

Schlussbericht

zum BMBF Förderschwerpunkt

Netzwerk Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle
Energieanwendung

Verbund

Biogas-Crops-Network

Thema

Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse:
Systemanalyse der mikrobiologischen Stoffumwandlung unter
besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Substratbe-
reitstellung, der Intermediatbildung sowie der Prozessführung

Teilprojekt

Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens
zur Vergärung von Biogas-Crops (Roggensilage) durch zwei-
stufige Prozessführung mit Bioleaching

| | |
|---------------------|---|
| Förderkennzeichen: | 03SF0317G |
| Projektzeitraum: | 01.09.2005 – 30.05.2009 |
| Projektleiter: | Prof. Dr. agr. habil. Dipl.-Ing. B. Linke |
| Projektbearbeitung: | Dipl.-Ing. M. Schönberg |

Potsdam, November 2009

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Inhaltsverzeichnis | 2 |
| Abkürzungsverzeichnis..... | 4 |
| Abbildungsverzeichnis..... | 6 |
| Tabellenverzeichnis..... | 8 |
| 1. Kurzdarstellung | 10 |
| 1.1. Aufgabenstellung..... | 10 |
| 1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde | 10 |
| 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens | 11 |
| 1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde..... | 11 |
| 1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen..... | 12 |
| 2. Eingehende Ergebnisdarstellung..... | 14 |
| 2.1. Einleitung und Stand des Wissens | 14 |
| 2.2. Material und Methoden..... | 15 |
| 2.2.1. Funktion und Betrieb des Bioleaching-Verfahrens | 15 |
| 2.2.2. Art und Beschaffenheit der verwendeten Substrate | 18 |
| 2.2.3. Theoretische und reale Gasausbeuten..... | 20 |
| 2.3. Ergebnisse und Diskussionen | 22 |
| 2.3.1. Vergleichbarkeit der Versuchskreisläufe | 23 |
| 2.3.2. Optimierung der Fahrweise | 24 |
| 2.3.2.1. Untersuchung der Einstau-, Perkolations-, und Kombinationsvariante..... | 24 |
| 2.3.2.2. Untersuchung der offenen und geschlossenen Hydrolyse | 26 |
| 2.3.2.3. Untersuchung der Hydrolyse unter Einsatz von Strukturmaterial | 33 |
| 2.3.3. Optimierung der Prozessführung..... | 36 |
| 2.3.3.1. Untersuchung der Temperaturführung der Hydrolysestufe..... | 36 |
| 2.3.3.2. Untersuchung der Reihen- bzw. Parallelschaltung..... | 38 |
| 2.3.3.3. Untersuchung der Vorhydrolyse | 42 |
| 2.3.3.4. Untersuchung der Perkolationsdauer und Perkolationshäufigkeit | 45 |

| | |
|---|----|
| 2.3.3.5. Untersuchung des Einsatzes von Enzymen | 49 |
| 2.3.4. Langzeitversuche | 53 |
| 2.4. Zusammenfassung | 59 |
| 2.5. Anhang zu den Ergebnissen | 61 |
| 3. Voraussichtlicher Nutzen | 74 |
| 4. Fortschritt auf den Gebiet des Vorhabens | 74 |
| 5. Veröffentlichung der Ergebnisse | 75 |
| Literaturverzeichnis | 76 |

Abkürzungsverzeichnis

| Abkürzung | Bedeutung |
|------------------|--|
| ADF | saure Detergenzienfaser |
| ADL | Detergenzienlignin |
| ATB | Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. |
| BCN | Biogas-Crops-Network |
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung |
| BMELV | Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz |
| BMU | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit |
| BS | Buttersäure |
| BTU | Brandenburgische Technische Universität Cottbus |
| C | elementarer Kohlenstoff |
| c | Konzentration |
| CS | Capronsäure |
| CSB | chemischer Sauerstoffbedarf |
| EEG | Erneuerbare Energien Gesetz |
| ES | Essigsäure |
| Eth. | Ethanol |
| FAL | Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode seit 2008 Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI) |
| FBR | Festbettmethanreaktor |
| FFS | flüchtige Fettsäuren |
| FM | Frischmasse |
| FNR | Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe |
| FS | Forschungsschwerpunkt |
| h | Stunde |
| HAW | Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg |
| HR | Hydrolysereaktor |
| HS | Hydrolysatspeicher |
| HUB | Humboldt-Universität zu Berlin |
| IASP | Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte |
| IHD | Institut für Holztechnologie Dresden GmbH |
| L | Liter |
| LF | Leitfähigkeit |
| LfL | Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft |

| | |
|------------|--|
| k_p | Hydrolysekonstante von biologisch abbaubarem, partikulärem, organischem Substrat |
| Ma.-% | Masseprozent |
| m | Masse |
| MS | Milchsäure |
| N | elementarer Stickstoff |
| NawaRo | Nachwachsende Rohstoffe |
| NDF | neutrale Detergenzienfaser |
| NL | Normliter |
| org. S | organische Säuren |
| oS | organische Substanz |
| oTS | organische Trockensubstanz |
| PC | Polycarbonat |
| PEV | Primärenergieverbrauch |
| PJ | Petajoule (10^{15} Joule) |
| p_N | Normdruck (1,01325 bar) |
| Prop. | Propanol |
| PS | Propionsäure |
| PTJ | Projekträger Jülich |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| Roggen-GPS | Roggen-Ganzpflanzensilage |
| S | elementarer Schwefel |
| TAN | Total-Ammoniumstickstoff |
| TKN | Total-Kjeldahlstickstoff |
| T_N | Normtemperatur 0°C (273,15 K) |
| TS | Trockensubstanz |
| TUM | Technische Universität München |
| UH | Universität Hohenheim |
| vTI | Johann Heinrich von Thünen-Institut, früher Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL) |
| Vol.-% | Volumenprozent |
| VS | Valeriansäure |
| XF | Rohfaser |
| XL | Rohfett |
| X_s | Konzentration an biologisch abbaubarem, partikulärem, organischem Substrat |
| Y | Biogasausbeute |
| Y_{max} | maximale Biogasausbeute |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 1: Versuchsanlage mit den drei baugleichen Reaktorsystemen | 15 |
| Abbildung 2: Hydrolysereaktor der Bioleaching-Anlage..... | 15 |
| Abbildung 3: Versuchsanlage zum zweistufigen Bioleaching: [1] Hydrolysereaktor, [2] Hydrolysatspeicher, [3] Festbettmethanreaktor, [4] diskontinuierlicher Prozessflüssigkeitskreislauf, [5] kontinuierlicher Prozessflüssigkeitskreislauf, [6] Gasspeicher, [7] Gasanalysestystem | 16 |
| Abbildung 4: Festbettmethanreaktor mit loser Schüttung der Aufwuchsträger Bioflow 40 | 18 |
| Abbildung 5: Mittelwerte der Stoffgruppenzusammensetzung nach van Soest der verwendeten Substrate Roggen-GPS 1-6, Roggenstroh und Wintergerstenstroh | 20 |
| Abbildung 6: Durchschnittliche Biogas- und Methanausbeuten der verwendeten Substrate nach 30 Tagen (VDI 4630) | 21 |
| Abbildung 7: Mikrobiologie der methanbildenden Archaea innerhalb der FBR 1-3 (Quelle: AG Molekularbiologie, ATB)..... | 24 |
| Abbildung 8: Abbaugrad der Stoffgruppen nach van Soest der Einstau-, Perkolation- und Kombinations-Variante | 26 |
| Abbildung 9: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Roggen-GPS 6 + Roggenstroh und der Gärrückstände aus der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolysestufe..... | 28 |
| Abbildung 10: Entwicklung der Methanausbeute der Hydrolysereaktoren (HR) und Festbettmethanreaktoren (FBR) in der Fahrweise der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolyse bei thermophiler Temperaturführung..... | 29 |
| Abbildung 11: Darstellung der täglichen Zugabe an Gesamtessigsäuren in die Festbettreaktoren und den kumulativen Abbau der Gesamtessigsäuren in den Festbettreaktoren | 30 |
| Abbildung 12: Pilzmyzel (<i>Geotrichum candidum</i>) am Deckel der Fahrweise der offenen Hydrolyse (Quelle: AG Mikrobiologie, ATB)..... | 32 |
| Abbildung 13: Pilzbildung auf der Silage der Fahrweise der offenen Hydrolyse | |

| | |
|---|----|
| (Quelle: AG Mikrobiologie, ATB)..... | 33 |
| Abbildung 14: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Einsatzes von Stroh als Strukturmaterial im Hydrolyseprozess | 35 |
| Abbildung 15: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Hydrolysestufen bei unterschiedlicher Temperaturführung | 37 |
| Abbildung 16: Parallelschaltung (links) und Reihenschaltung (rechts) des zweistufigen Bioleaching-Prozesses..... | 39 |
| Abbildung 17: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Schaltungsvarianten der Hydrolysestufe | 41 |
| Abbildung 18: Darstellung der täglichen Zugabe an CSB der Prozessflüssigkeit der Reihenschaltung aus dem Hydrolysereaktor der neuen Silage (Reihe-Substrat „neu“) und dem Hydrolysereaktor mit der älteren Silage (Reihe-Substrat „alt“) (Differenz) und der Parallelschaltung aus dem Hydrolysereaktor der neuen Silage (Parallel-Substrat „neu“) und dem Hydrolysereaktor mit der älteren Silage (Parallel-Substrat „alt“) in die Festbettreaktoren und den kumulativen Abbau an CSB der beiden Schaltungsvarianten in den Festbettreaktoren. ... | 42 |
| Abbildung 19: Entwicklung der Methanausbeute der Hydrolysereaktoren (HR) und Festbettmethanreaktoren (FBR) in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands zwischen der Substratbefüllung und dem Beginn des Prozessflüssigkeits-Austausches | 44 |
| Abbildung 20: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Substrates und der Gärrückstände nach 21 Tagen der Untersuchung der Vorhydrolyse.. | 45 |
| Abbildung 21: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Untersuchung der Perkulationsdauer von 30s, 45s, 60s in der Hydrolysestufe | 47 |
| Abbildung 22: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Untersuchung der Perkulationshäufigkeit von 1 min Perkolation in der Hydrolysestufe alle 20min, 30min, 40min..... | 48 |
| Abbildung 23: Drei 10 Liter-Acrylglas-Fermentern der vier unterschiedliche Versuchsvarianten der Untersuchung des Einsatzes von Enzymen... | 50 |
| Abbildung 24: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit einmaliger Zugabe der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen | |

| | |
|---|----|
| drei Fermentern. | 51 |
| Abbildung 25: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem ersten Versuchstag, der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen drei Fermentern. . | 52 |
| Abbildung 26: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem 7. Versuchstag), der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante , mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen drei Fermentern. | 52 |
| Abbildung 27: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem ersten Versuchstag, der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit Dauerperkolation in allen drei Fermentern. | 53 |
| Abbildung 28: Darstellung des kumulativen Abbaus an CSB und Essigsäureäquivalenz in den Festbettreaktor im Langzeitversuch | 55 |
| Abbildung 29: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Langzeitversuchs..... | 55 |
| Abbildung 30: Innertanteil an CSB in den Festbettmethanreaktoren über den gesamten Versuchszeitraum | 57 |
| Abbildung 31: Hydrolysekonstanten der organischen Trockensubstanz, der reaktiven organischen Trockensubstanz und der Stoffgruppen Zellinhaltstoffe, Hemicellulosen und Cellulosen..... | 58 |
| Tabellenverzeichnis | |
| Tabelle 1: Angaben über Nutzvolumen und verwendetes Material der unterschiedlichen Reaktortypen | 16 |
| Tabelle 2: Stoffkennzahlen der eingesetzten Substrate | 19 |
| Tabelle 3: maximalen Biogas- und Methanausbeuten der verwendeten Substrate nach Chapman [2] | 22 |
| Tabelle 4: Abbaugrad, Ausbeuten und Methangehalt der Vergleichsuntersuchung der Versuchskreisläufe | 23 |

| | |
|---|----|
| Tabelle 5: Abbaugrad, Ausbeuten und Methangehalt der Untersuchung von Einstau, Perkolation und der Kombination in der Hydrolysestufe | 25 |
| Tabelle 6: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolysestufe im thermophilen Temperaturbereich | 27 |
| Tabelle 7: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der offenen und geschlossenen Hydrolysestufe im mesophilen Temperaturbereich.... | 30 |
| Tabelle 8: Biogas- und Methanausbeute der Hydrolyse unter Einsatz von Strukturmaterial | 34 |
| Tabelle 9: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchungen der unterschiedlichen Temperaturführung im Hydrolyseprozess | 36 |
| Tabelle 10: Biogas- und Methanausbeute der Schaltungsvarianten der Hydrolysestufe | 40 |
| Tabelle 11: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Vorhydrolyse..... | 43 |
| Tabelle 12: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Perkulationsdauer..... | 46 |
| Tabelle 13: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Perkulationshäufigkeit..... | 48 |
| Tabelle 14: Prozessparameter und Versuchsdurchführungen der drei 10 Liter-Acrylglas-Fermentern der vier unterschiedliche Versuchsvarianten der Untersuchung des Einsatzes von Enzymen | 50 |
| Tabelle 15: Biogas- und Methanausbeute und Abbaugrad im Langzeitversuch..... | 54 |
| Tabelle 16: Hydrolysekonstanten der gesamten organischen Anteils und deren Bestandteile im Langzeitversuch | 56 |
| Tabelle 17: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 1 | 62 |
| Tabelle 18: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 2..... | 62 |
| Tabelle 19: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 3..... | 62 |
| Tabelle 20: Analysenmethoden der Parameter | 63 |
| Tabelle 21: Biogas- und Methanausbeute (Mittelwerte) der verwendeten Substrate nach 30 Tagen (VDI 4630) | 67 |

1. Kurzdarstellung

1.1. Aufgabenstellung

Gegenstand der Untersuchungen war die Bereitstellung von grundlegenden Erkenntnissen zum Einsatz von Roggen-Ganzpflanzensilage (Roggen-GPS) im Bioleaching-Verfahren in Kombination mit einem nachgeschalteten Methanreaktor. Speziell die prozesskinetische Analyse der Hydrolyse/Versäuerung von Roggen-GPS, die Optimierung der Fahr- und Betriebsweise sollten untersucht und hinsichtlich ihrer Funktions- und Leistungsfähigkeit nachgewiesen werden. Die Arbeiten, die im Rahmen des Verbundprojektes „Biogas-Crops-Network¹“ durchgeführt wurden, bewegten sich im Bereich der anwendungsorientierten Grundlagenforschung und ordnen sich ein, in den Förderschwerpunkt „Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung“ vom 16.3.2004 des BMBF², koordiniert von PTJ³.

Hierzu sollten im Einzelnen folgende Wissenschaftliche Ziele erreicht werden:

- (1) Prozesskinetische Analyse der Hydrolyse/Versäuerung von Roggen-GPS in einem Bioleaching-Reaktor (Feststoffvergärung) in Kombination mit einem nachgeschalteten Festbettmethanreaktor
- (2) Verbesserung der Hydrolyse/Versäuerung durch Einsatz von Enzymen (z.B. Cellulasen)
- (3) Ermittlung der optimalen Temperaturbereiche
- (4) Nachweis der Prozessstabilität des Verfahrens im Langzeitversuch
- (5) Ermittlung von kinetischen und stöchiometrischen Parametern als Grundlage für die Modellierung des Gesamtprozesses

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Die Abteilung Bioverfahrenstechnik (Abteilungsleitung Prof. Dr. B. Linke) am Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.⁴ (Wissenschaftlicher Direktor Prof. Dr. R. Brunsch) führt seit 1992 anwendungsorientierte Grundlagenforschung zur Thematik „Erzeugung und Nutzung von Bioenergie im ländlichen Raum“ durch.

Die Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde, haben sich auch während des Vorhabens gegenüber der Darstellung im Projektantrag nicht we-

¹ <http://www.biogas-network.de>

² <http://www.bmbf.de>

³ <http://www.fz-juelich.de/ptj/home>

⁴ <http://www.atb-potsdam.de>

sentlich geändert. Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten der Biogaserzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRos) haben seit Inkrafttreten des Erneuerbaren-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2000 und durch die beiden Novellierungen (im Jahr 2004 und 2009), insbesondere in der Landwirtschaft, erheblich zugenommen.

Durch die Auflage der EEG-Novellierung von 2009, bis zum Jahre 2020 den Anteil an erneuerbaren Energien an der Gesamtstromversorgung auf 30 Prozent zu erhöhen, gewinnt die Erzeugung und Nutzung von Bioenergie aus Biomasse an Bedeutung, da sie hierzu einen erheblichen Teil beitragen kann.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Von der ursprünglichen Zeitplanung musste angesichts der umfangreichen Versuchsdurchführung, der Wiederholung einer Versuchsreihe auf Grund mangelnder Qualität des Substrates und der Unterbrechung durch die Mutterschutzzeit der Projektbearbeiterin abgewichen und kostenneutral verlängert werden. Die korrigierte Zeitplanung wurde eingehalten.

Die Arbeitsplanung konnte über den, im Rahmen der bewilligten kostenneutralen Projektverlängerung, korrigierten Vorhabenszeitraum eingehalten werden. Die Versuchsplanung, der Versuchsaufbau und die Inbetriebnahme der Versuchsanlage wurden nach 8 Monaten abgeschlossen. Die Optimierung der Fahrweise des Bioleaching-Verfahrens bzw. die Optimierung der Betriebsgrößen erfolgte in beiden Fällen ebenfalls nach korrigiertem Zeitplan. Der Nachweis der Funktions- und Betriebssicherheit unter optimierten Prozessbedingungen wurde am Ende des Vorhabenszeitraums in einem Langzeitversuch durchgeführt.

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Die in der Praxis betriebenen landwirtschaftlichen Anlagen zur Biogasgewinnung beruhen überwiegend auf einer kontinuierlichen Prozessfahrweise sowie einer Voll- durchmischung des Reaktorinhalts. Durch die Zunahme des Einsatzes an organischen stapelfähigen Feststoffen steigen jedoch der energetische Aufwand für die Durchmischung, sowie die Gefahr einer biologischen Prozessüberlastung. Hinzu kommt, dass sich Schwimm- und Sinkschichten bilden können, in denen es zur Aufkonzentrierung der gebildeten Intermediate und einer daraus folgenden Hemmung des Vergärungsprozesses kommen kann.

Aus diesem Grund steigt das Interesse an den aus dem Bereich der biologischen Abfallbehandlung bekannten Verfahren [THOME-KOZMIENSKY 1995, BIDLINGMAIER at

al. 1997], die speziell für die Vergärung von Feststoffen entwickelt wurden. Hierzu gehört die diskontinuierliche Feststoffvergärung. Der Vorteil dieser Verfahren liegt in der einfachen Gestaltung des Reaktorsystems und dem daraus resultierenden geringeren Energiebedarf, da nicht die gesamte Reaktionsmasse mit hohem Energieaufwand durchmischt werden muss [WEILAND 2006]. Die Homogenisierung des Reaktorinhaltes erfolgt ausschließlich über die Umwälzung der Prozessflüssigkeit. Ein Nachteil dieser Verfahren ist die Rückführung von bis zu 70 % Gärrest [KUSCH et al. 2006] als Impfmateriale. Dies führt dazu, dass der Fermenter deutlich größer dimensioniert werden muss, jedoch zu keiner signifikanten Steigerung der Biogasproduktion beiträgt. Hinzu kommt der erhöhte Aufwand der Mischungsbereitstellung.

Eine Alternative zur einfachen Feststoffvergärung ist die zweistufige Prozessführung. Durch die Integration eines separaten Methanreaktors in den Kreislauf der Prozessflüssigkeit, dient der Feststoffreaktor hierbei in erster Linie zur Hydrolyse und Versäuerung. Die gebildeten Intermediate werden in einem Festbettmethanreaktor mit immobilisierter Mikrobiozönose zu Biogas umgewandelt. Bei dieser Prozessvariante ist das Animpfen mit Gärrest nicht erforderlich. Zu diesen Verfahren sind derzeit nur wenige Daten hinsichtlich der Funktions- und Leistungsfähigkeit bekannt. Es ist allgemein bekannt, dass der Abbauprozess in der Hydrolysestufe der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Vergärungsprozesses sein kann [BISCHOFBERGER et al. 2005]. Daher sind für die zweistufige Biogasgewinnung mit einer Unterteilung der Reaktionsräume in Hydrolyse/Versäuerung und Methanisierung verfahrenstechnische und ökonomische Vorteile zu erwarten. Damit zeigt sich, dass ein hohes Maß an Forschungs- und Entwicklungsarbeit notwendig ist [LINKE 2004].

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben war ein Teilprojekt aus dem Verbundvorhaben „Biogas-Crops-Network“ BCN unter Koordination durch das Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte (IASP) der Humboldt-Universität zu Berlin.

Die Zusammenarbeit innerhalb des BCN erfolgte in Form von halbjährlichen Netzwerktreffen unter Beteiligung aller Projektpartner sowie in Form von Workshops der jeweiligen Arbeitsgruppen. Eine enge Zusammenarbeit erfolgte mit den Projektpartnern innerhalb der Arbeitsgruppe 2a, insbesondere mit dem Lehrstuhl Abfallwirtschaft der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus (BTU) und der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie der Universität Hohenheim (UH), die sich ebenfalls mit dem zweistufigen Bioleaching-Prozess beschäftigt haben.

FS 1: Erzeugung und Lagerung der Substrate

Arbeitsgruppe 1:

Humboldt-Universität zu Berlin (HUB)

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL),
seit 2008 Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)

Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte (IASP)

FS 2: Prozessführung und Prozesssteuerung

Arbeitsgruppe 2a:

Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU)

Universität Hohenheim (UH)

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL),
seit 2008 Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL)

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW)

FS 3: Biochemische und mikrobiologische Analytik

Arbeitsgruppe 2b:

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg (HAW)

Technische Universität München (TUM)

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)

FS 4: Prozessmodellierung und Synthese

Arbeitsgruppe 3:

Universität Heidelberg

Technische Universität München (TUM)

Des Weiteren erfolgte eine Zusammenarbeit mit den am ATB bearbeiteten Projekten „Pilotanlage mit Wannenreaktoren zur Biogasgewinnung aus organischen Feststoffen“ (22004803) und „Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen im Aufstromverfahren“ (22019507). Diese von der FNR⁵ geförderten Vorhaben leisteten wissenschaftliche Grundlagenforschung zur Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse. Hierzu gehörten auch die Fragestellungen zur optimalen Gestaltung der Feststoff-

⁵ <http://www.fnr.de/>

fermentation. Damit konnte ein Austausch zu beiderseitigem Nutzen, im Hinblick auf die Projektbearbeitung, geführt werden.

Eine weitere Zusammenarbeit am ATB erfolgte mit dem Vorhaben „Erfassung der mikrobiellen Biozönosen in Monofermentationen von Getreide-Ganzpflanzensilage in mehrstufigen Fermentationen (Bioleaching-Verfahren)“ welches ebenfalls ein Teilprojekt (03SF0317M) im BCN war. In dem Projekt wurden mikroorganismenhaltige Proben aus der kleintechnischen Versuchsanlage am ATB zur Verfügung gestellt. Die detaillierten Ergebnisse sind dem Schlussbericht von 02/2009 (FKZ:03SF317M) zu entnehmen.

2. Eingehende Ergebnisdarstellung

2.1. Einleitung und Stand des Wissens

Der Primärenergieverbrauch (PEV) in Deutschland lag im Jahr 2008 bei rund 14000 PJ. Die erneuerbaren Energien deckten mit knapp 1000 PJ etwa 7,1% des Verbrauches ab. Dies ist noch ein geringer Anteil, jedoch schon eine deutliche Steigerung gegenüber dem Jahr 2000. Damals lag der Anteil an erneuerbaren Energien, bezogen auf den PEV, bei nur 2,6%. Durch die Auflage der EEG-Novellierung von 2009, bis zum Jahre 2020 den Anteil an erneuerbaren Energien an der Gesamtstromversorgung auf 30 Prozent zu erhöhen, besteht die dringende Aufgabe, die Energieversorgung effizienter und umweltverträglicher zu gestalten. Die Energie aus nachhaltig erzeugter Biomasse kann einen hohen Beitrag dazu leisten.

In Anlehnung an das gesteckte Ziel, haben das BMU⁶ und das BMELV⁷ im April 2009 einen „Nationalen Biomasseaktionsplan für Deutschland⁸“ herausgegeben [BMU, BMELV 2009]. Eine Möglichkeit wird in der Erhöhung des Biomassepotenzials durch die Steigerung der Flächenerträge gesehen. Hier bieten vor allem die Züchtung und auch innovative Anbaumethoden sowie -techniken ein hohes Potential. Dies setzt voraus, dass auch die effizientesten Technologien, zum Beispiel zur Vergärung dieser Energiepflanzen, eingesetzt werden.

Eine Alternative bietet die zweistufige Prozessführung. Durch die Integration eines separaten Methanreaktors in den Kreislauf der Prozessflüssigkeit, dient der Feststoffreaktor hierbei in erster Linie zur Hydrolyse und Versäuerung. Die gebildeten Intermediate werden in einem Festbettmethanreaktor mit immobilisierter Mikrobiozönose

⁶ <http://www.bmu.de>

⁷ <http://www.bmelv.de>

⁸ <http://www.bmelv.de/SharedDocs/Standardartikel/Landwirtschaft/Bioenergie-NachwachsendeRohstoffe/NachwachsendeRohstoffe/Biomasseaktionsplan.html>

zu Biogas umgewandelt. Bei dieser Prozessvariante ist das Animpfen mit Gärrest nicht erforderlich, dadurch wird die Anlagenproduktivität gesteigert. Durch den nachgeschalteten Festbettmethanreaktor erhöht sich die Konzentration bakterieller Biomasse im Gesamtsystem bzw. wird auf den Aufwuchsträgern immobilisiert, so dass auf die Überdimensionierung der Hydrolysestufe verzichtet werden kann.

2.2. Material und Methoden

2.2.1. Funktion und Betrieb des Bioleaching-Verfahrens

Die im Rahmen dieser Studie verwendete Versuchsanlage bestand aus drei baugleichen Reaktorsystemen mit jeweils einem Hydrolysereaktor, einem Hydrolysatspeicher und einem Festbettmethanreaktor als separate Methanstufe (**Abbildung 1** und **Abbildung 2**).

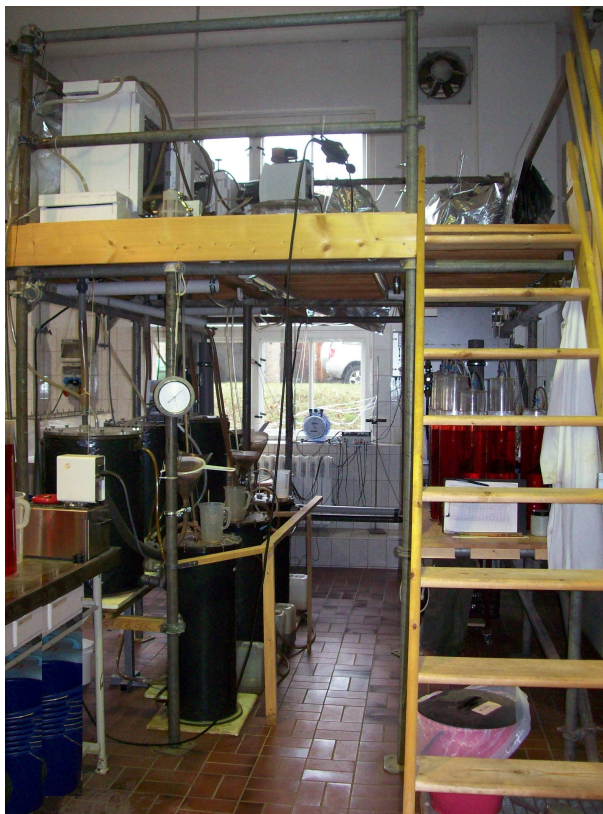


Abbildung 1: Versuchsanlage mit den drei baugleichen Reaktorsystemen

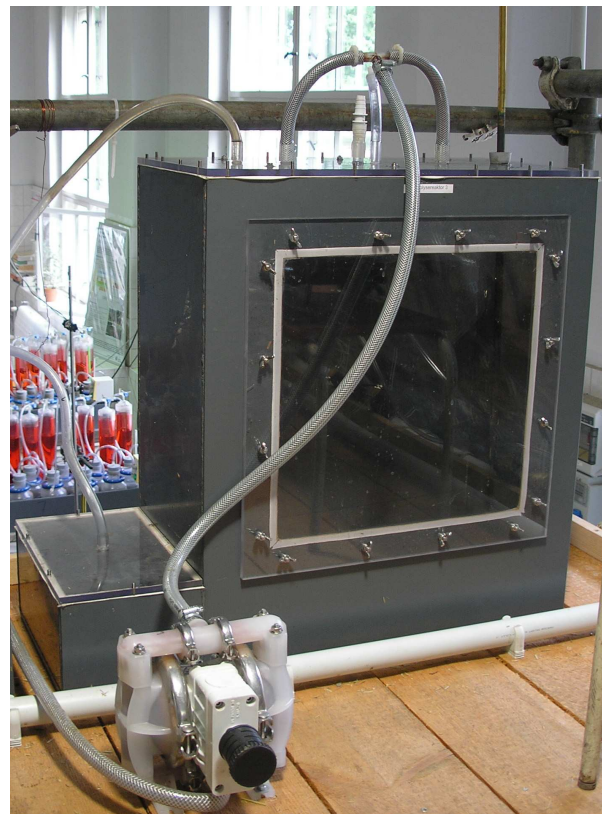


Abbildung 2: Hydrolysereaktor der Bioleaching-Anlage

Tabelle 1: Angaben über Nutzvolumen und verwendetes Material der unterschiedlichen Reaktortypen

| Reaktortyp | Nutzvolumen [Liter] | Material |
|---------------------------|---------------------|-----------|
| Hydrolysereaktor HR | 100 | PVC, PC |
| Hydrolysatspeicher HS | 60 | Acrylglas |
| Festbettmethanreaktor FBR | 30 | Acrylglas |

Die Zugabe bzw. Entnahme der Roggen-GPS in bzw. aus dem Hydrolysereaktor [1] aus **Abbildung 3** erfolgte satzweise, durch öffnen des Fermenterdeckels (**Tabelle 1**). Jede untersuchte Versuchsvariante wurde drei Mal wiederholt.

Die Temperatur der Reaktoren lag zu Beginn des Vorhabens im mesophilen Bereich (37°C) und wurde im Jahr 2007 auf den thermophilen Bereich (55°C) umgestellt.

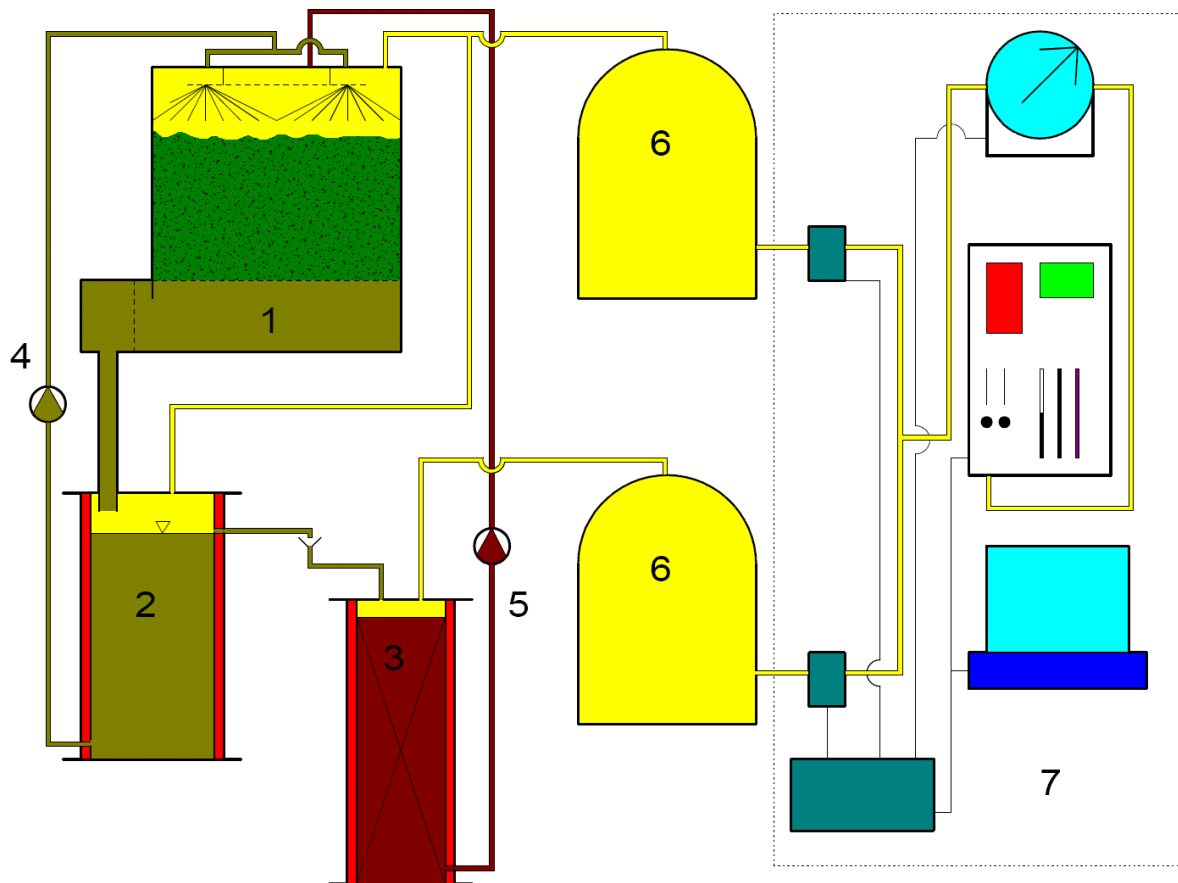


Abbildung 3: Versuchsanlage zum zweistufigen Bioleaching: [1] Hydrolysereaktor, [2] Hydrolysatspeicher, [3] Festbettmethanreaktor, [4] diskontinuierlicher Prozessflüssigkeitskreislauf, [5] kontinuierlicher Prozessflüssigkeitskreislauf, [6] Gasspeicher, [7] Gasanalyse

Die Zirkulation der Prozessflüssigkeit erfolgte über zwei verschiedene Kreisläufe. Durch die Perkolation des Prozesswassers über den Feststoff reicherten sich die gelösten organischen Verbindungen in der Prozessflüssigkeit an und wurden anschließend im Hydrolysatspeicher [2] gesammelt. Im diskontinuierlichen Kreislauf wurde das Prozesswasser (60 l/h) aus dem Hydrolysatspeicher in den Hydrolysereaktor, mittels einer Membranpumpe (Fa. Wilden⁹), zurückgefördert [4], zum einen zur Temperierung und Aufrechterhaltung des optimalen Feuchtegehaltes der organischen Feststoffe und zum anderen zum Rücktransport der am mikrobiellen Abbau beteiligten Biozönose. Diese alternierende Berieselung erfolgte im Intervall von 1 Minute Perkolation mit anschließender Ruhephase von 29 Minuten. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Ein kontinuierlicher Volumenstrom (1 l/h) gelangte, mittels einer Schlauchpumpe (Fa. Heidolph¹⁰), aus dem Hydrolysatspeicher in den Festbettmethanreaktor [3]. Als Aufwuchsträger dienten Bioflow 40¹¹ der Firma Rauschert (**Abbildung 4**), die in loser Schüttung eingebracht wurden (Datenblatt siehe **Anhang 1**). Der Reaktor wurde über den gesamten Zeitraum des Vorhabens im mesophilen Temperaturbereich (38°C) betrieben. Die von den organischen Verbindungen weitgehend entlastete Flüssigkeit aus dem Festbettmethanreaktor wurde in den Hydrolysereaktor zurückgefördert (1 l/h) [5]. Die Versuchsanlage war hinsichtlich der Hydrolysatrückflussrate und der Perkolationsrate individuell steuerbar.

Das entstandene Hydrolyse- bzw. Biogas wurde in separaten Gasspeichern – 100 Liter Gasbeutel der Fa. TESSERAUX¹² - [6] gesammelt. Einmal täglich wurde eine automatisierte Gasmengenerfassung und Gasanalyse durchgeführt [7]. Dazu erfolgte eine Aktivierung des 2/2-Wege-Magnetventils (Fa. Bürkert¹³) mittels Steuerungseinheit. Das Gas wurde mit Hilfe einer Pumpe aus dem Gasanalysegerät - SSM 6000 der Fa. Pronova¹⁴ - durch einen Gaszähler - Trommelgaszähler der Fa. Ritter¹⁵ - gefördert und hinsichtlich der Zusammensetzung analysiert. In Abhängigkeit der Gasmenge sendete der Gaszähler Impulse an die Steuerungseinheit. Gleichzeitig maß ein Drucksensor (MPX 2010 DP der Fa. Conrad¹⁶) die Differenz zwischen System- und Umgebungsdruck. Bei entleertem Gasspeicher sank die Druckdifferenz, wodurch es zum Spannungsabfall kam, die Pumpe im Gasanalysegerät schaltete sich ab und

⁹ <http://www.wildenpump.com>

¹⁰ <http://www.heidolph.de>

¹¹ <http://www.rauschert.cn>

¹² <http://www.tesseract.de>

¹³ <http://www.buerkert.de>

¹⁴ <http://www.pronova.de>

¹⁵ <http://www.ritter.de>

¹⁶ <http://www.conrad.de>

das Magnetventil schloss sich. Die anfallenden Daten wurden mittels PC-Einheit umgewandelt und protokolliert.



Abbildung 4: Festbettmethanreaktor mit loser Schüttung der Aufwuchsträger Bioflow 40

2.2.2. Art und Beschaffenheit der verwendeten Substrate

Die Untersuchungen am ATB zur Feststoffvergärung im zweistufigen Bioleaching-Verfahren bezogen sich auf das Substrat Roggen-GPS. Es wurden sechs verschiedene Silagen mit unterschiedlicher Herkunft verwendet. Die Roggen-GPS 1 - 5 wurden von dem Landwirtschaftsbetrieb Martin Schulze in Dolgelin (Brandenburg) bezogen. Die Roggen-GPS 6 stammt aus der Lehr- und Versuchsanstalt für Tierzucht und Tierhaltung in Groß Kreutz (Brandenburg)¹⁷. Die Häcksellängen der Silagen betragen 2 cm. Lediglich Silage 3 hatte eine Häcksellänge von 4 cm. Das Roggenstroh wurde vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (Brandenburg) bezogen. Das Wintergerstenstroh stammt von der Agrargenossenschaft Uetz-Bornim (Brandenburg).

¹⁷ <http://www.lvatgroschkreutz.de>

Die Silage wurde ohne vorherige Aufbereitung im Prozess eingesetzt. Die verwendeten Silagen wiesen teilweise erhebliche Qualitätsunterschiede auf bzw. zeigten deutliche Differenzen in der stofflichen Charakteristik (**Tabelle 2**). Weitere Stoffkennzahlen der verwendeten Substrate sind im **Anhang 2** dargestellt. Die verwendeten analytischen Methoden sind im **Anhang 3** abgebildet.

Tabelle 2: Stoffkennzahlen der eingesetzten Substrate

| Substrat | pH-Wert | TS % | oTS % | TKN g/kg _{FM} | XL %TS | XF %TS | CSB g/kg _{FM} | FFS g/kg _{FM} | C/N | C/S |
|--------------------|---------|------|-------|------------------------|--------|--------|------------------------|------------------------|------|-------|
| Roggen-GPS 1 | 4,01 | 26,4 | 24,8 | 3,9 | 2,1 | 40,9 | 274,1 | 10,9 | 34,1 | 161,4 |
| Roggen-GPS 2 | 4,67 | 22,6 | 20,9 | 4,7 | 3,2 | 40,5 | 275,8 | 4,7 | 23,6 | 199,4 |
| Roggen-GPS 3 | 4,49 | 22,4 | 20,9 | 4,0 | 2,9 | 42,8 | 267,9 | 8,0 | 23,7 | 190,5 |
| Roggen-GPS 4 | 4,18 | 33,3 | 31,4 | 5,6 | 1,8 | 35,8 | 422,2 | 5,3 | 27,9 | 279,4 |
| Roggen-GPS 5 | 4,07 | 34,8 | 32,9 | 5,5 | 1,8 | 34,7 | 401,1 | 5,2 | 28,3 | 249,3 |
| Roggen-GPS 6 | 4,15 | 26,6 | 23,9 | 4,8 | 2,7 | 35,1 | 284,7 | 3,5 | 27,8 | 236,9 |
| Roggenstroh | 7,51 | 89,3 | 85,5 | 8,4 | 0,5 | 46,3 | 926,5 | 0,6 | 59,5 | 230,8 |
| Wintergerstenstroh | 7,58 | 90,9 | 81,4 | 2,9 | 1,4 | 46,8 | 894,8 | 1,3 | 94,4 | 228,8 |

Der organische Trockensubstanzgehalt der Silagen schwankt zwischen 20,9 Ma.-% und 32,9 Ma.-%. Unterschiede sind ebenfalls im Nährstoffangebot zu verzeichnen. So soll das Verhältnis von C:N bzw. C:S nach WEILAND [2001] mindestens 40:1 bzw. 200:1 betragen. Danach liegen die Roggen-GPS 4 bis 6 deutlich im Bereich einer Mangelsituation.

Beim Vergleich der Stoffgruppenzusammensetzung nach van Soest, aus der **Abbildung 5**, ist zu erkennen, dass die schwer abbaubaren Bestandteile (Cellulose und Lignin) der verwendeten Silagen etwa 50 Ma.-% der organischen Trockensubstanz ausmachen. Bei der Mehrheit der Silagen, eine Ausnahme bilden Silage 4 und 5, macht die Cellulose den Hauptanteil der Roggen-GPS aus, zwischen 305 g/kg_{oTS} und 416 g/kg_{oTS}. Die zweitgrößte Fraktion bilden die Zellinhaltsstoffe mit 256 - 366 g/kg_{oTS}. Hemicellulosen machen einen Anteil von 167 - 233 g/kg_{oTS} aus. Die geringste Fraktion Lignin ist mit 48 - 147 g/kg_{oTS} vorhanden. Es ist zu erkennen, dass die Stoffgruppenzusammensetzungen der Silagen untereinander deutlich schwanken. Die Bestimmung der Stoffgruppenanalyse nach van Soest erfolgte nach LENGERKEN et al. [1991].

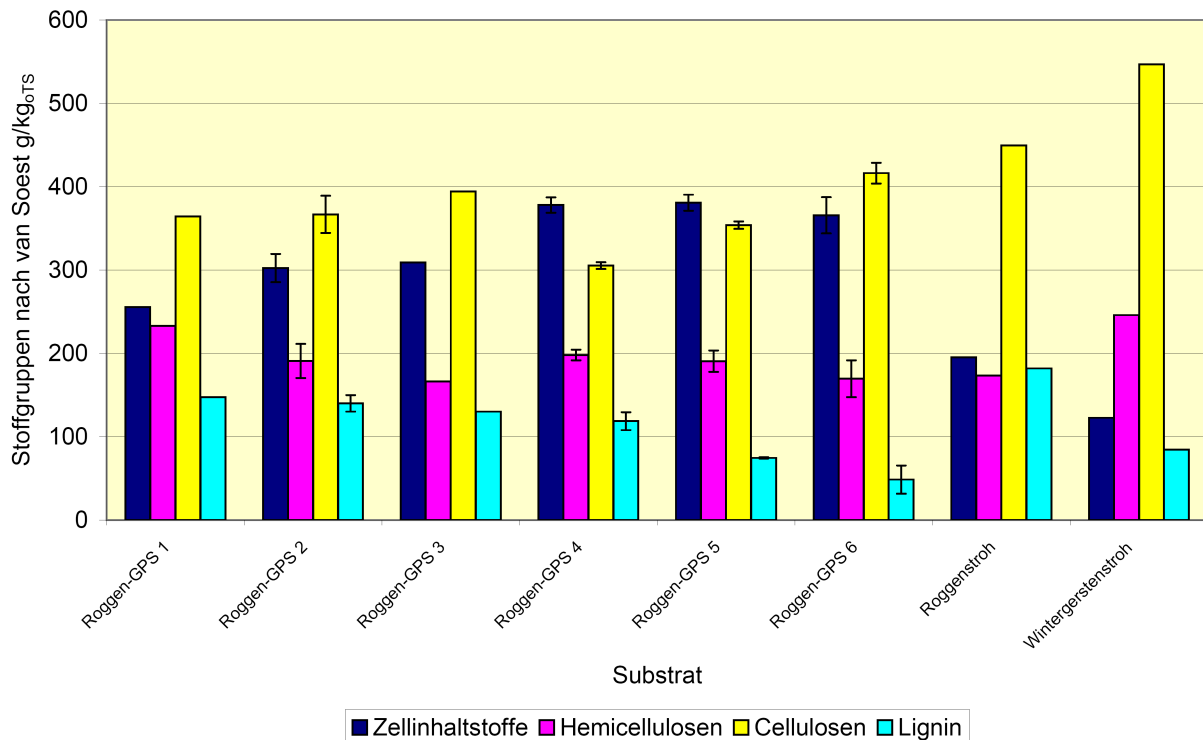
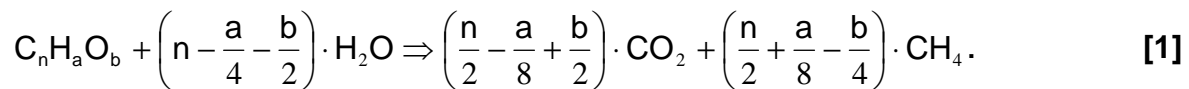


Abbildung 5: Mittelwerte der Stoffgruppenzusammensetzung nach van Soest der verwendeten Substrate Roggen-GPS 1-6, Roggenstroh und Wintergerstenstroh

2.2.3. Theoretische und reale Gasausbeuten

Die maximal mögliche Biogas- bzw. Methanausbeute lässt sich mit Hilfe der Summenformel für pflanzliche Biomasse (näherungsweise $C_{38}H_{60}O_{26}$) nach der vereinfachten Buswell-Gleichung [1] bestimmen:



Somit entstehen 18 mol Kohlendioxid und 20 mol Methan. Unter der Voraussetzung des Zustandsverhaltens idealer Gase und der Anwendung des molaren Normvolumens von $22,41 \text{ L mol}^{-1}$ entspricht das einem Biogasvolumen von $851,7 \text{ L mol}^{-1}$ bzw. einem Methanvolumen von $448,3 \text{ L mol}^{-1}$. Unter der Berücksichtigung der Molaren Masse der pflanzlichen Biomasse ($932,9 \text{ g mol}^{-1}$) können maximale Biogas- bzw. Methanausbeuten von $0,913$ bzw. $0,481 \text{ L g}^{-1}$ [LINKE et al. 2006] entstehen.

Die unter realen Bedingungen tatsächlich zu erreichende Biogas- und Methanausbeute liegt auf Grund einer Vielzahl limitierender Faktoren stets unterhalb des stöchi-

ometrischen Potenzials. Zu den Faktoren gehören u.a. die eingeschränkte mikrobielle Verfügbarkeit der Substrate, die Löslichkeit der einzelnen Gaskomponenten, Oxidationsmittel wie Sauerstoff, Sulfate und Nitrate sowie die begrenzte Verweilzeit im Reaktor [KALTSCHMITT 2009]. Die mikrobielle Verfügbarkeit nachwachsender Rohstoffe wird insbesondere durch den Gehalt an Lignin verringert. Ligninbestandteile vernetzen sich in vielfältiger Form durch Ether und C-C-Bindungen zu einem amorphen, dreidimensionalen Polymer und lagern sich so in der Cellulosefaser ein. Auf Grund dieser von den anderen Polymeren deutlich abweichenden Form ist Lignin von den Enzymmolekülen schwer aufzuspalten [FRITSCHKE (1985), KRETSCHMER (1997)].

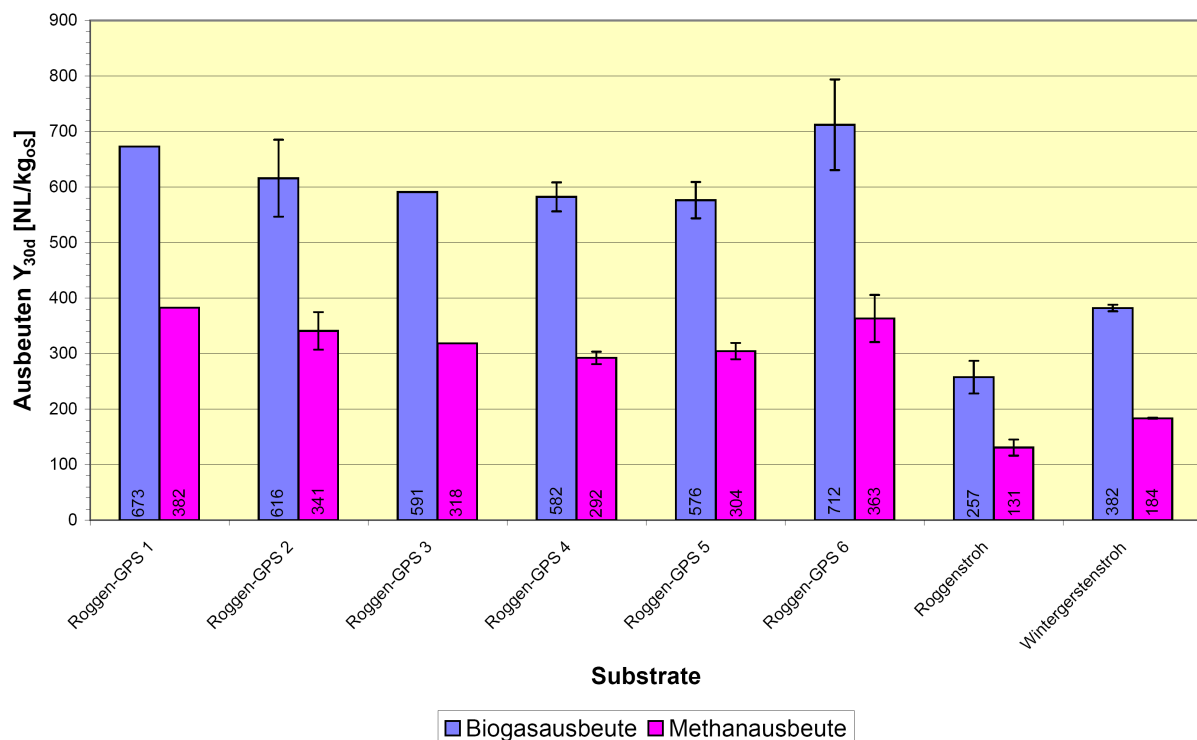


Abbildung 6: Durchschnittliche Biogas- und Methanausbeuten der verwendeten Substrate nach 30 Tagen (VDI 4630)

In der **Abbildung 6** sind die Ausbeuten der Referenzgärttests nach VDI 4630 (2006) dargestellt. Es handelt sich hierbei um Mittelwerte, die exakten Werte sind im **Anhang 5** dargestellt.

Mittels Kurvenanpassung nach Chapman [2] lässt sich die maximale Biogas- bzw. Methanausbeute ermitteln. Diese sind in der **Tabelle 3** dargestellt.

$$y(t) = y_{\max} \cdot (1 - e^{-bt})^c \quad [2]$$

$y(t)$: Biogas-Summenkurve [$\text{m}_3 \text{kg}^{-1}$]

y_{\max} : maximal mögliche Biogasausbeute [$\text{m}_3 \text{kg}^{-1}$]

t : Zeit [d]

b, c : Koeffizienten der Kurvenanpassung

Tabelle 3: maximalen Biogas- und Methanausbeuten der verwendeten Substrate nach Chapman [2]

| Substrat | Y [NL/kg _{OS}] | Y _{max} [NL/kg _{OS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{OS}] | Y _{max,CH₄} [NL/kg _{OS}] | CH ₄ - Gehalt [Vol.-%] |
|--------------------|-----------------------------|--|---|---|---|
| Roggen-GPS 1 | 672,67 | 750,25 | 382,40 | 446,54 | 56,85 |
| Roggen-GPS 2 | 615,82 | 669,11 | 340,90 | 380,44 | 55,36 |
| Roggen-GPS 3 | 590,91 | 660,62 | 318,39 | 365,58 | 53,88 |
| Roggen-GPS 4 | 582,31 | 593,10 | 292,24 | 308,37 | 50,19 |
| Roggen-GPS 5 | 576,39 | 578,17 | 304,49 | 306,15 | 52,83 |
| Roggen-GPS 6 | 711,89 | 721,07 | 363,31 | 372,78 | 51,03 |
| Roggenstroh | 257,36 | 261,57 | 130,77 | 135,43 | 50,81 |
| Wintergerstenstroh | 382,16 | 385,26 | 183,64 | 183,89 | 48,05 |

2.3. Ergebnisse und Diskussionen

Das Ziel der Untersuchungen am ATB war die prozesskinetische Analyse der Hydrolyse/Versäuerung von Roggen-GPS im Hydrolysereaktor in Kombination mit einem nachgeschalteten Festbettmethanreaktor. Es erfolgte die Optimierung der Fahrweise des Hydrolyseprozesses, die Optimierung der Betriebsweise durch geeignete Prozessregelgrößen sowie durch den Einsatz externer Enzyme. Im Langzeitversuch wurde die Funktions- und Betriebssicherheit der optimierten Prozessbedingungen nachgewiesen.

2.3.1. Vergleichbarkeit der Versuchskreisläufe

Nach der Planungs-, der Aufbau- und der Einfahrphase der Versuchsanlage wurden Untersuchungen der Vergleichbarkeit der drei Versuchskreisläufe hinsichtlich der analytischen Parameter, der Stoffwechselprodukte und Methanbildnerpopulationen durchgeführt. Als Ausgangssubstrat wurde die Roggen-GPS 1 verwendet. Die Methanausbeuten der jeweiligen Prozessstufe (Hydrolyse bzw. Methanisierung) der einzelnen Versuchskreisläufe erzielten bei identischer Fahrweise annähernd die gleichen Ergebnisse von 200 NL_{CH₄}/kg_{oS} (Abweichung: 15 NL_{CH₄}/kg_{oS}). Im Bezug auf den Anteil an der gesamten Methanausbeute wurden im Hydrolyseprozess bis zu 15 Vol.-% Methan gebildet (**Tabelle 4**).

Tabelle 4: Abbaugrad, Ausbeuten und Methangehalt der Vergleichsuntersuchung der Versuchskreisläufe

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg oTS] | Y _{CH₄} [NL/kg oTS] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|---------|----------------------|----------------------|------------------|--|-----------------------------------|
| HR 1 | 37 | 36 | 88 | 17 | 19 |
| FBR 1 | | | 255 | 179 | 70 |
| HR 2 | 39 | 37 | 113 | 26 | 23 |
| FBR 2 | | | 230 | 160 | 69 |
| HR 3 | 38 | 37 | 116 | 32 | 28 |
| FBR 3 | | | 260 | 184 | 71 |

Die Untersuchungen der Methanbildnerpopulation wurden im Rahmen des BCN am ATB von der AG Molekularbiologie, unter der Leitung von Dr. Klocke, durchgeführt. Zur Analyse der mikrobiellen Diversität innerhalb der Festbettmethanreaktoren wurden vier 16S rDNA Bibliotheken spezifisch für Methanbildner angelegt und mittels genetischem Fingerabdruck (ARDRA) und Nukleotidsequenzanalyse charakterisiert. Insgesamt wurden 549 16S rDNA Sequenzen untersucht. Dabei wurden 45 verschiedene taxonomische Gruppen (OTU) detektiert. In der Prozessflüssigkeit wurden überwiegend hydrogenotrophe Methanbildner gefunden, während in dem Biofilm auf den Füllkörpern größere Anteile an acetotrophen Methanbildnern nachgewiesen wurden.

Unter der Annahme, dass die prozentuale Verteilung der OTU in den 16S rDNA Bibliotheken in grober Näherung die Populationsstruktur in dem Festbettmethanreaktor widerspiegeln, kann die Population der Methanbildner als größtenteils identisch in den drei Festbettmethanreaktoren angesehen werden. Die detaillierten Ergebnisse sind dem Schlussbericht von 02/2009 (FKZ:03SF317M) zu entnehmen.

Die Grundvoraussetzung einer Vergleichbarkeit der drei Versuchskreisläufe ist gegeben.

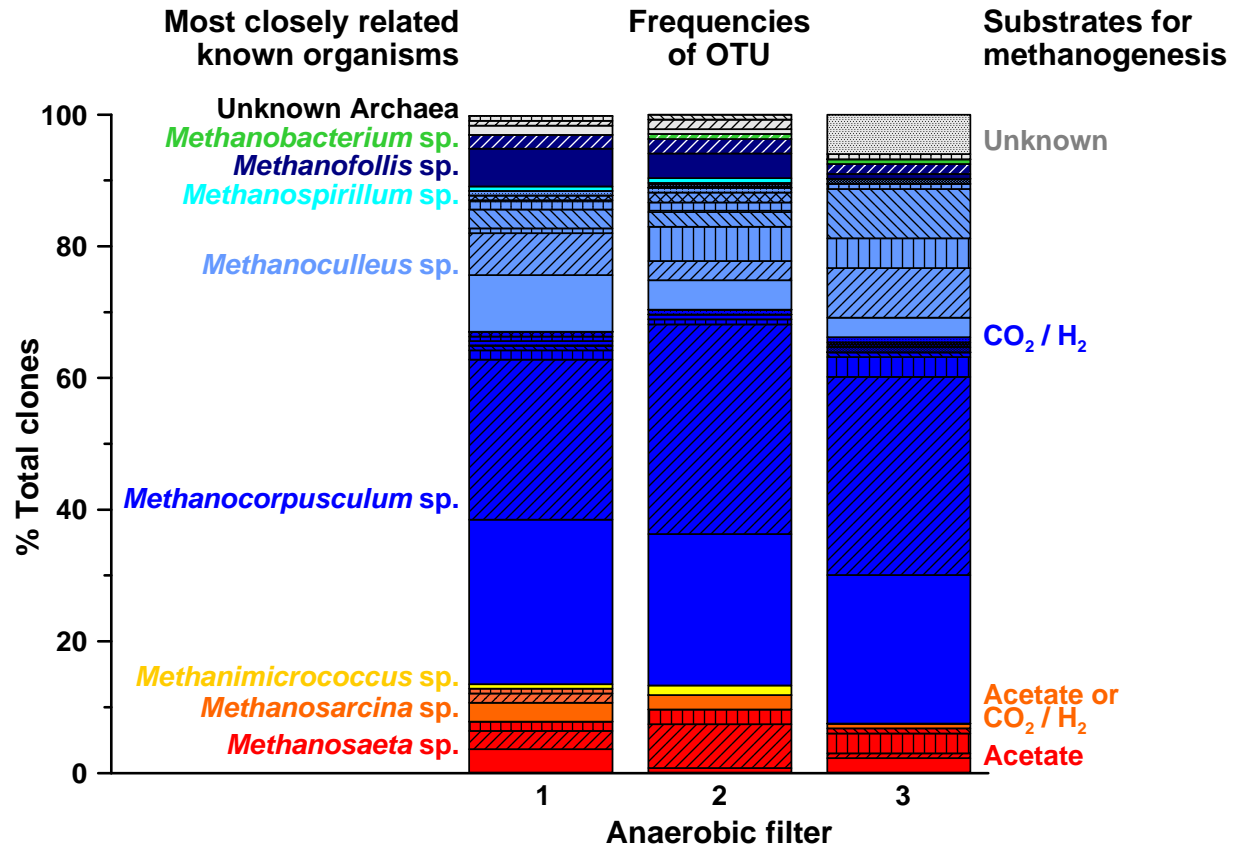


Abbildung 7: Mikrobiologie der methanbildenden Archaea innerhalb der FBR 1-3 (Quelle: AG Molekularbiologie, ATB)

2.3.2. Optimierung der Fahrweise

2.3.2.1. Untersuchung der Einstau-, Perkulations-, und Kombinationsvariante

Es erfolgte die Optimierung der Fahrweise der Hydrolysereaktoren und das Herauslösen niedermolekularer organischer Verbindungen aus der verwendeten Roggen-Ganzpflanzensilage durch Einstau, Perkulation und der Kombination aus beiden Varianten. Es erfolgte eine gleichzeitige Beschickung der drei Hydrolysefermenter mit jeweils 10 kg der Roggen-GPS 2 bzw. Roggen-GPS 3. Beim Einstauverfahren wurden 50 Liter Prozessflüssigkeit zum Einsatzmaterial zugegeben. Beim Perkulationsverfahren erfolgte eine alternierende Berieselung des Feststoffes mit Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkulation folgte eine Ruhephase von 29 Minuten. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Die Berieselung im Kombinationsverfahren erfolgte im gleichen Rhythmus wie beim Perkolati-

onsverfahren. Der Unterschied der beiden Varianten lag darin, dass beim Kombinationsverfahren die Roggen-Ganzpflanzensilage zwischen zwei Perkulationsintervallen für einen Zeitraum von 20 Minuten mit Prozessflüssigkeit eingestaut wurde, welches aufgrund der geringeren Durchlässigkeit des Siebbodens verlangsamt ablief. Der Austausch der Prozessflüssigkeit mit dem Festbettmethanreaktor erfolgte bei allen drei Verfahren über einen kontinuierlichen Volumenstrom von 1l/h.

Tabelle 5: Abbaugrad, Ausbeuten und Methangehalt der Untersuchung von Einstau, Perkulation und der Kombination in der Hydrolysestufe

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|----------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| Einstau HR | 41 (±3) | 39 (±10) | 109 (±11) | 19 (±1) | 19 (±3) |
| FBR | | | 218 (±10) | 174 (±8) | 80 (±1) |
| Perkulation HR | 50 (±7) | 48 (±1) | 143 (±3) | 19 (±1) | 13 (±1) |
| FBR | | | 246 (±10) | 183 (±9) | 75 (±1) |
| Kombination HR | 46 (±5) | 41 (±1) | 130 (±0) | 16 (±5) | 12 (±1) |
| FBR | | | 226 (±2) | 176 (±5) | 77 (±1) |

Nach einem Versuchszeitraum von 14 Tagen wies der Gärrest der Perkulations- und Kombinationsvariante einen organischen Trockensubstanzgehalt von 11,5 Ma.-% auf. Der Gärrest der Einstauvariante hat mit 10,6 Ma.-% mehr Flüssigkeit aufgenommen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Fahrweisen der zweiphasigen Feststoffvergärung hinsichtlich der untersuchten Parameter weitgehend ähnliche, in Teilbereichen jedoch auch signifikante Unterschiede aufweisen. Die Biogausbeute (**Tabelle 5**) der Perkulations- und der Kombinations-Variante lagen über dem Wert der Einstau-Variante. Jedoch war der Methangehalt der in der Einstau-Variante höher als in den anderen Varianten, so dass die Methanausbeuten im Mittel in allen drei Verfahren mit Werten zwischen 192 NL_{CH₄}/kg_{oS} und 203 NL_{CH₄}/kg_{oS} etwa gleich groß waren. Ein Vergleich der erzielten und der maximalen Methanausbeute spiegelt den oTS-Abbaugrad von 41 Ma.-%_{oTS} bis 50 Ma.-%_{oTS} sowie den CSB-Abbaugrad von 39 Ma.-%_{CSB} bis 48 Ma.-%_{CSB} wieder. Die Abbildung 8 zeigt den oTS-Abbau der einzelnen Stoffgruppen nach van Soest. Es ist zu erkennen, dass bei der Perkulations-Variante der Anteil an Hemicellulosen um ca. 20 Ma.-%_{oTS} und der Anteil an Cellulosen um etwa 10 Ma.-%_{oTS} besser abgebaut wurde, als bei der Einstau-Variante. Die Kombinations-Variante erzielte ähnliche Ergebnisse wie die Perkulations-Variante.

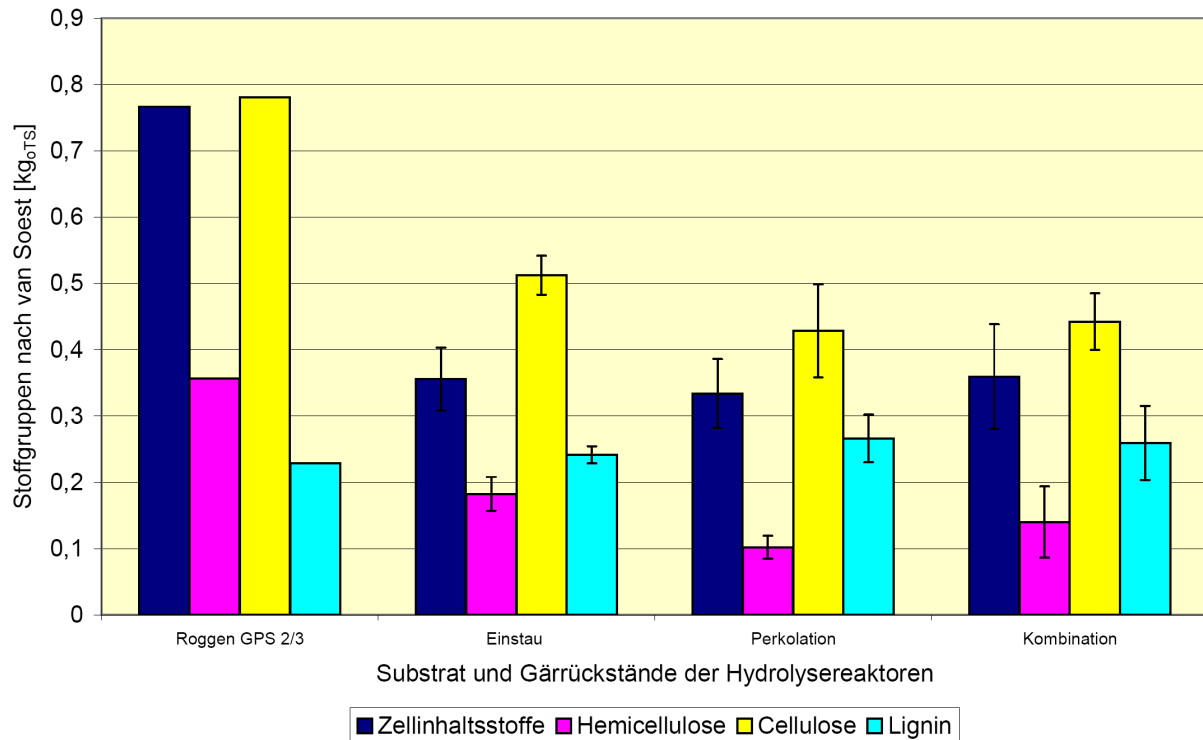


Abbildung 8: Abbaugrad der Stoffgruppen nach van Soest der Einstau-, Perkolation- und Kombinations-Variante

Die Ergebnisse zeigen, dass die Leistungsfähigkeit beim Prozessflüssigkeitseinstau in der Hydrolysestufe, bei der Perkolation der Hydrolysestufe und bei der Kombination beider Varianten gegeben war. Welche Fahrweise der Hydrolyse gewählt wird, sollte anhand des eingesetzten Substrates entschieden werden. Beim Einstauen mit Prozessflüssigkeit kann es beim Einstau-Verfahren dazu kommen, dass das Substrat aufschwimmt. Daher müssen bei diesem Verfahren Einbauten vorgenommen werden, die dies verhindern. Das stellt in der Praxis Anforderungen an Management und Technik, die in dieser Form beim Perkolationsverfahren nicht auftreten. Eine Möglichkeit wäre die Kombinations-Variante aus Einstau und Perkolation. Bei diesem Prinzip werden Schwimmschichten unterbunden, da das Substrat durch die Perkolation immer wieder in die Prozessflüssigkeit eingetaucht wird. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Homogenisierung des Reaktorsystems durch die Umwälzung.

2.3.2.2. Untersuchung der offenen und geschlossenen Hydrolyse

Die Untersuchungen der offenen und geschlossenen Hydrolyse (erstes Reaktionssystem) wurden sowohl im mesophilen als auch im thermophilen Temperaturbereich untersucht. Weiterhin wurde die Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht.

In den Versuchszeiträumen von jeweils 21 Tagen wurde die offene, geschlossene und durchmischte Fahrweise des ersten Reaktionssystems (Hydrolyse) sowie die Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht. Für die Hydrolysereaktoren wurde im thermophilen Temperaturbereich 55°C, im mesophilen Temperaturbereich 30°C gewählt. Für die Festbettmethanreaktoren wurde der mesophile Temperaturbereich von 37°C gewählt. Die drei Hydrolysefermenter wurden parallel mit jeweils 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 6 und 0,5 kg Roggenstroh als Strukturmaterial (Verwendung nur bei der thermophilen Hydrolyse) beschickt. Beim geschlossenen System wurde die Hydrolysestufe luftdicht verschlossen. Beim offenen System wurde der Deckel des Hydrolysereaktors geschlossen, jedoch nicht verschraubt. Der Gasspeicher wurde vom System getrennt, so dass über drei Öffnungen, mit je einem Durchmesser von 10 mm, die Umgebungsluft in das System eindringen konnte. Die Durchmischung des dritten Hydrolysesystems wurde im wöchentlichen Rhythmus vorgenommen. Die Perkolation erfolgte in allen drei Varianten ebenfalls in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation setzte eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch.

Thermophile Hydrolyse

Die Gärreste des geschlossenen und durchmischten Hydrolysesystems wiesen einen ähnlichen organischen Trockensubstanzgehalt um 10,5 Ma.-% auf. Lediglich der organische Trockensubstanzgehalt des offenen Systems war mit 9,2 Ma.-% etwas geringer. Der Abbau organischer Trockensubstanz sowie der CSB-Abbau der Roggen-GPS waren bei allen drei Versuchsvarianten ähnlich und lag zwischen 65 Ma.-% und 73 Ma.-%. Den höchsten Abbaugrad erzielte das offene Reaktorsystem (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolysestufe im thermophilen Temperaturbereich

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| durchmischter HR | 68 (±9) | 69 (±4) | 251 (±16) | 41 (±2) | 18 (±0) |
| FBR | | | 300 (±28) | 227 (±19) | 84 (±2) |
| geschlossener HR | 65 (±8) | 65 (±4) | 236 (±23) | 44 (±8) | 21 (±1) |
| FBR | | | 269 (±16) | 201 (±10) | 83 (±0) |
| offener HR | 73 (±3) | 73 (±1) | 0 (±0) | 0 (±0) | 0 (±0) |
| FBR | | | 108 (±9) | 95 (±8) | 88 (±0) |

In der **Abbildung 9** sind die organischen Bestandteile des verwendeten Substrates und der Gärrückstände abgebildet. Bei allen drei Versuchsvarianten wurden zwischen 73 Ma.-% (geschlossene Hydrolyse) und 77 Ma.-% (offene Hydrolyse) der Zellinhaltsstoffe abgebaut. Von den Hemicellulosen wurden über 94 Ma.-% des pflanzlichen Bestandteils gelöst. Unterschiede gab es beim Abbau der Zellulose. Das durchmischte bzw. offene Reaktorsystem erzielte einen Celluloseabbau von 77 Ma.-% bzw. 79 Ma.-%. Beim geschlossenen System hingegen wurde nur 70 Ma.-% des Cellulosebestandteils gelöst. Der Ligninanteil hingegen wurde kaum umgewandelt.

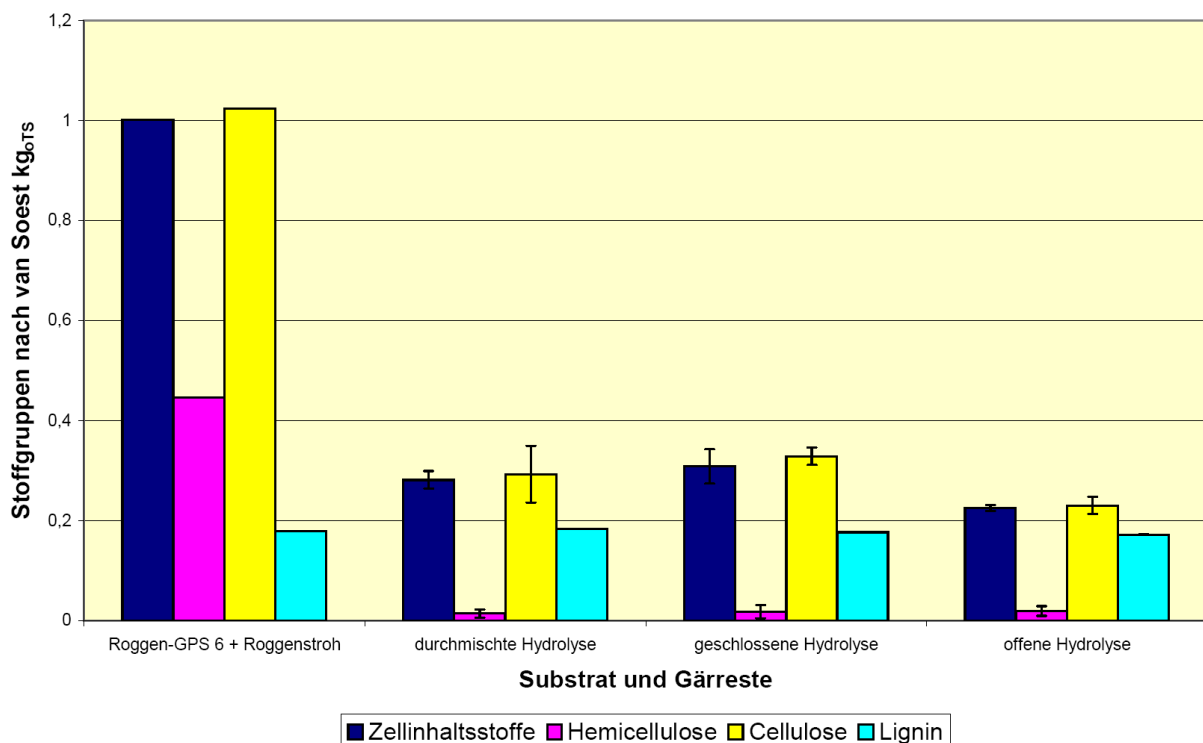


Abbildung 9: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Roggen-GPS 6 + Roggenstroh und der Gär rückstände aus der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolysestufe

Die Ergebnisse der Versuchsdurchführungen im Bezug auf die unterschiedlichen Fahrweisen der Hydrolysesysteme und deren Auswirkung auf die Methanausbeute zeigt **Abbildung 10**. Die Resultate des Feststoffabbaus können mit den Ergebnissen der Gasbildung aus der **Tabelle 6** nicht bestätigt werden. Die durchmischte Systemvariante erzielte mit 268 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{O}_2\text{S}}$ die höchste Methanausbeute. Die geschlossene Variante lag mit 245 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{O}_2\text{S}}$ etwas darunter. Bei der offenen Systemvariante hingegen wurden nur 95 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{O}_2\text{S}}$ gebildet. Das entspricht 35 % der Methanausbeute des durchmischten Systems und 39 % des geschlossenen Systems. Des Weiteren

wurde die Gaszusammensetzung des Gasraumes des offenen Hydrolysereaktors gemessen. Es war zu beobachten, dass zu Beginn des Versuches, trotz offener Fahrweise, eine Methanbildung zu verzeichnen war. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der Sauerstoffgehalt im Laufe der Versuchsdurchführung anstieg und zum Ende hin einen Wert von 15 Vol% aufwies. Es ist anzunehmen, dass es durch die alternierende Perkolation zu turbulenten Strömungen im Kopfraum des Hydrolysereaktors kam, die wiederum dafür sorgten, dass Biogas aus dem Reaktorprozess aus- und Sauerstoff eindringen konnte.

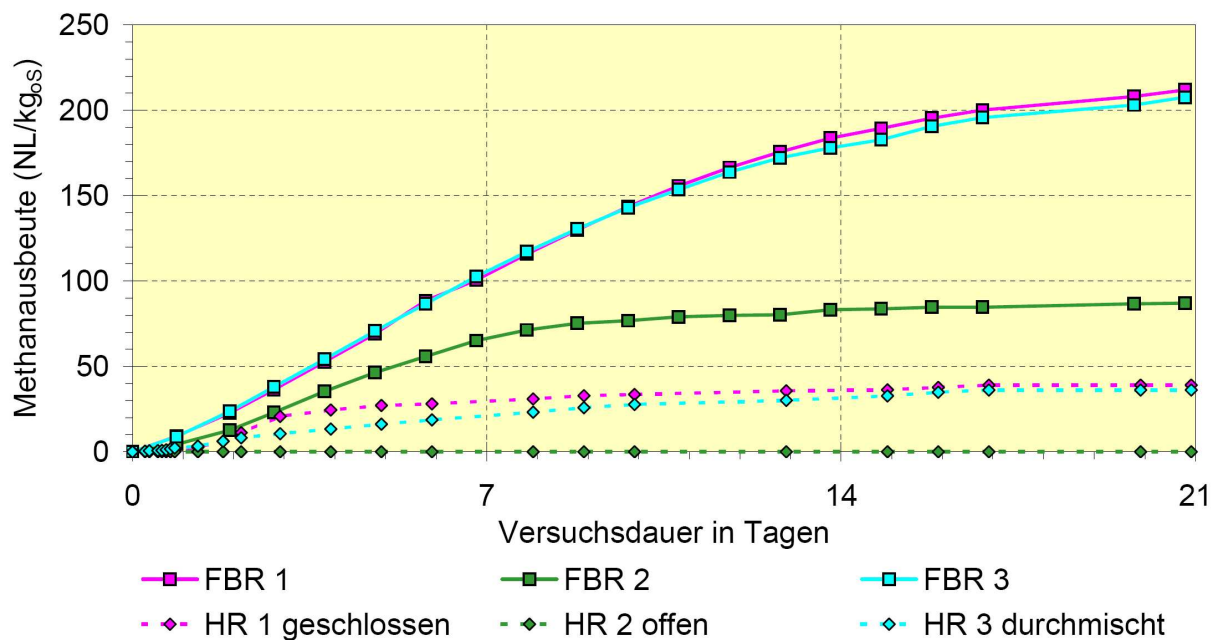


Abbildung 10: Entwicklung der Methanausbeute der Hydrolysereaktoren (HR) und Festbettmethanreaktoren (FBR) in der Fahrweise der offenen, geschlossenen und durchmischten Hydrolyse bei thermophiler Temperaturführung

Weiterhin zeigt die **Abbildung 11**, dass bei der offenen Fahrweise deutlich weniger Gesamtessigsäuren dem Festbettmethanreaktor zugeführt wurden. Es ist wahrscheinlich, dass durch die Perkolation flüchtige organische Verbindungen (Intermediate) aus der Flüssigphase in die Gasphase des Hydrolyseprozesses austreten. Bei einer offenen Hydrolyse können diese den Reaktor verlassen und stehen dem Prozess nicht mehr zur Verfügung.

Weiterhin förderte der Sauerstoffeintrag die Schimmelpilzbildung am Deckel und an den Seitenwänden des Reaktorsystems. Zusätzlich gab es einen Pilzbewuchs über der gesamten Silage. Es kann davon ausgegangen werden, dass es bei dem offenen

System zu einem aeroben Abbauprozess kam. Unklar ist, ob sich Stoffwechselprodukte der Schimmelpilze toxisch auf den Vergärungsprozess ausgewirkt haben und dadurch die Methanbildung zum Erliegen kam.

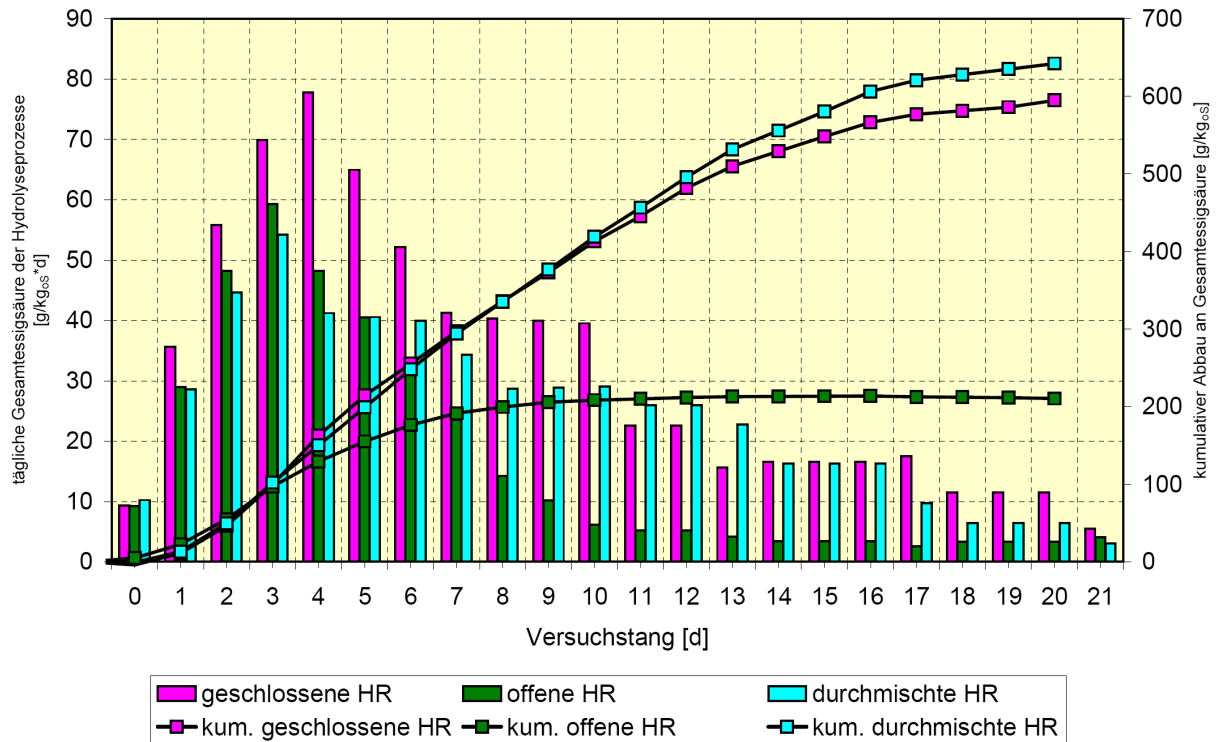


Abbildung 11: Darstellung der täglichen Zugabe an Gesamteissäuren in die Festbettreaktoren und den kumulativen Abbau der Gesamteissäuren in den Festbettreaktoren

Mesophile Hydrolyse

Tabelle 7: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der offenen und geschlossenen Hydrolysestufe im mesophilen Temperaturbereich

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---|--------------------------------|
| geschlossener HR | 51 (±2) | 50 (±2) | 92 (±33) | 8 (±6) | 8 (±4) |
| FBR | | | 256 (±13) | 188 (±7) | 73 (±1) |
| offener HR | 46 (±4) | 42 (±4) | 0 (±0) | 0 (±0) | 0 (±0) |
| FBR | | | 155 (±11) | 124 (±13) | 80 (±3) |

Der Abbau organischer Trockensubstanz der Roggen-GPS war bei beiden Versuchsvarianten ähnlich und lag bei 46 Ma.-%_{oTS} für die offene Fahrweise und 51 Ma.-%_{oTS} für die geschlossene Fahrweise der Hydrolysestufe. Beim CSB-Abbau fielen die

Werte ähnlich aus. Hier erzielte die offene Fahrweise 42 Ma.-%_{CSB} und die geschlossenen Fahrweise 50 Ma.-%_{CSB}. Den etwas höheren Abbaugrad erzielte das geschlossene Reaktorsystem (**Tabelle 7**).

Die Ergebnisse der Versuchsdurchführungen im Bezug auf die unterschiedlichen Fahrweisen der Hydrolysesysteme und deren Auswirkung auf die Methanausbeute zeigt, dass die geschlossene Systemvariante mit 196 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OS}}$ die höchste Methanausbeute erzielte. Bei der offenen Systemvariante hingegen wurden nur 124 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OS}}$ gebildet. Das entspricht 63% der Methanausbeute des geschlossenen Systems. Des Weiteren wurde die Gaszusammensetzung des Gasraumes des offenen Hydrolysereaktors gemessen. Es war zu beobachten, dass zu Beginn des Versuches, trotz offener Fahrweise, eine geringe Methanbildung zu verzeichnen war. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass der Sauerstoffgehalt im Laufe der Versuchsdurchführung anstieg und zum Ende hin einen Wert von 6 Vol.-% aufwies. Es ist davon auszugehen, dass es bei dem offenen System zu einem aeroben Abbauprozess kam. Nach der Buswell-Gleichung [1] und der Berechnung der maximalen Biogas- und Methanausbeute von 913 $\text{Nl}/\text{kg}_{\text{OS}}$ bzw. 480 $\text{Nl}/\text{kg}_{\text{OTS}}$ nach Linke et al. [2006] müssten bei einem Abbaugrad von 45 Ma.-%_{OTS} etwa 215 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OS}}$ bzw. bei der Ermittlung von y_{max} nach Chapman (**Tabelle 3**) 168 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OS}}$ entstehen. Die Versuchsdurchführungen haben gezeigt, dass im Durchschnitt nur 124 $\text{Nl}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{OS}}$ Methan entstanden sind.

Bei der mesophilen Temperaturführung wurde ebenfalls eine Pilzbildung am Deckel (**Abbildung 12**), an den Seitenwänden des Reaktorsystems und zusätzlich über der gesamten Silage (**Abbildung 13**) festgestellt. Im Rahmen dieser Beobachtungen wurden am ATB von der AG Mikrobiologie Proben und Tesa-Film-Präparate der Schimmelpilze zur Identifizierung genommen. Gleichzeitig erfolgten drei Luftkeimmessungen über je 20 min. und 10 min. neben dem Hydrolysereaktor (Abstand: 50 cm).

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass es sich bei dem Pilzmyzel am Deckel der offenen Hydrolysefahrweise um ein *Geotrichum candidum* handelt. Dies ist ein Milchsammel, der u.a. auch bei der Reifung von Käse eine Rolle spielt. Er bildet keine luftgetragenen Sporen. Somit kann vermutet werden, dass der Pilz nicht über die Umgebungsluft eingetragen, sondern mit der Silage in den Prozess gelangte. Im Allgemeinen führt dieser Pilz beim Menschen zu keinen Symptomen.¹⁸

Die Gattung der Schimmelpilze auf der Silage konnte am ATB mikroskopisch nicht bestimmt werden. Daher wurden Proben der Schimmelpilze auf MEA (Malzextrakta-

¹⁸ www.firu.de/glossar/Geotrichum.html

gar) und PDA (Kartoffelextrakt-Glucose-Agar) Nährböden ausgelegt und inkubiert. Die Inkubation betrug 7 Tage bei 25°C. Eine genaue Diagnose der Gattung war nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Probe zum Institut für Holztechnologie nach Dresden (IHD) gesendet. Der Befund hat ergeben, dass es sich hierbei um eine Nebenfruchtform von Schlauchpilzen der Gattung *Ophiostoma* (Syn.: *Ceratocystis* spp.) handelt. Die Hyphenstrukturen und Sporen stimmen mit denen von *Ceratocystis ulmi* überein (**Anhang 6**). Dies ist ein aggressiver Pilz, der im Zusammenhang mit dem Ulmensplintkäfer die Baumart Ulme schädigen¹⁹. Es kann auch hier davon ausgegangen werden, dass der Pilz mit der Silage in den Prozess gelangte.



Abbildung 12: Pilzmyzel (*Geotrichum candidum*) am Deckel der Fahrweise der offenen Hydrolyse (Quelle: AG Mikrobiologie, ATB)

Die Luftkeimmessungen wurden auf MEAC-Nährböden und DG 18-Nährböden aufgetragen. Die Inkubation erfolgte bei 25°C. Die Gattungen *Eurotium spec.*, *Penicillium spec.*, *Cladosporium spec.*, *Aspergillus spec.*, *Aspergillus niger* wurden mittels

¹⁹ www.forst.tu-muenchen.de/EXT/LST/BOTAN/LEHRE/PATHO/ULMUS/ophiosto.htm

DG18-Nährboden bestimmt, die Gattungen *Penicillium spec.*, *Aspergillus spec.*, *Aspergillus fumigatus*, *Cladosporium spec.*, *Alternaria spec.* wurden mittels MEAC-Nährboden bestimmt. Eine Belastung durch Luftkeime in der Umgebung des Reaktors ist relativ gering (**Anhang 7**).



Abbildung 13: Pilzbildung auf der Silage der Fahrweise der offenen Hydrolyse (Quelle: AG Mikrobiologie, ATB)

Auf Grund der schlechteren Ausbeuten und dem Auftreten der Schimmelpilzbildung, sowohl im mesophilen als auch im thermophilen Temperaturbereich, sollte die offene Fahrweise der Hydrolyse als nicht zielführend erachtet werden. Für die folgenden Versuchsdurchführungen wurde die Fahrweise der geschlossenen Hydrolyse angewandt.

2.3.2.3. Untersuchung der Hydrolyse unter Einsatz von Strukturmaterial

In den Versuchszeiträumen von jeweils 21 Tagen wurde der Einsatz von Strukturmaterial im ersten Reaktionssystem (Hydrolyse) sowie die Gasbildung in beiden Anla-

genteilen untersucht. Als Strukturmaterial wurde Stroh verwendet, da es ein landwirtschaftliches Produkt ist, welches der Anlagenbetreiber kostengünstig erwerben kann.

Für die Hydrolysereaktoren wurde der thermophile Temperaturbereich von 55°C und für die Festbettmethanreaktoren der mesophile Temperaturbereich von 37°C gewählt. Der erste Hydrolysereaktor wurde nur mit 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 5 beschickt. Der zweite Hydrolysefermenter wurde mit 10 kg Frischmasse und 0,5 kg Roggenstroh als Strukturmaterial und der dritte Hydrolysereaktor nur mit Roggenstroh beschickt. Die Perkolation erfolgte in allen drei Varianten ebenfalls in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation setzte eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch.

Tabelle 8: Biogas- und Methanausbeute der Hydrolyse unter Einsatz von Strukturmaterial

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| HR(Roggen-GPS) | 52 (±5) | 49 (±7) | 140 (±30) | 18 (±1) | 14 (±3) |
| FBR | | | 235 (±23) | 188 (±20) | 80 (±0) |
| HR(Roggen-GPS+Stroh) | 51 (±1) | 48 (±1) | 143 (±22) | 22 (±5) | 16 (±4) |
| FBR | | | 234 (±20) | 188 (±16) | 80 (±0) |
| Stroh | 37 (±1) | 32 (±0) | 95 (±53) | 11 (±7) | 11 (±2) |
| FBR | | | 129 (±74) | 106 (±61) | 83 (±1) |

Der Abbau organischer Trockensubstanz sowie der CSB-Abbau lagen bei den Versuchsvarianten mit und ohne Einsatz von Roggenstroh als Strukturmaterial ähnlich bei 51 Ma.-%_{oTS} und 52 Ma.-%_{oTS} bzw. 48 Ma.-%_{CSB} und 49 Ma.-%_{CSB} (**Tabelle 8**). Die Biogas- und Methanausbeuten zeigten ein ähnliches Ergebnis. Auch hier gab es nur eine geringe Differenz der Ausbeuten der Versuchsvarianten mit und ohne Einsatz von Strukturmaterial. Erreicht wurden eine Biogasausbeute von etwa 375 NL/kg_{oS} und eine Methanausbeute von etwa 200 NL/kg_{oS}.

Die Versuchsvariante Stroh erzielte einen Abbau organischer Trockensubstanz bzw. einen CSB-Abbau von 37 Ma.-%_{oTS} bzw. 32 Ma.-%_{CSB}. Die Biogas- und Methanausbeuten mit Mittelwerten von 224 NL/kg_{oS} und 117 NL_{CH₄}/kg_{oS} stimmen näherungsweise mit den Ausbeuten aus dem Referenzgärtest nach VDI 4630 über ein (**vergl. Abbildung 6, Tabelle 3**). Die Ausbeuten in der dritten Versuchsdurchführung sind jedoch deutlich geringer ausgefallen. Dies hat zuzufolge, dass die Standardabweichungen der Ausbeuten sehr hoch ausfallen. Eine mögliche Erklärung ist der Nährstoff-

mangel des Roggenstrohs. Nach WEILAND (2001) soll das Nährstoffverhältnis C:N bzw. C:S bei mindestens 40:1 bzw. 200:1 liegen. Das Roggenstroh hat ein C:N-Verhältnis von 60:1 bzw. ein C:S-Verhältnis von 230:1. Zieht man die Betrachtung des Abbaugrades mit ein, so ist in der dritten Versuchsdurchführung kein geringer Abbau gegenüber der anderen beiden Versuchsdurchführungen zu verzeichnen. Möglicherweise konnte das Stroh in der Hydrolysestufe in die löslichen Bestandteile überführt werden, die gebildeten Intermediate jedoch nicht weiter abgebaut werden.

In der **Abbildung 14** sind die organischen Bestandteile des verwendeten Substrates und der Gärrückstände abgebildet. Es ist zu erkennen dass sich Stroh als Strukturmaterial sehr gut eignet, da es zu 2/3 aus den organisch schwer abbaubaren Stoffen Cellulose und Lignin besteht. Davon sind auch nach dem Vergärungsprozess noch 75 Ma.-% vorhanden.

Bei allen beiden Versuchsvarianten mit Roggen-GPS wurden 75 Ma.-% der Zellinhaltsstoffe abgebaut. Von den Hemicellulosen wurden 60 Ma.-% bei der Variante Roggen-GPS + Stroh und 70 Ma.-% bei der Variante Roggen-GPS des pflanzlichen Bestandteils gelöst. Der Ligninanteil hingegen wurde kaum umgewandelt.

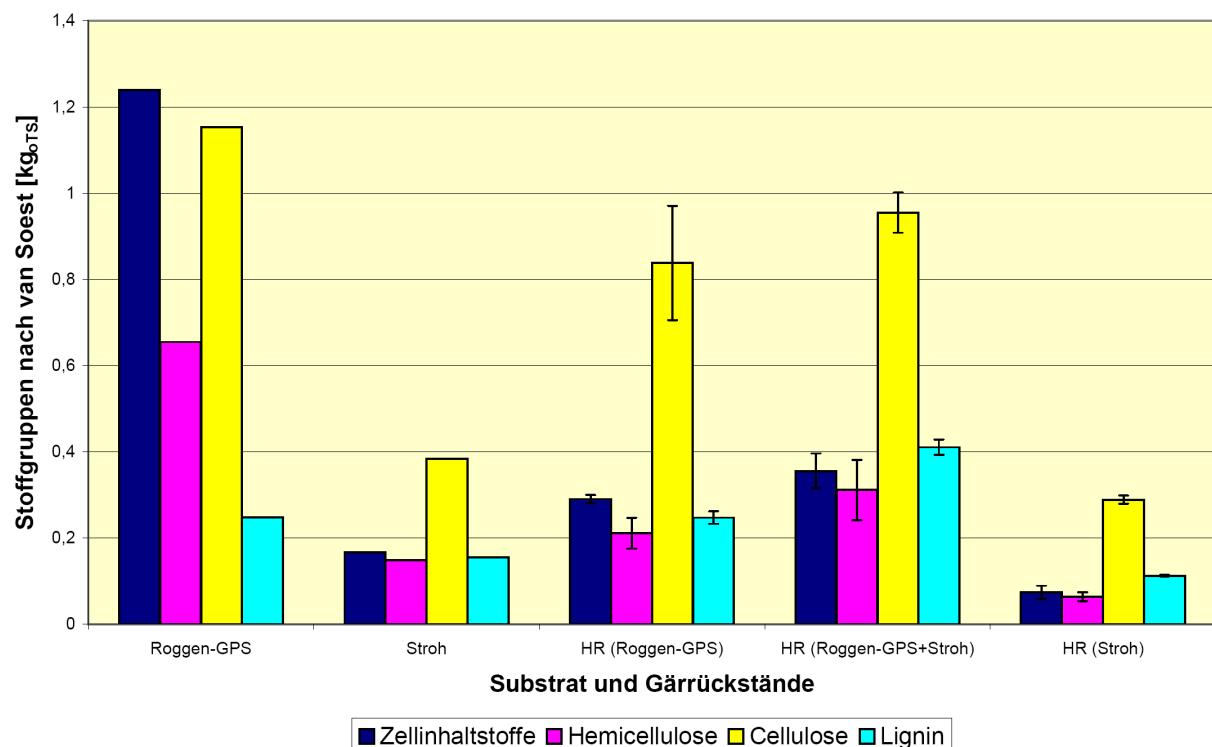


Abbildung 14: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Einsatzes von Stroh als Strukturmaterial im Hydrolyseprozess

Der Einsatz von Stroh hatte weiterhin den positiven Effekt, dass die Siebe in der Vorkammer der Hydrolysereaktoren nicht mehr verstopften. Das Stroh diente in der Hydrolysestufe nicht nur als Strukturmaterial, sondern auch als Filter zum Rückhalt kleinerer Zellbestandteile.

2.3.3. Optimierung der Prozessführung

2.3.3.1. Untersuchung der Temperaturführung der Hydrolysestufe

In Versuchen von jeweils 21 Tagen wurde die Prozesstemperatur des ersten Reaktionssystems (Hydrolyse) sowie die Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht. Für die mesophile Temperaturführung wurden 30°C und 37°C, für die thermophile Temperaturführung 55°C gewählt. Die Festbettmethanreaktoren liefen im mesophilen Temperaturbereich von 37°C. Die drei Hydrolysefermenter wurden parallel mit jeweils 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 4 beschickt. Die Perkolation erfolgte in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation folgte eine Ruhephase von 29 Minuten. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch.

Am Ende der Versuchsdurchführung wiesen die Gärreste der drei Untersuchungsvarianten einen ähnlichen organischen Trockensubstanzgehalt um 13,2 Ma.-% auf. Dagegen war die Abbaurate der thermophilen Betriebsweise mit 45 Ma.-% am größten. Die mesophilen Temperaturführungen dagegen erzielten nur 80 bzw. 88% des Ergebnisses der thermophilen Fahrweise (**Tabelle 9**).

Tabelle 9: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchungen der unterschiedlichen Temperaturführung im Hydrolyseprozess

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| HR mesophil 30°C | 42 (±3) | 45 (±3) | 132 (±21) | 21 (±3) | 16 (±0) |
| FBR | | | 403 (±24) | 307 (±19) | 76 (±1) |
| HR mesophil 37°C | 40 (±7) | 44 (±1) | 116 (±21) | 10 (±9) | 12 (±5) |
| FBR | | | 385 (±10) | 188 (±16) | 76 (±2) |
| HR thermophil 55°C | 47 (±4) | 47 (±4) | 221 (±2) | 21 (±5) | 10 (±3) |
| FBR | | | 415 (±36) | 330 (±28) | 79 (±1) |

In der **Abbildung 15** sind die organischen Bestandteile des verwendeten Substrates und der Gärrückstände abgebildet. Bei allen drei Versuchsvarianten wurden etwa

65 Ma.-% der Zellinhaltsstoffe abgebaut. Bei den Hemicellulosen erzielte die thermophile Fahrweise den höchsten Abbaugrad. Hier wurde mehr als die Hälfte (54 Ma.-%) des pflanzlichen Bestandteils gelöst. Bei den mesophilen Versuchsvarianten erzielte das System mit der Prozesstemperatur von 30°C in der Hydrolysestufe den besseren Abbau der organischen Substanz von 45 Ma.-%. In dem System mit der Hydrolysetemperatur von 37°C wurden dagegen nur 38 Ma.-% der organischen Substanz gelöst. Dagegen wurde der Celluloseanteil kaum umgewandelt. Lediglich 21 Ma.-% der Zellulose ist in der thermophilen Fahrweise und 13 Ma.-% in dem mesophilen System mit der Prozesstemperatur von 30°C gelöst worden. Ein Ligninabbau fand so gut wie gar nicht statt.

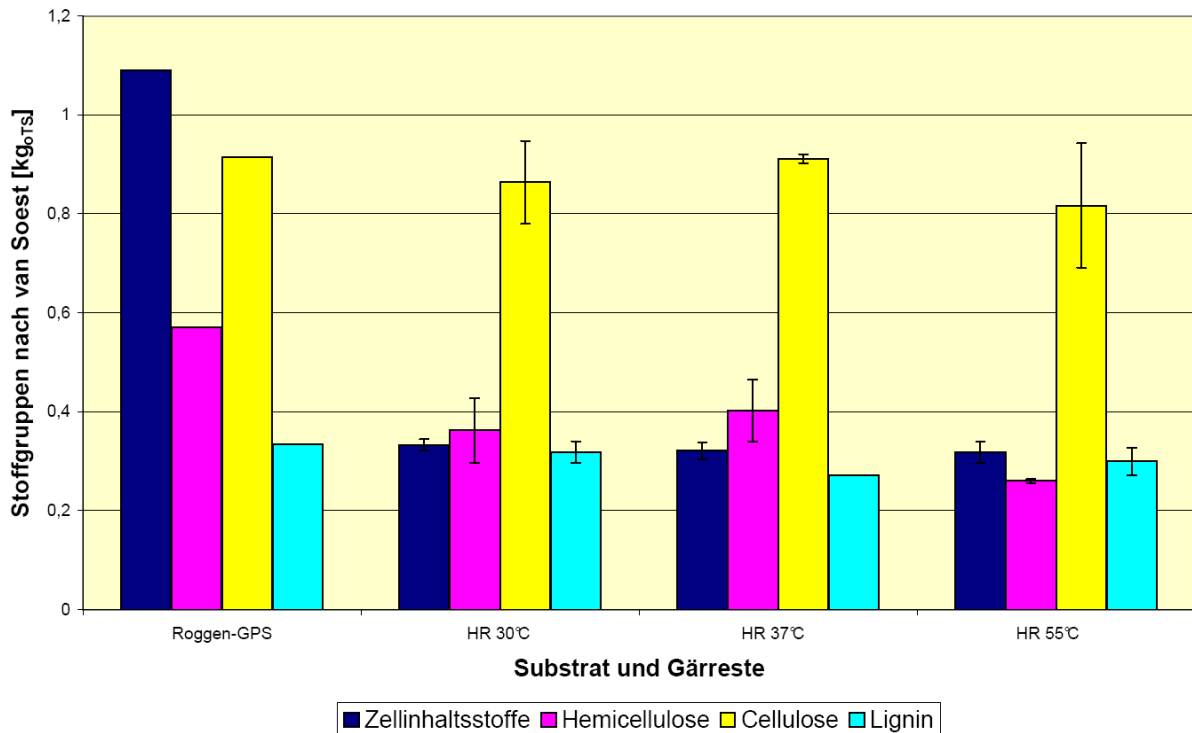


Abbildung 15: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Hydrolysestufen bei unterschiedlicher Temperaturführung

Die Ursache des unterschiedlichen Abbauverhaltens liegt im strukturellen Aufbau der Roggen-Ganzpflanzensilage. Zellinhaltsstoffe sind Bestandteile aus dem Zellsaft bzw. Zellkern, mit einer geringen Anzahl an Molekülen. Sie sind sehr reaktionsfreudig, da sie der Pflanze für biochemische Prozesse zur Verfügung stehen. Hemicellulose ist ein pflanzlicher Bestandteil aus der Zellmembran. Sie hat eine wesentlich kleinere Kettenlänge als Cellulose und kann somit leichter abgebaut werden. Cellulose hingegen setzt sich aus mehreren hundert bis tausenden Glukosemolekülen zusam-

men, die eine Cellulosefaser bilden. In dieser Kette können sich andere Polysaccharide wie Hemicellulose und Lignin einlagern. Diese Ketten wiederum sind durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit der benachbarten Kette verbunden und bilden Elementarfibrillen. So baut sich ein Körper mit dreidimensionaler, periodischer Struktureinheit auf, der eine mögliche Aufspaltung und das Eindringen von Wasser- und Enzymmolekülen erschwert (FRITSCH 1985).

Der Abbaugrad der pflanzlichen Bestandteile spiegelt sich auch in der Methanausbeute wieder (**Tabelle 9**). Aufgrund der höheren Temperatur kommt es zu einer besseren mikrobiellen Verfügbarkeit des Substrates und damit zu einer höheren Methanausbeute von $351 \text{ NI}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oS}}$. Die mesophilen Versuchsvarianten erreichen lediglich 90% bzw. 93% der Methanausbeute der thermophilen Fahrweise. Anhand der Gaszusammensetzung war zu erkennen, dass die Trennung der Abbauprozesse Hydrolyse bzw. Versäuerung und Methanisierung bei dem thermophilen System besser vollzogen wurde als bei dem mesophilen System. Das Biogas der Hydrolysestufe bestand überwiegend aus Kohlendioxid und Wasserstoff. Die Biogasbildung setzte nach dem Versuchsbeginn sofort ein und erreichte in den ersten Tagen Werte von 100 Litern Biogas je Tag, wobei die Konzentration an Kohlendioxid 85 Vol% erreichte und die vom Wasserstoff deutlich über dem Messbereich des Gasanalysegerätes von 3,5 Vol% lag. Ab dem vierten Versuchstag sank die Biogasproduktion in der Hydrolysestufe, gleichzeitig setzte die Methanbildung ein. Im Durchschnitt lag der Methangehalt der thermophilen Fahrweise bei 9,6 Vol% und war damit geringer, als die Werte der mesophilen Temperaturführung. Eine gegenläufige Beobachtung war in der Methanstufe zu verzeichnen. Hier stieg die Konzentration des Methans auf bis zu 85 Vol% an. Der durchschnittliche Methangehalt der thermophilen Betriebsführung lag bei etwa 80 Vol% und war damit höher als die Werte der mesophilen Temperaturführung.

2.3.3.2. Untersuchung der Reihen- bzw. Parallelschaltung

Im Rahmen des Projektes wurde die Reihen- bzw. Parallelschaltung der Hydrolysereaktoren untersucht, da die Schaltung bezüglich der Prozesswasserführung zur Perkolation unterschiedlich gestaltet werden. Hier galt es zu untersuchen, ob die Schaltung der Fermenter in einer Reihe einen höheren Abbaugrad erzielt, da Organismen und Enzyme dem älteren Substrat zugegeben werden und somit die Aktivität und Enzymbereitstellung erhöht wird oder ob es zu einer Sättigung der Prozessflüssigkeit kommt.

Für die Hydrolysereaktoren wurde der mesophile Temperaturbereich von 30°C und für die Festbettmethanreaktoren der mesophile Temperaturbereich von 37°C gewählt. In der **Abbildung 16** sind die Parallelschaltung und die Reihenschaltung der Hydrolysereaktoren des zweistufigen Bioleaching-Prozesses abgebildet.

Parallelschaltung

Parallelschaltung bedeutet, dass die Hydrolysereaktoren nebeneinander, d.h. unabhängig voneinander betrieben werden. Zeitlich versetzt um eine Woche wurden die Hydrolysefermenter für 14 Tage jeweils mit 15 kg Frischmasse der Roggen-GPS 2 beschickt. Die Perkolation erfolgte in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation setzte eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Die Prozessflüssigkeit gelangte in die jeweiligen Hydrolysatspeicher und von dort in die Festbettmethanreaktoren. Die weitestgehend von den organischen Verbindungen entlastete Prozessflüssigkeit gelangte kontinuierlich zurück in die Hydrolysereaktoren.

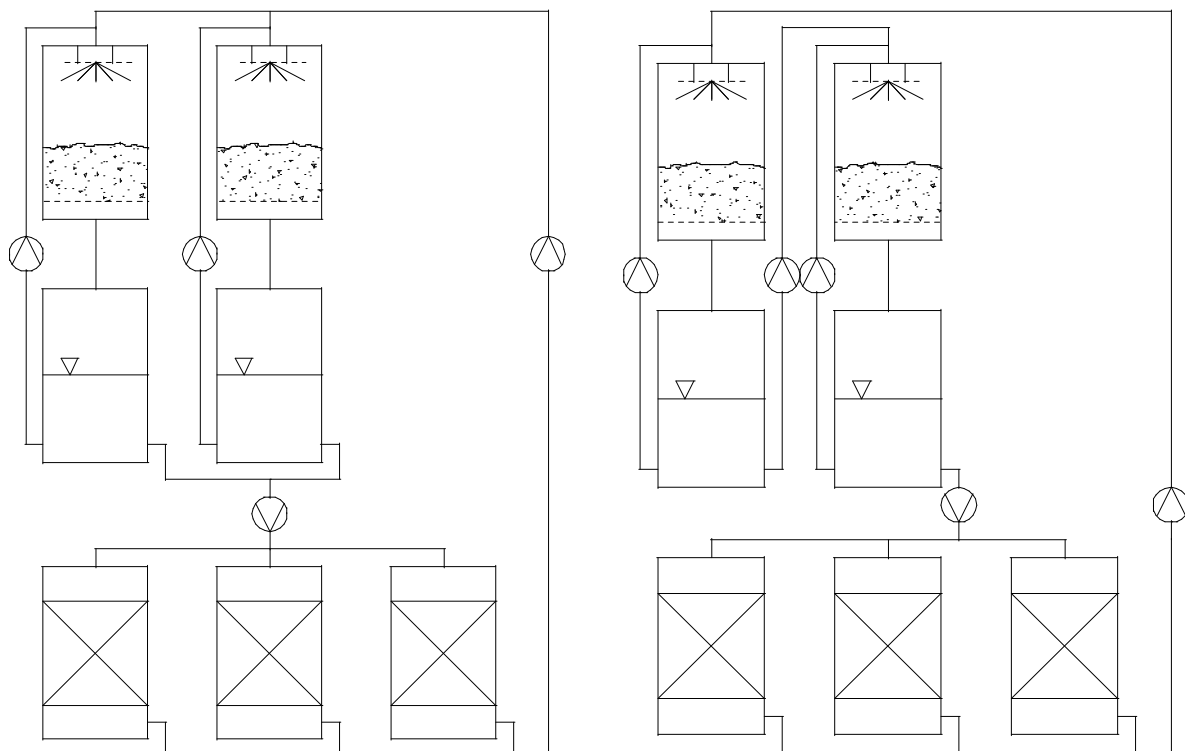


Abbildung 16: Parallelschaltung (links) und Reihenschaltung (rechts) des zweistufigen Bioleaching-Prozesses

Reihenschaltung

Reihenschaltung bedeutet, dass die Hydrolysereaktoren hintereinander, d.h. miteinander gekoppelt werden. Zeitlich versetzt um eine Woche wurden die Hydrolysefermenter für 14 Tage jeweils mit 15 kg Frischmasse der Roggen-GPS 2 beschickt. Die Perkolation erfolgte in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation setzte eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Die Prozessflüssigkeit gelangte in die jeweiligen Hydrolysatspeicher. Das Hydrolysat aus dem Speicher des Prozesskreislaufes mit der „neueren“ Silage wurde über die „ältere“ Silage gegeben und von dort in die Festbettmethanreaktoren. Die weitestgehend von den organischen Verbindungen entlastete Prozessflüssigkeit gelangte kontinuierlich zurück in den Hydrolysereaktor mit der „neuen Silage“.

Tabelle 10: Biogas- und Methanausbeute der Schaltungsvarianten der Hydrolysestufe

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| HR-Reihenschaltung | 38 (±2) | 35 (±5) | 90 (±14) | 21 (±2) | 24 (±2) |
| FBR | | | 239 (±29) | 165 (±21) | 69 (±1) |
| HR-Parallelschaltung | 44 (±5) | 43 (±4) | 88 (±9) | 14 (±5) | 15 (±4) |
| FBR | | | 280 (±33) | 198 (±22) | 71 (±0) |

Die **Tabelle 10** zeigt die Ergebnisse der Schaltungsvarianten. Die Parallelschaltung erzielte mit 212 $\text{NL}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oS}}$ die höhere Methanausbeute. Bei der Reihenschaltung hingegen wurden nur 186 $\text{NL}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oS}}$ gebildet. Das entspricht 88 % der Methanausbeute der Parallelschaltung. Der Abbaugrad der organischen Trockensubstanz bzw. der CSB-Abbaugrad von 44 $\text{Ma.-%}_{\text{oTS}}$ und 43 $\text{Ma.-%}_{\text{CSB}}$ liegen über den Abbaugraden der Reihenschaltung mit 38 $\text{Ma.-%}_{\text{oTS}}$ und 35 $\text{Ma.-%}_{\text{CSB}}$.

Die **Abbildung 17** zeigt den oTS-Abbau der einzelnen Stoffgruppenanalyse nach van Soest. Bei der Parallelschaltung wurden von den Zellinhaltsstoffen 20 Ma.-% mehr abgebaut gegenüber der Reihenschaltung. Bei der Schaltung der Hydrolysereaktoren in Reihe wurden wiederum von den Hemicellulosen 10 Ma.-% mehr abgebaut. Die Anteile der restlichen Stoffgruppen waren bei beiden Schaltungsvarianten nahezu gleich.

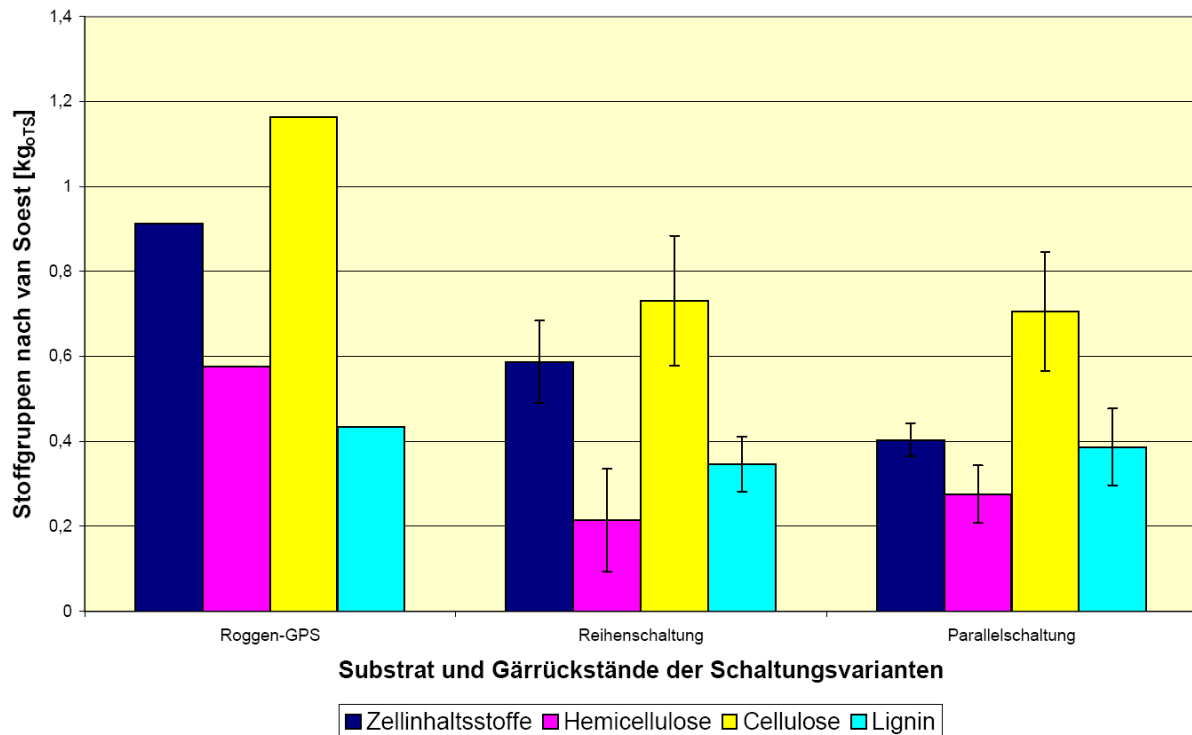


Abbildung 17: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Schaltungsvarianten der Hydrolysestufe

Die **Abbildung 18** zeigt die tägliche Zugabe der CSB-Fracht der Prozessflüssigkeit in die Festbettmethanreaktoren und den kumulativen Abbau an CSB in den Festbettmethanreaktoren. Die Grafik zeigt, dass die Parallelschaltung einen besseren CSB-Abbau erzielte als die Reihenschaltung. Die Annahme, dass die Prozessflüssigkeit der in Reihe geschalteten Hydrolysereaktoren sich positiv auf das ältere Substrat auswirkt kann nicht bestätigt werden. Im Gegenteil, die Abbildung zeigt, dass die Zunahme der CSB-Fracht aus dem Hydrolysereaktor mit dem älteren Substrat (Reihe-Substrat „alt“) deutlich geringer ausfällt. Die Aktivität und Enzymbereitstellung wurde in dieser Schaltungsvariante nicht erhöht. Es kann sogar zu einem Abbau der Biokatalysatoren durch die vorhandenen hydrolytischen Bakterien gekommen sein, da Enzyme hochmolekulare Eiweißverbindungen sind [CAMPELL at al. 2006], [FRITSCHE 1999] und für die hydrolysierenden Bakterien leicht abbaubares Substrat darstellen.

Betrachtet man die gemessenen Konzentrationen an Abbauprodukten, so kann gefolgert werden, dass es in dem System der Reihenschaltung der Hydrolysereaktoren zu einer verstärkten Produkthemmung des Abbauprozesses kam.

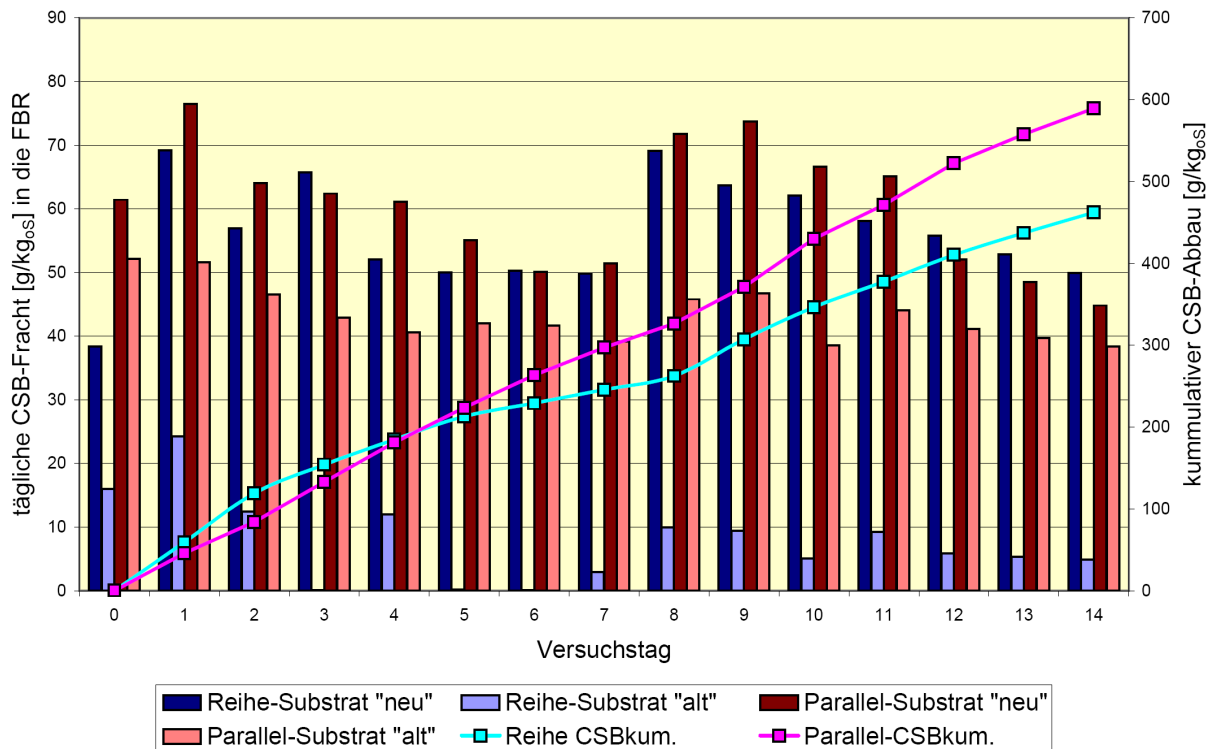


Abbildung 18: Darstellung der täglichen Zugabe an CSB der Prozessflüssigkeit der Reihenschaltung aus dem Hydrolysereaktor der neuen Silage (Reihe-Substrat „neu“) und dem Hydrolysereaktor mit der älteren Silage (Reihe-Substrat „alt“) (Differenz) und der Parallelschaltung aus dem Hydrolysereaktor der neuen Silage (Parallel-Substrat „neu“) und dem Hydrolysereaktor mit der älteren Silage (Parallel-Substrat „alt“) in die Festbettreaktoren und den kumulativen Abbau an CSB der beiden Schaltungsvarianten in den Festbettreaktoren.

2.3.3.3. Untersuchung der Vorhydrolyse

In diesem Untersuchungsschwerpunkt war zu prüfen, ob durch die Vorhydrolyse ein höherer Abbaugrad erzielt, durch die Erhöhung der Aktivität und der Enzymbereitstellung. Ferner sollte überprüft werden ob durch die Senkung des pH-Wertes die Methanbildung in der Hydrolysestufe unterbunden werden kann. In den Versuchszeiträumen von jeweils 21 Tagen bzw. 42 Tagen wurde die Anreicherung organischer Verbindungen in der Prozessflüssigkeit der Hydrolyse sowie der Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht. Für die Hydrolysereaktoren wurde der thermophile Temperaturbereich 55°C und für die Festbettmethanreaktoren der mesophile Temperaturbereich von 37°C gewählt. Die drei Hydrolysefermenter wurden parallel mit jeweils 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 5 beschickt. Vorhydrolyse bedeutete, dass während des Prozesses die Flüssigkeit nur über den diskontinuierlichen Prozessflüssigkeitskreislauf ([4] **Abbildung 3**) ausgetauscht wurde, d.h. die Flüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher wurde nur über das Substrat perkoliert. Die Perkolation erfolgte in allen drei Varianten ebenfalls in einer alternierenden Berieselung des

Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Nach 1 Minute Perkolation setzte eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Ein Flüssigkeitsaustausch mit dem Festbettmethanreaktor erfolgte nicht. Eine Vorhydrolyse wurde im ersten System 4 Tage, im zweiten System 2 Tage und in dem dritten System gar nicht durchgeführt.

Tabelle 11: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Vorhydrolyse

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|---------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| 4 Tage Vorhydrolyse | 46 (±2) | 49 (±5) | 132 (±34) | 13 (±11) | 9 (±7) |
| FBR | | | 155 (±37) | 126 (±28) | 81 (±2) |
| 2 Tage Vorhydrolyse | 47 (±0) | 49 (±7) | 144 (±29) | 19 (±11) | 12 (±5) |
| FBR | | | 172 (±28) | 138 (±23) | 80 (±1) |
| ohne Vorhydrolyse | 49 (±0) | 52 (±8) | 140 (±18) | 21 (±6) | 15 (±3) |
| FBR | | | 196 (±25) | 158 (±21) | 81 (±1) |

Die Ergebnisse der Versuche in Bezug auf die Wirkung unterschiedlicher Strategien des Prozessflüssigkeits-Austausches auf die Methanausbeute zeigt **Tabelle 11**. Der Versuch mit dem sofort aufgenommenen Austausch der Prozessflüssigkeit ergab den schnellsten Anstieg der Methanausbeute. Der um 2 bzw. 4 Tage verzögerte Beginn verlangsamte den Prozess deutlich, so dass nach 21 Tagen nur 92 bzw. 86% der Ausbeute der sofortigen Verschaltung erreicht wurden. Erst nach 5 Wochen erreichten die Methanausbeuten in allen Systemen ähnliche Werte (**Abbildung 19**).

Die Analyse der Prozessflüssigkeit aus den Hydrolysereaktoren hinsichtlich der Äquivalenzessigsäure (und der pH-Werte) zeigte max. Werte von 10 g/L (pH 6,4) und 12g/L (pH 5,9) für die Versuche mit dem um 2 bzw. 4 Tage verzögerten Beginn und 8,5 g/L für das System mit dem sofort aufgenommenen Austausch. Betrachtet man die gemessenen Konzentrationen an Abbauprodukten, so kann gefolgert werden, dass es in den Systemen mit verzögertem Beginn des Prozesswasseraustausches zu einer verstärkten Produkthemmung des Abbauprozesses kam. Diese Erkenntnis wurde bereits bei der Untersuchung der Schaltungsvarianten im System der Reihenschaltung festgestellt. Die auf Grund des sauren Milieus zu erwartende Unterbindung der Methanbildung in den Hydrolysereaktoren, wurde nur über dem Zeitraum der Anreicherung beobachtet. Sobald jedoch der Austausch mit den Methanreaktoren erfolgte, waren in den Hydrolysereaktoren ein Anstieg der pH-Werte in den neutralen Bereich sowie der Beginn der Methanbildung zu verzeichnen.

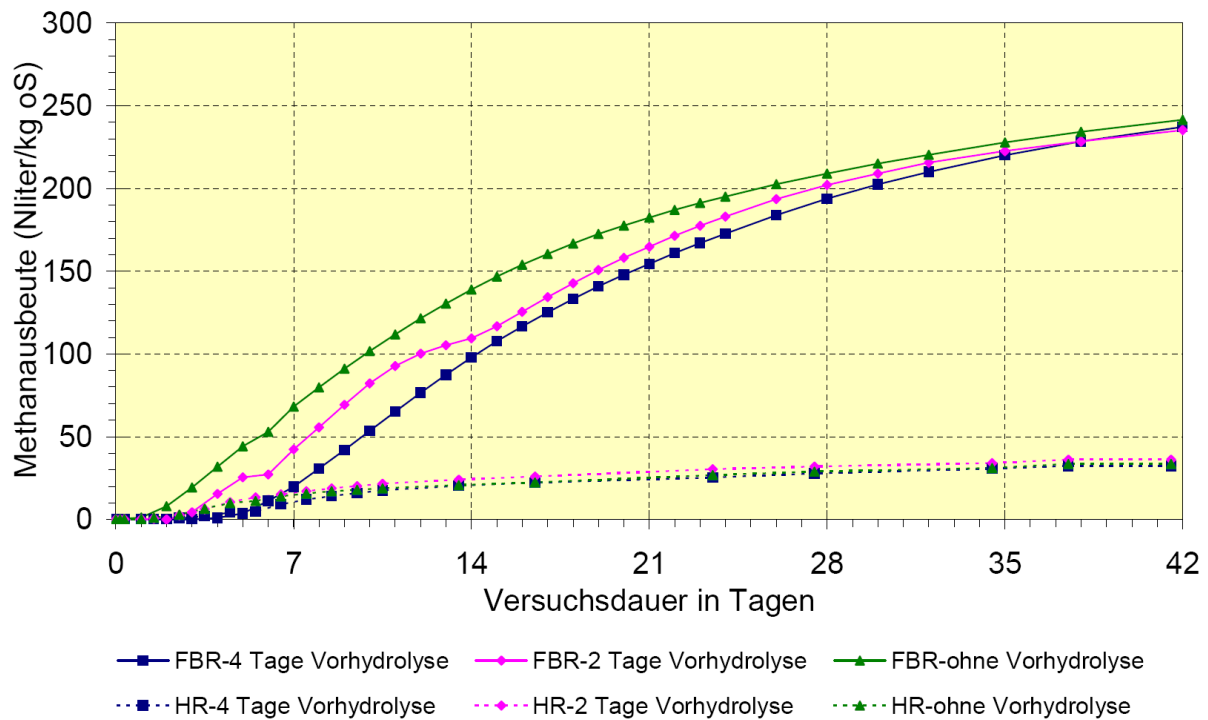


Abbildung 19: Entwicklung der Methanausbeute der Hydrolysereaktoren (HR) und Festbettmethanreaktoren (FBR) in Abhängigkeit des zeitlichen Abstands zwischen der Substratbefüllung und dem Beginn des Prozessflüssigkeits-Austausches

Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Anreicherung der organischen Verbindungen in der Prozessflüssigkeit als nicht zielführend erachtet wird. Über den gesamten Versuchszeitraum betrachtet, lässt sich die Methanbildung in der Hydrolysestufe nicht unterbinden. Aus Sicht der Betreiber von Praxisbiogasanlagen ist das System des sofortigen Flüssigkeitsaustausches anzustreben, da bei einer gängigen Feststoffverweilzeit von 3 Wochen, die höchste Methanausbeute erzielt wurde.

In der **Abbildung 19** wurde der oTS-Abbau der Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Substrates und der Gärrückstände nach 21 Tagen dargestellt. Bei der Versuchsdurchführung ohne Vorhydrolyse wurden von den Zellinhaltsstoffen 5 Ma.-% mehr abgebaut gegenüber den anderen Versuchsdurchführungen mit Anreicherung organischer Verbindungen in der Prozessflüssigkeit der Hydrolyse. Die Anteile der restlichen Stoffgruppen waren bei allen Varianten nahezu gleich.

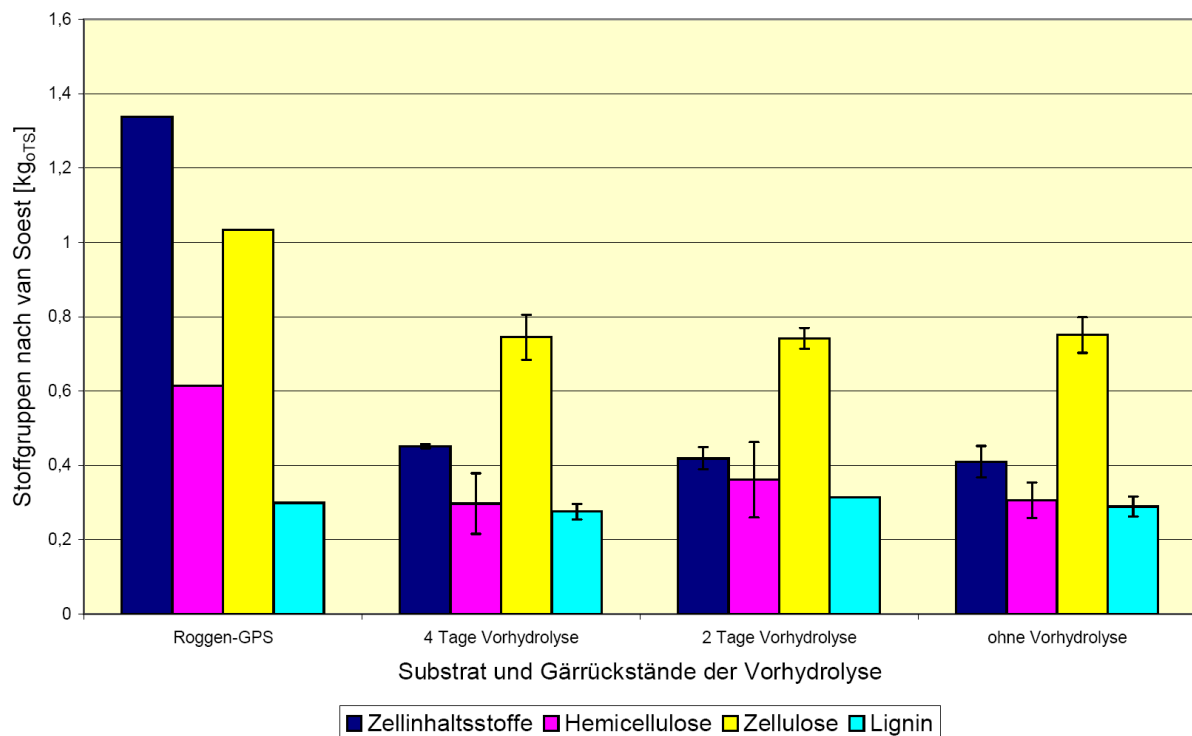


Abbildung 20: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Substrates und der Gärrückstände nach 21 Tagen der Untersuchung der Vorhydrolyse

2.3.3.4. Untersuchung der Perkulationsdauer und Perkulationshäufigkeit

Um eine ausreichende Durchfeuchtung für ein optimales Bakterienwachstum sowie eine hohe Auswaschung der Intermediate zu gewährleisten, wurde im Rahmen dieses Untersuchungsschwerpunktes die Ermittlung einer optimalen Prozesswasserführung angestrebt. Es galt die Fragestellung zu untersuchen, ob es negative Effekte durch die Kreislaufführung der Prozessflüssigkeiten auf die im Substrat vorliegenden Mikroorganismen gab, die sich wiederum negativ auf den Substratabbau auswirkten könnten. Weiterhin stellt die Pumpleistung neben der Temperierung einen erheblichen Kostenfaktor dar, den es für jeden Anlagenbetreiber zu optimieren gilt. Im Rahmen des Vorhabens wurden die Pumpdauer und Perkulationshäufigkeit untersucht.

Untersuchung der Perkulationsdauer

In dieser Versuchsreihe galt es die Dauer der Perkolation bei gleich bleibendem Intervall auf das Wirken der Mikroorganismen zu untersuchen. In den Versuchszeiträumen von jeweils 14 Tagen wurde die Perkulationsdauer der Prozessflüssigkeit der Hydrolyse sowie der Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht. Für die Hydro-

lysereaktoren wurde der thermophile Temperaturbereich 55°C und für die Festbett-methanreaktoren der mesophile Temperaturbereich von 37°C gewählt. Die drei Hydrolysefermenter wurden parallel mit jeweils 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 4 beschickt. Die Perkolation erfolgte in allen drei Varianten ebenfalls in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher. In dem ersten System dauerte die Perkolation 30 Sekunden (145 l/d·kg_{oTS}), im zweiten System dauerte die Perkolation 45 Sekunden (215 l/d·kg_{oTS}) und im dritten System dauerte die Perkolation 60 Sekunden (290 l/d·kg_{oTS}). Danach setzte in jedem System eine Ruhephase von 29 Minuten ein. Dieser Vorgang wiederholte sich in allen drei Systemen zyklisch.

Tabelle 12: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Perkulationsdauer

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| HR (30s) 145 l/d·kg _{oTS} | 42 (±2) | 36 (±2) | 143 (±9) | 18 (±3) | 13 (±2) |
| FBR | | | 209 (±9) | 159 (±10) | 76 (±2) |
| HR (45s) 215 l/d·kg _{oTS} | 44 (±0) | 39 (±3) | 154 (±18) | 23 (±2) | 15 (±1) |
| FBR | | | 203 (±5) | 155 (±3) | 76 (±1) |
| HR (60s) 290 l/d·kg _{oTS} | 46 (±1) | 41 (±3) | 151 (±22) | 26 (±0) | 17 (±2) |
| FBR | | | 216 (±9) | 170 (±8) | 79 (±0) |

Die höchsten Ausbeuten und die besten Abbaugrade erzielte die Untersuchung mit der längsten Perkulationsdauer von 60 Sekunden (**Tabelle 12**). Bei dieser Variante wurde eine Methanausbeute von 196 NI/kg_{TS} erreicht. Die Systeme mit der 30-sekündigen bzw. 45-sekündigen Perkulationsdauer erzielten mit 177 NI/kg_{TS} und 178 NI/kg_{TS} 90 bzw. 91% der Ausbeute.

Die Ergebnisse der Ausbeuten werden durch die Ergebnisse der Abbaugrade bestätigt. (**Abbildung 21**). Der Gesamtabbaugrad, aber auch der oTS-Abbau der Stoffgruppen nach van Soest war bei der Variante der längsten Perkulationsdauer von 60 Sekunden am Größten. So war der Abbau der Hemicellulosen und der Cellulosen um etwa 5 % größer als bei den kürzeren Perkulations-Varianten. Die leicht abbaubaren Zellinhaltsstoffe wurden bei allen drei Varianten zu gleichen Anteilen abgebaut.

Ein Grund für diesen schlechteren Abbaugrad kann die unterschiedliche Temperatur im Hydrolyseprozess sein. Der Versuchsprozess war so angeordnet, dass durch die Perkolation die Temperierung des Substrates in der Hydrolysestufe erfolgte. Durch

die kürzere Perkolation von 30 Sekunden bzw. 45 Sekunden konnte sich im ersten Reaktorsystem eine durchschnittliche Temperatur von nur 46°C bzw. 48°C einstellen, während bei einer längeren Perkulationsdauer 53°C erreicht wurden.

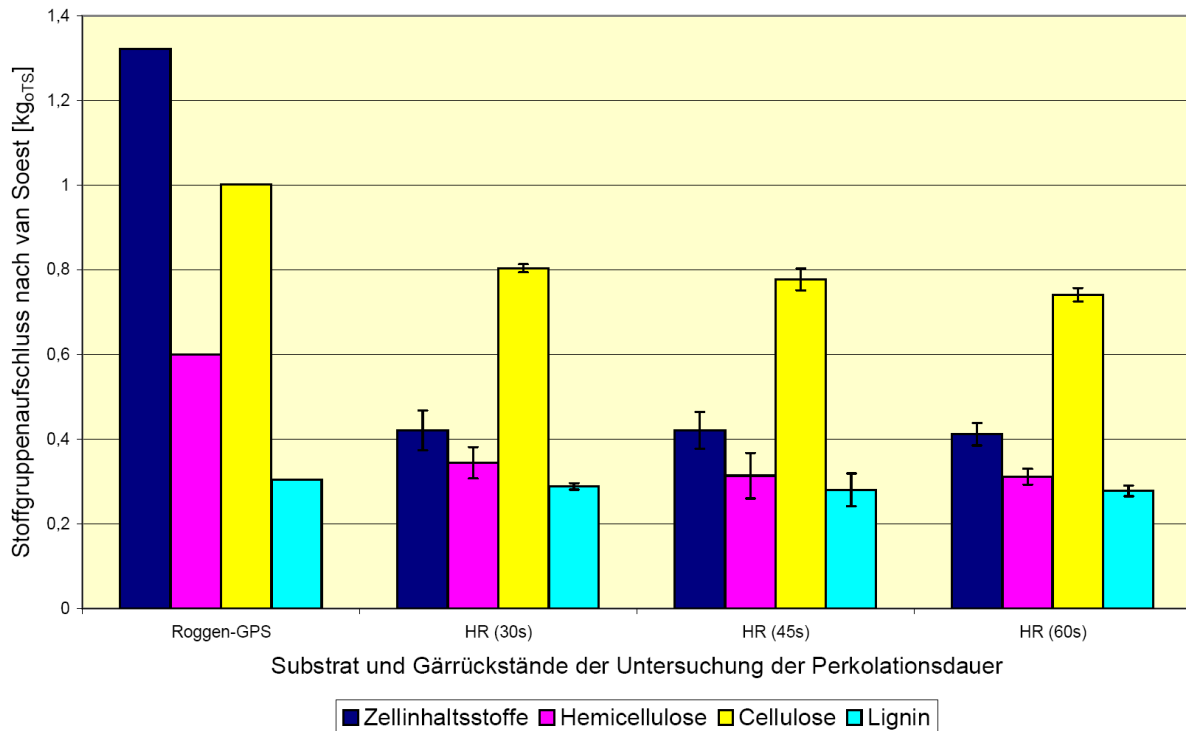


Abbildung 21: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Untersuchung der Perkulationsdauer von 30s, 45s, 60s in der Hydrolysestufe

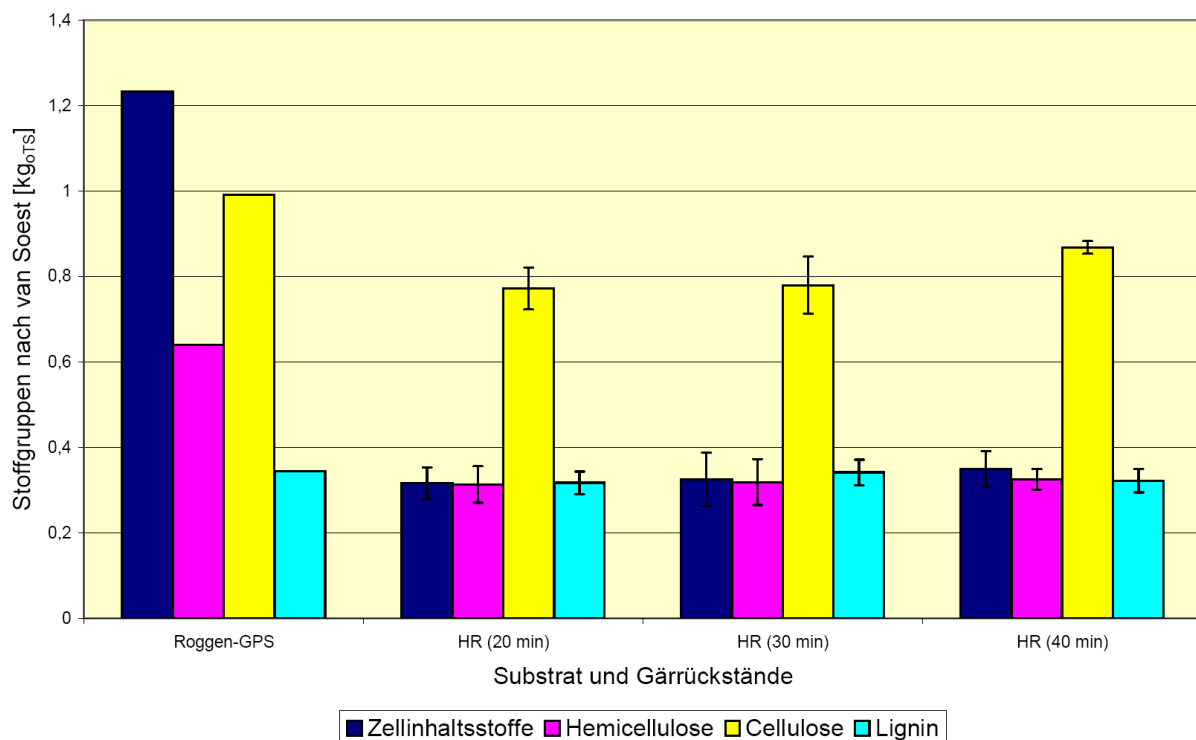
Untersuchung der Perkolationshäufigkeit

Die Perkolation erfolgte in allen drei Varianten ebenfalls in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher. In allen Systemen wurde die, in der Untersuchung der Perkulationsdauer, besten Variante von 60 Sekunden eingestellt. Danach setzte in jedem System eine Ruhephase ein. Im ersten System beträgt die Ruhephase 20 Minuten (435 l/d·kg_{oTS}), im zweiten System 30 Minuten (290 l/d·kg_{oTS}) und im dritten System 40 Minuten (220 l/d·kg_{oTS}). Dieser Vorgang wiederholte sich in allen drei Systemen zyklisch.

Die höchsten Ausbeuten und die besten Abbaugrade erzielten die Untersuchung mit den Pausenzeiten von 30 Minuten (**Tabelle 13**). Bei dieser Variante wurde eine Methanausbeute von 192 NI/kg_{TS} erreicht. Die Systeme mit der 20-minütigen bzw. 40-minütigen Perkolationshäufigkeit erzielten mit 178 NI/kg_{TS} und 168 NI/kg_{TS} 93 bzw. 88% der Ausbeute.

Tabelle 13: Biogas- und Methanausbeute der Untersuchung der Perkolationshäufigkeit

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|---|--------------------------------|
| HR (20 min) 435 l/d·kg _{oTS} | 46 (±3) | 44 (±2) | 141 (±9) | 17 (±5) | 12 (±3) |
| FBR | | | 212 (±8) | 161 (±8) | 76 (±2) |
| HR (30 min) 290 l/d·kg _{oTS} | 45 (±1) | 43 (±1) | 164 (±16) | 24 (±2) | 15 (±1) |
| FBR | | | 212 (±4) | 168 (±2) | 79 (±1) |
| HR (40 min) 220 l/d·kg _{oTS} | 42 (±2) | 39 (±2) | 147 (±9) | 17 (±3) | 12 (±2) |
| FBR | | | 196 (±10) | 151 (±7) | 77 (±2) |

**Abbildung 22:** Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Untersuchung der Perkolationshäufigkeit von 1 min Perkolationshäufigkeit in der Hydrolysestufe alle 20min, 30min, 40min

Der Gesamtabbaugrad, aber auch der oTS-Abbau der Stoffgruppen nach van Soest (**Abbildung 22**) war bei den Varianten der 20-minütigen und der 30-minütigen Perkolationshäufigkeit am Größten. Bei der Variante der 40-minütigen Perkolationshäufigkeit war der Abbau der Cellulosen um etwa 10 % geringer.

Ein Grund für diesen schlechteren Abbaugrad kann hier wieder die unterschiedliche Temperatur im Hydrolyseprozess sein. Zwar wurde während der Perkolationszyklen

die Temperatur von 55°C erreicht, jedoch kühlte der Reaktorraum des Hydrolyseprozesses, trotz Isolierung des Systems, während der 40-minütigen Ruhephase um bis zu 7°C ab.

Negative Effekte durch die Kreislaufführung der Prozessflüssigkeiten auf die im Substrat vorliegenden Mikroorganismen, durch Auswaschung der Organismen oder Zerstörung der Organismen in der Prozessflüssigkeit durch Scherkräfte, die sich wiederum negativ auf den Substratabbau auswirken würden, konnten nicht festgestellt werden. Die schlechteren Abbauleistungen waren auf die geringeren Temperaturen auf Grund der zu geringen Perkolationsdauer oder Perkolationshäufigkeit zurückzuführen.

2.3.3.5. Untersuchung des Einsatzes von Enzymen

Die Untersuchung des Einflusses des Enzymeinsatzes auf die Hydrolyse fand im Rahmen einer Diplomarbeit statt.

Material und Methoden

Enzyme

In allen vier Versuchsreihen kamen die Enzymmischungen *MethaPlus* N 100 und *MethaPlus* S 110 der Berliner Firma Biopract GmbH²⁰ zum Einsatz. Beide Produkte bestanden aus Cellulose und Hemicellulose spaltenden Enzymen. Dies waren Cellulasen, Hemicellulasen und β – Glucanasen. Die Variante *MethaPlus* S110 enthielt neben den erwähnten Enzymen auch noch einen Anteil an Amylasen.

Versuchsaufbau

In jeweils drei 10 Liter-Acrylglas-Fermentern, eine Kontrollvariante nebst zwei mit Enzymen versehenen Reaktoren, wurden über einen Zeitraum von jeweils 21 Versuchstagen 4 unterschiedliche Versuchsvarianten beobachtet. In den einzelnen Versuchsreihen wurden Änderungen bezüglich der Menge und der zeitlichen Zugabe der Enzyme durchgeführt, als auch die Perkolationsdauer variiert. Die Prozessparameter erfolgten in Anlehnung der Hydrolysereaktoren der Bioleachinganlage. Der erste Fermenter diente als Kontrollvariante, in den zweiten Fermenter wurde *MethaPlus* N 100 zugegeben und im dritten Fermenter wurde *MethaPlus* S 110 zugegeben. Als Substrat

²⁰ <http://www.biopract.de/>

wurde in allen drei Fermentern 1kg der Roggen-GPS 1 zugegeben. In der **Tabelle 14** sind die Prozessparameter und die Versuchsvarianten dargestellt.



Abbildung 23: Drei 10 Liter-Acrylglas-Fermenter der vier unterschiedlichen Versuchsvarianten der Untersuchung des Einsatzes von Enzymen

Tabelle 14: Prozessparameter und Versuchsdurchführungen der drei 10 Liter-Acrylglas-Fermenter der vier unterschiedlichen Versuchsvarianten der Untersuchung des Einsatzes von Enzymen

| Versuchsreihe | Dauer d | Temperatur °C | Enzymzugabe (gesamt in g) | Enzymzugabe (g d^{-1}) | Perkolationsrhythmus |
|---------------|---------|---------------|---------------------------|---|----------------------|
| VR 1 | 21 | 30 | 1 | 1 x 1 g (Zugabe nur am 1. Versuchstag) | Alle 1½h = 30min. |
| VR 2 | 21 | 30 | 1 | 0,048 | Alle 1½h = 30min. |
| VR 3 | 21 | 30 | 0,66 | 0,048 (tägliche Zugabe ab dem 7. Versuchstag) | Alle 1½h = 30min. |
| VR 4 | 21 | 30 | 1 | 0,048 | Dauerperkolation |

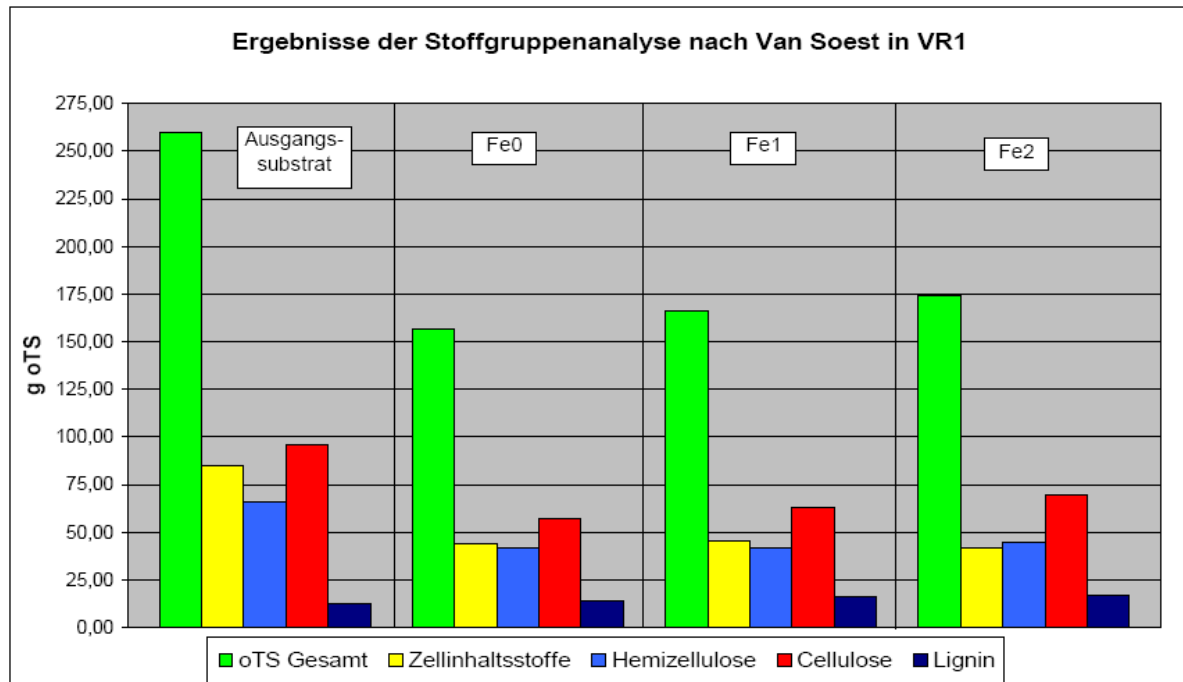


Abbildung 24: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit einmaliger Zugabe der Enzyme *MethaPlus* N 100 in Fermenter 1 und *MethaPlus* S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen drei Fermentern.

Für die geringeren Abbaugrade in **Abbildung 24** versehene Variante könnte folgende Ursache vermutet werden. Da Enzyme hochmolekulare Eiweißverbindungen sind [CAMPELL et al. 2006], [FRITSCHKE 1999], stellen sie ein für die hydrolysierenden Bakterien leicht abbaubares Substrat dar. Bedingt durch die gewählten Zugabeformen der Enzyme, diese in ihrer gesamten vorgesehenen Menge am ersten Tag der Versuchsreihe den Fermentern zuzuführen, kann es zu einem Abbau der Biokatalysatoren durch Bakterien gekommen sein.

In der Versuchsreihe der kontinuierlichen Zugabe der Enzyme (**Abbildung 25**) konnte eine minimal bessere Abbauleistung in dem Fermenter 2 mit *MethaPlus* S 110 versehenen Reaktor beobachtet werden. Dieser weist nach 21 Versuchstagen mit verbleibenden 112 g organischer Trockensubstanz kg^{-1} Frischmasse den geringsten Wert und damit die höchste Abbaurate auf. Dahinter folgen die Kontrollvariante mit 120,21 und Fe1 mit 125,40g organischer Trockensubstanz kg^{-1} Frischmasse.

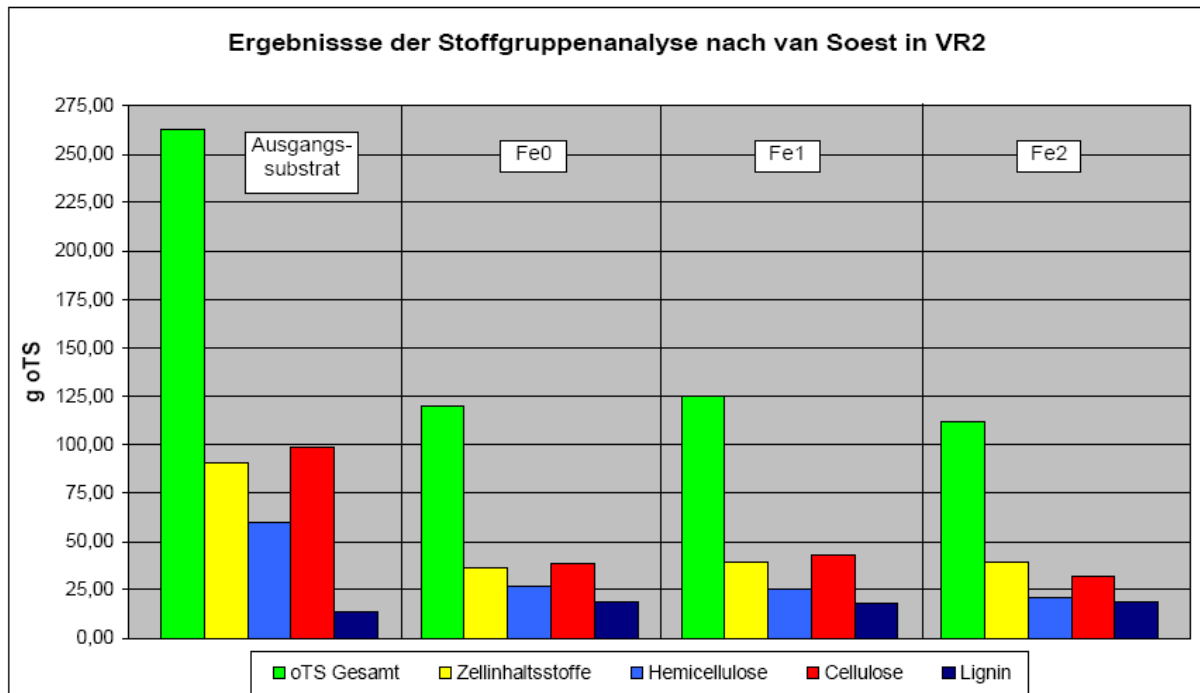


Abbildung 25: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem ersten Versuchstag, der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen drei Fermentern.

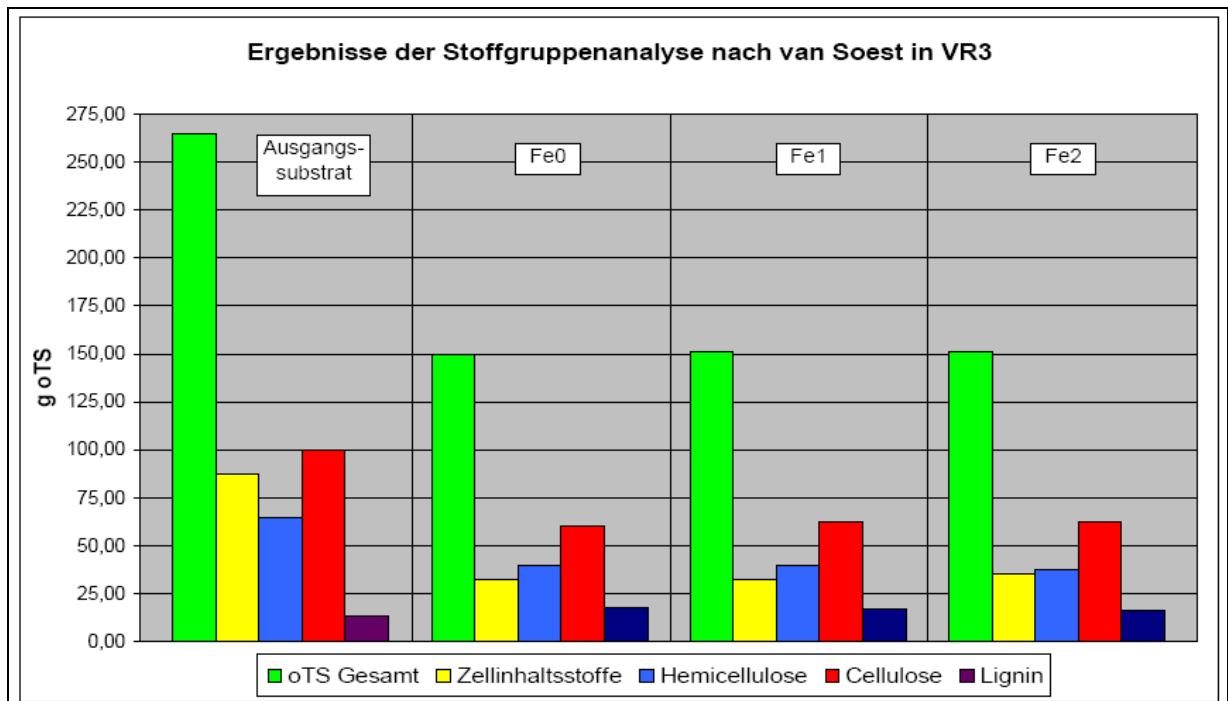


Abbildung 26: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem 7. Versuchstag, der Enzyme MethaPlus N 100 in Fermenter 1 und MethaPlus S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit alternierender Berieselung alle 2 Stunden für 30 Minuten in allen drei Fermentern.

In der Versuchsreihe der kontinuierlichen Zugabe der Enzyme ab dem 7. Versuchstag (**Abbildung 26**) zeigte die Enzymzugabe keinerlei Wirkung. Sowohl der Gesamtabbau als auch der Abbau der Stoffgruppen waren bei den Fermentern mit Enzymzugabe als auch der Kontroll-Variante gleich.

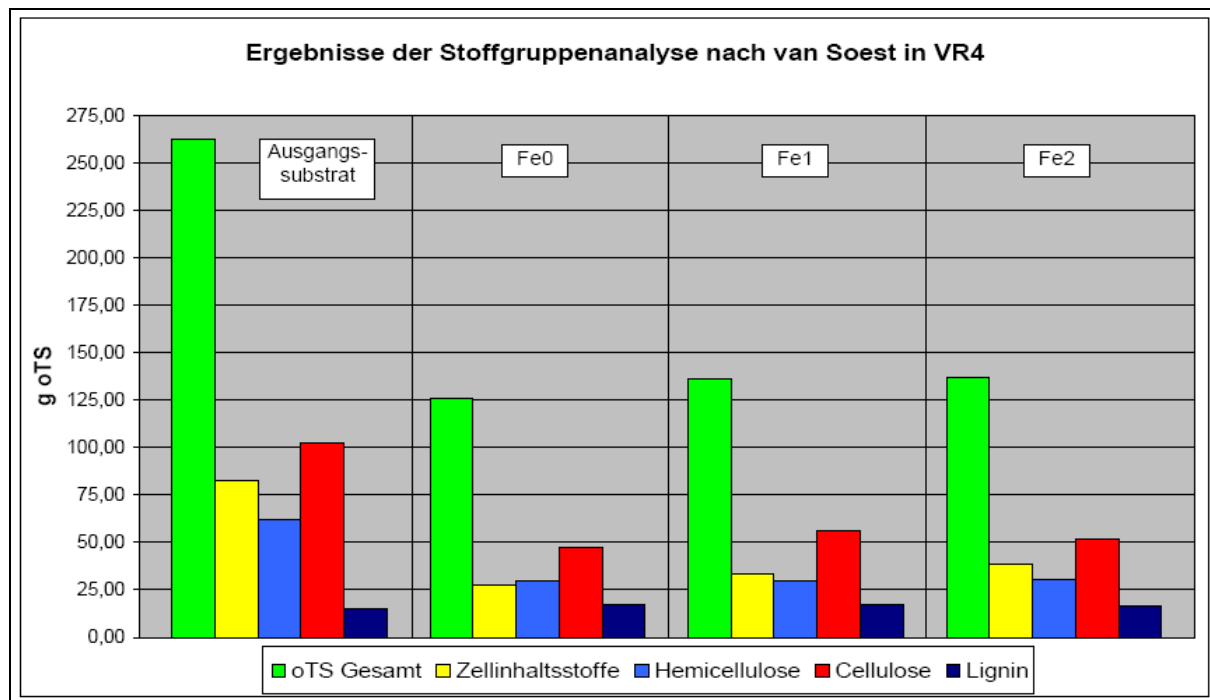


Abbildung 27: Stoffgruppenanalyse nach van Soest der Versuchsvariante mit täglicher Zugabe, ab dem ersten Versuchstag, der Enzyme *MethaPlus* N 100 in Fermenter 1 und *MethaPlus* S 110 in Fermenter 2 und der Kontrollvariante, mit Dauerperkolation in allen drei Fermentern.

In der Versuchsreihe der kontinuierlichen Zugabe der Enzyme und der Dauerperkolation (**Abbildung 26**) zeigte die Enzymzugabe keinerlei Wirkung. Die Kontrollvariante erzielte, gegenüber den Fermentern mit Enzymzugabe, einen höheren Gesamtabbau als auch der Abbau der Stoffgruppen.

Die Vorversuche haben ergeben, dass ein Einsatz von Enzymen keine nennenswerten Verbesserungen im Abbauprozess erzielt. Daher wurde von weiteren Untersuchungen im Bioleaching-Prozess abgesehen.

2.3.4. Langzeitversuche

Im Langzeitversuch sollte die Funktions- und Betriebssicherheit der in Kap. 2.3.2. und 2.3.3. optimierten Parameter untersucht werden.

In vier Untersuchungsdurchgängen von jeweils 21 Tagen wurde das erste Reaktionsystem sowie die Gasbildung in beiden Anlagenteilen untersucht. Für den Hydrolysereaktor wurde die thermophile Temperaturführung von 55°C gewählt. Der Festbettmethanreaktor lief im mesophilen Temperaturbereich von 37°C. Der Hydrolysefermenter wurde mit 10 kg Frischmasse der Roggen-GPS 6 und 1 kg Wintergerstestroh beschickt. Das erste Reaktorsystem wurde als geschlossene Hydrolysestufe betrieben. Die Perkolation erfolgte in einer alternierenden Berieselung des Feststoffes mit der Prozessflüssigkeit aus dem Hydrolysatspeicher von 60 l/h. Die Perkulationsdauer betrug 60 Sekunden, die Perkulationshäufigkeit 29 Minuten. Dieser Vorgang wiederholte sich zyklisch. Von einer Vorhydrolyse wurde abgesehen.

Tabelle 15: Biogas- und Methanausbeute und Abbaugrad im Langzeitversuch

| Reaktor | Abbau oTS [Ma.-%] | Abbau CSB [Ma.-%] | Y [NL/kg _{oTS}] | Y _{CH₄} [NL/kg _{oTS}] | CH ₄ -Gehalt Vol.-% |
|---------|----------------------|----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|
| HR | 75 (±4) | 72 (±4) | 272 (±37) | 26 (±5) | 10 (±2) |
| FBR | | | 249 (±8) | 211 (±7) | 85 (±1) |

Im Langzeitversuch betrug die durchschnittliche Biogasausbeute 521 NI/kg_{oS} und die durchschnittliche Methanausbeute 237NI_{CH₄}/kg_{oS} (**Tabelle 15**). Der Methangehalt lag im Durchschnitt in der Hydrolysestufe bei 10 Vol.-% im Festbettmethanreaktor bei 85 Vol.-%. 11 Vol.-% des gesamten Methanertrages wurde im Hydrolyseprozess gebildet 89 Vol.-% in der Methanisierungsstufe. Anhand dieses Verhältnisses war zu erkennen, dass die Trennung der Abbauprozesse Hydrolyse bzw. Versäuerung und Methanisierung sehr gut vollzogen wurde. Das Biogas der Hydrolysestufe bestand überwiegend aus Kohlendioxid und Wasserstoff. Die Biogasbildung setzte nach dem Versuchsbeginn sofort ein und erreichte in den ersten Tagen Werte von 100 Litern Biogas je Tag, wobei die Konzentration an Kohlendioxid 85 Vol% erreichte und die vom Wasserstoff deutlich über dem Messbereich des Gasanalysegerätes von 3,5 Vol% lag. Ab dem vierten Versuchstag sank die Biogasproduktion in der Hydrolysestufe, gleichzeitig setzte die Methanbildung ein.

Der kumulative Abbau an CSB im Festbettmethanreaktor betrug 590 g_{CSB}/kg_{oTS}, der kumulative Abbau der Essigsäureäquivalenz beläuft sich auf 537 g_{ES}/kg_{oTS} (**Abbildung 28**).

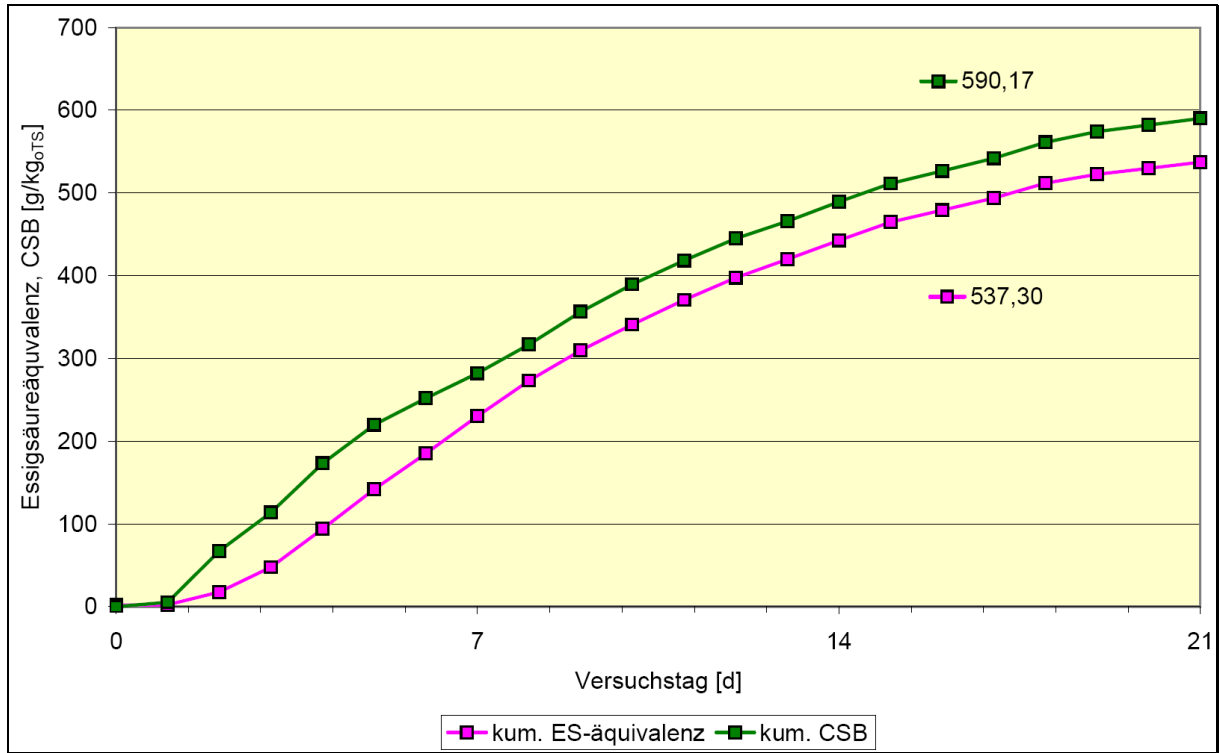


Abbildung 28: Darstellung des kumulativen Abbaus an CSB und Essigsäureäquivalenz in den Festbettreaktor im Langzeitversuch

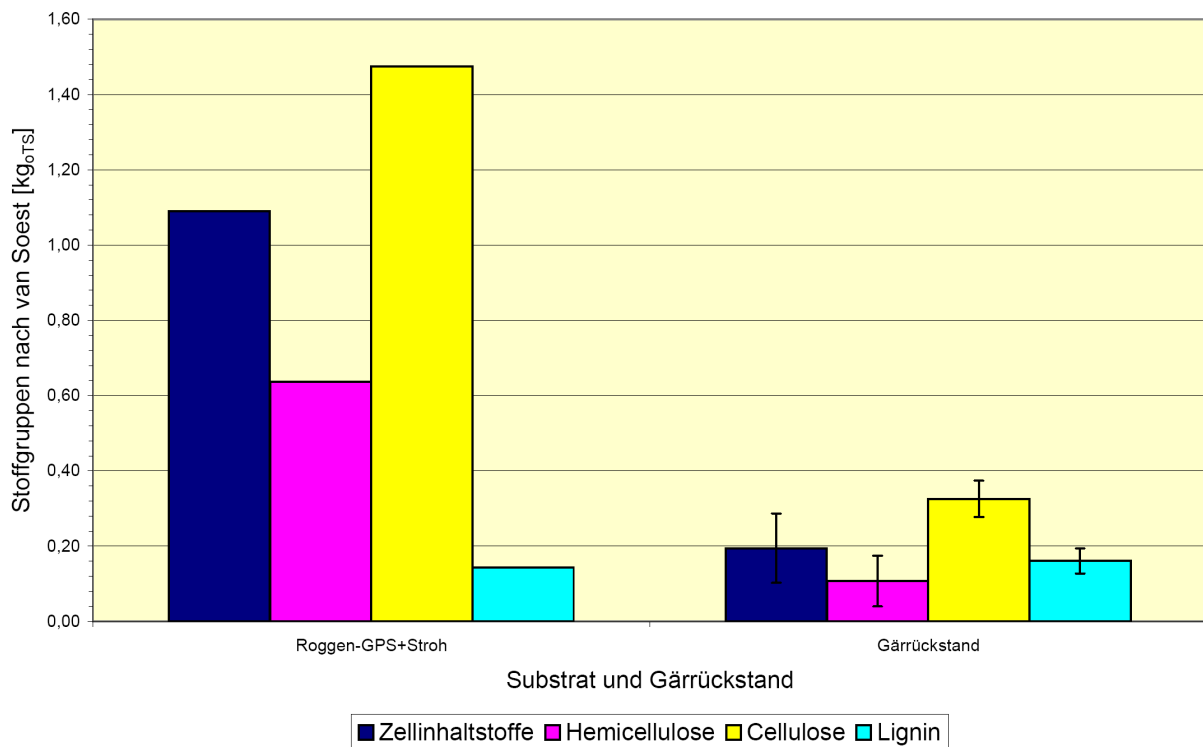


Abbildung 29: Stoffgruppenanalyse nach van Soest des Langzeitversuchs

Die **Abbildung 29** zeigt den Stoffgruppenaufschluss nach van Soest der Silage und des Gärrestes. 75 Ma.-% der gesamten organischen Trockensubstanz wurden im Langzeitversuch abgebaut. Im speziellen lag der Abbaugrad der Zellinhaltsstoffe und der Hemicellulosen bei 82 Ma.-% bzw. bei 83 Ma.-%. Die Cellulose wurde zu 78 Ma.-% umgesetzt. Lignin dagegen wurde gar nicht umgesetzt. Der Anteil im Gärückstand ist noch genauso groß wie im Ausgangsmaterial.

Die Stabilität der hohen Ausbeuten und des Abbaugrades im Langzeitversuch lassen darauf schließen, dass die Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit gegeben ist.

EASTMAN al al. [1981] beschreibt die zeitliche Änderung des reaktionsfähigen organischen Materials als Reaktion 1. Ordnung [3] Die Hydrolysekonstante ist abhängig von der Menge des abbaubaren Substrates und messbar durch dessen zeitliche Abnahme. Sie beschreibt somit die Geschwindigkeit der Hydrolyse und wird daher als Geschwindigkeitskonstante bezeichnet.

$$\boxed{\frac{dX_s}{dt} = -k_p \cdot X_s} \quad [3]$$

mit:

X_s : Konzentration an biologisch abbaubarem, partikulärem, organischem Substrat

k_p : Hydrolysekonstante von biologisch abbaubarem, partikulärem, organischem Substrat

Tabelle 16: Hydrolysekonstanten des gesamten organischen Anteils und deren Bestandteile im Langzeitversuch

| k_{oTS} | k_{ZI} | k_{HC} | k_C | k_L |
|-----------|----------|----------|-------|-------|
| 0,069 | 0,082 | 0,085 | 0,072 | 0 |

Es gibt im Vergärungsprozess auch organisches Material, das nicht am Abbauvorgang beteiligt ist. Gründe dafür können beispielsweise Hemmstoffe sein, welche die enzymatische Spaltung unterbinden, die Abwesenheit bestimmter Enzymgruppen oder eine zu hohe Reaktionsenergie. Daher ist die Masse an organischer Trockensubstanz des Einsatzmaterials in reaktionsfähiges organisches Material und nicht reaktionsfähiges organisches Material zu gliedern [4].

$$\frac{dX_S(\text{reaktiv})}{dt} = -k_S \cdot X_S(\text{reaktiv})$$

[4]

Lignin ist ein organischer Bestandteil, der im Vergärungsprozess kaum umgesetzt wird. Daher kann Lignin im Vergärungsprozess als nicht reaktionsfähiges organisches Material betrachtet werden. Somit beträgt die Hydrolysegeschwindigkeit der reaktionsfähigen organischen Substanz des Langzeitversuches $k_{oTS} = 0,078$.

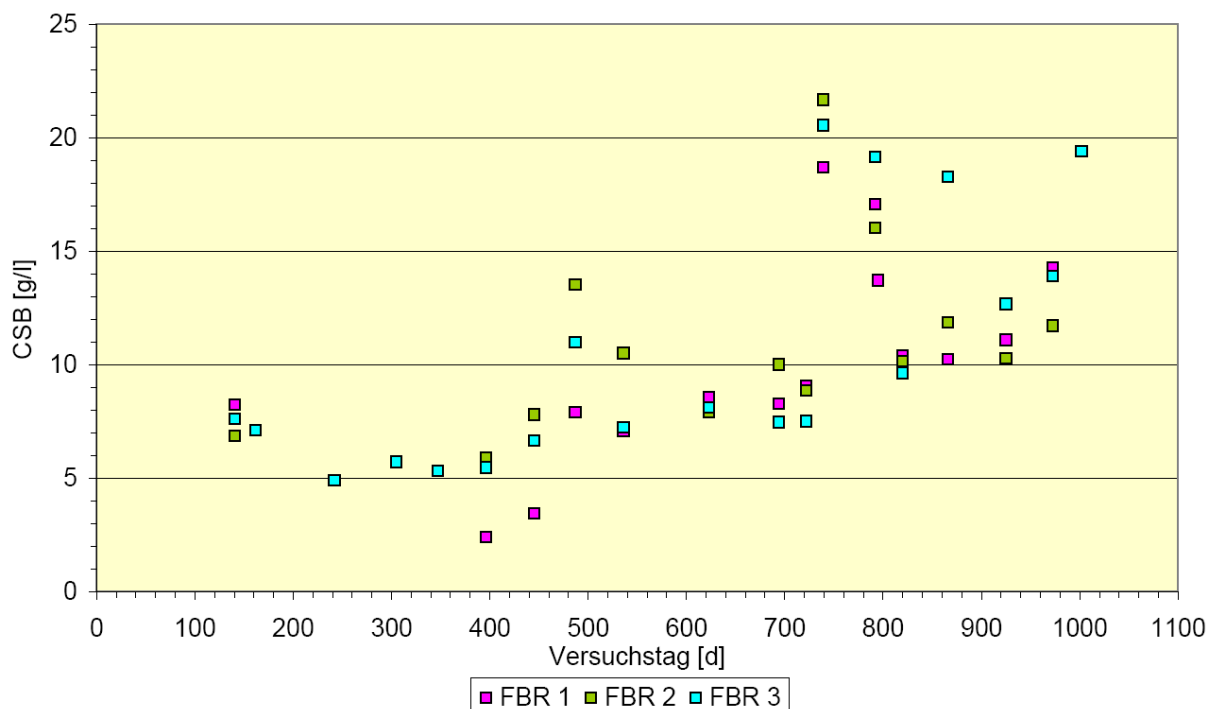


Abbildung 30: Inertanteil an CSB in den Festbettmethanreaktoren (Endwert nach jeder Versuchsdurchführung) über den gesamten Versuchszeitraum

Eine Anreicherung von nicht reaktionsfähigem organischem Material konnte auch in den Festbettmethanreaktoren festgestellt werden. In der Abbildung 30 sind die Endwerte der CSB-Analysen aller Versuchsdurchführungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Werte über einen Zeitraum von fast 1000 Tagen von einer Konzentration von 5 g/l auf etwa 12 -15 g/l angestiegen sind. Es kann sich hierbei um Intermediate handeln, bei deren zum weiteren Abbau Mikroorganismen oder Zwischenprodukte fehlen.

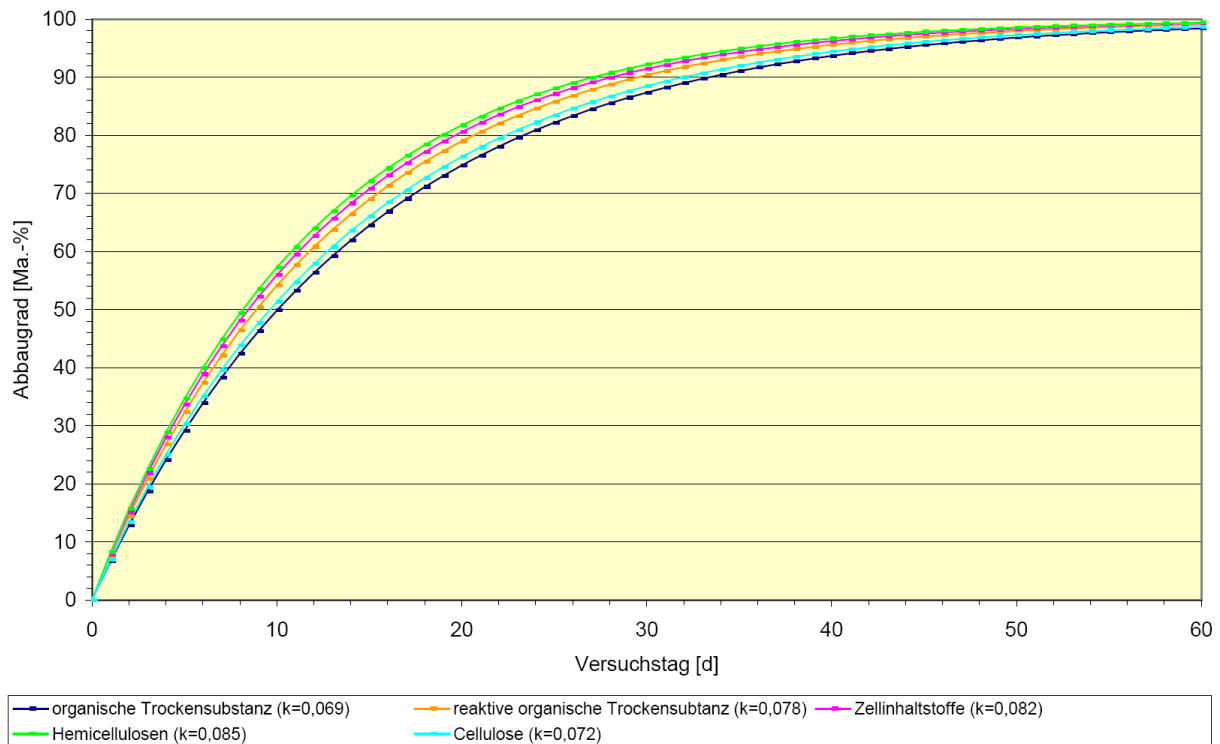


Abbildung 31: Hydrolysekonstanten der organischen Trockensubstanz, der reaktiven organischen Trockensubstanz und der Stoffgruppen Zellinhaltsstoffe, Hemicellulosen und Cellulosen

In der **Abbildung 31** sind die Hydrolysekonstanten der organischen Trockensubstanz, der reaktiven organischen Trockensubstanz und der Stoffgruppen Zellinhaltsstoffe, Hemicellulosen und Cellulosen dargestellt. Da bei der satzweisen Beschickung nur das Substrat zu Beginn und der Gärrückstand am Schluss einer Versuchsdurchführung genommen werden konnte, ist unklar, ob die Anteile an Zellinhaltsstoffen und Hemicellulosen schon vor dem Versuchsabbau von 21 Tagen nahezu abgebaut waren. Demzufolge wäre die Hydrolysegeschwindigkeit größer. Auskunft über den genauen Abbau der Stoffgruppen würde eine Versuchsdurchführung mit täglicher Beprobung des Feststoffes bringen.

Bischofsberger et al. [2005] beschreibt, dass weitere Einflussfaktoren auf die Hydrolysekonstanten, wie Temperatur und pH-Wert, aber auch die Größe des Partikels und vorhandene Hemmstoffe die Bestimmung zusätzlich erschweren. Weiterhin sind Faktoren wie Substratkonzentration, Substratverfügbarkeit, Mikroorganismenkonzentration oder Reaktordurchmischung von großer Bedeutung. Darüber hinaus wurde herausgefunden, dass unterschiedliche Partikelverweilzeiten zu verschiedenen Hydrolysekonstanten geführt haben. BISCHOFBERGER et al. [2005] geht nach jetzigem Kenntnisstand davon aus, dass eine exakte Bestimmung von Hydrolysekonstanten

theoretisch nicht möglich ist. Die optimalen Betriebspunkte können nur durch Versuche ermittelt werden.

2.4. Zusammenfassung

Das Ziel der Untersuchungen am ATB war die prozesskinetische Analyse der Hydrolyse/Versäuerung von Roggen-Ganzpflanzensilage im Bioleaching-Reaktor in Kombination mit einem nachgeschalteten Festbettmethanreaktor. Es erfolgte die Optimierung der Fahrweise des Hydrolyseprozesses, wobei das Perkulations- und Einstauverfahren, das offene und geschlossene Hydrolysesystem, sowie der Einsatz von strukturhaltigen Stoffen untersucht wurden.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde festgestellt, dass es keinen Unterschied in der Leistungsfähigkeit zwischen dem Einstau-, Perkulations-, und dem Kombinationsverfahren von Einstau/Perkulation gibt. Die erzielten Methanausbeuten sowie der Abbaugrad waren bei den untersuchten Methoden annähernd gleich.

Aus den Ergebnissen der Fahrweise der Hydrolysestufe lässt sich schließen, dass die Verwendung eines offenen Systems im thermophilen Temperaturbereich als nicht zielführend erachtet wird. Die Kosten für eine gasdichte Hydrolysestufe sind zwar deutlich höher, jedoch wird in diesem Reaktorsystem 65 % mehr Methan gebildet, als in der offenen Fahrweise. In das offene Reaktorsystem sind bis zu 15 Vol% Sauerstoff eingetreten, dass es zu einem aeroben Abbau des Feststoffes kam. Hinzu kommt, dass eine Schimmelpilzbildung an den Wänden des Reaktors und auf der Silage beobachtet wurde.

Der Einsatz von Stroh als Strukturmaterial erbrachte zwar keine nennenswerte Erhöhung der Biogas- oder Methanausbeute, es hatte jedoch einen positiven Filtereffekt. Das Stroh diente in der Hydrolysestufe nicht nur als Strukturmaterial, sondern auch als Filter zum Rückhalt kleinerer Zellbestandteile.

Weiterhin erfolgte eine Optimierung der Betriebsweise durch geeignete Prozessregelgrößen, wie Perkulationsdauer und Häufigkeit, der Temperatur, der Prozesswasserführung sowie durch den Einsatz externer Enzyme.

Aus den Ergebnissen der Temperaturuntersuchung im Hydrolyseprozess lässt sich schließen, dass es bei höheren Temperaturen zu einer besseren mikrobiellen Verfügbarkeit des Substrates und damit zu einer höheren Methanausbeute kommt. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass im Hydrolyseprozess hauptsächlich Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet wurden, während in der Methanogenese im Festbettmethanreaktor ein Methangehalt von etwa 80 Vol.-% erreicht wurde. Zur Einspeisung

in das Erdgasnetz ist dieser hohe Methangehalt vorteilhaft, da die Kosten der Aufbereitung des Biogases, im Vergleich zu einstufigen Verfahren, geringer ausfallen. Forschungsbedarf besteht noch hinsichtlich der Verwendung des hohen Wasserstoffgehaltes im Hydrolysegas.

Die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich der Perkolationsdauer und Häufigkeit haben gezeigt, dass eine längere Perkolationszeit und eine kürzere Pausenzeit die besseren Ausbeuten liefern. Allerdings sollte an dieser Stelle der Energieaufwand für die Perkolations berücksichtigt werden.

Die Zugabe der Enzyme *MethaPlus* N 100 und *MethaPlus* S 110 ergaben, trotz Variation im Zugabemodus, keinen verbesserten Abbau der organischen Substanz.

Aus den Ergebnissen der Vorhydrolyse zeigt sich, dass bei einem sofort aufgenommenen Austausch der Prozessflüssigkeit der schnellste Anstieg der Methanausbeute erkennbar war. Der um 2 bzw. 4 Tage verzögerte Beginn verlangsamte den Prozess deutlich, so dass nach 21 Tagen nur 92 bzw. 86% der Ausbeute der sofortigen Verschaltung erreicht wurden. Erst nach 5 Wochen erreichten die Methanausbeuten in allen Systemen ähnliche Werte. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass eine Anreicherung der organischen Verbindungen in der Prozessflüssigkeit als nicht zielführend erachtet wird. Über den gesamten Versuchszeitraum betrachtet, lässt sich die Methanbildung in der Hydrolysestufe nicht unterbinden. Aus Sicht der Betreiber von Praxisbiogasanlagen ist das System des sofortigen Flüssigkeitsaustausches anzustreben, da bei einer gängigen Feststoffverweilzeit von 3 Wochen, die höchste Methanausbeute erzielt wurde.

Die Ergebnisse der Schaltungsvarianten zeigen, dass die Prozessflüssigkeit der in Reihe geschalteten Hydrolysereaktoren sich negativ auf das ältere Substrat auswirken. Betrachtet man die gemessenen Konzentrationen an Abbauprodukten, so kann gefolgert werden, dass es in den Systemen der Reihenschaltung zu einer verstärkten Produkthemmung des Abbauprozesses kam.

Aus den Ergebnissen des Langzeitversuches lässt sich schließen, dass auf Grund der Stabilität der hohen Ausbeuten und des Abbaugrades die Leistungsfähigkeit und Betriebssicherheit des zweistufigen Bioleaching-Prozesses gegeben ist.

2.5. Anhang zu den Ergebnissen

Anhang 1



Biologische Aufwuchsträger – Schwebekörper



Physikalische Daten

| Typ | Oberfläche m ² /m ³ | Schüttgewicht kg/m ³ | Maße D x H mm |
|------------|---|---------------------------------|---------------|
| Bioflow 9 | 800 | 145 | 9 x 7 |
| Bioflow 30 | 320 | 100 | 30/35 x 29 |
| Bioflow 40 | 305 | 91 | 40/45 x 35 |

Verfügbare Werkstoffe:

PE-/PP-Regranulat aus Produktionsrückständen
PE, schwarz
PE, natur

29.06.2006

Die angegebenen Werte gelten für ein Durchmesser Verhältnis von Behälter- zur Füllkörperabmessung von $D/d = 20$.
Alle Angaben entsprechen dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse. Die technischen Daten sind Durchschnittsmaße bzw. Mittelwerte, aus denen keinerlei Garantien und Ansprüche abgeleitet werden können.

Anhang 2

Tabelle 17: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 1

| Substrat | LF | TS 60° | TS 60-105° | org S. | NDF | ADF | ADL |
|--------------------|-------|--------|------------|---------|-------|-------|-------|
| | mS/cm | % | % | g/kg FM | %TS | %TS | %TS |
| Roggen-GPS 1 | 2,24 | 27,89 | 94,64 | 2,95 | 69,81 | 47,95 | 13,81 |
| Roggen-GPS 2 | 2,01 | 23,70 | 95,17 | 3,04 | 64,65 | 48,30 | 15,53 |
| Roggen-GPS 3 | 2,24 | 23,43 | 95,56 | 7,13 | 64,62 | 49,05 | 12,18 |
| Roggen-GPS 4 | 2,32 | 34,93 | 95,47 | 4,50 | 58,60 | 39,94 | 11,18 |
| Roggen-GPS 5 | 2,40 | 36,72 | 94,64 | 3,11 | 58,66 | 40,60 | 7,08 |
| Roggen-GPS 6 | 2,08 | 29,05 | 91,77 | 4,97 | 56,88 | 41,68 | 4,35 |
| Maissilage | 1,53 | 36,18 | 94,73 | 9,05 | 38,80 | 25,80 | 7,84 |
| Grassilage | 3,04 | 37,66 | 93,37 | 6,11 | 44,98 | 40,18 | 4,72 |
| Roggenstroh | 0,87 | 92,33 | 96,73 | 1,37 | 77,01 | 60,42 | 17,42 |
| Wintergerstenstroh | 2,93 | 91,86 | 98,99 | 2,55 | 78,52 | 56,52 | 7,56 |

Tabelle 18: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 2

| Substrat | Milchsäure | Essigsäure | Propionsäure | i-Buttersäure | n-Buttersäure | i-Valeriansäure |
|--------------------|------------|------------|--------------|---------------|---------------|-----------------|
| | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM |
| Roggen-GPS 1 | 2,38 | 10,70 | 0,16 | 0,00 | 0,16 | 0,00 |
| Roggen-GPS 2 | 2,58 | 4,01 | 0,33 | 0,03 | 0,46 | 0,06 |
| Roggen-GPS 3 | 2,70 | 6,69 | 0,63 | 0,00 | 0,50 | 0,15 |
| Roggen-GPS 4 | 3,43 | 4,96 | 0,14 | 0,04 | 0,11 | 0,05 |
| Roggen-GPS 5 | 3,30 | 4,98 | 0,11 | 0,01 | 0,05 | 0,05 |
| Roggen-GPS 6 | 3,51 | 3,41 | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,01 |
| Maissilage | 4,63 | 3,32 | 0,16 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Grassilage | 6,32 | 7,62 | 0,58 | 0,00 | 0,48 | 0,04 |
| Roggenstroh | 0,00 | 0,47 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 0,08 |
| Wintergerstenstroh | 0,00 | 1,22 | 0,04 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

Tabelle 19: Fortsetzung Stoffkennzahlen der eingesetzten Stoffe – Teil 3

| Substrat | n-Valeriansäure | Capronsäure | Ethanol | Propanol | C | N | S |
|--------------------|-----------------|-------------|---------|----------|-------|------|------|
| | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM | g/kg FM | %TS | %TS | %TS |
| Roggen-GPS 1 | 0,00 | 0,00 | 5,08 | 1,52 | 46,05 | 1,35 | 0,29 |
| Roggen-GPS 2 | 0,03 | 0,00 | 0,44 | 0,04 | 46,34 | 1,97 | 0,24 |
| Roggen-GPS 3 | 0,28 | 0,44 | | | 45,46 | 1,92 | 0,24 |
| Roggen-GPS 4 | 0,05 | 0,10 | 4,24 | 0,00 | 45,58 | 1,64 | 0,16 |
| Roggen-GPS 5 | 0,00 | 0,01 | 1,10 | 0,14 | 46,09 | 1,64 | 0,19 |
| Roggen-GPS 6 | 0,00 | 0,00 | 4,51 | 0,61 | 46,04 | 1,66 | 0,19 |
| Maissilage | 0,00 | 0,00 | | | 44,87 | 1,13 | 0,13 |
| Grassilage | 0,04 | 0,00 | | | 42,51 | 2,38 | 0,20 |
| Roggenstroh | 0,00 | 0,00 | | | 44,62 | 0,75 | 0,19 |
| Wintergerstenstroh | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,48 | 42,52 | 0,45 | 0,19 |

Anhang 3

Tabelle 20: Analysenmethoden der Parameter

| Parameter | Kürzel | Analysenmethoden |
|-----------------------------|---------------|--|
| Total-Ammoniumstickstoff | TAN | Titration nach Überführung als Ammoniak - Destillationssystem Vapodest 20 (Gerhardt, Königswinter) |
| i-,n-Buttersäure | i-BS, n-BS | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Capronsäure | CS | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| chemischer Sauerstoffbedarf | CSB | Flüssigkeiten: Küvettentest, DR Lange Thermostat LT 1W und Cadas 200 Spektralphotometer (Hach Lange; Düsseldorf) |
| neutrale Detergenzienfaser | NDF | Feststoffe: Klassisch mittels Kaliumdichromatlösung gravimetrisch über Säuren- und Laugenzugabe - Fiber AnalyzerA2000 der Fa. Ankom (HLS-Analysentechnik, Deutschland) |
| saure Detergenzienfaser | ADF | gravimetrisch über Säuren- und Laugenzugabe - Fiber AnalyzerA2000 der Fa. Ankom (HLS-Analysentechnik, Deutschland) |
| Detergenzienlignin | ADL | gravimetrisch über Säuren- und Laugenzugabe - Fiber AnalyzerA2000 der Fa. Ankom (HLS-Analysentechnik, Deutschland) |
| Essigsäure | ES | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Ethanol | Eth. | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| flüchtige Fettsäuren | FFS | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Total-Kjeldahlstickstoff | TKN | Titration nach Kjeldahl-Aufschluss - Destillationssystem Vapodest 20 (Gerhardt, Königswinter) |
| elementarer Kohlenstoff | C | Elementaranalyse - Elementar vario EL (Elementar Analysesystem, Hanau) |
| Leitfähigkeit | LF | LF-Sensor - Messgerät intoLab pH720 mit Messzelle LF Graphit TetraCon 325 (WTW, Weilheim) |
| Milchsäure | MS | HPLC-Messgerät (Dionex, Sunnyvale, USA) |
| organische Säuren | org. S. | Destillation – Destillationssystem Vapodest 20 (Gerhardt, Königswinter) |
| organische Substanz | oS | oS ergänzt um C ₂ -C ₆ Säuren, C ₂ -C ₃ Alkohole |

| Parameter | Kürzel | Analysenmethoden |
|----------------------------|-------------------|--|
| organische Trockensubstanz | oTS | gravimetrisch, Veraschung bei 550°C – Veraschungsofen Carbolite 300 (Carbolite GmbH, Ubstadt-Weiher) |
| pH-Wert | pH | pH-Sensor - Messgerät intoLab pH720 mit Sensor SenTix 41 (WTW, Weilheim) |
| Propanol | Prop. | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Propionsäure | PS | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Rohfaser | XF | gravimetrisch über Säuren- und Laugenzugabe - Fiber AnalyzerA2000 der Fa. Ankom (HLS-Analysentechnik, Deutschland) |
| Rohfett | XL | gravimetrisch über Säuren- und Laugenzugabe - Fiber AnalyzerA2000 der Fa. Ankom (HLS-Analysentechnik, Deutschland) |
| elementarer Stickstoff | N | Elementaranalyse - Elementar vario EL (Elementar Analysesystem, Hanau) |
| elementarer Schwefel | S | Elementaranalyse - Elementar vario EL (Elementar Analysesystem, Hanau) |
| Trockensubstanz | TS ₆₀ | gravimetrische Trocknung bei 60°C – Heraeus Function Line (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| Trockensubstanz | TS ₁₀₀ | gravimetrische Trocknung bei 105°C – Heraeus Function Line (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |
| i-, n-Valeriansäure | i-VS, n-VS | Gaschromatographisch - Gaschromatograph Fison GC 8000 mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) (Thermo Fisher Scientific, Mailand) |

Anhang 4

Kenngrößen:

Stoffgruppenanalyse nach van Soest:

Die Berechnung der Stoffgruppenzusammensetzung nach van Soest nach LENGERKEN at al. 1991.

| | | |
|-------------------|----------------------------|-----|
| Zellinhaltsstoffe | = 100 Ma.-% oS - NDF Ma.-% | [5] |
| Hemicellulose | = NDF Ma.-% - ADF Ma.-% | [6] |
| Cellulose | = ADF Ma.-% - ADL Ma.-% | [7] |
| Lignin | = ADL Ma.-% | [8] |

NDF – Neutrale Detergenzienfaser

ADF – Saure Detergenzienfaser

ADL – Detergenzienlignin

Abbaugrad (oTS, CSB):

Der Abbaugrad η beschreibt den Abbau des Substrats im Fermentationsprozess. Er berechnet sich aus der Differenz der Substanz im Zu- und Ablauf des kontinuierlichen Reaktors. Im Verfahren mit satzweiser Zugabe ergibt er sich aus der Massedifferenz vor Beginn und nach Abschluss des Versuches. Er ist eine prozentuale Bezugsgröße, die aus den bestimmten Parametern organische Trockensubstanz (oTS), organische Substanz (oS), Stoffgruppenanalyse nach van Soest, CSB u.a. ermittelt wird.

$$\eta[\text{Ma. - \%}] = \left(1 - \frac{m_t}{m_{t=0}}\right) \cdot 100 \quad [9]$$

 η = Abbaugrad $m_{t=0}$ = Masse des Parameters (oTS) zum Zeitpunkt der Zugabe in den Reaktor m_t = Masse des Parameters (oTS) zum Zeitpunkt der Entnahme aus dem Reaktor

organische Substanz:

Bei der Durchführung der Bestimmung der organischen Trockensubstanz verflüchtigen sich die organischen Säuren und Alkohole. Bei der Bestimmung der organischen Substanz werden die C₂-C₆ Säuren und C₂ und C₃ Alkohole hinzuaddiert.

$$\text{oS [kg]} = \text{oTS [kg]} + \text{FSS (C}_2\text{-C}_6\text{)} + \text{Alkohol (C}_2\text{ und C}_3\text{)} \quad [10]$$

Ausbeute (Biogas, Methan):

Als Maß der Prozessintensität steht die Ausbeute. Sie ist der Quotient aus dem gebildeten Normgas zur eingesetzten organischen Substanz.

$$Y \left[\frac{\text{NI}}{\text{kg}_{\text{os}}} \right] = \left(\frac{V_N \cdot c}{m_{\text{os}}} \right) \quad [11]$$

Y = Biogasausbeute

c = Konzentration (z.B. Methan)

Für die Bestimmung der Biogasausbeute beträgt die Konzentration 100 Vol.-%

V_N = Biogas normiert auf p_N = 1,01325 bar und T_N = 0°C (273,15 K)

Anhang 5

Tabelle 21: Biogas- und Methan ausbeute (Mittelwerte) der verwendeten Substrate nach 30 Tagen (VDI 4630)

| Substrat | Mittelwert | | Standardabweichung | | Methangehalt |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| | oS-Biogas ausbeute | oS-Methan ausbeute | oS-Biogas ausbeute | oS-Methan ausbeute | |
| | l_N/kg_{oS} | $l_N CH_4/kg_{oS}$ | l_N/kg_{oS} | $l_N CH_4/kg_{oS}$ | Vol.-% |
| Roggen-GPS 1 | 672,67 | 382,40 | 672,67 | 382,40 | 56,85 |
| Roggen-GPS 2 | 662,0 | 375,1 | 615,82 | 340,90 | 55,36 |
| | 493,0 | 288,3 | | | |
| | 644,1 | 365,3 | | | |
| | 634,0 | 338,9 | | | |
| | 646,0 | 336,8 | | | |
| Roggen-GPS 3 | 590,9 | 318,4 | 590,91 | 318,39 | 53,88 |
| Roggen-GPS 4 | 544,1 | 283,0 | 582,31 | 292,24 | 50,19 |
| | 607,5 | 299,6 | | | |
| | 592,7 | 293,5 | | | |
| | 599,5 | 306,2 | | | |
| | 567,8 | 279,0 | | | |
| Roggen-GPS 5 | 540,71 | 293,74 | 576,39 | 304,49 | 52,83 |
| | 576,99 | 301,54 | | | |
| | 619,66 | 326,10 | | | |
| | 568,19 | 296,59 | | | |
| Roggen-GPS 6 | 791,36 | 409,66 | 711,89 | 363,31 | 51,03 |
| | 782,59 | 397,82 | | | |
| | 720,33 | 371,94 | | | |
| | 722,00 | 373,86 | | | |
| | 780,03 | 394,43 | | | |
| | 782,23 | 401,09 | | | |
| | 608,81 | 319,14 | | | |
| | 677,48 | 366,01 | | | |
| | 644,00 | 322,05 | | | |
| | 636,95 | 318,86 | | | |
| | 576,27 | 281,79 | | | |
| | 820,67 | 403,11 | | | |
| Maissilage | 713,62 | 359,77 | 716,26 | 358,67 | 50,08 |
| | 718,90 | 357,57 | | | |
| Grassilage | 677,58 | 349,06 | 709,91 | 367,57 | 51,78 |
| | 742,25 | 386,08 | | | |
| Roggenstroh | 260,18 | 130,24 | 257,36 | 130,77 | 50,81 |
| | 226,70 | 116,49 | | | |
| | 285,21 | 145,57 | | | |
| Wintergerstenstroh | 386,42 | 184,32 | 382,16 | 183,64 | 48,05 |
| | 377,90 | 182,96 | | | |

Anhang 6



Zellescher Weg 24
01217 Dresden - Germany
Telefon +49 (0) 351/4662-0
Telefax +49 (0) 351/4662-211
E-mail info@ihd-dresden.de
Internet www.ihd-dresden.de

Institut für Holztechnologie Dresden gGmbH · Zellescher Weg 24 · 01217 Dresden

Leibniz-Institut für Agrartechnik
Potsdam-Bornim e.V.
Abteilung Bioverfahrenstechnik (ATB)
Frau M. Schönberg
Max-Eyth-Allee 100

14469 Potsdam

Dresden, 22.06.2009

Untersuchungsbericht Auftragsnummer 129068

Auftraggeber: Leibniz-Institut für Agrartechnik, Potsdam-Bornim e.V.,
Abteilung Bioverfahrenstechnik, Frau M. Schönberg,
Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam

Auftrag vom: 16.05.2009

Auftrag: Bestimmung eines Pilzisolates

Auftragnehmer: IHD Ressort Biologie/ Holzschutz

verantwortl. Bearbeiter: Dipl.-Ing. (FH) Björn Weiß

Dr. W. Scheiding
Ressortleiter Biologie/Holzschutz

Der Untersuchungsbericht enthält 3 Seiten einschließlich 2 Fotos. Die Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf das übergebene und untersuchte Probenmaterial.

1 Aufgabe

Das Institut für Holztechnologie Dresden gemeinnützige GmbH wurde beauftragt, eine Pilzbestimmung an einem Pilzisolat vorzunehmen.

2 Untersuchungsmaterial

Pilzisolat, gewachsen auf Malzagar mit Chloramphenicol bei 25°C und 37°C. Das Isolat stammt aus der Hydrolysestufe (30°C) einer zweistufigen Laboranlage zur Vergärung von Roggen-Ganzpflanzensilage.

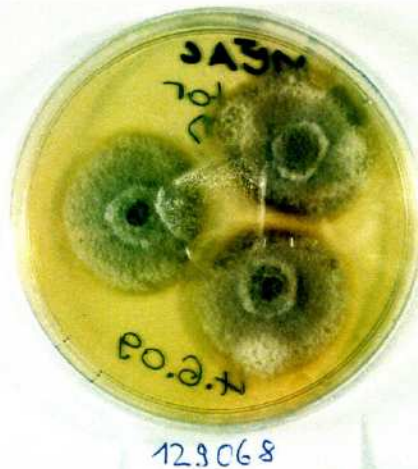


Foto 1: Pilzisolat nach 14 Tage Wachstum; Kolonien weißlichgrau

3 Untersuchungsmethodik

Die Proben wurden mikroskopisch im Auf- und Durchlicht untersucht. Die Durchlichtuntersuchungen erfolgten nach entsprechender Präparation mit dem Forschungsmikroskop „ECLIPSE E 800“ bei 600facher Vergrößerung.

4 Untersuchungsergebnisse

Es wurden Nebenfruchtformen von Schlauchpilzen der Gattung *Ophiostoma* (Syn.: *Ceratocystis* spp.) festgestellt /Foto 2/. Die wie Tropfen geformten Sporen haben sind relativ groß, haben Abmessungen von etwa 4 ... 5 x 7 ... 8 µm. Die Hyphenstrukturen und Sporen stimmen mit denen von *Ceratocystis ulmi* überein.

3

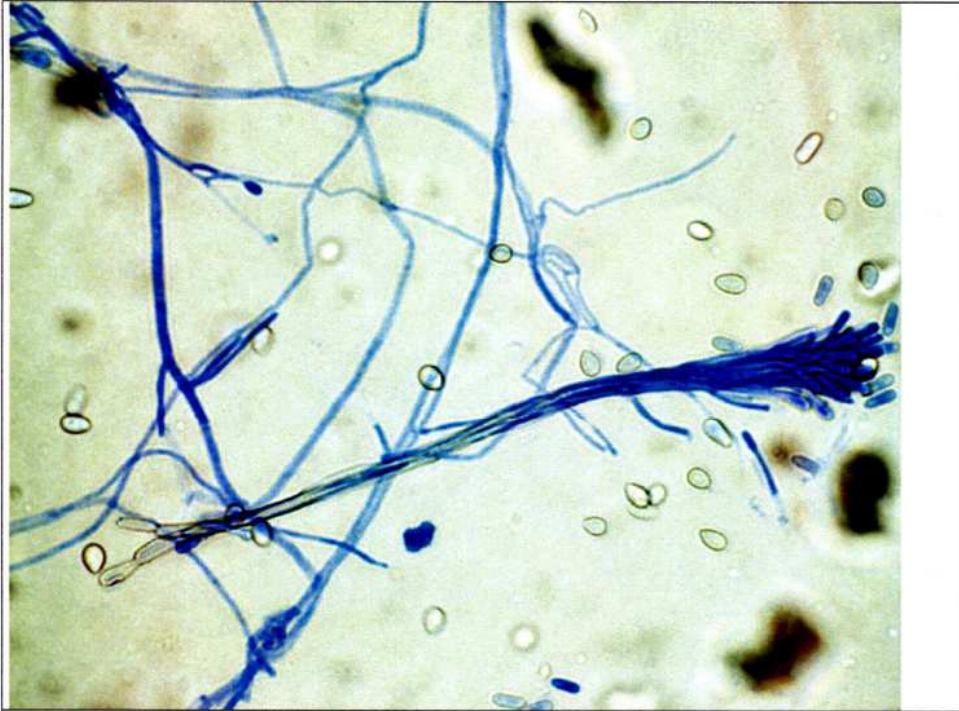


Foto 2: Bläuepilz; Nebenfruchtform von *Ophiostoma* spp.; M 600:1

W. Weiß

Dipl.-Ing. (FH) Björn Weiß
wiss. Mitarbeiter Biologie/Holzschutz
Sachkundiger für Holz und Holzschutz

Anhang 7

SERVICE

Identifizierung von Schimmelpilzen auf einem offenen Biogasreaktor

Auftraggeber: Mandy Schönberg

Ursache: Schimmelpilzwachstum bei einem offenen Biogasreaktor

Material /Substrat: Roggen-Ganzpflanzensilage (zweiphasige Vergärung)

Nährstoffe: Roggen-Ganzpflanzensilage

ph-Wert: 4,17 (zu Beginn der Versuchsdurchführung)

8,41 (am Ende der Versuchsdurchführung)

Umgebungstemperatur: Hallentemperatur 20°C , Reaktortemperatur 30°C

Parameter: Identifizierung der Schimmelpilze

Prozedur:

Frühe Identifizierung:

Tesa-Film-Präparat von einem Pilzmyzel am Deckel:



Das mikroskopische Bild zeigte: *Geotrichum candidum*



Ein Präparat aus diesem Bereich des Reaktors ergab kein auswertbares mikroskopisches Bild
→ Ergebnisse des Auslegeversuch

Anzucht von Schimmelpilzen:

- Von der Probe werden geringe Mengen auf MEA und PDA ausgelegt und inkubiert:
- Inkubation: MEA und PDA: 7 d/25°C

Versuchsansatz am: 20.03.2009

SERVICE



Auslegeversuch auf MEAC nach 5 d

Ergebnisse

Wachstum des Pilzes bei 30 und 37 °C → eventuell humanpathogen

Genauere Diagnose / Befund der Gattung nicht möglich

→ Vermutung auf *Acremonium spec.*

Luftkeimmessung:

Es erfolgten am 18.03.09 je drei Messungen über 20 min und über 10 min.

→ Anzucht erfolgt auf MEAC (Gesamt) und DG18 (Xerophile)

→ Inkubation bei 25 °C

→ Direktaufgabe auf MEAC und DG18 von Messungen 10 und 20 min

1. Auflösung in physiologischer Kochsalzlösung

- Nährböden: MEAC und DG18

- Inkubation: 2 d bei 25 °C

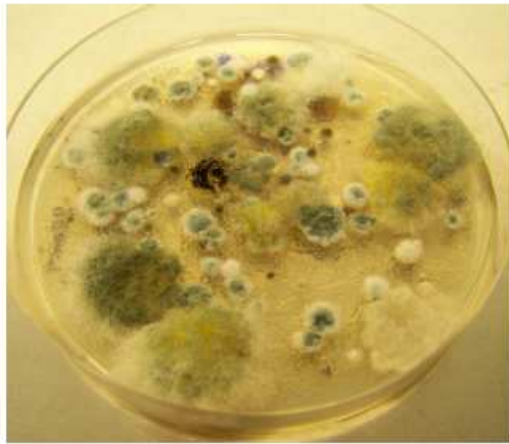
- Verdünnungen: 10² - 10⁵

| Probenr. | Probenvolumen in l | Durchflussrate in l | Luftfeuchte (%) / Temp. (°C) | Luftkeimgehalt MEAC | Luftkeimgehalt DG18 |
|----------|--------------------|---------------------|------------------------------|---|---|
| 20 min | 1000 | 50 / 20 min | 34,5 / 26 | 0,5 ml 80 10 ² < 10 ² 10 ³ < 10 ² 10 ⁴ < 10 ² 10 ⁵ < 10 ² | 0,5 ml 80 10 ² < 10 ² 10 ³ < 10 ² 10 ⁴ < 10 ² 10 ⁵ < 10 ² |
| 10 min | 500 | 50 / 10 min | 35 / 27 | 0,5 ml 20 10 ² 3 10 ³ < 10 ² 10 ⁴ < 10 ² 10 ⁵ < 10 ² | 0,5 ml 20 10 ² 2 10 ³ < 10 ² 10 ⁴ < 10 ² 10 ⁵ < 10 ² |

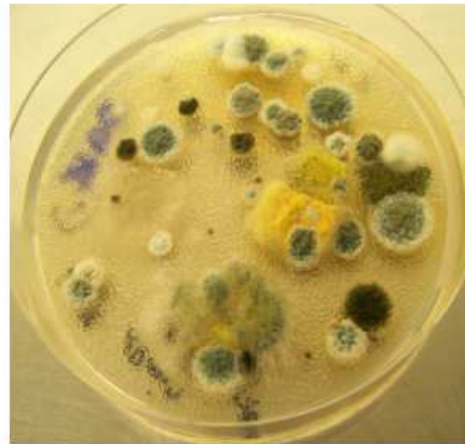
2. Direktaufgabe auf MEAC und DG18

| Probenr. | Probenvolumen in l | Durchflussrate in l | Luftfeuchte (%) / Temp. (°C) | Luftkeimgehalt MEAC | Luftkeimgehalt DG18 |
|----------|--------------------|---------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|
| 20 min | 1000 | 50 / 20 min | 35,1 / 27 | 61 | 97 |
| 10 min | 500 | 50 / 10 min | 35 / 27 | 45 | 41 |

SERVICE



DG18 Messung für 20 min



DG18 Messung für 10 min

Vorkommende Gattungen: **DG18** *Eurotium spec.*
Penicillium spec.
Cladosporium spec.
Aspergillus spec.
Aspergillus niger



MEAC Messung für 10 min



MEAC Messung für 20 min

Vorkommende Gattungen: **MEAC** *Penicillium spec.*
Aspergillus spec.
Aspergillus fumigatus
Cladosporium spec.
Alternaria spec.

Auswertung:

Die Belastung durch Luftkeime in der Umgebung des Bioreaktors ist, wie die Ergebnisse zeigen, relativ gering.

3. Voraussichtlicher Nutzen

Die Ergebnisse des Vorhabens zeigen, dass NawaRos neben der kontinuierlichen Prozessfahrweise mit einer Volldurchmischung des Reaktorinhalts auch im Bioleaching-Prozess vergoren werden können. Der wesentliche Vorteil der sich hierdurch ergibt, ist der verminderte Energiebedarf, da nur die Flüssigphase bewegt werden muss. Zusätzlich verspricht das Verfahren bei optimaler Gestaltung eine höhere Leistungsfähigkeit und Stabilität aufgrund des Einsatzes eines Hochleitungsreaktors. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Trennung von Hydrolyse und Methanogenese. Etwa 90 Vol.-% des Methanertrages entstehen im nachgeschalteten Festbettmethanreaktor, während in der Hydrolyse überwiegend Kohlendioxid und Wasserstoff entstehen. Zur Einspeisung in das Erdgasnetz ist dieser hohe Methangehalt vorteilhaft, da die Kosten der Aufbereitung des Biogases, im Vergleich zu einstufigen Verfahren, deutlich geringer ausfallen.

Das ATB nutzt die Ergebnisse zu Publikationen und Präsentationen auf Fachveranstaltungen.

4. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens

Mit den Erkenntnissen aus diesem Vorhaben konnten die notwendigen Grundlagen zur weiteren Verbreitung des Bioleaching-Verfahrens zur Fermentation nachwachsender Rohstoffe bereitgestellt werden. Während zuvor veröffentlichte Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen auf eine nur geringe Leistungsfähigkeit der satzweisen Trockenfermentation hindeuteten (Kusch et al. 2006; Gronauer 2006) zeigten die Ergebnisse dieser Untersuchung, dass im optimierten Verfahren zumindest vergleichbare Leistungsparameter wie bei der kontinuierlichen Prozessfahrweise mit einer Volldurchmischung des Reaktorinhalts zu erzielen waren.

Forschungsbedarf besteht noch hinsichtlich der Verwendung des hohen Wasserstoffgehaltes im Hydrolysegas. Weiterhin ist eine Untersuchung hinsichtlich der hyperthermophilen Temperaturführung im ersten Reaktorsystem zu überlegen, da es zu einem noch höheren Aufschluss der pflanzlichen Biomasse, besonders des hohen Celluloseanteils kommen kann. Vorteilhaft wäre die Untersuchung des Einsatzes von Substraten, z.B. stickstoffhaltige Verbindungen, die eine hemmende Wirkung auf den Vergärungsprozess ausüben. Die Eliminierungsprozesse dieser Hemmstoffe verlaufen oft unter hohen Temperaturen ab, so dass diese Verfahren in den Hydrolyseprozess integriert werden können. Dies hat zur Folge, dass sich das Substratspektrum für Biogasgewinnung deutlich erweitern würde. Eine tiefere Analyse der am Ab-

bau beteiligten Mikroorganismen, wodurch der Verständnis der Funktionsweise des Bioleaching-Verfahrens vertieft werden könnte, steht bislang ebenfalls noch aus.

5. Veröffentlichung der Ergebnisse

Ein Teil der Ergebnisse des Vorhabens wurde in Form von Postern und Tagungsbeiträgen bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht. Weitere Publikationen sind geplant.

Poster-Präsentationen auf Fachtagungen

Schönberg (ehm. Winkler), M.; Klocke, M.; Mundt, K.; **Linke, B.** (2007): Vergärung von Roggen-GPS in einer zweistufigen Prozessführung mit Bioleaching. Energiepflanzen im Aufwind - Fachtagung zur Produktion von Biogaspflanzen und Feldholz, Potsdam, 12. - 13. Juni 2007.

Schönberg, M., Linke, B.: Anaerobic digestion of rye silage in a two-phase process. Biogas - Science 2009, Erding, 02. – 04.12.2009.

Fachvorträge

Schönberg, M., Linke B.: Untersuchungen zur Vergärung von Roggen-GPS in einer zweistufigen Prozessführung mit Bioleaching Internationales Fachsymposium - Trockenfermentation, IBBK, Berlin, 20.-22.02.2008

Schönberg, M., Klocke M., Linke B.: Vergärung von Roggen-Ganzpflanzensilage in einer zweiphasigen Prozessführung – Verfahrenstechnische und Mikrobiologische Charakterisierung. Wieviel Biogas steckt in Pflanzen? - Öffentliches Abschluss-symposium zu den Forschungsergebnissen des "Biogas-Crops-Network" (BCN), Potsdam, 07.05.2009

Abgeschlossene Master- und Bachelorarbeiten

SCHUMANN, R. [2008]: Untersuchungen zur Verbesserung der Hydrolyse/ Versäuerung durch den Einsatz von Enzymen in Batch-Reaktoren

SCHOLZ, L. [2009]: Grundlagen der Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen: Untersuchungen zur Optimierung der Fahrweise einer zweistufigen Trockenvergärungsanlage

Danksagung

Ein Dankeschön an die AG Analytik am ATB, unter der Leitung von Frau Rehde, für die chemischen Analysen der anfallenden Proben, an Frau Schelle aus der AG Umweltbioverfahrenstechnik am ATB für die große Unterstützung bei der Durchführung der Versuche, an die AG Mikrobiologie am ATB, unter der Leitung von Frau Dr. Idler, für die Untersuchung der Schimmelpilze und der Luftkeimmessung.

Literaturverzeichnis

- BIDLINGMAIER, W.; MÜSKEN, J. (1997): Biotechnologische Verfahren zur Behandlung fester Abfallstoffe. In: Umweltbiotechnologie, Hrsg. von Johannes C.G. Ottow und Werner Bidlingmaier, Stuttgart; Jena; Lübeck; Ulm: G. Fischer
- BISCHOFBERGER, W., DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K.-H.; SEYFRIED, C. F.; BÖHNKE, B. (Hrsg.) (2005): Anaerobtechnik. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- BMU, BMELV (2009): Nationaler Biomasseaktionsplan für Deutschland, Berlin
- CAMPELL, N. A.; REECE, J. B. (2006): Biologie. Pearson Education Deutschland GmbH, München
- EASTMAN, J. A.; FERGUSON J. F.: Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. – Journal WPCF, Volume 53, Number 3 (1981)
- FRITSCH, W. (1985): Umwelt-Mikrobiologie. – Akademie-Verlag, Berlin
- FRITSCH, W. (1999): Mikrobiologie. Spektrum Akademischer Verlag Berlin, Heidelberg
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUER, H. (Hrsg.) (2009): Energie aus Biomasse. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- KRETSCHMER, S. (1997): Untersuchungen zur Verkürzung der Verweilzeit bei der Hydrolyse von Cellulose und bei der anaeroben Fermentation lignocellulosehaltiger Lebensmittelreststoffe am Beispiel von Biertrebern – VDI-Verlag Reihe 17 Nr. 165
- KUSCH, S.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T. (2006): Vergärung landwirtschaftlicher Substrate in diskontinuierlichen Feststofffermentern. Agrartechnische Forschung 11, Heft 4, S. 81-91.
- LENGERKEN J. v., ZIMMERMANN K. (1991): Handbuch Futtermittelprüfung. – Deutscher Landwirtschaftsverlag, Berlin
- LINKE, B. (2004): Substrateinsatz bei der Trockenfermentation – Einschätzung des F+E-Bedarfs, In: Gülzower Fachgespräche: Band 23, Trockenfermentation – Evaluie-

rung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 4./5. Februar 2004 in Gülzow, S. 36-48

Linke, B. at al. (2006): Grundlagen der Verfahren der Biogasgewinnung. Biogas in der Landwirtschaft; Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg, 3. Aufl.; Potsdam; S. 13-25.

THOME-KOZMIENSKY, K. J. (1995): Biologische Abfallbehandlung. - EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin

VDI 4630 (2006): Vergärung organischer Stoffe. VDI-Richtlinien

WEILAND, P. (2001): Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg.), VDI-Bericht 1620, VDI Verlag, Düsseldorf, S. 19-32.

WEILAND, P. (2006): Stand der Technik bei der Trockenfermentation – Aktuelle Entwicklungen, In: Gülzower Fachgespräche: Band 24, Trockenfermentation – Stand der Entwicklung und weiterer F+E-Bedarf, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 4./5. Februar 2006 in Gülzow, S. 22-38.

