Verluste von 30 % nach 20 h bei nicht belüfteten Proben nach der Akkumulation. Für einen Vergleich müssen die in Abbildung 4-31 dargestellten PHA-Verluste als relative Abnahmen im Bezug zum PHA-Gehalt am Ende der Akkumulation umgerechnet werden (s. Tabelle 8-14 in Anhang A 4). Die berechneten, relativen Verluste lagen bei 23-50 % und somit nach 6 h in einer Größenordnung wie sie von Lorini et al. (2021) nach 20 h festgestellt wurden. Bei einem Vergleich relativer Verluste ist jedoch der Einfluss der Höhe des PHA-Gehalts zu Beginn der Versuche zu beachten. Bei niedrigeren PHA-Gehalten nach der Akkumulation ergeben sich bei einer gleichen Abnahme von Prozentpunkten höhere relative Verluste, im Vergleich zu höheren PHA-Gehalten zu Beginn des betrachteten Zeitraums. Eine direkte Vergleichbarkeit von relativen Verlusten ist daher nur eingeschränkt möglich. Die Verluste im Beobachtungszeitraum machen dennoch deutlich, dass das akkumulierte PHA in den Zellen über den Zeitraum einer eventuellen Voreindickung nach der Akkumulation, der Entwässerung und der Zeit bis zur Trocknung nicht stabil ist. Die Zeit von 1 h bzw. 2 h, in der das PHA nach der Akkumulation bzw. nach der Entwässerung stabil war, kann als Grundlage zur Bemessung der Entwässerungs- bzw. Trocknungsleistung dienen. Liegen die PHA-Gehalte nur knapp über einem wirtschaftlich sinnvollen Bereich und muss mit längeren Entwässerungs- und Trocknungszeiten gerechnet werden, sind Maßnahmen zur PHA-Stabilisierung zu ergreifen. Durch Nutzung des VFA-reichen Substrats zur Absenkung des pH-Werts auf 5,5 konnte eine Stabilisierung erreicht werden, ohne externe Chemikalien oder thermische Energie einsetzen zu müssen. Durch diese

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu den bisherigen Angaben des PHA-Gehalts wurde hier als Bezugsgröße der TS und nicht der oTS verwendet, da dieser Wert im weiteren Verlauf der Prozesskette mehr Relevanz hat.

Vorgehensweise werden zusätzliche VFA benötigt, jedoch kann bei dem gewählten Mischungsverhältnis (25 % VFA-reiches Substrat, 75 % Fermentationsbrühe) die flüssige Phase im Prozess recycelt werden, da die VFA-Konzentration im Fall des versäuerten PS immer noch hoch genug ist. Liegt dagegen der PHA-Gehalt deutlich über dem Bereich, mit dem ein wirtschaftlicher Betrieb möglich wäre, ist im konkreten Fall abzuwägen, ob der technische Aufwand zur Stabilisierung im Verhältnis zu den höheren PHA-Gehalten steht.

#### 4.2.3.3 Zusammenfassung

- In welcher Größenordnung liegt der PHA-Verlust während des Down-Streamings ohne Inaktivierung der Biomasse?

In unbehandelten, ofengetrockneten Proben wurden  $(4 \pm 2)$  %-Punkte weniger PHA festgestellt im Vergleich zu stabilisierten, gefriergetrockneten Proben. Die niedrigeren PHA-Gehalte sind dabei vermutlich vor allem auf einen biologischen Abbau während der Trocknung und zum Teil auf eine verminderte Extraktionsoberfläche im Vergleich zu gefriergetrockneten Proben zurückzuführen. Ein biologischer Abbau bis zum Abschluss der Entwässerung konnte nicht festgestellt werden, was durch die kurze Entwässerungszeit von ca. 30-60 min im Pilotbetrieb begünstigt wurde.

- In welchem Zeitfenster nach der Akkumulation treten PHA-Verluste auf bzw. wie lange bleibt der PHA-Gehalt ohne Inaktivierung der Biomasse stabil?

Der PHA-Gehalt war in den unbehandelten Proben nach der Akkumulation bzw. nach der Entwässerung 1 h bzw. 2 h stabil. 6 h nach der Akkumulation war eine Abnahme von  $(7 \pm 0)$  %-Punkten und 6 h nach der Entwässerung eine Abnahme von ca. 4 %-Punkten zu beobachten. Die Zeit, in der das PHA stabil war, kann als Anhaltspunkt für die Bemessung von Entwässerungs- und Trocknungsaggregaten dienen. Wenn die Zeit bis zur vollständigen Trocknung länger dauert als die Zeit, in der der PHA-Gehalt stabil bleibt und damit ggf. kein wirtschaftlicher Betrieb der Extraktion möglich ist, sind Maßnahmen zur Stabilisierung zu ergreifen.

- Reicht die Absenkung des pH-Werts durch eine erhöhte Substratzugabe aus, um den PHA-Gehalt zu stabilisieren?

Durch eine erhöhte Zugabe des VFA-reichen Substrats nach Ende der Akkumulation zur Absenkung des pH-Werts bis zu einem Wert von 5,5 konnte eine Stabilisierung des PHA-Gehalts für mindestens 6 h erreicht werden. Damit kann durch die Verwendung des internen Prozessstroms auf eine Zugabe weiterer Chemikalien verzichtet werden. Bei ausreichend hoher VFA-Konzentration und einem geeigneten Mischungsverhältnis kann der Überstand nach Abtrennung wieder in den Produktionsprozess zurückgeführt werden. Im

weiteren Schritt wäre es nötig, zu prüfen, ob mit dem VFA stabilisierten Schlamm auch nach der Entwässerung ein PHA-Verlust verhindert werden kann. Hierdurch können nicht nur Betriebskosten, sondern auch die Investitionskosten für eine zusätzliche Stabilisierungsmethode eingespart werden.

## **4.3 Betriebsszenarien der PHA-Produktion**

### **4.3.1 Zielstellung und Vorbemerkungen**

Das Ziel dieses Kapitels ist es, aufzuzeigen, wie die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und in der Literatur beschriebenen Ergebnisse genutzt werden können, um eine großtechnische Bemessung einer PHA-Produktionsanlage für einen realen Betrieb durchführen zu können. Anhand der Ergebnisse soll aufgezeigt werden, mit welchen Dimensionen der Reaktoren und der Aggregate zu rechnen ist. Dabei soll der Ansatz aus dem Pilotbetrieb, keine Hilfsstoffe einzusetzen, bei der Bemessung berücksichtigt werden, sofern es sinnvoll möglich ist. Nötige Randbedingungen und eventuelle Folgen dieses Ansatzes können somit anhand der Bemessungsergebnisse diskutiert werden und dabei Grundlagen für Anpassungsvorschläge der gewählten Prozesskette abgeleitet werden, die für weitergehende Schritte zum Up-Scaling nötig sind.

Die Bemessung beschränkt sich exemplarisch auf den Betrieb mit Primärschlamm, da die Datendichte im Vergleich zum Brauereiabwasser höher ist und die Daten über einen längeren Zeitraum erhoben wurden. Bei den Versuchen mit Brauereiabwasser zeigten sich für die wenigen, erhobenen Stichproben große Unterschiede des versäuerten Substrats (s. Tabelle 8-3 in Anhang A 1), weshalb hierfür mehr Versuche durchgeführt werden müssen, um eine validere Datengrundlage zu schaffen. Weiterhin war der Pilotmaßstab bereits eine Stufe näher an der Großtechnik als der Labormaßstab, weshalb von weniger Skalierungseffekten auszugehen ist. Im Anschluss an die Bemessung mit Primärschlamm als Rohstoffquelle erfolgt in Kapitel 4.3.6 dennoch eine vergleichende Betrachtung mit Brauereiabwasser. Dabei wird diskutiert, inwiefern bzw. ob die Bemessungsschritte auf Basis der bereits vorhandenen Erkenntnisse dieser Arbeit auf Brauereiabwasser übertragbar sind bzw. welche Anpassungen und weitergehende Untersuchungen nötig sind.

### **4.3.2 Bemessungsablauf und Auswahl der Verfahrensvarianten zur PHA-Produktion**

Die Bemessung der PHA-Produktion erfolgte in vier Schritten:

1. Auslegung der Versäuerung inkl. VFA-Abtrennung und Zwischenspeicher
2. Auslegung der Selektion und Akkumulation inkl. des Sauerstoffbedarfs
3. Auslegung der Entwässerung
4. Auslegung der Trocknung

Zu Beginn der folgenden Kapitel werden die jeweils nötigen Annahmen und Eingangsgrößen definiert. Anschließend werden die gewählten Berechnungsmethoden erläutert. Die Ergebnisse zur Dimensionierung der Reaktoren und Aggregate werden abschließend zur Einordnung mit den Dimensionen der KA Buchenhofen verglichen, kritisch diskutiert und bei Bedarf Möglichkeiten zu einer Anpassung der Verfahrenskette aufgezeigt. In Kapitel 4.3.5 werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und dabei der nötige Energiebedarf zur VFA-Abtrennung, zur Belüftung sowie zur Entwässerung und Trocknung der PHA-angereicherten Biomasse

dem PHA-Produktionspotential gegenübergestellt. Der Energiebedarf zur Erwärmung des PS für die Versäuerung wird nicht berücksichtigt. Es wird davon ausgegangen, dass die Rückstände in der Faulung zur Biogasproduktion genutzt werden können und der PS ohne Verwendung zur PHA-Produktion ohnehin zur Faulung erwärmt werden müsste.

Für die zweite Stufe der Bemessung, also der Selektion und Akkumulation, werden drei Prozessvarianten berücksichtigt. Die 1. Variante ist die gleiche wie sie in dieser Arbeit betrachtet wurde. Dabei findet eine dauerhaft betriebene Selektion statt, aus der die Bakterienmasse am Ende der Zyklen in einer Akkumulationsstufe zur PHA-Produktion verwendet wird. Die 2. Variante ergibt sich aus der in Kapitel 4.1.2.1 gemachten Beobachtung, dass nach der Famine-Phase PHA-Gehalte von bis zu 37 % der oTS nachgewiesen wurden. Dabei könnte die Selektion wie bei der 1. Variante betrieben werden, mit dem Unterschied, dass der selektierte Schlamm nicht für eine separate Akkumulation verwendet wird, sondern direkt nach der Feast-Phase geerntet wird. Dies setzt die Annahme voraus, dass zu diesem Zeitpunkt bereits ausreichend hohe PHA-Gehalte für einen wirtschaftlichen Betrieb vorhanden sind. Diese Annahme wird mit den Ergebnissen von Tamis et al. (2018) gestützt, die bei ihrem Selektions-/Akkumulationsansatz am Ende der Feast-Phase PHA-Gehalte von bis zu  $50 \% \pm 5 \%$  der oTS nachweisen konnten. Sie konnten die PHA-Gehalte zwar mit einer zusätzlichen Akkumulationsstufe auf 70-80 % der oTS steigern, jedoch wird in der Literatur häufig auf den Orientierungswert für einen wirtschaftlichen Betrieb der Extraktion nach Bengtsson et al. (2017b) von 40 % der oTS verwiesen. Daher stellt sich die Frage, ob die höheren PHA-Gehalte den zusätzlichen Aufwand einer Akkumulation rechtfertigen. Bei der 3. Variante wird der Ansatz nach Bengtsson et al. (2017b) gewählt, bei dem keine Selektion stattfindet, sondern nur eine Akkumulation. Dies setzt voraus, dass der verwendete ÜSS aus einer Belebungsanlage stammen muss, die bereits ein hohes PHA-Speichervermögen aufweist (s. Kapitel 2.2.1). Damit steht das gesamte versäuerte Substrat zur Akkumulation bereit und muss nicht zusätzlich zur Selektion verwendet werden. Die drei Prozessvarianten sind mit Erläuterungen ihrer jeweiligen Merkmale in Tabelle 4-14 zusammengefasst.



Tabelle 4-14: Betrachtete Prozessvarianten zur PHA-Produktion und deren Merkmale

	<b>1. Variante</b>	<b>2. Variante</b>	<b>3. Variante</b>
<b>1. Reaktor</b>	Selektion	Selektion	- (Teil der Belebung)
<b>2. Reaktor</b>	Akkumulation	-	Akkumulation
<b>Merkmale</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit jedem ÜSS möglich<sup>1</sup></li> <li>• Einmalige Versorgung mit ÜSS<sup>1</sup></li> <li>• Inbetriebnahme-phase nötig<sup>1</sup></li> <li>• Ausreichend Nährstoffe für Biomasse-wachstum nötig<sup>1</sup></li> <li>• Hohe PHA-Gehalte möglich<sup>3</sup></li> <li>• Ggf. schlechte Flockenstruktur und damit schlechte Entwässerbarkeit<sup>1</sup></li> <li>• VFA-Verbrauch für Selektion<sup>1</sup></li> <li>• Mindestens zwei Reaktoren nötig<sup>1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit jedem ÜSS möglich<sup>1</sup></li> <li>• Einmalige Versorgung mit ÜSS<sup>1</sup></li> <li>• Inbetriebnahme-phase nötig<sup>1</sup></li> <li>• Ausreichend Nährstoffe für Biomasse-wachstum nötig<sup>1</sup></li> <li>• Ggf. nur mittlere PHA-Gehalte möglich<sup>4</sup></li> <li>• Ggf. schlechte Flockenstruktur und damit schlechte Entwässerbarkeit<sup>1</sup></li> <li>• VFA-Verbrauch für Selektion<sup>1</sup></li> <li>• Nur ein Reaktor nötig<sup>1</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ÜSS muss bereits hohes PHA-Speicherpotential aufweisen<sup>1</sup></li> <li>• Dauerhafte Versorgung mit ÜSS nötig<sup>1</sup></li> <li>• Keine Inbetriebnahme-phase nötig<sup>1</sup></li> <li>• Nährstoffmangel vorteilhaft<sup>2</sup></li> <li>• Nur mittlere PHA-Gehalte möglich<sup>3</sup></li> <li>• Flockenstruktur des ÜSS bleibt erhalten, ggf. vorteilhaft für Entwässerbarkeit<sup>1</sup></li> <li>• VFA können vollständig zur Akkumulation verwendet werden<sup>3</sup></li> <li>• Nur ein Reaktor nötig<sup>3</sup></li> </ul>

<sup>1</sup> Eigene Einschätzung auf Basis der Erfahrung aus den Untersuchungen für diese Arbeit.

<sup>2</sup> Bengtsson et al. 2008.

<sup>3</sup> Estévez-Alonso et al. 2021a.

<sup>4</sup> Eigene Einschätzung, muss mit weiteren Versuchen gezielt untersucht werden.

### 4.3.3 Randbedingungen

Als Ausgangspunkt für die beispielhafte Bemessung wurde die Kläranlage Buchenhofen in Wuppertal gewählt (Anschlussgröße ca. 550.000 E (Wupperverband 2021)), da die Daten des Pilotbetriebs dort erhoben wurden und sich somit eventuelle Fragen der Übertragbarkeit nicht stellen. Für den Betrieb der PHA-Produktionsanlage mit PS wird vorausgesetzt, dass die gewählte Kläranlage über eine Faulung verfügt, um die abgetrennten Feststoffe nach der Versäuerung zur Faulgasproduktion verwenden zu können (vgl. Pittmann 2015). Ebenso sollte die Möglichkeit bestehen, die flüssigen Restströme aus der Entwässerung der PHA-angereicherten Biomasse zur Kläranlage leiten zu können. Für die betrachteten Betriebsszenarien gilt somit, dass sie nicht als autarke Systeme bestehen können, sondern zusätzlich zur normalen Abwasserreinigung betrieben werden. Die Systemgrenzen des betrachteten PHA-Produktionsprozesses bleiben dabei wie in Abbildung 2-2 in Kapitel 2.2.1 beschrieben, d.h. die Extraktion der getrockneten, PHA-angereicherten Biomasse und die Produktverarbeitung werden nicht berücksichtigt.

Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, soll bei der Bemessung auf den Einsatz von Hilfsstoffen möglichst verzichtet werden, wie bspw. zur Stabilisierung des PHA-Gehalts nach der Akkumulation oder zur Entwässerung nach der Versäuerung und Akkumulation. Auf die zusätzliche Ergänzung von Nährstoffen wird ebenso verzichtet. Es wird daher angenommen, dass das Nährstoffangebot im versäuerten Substrat für das Biomassewachstum in der Selektion ausreichend hoch ist. Damit wird weitergehend angenommen, dass die in den Kapiteln 4.1.2.1, 4.1.3.2 und 4.2.2.2 beschriebene Problematik des Biomasseverlusts in der Selektion durch entsprechende Anlagentechnik, z.B. einen geregelten Biomasseabzug über eine Feststoffsonde und eine längere Betriebszeit, nicht auftritt. Daraus folgend kann zur Bemessung der Selektion die Raumbelastung gewählt werden, da bei stabilen Feststoffgehalten auch die Schlammbelastung stabil bleibt.

### 4.3.4 Verfahrenstechnische Auslegung der PHA-Produktion mit Primärschlamm

#### 4.3.4.1 Auslegung der Versäuerung inkl. VFA-Abtrennung und Zwischenspeicher

Zur Auslegung der Versäuerung wird als Bemessungsgröße die Anschlussgröße der KA Buchenhofen im Jahr 2021 von 550.000 E angenommen (Wupperverband 2021). Zum Betrieb der Versäuerung soll der gesamte anfallende PS verwendet werden. Die grundsätzliche Gestaltung des Versäuerungsreaktors und dessen Betrieb kann in Anlehnung an einen Faulturm bzw. Vorversäuerungsstufen erfolgen (vgl. DWA-M 368 2014). Die weiteren Annahmen sind in Tabelle 4-15 mit Informationen zur Herkunft der jeweiligen Annahme zusammengefasst.

Tabelle 4-15: Bemessungsgrundlagen der Primärschlammversäuerung und der VFA-Abtrennung

Parameter	Formelzeichen	Annahme	Einheit
Bemessungsgröße	EW	550.000 <sup>1</sup>	E
Täglicher einwohnerspez. PS-Anfall	$W_{PS,d}$	0,9 <sup>2</sup>	$L E^{-1} d^{-1}$
CSB <sub>hom</sub> des rohen PS	$C_{CSB,PS}$	41,8 <sup>3</sup>	$g L^{-1}$
VFA-Ausbeute	$Y_{VFA}$	0,18 <sup>3</sup>	-
Hydraulische Aufenthaltszeit in der Versäuerung	$\tau_V$	7 <sup>4</sup>	d
Hydraulische Aufenthaltszeit im VFA-Speicher	$\tau_S$	1	d
Betriebsweise	-	kontinuierlich	-
Temperatur	T	35	°C
TR vor Entwässerung	$X_{TR,v.E.}$	4,3 <sup>5</sup>	%
Entwässerungsaggregat	-	Dekanterzentrifuge	-
TR nach Entwässerung	$X_{TR,n.E.}$	20 <sup>6</sup>	%
Spezifischer Stromverbrauch Zentrifuge	$E_{Z,S}$	1,3 <sup>7</sup>	$kWh m^{-3}$

In Anlehnung an den Pilotbetrieb wird bei einem kontinuierlichen Betrieb eine hydraulische Aufenthaltszeit von 7 d gewählt. Bei Bedarf, z.B. bei Platzmangel, ist

<sup>1</sup>Anschlussgröße der KA Buchenhofen im Jahr 2021 (Wupperverband 2021).

<sup>2</sup> 85-Perzentil bei 1 h Aufenthaltszeit in der Vorklä rung (DWA-M 368 2014).

<sup>3</sup> Mittelwert eigener Messungen (s. Anhang A 5).

<sup>4</sup> Anlehnung an Pilotbetrieb (vgl. Kapitel 3.2.2.1).

<sup>5</sup> Auszug aus Koch 2020b.

<sup>6</sup> Ohne FHM-Einsatz.

<sup>7</sup> Annahme aus DWA M-366 2013 für Dekanterzentrifugen, Spanne von 1,0-1,6 kWh m<sup>3</sup>.

grundsätzlich eine Verkleinerung des Versäuerungsvolumens möglich, wenn die HRT verringert wird. Pittmann (2015) konnte bei der Versäuerung von PS bei einem semi-kontinuierlichen Betrieb mit 4 d HRT eine vergleichbare VFA-Ausbeute von 0,15 erzielen. Brison et al. (2022) hat bei einer HRT von 0,6 d und einer SRT von 14-19 d mit PS und cellulosereichen PS VFA-Ausbeuten von  $0,16 \pm 0,07$  und  $0,19 \pm 0,06$  erreicht. Der Betrieb mit 7 d HRT bietet jedoch den Vorteil einer Durchmischung und damit der Pufferung von möglichen Schwankungen der PS-Zusammensetzung. Der Eindicker nach der Vorklärung auf der KA Buchenhofen (s. Kapitel 3.2.1.1) hat eine Pufferung sicherlich begünstigt. I.d.R. ist jedoch davon auszugehen, dass eine zusätzliche PS-Eindickung nicht zur Verfügung steht. Durch die Annahme eines Konzentrationsausgleichs in der Versäuerung wird die Aufenthaltszeit für den VFA-Speicher auf nur 1 d festgelegt.

Als Entwässerungsaggregat zur Feststoffabtrennung wurde eine Dekanterzentrifuge gewählt. Nach dem DWA-Merkblatt M 366 zur maschinellen Schlamm-entwässerung, ist bei rohem PS mit einer Zentrifuge und Einsatz von FHM ein TR im Austrag von 32-40 % möglich (DWA M-366 2013). Daher wird der gewählte TR von 20 % ohne Einsatz von FHM als realistisch eingeschätzt.

Aus den Annahmen in Tabelle 4-15 kann das Reaktionsvolumen der Versäuerung, die Entwässerungsleistung der Dekanterzentrifuge sowie das zur PHA-Produktion zur Verfügung stehende VFA-reiche Substrat berechnet werden (s. Tabelle 4-16).

Tabelle 4-16: Auslegung der Primärschlammversäuerung, der VFA-Abtrennung und des VFA-Speichers

	<b>Berechnung</b>	<b>Ergebnis</b>
Reaktionsvolumen Versäuerungsreaktor:	$V_V = EW \cdot w_{PS,d} \cdot \tau_V =$	$3.465 \text{ m}^3$
Durchsatz versäuerter PS in Zentrifuge: <sup>1,2</sup>	$Q_Z = EW \cdot w_{PS,d} =$	$495 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} =$ $21 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$
Entwässerter PS:	$Q_{PS,d,Entw.} = Q_Z \cdot \frac{X_{TR,v.E.}}{X_{TR,n.E.}} =$	$106 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$
VFA-Zentrat:	$Q_{VFA} = Q_Z - Q_{PS,d,Entw.} =$	$389 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$
Volumen VFA- Speicher:	$V_{VFA-S} = Q_{VFA} \cdot \tau_S =$	$389 \text{ m}^3$
Tägliche CSB-Fracht des rohen PS:	$B_{d,PS,CSB} = EW \cdot w_{PS,d} \cdot c_{CSB,PS} =$	$20.691 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht im versäuerten PS:	$B_{d,PS,CSB-VFA} = Q_Z \cdot c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA} =$	$3.724 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht im Zentrat:	$B_{d,Z,CSB-VFA} = Q_{VFA} \cdot c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA} =$	$2.924 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliche CSB-Fracht des entwässerten PS:	$B_{d,PS-Ent,CSB} =$ $B_{d,PS,CSB} - B_{d,Z,CSB-VFA} =$	$17.767 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Täglicher Strombedarf für VFA-Abtrennung:	$E_{Z,d} = E_{Z,S} \cdot Q_Z =$	$644 \frac{\text{kWh}}{\text{d}}$

Das berechnete Reaktionsvolumen von 3.465 m<sup>3</sup> (s. Tabelle 4-16) kann bei Bedarf zur Redundanz auf zwei Behälter aufgeteilt werden. Zum Vergleich beträgt das Faulraumvolumen der KA Buchenhofen 18.300 m<sup>3</sup> (Wupperverband 2012). Die nötige Durchsatzleistung der Dekanterzentrifuge liegt bei einem Dauerbetrieb bei 21 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Bei einer Aufteilung zur Redundanz ergibt sich eine Leistung von ca. 11 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Nach dem DWA-Merkblatt M 366 zur maschinellen Schlammmentwässerung liegen typische Durchsatzleistungen von Dekanterzentrifugen bei 1-200 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (DWA M-366 2013). Somit kann in beiden Fällen auf marktübliche Aggregate zurückgegriffen werden.

Pittmann (2015) zeigte bereits, dass die verbliebenen organischen Stoffe trotz der VFA-Gewinnung aus PS zur Methanproduktion geeignet sind. Der Schlammstrom des entwässerten PS von 106 m<sup>3</sup> d<sup>-1</sup> kann daher einem Faulturm zugeführt werden, vor allem wenn berücksichtigt wird, dass der rohe PS auch ohne vorherige Versäuerung zur

<sup>1</sup> Die Dichte des Primärschlammes wird mit 1 kg L<sup>-1</sup> angenommen.

<sup>2</sup> Es wird vereinfachend angenommen, dass keine Volumenreduktion durch eine CO<sub>2</sub>-Bildung in der Versäuerung stattfindet.

Faulung genutzt worden wäre. Die verbliebene CSB-Fracht dieses Schlammstroms beträgt  $17.767 \text{ kg d}^{-1}$  (s. Tabelle 4-16), also noch etwa 86 % des CSB des rohen PS, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass noch ein Großteil des Biogaspotentials vorhanden ist. Neben der gesamten CSB-Fracht des versäuerten PS sind die im entwässerten Schlamm verbliebenen VFA zu berücksichtigen. Beim Blick auf die produzierte  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Fracht von  $3.724 \text{ kg d}^{-1}$  im Vergleich zur  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Fracht nach der Fest-/Flüssig-Trennung von  $2.924 \text{ kg d}^{-1}$  zeigt sich, dass  $800 \text{ kg d}^{-1}$  im entwässerten PS verbleiben. Bei der Dosierung in den Faulturm ist daher zu beachten, dass es durch die bereits vorhandenen VFA zu keiner Substratinhibierung der Methanproduzenten kommt. Bei dem vorhandenen Faulraumvolumen der KA Buchenhofen von  $18.300 \text{ m}^3$  würde sich die  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Konzentration bei einer einmaligen Dosierung pro Tag um  $0,04 \text{ g L}^{-1}$  erhöhen. Hemmungen der Methanproduktion durch VFA treten bei entsprechenden pH-Werten ab einer  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$ -Konzentration von Essigsäure in der Größenordnung von  $1,1\text{-}3,2 \text{ g L}^{-1}$  auf (Rosenwinkel et al. 2015; Tchobanoglous et al. 2014). Im Fall der KA Buchenhofen besteht demnach keine direkte Gefahr einer Hemmung durch die bereits vorhandenen VFA. Dennoch sollte beachtet werden, dass der restliche CSB bereits teilweise hydrolysiert wurde und es dadurch trotzdem zu einer Hemmung der Methanproduktion kommen kann. Es sollte daher eine gleichmäßige Verteilung der Dosierungen über den Tag angestrebt werden, ggf. ist dabei ein Zwischenspeicher für den entwässerten PS vorzusehen.

Zur Bewertung der Eignung des Substrats ist, wie in Kapitel 2.3.2 aufgezeigt, neben dem  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$  der VFA-Anteil wichtig. Während davon ausgegangen werden kann, dass der  $\text{CSB}_{\text{VFA}}$  bei der PS-Versäuerung durch den hohen  $\text{CSB}_{\text{hom}}$  des rohen PS i.d.R. hoch genug sein wird zur PHA-Produktion, könnte zum Erreichen eines geeigneten VFA-Anteils ein weiterer Prozessschritt nötig sein. In Abbildung 8-9 in Anhang A 3 ist der Überstand eines versäuerten PS nach Zentrifugation zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, dass ein hoher Anteil an Trübstoffen im Zentrat verblieben ist, der teilweise zu einem hohen nicht-VFA-Anteil am CSB beiträgt und damit die Effektivität der Selektion beeinträchtigt sowie ggf. für einen erhöhten Sauerstoffbedarf sorgt. Wie in Kapitel 4.2.1.3 aufgezeigt, hätte der VFA-Anteil von  $0,67 \pm 0,10$  beim Pilotbetrieb bei einer vollständigen Abtrennung des partikulären CSB um 8 % auf  $0,75 \pm 0,09$  angehoben werden können. Allerdings ist dabei zu beachten, dass der partikuläre Anteil von der gewählten Methode zu Feststoffabtrennung abhängig ist. Im Fall des Pilotbetriebs wurde der VFA-Anteil am  $\text{CSB}_{\text{hom}}$  von  $0,67 \pm 0,10$  nur unter Einsatz von Filterhilfsmitteln erreicht, dessen Verwendung bei einem großtechnischen Betrieb auf einer Kläranlage aus Kostengründen fraglich ist (vgl. Kapitel 3.2.2.2). Eine genaue Einordnung der Größenordnung des Effekts der vollständigen Feststoffabtrennung ist daher schwierig. Grundsätzlich sollte aus den o.g. möglichen Vorteilen die Erhöhung des VFA-Anteils, wo möglich, angestrebt werden. Eine Abtrennung des partikulären CSB und damit eine Anhebung des VFA-Anteils ist z.B. durch die Verwendung einer Membran möglich. Valentino et al. (2020) konnten nach der Versäuerung von Bioabfall mit ÜSS durch Zentrifugation mit nachgeschalteter Mikrofiltration ein feststofffreies

Filtrat mit einem VFA-Anteil am  $CSB_{\text{gel}}$  von  $0,73 \pm 0,08$  erzeugen. Damit wäre jedoch ein zusätzlicher Prozessschritt nötig.

Zum Umgang mit einem niedrigen VFA-Anteil in der Selektion, die eine vollständige Feststoffabtrennung nicht zwingend nötig macht, wurde bereits in Kapitel 2.3.2 eine Möglichkeit vorgestellt. Mulders et al. (2020) haben nach einer kurzen Feast-Phase eine Sedimentation eingeführt, um den Nicht-VFA-Anteil im Überstand zu entfernen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der abgepumpte Überstand zurück zu KA geleitet werden muss. Wie oben erwähnt, ist eine Abschätzung des partikulären Anteils im Überstand schwierig, daher kann für eine Einordnung mit den vorliegenden Daten dieser Arbeit nur der gelöste Anteil berechnet werden. Bei einem VFA-Anteil am  $CSB_{\text{gel}}$  von  $0,75 \pm 0,09$  sind etwa 25 % nicht-VFA-basierter, gelöster CSB. Zur groben Berechnung einer Rückbelastung wird angenommen, dass die VFA mit der Methode nach Mulders et al. (2020) in der Feast-Phase vollständig verstoffwechselt werden und der restliche, gelöste CSB noch nicht abgebaut wurde. Aus der  $CSB_{\text{VFA}}$ -Fracht von  $2.924 \text{ kg d}^{-1}$  nach der Fest-/Flüssig-Trennung (s. Tabelle 4-16) und über eine Dreisatzberechnung liegt die CSB-Fracht im Überstand bei  $975 \text{ kg d}^{-1}$ . Die Kläranlage Buchenhofen hat eine tägliche CSB-Zulauf fracht von ca.  $66.000 \text{ kg d}^{-1}$ <sup>1</sup>. Selbst unter der Annahme einer langsamen Abbaubarkeit spielt die Rückbelastung durch den Überstandsabzug nach der Feast-Phase bei einer Größenklasse der KA Buchenhofen nur eine untergeordnete Rolle.

Eine weitere Möglichkeit beim Umgang mit einem niedrigen VFA-Anteil ohne zusätzlichen Prozessschritt ist der Einsatz von Konditionierungsmitteln vor der Entwässerung, um die feinen Partikel abtrennen zu können. Zunächst erscheint es widersprüchlich, erdölbasierte, polymere FHM zur Produktion von Biopolymeren zu verwenden. Dabei ist zu beachten, dass durch die Verringerung des Nicht-VFA-Anteils Energie zur Belüftung der Selektion und Akkumulation eingespart werden kann und der partikuläre Nicht-VFA-Anteil wiederum zur Methanproduktion zur Verfügung steht. Beide Aspekte können demnach dazu beitragen, den möglichen Einsatz fossiler Energieträger zu senken. Zudem deutete sich im Rahmen des Projekts WOW! an, dass die partikulären Verunreinigungen zum Teil in der PHA-angereicherten Biomasse nach der Extraktion im Zwischenprodukt verblieben sind. Dies könnte wiederum die Eigenschaften des extrahierten PHAs negativ beeinflusst haben (Persiani et al. 2022), weshalb eine Abtrennung der Feststoffe empfehlenswert erscheint. Mit Blick auf die PHA-Produktion besteht beim Einsatz von FHM ein weiterer Vorteil darin, dass sehr wahrscheinlich eine Erhöhung des TR im Austrag der Zentrifuge möglich ist. Damit könnte die  $CSB_{\text{VFA}}$ -Fracht im Zentrat erhöht und mehr PHA produziert werden. Für dieses Bemessungsbeispiel wird jedoch im Folgenden die in Tabelle 4-16 berechnete VFA-Fracht verwendet und vereinfachend angenommen, dass der VFA-Anteil hoch genug zur effektiven Selektion ist.

---

<sup>1</sup> Berechnet aus der Anschlussgröße von 550.000 E und einer einwohnerspezifischen CSB-Zulauf fracht von  $120 \text{ g E}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

#### 4.3.4.2 Auslegung der Selektion und Akkumulation

##### Bemessung der Reaktionsvolumina und der PHA-Produktionskapazität

Tabelle 4-17 fasst die Annahmen zur Bemessung der Selektion bzw. Akkumulation für alle drei Prozessvarianten zusammen. Abweichend zu den durchgeführten Untersuchungen für diese Arbeit wird die HRT möglichst an die SRT angenähert, um weniger Brauchwasser zur Verdünnung verwenden zu müssen und gleichzeitig die gewählte Raumbelastung mit dem  $CSB_{VFA}$  des versäuerten PS einhalten zu können. Grundsätzlich sollte für eine weitere Prozessentwicklung angestrebt werden, den Brauchwassereinsatz möglichst zu vermeiden. Der Ursprung der weiteren Annahmen ist in den Fußnoten erläutert. Die Bemessung der jeweiligen Varianten wird im Folgenden nacheinander beschrieben, da sich Berechnungsansätze unterscheiden.

Tabelle 4-17: Bemessungsgrundlagen für die drei PHA-Prozessvarianten

Parameter	Formelzeichen	Einheit	1.	2.	3.	
			Variante: Selektion + Akkumulation	Variante: Nur Selektion	Variante: Nur Akkumulation	
Selektion	HRT	$\tau$	d	4 <sup>1</sup>	3,75 <sup>2</sup>	-
	SRT	$t_{TS}$	d	4	4	-
	Zyklusdauer	$t_z$	h	12	12	-
	$OLR_{CSB,VFA}$	$B_{R,CSB-VFA,S}$	$kg\ m^{-3}\ d^{-1}$	0,5	2,0	-
	$TS_{Selektion}$	$X_{TS,S}$	$kg\ m^{-3}$	3 <sup>3</sup>	3	-
$TS_{Akkumulation}$	$X_{TS,A}$	$kg\ m^{-3}$	6 <sup>4</sup>	6 <sup>4</sup>	6	
GV	$w_{OTS}$	%	70 <sup>5</sup>	70 <sup>5</sup>	70 <sup>5</sup>	
Akkumulation	PHA-Ernten pro Tag	$n_A$	$d^{-1}$	2	2	1
	$OLR_{CSB,VFA}$ pro Feed	$B_{R,CSB-VFA,A}$	$kg\ m^{-3}$	0,1 <sup>6</sup>	-	0,1 <sup>6</sup>
	Anzahl der Feeds pro Akkumulation	$n_F$	-	48	-	48
	PHA-Gehalt	$w_{PHA}$	PHA/OTS	0,4-0,8 <sup>7</sup>	0,4-0,6 <sup>7</sup>	0,4-0,6 <sup>7</sup>

<sup>1</sup> Zur Einsparung von Brauchwasser.

<sup>2</sup> Zur Einhaltung der  $OLR_{CSB,VFA}$ .

<sup>3</sup> Annahme in Anlehnung an konventionelle Belebung.

<sup>4</sup> Abzug in Selektion aus sedimentierten Schlamm.

<sup>5</sup> Annahme in Anlehnung an konventionellen Belebtschlamm.

<sup>6</sup> Anlehnung an Pilotbetrieb (vgl. Kapitel 3.2.2.1).

<sup>7</sup> Estévez-Alonso et al. 2021a.



### **Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation)**

Für die Variante mit getrennter Selektion und Akkumulation muss der produzierte VFA-reiche Substratstrom zwischen der Selektion und Akkumulation aufgeteilt werden. Anhand der Annahmen aus Tabelle 4-17 kann ein lineares Gleichungssystem zur Berechnung der gesuchten Bemessungsparameter aufgestellt werden (s. Tabelle 4-18). Die Volumina für die Selektion und zum Start der Akkumulation lassen sich aus der jeweils zugeführten  $CSB_{VFA}$ -Fracht (Selektion:  $B_{d,S,CSB-VFA}$  und Akkumulation:  $B_{d,A,CSB-VFA}$ ) und der  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung (s. Tabelle 4-17) berechnen (Formel I und II bzw. IIb). Da die jeweiligen Frachten unbekannt sind, müssen zwei weitere Zusammenhänge aufgestellt werden. Wie oben beschrieben, wird die täglich produzierte  $CSB_{VFA}$ -Fracht auf die Selektion und Akkumulation aufgeteilt. In Formel III ist dieser Zusammenhang aufgeführt und bereits nach der  $CSB_{VFA}$ -Fracht in die Selektion aufgelöst. In den praktischen Versuchen dieser Arbeit wurde der durchmischte Reaktorinhalt der Selektion zur Akkumulation verwendet. Diese Vorgehensweise hat die Nachteile, dass damit das benötigte Volumen der Akkumulation steigt und der Entwässerungsaufwand erhöht wird. Zur Einsparung von Reaktionsvolumen wird bei dieser Bemessung daher eine Variante gewählt, bei der die Biomasse nach jedem Zyklus mindestens bis zur Hälfte der Füllhöhe sedimentiert wird. Die Biomasse zur Akkumulation wird dann nach jedem Zyklus aus dem sedimentierten Bereich entnommen. Es wird angenommen, dass damit der TS in der sedimentierten Biomasse von  $3 \text{ g L}^{-1}$  auf  $6 \text{ g L}^{-1}$  verdoppelt werden kann (s. Tabelle 4-17). Zur Einhaltung der SRT von 4 d bei einer Zyklusdauer von 12 h (vgl. Tabelle 4-17) muss damit  $1/16$  des Reaktionsvolumens nach der Selektion in die Akkumulation abgepumpt werden (Formel IV). Das restliche Volumen zur Einhaltung der HRT wird aus dem Überstand abgepumpt und fällt als Rückbelastung zur Kläranlage an.

Tabelle 4-18: Aufstellen und Auflösen des linearen Gleichungssystems zur Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation)

Gesuchte Größe	Berechnung	Formel #
Reaktionsvolumen der Selektion	$V_S = \frac{B_{d,S,CSB-VFA}}{B_{R,S,CSB-VFA}}$	I
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \frac{0,5 \cdot B_{d,A,CSB-VFA}}{B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}$	II
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Akkumulation	$B_{d,A,CSB-VFA} = 2 \cdot V_{A,0} \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F$	IIb
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Selektion	$B_{d,S,CSB-VFA} = B_{d,Z,CSB-VFA} - B_{d,A,CSB-VFA}$	III
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \left( \frac{24h}{t_z} \cdot \tau \cdot \frac{X_{TS,A}}{X_{TS,S}} \right)^{-1} \cdot V_S = \frac{1}{16} V_S$	IV
<b>Auflösung des linearen Gleichungssystems</b>		
III in I	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA} - B_{d,A,CSB-VFA}}{B_{R,S,CSB-VFA}}$	Ib
IIb in Ib	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA} - 2 \cdot V_{A,0} \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}{B_{R,S,CSB-VFA}}$	Ic
IV in Ic	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA} - 2 \cdot \frac{1}{16} V_S \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}{B_{R,S,CSB-VFA}}$	Id
Id nach V <sub>S</sub> aufgelöst	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA}}{B_{R,S,CSB-VFA} + \frac{2}{16} \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}$	

Durch die Elimination der unbekanntenen Größen kann das Volumen der Selektion berechnet werden. Die Berechnung der restlichen, unbekanntenen Größen und des Brauchwassers ist in Tabelle 4-19 zusammengefasst.

Tabelle 4-19: Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation); Die eingesetzten Zahlenwerte sind ergänzend in Tabelle 8-17 in Anhang A 6 zu sehen.

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen der Selektion	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA}}{B_{R,S,CSB-VFA} + \frac{2}{16} \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F} =$	$2.658 \text{ m}^3$
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \frac{1}{16} V_S =$	$166 \text{ m}^3$ <sup>1</sup>
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	$V_{A,End} = V_{A,0} + V_{A,0} \frac{B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}} =$	$272 \text{ m}^3$
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Akkumulation	$B_{d,A,CSB-VFA} = 2 \cdot V_{A,0} \cdot B_{R,S,CSB-VFA} \cdot n_F =$	$1.595 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Selektion	$B_{d,S,CSB-VFA} = B_{d,Z,CSB-VFA} - B_{d,A,CSB-VFA} =$	$1.329 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliches PHA-Produktionspotential <sup>2</sup>	$M_{d,PHA} = V_{A,0} \cdot X_{TS,A} \cdot w_{oTS} \cdot w_{PHA} \cdot n_A =$	$558 -$ $1.116 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$
Tägliches Brauchwasservolumen für Selektion	$Q_{BW} = V_S \cdot \frac{1}{\tau} - \frac{B_{R,S,CSB-VFA}}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}} \cdot V_S =$	$488 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$

### **Bemessung der 2. Prozessvariante (nur Selektion)**

Mit der Variante, bei der auf eine zusätzliche Akkumulation verzichtet und die PHA-angereicherte Biomasse nach der Feast-Phase abgepumpt wird, steht das gesamte VFA-reiche Zentrat zur Selektion zur Verfügung. Das Volumen der Selektion berechnet sich damit aus dem VFA-Zentratstrom, der Raumbelastung und der erzielbaren CSB<sub>VFA</sub>-Konzentration.

Die PHA-Ernte erfolgt am Ende der Feast-Phase aus der sedimentierten Biomasse nach Erreichen eines TS von  $6 \text{ g L}^{-1}$  (vgl. 1. Prozessvariante). Zur Einhaltung der SRT von 4 d wird somit  $\frac{1}{4}$  des Schlammes aus der sedimentierten Biomasse täglich aus der Selektion abgepumpt. Um bei der erreichten CSB<sub>VFA</sub>-Konzentration des versäuerten PS die

<sup>1</sup> Bei einer Akkumulationsdauer von 24 h und zwei Akkumulationen pro Tag werden zwei Akkumulationsreaktoren benötigt.

<sup>2</sup> Die Spanne des täglichen PHA-Produktionspotentials ergibt sich aus der in der Literatur berichteten Spanne von möglichen PHA-Gehalten nach Estévez-Alonso et al. 2021a (s. Tabelle 4-17).

gewählte  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung einhalten zu können, muss täglich 1/3,75 des Selektionsvolumens durch das VFA-Zentrat ausgetauscht werden. Da täglich nur ¼ des Reaktionsvolumens über den Schlamm abgepumpt wird, muss ein zusätzlicher Anteil aus dem Überstand nach der Sedimentation abgepumpt werden, um ausreichend VFA-Zentrat dosieren zu können.

Tabelle 4-20: Bemessung der 2. Prozessvariante (nur Selektion); Die eingesetzten Zahlenwerte sind ergänzend in Tabelle 8-18 in Anhang A 6 zu sehen.

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen der Selektion	$V_S = \frac{Q_{VFA}}{\frac{B_{R,S,CSB-VFA}}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}}} =$	1.462 m <sup>3</sup>
Tägliches PHA-Produktionspotential <sup>1</sup>	$M_{d,PHA} = \frac{V_S}{t_{TS}} \cdot X_{TS,A} \cdot w_{oTS} \cdot w_{PHA} =$	614 – 921 $\frac{kg}{d}$

### **Bemessung der 3. Prozessvariante (nur Akkumulation)**

Durch den Wegfall der Selektion in der 3. Prozessvariante kann das gesamte VFA-Zentrat zur Akkumulation verwendet werden. Das Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation ergibt sich aus dem VFA-Zentratstrom, der Raumbelastung und der erzielbaren  $CSB_{VFA}$ -Konzentration. Das Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation erhöht sich demnach um das dosierte VFA-Zentrat. Zur Berechnung des täglichen PHA-Produktionspotentials wird angenommen, dass der TS zu Beginn der Akkumulation mit 6 g L<sup>-1</sup> so hoch ist wie bei den anderen Varianten.

Tabelle 4-21: Bemessung der 3. Prozessvariante (nur Akkumulation); Die eingesetzten Zahlenwerte sind ergänzend in Tabelle 8-19 in Anhang A 6 zu sehen.

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \frac{Q_{VFA}}{\frac{B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F \cdot n_A}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}}} =$	609 m <sup>3</sup>
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	$V_{A,End} = V_{A,0} + \frac{Q_{VFA}}{n_A} =$	998 m <sup>3</sup>
Tägliches PHA-Produktionspotential <sup>2</sup>	$M_{d,PHA} = V_{A,0} \cdot X_{TS,A} \cdot w_{oTS} \cdot w_{PHA} \cdot n_A$	1.023 – 1.535 $\frac{kg}{d}$

<sup>1</sup> Die Spanne des täglichen PHA-Produktionspotentials ergibt sich aus der in der Literatur berichteten Spanne von möglichen PHA-Gehalten nach Estévez-Alonso et al. 2021a (s. Tabelle 4-17).

<sup>2</sup> Die Spanne des täglichen PHA-Produktionspotentials ergibt sich aus der in der Literatur berichteten Spanne von möglichen PHA-Gehalten nach Estévez-Alonso et al. 2021a (s. Tabelle 4-17).

### **Gegenüberstellung der Reaktionsvolumina und der PHA-Produktionskapazitäten der drei Prozessvarianten**

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse der Varianten ist zu beachten, dass die Varianten 1 und 2 nicht in Konkurrenz zu Variante 3 stehen. Variante 3 ist nur möglich, wenn der genutzte ÜSS bereits ein hohes PHA-Speichervermögen aufweist. Begünstigend wirkt dabei vor allem ein Beckenbereich, in dem Rücklaufschlamm unter aeroben oder anoxischen Bedingungen mit einer hohen Konzentration an gut abbaubaren Kohlenstoffverbindungen in Kontakt treten kann, um eine Feast-Phase auszulösen (Bengtsson et al. 2017b). Für alle anderen KA, deren ÜSS kein ausreichend hohes PHA-Speichervermögen aufweist, kommen die Varianten 1 und 2 in Frage. Diese sind dabei als Alternativen zueinander zu betrachten.

Tabelle 4-22 fasst die benötigten Volumina für die jeweiligen PHA-Produktionsvarianten zusammen. Der größte Platzbedarf besteht für die 1. Variante. Der Selektionsreaktor müsste fast zweimal so groß sein wie für die 2. Variante und zusätzlich werden zwei Akkumulationsreaktoren benötigt, wenn zweimal am Tag für 24 h akkumuliert wird. Um einen zweiten Reaktor zu vermeiden, könnte durch Anpassung der Feeding-Strategie in der Akkumulation ggf. die Reaktionszeit auf unter 12 h verringert werden. Die 3. Variante hat den geringsten Platzbedarf mit ca. 1.000 m<sup>3</sup> für einen Reaktor. Zum Vergleich beträgt das Volumen der Denitrifikation und der Belegung der KA Buchenhofen 49.000 m<sup>3</sup> bzw. 54.000 m<sup>3</sup> (Wupperverband 2012).

Das höchste PHA-Produktionspotential besteht bei der 3. Variante, da trotz der etwas niedrigeren, maximal möglichen PHA-Gehalte keine VFA zur Selektion benötigt werden. Wie oben bereits erwähnt, ist diese Variante jedoch nur möglich, wenn der vorhandene ÜSS ein hohes PHA-Speicherpotential aufweist. Der Vergleich der 1. mit der 2. Variante zeigt, dass je nachdem, welche PHA-Gehalte maximal erreicht werden können, die 1. oder 2. Variante ein höheres PHA-Produktionspotential bieten. Bei Berücksichtigung der größeren Selektion und den bis zu zwei zusätzlichen Reaktoren zur Akkumulation erscheint die 2. Variante als vielversprechende Alternative mit geringerem Betriebs- bzw. Bauaufwand. In weitergehenden Untersuchungen müsste geprüft werden, ob die angenommenen PHA-Gehalte mit der gewählten OLR erreicht werden können.

Tabelle 4-22: Zusammenfassung der benötigten Reaktionsvolumina und der PHA-Produktionskapazitäten der drei Prozessvarianten

Parameter	Einheit	1. Variante: Selektion + Akkumulation	2. Variante: Nur Selektion	3. Variante: Nur Akkumulation
Reaktionsvolumen der Selektion	m <sup>3</sup>	2.685	1.462	-
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	m <sup>3</sup>	166 x 2 <sup>1</sup>	-	609
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	m <sup>3</sup>	272 x 2 <sup>2</sup>	-	998
Tägliches Brauchwasservolumen für Selektion	m <sup>3</sup> d <sup>-1</sup>	488	1.073	-
Tägliches PHA-Produktionspotential	kg d <sup>-1</sup>	558-1.116	614-921	1.023-1.535

### **Berechnung des Sauerstoffbedarfs**

Zur Berechnung des Sauerstoffbedarfs werden in Anlehnung an DWA A 131 2016 verschiedene Lastfälle berücksichtigt. In diesem Fall sind die ersten beiden Lastfälle Teil der Selektion und der dritte Lastfall bildet die Akkumulation ab.

1. Lastfall: Maximaler Sauerstoffverbrauch während der Feast-Phase. Der Sauerstoffverbrauch wird anhand der zugeführten CSB-Fracht berechnet.
2. Lastfall: Sauerstoffverbrauch während der Famine-Phase. Die Berechnung erfolgt über die Bilanzierung des PHA-Gehalts, der nach der Feast-Phase bis zum Ende der Famine-Phase vollständig abzubauen ist.
3. Lastfall: Sauerstoffverbrauch während der Akkumulation. Der Sauerstoffverbrauch wird anhand der zugeführten CSB-Fracht berechnet.

Ein Sauerstoffbedarf durch eine Nitrifikation wird nicht berücksichtigt. Durch das C:N:P-Verhältnis des versäuerten PS (s. Tabelle 4-11 in Kapitel 4.2.1.4) wird angenommen, dass der Ammoniumstickstoff in der Selektion vollständig zum Biomasseaufbau verwendet wird. Als zusätzlicher Effekt kann von einer Ausschwemmung der Nitrifikanten ausgegangen werden. Nach DWA A 131 2000 liegt

<sup>1</sup> Bei einer Akkumulationsdauer von 24 h und zwei Akkumulationen pro Tag werden zwei Akkumulationsreaktoren benötigt.

das Bemessungsschlammalter zur Nitrifikation bei Temperaturen von 10-12 °C und je nach Anlagengröße bei 6,6-10 Tagen. Durch das gewählte Schlammalter von 4 Tagen wird angenommen, dass die Nitrifikanten aus der Selektion ausgeschwemmt werden.

Die Annahmen zur Bemessung der Belüftung sind in Tabelle 4-23 zusammengefasst. Da nicht nur die zugeführte  $CSB_{VFA}$ -Fracht, sondern auch der nicht-VFA-basierte Anteil zum Sauerstoffbedarf beiträgt, ist die Annahme eines VFA-Anteils nötig. Wie in Kapitel 4.2.1.3 und 4.2.2.2 erläutert, sollte der partikuläre CSB vollständig entfernt werden. Als VFA-Anteil wird daher als Bezugsgröße der  $CSB_{gel}$  aus den untersuchten Batches verwendet (s. Tabelle 8-13 in Anhang A 4).

Zur Bemessung der maximalen Belüftungsleistung nach der Substratdosierung in der Feast-Phase ist die Annahme eines theoretisch erreichbaren F/C-Verhältnisses nötig. Nach Dionisi et al. (2007) sollte das F/C-Verhältnis für eine effektive Selektion  $<0,2$  sein. Wie aus Abbildung 4-25 in Kapitel 4.2.2.1 hervorgeht, lag das F/C-Verhältnis mit dem versäuerten PS in der Nähe von 0,2 bzw. etwas darunter. Eine Erhöhung des VFA-Anteils könnte bewirken, dass die Feast-Phase verkürzt werden kann, was zu einer effektiveren Selektion führen könnte. Um dies zu ermöglichen, ist es nötig, über einen kürzeren Zeitraum mehr Sauerstoff zur Verfügung zu stellen. Zur Sicherheit wird daher das F/C-Verhältnis auf 0,1 festgelegt. Alle weiteren Annahmen ergeben sich aus den Beschreibungen der vorangegangenen Bemessungsschritte bzw. für den Sauerstoffertag aus dem Abgleich mit dem DWA Merkblatt M 229-1 2017.

Tabelle 4-23: Bemessungsgrundlagen zur Berechnung des Sauerstoffbedarfs der drei Prozessvarianten

Parameter	Formelzeichen	Einheit	1.	2.	3.
			Variante: Selektion + Akkumulation	Variante: Nur Selektion	Variante: Nur Akkumulation
VFA-Anteil <sup>1</sup>	$w_{VFA}$	-	0,75	0,75	0,75
Sauerstoff-ertrag in Reinwasser <sup>2</sup>	SAE	kg kWh <sup>-1</sup>	4	4	4
Grenzflächenfaktor <sup>3</sup>	$\alpha$	-	0,35	0,35	0,35
Selektion	F/C-Verhältnis	F/C	0,1	0,1	-
	Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht	$B_{d,S,CSB-VFA}$	1.329	2.924	-
Akkumulation	PHA-Ernten pro Tag	$n_A$	2	2	1
	Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht	$B_{d,A,CSB-VFA}$	1.595	-	2.924
	Belüftungsdauer pro Akkumulation	$t_A$	h	24	-

In Tabelle 4-24 und Tabelle 4-25 ist die Berechnung des Sauerstoffbedarfs für die Selektion aufgeteilt in die Feast- und Famine-Phase für die Varianten 1 und 2. Für die Variante 3 entfällt dies, da dort nur die Akkumulation zu berücksichtigen ist.

<sup>1</sup> Mittelwert eigener Messungen (s. Tabelle 8-13 in Anhang A 4).

<sup>2</sup> Annahme aus DWA Merkblatt M 229-1 2017 Spanne von 3,7-4,2 kg kWh<sup>-1</sup> für Druckluftbelüftungssysteme zur Umwälzung und Belüftung.

<sup>3</sup> Annahme aus DWA Merkblatt M 229-1 2017 Spanne von 0,3-0,4 für Druckluftbelüftungssysteme bei niedrigem Schlammalter.



Tabelle 4-24: Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Feast-Phase der Selektion für die 1. und 2. Variante

	<b>Berechnung</b>	<b>1. Variante</b>	<b>2. Variante</b>
CSB-Fracht	$B_{d,S,CSB} = \frac{B_{d,CSB-VFA}}{w_{VFA}} =$	$1.772 \frac{kg}{d}$	$3.898 \frac{kg}{d}$
Täglicher Sauerstoffverbrauch in der Feast-Phase	$OV_{d,Fe} = B_{d,S,CSB} =$	$1.772 \frac{kg}{d}$	$3.898 \frac{kg}{d}$
Tägliche Belüftungsdauer in der Feast-Phase	$t_{Bel,Fe} = 24 \frac{h}{d} \cdot F/C =$	$2,4 \frac{h}{d}$	$2,4 \frac{h}{d}$
Stündlicher Sauerstoffverbrauch in der Feast-Phase	$OV_{h,Fe} = \frac{B_{d,S,CSB}}{t_{Bel,Fe}} =$	$738 \frac{kg}{h}$	$1.624 \frac{kg}{h}$

Zur Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Famine-Phase wurden während des Pilotbetriebs Zehrungsmessungen zu verschiedenen Zeitpunkten in der Famine-Phase durchgeführt. Bei der Auswertung zeigte sich jedoch ein starker Einfluss der Versuchsdurchführung bzw. der Durchmischung nach Abschaltung der Belüftung. Aufgrund dieser Unsicherheiten und des geringen Datenumfangs werden diese Werte nicht zur Bemessung verwendet. Die Daten und Beschreibung der Zehrungsmessung sind in Anhang A 7 zu finden und können als Ausgangspunkt zur Optimierung der Versuchsdurchführung für Folgeuntersuchungen dienen. Für eine alternative Berechnungsmethode wird daher angenommen, dass der Sauerstoffbedarf in der Famine-Phase hauptsächlich aus dem Abbau der PHA besteht, die während der Feast-Phase akkumuliert wurden. Unter der Voraussetzung, dass der PHA-Gehalt bis zum Ende der Famine-Phase vollständig abgebaut werden soll, ist folglich sicherzustellen, dass die Sauerstoffversorgung diesen Bedarf abdeckt. Da keine Daten zu den möglichen PHA-Gehalten am Ende der Feast-Phase vorliegen, wird eine mittlere CSB-basierte PHA-Ausbeute ( $Y_{PHA}$ ) von  $0,5 \text{ g g}^{-1}$  angenommen (Bengtsson et al. 2017b) mit der über die zugeführte  $CSB_{VFA}$ -Fracht eine theoretische  $CSB_{PHA}$ -Fracht berechnet werden kann. Für die 2. Variante, in der direkt nach der Feast-Phase täglich  $\frac{1}{4}$  des Schlammes abgezogen wird (s. Bemessung der Selektion der 2. Variante), verringert sich der Sauerstoffbedarf in der Famine-Phase um diesen Anteil.

Tabelle 4-25: Weitere Annahmen und Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Famine-Phase der Selektion für die 1. und 2. Variante

Parameter	Berechnung	1. Variante	2. Variante
Tägliche CSB <sub>PHA</sub> -Fracht zum Abbau in den Famine-Phasen	$B_{d, Fa, PHA} = Y_{PHA} \cdot B_{d, S, CSB-VFA} \cdot \left(\frac{3}{4}\right)^1 =$	$664 \frac{kg}{d}$	$1.096 \frac{kg}{d}$
Täglicher Sauerstoffverbrauch in der Famine-Phase	$OV_{d, Fa} = B_{d, PHA, Fa} =$	$664 \frac{kg}{d}$	$1.096 \frac{kg}{d}$
Stündlicher Sauerstoffverbrauch in der Famine-Phase	$OV_{h, Fa} = \frac{OV_{d, Fa}}{24 \frac{h}{d} - t_{Bel, Fe}} =$	$31 \frac{kg}{h}$	$51 \frac{kg}{h}$

Eine vergleichende Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Famine-Phase kann über den Bedarf der endogenen Atmung nach DWA A 131 2016 vorgenommen werden. Die Gleichung der endogenen Atmung  $OV_{h, min}$  lautet dort:

$$OV_{h, min} = \frac{OV_{d, C, aM}}{\left( \frac{3,92}{t_{TS} \cdot 1,072^{(T_{aM}-15)} + 1,66} \right) \cdot 24}$$

Als Jahresmittel der täglichen CSB-Fracht ( $OV_{d, C, aM}$ ) kann die täglich zugeführte CSB-Fracht in die Selektion verwendet werden. Für die Jahresmitteltemperatur  $T_{aM}$  werden 20 °C angenommen. Mit diesen Werten lässt sich der Sauerstoffbedarf für die 1. Variante mit 31 kg h<sup>-1</sup> und für die 2. Variante mit 52 kg h<sup>-1</sup> berechnen und ist somit fast identisch zu den Ergebnissen aus Tabelle 4-25. Bei konventionellen Belebtschlämmen ist im Vergleich zu einer selektierten Biomasse zur PHA-Akkumulation nicht mit einer erhöhten Einlagerung von Speicherstoffen zu rechnen. Prinzipiell sollte daher davon auszugehen sein, dass der Sauerstoffbedarf für die endogene Atmung konventioneller Belebtschlämme niedriger ist als bei einer selektierten Biomasse. Zur Überprüfung dieser Annahme sind Messungen mit einer selektierten Biomasse nötig. Als Anhaltspunkt für solche Messungen können, wie oben bereits erwähnt, die Daten in Anhang A 7 erweitert werden.

<sup>1</sup> Der Wert  $\frac{3}{4}$  ist nur für die 2. Variante zu berücksichtigen, da  $\frac{3}{4}$  des Schlamms vor der Famine-Phase geerntet wird.

Die Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Akkumulation ist in Tabelle 4-26 für die Varianten 1 und 3 zusammengefasst. Für Variante 2 ist keine Akkumulation zu berücksichtigen.

Tabelle 4-26: Berechnung des Sauerstoffbedarfs in der Akkumulation für die 1. und 3. Variante

Parameter	Berechnung	1. Variante	3. Variante
Zugeführte CSB-Fracht in die Akkumulation	$B_{d,A,CSB} = \frac{B_{d,A,CSB-VFA}}{w_{VFA}} =$	$2.126 \frac{kg}{d}$	$3.898 \frac{kg}{d}$
Täglicher Sauerstoffverbrauch in der Akkumulation	$OV_{d,Akku} = B_{d,A,CSB} =$	$2.126 \frac{kg}{d}$	$3.898 \frac{kg}{d}$
Stündlicher Sauerstoffverbrauch in der Akkumulation	$OV_{h,Akku} = \frac{B_{d,A,CSB}}{t_A \cdot n_A} =$	$44 \frac{kg}{h}$	$162 \frac{kg}{h}$

Aus den täglichen Sauerstoffverbräuchen lässt sich zum Vergleich für jede Variante ein Gesamtenergiebedarf berechnen. Der jeweilige stündliche Sauerstoffbedarf kann zur Auswahl der Anzahl der Gebläse verwendet werden.

Tabelle 4-27: Zusammenfassung des stündlichen Sauerstoffbedarfs in den jeweiligen Lastfällen und des täglichen Energiebedarfs der drei Prozessvarianten

Parameter	1. Variante	2. Variante	3. Variante	
$OV_{h,Fe}$	$738 \frac{kg}{h}$	$1.624 \frac{kg}{h}$	-	
$OV_{h,Fa}$	$31 \frac{kg}{h}$	$51 \frac{kg}{h}$	-	
$OV_{h,Akku}$	$44 \frac{kg}{h}$	-	$162 \frac{kg}{h}$	
$OV_{d,Fe}$	$1.772 \frac{kg}{d}$	$3.898 \frac{kg}{d}$	-	
$OV_{d,Fa}$	$664 \frac{kg}{d}$	$1.096 \frac{kg}{d}$	-	
$OV_{d,Akku}$	$2.126 \frac{kg}{d}$	-	$3.898 \frac{kg}{d}$	
Täglicher Gesamtenergiebedarf	$P_{d,OV} = \frac{OV_{d,Fe} + OV_{d,Fa} + OV_{d,Akku}}{\alpha_{SAE}} =$	$3.259 \frac{kWh}{d}$	$3.567 \frac{kWh}{d}$	$2.784 \frac{kWh}{d}$

#### 4.3.4.3 Auslegung der Entwässerung

Für die Dimensionierung der Entwässerung und der Trocknung ist ohne eine Inaktivierung der Biomasse die Zeit zu beachten, in der das gebildete PHA in den Zellen stabil ist. Mit den in Kapitel 4.2.3.2 dargestellten Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass der PHA-Gehalt nach der Akkumulation für 1-2 h in der Biomasse stabil blieb. Diese Zeit muss aufgeteilt werden zwischen der Sedimentation, Trocknung und Entwässerung. Um zu vermeiden, dass die nötige Durchsatzleistung in der Entwässerung und der Trocknung zu groß wird, wird empfohlen, mit der Sedimentationszeit bereits während der Akkumulation bzw. der Feast-Phase bei Variante 2 zu beginnen. Dabei könnte mit dem letzten Feed in der Akkumulation bzw. ca. 30 min vor Ende der Feast-Phase die Belüftung ausgeschaltet werden. Für die Bemessung in diesem Beispiel wird vorgegeben, dass die Entwässerung und Trocknung jeweils in 1 h abgeschlossen werden sollen. Zusätzlich wird angenommen, dass mit der gewählten Sedimentationszeit ein TS von 6 g L (entspricht TR von 0,6 %) als Zulauf zur Entwässerung erreicht werden kann (vgl. Kapitel 4.3.4.2). Für Variante 1 und 3 entspricht das zu entwässernde Schlammvolumen somit dem Volumen zum Start der Akkumulation, da zu diesem Zeitpunkt die gleichen Feststoffgehalte vorliegen. Für Variante 2 ist dies am Ende der Feast-Phase der Fall. Da bei Variante 2 davon ausgegangen wird, dass sich der Schlamm nach der Sedimentationszeit in der Hälfte des Reaktors befindet, wird dort täglich  $\frac{1}{4}$  des Reaktionsvolumens zur Einhaltung der SRT von 4 d abgepumpt. Bei zwei Zyklen pro Tag wird somit pro Zyklus  $\frac{1}{8}$  des Reaktionsvolumens aus dem sedimentierten Schlamm abgezogen.

Als Entwässerungsaggregat wird eine Dekanterzentrifuge gewählt. Für den TR im Austrag könnte auf die Daten der Korbzentrifuge, die für den Pilotbetrieb verwendet wurde, zurückgegriffen werden. Bei zwei Stichproben aus dem entwässerten PHA-Schlamm aus der Korbzentrifuge lag der TR bei 7,4-8,0 %. Durch im Korb verbliebenes Wasser, einer inhomogenen Feststoffanreicherung innerhalb des Korbs und unterschiedlich langer Laufzeiten der Zyklen bis zur Korbentleerung wird jedoch in Frage gestellt, dass die Probenahme repräsentativ erfolgte. Dennoch wird dieser TR-Bereich mit Daten des DWA Merkblatts M 381 2007 zur Eindickung von Klärschlamm bestätigt. Dort wird beschrieben, dass für ÜSS mit einer Eindickzentrifuge, ohne den Einsatz von Konditionierungsmittel, ein TR von 5-7 % im Austrag erreicht werden kann. Bereits vor der Bemessung der Trocknung ist damit klar, dass eine vollständige Trocknung mit einem solch niedrigen TR aus energetischer Sicht fragwürdig ist und daher eine Steigerung des TR notwendig ist. Im DWA Merkblatt M 366 2013 zur maschinellen Schlamm entwässerung findet sich für die Entwässerung von ÜSS kein Orientierungswert. Lediglich für aerob stabilisierten ÜSS wird unter der Verwendung von polymeren Flockungsmitteln ein möglicher TR im Austrag von 18-24 % genannt. Der Ansatz, für dieses Bemessungsbeispiel auf Hilfsstoffe zu verzichten, ist für diesen Schritt somit fraglich. Für eine Weiterentwicklung der Prozesskette sollte geprüft werden, ob mit skalierbaren Entwässerungsmethoden, ohne den Einsatz von Konditionierungsmitteln, ein erhöhter TR erreicht werden kann. Falls dies nicht möglich ist, muss untersucht werden, ob die Verwendung von Konditionierungsmitteln

zugelassen werden kann, um den Energiebedarf der Trocknung reduzieren zu können. Dazu ist es nötig, einen möglichen Einfluss der Konditionierungsmittel auf die Extraktionsstufe zu untersuchen. Für die weitere Bemessung wird ein TR von 20 % angenommen, um die erforderliche Trocknungsleistung begrenzen zu können.

Tabelle 4-28: Annahmen und Eingangsdaten zur Auslegung der Entwässerung

Parameter	Formelzeichen	Annahme	Einheit
Entwässerungszeit	$t_E$	1	h
TR vor der Entwässerung	$X_{TR,VE}$	0,6	%
TR nach der Entwässerung	$X_{TR,nE}$	20 <sup>1</sup>	%
Volumen zur Entwässerung der 1. Variante pro Batch	$V_E = V_{A,0}$	166	m <sup>3</sup>
Volumen zur Entwässerung der 2. Variante pro Zyklus	$V_E = 1/8 V_S$	$1/8 \cdot 1.462 = 183$	m <sup>3</sup>
Volumen zur Entwässerung der 3. Variante pro Batch	$V_E = V_{A,0}$	609	m <sup>3</sup>
Spezifischer Stromverbrauch Zentrifuge	$E_{Z,S}$	1,9 <sup>2</sup>	kWh m <sup>-3</sup>

Aus den Annahmen lässt sich die benötigte Durchsatzleistung der Zentrifugen und das Schlammvolumen nach der Entwässerung berechnen (s. Tabelle 4-28).

Tabelle 4-29: Bemessung der Entwässerung für die drei Prozessvarianten

Parameter	Berechnung	1. Variante	2. Variante	3. Variante
Durchsatzleistung der Zentrifuge	$Q_Z = \frac{V_E}{t_E} =$	$166 \frac{m^3}{h}$	$183 \frac{m^3}{h}$	$609 \frac{m^3}{h}$
PHA-Schlammvolumen nach Entwässerung pro Batch	$V_{PHA-S} = \frac{V_E \cdot X_{TR,VE}}{X_{TR,nE}} =$	$5 m^3$	$6 m^3$	$18 m^3$
Täglicher Energiebedarf für Entwässerung	$E_{Z,d} = E_{Z,S} \cdot V_E \cdot n_A =$	$631 \frac{kWh}{d}$	$695 \frac{kWh}{d}$	$1.757 \frac{kWh}{d}$

Die jeweils nötige Entwässerungsleistung kann zur Redundanz auf mehrere Dekanter aufgeteilt werden. Typische Förderleistungen für Zentrifugen liegen bei 1-200 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> (DWA M 366 2013). Für die 3. Variante wären bei der vorgegebenen Entwässerungszeit

<sup>1</sup> Der mögliche TR im Austrag für aerob stabilisierte ÜSS liegt bei 18-24 % bei Verwendung von polymeren Flockungsmitteln (DWA M 366 2013).

<sup>2</sup> Spanne nach (DWA M 366 2013) bei 1,6-2,2 kWh m<sup>-3</sup>.

4 Zentrifugen nötig. Es wäre daher zu überlegen, eine Stabilisierung des PHA-Gehalts vorzusehen, um die Entwässerungszeit verlängern und damit die Entwässerungsleistung und auch die nötige Anzahl der Zentrifugen reduzieren zu können. Zur Stabilisierung des PHA-Gehalts könnte, wie in Kapitel 4.2.3.2 aufgezeigt, eine erhöhte VFA-Zugabe erfolgen, um den pH-Wert auf <5,5 abzusenken. In diesem Fall wäre das zusätzliche Volumen bei der Akkumulation zu berücksichtigen. Für Variante 2 wäre diese Vorgehensweise jedoch nicht möglich, da dort nur die Selektion betrieben und der Schlamm nicht vollständig geerntet wird. Für diese Variante wäre demnach ein zusätzlicher Behälter bzw. eine Mischvorrichtung außerhalb der Selektion zur Inaktivierung vorzusehen.

#### 4.3.4.4 Auslegung der Trocknung

Da die Bemessung der Trocknung nach dem DWA Merkblatt M 379 2021 zur Klärschlamm-trocknung erfolgt und keine Besonderheit für die PHA-Produktion zu berücksichtigen ist, werden an dieser Stelle in Tabelle 4-30 nur die Ergebnisse zusammengefasst. Die Annahmen und die einzelnen Berechnungsschritte sind in Anhang A 8 zu finden.

Tabelle 4-30: Zusammenfassung der Trocknungsleistung und des Energiebedarfs für die drei Prozessvarianten pro PHA-Ernte

Parameter	Einheit	1. Variante	2. Variante	3. Variante
Wasserverdampfungsleistung	kg h <sup>-1</sup>	3.934	4.328	14.426
Gesamtenergiebedarf	kW	3.065	3.371	11.237
Täglicher Energiebedarf	kWh d <sup>-1</sup>	6.130	6.742	11.237

Nach dem DWA Merkblatt M 379 2021 zur Klärschlamm-trocknung liegen typische Wasserverdampfungsleistungen von Wirbelschicht-trocknern bei 2.000-15.000 kg h<sup>-1</sup>. Demnach wäre für alle Varianten eine Trocknungslinie ausreichend. Durch die Verlängerung der Trocknungsdauer von 1 h könnte die nötige Trocknungsleistung verringert werden. Hierzu wäre ebenso, wie im vorherigen Kapitel erwähnt, eine Stabilisierung des PHA-Gehalts in Erwägung zu ziehen, um mehr Zeit zur Trocknung ohne PHA-Verlust zur Verfügung zu haben. Damit verringert sich die nötige Wasserverdampfungsleistung, womit kleinere Trocknungslinien benötigt werden. Zur weiteren Reduzierung der Trocknungsleistung und des benötigten Energiebedarfs ist zu prüfen, ob eine Steigerung des TR nach der Entwässerung möglich ist oder ob für das nachfolgende Extraktionsverfahren eine Teiltrocknung ausreicht.

#### 4.3.5 Zusammenfassung und abschließende Diskussion der Auslegung mit Primärschlamm

Die wichtigsten Ergebnisse zur Einordnung der Betriebsszenarien sind in Tabelle 4-31 zusammengefasst. Zum Vergleich sind in Tabelle 4-31 zusätzlich die spezifischen Energiekosten pro kg produziertem PHA aufgeführt. Bei der Berechnung wurde ein Strompreis aus dem Jahr 2019 und damit vor der Corona-Pandemie und der

Energiekrise 2022 angenommen, da zum Zeitpunkt der Erstellung der Arbeit unklar war, ob die Energiepreise dauerhaft auf dem hohen Niveau bleiben.

Tabelle 4-31: Zusammenfassung der wesentlichsten Bemessungsergebnisse der drei PHA-Produktionsvarianten für eine Kläranlage mit einer Anschlussgrößen von 550.000 E

	Einheit	1. Variante Selektion + Akkumulation	2. Variante Nur Selektion	3. Variante Nur Akkumulation
Reaktionsvolumen Versäuerungsreaktor	m <sup>3</sup>	3.645	3.645	3.645
Reaktionsvolumen Selektion	m <sup>3</sup>	2.658	1.462	-
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	m <sup>3</sup>	272 <sup>1</sup>	-	998
Tägliches PHA- Produktions- potential <sup>2</sup>	kg d <sup>-1</sup>	558-1.116	614-921	1.023-1.535
Strombedarf zur VFA-Abtrennung	kWh d <sup>-1</sup>	644	644	644
Strombedarf zur Belüftung	kWh d <sup>-1</sup>	3.259	3.567	2.784
Strombedarf zur Entwässerung	kWh d <sup>-1</sup>	631	695	1.757
Energiebedarf zur Trocknung	kWh d <sup>-1</sup>	6.130	6.742	11.237
Täglicher Gesamt- Energiebedarf	kWh d <sup>-1</sup>	10.664	11.648	16.422
PHA-spezifischer Energiebedarf	kWh kg <sup>-1</sup>	10-19	13-19	11-16
Spezifische Energiekosten zur PHA-Produktion <sup>3</sup>	€ kg <sup>-1</sup>	1,8-3,5	2,3-3,5	2,0-3,0

Die 1. Variante bietet trotz des etwas höheren maximal möglichen PHA-Gehalts, kein eindeutig höheres PHA-Produktionspotential (558-1.116 kg d<sup>-1</sup>, s. Tabelle 4-31) gegenüber der 2. Variante ohne zusätzliche Akkumulation (614-921 kg d<sup>-1</sup>; s. Tabelle

<sup>1</sup> Zwei Reaktoren zur Akkumulation nötig, wenn zweimal pro Tag für jeweils 24 h akkumuliert wird.

<sup>2</sup> Die Spanne des täglichen PHA-Produktionspotentials ergibt sich aus der in der Literatur berichteten Spanne von möglichen PHA-Gehalten nach Estévez-Alonso et al. 2021a (s. Tabelle 4-17).

<sup>3</sup> Berechnet mit einem Strompreis von 18,43 ct kWh<sup>-1</sup> aus dem Jahr 2019 (statista 2022a).

4-31). Durch das geringere Reaktionsvolumen und der geringeren Anzahl nötiger Reaktoren verspricht die 2. Variante möglicherweise eine vergleichbare PHA-Produktion bei geringerem Bau- und Betriebsaufwand. Die 3. Variante, bei der ohne vorherige Selektion direkt akkumuliert wird, bietet das höchste PHA-Produktionspotential ( $1.023\text{-}1.535\text{ kg d}^{-1}$ ; s. Tabelle 4-31), da keine VFA zum Biomassewachstum in der Selektion benötigt werden. Ein solcher Betrieb setzt jedoch einen geeigneten ÜSS voraus und ist daher nicht auf jeder Kläranlage einsetzbar (s. Kapitel 2.2.1).

Die spezifischen Energiekosten liegen bei allen Varianten im Bereich von  $1,8\text{-}3,5\text{ € kg}^{-1}$  (s. Tabelle 4-31) und damit unterhalb des PHA-Marktpreises von  $4,5\text{ € kg}^{-1}$  (Bengtsson et al. 2017b). Wenn die gestiegenen Energiepreise in den Jahren 2020-2022 dauerhaft bestehen bleiben, erhöhen sich jedoch die Kosten entsprechend. Daher sollten in der weiteren Prozessentwicklung Maßnahmen zur Energieeinsparung angestrebt werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass in dieser Arbeit nur die Energiekosten und nicht die vollständige Verfahrenskette betrachtet wurde. Bei einer innerhalb des Projekts WOW! durchgeführten Techno-ökonomischen-Analyse wurde zusätzlich die Extraktion und neben den Energiekosten weitere Kosten wie z.B. für Personal, Transport und Abschreibung des Baus berücksichtigt. Dennoch wurde ein vergleichbarer Produktionspreis von  $3,54\text{ € kg}^{-1}$  berechnet (Khan et al. 2021). Wesentliche Unterschiede zum Bemessungsbeispiel dieser Arbeit könnten bei den betrachteten verfahrenstechnischen Details liegen. Z.B. wurden die Belüftung in den verschiedenen Phasen und die Auslegung der Entwässerungsschritte mit der Trocknung ausführlicher betrachtet. Daher sollte die begrenzte Aussagekraft solcher Kennwerte im derzeitigen Entwicklungsstand der PHA-Produktion beachtet werden. Dies wird bei der Schwierigkeit einer grundsätzlichen Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen weiterer Studien verdeutlicht. Khan et al. (2021) fasst zusammen, dass die PHA-Produktionskosten je nach Quellen aus verschiedenen Ressourcen im Bereich von  $1\text{-}10\text{ € kg}^{-1}$  liegen, wodurch die Frage einer Wirtschaftlichkeit des Prozesses noch nicht eindeutig beantwortet werden kann.

Mit der durchgeführten Berechnung konnten dennoch Potentiale zur weiteren verfahrenstechnischen Prozessentwicklung aufgezeigt werden. Der größte Energiebedarf entsteht dabei durch die Trocknung des PHA-angereicherten Schlamms. Es müsste daher mit skalierbaren Entwässerungsmethoden untersucht werden, ob der TR gesteigert werden kann. Falls dies nur durch den Einsatz von FHM gelingt, ist zu prüfen, ob der Verbleib von FHM in der getrockneten, PHA-angereicherten Biomasse die Extraktion beeinflusst. Ebenso sollte geprüft werden, ob eine Teiltrocknung zur Extraktion ausreichend ist. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Stabilisierung des PHA-Gehalts nach der Akkumulation. Damit verlängert sich die verfügbare Zeit für das Down-Streaming, womit die Aggregate zur Entwässerung und Trocknung entsprechend kleiner ausgelegt werden könnten. Ein Ansatz zur Stabilisierung des PHA-Gehalts durch Nutzung des prozessinternen VFA-Stroms wurde in Kapitel 4.2.3.2 aufgezeigt. Damit sind keine zusätzlichen Chemikalien nötig und, wenn die VFA-Konzentration



ausreichend hoch ist, kann der Überstand zurück in den Prozess geführt werden. Weiterhin könnte z.B. durch die Entfernung des partikulären CSB des versäuerten Substrats mit den Einsatz von FHM in Kombination mit einer Dekanterzentrifuge oder alternativ einer Membran eine Erhöhung des VFA-Anteils erreicht werden. Durch die Verringerung des nicht-VFA basierten CSB würde sich der Energiebedarf zur Belüftung verringern. Insgesamt zeigte sich bei dem Bemessungsbeispiel, dass der Ansatz eines konsequenten Verzichts auf Hilfsstoffe nicht für jeden Teilschritt sinnvoll ist, da die eingesparten Kosten der Betriebsmittel den hohen Energiekosten gegenübergestellt werden müssen.

Zur Einordnung des Energiebedarfs für die PHA-Produktion kann zum Vergleich der Stromverbrauch der KA Buchenhofen herangezogen werden (ca. 13 Mio kWh a<sup>-1</sup> entspricht ca. 35.600 kWh d<sup>-1</sup> (Wupperverband 2012)). Mit den berechneten Energiebedarfen der jeweiligen Varianten würde der Strombedarf demnach um ca. 30-46 % gesteigert werden. Eine Steigerung des Strombedarfs in dieser Größenordnung verdeutlicht die Notwendigkeit einer Prüfung der o.g. Maßnahmen zur Optimierung des Gesamtprozesses. Bei einer abschließenden Bewertung der Tragfähigkeit des PHA-Produktionsprozesses und der Gegenüberstellung zur konventionellen Abwasserbehandlung sollte daher berücksichtigt werden, dass noch weiterer Forschungs- und Entwicklungsbedarf besteht, bis eine Konkurrenzfähigkeit z.B. zur Biogasproduktion erreicht werden kann. Dabei ist erleichternd anzumerken, dass bei dem durchgeführten Bemessungsbeispiel ungünstige Annahmen im Hinblick auf den Strombedarf getroffen wurden. Der  $\alpha$ -Wert zur Berechnung des Strombedarfs der Belüftung wurde mit 0,35 relativ niedrig gewählt, wodurch der Strombedarf entsprechend hoch ausfällt. Für eine zuverlässigere Berechnung müsste dieser Wert durch Messungen in der Selektion und Akkumulation überprüft werden. Ebenso ist anzumerken, dass bei der Berechnung des Energiebedarfs zur Trocknung, Möglichkeiten zur Wärmerückgewinnung nicht berücksichtigt wurden. Bei der Entwicklung konkreter Anlagenkonzepte besteht hier entsprechendes Einsparpotential.

Neben diesen Punkten müssen weitere Annahmen zur Validierung der Ergebnisse in Folgeuntersuchungen überprüft werden. Dies sind insbesondere die erreichbaren PHA-Gehalte der 2. Variante und der Erhalt eines stabilen TS-Gehaltes von 3 g L<sup>-1</sup> in der Selektion der 1. und 2. Variante und damit die Einhaltung einer stabilen Schlammbelastung.

#### **4.3.6 Übertragbarkeit der Auslegung mit Primärschlamm auf Brauereiabwasser**

Die größten Unterschiede, die sich beim Betrieb mit Brauereiabwasser statt mit Primärschlamm ergeben, sind der geringere Feststoffgehalt, die höhere VFA-Ausbeute, der niedrigere CSB<sub>hom</sub> des Rohabwassers und damit ein niedrigerer CSB<sub>VFA</sub>, der geringere Nährstoffgehalt (N und P), der schwankende Produktionsplan innerhalb einer Woche und die Pausenzeiten der Produktion bspw. über Wochenenden und Feiertage. Die daraus abzuleitenden Folgen für eine Prozessplanung werden im Weiteren jeweils diskutiert.

Das Brauereiabwasser hatte in der Untersuchung der Eignung zur VFA-Produktion einen TR von 0,26 % (s. Kapitel 4.1.1.1). Es ist daher im Vergleich zu PS von einer vereinfachten Feststoffabtrennung nach der Versäuerung auszugehen. Dennoch ist die Verwertungsmöglichkeit der Feststofffracht zu klären. Durch die hohen VFA-Ausbeuten von bis zu 67 %  $\pm$  4 % (s. Kapitel 4.1.1.2) ist von einem geringem Anteil organischer Feststoffe auszugehen. Die Rentabilität einer zusätzlichen betriebsinternen Biogasproduktion mit den Reststoffen erscheint daher fraglich, müsste jedoch genauer untersucht werden.

Die höhere VFA-Ausbeute im Vergleich zu PS (18 %  $\pm$  5 %, vgl. Kapitel 4.2.1.1) lässt sich vermutlich auf eine leichter versäuerbare Rohabwasserzusammensetzung zurückführen. Damit ist eine kürzere HRT in der Versäuerung als beim PS möglich, womit sich das benötigte Reaktionsvolumen in der Versäuerung verringert. Trotz der höheren VFA-Ausbeute ist die erzielbare  $CSB_{VFA}$ -Konzentration niedriger (ca. 2,1-3,3 g L<sup>-1</sup>), da der  $CSB_{hom}$  des Rohabwassers deutlich niedriger ist als beim PS (ca. 2,2-5,5 g L<sup>-1</sup>, s. Tabelle 8-3 in Anhang A 1). Dies bedeutet, dass die 2. Variante ohne Akkumulation möglicherweise nicht anwendbar ist. Bei dem obigen Beispiel wurde eine OLR von 2 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> in der Annahme gewählt, dass damit der PHA-Gehalt am Ende der Feast-Phase ausreichend hoch ist (s. Tabelle 4-17 in Kapitel 4.3.4.2). Bei den Versuchen mit realem Brauereiabwasser konnte nur eine  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung von 0,9-1,4 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> erreicht werden (s. Abbildung 4-13 in Kapitel 4.1.3.2). Bei Untersuchungen zur Eignung der Variante ohne Akkumulation müsste daher überprüft werden, ob dieser Bereich noch ausreichend hoch ist.

Durch die niedrigen Nährstoffgehalte des Brauereiabwassers ist der Betrieb einer kontinuierlichen Selektion ohne Nährstoffzugabe nicht sinnvoll möglich, da der Feststoffgehalt zu stark abnehmen würde (s. Abbildung 4-11 in Kapitel 4.1.3.2). Zur Kosteneinsparung sollten nährstoffreiche Restströme anstelle von synthetischen Nährstoffen bevorzugt werden. Hierzu sollte geprüft werden, ob entsprechende Stoffströme betriebsintern oder betriebsnah anfallen. Neben Abfällen aus Produktionsprozessen wäre ebenso eine Urinabtrennung auf den Betriebstoiletten denkbar. Ein niedrigerer Nährstoffgehalt begünstigt prinzipiell eine erhöhte Akkumulation (Bengtsson et al. 2008). D.h. für einen nährstoffarmen Abwasserstrom wie aus einer Brauerei würde sich die Anwendung der 3. Variante ohne Selektion anbieten. Die Voraussetzung dafür ist jedoch, dass ein geeigneter ÜSS mit bereits erhöhtem PHA-Produktionspotential auf einer Kläranlage auf dem Betriebsgelände oder einer benachbarten Kläranlage anfällt bzw. das versäuerte Abwasser zu einer zentralen PHA-Produktionsanlage geliefert oder gepumpt wird. Die entsprechenden Betriebsmodelle müssten dabei auf ihre Durchführbarkeit für den konkreten Fall geprüft werden.

Je nach Brauereigröße ist nicht bei jedem Betrieb von einer ganzjährigen Produktion auszugehen. Auftretende Pausen des Abwasseranfalls sind durch entsprechende Speicherkapazitäten vor der Versäuerung und vor einer dauerhaft betriebenen Selektion zu berücksichtigen.

Für alle Parameter ist es zudem wegen der in Kapitel 4.1.3.2 beobachteten Schwankungen der Abwasserzusammensetzung, ratsam eine Messkampagne zur genaueren Beurteilung des Anfalls und der Zusammensetzung des Abwasserstroms durchzuführen. Dabei sollte mindestens der Zeitraum berücksichtigt werden, in dem mit Schwankungen durch den Produktionsplan zu rechnen ist.

## 5 Zusammenfassung

Die wesentlichsten Ergebnisse dieser Arbeit können durch Beantwortung der in Kapitel 1.2 aufgeführten Leitfragen zusammengefasst werden:

### **Können ausgehend von standardisierten Voruntersuchungen Vorhersagen zur Eignung von Abwasserströmen zur PHA-Produktion getroffen werden?**

Durch ein standardisiertes Vorgehen bei der Untersuchung am Beispiel von drei Abwässern aus der Kartoffelchips-Produktion, einer Brauerei und einer Molkerei war insbesondere durch die Bestimmung der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettgehalte das Versäuerungspotential bei den gewählten Versuchsbedingungen im sauren pH-Bereich im Vorfeld gut abschätzbar. Die kohlenhydratreichen Abwässer zeigten dabei, wie erwartet, höhere VFA-Ausbeuten von  $54 \% \pm 5 \%$  beim Abwasser der Kartoffelchips-Produktion bzw.  $67 \% \pm 4 \%$  beim Brauereiabwasser. Das fetthaltige Molkereiabwasser wies dagegen nur eine VFA-Ausbeute von  $14 \% \pm 6 \%$  auf.

Die Nährstoffanalysen zeigten für alle untersuchten Abwässer einen ausgeprägten Mangel an Stickstoff und Phosphor. Für die Nutzung dieser Abwasserquellen zur Selektion wäre demnach eine zusätzliche Nährstoffquelle nötig. Zur Akkumulation ist ein Mangel jedoch vorteilhaft.

### **Sind Selektionsbedingungen auf verschiedene Überschussschlämme als Inokulum übertragbar?**

Es konnte beobachtet werden, dass mit drei Überschussschlämmen aus Kläranlagen mit unterschiedlichen Reinigungsverfahren, innerhalb eines vergleichbaren Zeitraums von 7-14 Tagen, fast identische PHA-Gehalte von ca. 50 % der oTS erreicht wurden. Diese PHA-Gehalte konnten jedoch nicht über den gesamten Versuchszeitraum von 49 Tagen stabil reproduziert werden. Ebenso zeigten sich trotz konstanter Selektionsbedingungen Schwankungen des F/C-Verhältnisses, der PHA-Zusammensetzung und des Feststoffgehalts. Eine Übertragbarkeit auf Überschussschlämme anderer Kläranlagen ist damit nur eingeschränkt gegeben. Eine mögliche Ursache für die Instabilitäten könnte ein zu kurz gewählter Selektionszeitraum oder der Betrieb bei einer konstanten Raumbelastung sein. Durch wechselnde Feststoffgehalte, insbesondere in der Anfangsphase, schwankte die Schlammbelastung im erheblichen Maße und könnte die Entwicklung der Biozöten beeinflusst haben.

Durch Analysen am Ende der Famine-Phase in der Selektion konnten PHA-Gehalte von bis zu 37 % der oTS nachgewiesen werden. Da davon auszugehen ist, dass der PHA-Gehalt nach der Feast-Phase noch höher war, kann angenommen werden, dass kein großer Unterschied zu den PHA-Gehalten nach der Akkumulation bestand. Damit könnte auf eine separate Akkumulationsstufe verzichtet und der Produktionsaufwand verringert werden.

## **Welche Betriebsbedingungen eignen sich für einen stabilen PHA-Produktionsprozess bei einem Abwasser mit niedrigem Gehalt organischer Stoffe wie bspw. Brauereiabwasser?**

Das Brauereiabwasser, das in dieser Arbeit in Laborversuchen zur PHA-Produktion verwendet wurde, stammte vor allem aus Spülprozessen und hatte daher einen niedrigen  $CSB_{\text{hom}}$  von ca.  $2,2\text{--}5,5\text{ g L}^{-1}$ . Der Primärschlamm für die Versuche im Pilotmaßstab hatte zum Vergleich einen deutlich höheren  $CSB_{\text{hom}}$  von  $41,1\text{ g L}^{-1} \pm 8,3\text{ g L}^{-1}$ . Der niedrigere Gehalt organischer Stoffe kann durch eine zu geringe VFA-Konzentration zu VFA-Verlusten durch eine unvollständige Inhibierung der Methanproduktion führen. Bei den o.g. Untersuchungen zum Versäuerungspotential der Abwässer aus einer Kartoffelchips-Produktion, einer Brauerei und einer Molkerei reichte ein anfängliches Absenken des pH-Werts auf  $<6$  nicht aus, um VFA-Verluste zu vermeiden. Lediglich bei einem Versuchsansatz mit einem  $CSB_{\text{VFA}}$  von  $4,3\text{--}4,2\text{ g L}^{-1}$  und einem pH-Wert von  $4,7\text{--}5,0$  trat kein VFA-Verlust auf.

Ein niedrigerer Gehalt organischer Stoffe führt dazu, dass die Selektion mit einer niedrigen Raumbelastung betrieben werden muss. Am Beispiel von Brauereiabwasser wurden zunächst mit synthetischen VFA  $CSB_{\text{VFA}}$ -Raumbelastungen von  $2\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ,  $1\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  und  $0,5\text{ g L}^{-1}\text{ d}^{-1}$  in der Selektion untersucht. Nach 14 Tagen konnte mit allen selektierten Biomassen ein vergleichbarer PHA-Gehalt von ca. 30 % der oTS akkumuliert werden. In Bezug auf den erzielbaren PHA-Gehalt zeigte sich demnach kein Einfluss der Raumbelastung. Bei der gewählten hydraulischen Verweilzeit von 2 d ist somit auch die Nutzung von versäuerten Abwässern mit einer  $CSB_{\text{VFA}}$ -Konzentration von  $1\text{ g L}^{-1}$  möglich.

Die deutlich niedrigeren PHA-Gehalte im Vergleich zu den vorhergehenden Untersuchungen (50 % der oTS), bei denen mit einer Mischung aus synthetischer Essig- und Propionsäure selektiert und akkumuliert wurde, deuten auf den Einfluss der komplexen VFA-Zusammensetzung hin. Bei der gewählten Selektionsdauer von 14 Tagen konnte damit kein vergleichbares PHA-Speichervermögen erreicht werden.

Bei den Analysen von realem Brauereiabwasser konnte ein ausgeprägter Mangel an Stickstoff und Phosphor nachgewiesen werden. Durch die fehlenden Nährstoffe sank die TS nach 14 Tagen von  $5,1\text{ g L}^{-1} \pm 0,1\text{ g L}^{-1}$  auf  $0,4\text{ g L}^{-1} \pm 0,4\text{ g L}^{-1}$  in einem Versuchsansatz ohne zusätzliche Nährstoffzugabe. In einem zweiten Versuchsansatz mit Zugabe von Nährstoffen sank die TS von  $4,9\text{ g L}^{-1} \pm 0,2\text{ g L}^{-1}$  nach 7 und 14 Tagen weniger stark auf  $2,0\text{ g L}^{-1} \pm 0,0\text{ g L}^{-1}$  bzw.  $1,7\text{ g L}^{-1} \pm 0,2\text{ g L}^{-1}$  ab. Bei der Nutzung des untersuchten Brauereiabwassers für eine dauerhaft betriebene Selektion ist daher die Zugabe von externen Nährstoffen unverzichtbar, da selbst bei hohen PHA-Gehalten, aber gleichzeitig sehr niedrigen Feststoffgehalten, keine hohe PHA-Raumproduktion möglich ist.

Durch den Verzicht auf die pH-Regelung lag der pH-Wert in der Selektion meist bei ca. 8,1–8,3 und während der Akkumulation bei ca. 8,5–8,8. Damit lagen die pH-Werte in

Bereichen, die für die PHA-Produktion geeignet sind, weshalb auf den Einsatz von Chemikalien zur pH-Regelung verzichtet werden kann.

Bei den Versuchen mit realen Brauereiabwasser zeigten sich starke Schwankungen der VFA-Zusammensetzung, des VFA-Anteils und der VFA-Konzentration, die sich auf die Selektion und Akkumulation auswirkten. Für weitere Untersuchungen sollte daher das Abwasser aus Industriebetrieben über den Schwankungsbereich des Produktionsplans systematisch untersucht werden und aufbauend darauf Möglichkeiten zum Ausgleichen der Zusammensetzung in Betracht gezogen werden.

**Ist unter der Verwendung von Primärschlamm ein ganzjähriger stabiler PHA-Produktionsbetrieb möglich ohne den Einsatz von Hilfsstoffen und unter dem Verzicht auf eine Temperierung der belüfteten Stufen?**

Bei der Versäuerung von Primärschlamm im Pilotmaßstab im Batchbetrieb zeigten sich über den Betriebszeitraum ausgeprägte Schwankungen der VFA-Konzentration, der VFA-Ausbeute und des VFA-Anteils (2,6-11,6 g L<sup>-1</sup>, 0,07-0,27 und 0,37-0,83), die jedoch keine jahreszeitlichen Abhängigkeiten aufwiesen. Die VFA-Konzentration war in allen Batches hoch genug zur PHA-Produktion. Ein kontinuierlicher Betrieb und die Berücksichtigung von Misch- und Ausgleichskapazitäten könnten ein Ausgleichen der Schwankungen begünstigen.

Um den Einsatz von Hilfsstoffen zu vermeiden, wurde in der Selektion und Akkumulation keine pH-Regelung verwendet. Obwohl der pH-Wert des versäuerten Primärschlammes bei ca.  $4,6 \pm 0,6$  lag, blieb der pH-Wert in der Selektion im Bereich von ca. 6,9-8,3 und in der Akkumulation bei ca. 7,8-8,3 und damit in einem für die PHA-Produktion geeigneten Bereich. Damit kann auf eine pH-Regelung bei der Verwendung von versäuerten Primärschlamm verzichtet werden.

Mit dem versäuerten Substrat wurden drei Selektionsläufe bei  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen von 0,5-0,8 g L<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> durchgeführt. Die PHA-Gehalte nach den wöchentlichen Akkumulationen lagen im ersten Lauf bei 49-54 % der oTS, im zweiten Lauf bei 27-32 % der oTS und im dritten Lauf bei 21-29 % der oTS. Der erste Selektionslauf fand bei Temperaturen von 11,3-16,8 °C statt. Eine erhöhte PHA-Anreicherung ist damit ohne Temperierung möglich, womit Betriebskosten eingespart werden können. Die Temperaturen der anderen beiden Selektionsläufe lagen im Bereich von 16,8-24,4 °C. Es wird angenommen, dass die niedrigeren PHA-Gehalte in diesen Läufen nicht auf die Temperaturunterschiede zurückzuführen sind. Plausibler erscheint ein Einfluss des VFA-Anteils auf die Effektivität der Selektion, der bei diesen Läufen niedriger war (0,57-0,61) als im ersten Lauf (0,70). Der VFA-Anteil des versäuerten Primärschlammes lag im Mittel bei allen Batches bei  $0,67 \pm 0,10$  (0,37-0,83). Damit war der VFA-Anteil im Mittel in einem Bereich von 0,56-0,91 in dem eine effektive Selektion begünstigt wird und damit das PHA-Speichervermögen positiv beeinflusst wird. In 4 von 27 Batches lag der VFA-Anteil unter diesem Bereich. Eine technisch einfach umzusetzende Maßnahme zur Erhöhung des VFA-Anteils ist die vollständige Abtrennung des partikulären CSB. Mit den durchgeführten Batches läge der VFA-Anteil damit bereits bei  $0,75 \pm 0,09$  und wäre nur noch in einem Fall unter dem

Bereich von 0,56-0,91 gewesen. Eine Erhöhung des VFA-Anteils würde neben einer möglichen Verbesserung der Effektivität der Selektion auch einen verminderten Sauerstoffbedarf begünstigen. Während der Famine-Phase zeigte sich ein nur langsamer Anstieg des Sauerstoffs auf die Sättigungskonzentration, weshalb von einer erhöhten Stoffwechselaktivität auszugehen ist. Durch Verringerung des Nicht-VFA basierten CSB könnte dieser Effekt verringert werden.

Die VFA-Zusammensetzung des versäuerten Primärschlammes war über den gesamten Betriebszeitraum hinweg stabil. Die theoretisch berechneten HB- und HV-Vorprodukte lagen bei  $51 \% \pm 3 \%$  zu  $49 \% \pm 3 \%$ . Die gemessene HB/HV-Zusammensetzung lag bei  $45 \% \pm 3 \%$  zu  $55 \% \pm 3$  und wies damit eine leichte Tendenz zu etwas niedrigeren HB-Anteilen auf, als aus der VFA-Zusammensetzung zu erwarten gewesen wäre. Die Nutzung von Primärschlamm verspricht damit eine ganzjährig konstante PHA-Zusammensetzung. Da die PHA-Zusammensetzung die mechanischen Eigenschaften des Polymers beeinflusst, kann bei Verwendung von Primärschlamm zur PHA-Produktion von konstanten Produkteigenschaften ausgegangen werden.

In einem weiteren Selektionslauf wurde eine höhere  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung von 2,1-2,3  $g L^{-1} d^{-1}$  getestet. Die Betrachtung des F/C-Verhältnisses während der Versuchsdauer ließ auf eine durchgängige Überlastung des Systems schließen, was sich in deutlich niedrigeren PHA-Gehalten von 2-16 % der oTS widerspiegelte. Ein Problem, das sich bei allen Selektionsläufen zeigte, war ein stetiges Absinken des Feststoffgehalts. Nach 14 Tagen lag der TS bei allen Selektionsläufen bei ca.  $1 g L^{-1}$ . Die höhere Raumbelastung in Kombination mit einem niedrigen Feststoffgehalt könnte die Überlastung durch eine zu hohe Schlammbelastung begünstigt haben. Bei den niedrigeren Raumbelastungen war trotz niedriger Feststoffgehalte noch keine Überlastung zu erkennen.

Die niedrigen Feststoffgehalte könnten teilweise auf einen leichten Nährstoffmangel zurückzuführen sein. Das  $CSB_{gel} : NH_4-N : PO_4-P$ -Verhältnis des versäuerten Primärschlammes lag bei  $100 : 3,7 (\pm 0,6) : 1,0 (\pm 0,2)$  und das  $CSB_{VFA} : NH_4-N : PO_4-P$ -Verhältnis bei  $100 : 5,0 (\pm 1,2) : 1,3 (\pm 0,3)$ . Während Phosphor meist ausreichend zur Verfügung stand, zeigte sich für Stickstoff ein leichter Mangel. Es ist jedoch nicht davon auszugehen, dass dieser leichte Mangel an Stickstoff alleine für die niedrigen Feststoffgehalt verantwortlich war. Eine Kombination aus Flockenzerfall und schlechter Sedimentierfähigkeit könnte durch das Reaktordesign zu einem Schlammverlust geführt haben. Verbesserung könnte ein größeres Verhältnis der Höhe zur Grundfläche des Reaktors und ein turbulenzarmes Abpumpen des Überstand über einen Schwimmer bringen. Ggf. sollte zusätzliche eine Dosierung von Kalkmilch in Erwägung gezogen werden, um einen Flockenzerfall entgegen zu wirken, der möglicherweise durch eine verminderte Säurekapazität verursacht wurde.

Aus der beispielhaften Bemessung der PHA-Produktionsvarianten zeigte sich, dass ein konsequenter Verzicht auf Hilfsstoffe für manche Prozessschritte nachteilig sein kann. Bei der VFA-Abtrennung nach der Versäuerung könnte der Einsatz von Konditionierungsmittel zu einer Steigerung des TR im Austrag des

Entwässerungsaggregats führen, wodurch die VFA-Fracht für die weiteren Prozessstufen erhöht werden kann. Der dadurch anzunehmende niedrigere, partikuläre CSB im VFA-Substrat begünstigt dabei zusätzlich einen geringeren Energiebedarf zur Belüftung in der Selektion und Akkumulation. Weiterhin ist durch die vermutlich schlechte Entwässerbarkeit des PHA-angereicherten Schlamms mit einem niedrigen TR von ca. 6-8 % zu rechnen. Dies würde einen sehr hohen Energiebedarf zur Trocknung nach sich ziehen. Daher ist auch für diesen Schritt der Einsatz von Konditionierungsmitteln in Erwägung zu ziehen, um die Energiekosten zur Trocknung reduzieren zu können. Ein weiterer Aspekt ergibt sich aus der Stabilität des PHA-Gehalts nach der Akkumulation. Ohne eine Stabilisierungsmaßnahme ist die Zeit von 1-2 h, in der mit keinem PHA-Verlust zu rechnen ist, relativ kurz. Eine Stabilisierung würde für das Down-Streaming einen längeren Zeitraum ermöglichen, wodurch die Entwässerungs- und Trocknungsleistung kleiner dimensioniert werden könnten.

### **Bleibt das produzierte PHA während der Entwässerung und Trocknung in den Zellen stabil oder müssen Maßnahmen zur Stabilisierung ergriffen werden?**

Bei der Untersuchung des Abbauverhaltens PHA-angereicherter Biomasse nach der Akkumulation bzw. nach der Entwässerung bleibt der PHA-Gehalt für 1 h bzw. 2 h stabil. Bei einer Entwässerung und Trocknung in diesen Zeiträumen ist demnach keine Stabilisierung nötig. Nach der stabilen Phase stieg der PHA-Verlust auf bis zu 7 % bzw. 4 % nach 6 h an. Bei längeren Zeiträumen für den Abschluss des Down-Streamings sollte daher eine Inaktivierung erfolgen. Durch die Zugabe von VFA-reichen Substrat nach der Akkumulation zur Absenkung des pH-Werts auf 5,5 konnte der PHA-Gehalt über die beobachteten 6 h stabil gehalten werden. Ein Einsatz von zusätzlichen Chemikalien ist damit nicht nötig und der Überstand kann bei ausreichend hoher VFA-Konzentration in den Prozess zurückgeführt werden.

## **6 Ausblick**

Aus den gewonnenen Erkenntnissen dieser Arbeit lassen sich weitere Schritte ableiten, die nötig sind, um das Up-Scaling des PHA-Produktionsprozesses voranzutreiben.

Die Analyse der Kohlenhydrat-, Eiweiß- und Fettgehalte von Abwasserströmen kann genutzt werden, um bereits vor Versäuerungstests die Reaktionsbedingungen, insbesondere des pH-Werts, an die Abwasserzusammensetzung anzupassen und ggf. eine Vorauswahl geeigneter Restströme zu treffen. In weiteren Entwicklungsschritten wäre es denkbar, die Reaktionsbedingungen mit dem vorhandenen Wissen so anzupassen, dass eine gewünschte VFA-Zusammensetzung erzielt werden kann, die wiederum zu einer gewünschten PHA-Zusammensetzung führt.

Die stichprobenartige Untersuchung der Industrieabwässer zeigte starke Schwankungen, die sich auf die Versäuerung sowie die Selektion und Akkumulation auswirkten. Bei der Potentialuntersuchung geeigneter industrieller Abwasserströme sollte daher die Abwasserzusammensetzung über längere Zeiträume beprobt werden. Eine geeignete Zeitpanne einer solchen Messkampagne umfasst dabei mindestens den



Zeitraum, in dem mit Schwankungen durch wechselnde Produktionspläne zu rechnen ist.

Aus den Untersuchungen mit realen Substraten deuteten sich Abhängigkeiten des VFA-Anteils auf die Effektivität der Selektion an. Dieser Zusammenhang ist zwar bereits in der Literatur bekannt, wurde allerdings noch nicht gezielt untersucht. Der in Kapitel 2.3.2 angenäherte Bereich von 0,56-0,91, in dem mit einem guten Selektionserfolg zu rechnen ist, kann dabei als Grundlage zur Planung entsprechender Untersuchungen dienen. Für diese Versuche kann versäuertes Abwasser mit synthetischen VFA gleicher Zusammensetzung versetzt werden, um damit verschiedene VFA-Anteile mit realem nicht-VFA basierten CSB untersuchen zu können. Die Ergebnisse können dazu genutzt werden, um abzuschätzen, ob bei der Planung einer Versäuerungsanlage eine vollständige Abtrennung des partikulären CSB ausreicht, um den gewünschten VFA-Anteil zu erreichen oder ob die Reaktionsbedingungen während der Versäuerung so angepasst werden müssen, dass mehr hydrolysierte Kohlenstoffverbindungen zu VFA umgewandelt werden.

Wegen der Schwankungen der PHA-Gehalte, der PHA-Zusammensetzung und der Feststoffgehalte, die sich trotz konstanter Reaktionsbedingungen in den Laborversuchen mit synthetischen VFA zeigten, sollte untersucht werden, ob eine längere Selektionsdauer zur Stabilisierung führen kann. Dabei ist darauf zu achten, dass neben der Raumbelastung auch die Schlammbelastung als Betriebsparameter herangezogen wird. Bei Abnahme des Feststoffgehalts ist dabei für eine Verringerung der Raumbelastung zu sorgen, um die Schlammbelastung stabil zu halten. Um eine online-Regelung zu ermöglichen, sollte der Feststoffgehalt mit entsprechenden Sonden überwacht werden. Im Rahmen solcher Langzeituntersuchungen ist darauf zu achten, dass die Famine-Phase ausreichend lang ist, um den PHA-Gehalt in den Zellen bis zur nächsten Substratzugabe möglichst vollständig aufzubauchen. Dies könnte dazu beitragen, dass Nebenpopulationen, die kein PHA produzieren, weniger Substrat zur Verfügung steht und diese damit möglicherweise schneller verdrängt werden. Zur Entwicklung von Regelungsstrategien ist zu prüfen, wie der Verlauf der Selektion besser zu kontrollieren ist. Durch den Einsatz von SAK-Sonden könnte die Möglichkeit geschaffen werden, die Substrataufnahme in der Feast-Phase zu überwachen, um damit bei einer verlängerten Feast-Phase die Famine-Phase entsprechend verlängern zu können.

Die Nutzung des durchmischten Reaktorinhalts aus der Selektion zur Akkumulation ist aus Sicht des nötigen Entwässerungsaufwands im Down-Streaming und des zusätzlich nötigen Reaktionsvolumens in der Akkumulation nicht sinnvoll. Es sollte daher angestrebt werden, die Biomasse aus der Selektion zunächst statisch einzudicken, um diese zur Akkumulation zu nutzen.

Durch einen Vergleich der Betriebsvariante mit Selektion und zusätzlicher Akkumulation, mit der Variante, bei der die PHA-angereicherte Biomasse direkt nach der Feast-Phase geerntet wird, kann geprüft werden, ob auf eine Akkumulation verzichtet werden kann. Bei solchen Versuchen ist zu prüfen, welche Raum- bzw.

Schlammbelastungen geeignet sind, um einerseits möglichst hohe PHA-Gehalte nach der Feast-Phase erreichen zu können und andererseits einen sparsamen Einsatz von VFA zu ermöglichen.

Das Auflösen der Flockenstruktur in allen Versuchen kann zu einem Abtrieb der Biomasse geführt haben. Daher sollte geprüft werden, ob z.B. durch eine erhöhte Nährstoffversorgung, einem angepassten Reaktordesgin zur besseren Phasentrennung nach einer Sedimentation bzw. der Auswahl des Pumpentyps oder der Kontrolle der Säurekapazität mit eventueller Zugabe von Kalk, eine Verbesserung erreicht wird. Wenn dies nicht gelingt, sollte in Erwägung gezogen werden, den Ansatz zu verwerfen, die Selektion an den Betrieb eines klassischen Belebungsbeckens bzw. SBR anzulehnen. Stattdessen könnte der Einsatz von Membranbioreaktoren in Frage kommen, womit der Überstand ohne Verlust von Biomasse abgepumpt und der Schlamm selektiv zur Akkumulation bzw. zur Ernte abgetrennt werden kann.

Sobald stabile und kontrollierbare Ergebnisse der PHA-Gehalte, der PHA-Zusammensetzung und des Feststoffgehalts erreicht werden, können Maßnahmen für einen effizienteren Betrieb ergriffen werden. In dieser Arbeit wurde bspw. zur Vereinfachung die Akkumulation über 24 h betrieben, ohne zu berücksichtigen, ob sich bereits vorher eine PHA-Sättigung einstellte. Durch Anpassung der Feeding-Strategie, wie z.B. durch einer sauerstoffgeregelten Feed-on-Demand Substratzugabe, könnte erreicht werden, dass nur so viel VFA dosiert wie benötigt werden, wodurch der VFA-Einsatz möglicherweise verringert werden kann. Zudem ist durch die in der Forschung übliche Vorgehensweise einer gleichbleibenden Belüftung in allen Selektionsphasen von einem ineffizienten Energieeinsatz zur Belüftung auszugehen. Es sollte daher untersucht werden, ob die Belüftung während der Famine-Phase gedrosselt werden kann, ohne einen Einfluss auf die biologischen Vorgänge zu nehmen.

In den durchgeführten Forschungsarbeiten wurden zur Entwässerung und Trocknung vereinfachte Systeme verwendet, die in dieser Form für einen realen Betrieb nicht in Frage kommen würden. Um Abläufe im Down-Streaming unter realen Bedingungen untersuchen zu können, ist zur Entwässerung die Nutzung von skalierbaren Entwässerungsaggregaten wie Dekanter- oder Tellerzentrifugen nötig. Für die Trocknung sollte ebenfalls ein industriell skalierbares Verfahren zur Anwendung kommen wie z.B. ein Wirbelschichttrockner. Damit ist es zudem möglich, den Einfluss des Trocknungsverfahrens auf das Extraktionsverfahren untersuchen zu können.

Wenn die Prozessentwicklung mit technisch skalierbaren Komponenten so weit vorangeschritten ist, dass ein dauerhafter und stabiler Versuchsbetrieb erreicht werden kann, sollten die Auswirkungen des PHA-Produktionsprozesses auf den bestehenden Kläranlagenbetrieb näher betrachtet werden, falls Primärschlamm als Ressource genutzt werden soll. Dazu ist es nötig, den durch die VFA-Produktion verminderten Biogasanfall und alle Teilströme, die zurückgeführt werden, auf die Größenordnung ihrer Rückbelastung zu untersuchen und zu bilanzieren. In Kombination mit Maßnahmen für einen effizienteren PHA-Produktionsbetrieb können

darauf aufbauend validere Aussagen getroffen werden, wie hoch die Kosten der PHA-Produktion gegenüber den Einbußen einer verminderten Biogasproduktion sind.

Für eine Bewertung der Polymereigenschaften wurde in dieser Arbeit ausschließlich die PHA-Zusammensetzung betrachtet. Im Rahmen des Projekts WOW! zeigte sich für die PHA-Proben, die aus Primärschlamm produziert wurden, in ersten subjektiven Beobachtungen ein spröderes Polymer als bei Verwendung von synthetischen VFA (Persiani et al. 2022). Die Ursachen dafür konnten während des Projekts nicht geklärt werden. Durch den Einsatz von realen Abwasserströmen zur PHA-Produktion ist es nicht auszuschließen, dass Verunreinigungen in der PHA-angereicherten Biomasse vorhanden waren, die auch im extrahierten Zwischenprodukt verblieben. Selbst bei vollständiger Feststoffabtrennung nach der Versäuerung wäre nicht auszuschließen gewesen, dass z.B. Salze in der getrockneten Biomasse die polymeren Eigenschaften beeinflusst hätten bzw. haben. Weiterhin ist es denkbar, dass die Betriebsbedingungen keine Bildung von langen Polymerketten ermöglichten. In jedem Fall ist es nötig, die PHA-Proben ausführlichen Polymeranalysen zu unterziehen. Dabei sollten u.a. Parameter wie die polymere Kettenlänge bzw. Molmassenverteilung, das thermische Verhalten und mögliche Kontaminationen untersucht werden. Erst bei Kenntnis der Polymereigenschaften können Rückschlüsse zu nötigen Anpassungen des Produktionsprozesses gezogen werden.

Die Zusammenführung der Ergebnisse dieser Arbeit mit den genannten praxis- und anwendungsorientierten Entwicklungsansätzen kann dazu beitragen, die PHA-Produktion aus Restströmen zur großtechnischen Anwendung zu führen und damit einen wichtigen Beitrag zur Unabhängigkeit von konventionellen Primärrohstoffen zu leisten.

## 7 Literaturverzeichnis

Ahn, Y.-H.; Min, K.-S.; Speece, R. E. (2001): Pre-acidification in anaerobic sludge bed process treating brewery wastewater. In: *Water Research* 35 (18), S. 4267–4276. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00171-3.

Albuquerque, M. G. E.; Eiroa, M.; Torres, C.; Nunes, B. R.; Reis, M. A. M. (2007): Strategies for the development of a side stream process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sugar cane molasses. In: *Journal of Biotechnology* 130 (4), S. 411–421. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2007.05.011.

Albuquerque, M. G. E.; Martino, V.; Pollet, E.; Avérous, L.; Reis, M. A. M. (2011): Mixed culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production from volatile fatty acid (VFA)-rich streams: effect of substrate composition and feeding regime on PHA productivity, composition and properties. In: *Journal of Biotechnology* 151 (1), S. 66–76. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2010.10.070.

Allaart, M. T.; Stouten, G. R.; Sousa, D. Z.; Kleerebezem, R. (2021): Product Inhibition and pH Affect Stoichiometry and Kinetics of Chain Elongating Microbial Communities in Sequencing Batch Bioreactors. In: *Frontiers in bioengineering and biotechnology* 9, S. 693030. DOI: 10.3389/fbioe.2021.693030.

Amulya, K.; Jukuri, S.; Venkata Mohan, S. (2015): Sustainable multistage process for enhanced productivity of bioplastics from waste remediation through aerobic dynamic feeding strategy: Process integration for up-scaling. In: *Bioresource Technology* 188, S. 231–239. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.070.

Appels, L.; Baeyens, J.; Degreève, J.; Dewil, R. (2008): Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (6), S. 755–781. DOI: 10.1016/j.peccs.2008.06.002.

Atasoy, M.; Owusu-Agyeman, I.; Plaza, E.; Cetecioglu, Z. (2018): Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges. In: *Bioresource Technology* 268, S. 773–786. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.042.

ATV-DVWK, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall; Abwassertechnische Vereinigung (2000): Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Stand: Mai 2000. Hennef: GFA-Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e. V (ATV-DVWK-Regelwerk, A 131).

Ay, S. (2017): Methodenentwicklung und Bewertung zur Charakterisierung des anaeroben Abbauverhaltens organischer Stoffe. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Leibniz-Universität Hannover. Leibniz Universität Hannover, Hannover. Institut für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik.

Ben, M.; Kennes, C.; Veiga, M. C. (2016): Optimization of polyhydroxyalkanoate storage using mixed cultures and brewery wastewater. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (11), S. 2817–2826. DOI: 10.1002/jctb.4891.

Bengtsson, S.; Karlsson, A.; Alexandersson, T.; Quadri, L.; Hjort, M.; Johansson, P. et al. (2017a): A process for polyhydroxyalkanoate (PHA) production from municipal wastewater treatment with biological carbon and nitrogen removal demonstrated at pilot-scale. In: *New biotechnology* 35, S. 42–53. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.11.005.

Bengtsson, S.; Werker, A.; Christensson, M.; Welanders, T. (2008): Production of polyhydroxyalkanoates by activated sludge treating a paper mill wastewater. In: *Bioresource Technology* 99 (3), S. 509–516. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.01.020.

Bengtsson, S.; Werker, A.; Visser, C.; Korving, L. (2017b): PHARIO. Stepping stone to a sustainable value chain for PHA bioplastic using municipal activated sludge.

BMBF - Bundesministerium für Bildung und Forschung, Referat Bioökonomie (2015): Weiße Biotechnologie. Chancen für eine biobasierte Wirtschaft. Berlin. Online verfügbar unter

[https://www.bmbf.de/SharedDocs/Publikationen/de/bmbf/pdf/weisse-biotechnologie.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=2](https://www.bmbf.de/SharedDocs/Publikationen/de/bmbf/pdf/weisse-biotechnologie.pdf?__blob=publicationFile&v=2), zuletzt geprüft am 27.09.2022.

Braunegg, G.; Sonnleitner, B.; Lafferty, R. M. (1978): A rapid gas chromatographic method for the determination of poly- $\beta$ -hydroxybutyric acid in microbial biomass. In: *European J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 6 (1), S. 29–37. DOI: 10.1007/BF00500854.

Brison, A.; Rossi, P.; Gelb, A.; Derlon, N. (2022): The capture technology matters: Composition of municipal wastewater solids drives complexity of microbial community structure and volatile fatty acid profile during anaerobic fermentation. In: *The Science of the total environment* 815, S. 152762. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152762.

Bundesverband Erdgas, Erdöl und Geoenergie e.V. (2021): Erdöl – Ressourcen zu Reserven machen. Online verfügbar unter <https://www.bveg.de/die-branche/erdgas-und-erdoel-in-deutschland/erdoelreserven-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 30.11.2022.

Campanari, S.; Augelletti, F.; Rossetti, S.; Sciubba, F.; Villano, M.; Majone, M. (2017): Enhancing a multi-stage process for olive oil mill wastewater valorization towards polyhydroxyalkanoates and biogas production. In: *Chemical Engineering Journal* 317, S. 280–289. DOI: 10.1016/j.cej.2017.02.094.

Campanari, S.; E Silva, F. A.; Bertin, L.; Villano, M.; Majone, M. (2014): Effect of the organic loading rate on the production of polyhydroxyalkanoates in a multi-stage process aimed at the valorization of olive oil mill wastewater. In: *International Journal of Biological Macromolecules* 71, S. 34–41. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.06.006.

Carvalho, M.; Hilliou, L.; Oliveira, C.; Guarda, E. C.; Reis, M. (2022): Polyhydroxyalkanoates from industrial cheese whey: Production and characterization of polymers with differing hydroxyvalerate content. In: *Current Research in Biotechnology* 4, S. 211–220. DOI: 10.1016/j.crbiot.2022.03.004.

Catherine, M.-C.; Guwy, A.; Massanet-Nicolau, J. (2022): Effect of acetate concentration, temperature, pH and nutrient concentration on polyhydroxyalkanoates (PHA) production by glycogen accumulating organisms. In: *Bioresource Technology Reports* 20, S. 101226. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101226.

Chakravarty, P.; Mhaisalkar, V.; Chakrabarti, T. (2010): Study on polyhydroxyalkanoate (PHA) production in pilot scale continuous mode wastewater treatment system. In: *Bioresource Technology* 101 (8), S. 2896–2899. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.097.

Chen, Z.; Huang, L.; Wen, Q.; Zhang, H.; Guo, Z. (2017): Effects of sludge retention time, carbon and initial biomass concentrations on selection process: From activated sludge to polyhydroxyalkanoate accumulating cultures. In: *Journal of environmental sciences (China)* 52, S. 76–84. DOI: 10.1016/j.jes.2016.03.014.

Circular Biobased Delta (2022): World first: bioplastics from waste water. Online verfügbar unter <https://circularbiobaseddelta.nl/en/news/world-first-bioplastics-from-waste-water/>, zuletzt geprüft am 27.09.2022.

Coats, E. R.; Watson, B. S.; Brinkman, C. K. (2016): Polyhydroxyalkanoate synthesis by mixed microbial consortia cultured on fermented dairy manure: Effect of aeration on process rates/yields and the associated microbial ecology. In: *Water Research* 106, S. 26–40. DOI: 10.1016/j.watres.2016.09.039.

Colombo, B.; Favini, F.; Scaglia, B.; Sciarria, T. P.; D'Imporzano, G.; Pognani, M. et al. (2017): Enhanced polyhydroxyalkanoate (PHA) production from the organic fraction of municipal solid waste by using mixed microbial culture. In: *Biotechnology for Biofuels* 10 (1). DOI: 10.1186/s13068-017-0888-8.

Colombo, B.; Sciarria, T. P.; Reis, M.; Scaglia, B.; Adani, F. (2016): Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production from fermented cheese whey by using a mixed microbial culture. In: *Bioresource Technology* 218, S. 692–699. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.07.024.

Conca, V.; Da Ros, C.; Valentino, F.; Eusebi, A. L.; Frison, N.; Fatone, F. (2020): Long-term validation of polyhydroxyalkanoates production potential from the sidestream of municipal wastewater treatment plant at pilot scale. In: *Chemical Engineering Journal* 390, S. 124627. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124627.

DIN 38414-8, Juni 1985: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe\_S); Bestimmung des Faulverhaltens (S\_8).

Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (2017): Systeme zur Belüftung und Durchmischung von Belebungsanlagen. September 2017. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall (DWA-Merkblatt, M 229-1).

- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2007): Eindickung von Klärschlamm. Oktober 2007. Hennef (DWA-Regelwerk, M 381).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2008): Funktionsstörungen auf Kläranlagen. Praxisleitfaden; systematische Untersuchung und Behebung von Funktionsstörungen. 1. Aufl., Stand Juni 2008. Stuttgart: DWA Landesverband Baden-Württemberg (Handbuch für den Betrieb von Kläranlagen, 3).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2009a): Belebungsanlagen mit Aufstaubetrieb (SBR). Juli 2009. Hennef (DWA-Regelwerk, M 210).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2009b): Qualifikation des Betriebspersonals auf Kläranlagen. Grundbegriffe/-kenndaten. Hennef. Online verfügbar unter <https://www.oewav.at/upload/medialibrary/Qualifikation.pdf>, zuletzt geprüft am 15.03.2023.
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2010): Abwasser aus Brauereien. September 2010. Hennef (DWA-Regelwerk, M 732).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2013): Maschinelle Schlammwässerung. Februar 2013. Hennef (DWA-Merkblatt, M 366).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2014): Biologische Stabilisierung von Klärschlamm. Juni 2014. Hennef (DWA-Regelwerk, M 368).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2016): Arbeitsblatt DWA-A 131: Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Hennef (DWA-Arbeitsblatt, A 131).
- Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. (2021): Klärschlamm-trocknung. 1. Auflage. Hennef (DWA-Regelwerk, M 379).
- Dionisi, D.; Beccari, M.; Di Gregorio, S.; Majone, M.; Papini, M. P.; Vallini, G. (2005): Storage of biodegradable polymers by an enriched microbial community in a sequencing batch reactor operated at high organic load rate. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (11), S. 1306–1318. DOI: 10.1002/jctb.1331.
- Dionisi, D.; Majone, M.; Vallini, G.; Di Gregorio, S.; Beccari, M. (2006): Effect of the applied organic load rate on biodegradable polymer production by mixed microbial cultures in a sequencing batch reactor. In: *Biotechnology and Bioengineering* 93 (1), S. 76–88. DOI: 10.1002/bit.20683.
- Dionisi, D.; Majone, M.; Vallini, G.; Di Gregorio, S.; Beccari, M. (2007): Effect of the length of the cycle on biodegradable polymer production and microbial community selection in a sequencing batch reactor. In: *Biotechnology progress* 23 (5), S. 1064–1073. DOI: 10.1021/bp060370c.

Estévez-Alonso, Á.; Pei, R.; van Loosdrecht, M. C. M.; Kleerebezem, R.; Werker, A. (2021a): Scaling-up microbial community-based polyhydroxyalkanoate production: status and challenges. In: *Bioresource Technology* 327, S. 124790. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124790.

Estévez-Alonso, Á.; van Loosdrecht, M. C. M.; Kleerebezem, R.; Werker, A. (2021b): Simultaneous nitrification and denitrification in microbial community-based polyhydroxyalkanoate production. In: *Bioresource Technology* 337, S. 125420. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125420.

Europäische Kommission (2017): Horizon 2020 - Work Programme 2016-2017. Annex G - Technology readiness levels (TRL). Online verfügbar unter [https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/wp/2016\\_2017/an nexes/h2020-wp1617-annex-g-trl\\_en.pdf](https://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/other/wp/2016_2017/an nexes/h2020-wp1617-annex-g-trl_en.pdf), zuletzt geprüft am 27.09.2022.

Europäisches Parlament und Rat (2011): VERORDNUNG (EU) Nr. 1169/2011 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 25. Oktober 2011 betreffend die Information der Verbraucher über Lebensmittel. In: Amtsblatt der Europäischen Union. Online verfügbar unter <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:304:0018:0063:de:PDF>, zuletzt geprüft am 21.10.2022.

European Bioplastic (2020): Bio-based plastics – fostering a resource efficient circular economy. Benefits, feedstock types, sustainable sourcing, land use. FACT SHEET. Online verfügbar unter [https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP\\_FS\\_Renewable\\_resources.pdf](https://docs.european-bioplastics.org/publications/fs/EuBP_FS_Renewable_resources.pdf), zuletzt geprüft am 30.11.2022.

Feng, L.; Chen, Y.; Zheng, X. (2009): Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition: the effect of pH. In: *Environmental science & technology* 43 (12), S. 4373–4380. DOI: 10.1021/es8037142.

García-Aguirre, J.; Aymerich, E.; González-Mtnez de G., J.; Esteban-Gutiérrez, M. (2017): Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence. In: *Bioresource Technology* 244 (Pt 1), S. 1081–1088. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.187.

Gesamtverband Kunststoffverarbeitende industrie e. V. (2021): Kunststoff kann's. Wie Kunststoffe zur Schonung von Ressourcen, zum Energiesparen und zum Klimaschutz beitragen. Online verfügbar unter [https://www.gkv.de/assets/uploads/20200930\\_KunststoffKanns\\_5Auflage\\_WEB.pdf](https://www.gkv.de/assets/uploads/20200930_KunststoffKanns_5Auflage_WEB.pdf), zuletzt geprüft am 30.11.2022.

Global Footprint Network (2022): Past Earth Overshoot Days. Online verfügbar unter <https://www.overshootday.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/>, zuletzt geprüft am 30.11.2022.



- Grazia, G. de; Quadri, L.; Majone, M.; Morgan-Sagastume, F.; Werker, A. (2017): Influence of temperature on mixed microbial culture polyhydroxyalkanoate production while treating a starch industry wastewater. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (5), S. 5067–5075. DOI: 10.1016/j.jece.2017.09.041.
- Greenpeace e.V. (2010): Ölsandabbau in Kanada: dramatische ökologische und klimatische Auswirkungen. Online verfügbar unter [https://www.greenpeace.de/publikationen/FS100115\\_oelsand\\_0.pdf](https://www.greenpeace.de/publikationen/FS100115_oelsand_0.pdf), zuletzt geprüft am 30.11.2022.
- Hao, J.; Wang, X.; Wang, H. (2017): Investigation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) biosynthesis from mixed culture enriched by valerate-dominant hydrolysate. In: *Front. Environ. Sci. Eng.* 11 (1). DOI: 10.1007/s11783-017-0896-8.
- Heinrich-Böll-Stiftung; Bund für Umwelt- und Naturschutz Deutschland e.V. (2021): Plastikatlas. Daten und Fakten über eine Welt voller Kunststoff. Online verfügbar unter [https://www.boell.de/sites/default/files/2022-01/Boell\\_Plastikatlas%202019%206.Auflage\\_V01\\_kommentierbar.pdf](https://www.boell.de/sites/default/files/2022-01/Boell_Plastikatlas%202019%206.Auflage_V01_kommentierbar.pdf), zuletzt geprüft am 30.11.2022.
- Huong, K.-H.; Azuraini, M. J.; Aziz, N. A.; Amirul, A.-A. (2017): Pilot scale production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) biopolymers with high molecular weight and elastomeric properties. In: *Journal of Bioscience and Bioengineering* 124 (1), S. 76–83. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2017.02.003.
- Jia, Q.; Wang, H.; Wang, X. (2013): Dynamic synthesis of polyhydroxyalkanoates by bacterial consortium from simulated excess sludge fermentation liquid. In: *Bioresource Technology* 140, S. 328–336. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.04.105.
- Jia, Q.; Xiong, H.; Wang, H.; Shi, H.; Sheng, X.; Sun, R.; Chen, G. (2014): Production of polyhydroxyalkanoates (PHA) by bacterial consortium from excess sludge fermentation liquid at laboratory and pilot scales. In: *Bioresource Technology* 171 (1), S. 159–167. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.08.059.
- Jiang, Y.; Marang, L.; Kleerebezem, R.; Muyzer, G.; van Loosdrecht, M. C. M. (2011): Effect of temperature and cycle length on microbial competition in PHB-producing sequencing batch reactor. In: *The ISME journal* 5 (5), S. 896–907. DOI: 10.1038/ismej.2010.174.
- Johnson, K.; Jiang, Y.; Kleerebezem, R.; Muyzer, G.; van Loosdrecht, M. C. M. (2009): Enrichment of a mixed bacterial culture with a high polyhydroxyalkanoate storage capacity. In: *Biomacromolecules* 10 (4), S. 670–676. DOI: 10.1021/bm8013796.
- Johnson, K.; van Geest, J.; Kleerebezem, R.; van Loosdrecht, M. C. M. (2010): Short- and long-term temperature effects on aerobic polyhydroxybutyrate producing mixed cultures. In: *Water Research* 44 (6), S. 1689–1700. DOI: 10.1016/j.watres.2009.11.022.

- Khan, M. A.; Ngo, H. H.; Guo, W. S.; Liu, Y.; Nghiem, L. D.; Hai, F. I. et al. (2016): Optimization of process parameters for production of volatile fatty acid, biohydrogen and methane from anaerobic digestion. In: *Bioresource Technology* 219, S. 738–748. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.08.073.
- Khan, M. N.; Uhrig, T.; Steinmetz, H.; Best, J. de; Raingue, A. (2021): Techno-economic assessment of producing bioplastics from sewage. Projektbericht WOW!, Interreg North-West Europe.
- Kleerebezem, R.; Josse, B.; Rozendal, R.; van Loosdrecht, M. (2015): Anaerobic digestion without biogas? In: *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 14 (4), S. 787–801. DOI: 10.1007/s11157-015-9374-6.
- Kleerebezem, R.; van Loosdrecht, M. C. M. (2007): Mixed culture biotechnology for bioenergy production. In: *Current opinion in biotechnology* 18 (3), S. 207–212. DOI: 10.1016/j.copbio.2007.05.001.
- Koch, A. (2020a): Versäuerung von Abwasserströmen zur PHAProduktion - Entwicklung von Betriebsstrategien zum Up-Scaling. Masterarbeit. TU Kaiserslautern, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik in Kooperation mit Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung.
- Koch, J. (2020b): Acidification and Dewatering of Primary Sludge for the Up-Scaling of the PHA Production Process. Masterarbeit. RWTH Aachen, Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle in Kooperation mit TU Kaiserslautern, Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung.
- Koller, M. (2021): Production, properties, and processing of microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters. In: *Microbial and Natural Macromolecules*: Elsevier, S. 3–55.
- Koller, M.; Maršálek, L.; Sousa Dias, M. M. de; Braunegg, G. (2017): Producing microbial polyhydroxyalkanoate (PHA) biopolyesters in a sustainable manner. In: *New biotechnology* 37 (Pt A), S. 24–38. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.05.001.
- Koller, M.; Niebelschütz, H.; Braunegg, G. (2013): Strategies for recovery and purification of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] (PHA) biopolyesters from surrounding biomass. In: *Eng. Life Sci.* 13 (6), S. 549–562. DOI: 10.1002/elsc.201300021.
- Korkakaki, E.; Mulders, M.; Veeken, A.; Rozendal, R.; van Loosdrecht, M.; Kleerebezem, R. (2016a): PHA production from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW): Overcoming the inhibitory matrix. In: *Water Research* 96, S. 74–83. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.033.
- Korkakaki, E.; van Loosdrecht, M.; Kleerebezem, R. (2016b): Survival of the fastest: Selective removal of the side population for enhanced PHA production in a mixed substrate enrichment. In: *Bioresource Technology* 216, S. 1022–1029. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.125.

- Lee, W. S.; Chua, A. S. M.; Yeoh, H. K.; Ngoh, G. C. (2014): A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. In: *Chemical Engineering Journal* 235, S. 83–99. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.002.
- Lee, W. S.; Chua, A. S. M.; Yeoh, H. K.; Nittami, T.; Ngoh, G. C. (2015): Strategy for the biotransformation of fermented palm oil mill effluent into biodegradable polyhydroxyalkanoates by activated sludge. In: *Chemical Engineering Journal* 269, S. 288–297. DOI: 10.1016/j.cej.2015.01.103.
- Lemos, P. C.; Serafim, L. S.; Reis, M. A. M. (2006): Synthesis of polyhydroxyalkanoates from different short-chain fatty acids by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding. In: *Journal of Biotechnology* 122 (2), S. 226–238. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2005.09.006.
- Lorini, L.; Di Re, F.; Majone, M.; Valentino, F. (2020): High rate selection of PHA accumulating mixed cultures in sequencing batch reactors with uncoupled carbon and nitrogen feeding. In: *New biotechnology* 56, S. 140–148. DOI: 10.1016/j.nbt.2020.01.006.
- Lorini, L.; Martinelli, A.; Pavan, P.; Majone, M.; Valentino, F. (2021): Downstream processing and characterization of polyhydroxyalkanoates (PHAs) produced by mixed microbial culture (MMC) and organic urban waste as substrate. In: *Biomass Conv. Bioref.* 11 (2), S. 693–703. DOI: 10.1007/s13399-020-00788-w.
- Marang, L.; Jiang, Y.; van Loosdrecht, M.; Kleerebezem, R. (2014): Impact of non-storing biomass on PHA production: An enrichment culture on acetate and methanol. In: *International Journal of Biological Macromolecules* 71, S. 74–80. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2014.04.051.
- Marang, L.; van Loosdrecht, M.; Kleerebezem, R. (2018): Enrichment of PHA-producing bacteria under continuous substrate supply. In: *New biotechnology* 41, S. 55–61. DOI: 10.1016/j.nbt.2017.12.001.
- Matos, M.; Cruz, R. A. P.; Cardoso, P.; Silva, F.; Freitas, E. B.; Carvalho, G.; Reis, M. A. M. (2021): Combined Strategies to Boost Polyhydroxyalkanoate Production from Fruit Waste in a Three-Stage Pilot Plant. In: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 9 (24), S. 8270–8279. DOI: 10.1021/acssuschemeng.1c02432.
- Montiel-Jarillo, G.; Carrera, J.; Suárez-Ojeda, M. E. (2017): Enrichment of a mixed microbial culture for polyhydroxyalkanoates production: Effect of pH and N and P concentrations. In: *The Science of the total environment* 583, S. 300–307. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.069.
- Moretto, G.; Lorini, L.; Pavan, P.; Crognale, S.; Tonanzi, B.; Rossetti, S. et al. (2020): Biopolymers from Urban Organic Waste: Influence of the Solid Retention Time to Cycle Length Ratio in the Enrichment of a Mixed Microbial Culture (MMC). In: *ACS Sustainable Chem. Eng.* 8 (38), S. 14531–14539. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c04980.

- Moretto, G.; Valentino, F.; Pavan, P.; Majone, M.; Bolzonella, D. (2019): Optimization of urban waste fermentation for volatile fatty acids production. In: *Waste management (New York, N.Y.)* 92, S. 21–29. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.05.010.
- Morgan-Sagastume, F.; Bengtsson, S.; Grazia, G. de; Alexandersson, T.; Quadri, L.; Johansson, P. et al. (2020): Mixed-culture polyhydroxyalkanoate (PHA) production integrated into a food-industry effluent biological treatment: A pilot-scale evaluation. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (6), S. 104469. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104469.
- Morgan-Sagastume, F.; Hjort, M.; Cirne, D.; Gérardin, F.; Lacroix, S.; Gaval, G. et al. (2015): Integrated production of polyhydroxyalkanoates (PHAs) with municipal wastewater and sludge treatment at pilot scale. In: *Bioresource Technology* 181, S. 78–89. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.01.046.
- Morgan-Sagastume, F.; Valentino, F.; Hjort, M.; Cirne, D.; Karabegovic, L.; Gerardin, F. et al. (2014): Polyhydroxyalkanoate (PHA) production from sludge and municipal wastewater treatment. In: *Water Science and Technology* 69 (1), S. 177–184. DOI: 10.2166/wst.2013.643.
- Mudrack, K.; Kunst, S. (2010): *Biologie der Abwasserreinigung*. 5. Auflage. Heidelberg: Springer-Verlag.
- Mukherjee, A.; Koller, M. (2022): Polyhydroxyalkanoate (PHA) Biopolyesters - Emerging and Major Products of Industrial Biotechnology. In: *The EuroBiotech Journal* 6 (2), S. 49–60. DOI: 10.2478/ebtj-2022-0007.
- Mulders, M.; Tamis, J.; Abbas, B.; Sousa, J.; Dijkman, H.; Rozendal, R.; Kleerebezem, R. (2020): Pilot-Scale Polyhydroxyalkanoate Production from Organic Waste: Process Characteristics at High pH and High Ammonium Concentration. In: *J. Environ. Eng.* 146 (7), Artikel 04020049. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001719.
- Nguyenhuynh, T.; Yoon, L. W.; Chow, Y. H.; Chua, A. S. M. (2021): An insight into enrichment strategies for mixed culture in polyhydroxyalkanoate production: feedstocks, operating conditions and inherent challenges. In: *Chemical Engineering Journal* 420, S. 130488. DOI: 10.1016/j.cej.2021.130488.
- Oliveira, C.; Silva, M.; Silva, C. E.; Carvalho, G.; Reis, M. (2018): Assessment of protein-rich cheese whey waste stream as a nutrients source for low-cost mixed microbial PHA production. In: *Applied Sciences (Switzerland)* 8 (10). DOI: 10.3390/app8101817.
- Organization of the Petroleum Exporting Countries (2022a): World crude oil production. Online verfügbar unter [https://asb.opec.org/ASB\\_Charts.html?chapter=223](https://asb.opec.org/ASB_Charts.html?chapter=223), zuletzt geprüft am 30.11.2022.
- Organization of the Petroleum Exporting Countries (2022b): World proven crude oil reserves. Online verfügbar unter [https://asb.opec.org/ASB\\_Charts.html?chapter=223](https://asb.opec.org/ASB_Charts.html?chapter=223), zuletzt geprüft am 30.11.2022.

Persiani, R.; Raingue, A.; Michels, M.; Best, J. de; Lebouteiller, G. (2022): Optimisation of PHA extraction from mixed microbial cultures and PHA characterisation. Projektbericht WOW!, Interreg North-West Europe.

Pittmann, T. (2015): Herstellung von Biokunststoffen aus Stoffströmen einer kommunalen Kläranlage. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft. Universität Stuttgart, Stuttgart. Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft.

Pittmann, T.; Steinmetz, H. (2013): Influence of operating conditions for volatile fatty acids enrichment as a first step for polyhydroxyalkanoate production on a municipal waste water treatment plant. In: *Bioresource Technology* 148, S. 270–276. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.148.

Pittmann, T.; Steinmetz, H. (2014): Polyhydroxyalkanoate production as a side stream process on a municipal waste water treatment plant. In: *Bioresource Technology* 167, S. 297–302. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.06.037.

Plastics Europe (2022): Plastics – the Facts 2022. Online verfügbar unter <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>, zuletzt geprüft am 30.11.2022.

Raudonat, D. (2019): Versäuerung fettreicher Lebensmittelabwässer im Rahmen des PHA-Produktionsprozesses. Masterarbeit. TU Kaiserslautern, Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung.

Reis, M.; Albuquerque, M.; Villano, M.; Majone, M. (2011): Mixed Culture Processes for Polyhydroxyalkanoate Production from Agro-Industrial Surplus/Wastes as Feedstocks. In: *Comprehensive Biotechnology*; Elsevier, S. 669–683.

Rodriguez-Perez, S.; Serrano, A.; Pantión, A. A.; Alonso-Fariñas, B. (2018): Challenges of scaling-up PHA production from waste streams. A review. In: *Journal of environmental management* 205, S. 215–230. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.09.083.

Rosenwinkel, K.-H.; Kroiss, H.; Dichtl, N.; Seyfried, C.-F.; Weiland, P. (2015): Anaerobtechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Schulte, E. (2001): Mikromethode zur schnellen gravimetrischen Bestimmung des Fettgehalts von Lebensmitteln nach Säureaufschluss. In: *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* 97 (2), S. 85–89.

Serafim, L. S.; Lemos, P. C.; Oliveira, R.; Reis, M. A. M. (2004): Optimization of polyhydroxybutyrate production by mixed cultures submitted to aerobic dynamic feeding conditions. In: *Biotechnology and Bioengineering* 87 (2), S. 145–160. DOI: 10.1002/bit.20085.

Silva, F.; Campanari, S.; Matteo, S.; Valentino, F.; Majone, M.; Villano, M. (2017): Impact of nitrogen feeding regulation on polyhydroxyalkanoates production by mixed microbial cultures. In: *New biotechnology* 37, S. 90–98. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.07.013.

Smolders, G. J.; van der Meij, J.; van Loosdrecht, M. C.; Heijnen, J. J. (1994): Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence. In: *Biotechnology and Bioengineering* 43 (6), S. 461–470. DOI: 10.1002/bit.260430605.

Statista GmbH (2022a): Industriestrompreise (inklusive Stromsteuer) in Deutschland in den Jahren 1998 bis 2022. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/252029/umfrage/industriestrompreise-inkl-stromsteuer-in-deutschland/>, zuletzt geprüft am 13.12.2022.

Statista GmbH (2022b): Weltweite Erdölproduktion in den Jahren 1965 bis 2021. Online verfügbar unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/40120/umfrage/welt-insgesamt-erdoelproduktion-in-tausend-barrel-pro-tag/>, zuletzt geprüft am 13.12.2022.

Steinmetz, H.; Uhrig, T.; Zimmer, J. (2022): Biopolymerproduktion aus industriellen Abwasserströmen - Einflussfaktoren auf Teilprozesse und Entwicklung von Mess-Steuer- und Regelungsstrategien zur Schließung der Verfahrenskette. Abschlussbericht an die Willy-Hager-Stiftung. TU Kaiserslautern, Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung. Online verfügbar unter [https://willy-hager-stiftung.de/userspace/EXT/hager\\_stiftung/Dokumente/2022\\_05\\_16\\_Abschlussbericht.pdf](https://willy-hager-stiftung.de/userspace/EXT/hager_stiftung/Dokumente/2022_05_16_Abschlussbericht.pdf), zuletzt geprüft am 12.10.2022.

Tamang, P.; Arndt, C.; Bruns-Hellberg, J.; Nogueira, R. (2021): Polyhydroxyalkanoates production from industrial wastewaters using a mixed culture enriched with *Thauera* sp.: Inhibitory effect of the wastewater matrix. In: *Environmental Technology & Innovation* 21, S. 101328. DOI: 10.1016/j.eti.2020.101328.

Tamang, P.; Banerjee, R.; Köster, S.; Nogueira, R. (2019): Comparative study of polyhydroxyalkanoates production from acidified and anaerobically treated brewery wastewater using enriched mixed microbial culture. In: *Journal of environmental sciences (China)* 78, S. 137–146. DOI: 10.1016/j.jes.2018.09.001.

Tamis, J.; Lužkov, K.; Jiang, Y.; Loosdrecht, M.; Kleerebezem, R. (2014): Enrichment of *Plasticumulans acidivorans* at pilot-scale for PHA production on industrial wastewater. In: *Journal of Biotechnology* 192 (Part A), S. 161–169. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2014.10.022.

Tamis, J.; Mulders, M.; Dijkman, H.; Rozendal, R.; van Loosdrecht, M. C. M.; Kleerebezem, R. (2018): Pilot-Scale Polyhydroxyalkanoate Production from Paper Mill Wastewater: Process Characteristics and Identification of Bottlenecks for Full-Scale Implementation. In: *J. Environ. Eng.* 144 (10), 04018107-1-04018107-9. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001444.

Tchobanoglous, G.; Stensel, H. D.; Tsuchihashi, R.; Burton, F. (2014): Wastewater engineering. Treatment and resource recovery. 5. Aufl. New York u.a.: McGraw-Hill.

- Tu, W.; Zhang, D.; Wang, H.; Lin, Z. (2019): Polyhydroxyalkanoates (PHA) production from fermented thermal-hydrolyzed sludge by PHA-storing denitrifiers integrating PHA accumulation with nitrate removal. In: *Bioresource Technology* 292, S. 121895. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121895.
- Uhrig, T.; Zimmer, J.; Bornemann, C.; Steinmetz, H. (2022): Report on optimised PHA production process layout. Projektbericht WOW!, Interreg North-West Europe.
- Valentino, F.; Brusca, A. A.; Beccari, M.; Nuzzo, A.; Zanolli, G.; Majone, M. (2013): Start up of biological sequencing batch reactor (SBR) and short-term biomass acclimation for polyhydroxyalkanoates production. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2), S. 261–270. DOI: 10.1002/jctb.3824.
- Valentino, F.; Gottardo, M.; Micolucci, F.; Pavan, P.; Bolzonella, D.; Rossetti, S.; Majone, M. (2018): Organic Fraction of Municipal Solid Waste Recovery by Conversion into Added-Value Polyhydroxyalkanoates and Biogas. In: *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 6 (12), S. 16375–16385. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b03454.
- Valentino, F.; Lorini, L.; Gottardo, M.; Pavan, P.; Majone, M. (2020): Effect of the temperature in a mixed culture pilot scale aerobic process for food waste and sewage sludge conversion into polyhydroxyalkanoates. In: *Journal of Biotechnology* 323, S. 54–61. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2020.07.022.
- Valentino, F.; Morgan-Sagastume, F.; Campanari, S.; Villano, M.; Werker, A.; Majone, M. (2017): Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers. In: *New biotechnology* 37, S. 9–23. DOI: 10.1016/j.nbt.2016.05.007.
- Valentino, F.; Reis, M.; Silva, F.; Majone, M. (2019): Report on optimization of PHA production at pilot scale. Projektbericht REsources from URban Blo-waStE RES URBIS.
- van Loosdrecht, M. C. M.; Nielsen, P. H.; Lopez-Vazquez, C. M.; Brdjanovic, D. (2016): Experimental Methods in Wastewater Treatment. In: *Water Intelligence Online* 15 (0), 9781780404752-9781780404752. DOI: 10.2166/9781780404752.
- Vázquez-Fernández, A.; Suárez-Ojeda, M. E.; Carrera, J. (2022): Review about bioproduction of Volatile Fatty Acids from wastes and wastewaters: Influence of operating conditions and organic composition of the substrate. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10 (3), S. 107917. DOI: 10.1016/j.jece.2022.107917.
- VDI 4630, November 2016: Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.
- Villano, M.; Beccari, M.; Dionisi, D.; Lampis, S.; Miccheli, A.; Vallini, G.; Majone, M. (2010): Effect of pH on the production of bacterial polyhydroxyalkanoates by mixed cultures enriched under periodic feeding. In: *Process Biochemistry* 45 (5), S. 714–723. DOI: 10.1016/j.procbio.2010.01.008.

- Wang, X.; Bengtsson, S.; Oehmen, A.; Carvalho, G.; Werker, A.; Reis, M. A. M. (2019): Application of dissolved oxygen (DO) level control for polyhydroxyalkanoate (PHA) accumulation with concurrent nitrification in surplus municipal activated sludge. In: *New biotechnology* 50, S. 37–43. DOI: 10.1016/j.nbt.2019.01.003.
- Wang, X.; Oehmen, A.; Freitas, E. B.; Carvalho, G.; Reis, M. (2017): The link of feast-phase dissolved oxygen (DO) with substrate competition and microbial selection in PHA production. In: *Water Research* 112, S. 269–278. DOI: 10.1016/j.watres.2017.01.064.
- Werker, A.; Bengtsson, S.; Korving, L.; Hjort, M.; Anterrieu, S.; Alexandersson, T. et al. (2018): Consistent production of high quality PHA using activated sludge harvested from full scale municipal wastewater treatment - PHARIO. In: *Water Science and Technology* 78 (11), S. 2256–2269. DOI: 10.2166/wst.2018.502.
- Werker, A.; Lorini, L.; Villano, M.; Valentino, F.; Majone, M. (2022): Modelling Mixed Microbial Culture Polyhydroxyalkanoate Accumulation Bioprocess towards Novel Methods for Polymer Production Using Dilute Volatile Fatty Acid Rich Feedstocks. In: *Bioengineering (Basel, Switzerland)* 9 (3). DOI: 10.3390/bioengineering9030125.
- Werker, A. G.; Jannasch, P.; Johansson, P. S. T. J.; Magnusson, P. O. G.; Maurer, F. H. J. (2013): Method for recovery of stabilized Polyhydroxyalkanoates from biomass that has been used to treat organic waste. Anmeldenr: PCT/B2010/OO2067. Veröffentlichungsnr: WO2012/022998.
- Wuppertal (2012): Abwasserreinigung – Beitrag zum Umweltschutz. Klärwerk Buchenhofen. Online verfügbar unter [https://www.wuppertal.de/internet/mediendb.nsf/gfx/A1BCE25C93B48730C1257A0E0056E2A6/\\$file/2012\\_flyer\\_klw\\_buchenhofen\\_web.pdf](https://www.wuppertal.de/internet/mediendb.nsf/gfx/A1BCE25C93B48730C1257A0E0056E2A6/$file/2012_flyer_klw_buchenhofen_web.pdf), zuletzt geprüft am 05.12.2022.
- Wuppertal (2021): Kläranlage Buchenhofen. Technische Daten und Leistung. Online verfügbar unter <https://www.wuppertal.de/unsere-anlagen/klaeranlagen/klaeranlage-buchenhofen/technische-daten-und-leistung>, zuletzt geprüft am 05.12.2022.
- Yu, H.-Q.; Fang, H. H.; Gu, G.-W. (2002): Comparative performance of mesophilic and thermophilic acidogenic upflow reactors. In: *Process Biochemistry* 38 (3), S. 447–454. DOI: 10.1016/S0032-9592(02)00161-9.
- Yu, J. (2001): Production of PHA from starchy wastewater via organic acids. In: *Journal of Biotechnology* 86 (2), S. 105–112. DOI: 10.1016/S0168-1656(00)00405-3.
- Zhang, P.; Chen, Y.; Zhou, Q. (2009): Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: effect of pH. In: *Water Research* 43 (15), S. 3735–3742. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.036.



## 8 Anhang

### A 1 Ergänzende Abbildungen und Daten der Laborversuche

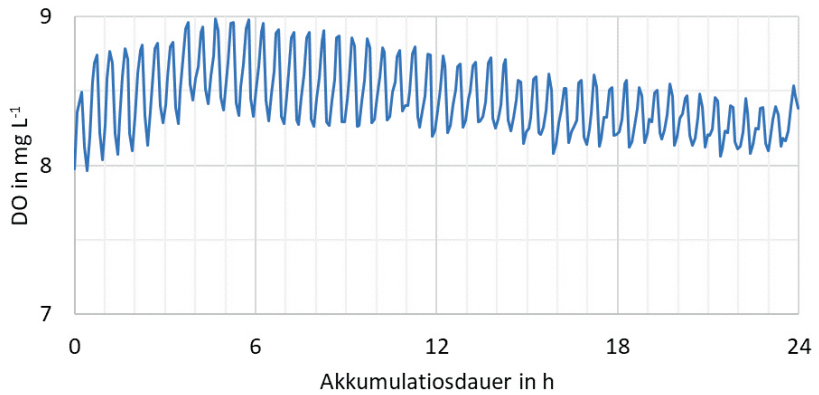


Abbildung 8-1: Exemplarischer Verlauf des gelösten Sauerstoffs während einer Akkumulation

Tabelle 8-1: Validierung der Fettbestimmung

<b>Fettgehalt der feuchten Proben in %</b>					
<b>Versuchs- ansatz</b>	Milch	Abwasser	Milch + Abwasser	Faulschlamm (FS)	Milch + FS
↓	gemessen	gemessen	gemessen berechnet <sup>1</sup>	gemessen	gemessen berechnet <sup>1</sup>
Kartoffel <sup>2</sup>	1,6	0	-	0,2	0,5 0,5
Brauerei	-	0	0,3 0,3	0,1	0,5 0,4
Molkerei	-	0,1	0,4 0,4	0,1	0,4 0,4
Pizza	-	0	0,4 0,4	0,2	0,5 0,5

<sup>1</sup> Die Berechnung erfolgte unter Verwendung der Produktangabe des Fettgehalts der Milch von 1,5 % und einem volumetrischen Mischungsverhältnis aus 20 % Milch und 80 % Abwasser bzw. Faulschlamm.

<sup>2</sup> Im ersten Versuch wurde zur Validierung nur reine Milch (Fettgehalt 1,5 %), der FS und die Mischung aus Milch und FS gemessen. Bei den weiteren Versuchsansätzen wurde die Vorgehensweise angepasst und zusätzlich die Mischung aus Milch und Abwasser analysiert.

Tabelle 8-2: Molare VFA-Zusammensetzung der versäuerten Industrieabwässer am Tag der maximalen Ausbeute und an Tag 5

Versuchs- ansatz	Molare VFA-Zusammensetzung							
	Lac	Ac	Pro	Iso-Bu	Bu	Iso-Val	Val	Cap
Kartoffel 8,7 Tag 16	0	0,58 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,01 ± 0	0,16 ± 0,01	0,01 ± 0	0,02 ± 0,01	0
Kartoffel 2,0 Tag 2	0	0,66 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0	0,11 ± 0,03	0	0	0
Brauerei 4,6 Tag 16	0	0,19 ± 0,04	0,29 ± 0,01	0	0,47 ± 0,03	0,01 ± 0	0,03 ± 0	0
Brauerei 2,0 Tag 7	0	0,61 ± 0,03	0,17 ± 0,02	0	0,21 ± 0,04	0	0,01 ± 0	0
Molkerei 3,7 Tag 16	0,08 ± 0,03	0,70 ± 0,10	0,06 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,04 ± 0,03	0,08 ± 0,05	0	0,01 ± 0,01
Molkerei 2,0 Tag 14	0,03 ± 0,02	0,76 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0	0,09 ± 0,03	0,04 ± 0,01	0	0,02 ± 0
Pizza 1,1 Tag 0	0,01 ± 0	0,64 ± 0	0,31 ± 0	0	0,02 ± 0	0,01 ± 0	0,01 ± 0	0
Kartoffel 8,7 Tag 5	0	0,57 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0	0,18 ± 0,01	0,01 ± 0	0,02 ± 0	0
Kartoffel 2,0 Tag 5	0	0,72 ± 0,06	0,20 ± 0,01	0	0,08 ± 0,06	0	0	0
Brauerei 4,6 Tag 5	0	0,25 ± 0,01	0,28 ± 0	0	0,44 ± 0,01	0	0,02 ± 0	0
Brauerei 2,0 Tag 5	0	0,61 ± 0,03	0,17 ± 0,02	0	0,20 ± 0,01	0	0,01 ± 0	0
Molkerei 3,7 Tag 5	0,10 ± 0,04	0,68 ± 0,09	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,11 ± 0,05	0,04 ± 0,02	0	0,01 ± 0
Molkerei 2,0 Tag 5	0,07 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0	0,12 ± 0,02	0,03 ± 0	0	0,01 ± 0

Tabelle 8-3: Analysenergebnisse der Versäuerungsbatches mit Brauereiabwasser, die zur PHA-Produktion verwendet wurden

	Rohabwasser			Ende der Versäuerung	
	CSB <sub>hom</sub> in mg L <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> -N in mg L <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> -P in mg L <sup>-1</sup>	CSB <sub>VFA</sub> in mg L <sup>-1</sup>	CSB <sub>gel</sub> in mg L <sup>-1</sup>
<b>Batch 1</b>	2.153	0,1	2,5	2.086	3.035
<b>Batch 2</b>	5.470	0,1	4,5	3.263	5.196
<b>Batch 3</b>	3.500	2,9	8,8	2.553	3.718
<b>Batch 4</b>	3.368	0,1	4,2	2.232	2.950
<b>Batch 5</b>	3.970	0,1	2,5	2.196	3.130

Tabelle 8-4: Feast/Cycle(F/C)-Verhältnisse während der Selektion dreier ÜSS über jeweils 49 d; aufgeführt sind der Mittelwert aus den drei Versuchsreaktoren und der daraus berechnete gleitende Mittelwert über ein Schlammalter (4 d)

Tag	KA Kaiserslautern		KA Bruchmühlbach-Miesau		KA Brauerei	
	F/C	Gleitendes Mittel des F/C	F/C	Gleitendes Mittel des F/C	F/C	Gleitendes Mittel des F/C
0	0,22	0,22	0,46	0,46	1,00	1,00
0,5	0,76	0,49	0,48	0,47	1,00	1,00
1	0,40	0,46	0,39	0,44	0,55	0,85
1,5	0,71	0,52	0,44	0,44	0,37	0,73
2	0,22	0,52	0,32	0,41	0,46	0,59
2,5	0,21	0,39	0,17	0,33	0,44	0,45
3	0,23	0,34	0,19	0,28	0,44	0,43
3,5	0,23	0,22	0,21	0,22	0,40	0,43
4	0,17	0,21	0,13	0,18	0,25	0,38
4,5	0,27	0,22	0,39	0,23	0,16	0,32
5	0,34	0,25	0,33	0,27	0,23	0,26
5,5	0,24	0,25	0,36	0,30	0,23	0,22
6	0,23	0,27	0,18	0,31	0,15	0,19
6,5	0,30	0,28	0,13	0,25	0,29	0,23
7	0,24	0,25	0,15	0,20	0,27	0,24
7,5	0,36	0,28	0,15	0,15	0,27	0,25
8	0,31	0,30	0,06	0,12	0,28	0,28
8,5	0,33	0,31	0,05	0,10	0,38	0,30
9	0,19	0,30	0,11	0,09	0,02	0,24
9,5	0,00	0,21	0,09	0,08	0,07	0,19
10	0,00	0,13	0,09	0,09	0,20	0,17
10,5	0,00	0,05	0,07	0,09	0,01	0,07
11	0,00	0,00	0,11	0,09	0,02	0,07
11,5	0,00	0,00	0,03	0,07	0,63	0,21
12	0,32	0,08	0,05	0,06	0,10	0,19
12,5	0,58	0,23	0,04	0,05	0,04	0,20
13	0,41	0,33	0,05	0,04	0,05	0,20
13,5	0,19	0,37	0,01	0,04	0,17	0,09
14	0,11	0,32	0,07	0,04	0,17	0,11
14,5	0,54	0,31	0,06	0,05	0,22	0,15
15	0,14	0,25	0,06	0,05	0,27	0,21
15,5	0,09	0,22	0,03	0,06	0,29	0,24
16	0,12	0,22	0,04	0,05	0,21	0,25
16,5	0,13	0,12	0,05	0,05	0,19	0,24
17	0,16	0,12	0,04	0,04	0,04	0,18

<b>17,5</b>	0,41	0,21	0,06	0,05	0,11	0,14
<b>18</b>	0,18	0,22	0,05	0,05	0,22	0,14
<b>18,5</b>	0,22	0,24	0,03	0,04	0,02	0,10
<b>19</b>	0,19	0,25	0,05	0,05	0,25	0,15
<b>19,5</b>	0,73	0,33	0,05	0,04	0,09	0,15
<b>20</b>	0,41	0,39	0,09	0,05	0,09	0,11
<b>20,5</b>	0,33	0,41	0,06	0,06	0,19	0,16
<b>21</b>	0,22	0,42	0,07	0,07	0,20	0,14
<b>21,5</b>	0,12	0,27	0,08	0,07	0,24	0,18
<b>22</b>	0,27	0,24	0,06	0,07	0,37	0,25
<b>22,5</b>	0,26	0,22	0,06	0,07	0,27	0,27
<b>23</b>	0,23	0,22	0,07	0,07	0,16	0,26
<b>23,5</b>	0,07	0,21	0,10	0,07	0,22	0,26
<b>24</b>	0,06	0,15	0,07	0,08	0,26	0,23
<b>24,5</b>	0,06	0,10	0,08	0,08	0,22	0,21
<b>25</b>	0,16	0,09	0,08	0,08	0,26	0,24
<b>25,5</b>	0,08	0,09	0,05	0,07	0,21	0,24
<b>26</b>	0,10	0,10	0,08	0,07	0,28	0,24
<b>26,5</b>	0,53	0,22	0,08	0,07	0,11	0,21
<b>27</b>	0,17	0,22	0,06	0,07	0,23	0,21
<b>27,5</b>	0,12	0,23	0,05	0,07	0,23	0,21
<b>28</b>	0,13	0,24	0,08	0,07	0,07	0,16
<b>28,5</b>	0,13	0,14	0,08	0,07	0,01	0,13
<b>29</b>	0,10	0,12	0,10	0,08	0,16	0,12
<b>29,5</b>	0,09	0,11	0,08	0,09	0,16	0,10
<b>30</b>	0,09	0,10	0,05	0,08	0,25	0,14
<b>30,5</b>	0,09	0,09	0,03	0,07	0,23	0,20
<b>31</b>	0,18	0,11	0,06	0,06	0,28	0,23
<b>31,5</b>	0,03	0,10	0,08	0,06	0,25	0,25
<b>32</b>	0,04	0,09	0,07	0,06	0,30	0,26
<b>32,5</b>	0,12	0,10	0,08	0,07	0,28	0,28
<b>33</b>	0,02	0,05	0,05	0,07	0,28	0,28
<b>33,5</b>	0,51	0,17	0,03	0,06	0,28	0,29
<b>34</b>	0,03	0,17	0,08	0,06	0,28	0,28
<b>34,5</b>	0,04	0,15	0,09	0,06	0,19	0,26
<b>35</b>	0,10	0,17	0,08	0,07	0,27	0,26
<b>35,5</b>	0,13	0,08	0,09	0,09	0,25	0,25
<b>36</b>	0,11	0,10	0,07	0,08	0,28	0,25
<b>36,5</b>	0,13	0,12	0,08	0,08	0,26	0,27
<b>37</b>	0,17	0,14	0,08	0,08	0,22	0,25
<b>37,5</b>	0,05	0,12	0,07	0,08	0,16	0,23
<b>38</b>	0,04	0,10	0,08	0,08	0,21	0,21

<b>38,5</b>	0,05	0,08	0,08	0,08	0,09	0,17
<b>39</b>	0,07	0,05	0,08	0,08	0,12	0,15
<b>39,5</b>	0,02	0,05	0,06	0,08	0,02	0,11
<b>40</b>	0,02	0,04	0,12	0,08	0,25	0,12
<b>40,5</b>	0,34	0,12	0,06	0,08	0,29	0,17
<b>41</b>	0,03	0,10	0,07	0,08	0,22	0,19
<b>41,5</b>	0,25	0,16	0,09	0,09	0,16	0,23
<b>42</b>	0,29	0,23	0,08	0,08	0,21	0,22
<b>42,5</b>	0,28	0,21	0,09	0,08	0,23	0,21
<b>43</b>	0,04	0,22	0,08	0,09	0,25	0,21
<b>43,5</b>	0,26	0,22	0,07	0,08	0,37	0,27
<b>44</b>	0,16	0,19	0,07	0,08	0,23	0,27
<b>44,5</b>	0,03	0,12	0,03	0,07	0,22	0,27
<b>45</b>	0,02	0,12	0,17	0,09	0,15	0,24
<b>45,5</b>	0,02	0,06	0,10	0,09	0,12	0,18
<b>46</b>	0,11	0,04	0,08	0,10	0,14	0,16
<b>46,5</b>	0,16	0,08	0,06	0,10	0,41	0,21
<b>47</b>	0,19	0,12	0,02	0,06	0,29	0,24
<b>47,5</b>	0,29	0,19	0,06	0,05	0,35	0,30
<b>48</b>	0,04	0,17	0,08	0,06	0,41	0,36
<b>48,5</b>	0,60	0,28	0,24	0,10	0,25	0,32
<b>49</b>	0,27	0,30	0,01	0,10	0,28	0,32

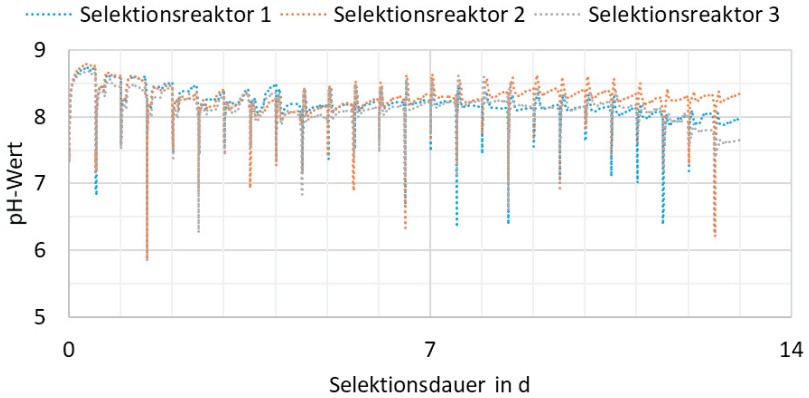


Abbildung 8-2: Verlauf des pH-Werts in den drei Selektionsreaktoren während der Selektion mit realem Brauereiabwasser mit Nährstoffzugabe

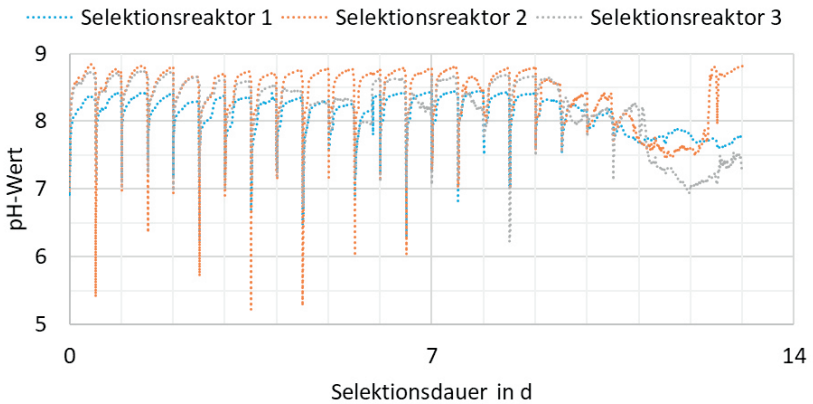


Abbildung 8-3: Verlauf des pH-Werts in den drei Selektionsreaktoren während der Selektion mit realem Brauereiabwasser ohne Nährstoffzugabe; der unregelmäßige Verlauf ab Tag 10 ist vermutlich auf Biomassebewuchs der pH-Sonden zurückzuführen.



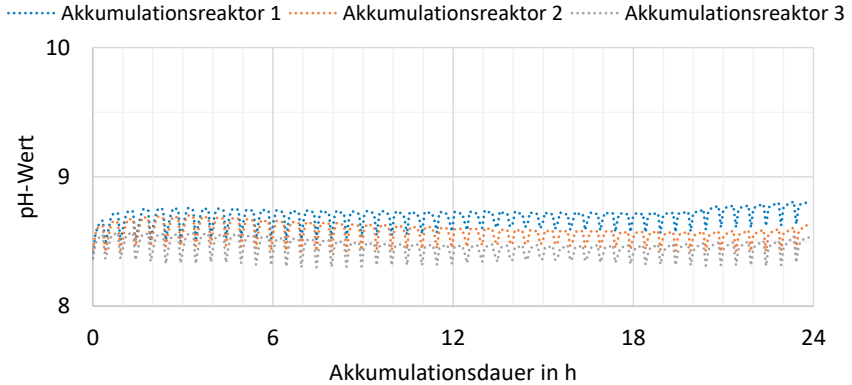


Abbildung 8-4: Verlauf des pH-Werts während der Akkumulationen nach 13 Tagen Selektionsdauer; Bakterienmasse aus der Selektion mit Nährstoffzugabe

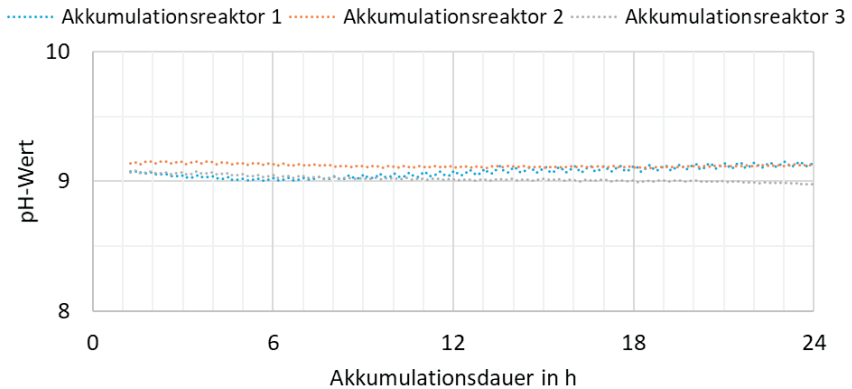


Abbildung 8-5: Verlauf des pH-Werts während der Akkumulationen nach 13 Tagen Selektionsdauer; Bakterienmasse aus der Selektion ohne Nährstoffzugabe; Datenlücke in der ersten Stunde der Akkumulation durch verspätetes Einsetzen der pH-Sonden verursacht.

## A 2 Berechnung der Schlammbelastung in den Labor- und Pilotversuchen

In den Versuchen im Labor- und im Pilotmaßstab wurde die Substratzugabe in der Selektion über eine möglichst konstante Raumbelastung eingestellt. Diese auch bei vergleichbaren Studien gängige Vorgehensweise (u.a. Colombo et al. 2016; Chen et al. 2017; Moretto et al. 2020) bietet den Vorteil einer einfachen Einstellung konstanter Volumenströme. Der wesentliche Nachteil dabei ist jedoch, dass bei instabilen Feststoffgehalten, wie sie sich in den Labor- und Pilotversuchen zeigte (s. Kapitel 4.1.2.1, 4.1.3.1, 4.1.3.2 und 4.2.2.2), die Raumbelastung ebenso instabil wird und damit Einflüsse auf die Biozönose nicht ausgeschlossen werden können. Für die Einstellung der Substratzugabe über die Raumbelastung wäre jedoch eine tägliche TS-Bestimmung nötig, bis sich ein stabiler Feststoffgehalt in der Selektion einstellen würde, wenn keine Feststoffsonde für eine online-Messung zur Verfügung steht. Diese Vorgehensweise konnte aus Zeitgründen in den Versuchen nicht umgesetzt werden. Dennoch werden in den folgenden Tabellen die nachträglich berechneten Schlammbelastungen der einzelnen Versuche zusammengefasst. Dabei ist zu beachten, dass die TS-Bestimmung in der Selektion jeweils einmal wöchentlich zur Kontrolle stattgefunden hat. Da sich in dieser Zeit die TS teilweise um mehr als die Hälfte verringert hat, nahm die Schlammbelastung entsprechend um mehr als das Doppelte zu. D.h. die Schlammbelastung kann nur als Spanne über eine Woche angegeben werden und bietet daher nur einen groben Orientierungswert.

Tabelle 8-5: Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS) und  $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur Selektion dreier ÜSS (s. Kapitel 4.1.2); Die  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung lag bei allen Versuchen konstant bei  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ . Die jeweils angegebene Spanne bezieht sich auf die Werte zu Beginn und am Ende einer Selektionswoche.

	KA Kaiserslautern		KA Bruchmühlbach-Miesau		KA Brauerei	
	TS	$CSB_{VFA}$ -Schlammbelastung	TS	$CSB_{VFA}$ -Schlammbelastung	TS	$CSB_{VFA}$ -Schlammbelastung
	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$
<b>1. Woche</b>	4,1-1,2	0,5-1,7	4,6-1,8	0,4-1,1	3,8-1,3	0,5-1,5
<b>2. Woche</b>	1,2-0,6	1,7-3,5	1,8-2,3	1,1-0,9	1,3-2,0	1,5-1,0
<b>3. Woche</b>	0,6-0,9	3,5-2,1	2,3-1,8	0,9-1,1	2,0-1,9	1,0-1,0
<b>4. Woche</b>	0,9-1,6	2,1-1,3	1,8-1,2	1,1-1,6	1,9-0,8	1,0-2,4
<b>5. Woche</b>	1,6-1,2	1,3-1,7	1,2-1,6	1,6-1,2	0,8-1,9	2,4-1,0
<b>6. Woche</b>	1,2-1,3	1,7-1,5	1,6-1,5	1,2-1,3	1,9-1,3	1,0-1,6
<b>7. Woche</b>	1,3-0,9	1,5-2,1	1,5-k.W.	1,3-k.W.	1,3-0,4	1,6-5,1

Tabelle 8-6: Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS) und  $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur Untersuchung der Schwankungsbreite der Raumbelastung (s. Kapitel 4.1.3.1); Untersucht wurden jeweils konstante  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen von  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ,  $1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  und  $0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$  unter Verwendung von synthetischem Substrat bestehend aus Essig-, Propion-, (iso-)Butter-, (iso-)Valerian- und Capronsäure (s. Kapitel 3.1.3.2). Die jeweils angegebene Spanne bezieht sich auf die Werte zu Beginn und am Ende einer Selektionswoche.

	$2 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$		$1 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$		$0,5 \text{ g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$	
	TS	$CSB_{VFA}$ - Schlamm- belastung	TS	$CSB_{VFA}$ - Schlamm- belastung	TS	$CSB_{VFA}$ - Schlamm- belastung
	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$
<b>1. Woche</b>	4,9-1,6	0,4-1,2	6,3-1,6	0,2-0,6	4,5-1,6	0,1-0,3
<b>2. Woche</b>	1,6-1,0	1,2-2,0	1,6-0,8	0,6-1,2	1,6-0,9	0,3-0,5

Tabelle 8-7: Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS),  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen und  $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur PHA-Produktion mit realem Brauereiabwasser (s. Kapitel 4.1.3.2); Untersucht wurden das Abwasser mit und ohne Zugabe von synthetischen Nährstoffen (s. Kapitel 3.1.3.2). Die jeweils angegebene Spanne bezieht sich auf die Werte zu Beginn und am Ende einer Selektionswoche. Die Schwankung der  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung ergab sich durch eine variierende  $CSB_{VFA}$ -Konzentration des versäuerten Abwassers.

	$CSB_{VFA}$ -Raumbelastung	TS	$CSB_{VFA}$ -Schlammbelastung
	in $\text{g L}^{-1} \text{ d}^{-1}$	in $\text{g L}^{-1}$	in $\text{g g}^{-1} \text{ d}^{-1}$
<b>Mit Nährstoffzugabe</b>			
<b>1. Woche</b>	1,0-1,4	4,9-2,0	0,2-0,7
<b>2. Woche</b>	1,4-1,3	2,0-1,7	0,7-0,7
<b>Ohne Nährstoffzugabe</b>			
<b>1. Woche</b>	1,1-1,0	5,1-0,9	0,2-1,2
<b>2. Woche</b>	1,0-0,9	0,9-0,4	1,2-2,2

Tabelle 8-8: Wöchentliche Entwicklung der Trockensubstanzgehalte (TS),  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastungen und  $CSB_{VFA}$ -Schlammbelastungen über den Selektionszeitraum bei den Versuchen zur PHA-Produktion mit Primärschlamm (s. Kapitel 4.2.2.1); Die jeweils angegebene Spanne bezieht sich auf die Werte zu Beginn und am Ende einer Selektionswoche. Die Schwankung der  $CSB_{VFA}$ -Raumbelastung ergab sich durch eine variierende  $CSB_{VFA}$ -Konzentration des versäuerten Primärschlammes.

	<b><math>CSB_{VFA}</math>-Raumbelastung</b>	<b>TS</b>	<b><math>CSB_{VFA}</math>-Schlammbelastung</b>
	in $g L^{-1} d^{-1}$	in $g L^{-1}$	in $g g^{-1} d^{-1}$
<b>Lauf 1.1 (<math>OLR-CSB_{VFA} = 0,7-0,8 g L^{-1} d^{-1}</math>)</b>			
<b>1. Woche</b>	0,8	3,3-1,1	0,2-0,6
<b>2. Woche</b>	0,7	1,1-0,6	0,6-1,2
<b>Lauf 2.1 (<math>OLR-CSB_{VFA} = 2,1-2,3 g L^{-1} d^{-1}</math>)</b>			
<b>1. Woche</b>	2,2	2,1-1,0	1,1-2,4
<b>2. Woche</b>	2,3	1,0-0,8	2,4-2,9
<b>3. Woche</b>	2,2	0,8-0,8	2,8-2,8
<b>4. Woche</b>	2,1	0,8-0,2	2,8-9,5
<b>Lauf 1.2 (<math>OLR-CSB_{VFA} = 0,8 g L^{-1} d^{-1}</math>)</b>			
<b>1. Woche</b>	0,8	3,8-2,4	0,2-0,3
<b>2. Woche</b>	0,8	2,4-0,8	0,3-1,0
<b>Lauf 1.3 (<math>OLR-CSB_{VFA} = 0,5 g L^{-1} d^{-1}</math>)</b>			
<b>1. Woche</b>	0,5	5,8-1,7	0,1-0,3
<b>2. Woche</b>	0,5	1,7-0,6	0,3-0,8
<b>3. Woche</b>	0,5	0,6-0,5	0,8-0,9

### A 3 Bilder der Pilotanlage



Abbildung 8-6: Außenansicht der Pilotanlage

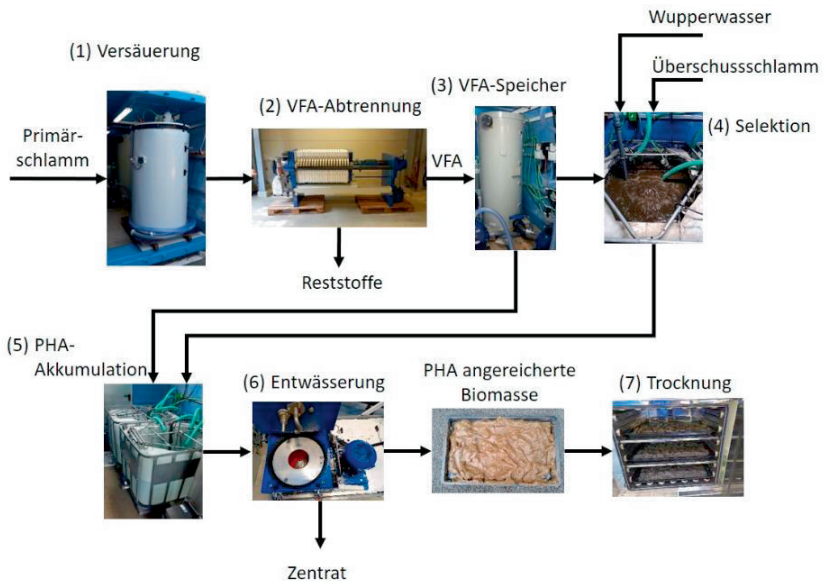


Abbildung 8-7: Vereinfachtes Fließbild der Pilotanlage



a)



b)

Abbildung 8-8: a) Zentrifuge zur Entwässerung eines Teils der Proben zur Untersuchung der PHA-Stabilität im Down-Streaming; b) Entwässerter Schlamm nach Zentrifugation



Abbildung 8-9: Überstand nach Zentrifugation mit 3.000 g eines versäuerten Primärschlammes mit einer Laborzentrifuge

#### A 4 Ergänzende Daten zum Pilotbetrieb

Tabelle 8-9: Ergebnisse der jährlichen Analyse des Betriebswassers durch den Wupperverband

<b>CSB<sub>nom</sub></b> in mg L <sup>-1</sup>	<b>P<sub>ges</sub></b> in mg L <sup>-1</sup>	<b>N<sub>ges</sub></b> in mg L <sup>-1</sup>
< 15	0,1	2

Tabelle 8-10: pH-Wert zu Beginn und am Ende der Versäuerungsbatches

<b>Startdatum der Versäuerung</b>	<b>pH-Wert zu Beginn der Versäuerung</b>	<b>pH-Wert am Ende der Versäuerung</b>
19.08.2020	6,4	5,2
25.08.2020	5,8	5,1
03.09.2020	5,7	4,7
04.11.2020		Sonde defekt
17.11.2020		Sonde defekt
24.11.2020		Sonde defekt
01.12.2020		Sonde defekt
08.12.2020		Sonde defekt
15.12.2020		Sonde defekt
19.01.2021		Sonde defekt
26.01.2021		Sonde defekt
09.03.2021	5,7	5,1
16.03.2021	6,2	5,1
23.03.2021	6,4	5,0
30.03.2021	6,5	4,7
06.04.2021	6,2	4,9
13.04.2021	6,4	5,0
20.04.2021	5,9	4,8
27.04.2021	6,2	4,9
04.05.2021	6,3	3,7
11.05.2021	6,4	3,7
18.05.2021	5,3	3,9
25.05.2021	4,3	3,9
27.07.2021	5,5	5,0
10.08.2021	5,3	4,5
17.08.2021	4,8	4,8
24.08.2021	5,9	3,9
31.08.2021	4,6	5,6
07.09.2021	5,8	4,5
14.09.2021	5,9	3,8
21.09.2021	6,1	3,9

Tabelle 8-11: Vergleich des CSB<sub>gel</sub> vor und nach der Entwässerung zur Überprüfung eines möglichen Eintrags durch das verwendete Filterhilfsmittel

Datum	CSB <sub>gel</sub> in mg L <sup>-1</sup>		CSB <sub>gel</sub> -Verhältnis Nach Entwässerung/ Vor Entwässerung
	Vor Entwässerung	Nach Entwässerung	
17.11.2020	6.895	7.439	1,08
24.11.2020	8.510	8.320	0,98
01.12.2020	10.295	9.185	0,89
08.12.2020	11.830	12.930	1,09
15.12.2020	13.545	12.235	0,90
19.01.2021	8.015	7.765	0,97
26.01.2021	9.990	10.130	1,01



Tabelle 8-12: Überprüfung der VFA-Stabilität im VFA-Speicher der Pilotanlage

Datum	Stoffmengenverhältnis in %	CSB <sub>VFA</sub> in mg L <sup>-1</sup> nach Auffüllen nach 7 Tagen	CSB <sub>VFA</sub> -Verhältnis nach Auffüllen/ nach 7 Tagen
	Ac:Pro:iso-Bu:Bu:iso-Val:Val:Cap nach Auffüllen nach 7 Tagen		
23.03.21	54:29:2:8:2:4:1	8.111	0,95
30.03.21	53:29:2:9:2:4:1	8.511	
30.03.21	53:30:1:9:2:4:1	7.808	0,89
06.04.21	55:29:2:8:2:4:1	8.765	
06.04.21	54:30:1:8:2:4:1	9.048	0,98
13.04.21	55:29:1:8:2:4:1	9.255	
13.04.21	53:31:1:8:2:4:1	8.731	0,97
20.04.21	52:31:1:8:2:4:1	8.986	
21.04.21 <sup>1</sup>	50:32:1:9:2:5:1	8.537	1,05
27.04.21	51:32:1:9:2:4:1	8.120	
27.04.21	50:32:1:9:2:4:1	7.931	1,00
04.05.21	50:33:1:9:2:4:1	7.945	
04.05.21	52:32:1:8:2:4:1	9.213	1,00
11.05.21	52:32:1:8:2:4:1	9.222	
11.05.21	52:31:1:9:2:4:1	7.964	1,04
18.05.21	52:31:1:9:2:4:1	7.644	

<sup>1</sup> Vor der Probenahme am 20.04.21 wurde der Tank nicht durchmischt, daher wurde die Probe einen Tag später erneut genommen.

Tabelle 8-13: VFA-Anteil der Primärschlammversäuerung-Batches, berechnet mit  $CSB_{gel}$  bzw.  $CSB_{hom}$  als Basis

Datum	$CSB_{VFA}/CSB_{hom}$	$CSB_{VFA}/CSB_{gel}$
17.11.20	0,58	0,67
24.11.20	0,55	0,66
01.12.20	0,58	0,67
08.12.20	0,71	0,74
15.12.20	0,54	0,64
19.01.21	0,76	0,90
26.01.21	0,72	0,81
09.03.21	0,83	0,89
16.03.21	0,73	0,84
23.03.21	0,77	0,78
30.03.21	0,80	0,86
06.04.21	0,81	0,89
13.04.21	0,65	0,81
20.04.21	0,71	0,84
04.05.21	0,72	0,78
11.05.21	0,72	0,79
18.05.21	0,71	0,74
25.05.21	0,71	0,72
27.07.21	0,54	0,62
10.08.21	0,67	0,72
17.08.21	0,63	0,72
24.08.21	0,59	0,70
31.08.21	0,64	0,70
07.09.21	0,37	0,55
14.09.21	0,62	0,70
21.09.21	0,62	0,70
<b>Mittelwert ± Stabw.</b>	<b>0,67 ± 0,10</b>	<b>0,75 ± 0,09</b>

Tabelle 8-14: Zeitlicher Verlauf der relativen PHA-Verluste nach der Akkumulation unbehandelter Proben bei drei Versuchsdurchläufen

<b>Zeit nach Akkumulation</b>	<b>PHA-Gehalt</b>	<b>Relative Abnahme des PHA-Gehalts im Vergleich zu 0 h</b>
in h	in % der TS	in %
<b>Versuch 1</b>		
0	15	0
0,5	13	-16
1	13	-17
2	12	-18
3	11	-26
4	8	-45
5	8	-48
6	7	-50
<b>Versuch 2</b>		
0	30	0
0,5	31	3
1	31	3
2	29	-5
3	29	-3
4	27	-9
5	28	-8
6	23	-23
<b>Versuch 3</b>		
0	26	0
0,5	29	10
1	29	9
2	25	-4
3	26	-2
4	21	-20
5	24	-7
6	19	-27

## A 5 Ergänzende Daten zur Bemessung der PHA-Produktionsvarianten

Tabelle 8-15: CSB<sub>hom</sub> des rohen Primärschlammes zur Versäuerung in der Pilotanlage und erzielte VFA-Ausbeute der einzelnen Batches

Datum	CSB <sub>hom,PS,roh</sub> in g L <sup>-1</sup>	VFA-Ausbeute
03.09.2020	54,9	0,14
17.11.2020	32,8	0,15
24.11.2020	39,4	0,14
01.12.2020	47,7	0,13
08.12.2020	41,7	0,23
15.12.2020	43,7	0,18
19.01.2021	41,9	0,17
26.01.2021	48,5	0,17
09.03.2021	37,2	0,24
16.03.2021	45,3	0,20
23.03.2021	35,4	0,23
30.03.2021	52,5	0,20
06.04.2021	42,6	0,27
13.04.2021	45,5	0,17
20.04.2021	46,1	0,21
27.04.2021	36,6	0,22
04.05.2021	40,6	0,25
11.05.2021	39,9	0,19
25.05.2021	33,4	0,27
27.07.2021	23,1	0,11
10.08.2021	49,2	0,20
17.08.2021	43,3	0,24
24.08.2021	41,0	0,17
31.08.2021	58,2	0,11
07.09.2021	43,2	0,07
14.09.2021	38,4	0,11
21.09.2021	26,3	0,17
<b>Mittelwert ± Stabw.</b>	<b>41,8 ± 7,7</b>	<b>0,18 ± 0,05</b>

Tabelle 8-16: Trockenrückstand des rohen Primärschlammes der KA Buchenhofen; Auszug aus (Koch 2020b)

<b>Datum</b>	<b>TR<sub>PS,roh</sub> in %</b>
21.11.2019	5,3
28.11.2019	4,5
05.12.2019	3,5
12.12.2019	3,0
02.01.2020	2,8
09.01.2020	4,4
06.02.2020	3,9
13.02.2020	4,1
20.02.2020	5,0
27.02.2020	4,0
05.03.2020	6,6
09.03.2020	4,2
<b>Mittelwert ± Stabw.</b>	<b>4,3 ± 1,0</b>

## A 6 Ergänzungen zur Auslegung der Selektion und Akkumulation

Tabelle 8-17: Bemessung der 1. Prozessvariante (Selektion und Akkumulation) mit eingesetzten Zahlenwerten

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen der Selektion	$V_S = \frac{B_{d,Z,CSB-VFA}}{B_{R,S,CSB-VFA} + \frac{2}{16} \cdot B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F} =$	
	$V_S = \frac{2.924 \frac{kg}{d}}{0,5 \frac{kg}{m^3 d} + \frac{2}{16} \cdot 0,1 \frac{kg}{m^3} \cdot 48} =$	2.658 m <sup>3</sup>
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \frac{1}{16} \cdot V_S =$	
	$V_{A,0} = \frac{1}{16} \cdot 2.658 \text{ m}^3 =$	166 m <sup>3</sup>
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	$V_{A,End} = V_{A,0} + V_{A,0} \frac{B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}} =$	
	$V_{A,End} = 166 \text{ m}^3 + 166 \text{ m}^3 \frac{0,1 \frac{kg}{m^3} \cdot 48}{41,8 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,18} =$	272 m <sup>3</sup>
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Akkumulation	$B_{d,A,CSB-VFA} = 2 \cdot V_{A,0} \cdot B_{R,S,CSB-VFA} \cdot n_F =$	
	$B_{d,A,CSB-VFA} = 2 \cdot 166 \text{ m}^3 \cdot 0,5 \frac{kg}{m^3 d} \cdot 48 =$	1.595 $\frac{kg}{d}$
Tägliche CSB <sub>VFA</sub> -Fracht für Selektion	$B_{d,S,CSB-VFA} = B_{d,Z,CSB-VFA} - B_{d,A,CSB-VFA} =$	
	$B_{d,S,CSB-VFA} = 2.924 \frac{kg}{d} - 1.595 \frac{kg}{d} =$	1.329 $\frac{kg}{d}$
Tägliches PHA-Produktionspotential	$M_{d,PHA} = V_{A,0} \cdot X_{TS,A} \cdot W_{oTS} \cdot W_{PHA} \cdot n_A =$	
	$M_{d,PHA} = 166 \text{ m}^3 \cdot 6 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,7 \cdot 0,4 \cdot 2 \frac{1}{d} =$	558 – 1.116 <sup>1</sup> $\frac{kg}{d}$
Tägliches Brauchwasservolumen für Selektion	$Q_{BW} = V_S \cdot \frac{1}{\tau} - \frac{B_{R,S,CSB-VFA}}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}} \cdot V_S =$	
	$Q_{BW} = 2.658 \text{ m}^3 \cdot \frac{1}{4 \text{ d}} - \frac{0,5 \frac{kg}{m^3 d}}{41,8 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,18} \cdot 2.658 \text{ m}^3 =$	488 $\frac{m^3}{d}$

<sup>1</sup> 558 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 40 % und 1.116 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 80 %.

Tabelle 8-18: Bemessung der 2. Prozessvariante (nur Selektion) mit eingesetzten Zahlenwerten

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen der Selektion	$V_S = \frac{Q_{VFA}}{\frac{B_{R,S,CSB-VFA}}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}}} =$	
	$V_S = \frac{\frac{389 \frac{m^3}{d}}{\frac{2 \frac{kg}{m^3} \cdot d}{41,8 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,18}}}{=} =$	1.462 m <sup>3</sup>
Tägliches PHA-Produktionspotential	$M_{d,PHA} = \frac{V_S}{t_{TS}} \cdot X_{TS,A} \cdot w_{oTS} \cdot w_{PHA} =$	
	$M_{d,PHA} = \frac{1.462 \frac{m^3}{d}}{4 d} \cdot 6 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,7 \cdot 0,4 =$	614 – 921 <sup>1</sup> $\frac{kg}{d}$

Tabelle 8-19: Bemessung der 3. Prozessvariante (nur Akkumulation) mit eingesetzten Zahlenwerten

	Berechnung	Ergebnis
Reaktionsvolumen zu Beginn der Akkumulation	$V_{A,0} = \frac{Q_{VFA}}{\frac{B_{R,A,CSB-VFA} \cdot n_F \cdot n_A}{c_{CSB,PS} \cdot Y_{VFA}}} =$	
	$V_{A,0} = \frac{\frac{389 \frac{m^3}{d}}{\frac{0,1 \frac{kg}{m^3} \cdot 48 \cdot \frac{1}{d}}{\frac{kg}{m^3} \cdot 0,18}}}{=} =$	609 m <sup>3</sup>
Reaktionsvolumen am Ende der Akkumulation	$V_{A,End} = V_{A,0} + \frac{Q_{VFA}}{n_A} =$	
	$V_{A,End} = 609 \frac{m^3}{d} + \frac{389 \frac{m^3}{d}}{\frac{1}{d}} =$	998 m <sup>3</sup>
Tägliches PHA-Produktionspotential	$M_{d,PHA} = V_{A,0} \cdot X_{TS,A} \cdot w_{oTS} \cdot w_{PHA} \cdot n_A$	
	$M_{d,PHA} = 609 \frac{m^3}{d} \cdot 6 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,7 \cdot 0,4 \cdot 1 \frac{1}{d}$	1.023 – 1.535 <sup>2</sup> $\frac{kg}{d}$

<sup>1</sup> 614 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 40 % und 921 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 60 %.

<sup>2</sup> 1.023 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 40 % und 1.535 kg d<sup>-1</sup> bei einem PHA-Gehalt von 60 %.

## A 7 Versuche zur Bestimmung der Sauerstoffzehrung während der Famine-Phase

Zur Bestimmung des Sauerstoffbedarfs während der Famine-Phase wurde versucht, die Sauerstoffzehrung zu Beginn und am Ende der Famine-Phase zu bestimmen. Dazu wurde im Selektionslauf 1.1 während der Famine-Phase die Belüftung ausgeschaltet und in einem ersten Test die Biomasse mit einem Stab manuell in Schwebelage gehalten. Um eine bessere Durchmischung zu ermöglichen, wurde in zwei weiteren Messungen eine Tauchpumpe verwendet. Die Sauerstoffzehrung wurde bei den jeweiligen Versuchen als Steigung des DO-Konzentrationsverlaufs abgelesen (s. Abbildung 8-10 und Abbildung 8-11). Mit den dazugehörigen TS-Gehalten konnte eine Feststoffspezifische Sauerstoffzehrung berechnet werden (s. Tabelle 8-20). Wegen der stark unterschiedlichen Ergebnisse wurden weitere Zehrversuche durchgeführt, jedoch mit einer anderen Selektionsvariante, die nur zu geringen PHA-Gehalten in der Akkumulation führte (s. Uhrig et al. 2022). Es ist daher anzunehmen, dass auch während der Selektion nach der Feast-Phase nur wenig PHA in den Zellen war. Eine Übertragbarkeit auf den Sauerstoffbedarf durch den PHA-Abbau in der Famine-Phase ist daher nicht gegeben. Erneute Versuche während der Selektionsläufe 1.2 und 1.3 konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden.

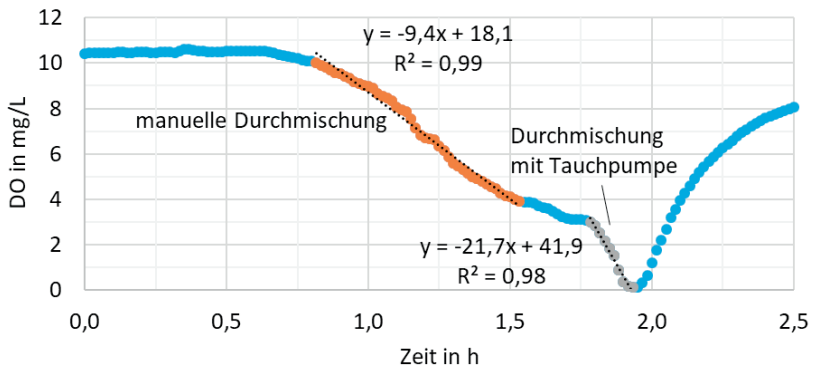


Abbildung 8-10: Sauerstoffzehrversuche zum Start der Famine-Phase im Selektionslauf 1.1 nach 13 Tagen Selektion; Vergleich der manuellen Durchmischung mit der Durchmischung mit einer Tauchpumpe



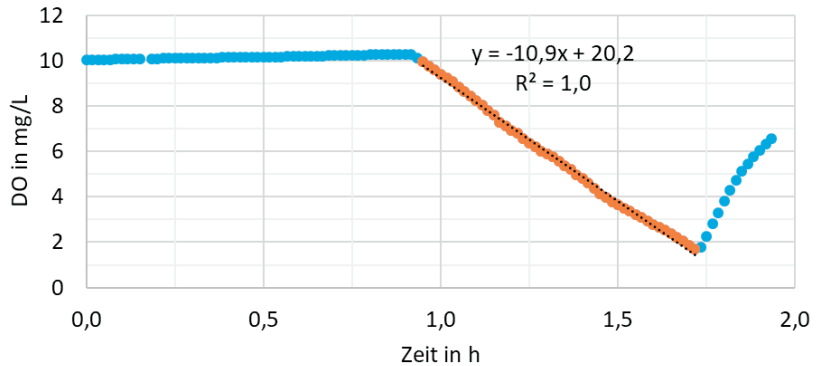


Abbildung 8-11: Sauerstoffzehrversuch am Ende der Famine-Phase im Selektionslauf 1.1 nach 13 Tagen Selektion

Tabelle 8-20: Sauerstoffzehrung zum Start und am Ende der Famine-Phase

<b>Zeitpunkt und Art der Durchmischung</b>	<b>DO-Zehrung in <math>\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}</math></b>	<b>TS in <math>\text{g L}^{-1}</math></b>	<b>TS-spez. DO-Zehrung in <math>\text{g kg}^{-1} \text{h}^{-1}</math></b>
Start Famine-Phase Manuelle Durchmischung	-9,4	0,6	-15,7
Start Famine-Phase Durchmischung mit Tauchpumpe	-21,7	0,6	-36,2
Ende Famine-Phase Durchmischung mit Tauchpumpe	-10,9	0,6	-18,2

## A 8 Auslegung der Trocknung nach DWA M 379 2021

Tabelle 8-21: Annahmen und Eingangsdaten zur Bemessung der Trocknung DWA M 379 2021 für die drei Prozessvarianten

Parameter	Formelzeichen	Annahme	Einheit
Trocknungszeit	$t_T$	1	h
Dichte des PHA-Schlammes (Dickschlamm)	$\delta_{DS}$	1	kg L <sup>-1</sup>
TR PHA-Schlamm (Dickschlamm)	TR <sub>DS</sub>	20	%
TR Trockenschlamm	TR <sub>TKS</sub>	95	%
Wärmekapazität des Trockenrückstands	$c_{TR}$	1,2	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Wärmekapazität des Wassers	$c_{Wasser}$	4,2	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Trocknungstemperatur	$T_T$	100	°C
Temperatur des Dickschlammes	$T_{DS}$	20	°C
Verdampfungsenthalpie des Wassers bei 100 °C	$r$	2.258	kJ kg <sup>-1</sup>
Wärmekapazität des Wasserdampfes	$c_{Dampf}$	2,0	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Brüdentemperatur	$T_{Brüden}$	120	°C

Tabelle 8-22: Formeln zur Bemessung der Trocknung nach DWA M 379 2021

Parameter	Berechnung
Trockenmasse- durchsatz	$\dot{m}_{TR} = \frac{V_{PHA-S}}{t_T} \cdot \delta_{DS} \cdot TR_{DS}$
Massenstrom des Dickschlammes	$\dot{m}_{DS} = \frac{\dot{m}_{TR} \cdot 100 \%}{TR_{DS}}$
Massenstrom des Trockenguts	$\dot{m}_{TKS} = \frac{\dot{m}_{TR} \cdot 100 \%}{TR_{TKS}}$
Wasserver- dampfungs- leistung	$\dot{m}_{Verdampfung} = \dot{m}_{TR} \cdot \left( \frac{100 \%}{TR_{DS}} - \frac{100 \%}{TR_{TKS}} \right)$
Erwärmung des Dickschlammes auf Trocknungs- temperatur	$\dot{Q}_{Erw,DS} = \dot{m}_{DS} \cdot c_{DS} \cdot (T_T - T_{DS}) \cdot \frac{1 h}{3600 s}$
mit	Wärmekapazität des Dickschlammes $c_{DS} = \frac{TR_{DS}}{100 \%} \cdot c_{TR} + \frac{100 \% - TR_{DS}}{100 \%} \cdot c_{Wasser}$
Energie zur Wasserver- dampfung	$\dot{Q}_{Verdampf.} = \dot{m}_{Verdampf.} \cdot r \cdot \frac{1 h}{3600 s}$
Überhitzung des Wasserdampfes (Brüden)	$\dot{Q}_{Überhitz. Brüden} = \dot{m}_{Verdampf.} \cdot c_{Dampf} \cdot (T_{Brüden} - T_T) \cdot \frac{1 h}{3600 s}$
Überhitzung Trockengut	$\dot{Q}_{Überhitz. TKS} = \dot{m}_{TKS} \cdot c_{TKS} \cdot (T_{Brüden} - T_T) \cdot \frac{1 h}{3600 s}$
mit	Wärmekapazität des Trockenguts $c_{TKS} = \frac{TR_{TKS}}{100 \%} \cdot c_{TR} + \frac{100 \% - TR_{TKS}}{100 \%} \cdot c_{Wasser}$
Wärmeverluste	$\dot{Q}_{Verluste} = 5 \% \cdot (\dot{Q}_{Erw,DS} + \dot{Q}_{Verdampf.} + \dot{Q}_{Überhitz. Brüden} + \dot{Q}_{Überhitz. TKS})$
Gesamter Energiebedarf	$\dot{Q}_{Trocknung} = \dot{Q}_{Erw,DS} + \dot{Q}_{Verdampf.} + \dot{Q}_{Überhitz. Brüden} + \dot{Q}_{Überhitz. TKS} + \dot{Q}_{Verluste}$
Täglicher Energiebedarf	$\dot{Q}_d = \dot{Q}_{Trocknung} \cdot t_T \cdot n_A$

Tabelle 8-23: Ergebnisse der Bemessung der Trocknung nach DWA M 379 2021

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>1. Variante</b>	<b>2. Variante</b>	<b>3. Variante</b>
Trockenmassedurchsatz $\dot{m}_{TR}$	kg h <sup>-1</sup>	997	1.096	3.655
Massenstrom des Dickschlammes $\dot{m}_{DS}$	kg h <sup>-1</sup>	4.983	5.482	18.273
Massenstrom des Trockenguts $\dot{m}_{TKS}$	kg h <sup>-1</sup>	1.049	1.154	3.847
Wasserverdampfungsleistung $\dot{m}_{Verdampfung}$	kg h <sup>-1</sup>	3.934	4.328	14.426
Erwärmung des Dickschlammes auf Trocknungstemperatur $\dot{Q}_{Erw,DS}$	kW	399	439	1.462
Wasserverdampfung $\dot{Q}_{Verdampfung}$	kW	2.468	2.714	9.048
Überhitzung des Wasserdampfes (Brüden) $\dot{Q}_{Überhitzung\ Brüden}$	kW	44	160	48
Überhitzung Trockengut $\dot{Q}_{Überhitzung\ TKS}$	kW	9	10	32
Wärmeverluste $\dot{Q}_{Verluste}$	kW	146	161	535
Gesamtenergiebedarf $\dot{Q}_{Trocknung}$	kW	3.065	3.371	11.237
Täglicher Energiebedarf $\dot{Q}_d$	kWh d <sup>-1</sup>	6.130	6.742	11.237

# Lebenslauf

**Thomas Uhrig M.Sc.**

---

## **Beruflicher Werdegang**

Seit 02/2016 Wissenschaftlicher Mitarbeiter des Fachgebietes Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung der RPTU Kaiserslautern-Landau (bis 12/2022 TU Kaiserslautern)

---

## **Ausbildung und Studium**

10/2012-12/2015 Studium der Umweltschutztechnik an der Universität Stuttgart mit dem Abschluss Master of Science

03/2009-02/2012 Studium der Umwelttechnik an der Hochschule RheinMain in Rüsselsheim mit dem Abschluss Bachelor of Engineering

10/2008-03/2009 Studium der Meteorologie an der Goethe Universität in Frankfurt am Main

03/2007 Abitur am Eleonoren-Gymnasium in Worms

---

# Schriftenreihe Wasser Infrastruktur Ressourcen

---

## bereits veröffentlicht wurden

- Band 1 **Tagungsband (2018)**  
Regenwasser in urbanen Räumen  
aqua urbanica trifft RegenwasserTage 2018  
ISBN 978-3-95974-086-9
- Band 2 **Dissertation Hürter, Hagen (2018)**  
Erarbeitung gebietsspezifischer Anwendungsempfehlungen  
für bi-direktional gekoppelte 1D-2D-Überflutungsberechnungen  
ISBN 978-3-95974-087-6
- Band 3 **Dissertation Baron, Silja (2018)**  
Analyse von Transformationspfaden zur Ableitung von Handlungsempfehlungen für die Abwasserentsorgung im ländlichen Raum  
ISBN 978-3-95974-096-8
- Band 4 **Dissertation Scheid, Christian (2018)**  
GIS-basierte Starkregen-Risikoanalyse unter besonderer Berücksichtigung von Datenerfordernissen und methodischer Aussagefähigkeit  
ISBN 978-3-95974-102-6
- Band 5 **Dissertation Schäfer, Michael (2019)**  
Ein methodischer Ansatz zur Bereitstellung energetischer Flexibilität durch einen anpassungsfähigen Kläranlagenbetrieb  
ISBN 978-3-95974-108-8
- Band 6 **Festschrift zur Verabschiedung von Prof. Dr.-Ing. Theo G. Schmitt (2019)**  
Siedlungswasserwirtschaft 'from K'Town to KOSMOS'  
ISBN 978-3-95974-104-0
- Band 7 **Dissertation Bachmann-Machnik, Anna (2020)**  
Optimierung des Betriebs von Kanalnetzen im Mischsystem  
auf Basis von Online-Messdaten  
ISBN 978-3-95974-128-6
- Band 8 **Dissertation Gelhardt, Laura (2020)**  
Charakterisierung von Feststoffen auf urbanen Verkehrsflächen als potenzielle Schadstoffträger im Niederschlagsabfluss -  
Entwicklung einer Methode zur Messung der Sinkgeschwindigkeit und absetzrelevanter Kenngrößen  
ISBN 978-3-95974-139-2
- Band 9 **Dissertation Vergara Araya, Monica (2023)**  
Development and Evaluation of Strategies for Improving Norm Compliance for Nitrogen Compounds and Reducing Energy Consumption in Wastewater Treatment via Dynamic Simulation  
ISBN 978-3-95974-194-1

---

Band 10 **Dissertation Uhrig, Thomas (2023)**

Eignung von kommunalen und industriellen Abwasserströmen für die  
PHA-Produktion und Ansätze zum Up-Scaling des Prozesses  
ISBN 978-3-95974-199-6

# wasser infrastruktur ressourcen



**Rheinland-Pfälzische Technische Universität  
Kaiserslautern-Landau**

Fachgebiet Ressourceneffiziente Abwasserbehandlung  
Fachgebiet Siedlungswasserwirtschaft  
Zentrum für Innovative AbWassertechnologien

Paul-Ehrlich-Straße  
67663 Kaiserslautern  
☎ +49 631 205-3685  
<https://bauing.rptu.de/ags/wir>



ISSN: 2570-1460 | ISBN: 978-3-95974-199-6