

Thermische, chemische und biochemische Desintegrationsverfahren

3. Arbeitsbericht der ATV/DVWK Arbeitsgruppe AK-1.6 „Klärschlamm-desintegration“ Stand: 24.03.2003

Mitgearbeitet haben:

Dr.-Ing. Karl Böcker, Wuppertal

Dipl.-Ing. Bernhard Eder, München

Dr.-Ing. Julia Kopp, Lengede

Prof. Dr. rer. pol. Peter M. Kunz, Mannheim

Dr.-Ing. Johannes Müller, Braunschweig (Sprecher)

Prof. Dr.-Ing. Uwe Neis, Hamburg

Dr.-Ing. Jürgen Oles, Gladbeck

Dr.-Ing. Rolf Otte-Witte, Elze

Dr.-Ing. Karl-Georg Schmelz, Essen

Dipl.-Ing. Kainan Seiler, Darmstadt

Dr. rer. nat. Andreas Tiehm, Karlsruhe (stellv. Sprecher)

1	Grundlagen.....	2
1.1	Thermische Desintegration	3
1.2	Chemische Desintegration.....	3
1.2.1	Chemische Oxidation.....	3
1.2.2	Chemische Hydrolyse	4
1.3	Enzymatische/Biochemische Desintegration.....	4
2	Anwendungsgebiete	4
2.1	Schlammstabilisierung und Denitrifikationsunterstützung (A, B, C, D, F)	5
2.2	Blähschlamm- und Schwimmschlamm- sowie Schaumbekämpfung (B, E).....	6
2.3	Verbesserung der Entwässerung (D2, G).....	6
2.4	Entseuchung	6
3	Thermische Desintegrationsverfahren.....	6
3.1	Thermische Verfahren < 100 °C	7
3.2	Thermische Verfahren > 100 °C	7
4	Chemische Desintegrationsverfahren.....	8
4.1	Chemische Oxidationsverfahren.....	8
4.1.1	Verfahren der thermisch chemischen Nassoxidation.....	8
4.1.2	Behandlung mit Ozon oder Wasserstoffperoxid	9
4.2	Chemische Hydrolyseverfahren.....	10
4.2.1	Alkalische Hydrolyseverfahren.....	10
4.2.2	Saure Hydrolyseverfahren.....	10
5	Biochemische Desintegrationsverfahren.....	10
5.1	Primärschlammhydrolyse	11
5.2	Hydrolyse von Roh- und Überschussschlamm	11
5.3	Enzyme und „Biomittel“ als Zusatzstoffe	11
6	Sekundäre Auswirkungen	12
7	Zusammenfassender Vergleich der Verfahren.....	13
8	Literatur	14

Vorbemerkung

Nachdem sich die Arbeitsgruppe in den ersten beiden Berichten [1,2] mit den mechanischen Verfahren der Klärschlamm-Desintegration befasst hat, werden in diesem Bericht die Verfahren der thermischen, chemischen und biochemischen Desintegration dargestellt. In einem nachfolgenden Bericht werden schließlich alle Methoden hinsichtlich betrieblicher und wirtschaftlicher Aspekte verglichen.

1 Grundlagen

Historisch gesehen wurden thermische und chemische Behandlungsverfahren zunächst zur Konditionierung von Schlamm mit dem Ziel der Verbesserung der Entwässerung eingesetzt. In diesem Bericht steht der Aspekt der Zellwand-zerstörenden Wirkung im Vordergrund, also die Desintegration und die damit verbundenen Auswirkungen auf verschiedene Schritte der Schlammbehandlung.

Kernstück sowohl bei der thermischen als auch der chemischen und biochemischen Desintegration sind die Hydrolyse und/oder Oxidation, weshalb diese vorab erläutert werden.

Unter **Hydrolyse** ist die (Ab-)Spaltung langkettiger, organischer Moleküle in monomere Bausteine durch Anlagerung von Wasser zu verstehen. Die Hydrolyse erfolgt:

- physikalisch durch Druck und Temperaturerhöhung,
- chemisch durch Säuren oder Laugen
- biochemisch katalysiert durch Enzyme, anaerob oder aerob,
- durch Kombinationen davon

Als Hydrolysemittel kommen im Schlammbereich in Betracht:

- Wasser und anorganische Säuren bzw. Basen,
- Alkohole oder organische Säuren
- Wasser und Enzyme

Bei der **Oxidation** gibt ein Atom oder Molekül Elektronen ab. Das Oxidationsmittel nimmt dabei die abgegebenen Elektronen auf und wird damit selbst reduziert. Das bekannteste Oxidationsmittel ist Sauerstoff (O_2). Beispiele für stärkere Mittel sind Ozon (O_3) und Wasserstoff-Peroxid (H_2O_2).

Eine Übersicht über die in diesem Bericht vorgestellten Verfahren zeigt Abbildung 1:

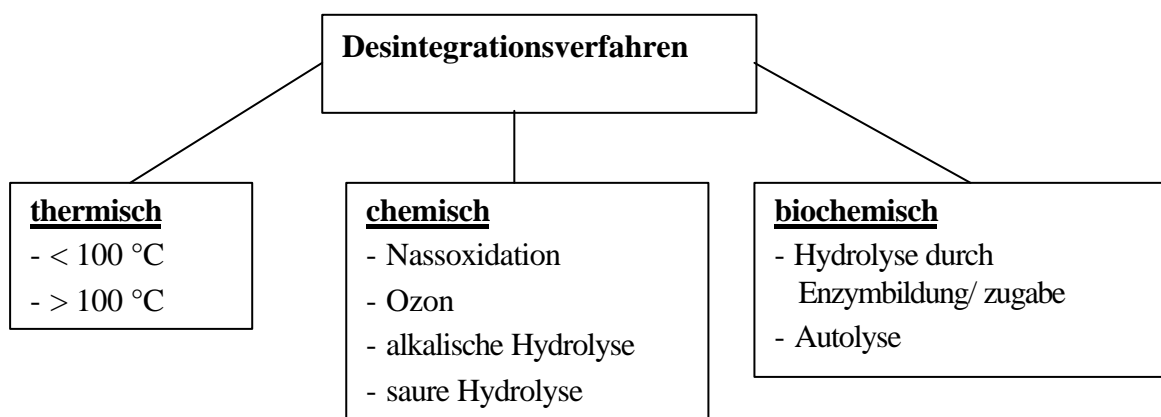


Abb. 1: Übersicht über die Verfahren der thermischen, chemischen und biologischen Desintegration

Um die erreichte Desintegration quantifizieren zu können, kann der Aufschlussgrad bestimmt werden. Zur Bestimmung des Aufschlussgrades A_{CSB} aus der Messung der Freisetzung an CSB wird der Wert für einen 100%igen Aufschluss aus einer Behandlung des Schlammes mit Natronlauge ermittelt [1]. Der A_{CSB} ergibt sich dann aus dem Quotienten $CSB_{Probe}/CSB_{Natronlauge}$, wobei im Zähler wie im Nenner noch der CSB der unbehandelten Probe subtrahiert wird. Häufiger zu finden ist auch eine Angabe zum CSB-Freisetzungsgrad als dem Quotienten aus $CSB_{gelöst}/CSB_{gesamt}$. Die so gemessenen Werte sind deutlich kleiner als der A_{CSB} , da der CSB_{gesamt} größer ist als der $CSB_{Natronlauge}$. In einigen Arbeiten wurde die Abnahme des Gehaltes an organischer Trockensubstanz in der Schlammfeststoffmasse zur Messung des Desintegrationserfolges bestimmt.

1.1 Thermische Desintegration

Die thermische Schlammbehandlung kann unterschieden werden in die thermische Konditionierung, die thermische Desintegration und die Gefrierbehandlung. Während die thermische Konditionierung und die Gefrierbehandlung vornehmlich eine Verbesserung des Wasserabgabevermögens des Schlammes zum Ziele haben, wird mit der thermischen Desintegration vor allem eine Verbesserung nachfolgender Abbauprozesse angestrebt.

Bei der thermischen Konditionierung wird durch die Wahl von Reaktionstemperatur und Behandlungsdauer eine weitgehende Überführung organischer, auch extrazellulärer Bestandteile in den Überstand angestrebt. Der übrig bleibende Schlamm weist einen deutlich geringeren Gehalt organischer, wasserbindender Substanzen auf und erreicht höhere Entwässerungsgrade.

Bei der thermischen Desintegration laufen prinzipiell die gleichen Vorgänge wie bei der thermischen Konditionierung ab, allerdings liegen die Reaktionstemperaturen niedriger. Dadurch werden die organischen Schlammbestandteile in etwas geringerem Umfang hydrolysiert und die Bildung schwerabbaubarer Verbindungen wird reduziert (siehe Kap. 3).

Bei einer Gefrierbehandlung werden durch die Eiskristallbildung Flocken- und Zellstrukturen zerstört. Bei geeigneten Klimabedingungen kann das Gefrieren benutzt werden, um durch die Zerstörung wasserbindender organischer Strukturen das Entwässerungsverhalten des Schlammes zu verbessern. Die mit der Gefrierbehandlung verbundene Freisetzung von Zellinhaltsstoffen hat für den Bereich der Klärschlammbehandlung derzeit keine praktische Bedeutung.

1.2 Chemische Desintegration

Bei der chemischen Desintegration sind die Mechanismen der chemischen Oxidation und der chemischen Hydrolyse zu unterscheiden.

1.2.1 Chemische Oxidation

Bei Umgebungstemperatur und Normaldruck werden bei Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel organische Bestandteile im Klärschlamm nur relativ langsam oxidiert bzw. gar nicht angegriffen. Daher müssen zur Erzielung einer ausreichend schnellen und starken Oxidation entweder die Temperaturen erhöht oder stärkere Oxidationsmittel zugegeben werden.

Der Einsatz der chemischen Oxidation als Desintegrationsverfahren beruht in erster Linie auf dem Aufbrechen von Zellhüllen durch Radikale (OH^\bullet ; HO_2^\bullet). Das Oxidationsmittel wird durch eine radikalbildende Substanz oder durch Anregung (bspw. UV-Strahlung) in Radikale

umgewandelt. Werden starke Oxidationsmitteln (Ozon, H_2O_2) verwendet, kommt es bei niedrigem pH-Wert auch ohne Aktivierung zur Radikalbildung.

Verfahrenstechnisch sind die bei erhöhten Temperaturen bzw. Drücken arbeitende thermische chemische Nassoxidation (mit Sauerstoff als Oxidationsmittel) und die (nass)chemische Oxidation unter Einsatz von stärkeren Oxidationsmitteln unter Normaldruck und Umgebungstemperatur (aktivierte Nassoxidation) zu unterscheiden.

1.2.2 Chemische Hydrolyse

Schon durch Zugabe von verhältnismäßig geringen Mengen an starken Säuren bzw. Basen (z. B. HCl, H_2SO_4 , NaOH) zu einer Klärschlamm suspension beschleunigt sich die Hydrolysegeschwindigkeit proportional zur H^+ - bzw. OH^- -Konzentration in der Lösung. Die chemische Hydrolyse bewirkt eine Spaltung von Zuckern, Stärken, Proteinen usw. in monomere Bausteine. Die Zellwandstruktur von Mikroorganismen wird dabei aufgelöst. Die chemische Behandlung kann bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern.

Bei der alkalischen Hydrolyse wird durch die Zugabe von Lauge (Kali- oder Natronlauge) auch eine Verseifung der Zellwandfette erreicht. Dadurch werden bei diesem Verfahren mehr organische Substanzen in Lösung gebracht als bei der sauren Hydrolyse.

1.3 Enzymatische/Biochemische Desintegration

Durch die Aktivität von Enzymen erfolgt eine biologische Hydrolyse von Schlamminhaltsstoffen. Enzyme sind Proteine, die bereits in kleinen Mengen als Biokatalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit unter normalen Umgebungsbedingungen deutlich beschleunigen. Die Desintegration durch mikrobiologisch im System produzierte Enzyme (Autolyse) wird beispielsweise bei der Primärschlammhydrolyse genutzt. In jüngerer Zeit werden auch extern produzierte Enzyme z.B. in der Schlammfäulung mit dem Ziel zugesetzt, den biologischen Abbau und die Schlammentwässerung zu optimieren.

2 Anwendungsgebiete

Thermische, chemische, thermo-chemische oder biochemische Desintegrationsverfahren können in unterschiedlichen Verfahrensschritten der Klärschlammbehandlung eingesetzt werden. Abbildung 2 zeigt die möglichen Anwendungsgebiete, wobei zu beachten ist, dass nicht jedes Verfahren an jeder möglichen Stelle sinnvoll eingesetzt werden kann. Beispielsweise würde der Einsatz eines thermisch-chemischen Verfahrens mit starker Desintegrationswirkung an der Stelle B zu einer nicht tolerierbaren Erhöhung der Ablaufwerte führen.

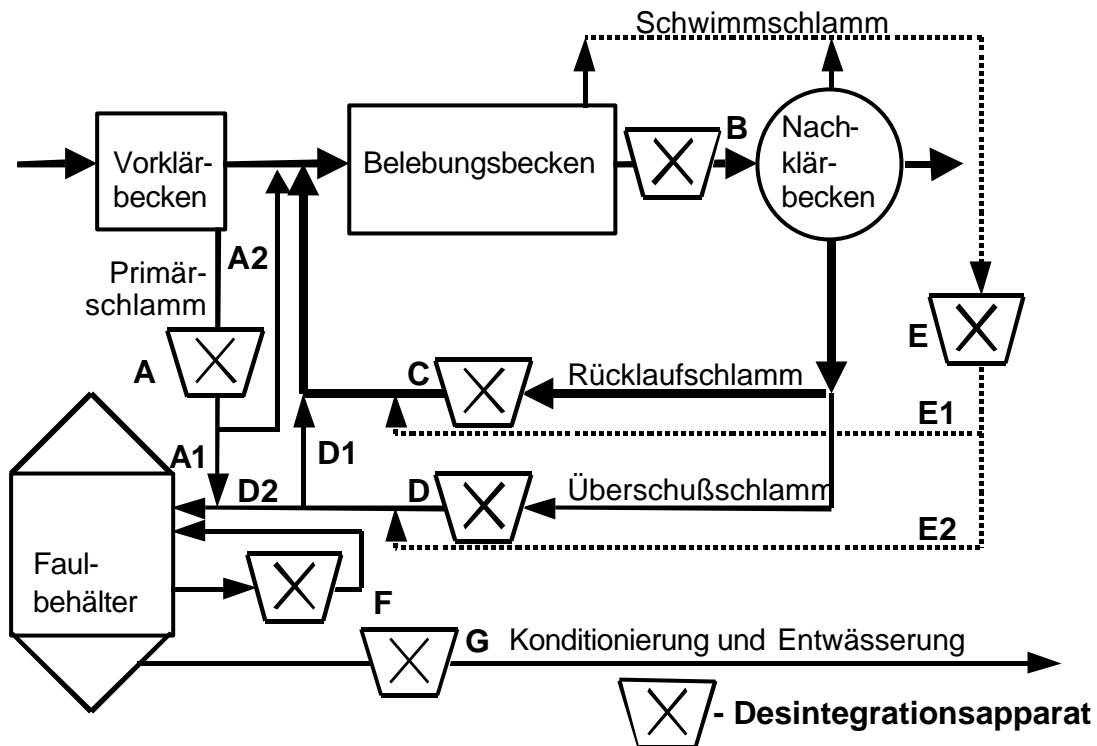


Abbildung 2: Anwendungsmöglichkeiten der Klärschlamm-Desintegration

Die Haupteinsatzgebiete sind die Optimierung der aeroben (C, D1, E1) bzw. anaeroben Schlammstabilisierung (A1, D2, E2, F) zur Verringerung der anfallenden Schlammmenge, die Blähschlammbekämpfung (B, E), die Gewinnung von Kohlenstoffquellen für die Denitrifikation (C, D1), die Verbesserung des Entwässerungsverhaltens von Faulschlamm (D2, G) und die Schaumverminderung in Faulbehältern (D2, F).

2.1 Schlammstabilisierung und Denitrifikationsunterstützung (A, B, C, D, F)

Die Behandlung von Primärschlamm (A2) durch biochemische Hydrolyse kann zur Unterstützung der Denitrifikation und der biologischen Phosphorelimination beitragen, jedoch ist die Effizienz des Verfahrens von der Abwasserzusammensetzung und von den Betriebsparametern der Kläranlage abhängig. Der Einsatz von speziellen Enzymen zur Primärschlammbehandlung kann auch die Faulung verbessern und den Schlammfall reduzieren (A1).

Die Optimierung der aeroben Schlammstabilisierung bzw. die Verringerung des Überschussschlammfalles kann insbesondere mit Hilfe der thermochemischen bzw. chemischen Desintegrationsverfahren erreicht werden.

Mit Hilfe von Oxidationsmitteln ist eine Überschussschlammreduzierung durch eine abwechselnde Behandlung eines rezirkulierenden Überschussschlammstromes (D1) oder durch eine Teilstrombehandlung des Rücklaufschlammes (C) möglich.

Durch Anwendung der Klärschlamm-Desintegration kann die Schlammfäulung beschleunigt, der Abbaugrad der organischen Substanz und die Faulgasproduktion erhöht und zum Teil auch eine Verbesserung des Entwässerungsergebnisses erreicht werden. Diese Auswirkungen konnten in zahlreichen Untersuchungen nachgewiesen werden. Die deutlichsten Effekte wurden bei der Desintegration von Überschussschlamm erreicht (D2). Die Faulschlamm-Desintegration (F, G)

zielt auf die Verbesserung des Abbaugrades bzw. des Entwässerungsverhaltens ab (siehe Abschnitt 2.3).

Sowohl thermische, als auch chemische und biochemische Verfahren können neben den oben genannten Einsatzmöglichkeiten auch zur Gewinnung von H-Donatoren zur weitergehenden Stickstoffelimination eingesetzt werden (A2, C, D1).

2.2 Blähschlamm- und Schwimmschlamm- sowie Schaumbekämpfung (B, E)

Das Ziel der Desintegration von Bläh- und Schwimmschlämmen stellt das Aufbrechen der Fadenstruktur dar, womit der voluminösen Flocke ihre Stützstruktur aus fädigen Organismen genommen werden soll. Dadurch werden Gasblasen freigesetzt und die kleineren Bruchstücke der Flocke können besser sedimentieren (B, E1). Auch ein durch fadenförmige Mikroorganismen verursachte Schäumen von Faulbehältern kann vermindert werden (E2). Hinsichtlich der In diesem Anwendungsgebiet liegen derzeit nur wenige Erfahrungen vor.

2.3 Verbesserung der Entwässerung (D2, G)

Zur gezielten Verbesserung des Entwässerungsverhaltens von Schlämmen wurde vor allem die thermische Konditionierung eingesetzt. In einigen Fällen wirkt sich auch die Behandlung vor einer Faulung positiv auf die Entwässerung des ausgefaulten Schlammes aus.

2.4 Entseuchung

Durch alle Verfahren wird die Zahl pathogener Organismen im Schlamm reduziert. In den meisten Fällen ist dies ein erwünschter Nebeneffekt der Behandlung. Die höchste Reduktion und eine weitgehende Entseuchung des Schlammes werden mit thermischen bzw. thermochemischen Verfahren erreicht.

3 Thermische Desintegrationsverfahren

Die thermischen Verfahren unterscheiden sich in ihren Betriebsparametern und in der Bauausführung. Bei Temperaturen unter 100°C kann die Desintegration unter Normaldruck erfolgen, bei höheren Temperaturen sind Druckbehälter erforderlich. Die Erhitzung des Schlammes erfolgt über direkten Kontakt in Wärmetauschern oder - um Betriebsprobleme an den wärmetauschenden Flächen (Korrosion, Anbackung) zu vermeiden - alternativ durch die Injektion von Heißdampf (Abbildung 3). Oft wird die thermische Desintegration unter zusätzlicher Verwendung von chemischen Reagenzien (Kapitel 3.2) durchgeführt.

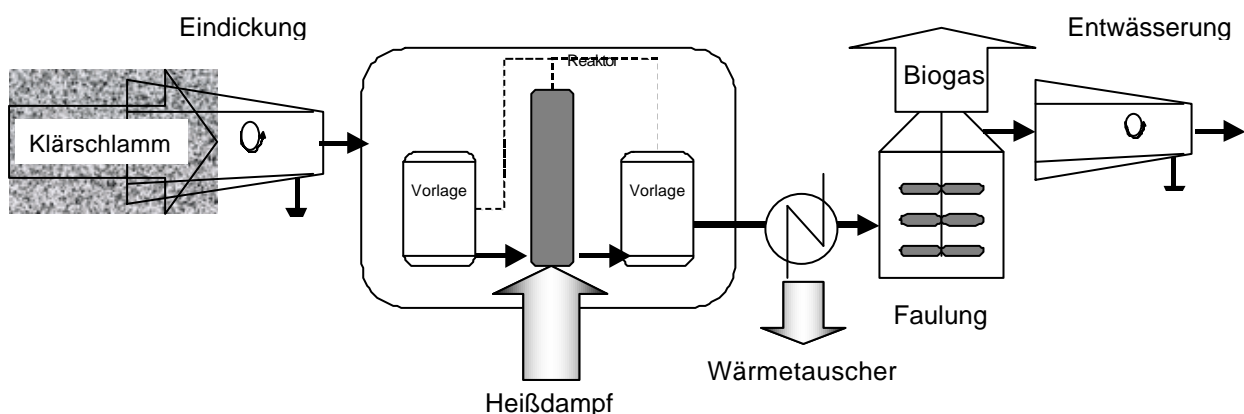


Abb. 3: Exemplarisches Verfahrensprinzip der thermischen Desintegration [3]

3.1 Thermische Verfahren < 100 °C

Die niederthermische Behandlung von kommunalem Überschussschlamm vor der Faulung wurde von Hiroka et al. [4] bei 60 bis 100°C untersucht. Im Labor wurde aufgeschlossener Schlamm bei Aufenthaltszeiten zwischen 7 und 40 Tagen ausgefault. In allen Fällen führte die thermische Vorbehandlung zu einem gesteigerten oTR-Abbau sowie zu höherem Biogasanfall. Daraufhin wurde die Desintegration in einer 20 m³ Pilotanlage bei 60°C für 120 min durchgeführt. Aufgrund der Vorbehandlung konnte die Gasausbeute im Faulbehälter, der bei 35°C und 20 Tagen Aufenthaltszeit betrieben wurde, um rund 50% gegenüber einem 30 Liter Kontrollreaktor gesteigert werden.

Bei Untersuchungen mit Überschussschlamm wurde über den Temperaturbereich von 62 bis 170°C eine zunehmende Desintegration mit steigender Temperatur und Behandlungsdauer nachgewiesen, die mit einem verbesserten Abbau in der Faulung korrelierte [5]. Nach der niederthermischen Vorbehandlung bei 80°C wurde in der Faulung (Batchansatz bei 35°C über 30 Tage) eine 15% erhöhte Methanproduktion nachgewiesen. Deutlich stärkere Effekte wurden bei Desintegrations-Temperaturen > 100°C erzielt.

Auch als Maßnahme zur Schaumbekämpfung in Faulbehältern eignet sich die thermische Vorbehandlung des Schlammes. Bereits ein Erhitzen auf 70°C für 5 min verringerte das Schaumbildungspotenzial [6]. In Laboruntersuchungen wurde für thermisch vorbehandelten Blähschlamm eine Schaumhöhe von 2 cm gegenüber 33 cm bei unbehandeltem Blähschlamm festgestellt. Die Erhitzung bewirkte ein Aufbrechen der Fadenstruktur von *Microthrix parvicella* durch die Zerstörung der Zellwände, die dabei ihre hydrophoben Eigenschaften verloren.

3.2 Thermische Verfahren > 100 °C

Die Thermo-Druck-Hydrolyse wurde bereits um 1940 zur Schlammkonditionierung entwickelt (Porteus-Verfahren). Ziel der Behandlung bei Temperaturen zwischen 180-220°C war das Freisetzen von Zellinnenwasser [7]. Die stark mineralischen partikulären Rückstände lassen sich deutlich besser entwässern als der unbehandelte Schlamm. Bei diesen Temperaturen entstehen aber schwer abbaubare Verbindungen, die die Ablaufqualität verschlechtern. Da die bis 1990 errichteten Anlagen zusätzlich Geruchsprobleme verursachten, wurden sie wieder außer Betrieb genommen. Aufgrund verbesserter Verfahrenstechniken steigt derzeit das Interesse an der thermischen Desintegration erneut.

Die thermische Behandlung führt im häufig untersuchten Temperaturbereich bis ca. 220°C mit zunehmender Temperatur zu zunehmender Desintegration. Für Überschussschlamm wurden die besten Aufschlussgrade von 45% ($\text{CSB}_{\text{gelöst}}/\text{CSB}_{\text{gesamt}}$) bei 175°C für 30 – 60 min erzielt [5]. Höhere Temperaturen führen zu einem weiteren Anstieg des gelösten CSB, verringern aber aufgrund der Entstehung schwer abbaubarer org. N-Verbindungen die spezifische Biogasbildung [8,9]. Die Faulgasentwicklung konnte bei Schlämmen aus hochbelasteten Belebungsanlagen und bei Primärschlämmen lediglich um 20% gesteigert werden, dagegen bis zu 270% bei Faulschlämmen [9]. Dies lässt sich auf den hohen Anteil intrazellulärer Substanz am abbaubaren Material bei stabilisierten Schlämmen zurückführen.

Dohanyos et al. [10] zeigten in Laborversuchen, dass desintegrierter Faulschlamm, der zur Animpfung verwendet wird, die Ausfäulung von Rohschlamm steigern kann. Die Autoren erklären diesen Effekt mit der Freisetzung intrazellulärer hydrolytischer Enzyme. Bei kurzzeitiger Erhitzung mittels Heißdampf für 60 sec auf 130 – 170°C wurde ein Aufschlussgrad von 20 – 40% ($CSB_{\text{gelöst}}/CSB_{\text{gesamt}}$) erzielt. Für die Ausfäulung von Rohschlamm wurden 10% des Faulschlamm-Lysats und 90% unbehandelter Faulschlamm verwendet. Unter diesen Bedingungen wurde in Batch-Ansätzen eine Steigerung der Methanproduktion von 35 – 49% erzielt. Diese Effekte sind nicht bei längerer thermischer Behandlung zu erwarten, da dann eine Denaturierung der Enzyme auftritt.

Auch mit dem Verfahren der LIMUS GmbH (Berlin) wurde bei 100 – 180°C mit steigender Temperatur eine zunehmende Desintegration beobachtet [11]. Die Vorbehandlung eines Überschussschlammes aus einer Kläranlage mit biologischer P- und N-Elimination bei 135 °C für 60 min führte bei Laborversuchen in der Fäulung bei 15 Tagen Verweilzeit zu einer Steigerung des Abbaugrades von 135%, berechnet anhand des Glühverlustes. Bei einer verkürzten Verweilzeit von 12 Tagen betrug die Steigerung 239%.

Die Firma CAMBI AS (Norwegen) betreibt die thermische Desintegration bereits in vier großtechnischen Anlagen in Dänemark, Norwegen, Großbritannien und Irland [3,12]. In diesem Verfahren wird der Klärschlamm für ca. 30 min auf 130 – 180°C durch Zufuhr von Wasserdampf erhitzt. Auf einer norwegischen Kläranlage mit saisonal bis 125.000 EW wird der Rohschlamm auf 15 – 20 % TR entwässert, bevor die Desintegration mittels Heißdampf erfolgt. Nach der Desintegration beträgt der TR-Gehalt 10 – 12% bei pump- und mischgeeigneter Viskosität. Die anschließende Fäulung mit 17 Tagen Aufenthaltszeit führt zur Reduktion des CSB um 60%. Neben dem deutlich verbesserten Abbau in der Fäulung wird eine weitgehende Hygienisierung und eine bessere Entwässerbarkeit erreicht [3].

Das bei der thermischen Behandlung erzeugte Desintegrat wurde hinsichtlich der Eignung für den Einsatz in der Denitrifikation untersucht [13,14]. Auf einer chemisch-biologischen Anlage wurde durch Erhitzung des Rohschlammes auf 180°C für 30 min ein Aufschlussgrad ($CSB_{\text{gelöst}}/CSB_{\text{gesamt}}$) von 28% erzielt [13]. Zwei Drittel des CSB des thermischen Hydrolysats wurden in der nachgeschalteten Denitrifikation zum Stickstoffabbau verwertet.

Eine Verfahrensvariante ist die gemeinsame Ausfäulung von Klärschlamm und Bioabfällen nach thermischer Vorbehandlung [15]. Orientierende Untersuchungen zeigten, dass nach der thermischen Behandlung über 60 min bei 160 - 200°C und 4 MPa bis zu 70% der organischen Feststoffmasse in die flüssige Phase überführt wurden. Die Fermentation der flüssigen Phase führte innerhalb von 10 Tagen zu Abbaugraden bis zu 90% des CSB.

Bei Blähschlamm wurde sowohl mit der thermischen (121°C über 60 min) als auch mit einer mechanischen Behandlung eine weitgehende Zerstückelung der Fäden erzielt, wobei die thermische Vorbehandlung die Schaumbildung im Faulbehälter am wirkungsvollsten unterdrücken konnte [16].

4 Chemische Desintegrationsverfahren

4.1 Chemische Oxidationsverfahren

4.1.1 Verfahren der thermisch chemischen Nassoxidation

Im folgenden werden die wichtigsten Nassoxidationsverfahren beschrieben, die zur Desintegration vom Schlamm eingesetzt werden können. Im Reaktor werden organische Verbindungen in der Schlammsuspension bei erhöhten Temperaturen und Drücken in der flüssigen Phase oxidiert.

Die Reaktionstemperatur stellt die entscheidende Einflussgröße auf den Oxidationsverlauf dar. Es werden Niederdruck- (3 bis 6 MPa) und Hochdruckverfahren (6 bis 20 MPa) unterschieden, die bei Temperaturen zwischen 150° und 330°C arbeiten. Durch Zugabe von Katalysatoren oder stärkeren Oxidationsmittel können Druck und Temperatur abgesenkt werden. Zur Verbesserung der Reaktion können weiterhin saure bzw. alkalische Verhältnisse eingestellt werden.

Der Klärschlamm wird über Wärmetauscher aufgeheizt und in einen Reaktor geleitet. Nach Erreichen der Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck) wird während einer gewünschten Verweilzeit mit Luft oder Sauerstoff begast. Als Reaktortypen werden meist Druckbehälter eingesetzt. Eine Sonderbauform stellt der unterirdische „Deep Shaft Reaktor“ dar, der den hydrostatischen Druck der Wassersäule nutzt [17].

Das älteste Nassoxidationsverfahren ist das ZIMPRO-Verfahren (= Zimmerman Process), das in den 60er Jahren in den Niederlanden entwickelt wurde. Die Oxidation läuft hier mit Reinsauerstoff bei sehr hohen Temperaturen und Drücken ab. In großtechnischen Anlagen wurden über mehrere Jahre kommunale Klärschlämme behandelt [18]. Hohe Energiekosten, Geruchs- und Korrosionsprobleme führten allerdings dazu, dass das ZIMPRO-Verfahren nur vereinzelt eingesetzt wurde. Eine Abwandlung bzw. Verbesserung stellt das Athos-Verfahren dar, das bei etwas weniger extremen Randbedingungen betrieben wird [19].

In Zuge der neueren Verfahrensentwicklungen seit Beginn der 90er Jahre wurden die Temperaturen und Drücke durch Zugabe von Katalysatoren deutlich gesenkt. Beim von Bayer entwickelten Loprox-Verfahren werden etwa 90% der Feststoffe umgesetzt [20]. 70% der Feststoffe werden dabei vollständig oxidiert, etwa 20 % gehen unoxidiert in Lösung. Die gelösten Substanzen sind nach Angaben der Hersteller sehr gut biologisch abbaubar. Beim Nassoxidationsverfahren von Osaka Gas wird zwar weiterhin eine sehr hohe Temperatur von ca. 270°C eingestellt, die Reaktionszeit jedoch durch Katalysatorzugabe auf 24 min gesenkt [21].

4.1.2 Behandlung mit Ozon oder Wasserstoffperoxid

Ozon kann sowohl zur Behandlung von Rücklauf- als auch von Überschussschlamm vor der Faulung sowie von Faulschlamm eingesetzt werden. Hierzu wird entweder ein Teilstrom oder aber (seltener) der gesamte anfallende Schlamm mit Ozon begast. Der Anteil des behandelten Teilstroms liegt zwischen 4 und 20% [22], die Ozondosis bei 0,05 bis 0,2 g Ozon je g TR [23], teilweise jedoch auch darüber [24].

Yasui und Shibata [25] geben an, dass eine Belebtschlammanlage mit einer Ozonbehandlung des Rücklaufschlammes ohne den Abzug von Überschussschlamm betrieben werden konnte. Dazu musste die dreifache Menge der theoretisch produzierten Überschussschlammmenge über eine Ozonanlage rezirkuliert werden. Das Verfahren wurde später auch großtechnisch umgesetzt [26]. Menè und Lebrun [27] erreichten auf einer kommunalen Kläranlage mit 1000 EW eine Reduzierung des Überschussschlammanfalls um 60 % verglichen mit einem Zeitraum ohne Behandlung. Die Ozondosierung lag bei 0,15 g O₃/g TR. Neben einer Erhöhung des Sauerstoffbedarfs in der Belebung um 20 bis 30% wurden auch die Ablaufwerte der Kläranlage erhöht.

Durch eine Ozonbehandlung von Überschussschlamm vor der Faulung wurden in Versuchen von Weemaes et al. [28] Erhöhungen des oTR-Abbaugrades von 47 bis 64% erzielt. Das Entwässerungsverhalten wurde durch die Behandlung ebenfalls verbessert. Im Rahmen großtechnischer Versuche konnte eine Verbesserung des organischen Abbaugrades um 20 % nachgewiesen werden [29].

Wasserstoffperoxid (H₂O₂) wurde in einer Kläranlage der Lebensmittelindustrie (nur C-Abbau) zur Bekämpfung von Blähschlamm eingesetzt, bei der produktionsbedingt in unregelmäßigen Abständen eine Zunahme von fadenförmigen Organismen zu beobachten war. Es kam zu erheblichen Blähschlammproblemen, wobei der ISV bei nur 110 ml/g lag. Durch eine H₂O₂-

Dosierung von 800 ml/m³ Rücklaufschlamm sollten die fadenförmigen Organismen abgetötet werden. Tatsächlich gelang es durch eine Dosierung über 5 bis 6 Tage für jeweils 9 h/d den ISV auf den üblichen Wert von knapp 40 ml/g zu senken [30].

4.2 Chemische Hydrolyseverfahren

Die chemische Hydrolyse durch Zugabe von alkalischen oder sauren Reagenzien wird bislang in Verbindung mit einer thermischen Behandlung überwiegend für Industrieschlämme eingesetzt.

4.2.1 Alkalische Hydrolyseverfahren

Neben zahlreichen Untersuchungen im Labor-Maßstab liegen auch einige Ergebnisse aus großtechnischen Untersuchungen vor.

Anhand von Ergebnissen von Versuchen zur alkalischen Hydrolyse von Klärschlämmen im großtechnischen Maßstab schätzte Burghardt [31] eine Reduzierung der organischen Trockensubstanz um ca. 50% ab.

Das thermisch-chemische Kombinationsverfahren THADIS nutzt die hydrolytische Wirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur zur Desintegration. Ammoniak als basisches Hydrolyse-reagenz kann nach der Schlammbehandlung wieder aus dem Schlamm entfernt werden. Mit einer Pilotanlage wurde eine Steigerung der Gasproduktion in der nachfolgenden Faulung erzielt [32].

Die exotherme Wirkung von Branntkalk konditioniert nicht nur den Schlamm, sie hygienisiert ihn auch. Branntkalk reagiert mit Wasser und erhöht den pH-Wert bis 12,6. Beide Effekte tragen zur Zellwanzzerstörung bei.

4.2.2 Saure Hydrolyseverfahren

Durch Zugabe von Säuren können die Feststoffe im Klärschlamm gut aufgeschlossen werden, jedoch kann eine nachfolgende biologische Behandlung ohne pH-Wert Korrektur negativ beeinflusst werden. Durch die pH-Wert-Absenkung liegt ein Großteil der Schwermetalle gelöst vor und kann somit prinzipiell vom Klärschlamm abgetrennt werden [33]. Weitere Versuchsergebnisse zeigen eine positive Auswirkung der sauren Hydrolyse auf das Entwässerungsverhalten [34].

Die Hydrolyse von Klärschlamm mit Schwefelsäure als Reagenz in einer Konzentration zwischen 10 und 20 g/l wurde bei Temperaturen zwischen 140 und 160°C in Kombination mit einer Eindickung und anschließender Filtration zur Verbesserung der Entwässerbarkeit eingesetzt [35]. Das Hydrolysat konnte als C-Quelle für die Denitrifikation genutzt werden. Das KREPRO-Verfahren wurde bereits über 3 Jahre auf einer Anlage im Pilotmaßstab untersucht. Es basiert ebenfalls auf einer pH-Wert-Absenkung auf ca. 2 durch Zugabe von Säure und einer Reaktionstemperatur von 140°C. Dabei können 40-60% der organischen Bestandteile in Lösung überführt werden, welches als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation vorgesehen ist [36]. Der Schlamm lässt sich gut entwässern und erreicht Feststoffgehalte bis 45% [37].

Eine saure Hydrolyse von Belebtschlämmen mit Salzsäure in einer großtechnischen Anlage wird seit einigen Jahren bei der DOW Deutschland GmbH, Werk Stade, betrieben. Bei dem als Chemolyse bekannt gewordenen Verfahren kann durch die Behandlung bei einer Temperatur von ca. 130°C die nach Entwässerung anfallende Filterkuchenmenge um 80% reduziert werden [38].

5 Biochemische Desintegrationsverfahren

Die biochemischen Verfahren zur Desintegration basieren auf der Aktivität von Enzymen, die von Mikroorganismen direkt im System produziert werden (Autolyse) oder extern dosiert werden. Dabei wird die mikrobielle Aktivität in einigen Verfahren durch Temperaturerhöhung oder Zugabe von Chemikalien gesteigert. Auch bei den thermischen und chemischen Verfahren ist während begrenzter Betriebsperioden von einer unterstützenden biochemischen Desintegration auszugehen.

5.1 Primärschlammhydrolyse

Die mikrobiologische Hydrolyse von Primärschlamm wird zur Gewinnung von leichtverwertbaren H-Donatoren für die Nährstoffelimination eingesetzt. Der bei der Primärschlammhydrolyse anaerob freigesetzte CSB besteht zu einem Grossteil aus kurzkettigen Fettsäuren [39], die sehr gute Substrate für die Denitrifikation und biologische Phosphorelimination darstellen [40]. Die Hydrolyse wird bei pH 4,5-6,5 durchgeführt und erfordert Verweilzeiten von 12 h bis zu mehreren Tagen [41,42]. Die erreichten Freisetzungsgrade sind im Vergleich mit anderen hier vorgestellten Verfahren allerdings gering. Bei Vergleichsuntersuchungen zeigte sich, dass die Hydrolyse bei 15°C betrieben werden kann, die Ausbeute jedoch bei 30°C deutlich ansteigt [43]. Das Verfahren wird im In- und Ausland im technischen Maßstab erfolgreich eingesetzt [41,43,44], wobei allein der Lippeverband ca. 15 Anlagen mit Primärschlammhydrolyse betreibt. Die Effizienz des Verfahrens ist abhängig von der Abwasserzusammensetzung und den Betriebsparametern der Kläranlage [43].

5.2 Hydrolyse von Roh- und Überschussschlamm

Vereinzelt wurde die biochemische Hydrolyse auch zur Behandlung von Roh- und Überschussschlamm eingesetzt. Hier sind aufgrund der schwierig hydrolysierbaren Zellwandbestandteile im Vergleich zur Primärschlammhydrolyse noch geringere Umsatzraten und Aufschlussgrade zu erwarten. Dennoch wurde im technischen Maßstab bei Integration der Schlammhydrolyse eine Verbesserung der Denitrifikation und Bio-P-Elimination beobachtet [43].

Ein neuer Ansatz schlägt die anaerobe Autolyse von Überschussschlamm als Vorbehandlung für eine methanogene Stufe vor. Im Labormaßstab konnten 40 % des TOC in Brauereischlamm nach Zusatz von geringen Mengen an NaOH durch viertägige anaerobe Inkubation bei 60 °C gelöst werden. Der so vorbehandelte Schlamm zeichnete sich in der zweiten Stufe durch eine hohe Methanbildung aus [45].

5.3 Enzyme und „Biomittel“ als Zusatzstoffe

Die Verwendung von Enzymen wird zur Behandlung von Primärschlamm und Rohschlamm mit dem Ziel einer verbesserten Faulung und Reduktion des Klärschlammmanfalls beschrieben. Bei der Primärschlammbehandlung werden in der Regel hydrolytisch wirkende Enzyme wie z.B. Zellulasen, Proteasen oder Carbohydrasen verwendet. Durch den Enzymzusatz kann auch das Absetz- und Entwässerungsverhalten verbessert werden [16,42,46]. Im Faulbehälter soll die Zugabe von Hydrolyse-Enzymen zum weitergehenden Abbau und zur erhöhten Gasproduktion führen. Über positive Ergebnisse im großtechnischen Einsatz wurde nach der Zugabe eines Enzym-Präparates auf Basis von Zellulase [47] sowie von Zellulase-haltigen Gemischen [46] berichtet. Es liegen allerdings auch einige Berichte vor, in denen keine oder nur geringe Verbesserungen (<10%) der Faulgasausbeute festgestellt wurden.

„Biomittel“ auf Basis von Pflanzenextrakten und ätherischen Ölen mit nicht näher spezifizierter Zusammensetzung, die durch gesteigerte Aktivität in der Belebung zur Klärschlammreduktion führen sollen, zeigten in Praxistests keine Wirkung [48,49].

6 Sekundäre Auswirkungen

Als sekundäre Auswirkungen von Desintegrationsverfahren müssen Einflüsse auf das Entwässerungsverhalten, den Bedarf an Konditionierungsmitteln, die CSB- und Stickstoffrückbelastung, die Gehalte an Schwermetallen, die Salzfracht, Geruchsemissionen sowie die Ablaufwerte einer Kläranlage in Betracht gezogen werden.

Die Schwierigkeit bei der Beurteilung ist, dass in der Mehrzahl der Untersuchungen die Leistungssteigerung der Schlammstabilisierung oder andere Ziele im Vordergrund stand und somit kaum Daten zur Entwässerung und Rückbelastung vorliegen. Zum Teil wurden auch nur Laborparameter wie die kapillare Fließzeit (CST) oder der spezifische Filtrationswiderstand bestimmt, mit denen keine quantitative Aussage über das Entwässerungsergebnis möglich ist.

Im Folgenden werden zunächst einige Erfahrungen der thermischen Schlammkonditionierung erläutert, um mögliche sekundäre Auswirkungen der thermischen Desintegration aufzuzeigen. Die thermische Konditionierung wurde vielerorts großtechnisch umgesetzt [50]. Durch die thermische Behandlung werden viele organische Bestandteile in Lösung überführt. Der stark mineralische, partikuläre Rückstand lässt sich dann besser entwässern als der unbehandelte Schlamm. Auf Kammerfilterpressen konnte der Schlamm auf 45-60% TR ohne den Zusatz weiterer Filterhilfsmittel entwässert werden [51]. In Abbildung 4 ist der spezifische Filtrationswiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bei Temperaturen $>120^{\circ}\text{C}$ nimmt der Filtrationswiderstand ab. Das Entwässerungsverhalten ist dabei direkt vom Glühverlust abhängig.

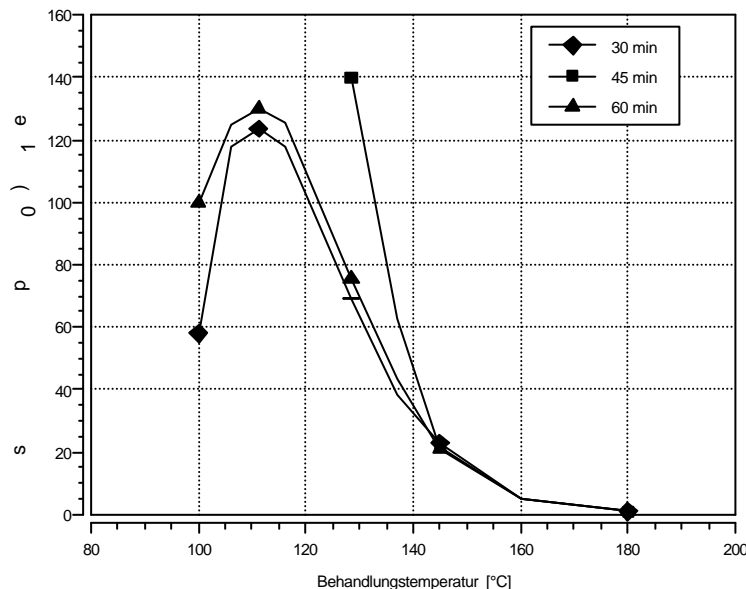


Abb. 4: Einfluss der thermischen Behandlung auf den spezifischen Filtrationswiderstand von Überschussschlamm [11]

Die thermische Konditionierung setzte sich aber letztlich nicht durch, da neben der deutlichen Verbesserung der Entwässerungseigenschaften Geruchsprobleme durch das Freisetzen von H_2S sowie Mercaptanen und vor allem die Rückbelastung der Kläranlagen zu betrieblichen Problemen führten.

Mit steigender Behandlungstemperatur steigen auch die CSB- und Stickstoffrücklösung im behandelten Überschussschlamm linear an [11,51]. Das anfallende Schlammwasser ist separat zu

behandeln. In Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur verbleiben nach der biologischen Reinigung schwer abbaubare CSB-Verbindungen im Abwasser. Die hoch verschmutzten Filtrate belasteten die biologischen Anlagen erheblich, die Ablaufqualität der Kläranlagen nimmt ab und teilweise ist eine externe Behandlung der Schlammwässer von Nöten.

Werden Schlämme bei niedrigeren Temperaturen behandelt, so verbessert sich die Entwässerbarkeit nicht und die Konditionierungseigenschaften sind deutlich ungünstiger als bei den unbehandelten Schlämmen. Nach einer anaeroben Schlammstabilisierung werden die schlechten Entwässerungseigenschaften solcher erhitzten Schlämme wieder ausgeglichen [9,11]. Im CAMBI-Verfahren [3] wird dies großtechnisch umgesetzt. Der so behandelte Schlamm weist gute Entwässerungseigenschaften auf (Entwässerungsergebnisse bis 33% TR) und das anfallende Schlammwasser zeichnet sich nur durch erhöhte Stickstoffgehalte aus, die auf den vermehrten Abbau der organischen Schlamminhaltsstoffe zurückzuführen sind.

Bei der chemisch-oxidativen Vorbehandlung mit Ozon mit einer anschließenden anaeroben Schlammstabilisierung waren die erreichten Entwässerungsergebnisse aufgrund der Überführung organischer Schlamminhaltsstoffe in Lösung und deren weitergehendem anaeroben Abbau besser als die der unbehandelten Referenzproben [52]. Da die Schlammstruktur infolge der chemisch-oxidativen Behandlung sehr fein wurde und beim Zellaufschluss auch exopolymere Substanzen freigesetzt wurden, war der Konditionierungsmittelbedarf deutlich erhöht. Das Schlammwasser enthielt mehr Ammonium und wies erhöhte CSB-Konzentrationen auf, die nur noch geringfügig aerob weiter abbaubar waren. In großtechnischen Versuchen wurde eine zusätzliche Rückbelastung an Ammonium-Stickstoff von ca. 16% und an CSB von ca. 60% festgestellt [29].

Durch eine alkalische oder saure Hydrolyse werden die Entwässerungseigenschaften meist verbessert. Der bei DOW-Chemical in Stade [53] sauer hydrolysierte Schlamm weist gute Entwässerungseigenschaften auf. Ein durch alkalische Hydrolyse aufgeschlossene Überschussschlamm [31] wurde in das Denitrifikationsbecken einer Vorbehandlungsstufe der Betriebskläranlage zurückgeführt. Infolge der Einleitung der Hydrolysate stieg der Schlammindex an, das Absetzverhalten verschlechterte sich und die Trübung im Ablauf nahm zu. Nach angepasster Konditionierung mit anorganischen Zuschlagstoffen wurden dennoch gute Entwässerungsergebnisse erreicht. Die zusätzlich zu behandelnden Frachten der Betriebskläranlage werden zu 20% CSB und 27% Stickstoffmehrbelastung angegeben. Sowohl bei der alkalischen als auch bei der sauren Hydrolyse ist die Aufsalzung des Wassers zu beachten bzw. möglichst zu begrenzen.

7 Zusammenfassender Vergleich der Verfahren

Exemplarisch werden in Tabelle 1 für einige der in den Kapiteln 3 bis 5 beschriebenen Verfahren die derzeit zur Verfügung stehenden Daten vor allem aus großtechnischer Anwendung der thermischen, chemischen und biochemischen Desintegration dargestellt. Sie sind den in Kapitel 2 dargestellten Anwendungsbereichen zugeordnet.

Großtechnische Anlagen sind bisher vor allem im Bereich der aeroben Abwasserreinigung und Schlammbehandlung realisiert worden. Insbesondere die chemische Industrie benutzt thermische und chemische Verfahren zur Reduzierung der anfallenden Schlammengen. Dagegen wird die biologische Schlammhydrolyse im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung vor allem mit dem Ziel der Verbesserung der Phosphor-Elimination eingesetzt.

Die Desintegration als Vorbehandlung vor einer anaeroben Schlammbehandlung ist im Rahmen einiger Pilotanlagen sowie in großtechnischen Versuchen untersucht worden. In den letzten Jahren sind mehrere großtechnische Betriebsanlagen zur thermischen Desintegration realisiert worden.

Der Einsatz der Desintegration zur Erzeugung einer leicht biologisch verfügbaren Kohlenstoffquelle für die Denitrifikation wurde bislang im Pilotmaßstab bzw. im großtechnischen Maßstab erprobt. Die berichteten Ergebnisse zeigen, dass die durch die Desintegration erzeugten Teilströme zu ähnlichen Denitrifikationsleistungen führen wie andere gebräuchliche Kohlenstoffquellen.

Im Bereich der Behandlung von Bläh- und Schwimmschlämmen bzw. der Schaumbekämpfung in Faulbehältern sind inzwischen erste Untersuchungen im Pilotmaßstab durchgeführt worden. Diese ersten Ergebnisse deuten an, dass insbesondere mit einer thermisch-chemischen Vorbehandlung das Schäumen in Faulbehältern reduziert werden kann.

Abgesehen von den etablierten Verfahren zur Entseuchung von Klärschlämmen sind derzeit keine Anwendungen der Desintegration zur gezielten Verminderung von pathogenen Mikroorganismen in Schlämmen bekannt. Allerdings führt die schon mehrfach großtechnisch realisierte thermische Desintegration vor der anaeroben Stabilisierung zu einer gegenüber konventionellem Faulschlamm deutlich verminderten Konzentration pathogener Mikroorganismen.

Der Einsatz der Desintegration zur Verbesserung des Entwässerungsverhaltens ist großtechnisch über viele Jahre in Anlagen zur thermischen Schlammkonditionierung verfolgt worden. Neuere Erkenntnisse in diesem Bereich aus großtechnischen Untersuchungen liegen derzeit nicht vor.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich von den hier vorgestellten Verfahren nur wenige in großtechnischem Einsatz für die Behandlung von kommunalem Klärschlamm befinden. Neben technischen Problemen ist dies vor allem auch auf die Kosten zurückzuführen, die mit der Implementierung und dem Betrieb dieser Verfahren verbunden sind. Dieser Aspekt wird im nächsten Bericht der Arbeitsgruppe behandelt.

Tabelle 1: Überblick über die Anwendung der thermischen, chemischen und biochemischen Desintegrationsverfahren

siehe separate Excel-Datei

8 Literatur

- [1] ATV (2000): Verfahren und Anwendungsgebiete der mechanischen Klärschlamm-desintegration; Korrespondenz Abwasser, 47(2000)4, 570-576
- [2] ATV (2001): Verfahrensvergleich und Ergebnisse der mechanischen Klärschlamm-desintegration; Korrespondenz Abwasser, 48(2001)3, 393-400
- [3] KEPP, U., MACHENBACH, I., WEISZ, N., SOLHEIM, O.E. (1999): Enhanced stabilisation of sewage sludge through thermal hydrolysis - three years experience with full scale plant; *In: IAWQ-specialised conference on disposal and utilisation of sewage sludge*, Athens, Preprints 161-168
- [4] HIRAOKA, M., TAKEDA, N., SAKAI, S., YASUDA, A. (1984): Highly efficient anaerobic digestion with thermal pre-treatment; *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 17: 529-539
- [5] LI, Y.-Y., NOIKE T. (1992): Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pre-treatment; *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 26, No. 3-4: 857-866
- [6] WESTLUND, A.D., HAGLAND, E., ROTHMANN, M. (1998): Operational aspects on foaming in digesters caused by microthrix parvicella; *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 38. No. 8-9: 29-34
- [7] BROOKS, R. B. (1968): Heat treatment of activated sludge; *Wat. Pollut. Control* (1968): 592-601

- [8] FRENZEL, H. J., SARFERT, F. (1973): Untersuchungen über die Natur einiger in Filtraten thermisch konditionierter Klärschlämme enthaltene Stoffe; Gwf wasser/abwasser 114, Heft 7: 330.
- [9] PINNEKAMP, J. (1987): Steigerung der Leistungsfähigkeit der anaeroben Klärschlammstabilisierung durch eine thermische Vorbehandlung des Schlammes; Schriftenreihe Gewässerschutz Wasser Abwasser, RWTH Aachen, Band 96
- [10] DOHÁNYOS, M., ZÁBRANSKÁ, J., JENIÈEK, P., ŠT POVÁ J., KUTIL, V., HOREJŠ J. (2000): The intensification of sludge digestion by the disintegration of activated sludge and the thermal conditioning of digested sludge; Wat. Sci. Tech., Vol. 42, No. 9: 57-64
- [11] ELBING, G., DÜNNEBEIL, A. (1999): Thermischer Zellaufschluss mit anschließender Faulung – Laboruntersuchungen; Korrespondenz Abwasser, Vol. 46, Nr. 4: 538-547
- [12] WEISZ, N.; KEPP, U.; NORLI, M.; PANTER, K. SOLHEIM, O.E.; (2000): Sludge disintegration with thermal hydrolysis - cases from Norway, Denmark and United Kingdom; 1st World Water Congress of the International Water Association (IWA) Paris 3-7. July 2000: Preprint Book 4, pp. 288-295
- [13] BARLINDHAUG, J., ØDEGAARD H. (1996): Thermal Hydrolysate as a carbon source for denitrification.; Wat. Sci. Tech., Vol. 33, No. 12: 99-108
- [14] RADTKE, D., BUER, T., BRANDS, E. (1998): Der Einsatz der Dampf-Druck-Behandlung zur kläranlageninternen Verwertung von Klärschlamm; Korrespondenz Abwasser 45
- [15] PRECHTL, S., JUNG, R., BISCHOF, F. (1998): Erhöhung der Faulgasausbeute durch Vorbehandlung mit Thermodruckhydrolyse; EP 5/98: 66-68
- [16] KOPFLOW O, BARJENBRUCH M. (2001): Enzymatische, mechanische und thermische Vorbehandlung von Überschussschlamm zur Minderung des Schäumens im Faulbehälter; In: Hamburger Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 33
- [17] BOCKHARDT, H.-D.; GÜNZSCHEL, P.; POETSCHUKAT, A. (1992): Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH Leipzig – Stuttgart, 3. Auflage
- [18] KOSTER, E. L. C.; VAN DER GRAAF, J. H. J. M.; TEN WOLDE, J. G. (1975): Industrial Experience of Sewage Sludge Processing with ZIMPRO Installations in the Netherlands; 3. Europäisches Abwasser- und Abfallsymposium in München vom 9. bis 12. Juni 1975, Berichte der ATV, Band 28: 429-445
- [19] ROSE, J. P.; BONNIN, C.; PATRIA, L.; CRÉTENOT, D.; LUCK, F. (2000): ATHOS: A new hydrothermal oxidation of sludge; Proceedings WEFTEC 2000, Anaheim, 14. – 18. Oktober, CD-ROM
- [20] HOLZER, K., HORAK, O. (1999): Behandlung von Problemabwässern und Klärschlämmen mit dem BAYER-LEPROX®-Verfahren; Preprints 4. GVC- Kongress Verfahrenstechnik der Abwasser- und Schlammbehandlung, 6-8. Sept. 1999, Bremen, Band 1: 177-191
- [21] WEEMAES, M., W. H. VERSTRAETE (1998): Evaluation of Current Wet Sludge Disintegration Techniques; Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 73, pp. 83-92
- [22] RIED, A., PETERS, B. (1999): Versuche zur Überschussschlamm-Minimierung durch Zellaufschluss mit Ozon auf einer kommunalen Kläranlagen; In: 4. GVC-Abwasserkongreß, Preprints Band 2: 869-873
- [23] EGEMEN, E.; CORPENING, J.; PADILLA, J.; BRENNAN, R.; NIRMALAKHANDAN, N. (1999): Evaluation of Ozonation and Cryptic Growth for Biosolids Management in Wastewater Treatment; Wat Sci Tech, Vol. 39, No. 10-11, pp. 155-158
- [24] SCHEMINSKI, A.; KRULL, R.; HEMPEL, D. C. (1998): Mehrstufige Prozeßführung der Klärschlammstabilisierung mit mechanischem Aufschluß und Behandlung durch Ozon, Klärschlamm-desintegration; Veröffentlichung des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft TU Braunschweig , Heft 61: 193-208
- [25] YASUI, H., M. SHIBATA (1994): An innovative approach to reduce excess sludge production in the activated sludge process, Wat Sci Tech, Vol. 30, No. 9, pp. 11-20
- [26] YASUI, H.; NAKAMARA, K.; SAKUMA, S.; IWASAKI, M.; SAKAI, Y. (1996): A full Scale Operation of a Novel Activated Sludge Process without Excess Sludge Production; Water Science and Technology, Vol. 34, No. 3-4, pp. 395-404
- [27] MENÉ, R., LEBRUN, T. (2002): Biolysis: Cutting the edge technology for the reduction of sludge Quantities in activated sludge plants; Proceedings of the joint CIWEM and Aqua Enviro Technology Transfer, 7th European Biosolids and Organic Residuals Conference, 18th – 20th November 2002 Wakefield, UK

- [28] WEEMAES, M.; GROOTAERD, H.; SIMOENS, F.; VERSTRAETE, W. (2000): Anaerobic Digestion of Ozonized Biosolids; *Water Research*, Vol. 34, No. 8, pp. 2330-2336
- [29] WINTER, A. (2003): Großtechnischer Vergleich von Desintegrationsverfahren zur Intensivierung der Schlammfäulung; Dissertation am Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Braunschweig, noch unveröffentlicht
- [30] SCHWARZER, H., REUSS, N., SCHINDLER, W. (1980): Blähschlamm bekämpfung mit Wasserstoffperoxid; *Korrespondenz Abwasser*, Heft 12: 834-837
- [31] BURGHARDT, R. (1999): Alkalische Hydrolyse - Charakterisierung und Anwendung einer Aufschlußmethode für industrielle Belebtschlämme; Dissertation, Uni Paderborn, Fit-Verlag
- [32] LIPPERT, E. (2001): Präsentationsunterlagen; Treffen des ATV-AK-1.6, Bremen im Mai 2001
- [33] CHISHTI, S. S.; HASNAIN, S. N.; KHAN, M. A. (1992): Studies on the Recovery of Sludge Protein; *Water Research*, Vol. 26: pp. 241-248
- [34] SMITH, G., J. GÖRANSON (1992): Generation of an Effective Internal Carbon Source for Denitrifikation through thermal Hydrolysis of Pre-Precipitated Sludge; *Water Science and Technology*, Vol. 25: pp. 211-218
- [35] WOODWARD, S.E., WUKASCH, R.F. (1994): A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge; *Water Science and Technology*, Heft 3, 30: 29-38
- [36] MÖNNICH-JUNG, C. (1994): Erfahrungen mit der Schlammhydrolyse in einer großtechnischen Anwendung; In: Hahn, H.-H. (Hrsg.), 8. Karlsruher Flockungstage, Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Universität Karlsruhe, Band 71: 125-138
- [37] RECKTENWALD, M. (2002): KREPRO- Ein Verfahren zur Reduktion eines Schlammvolumens und Rückgewinnung wertvoller Rohstoffe; 6. Darmstädter Seminar "Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlamm asche" November 2002, WAR Schriftenreihe 147
- [38] KÖSTER (2002): Vortrag im Rahmen einer Sitzung der ATV-DVWK-Arbeitsgruppe AK 1.6 im August 2002 in Stade
- [39] EASTMAN J. A., FERGUSON J. F. (1981): Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion; *Journal WPCF* 53(3): 352-366
- [40] MOSER-ENGELER R., UDERT K. M., WILD D., SIEGRIST H. (1998): Products from primary sludge fermentation and their suitability for nutrient removal; *Wat. Sci. Tech.* 38(1): 265-273
- [41] BRINCH P. P., RINDEL K., KALB K. (1994): Upgrading to nutrient removal by means of internal carbon from sludge hydrolysis; *Wat. Sci. Tech.* 29(12): 31-40
- [42] SCHEIDAT B. (2000): Bioverfahrenstechnische Aspekte zum Einsatz von technischen Enzymen am Beispiel der kommunalen Abwasserreinigung; Dissertation TU Hamburg-Harburg, Shaker Verlag
- [43] ANDREASEN K., PETERSEN G., THOMSEN H., STRUBE R. (1997): Reduction of nutrient emission by sludge hydrolysis; *Wat. Sci. Tech.* 35(10): 79-85
- [44] CHRISTENSSON M. LIE E., JÖNSSON K., JOHANSSON P., WELANDER T. (1998): Increasing substrate for polyphosphate-accumulating bacteria in municipal wastewater through hydrolysis and fermentation of sludge in primary clarifiers; *Water Environment Research* 70(2): 138-145
- [45] SAIKI Y., IMABAYASHI S., IWABUCHI C., KITAGAWA Y., OKUMURA Y., KAWAMURA H. (1999): Solubilization of excess activated sludge by self-digestion; *Wat. Res.* 8: 1864-1870
- [46] BURBAUM H., DICKMANN T., KÉRY K., PASICIK I., RADERMACHER H. (2002): Biokatalytische Verbesserung der Klärschlammfäulung durch Enzyme; *Korrespondenz Abwasser*. 49(8): 1110-1119
- [47] EWALD G. (1997): Enzymatische Katalyse der Schlammausfäulung; *Umwelt* 27(5): 39-42
- [48] GSCHLÖBL T., HRUSCHKA H., SIEWERT H. (1999): Einsatz von biologischen Zusatzstoffen bei der Reinigung von kommunalem Abwasser; *Korrespondenz Abwasser* 46(12): 1880-1884
- [49] SCHMELZ, K.-G. (2003): Mündliche Mitteilung über bei der Emschergenossenschaft durchgeführte Versuche.
- [50] SCHLEGEL, S., (1974): Die anaerobe Behandlung von Filtratwässern thermisch konditionierter Schlämme; Veröffentlichung des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der TU Hannover
- [51] HENNERKES, J. (1972): „Über die thermische Konditionierung von Emscher-Belebtschlamm“; Dissertation an der TH Aachen, 1972

- [52] SCHEMINSKI, A. (2000): Teiloxidation von Faulschlamm mit Ozon; Dissertation an der TU Braunschweig, 2000
- [53] ECKMANN, P., W. SCHMIDT (1990): Reduzierung von Klärschlamm durch hydrolytische Spaltung; Contract UFOPLAN Nr. 30441-4/2 und 6002, DOW Chemical Stade GmbH, Umweltbundesamt Berlin