

## Hydrolyse und Versäuerung von Abwässern der Zuckerindustrie in Fließbettreaktoren - Entwicklung und Maßstabsvergrößerung

|                          |   |
|--------------------------|---|
| <b>Koordinierung:</b>    | Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn  |
| <b>Forschungsstelle:</b> | Technische Universität Braunschweig<br>Institut für Technische Chemie, Abt. für Technologie der Kohlenhydrate<br>Prof. Dr. K. Buchholz/PD Dr. H.-J. Jördening |
| <b>Industriegruppe:</b>  | Verein der Zuckerindustrie e.V., Bonn   |
|                          | Projektkoordinator: Dr. A. Pellegrini, Nordzucker AG, Braunschweig  |
| <b>Laufzeit:</b>         | 2001 – 2003   |
| <b>Zuwendungssumme:</b>  | € 209.660,--<br>(Förderung durch BMWi via AiF/FEI)  |

### Ausgangssituation:

Derzeit besteht die Abwasserreinigung in der Zuckerindustrie aus drei räumlich getrennten Teilschritten: Hydrolyse/Versäuerung, Methanisierung des versäuerten Abwassers und Nitrifikation/Denitrifikation von organisch schwach belastetem Abwasser. Während für den zweiten und den dritten Teilschritt jeweils kleinräumige Verfahren genutzt werden, wird die Hydrolyse überwiegend in Teichen durchgeführt. Das erfordert - bei den Winter gegebenen Witterungsbedingungen - hohe Verweilzeiten zur vollständigen Versäuerung des Abwassers. Alternativ werden auch Hydrolysereaktoren eingesetzt, die aufgrund der Randbedingungen (einstufiger kontinuierlicher Kessel ohne Rückführung der Bakterien) jedoch nur zur Vervollständigung der Versäuerung eingesetzt werden können. Ein generelles Problem besteht in der stark schwankenden Produktzusammensetzung der Hydrolyse, die häufig zu schweren Betriebsstörungen in der nachfolgenden Methangärung führt.

Untersuchungen zur Hydrolyse sind in der Literatur beschrieben, überwiegend jedoch zur Umsetzung einfacher Substrate, wie z.B. von Glucose, und für den Rührkessel als Reaktorsystem. Dabei beschränken sich die Ergebnisse fast ausschließlich auf eine beschreibende Darstellung. Die Integration der Ergebnisse in ein Modell, das geeignet wäre, die Dynamik der Versäuerung in Abhängigkeit der relevanten Größen (z.B. pH, T, Verweilzeit) wiederzugeben, ist bisher nicht erfolgt. Nur wenige Untersuchungen befassen sich

trotz der Vorteile der Immobilisierung mit dem Einsatz von Fest- oder von Fließbettreaktoren zur Hydrolyse.

Ziel dieses Vorhabens war deshalb die Entwicklung eines Hochleistungssystems zur Hydrolyse/Versäuerung von Abwässern der Ernährungsindustrie. Im Rahmen dessen sollten funktionale Zusammenhänge zwischen geeigneten Stellgrößen (pH, T, Verweilzeit) und dem Produktspektrum der Versäuerung untersucht und damit ein Modell zur Beschreibung des dynamischen Systemverhaltens erarbeitet werden.

### Forschungsergebnisse:

Die Basis für die Entwicklung eines Fließbettsystems zur Versäuerung von Zuckerfabrikabwässern wurde zunächst in Laborversuchen gelegt, in denen die Entwicklung eines Biofilms auf verschiedenen Trägermaterialien (Sand, Bimsstein, Koks) in Fließbetten und als Funktion von Expansion, Substratversorgung sowie Konzentrationseinflüssen untersucht wurde. Für den dabei ausgewählten Träger wurde die Reaktionskinetik der Hydrolyse und Versäuerung in Abhängigkeit verschiedener Größen (z.B. pH, T, Verweilzeit) untersucht. Insbesondere mussten geeignete Parameter für die Konstruktion und Betriebsweise des Pilotreaktors gefunden werden. Parallele Untersuchungen in einer Zuckerfabrik ergaben, dass der über den Klassierer abgeschiedene Sand kaum zeitlichen Schwankungen in der mittleren Partikelgröße

unterliegt, und das Korngrößenspektrum (200–500  $\mu\text{m}$ ) für einen technischen Einsatz geeignet ist. Bereits im Labormaßstab konnten mit feineren Sand (100–300  $\mu\text{m}$ ) Umsatzleistungen an Saccharose von bis zu 180 g/(L·d) (Raum-Zeit-Ausbeuten) erzielt werden.

Die Ergebnisse von Untersuchungen zur Hydrolyse in den Abwasserkreisläufen der Zuckerfabriken wiesen auf eine schon im Schwemmwasserkreislauf erfolgende Versäuerung der dort eluierten Saccharose zu Milchsäure hin. Die anderen säurebildenden Stoffwechselwege laufen hier nur bedingt ab (je nach pH und Temperatur). Über den gesamten Messzeitraum in den Kampagnen mehrerer untersuchter Zuckerfabriken wurden in keinem Fall nennenswerte Anteile an Saccharose im Zulauf zum Versäuerungsteich bzw. den folgenden Versäuerungsreaktoren gefunden. Auch Milchsäure, die als zentrale Intermediärkomponente in Abhängigkeit von den Bedingungen zu den einfachen Fettsäuren umgesetzt wird, ist oft schon vor den eigentlich dafür vorgesehenen Stellen (Versäuerungsteich, -reaktor) nahezu vollständig umgesetzt. Insgesamt zeigte sich an diesen Ergebnissen, dass man, um eine hinsichtlich der Produktsammensetzung gezielte Versäuerung zu erreichen, schon viel früher ansetzen muss, als dies bei den in der Technik realisierten Anlagen der Fall ist.

Die Ergebnisse aus dem Betrieb des Pilotfließbettreaktors mit Schwemmwasser zeigen deutlich, dass sich aus der Saccharose Milchsäure bildet. Infolgedessen stellt sich ein sehr niedriger pH-Wert im Reaktor ein. Eine Umsetzung der Milchsäure erfordert höhere Verweilzeiten, eine gezielte pH-Änderung war nicht vorgesehen. Die im Pilotmaßstab erreichten Raum-Zeit-Ausbeuten waren daher erwartungsgemäß geringer.

#### **Wirtschaftliche Bedeutung:**

Gelingt die Einführung eines gesteuerten kleinräumigen Systems zur Versäuerung/Hydrolyse von Abwasser, könnten großräumige Niedriglastanlagen (Teiche) ersetzt werden. Der für Teichwirtschaft erforderliche hohe Wartungsaufwand entfällt. Die Betriebsstörungen von Methanreaktoren (durch unvollständige Versäuerung oder Produktsammensetzung) können mit einem kleinräumigen System zur Versäuerung durch Vergleichmäßigung der Reaktionsbedingungen beseitigt werden. Damit wird die Betriebsstabilität der Abwasserreinigung erhöht und die Gefahr der Betriebsstilllegung reduziert.

Für Zuckerfabriken allgemein ergeben sich bei Nutzung dieses Systems Einsparungen aus der Reduzierung von derzeit erforderlichen Volumina zur Abwasserreinigung. Zudem kann damit die Gefahr von Betriebsstilllegungen reduziert werden, die in der Vergangenheit schon mehrfach der beschriebenen Störanfälligkeit des Anaerobprozesses wegen gegeben war.

Bei Einsatz im Prozesswasser-Kreislauf (Schwemmwasser) kann weitgehend auf die Zugabe von Kalkmilch ( $\text{CaCO}_3$ ) verzichtet werden und somit pro Kampagne mehr als 1.000 t Kalk/Fabrik eingespart werden. Wegen der hohen hydraulischen Belastung und des zu erwartenden Feststoffgehalts im Schwemmwasser ist dies nur mit dem Fließbettssystem sowohl für die Versäuerung als auch für die Methanisierung erreichbar. Nach erfolgreichem Abschluss eines früheren FEI-Vorhabens (AiF/FEI-FV 10503 N bzw. 9769 N) bestehen die Voraussetzungen für eine Implementierung des Verfahrens, (Fließbettreaktor zur Methanogenese) derzeit in drei deutschen Zuckerfabriken.

Daneben ist das Verfahren besonders auch für kleinere Unternehmen mit organischen Abwässern (z.B. Stärke, Saft, Gemüse) geeignet, die sich wegen der Kosten von der kommunalen Abwasserreinigung unabhängig machen wollen. Für diesen Teilschritt kann so, ohne große Flächen, mit einem kleinen Modul bei geringen Investitionskosten eine sichere Versäuerung realisiert werden.

#### **Publikationen (Auswahl):**

1. FEI-Schlussbericht 2004

#### **Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität Braunschweig  
Institut für Technische Chemie  
Abt. für Technologie der Kohlenhydrate  
Langer Kamp 5, 38106 Braunschweig  
Tel.: 0531/380 09-20, Fax: 0531/380 09-88  
E-Mail: k.buchholz@tu-bs.de  
und: A.joerdening@tu-bs.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn  
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150  
E-Mail: fei@fei-bonn.de