



Schlussbericht

Verbundprojekt:

Biogas Crops Network

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

Teilprojekt:

Untersuchungen zur Vergärung von Biogascrops (Grassilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching

Förderkennzeichen: 03SF0317D

Schlussbericht

Förderprogramm:

Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung

Verbundprojekt:

Biogas Crops Network

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

Teilprojekt:

Untersuchungen zur Vergärung von Biogascrops (Grassilage) durch zweistufige Prozessführung mit Bioleaching

Ausführenden Stelle:	Universität Hohenheim,	Landesanstalt für
	Agrartechnik und Bioenergie	
Förderkennzeichen:	03SF0317D	
Projektzeitraum:	01.11.2005 – 31.12.2009	
Projektleiter:	Dr. Hans Oechsner	
Projektbearbeiter:	Simon Zielonka	
Autoren des Schlussberichts:	Simon Zielonka, Andreas Lemmer, Hans Oechsner	

Dieses Projekt wurde gefördert vom BMBF

GEFÖRDERT VOM



Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	- 5 -
Tabellenverzeichnis	- 7 -
Abkürzungen	- 9 -
I. Kurzdarstellung	10
I.1. Aufgabenstellung des Verbundprojektes.....	10
I.2. Aufgabenbeschreibung des Teilprojektes	11
I.3. Vorhabensvoraussetzungen.....	12
I.4. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	13
I.5. Stand der Wissenschaft und Technik.....	14
I.6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen	17
II. eingehende Darstellung	20
II.1. Material und Methoden.....	20
II.1.1. Versuchsanlage	20
II.1.2. Versuchsplanung und Versuchsablauf.....	25
II.1.3. Parameter, Analysemethoden und Probenahme	27
II.1.4. Substrat.....	31
II.2. Ergebnisse	33
II.2.1. Variation der ausgetauschten Perkolatmenge.....	33
II.2.2. Variation der Dauer der Vorhydrolyse	35
II.2.3. Variation der Perkolataustauschfrequenz	36
II.2.4. Vergleich unterschiedlicher Perkolationsdauer	39
II.2.5. Variation der Hydrolysetemperatur.....	41
II.2.6. Vergleich von Perkolat und Einstau.....	43
II.2.7. Vergleich verschiedener Substrate	45
II.2.8. Enzymeinsatz.....	48
II.2.9. Hydrolysebelüftung	53
II.3. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des Fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	55
II.4. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen.....	56
II.5. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen	56

III.	Literatur	60
IV.	Erfolgskontrollbericht.....	62
IV.1.	Beitrag des Ergebnisses zu den förderpolitischen Zielen.....	62
IV.2.	wissenschaftlich, technisches Ergebnis des Vorhabens	63
IV.3.	Fortschreibung des Verwertungsplans	66
IV.4.	Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben.....	68
IV.5.	Präsentationsmöglichkeiten für mögliche Nutzer	69
IV.6.	Einhaltung der Ausgaben und Zeitplanung	69
V.	Berichtsblatt	73

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema zur Systematisierung von Feststoffvergärungsverfahren (Kusch, 2007)	15
Abbildung 2: Der Versuchsaufbau I der diskontinuierlichen zweiphasigen Biogasanlage im Feststofffermentationslabor der Universität Hohenheim	21
Abbildung 3: Fermenterpaar mit Zwischenspeichern der diskontinuierlichen zweiphasigen Biogasanlage	22
Abbildung 4: Schema der zweiphasigen Versuchsbiogasanlage mit diskontinuierlicher Perkulations-Hydrolyse und Festbettmethanreaktor (Versuchsaufbau I).....	23
Abbildung 5: Schema der umgebauten Versuchsanlage (Versuchsaufbau II).....	24
Abbildung 6: Exemplarischer Verlauf der pH-Werte eines Versuchsdurchlaufs bei Austausch unterschiedlicher Perkolatmengen zwischen den Prozessphasen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	34
Abbildung 7: Die prozentuale Verteilung der Methanproduktion auf die beiden Prozessphasen bei Variation der zwischen Hydrolyse und Methanogenese ausgetauschten Perkolatmenge (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	35
Abbildung 8: Verlauf der CSB-Konzentrationen im Perkolat der Hydrolyse bei unterschiedlicher Dauer der Vorhydrolyse, Ende der Vorhydrolyse an Versuchstag 10 (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)	36
Abbildung 9: Exemplarischer Verlauf der CSB-Ausbeuten eines Versuchsdurchlaufes der Hydrolysefermenter bei unterschiedlicher Perkolataustausch-frequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	37
Abbildung 10: Exemplarischer Verlauf der spezifischen Methanerträge eines Versuchsdurchlaufes bei unterschiedlicher Perkolataustauschfrequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	38

Abbildung 11: Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen bei der Variation der Perkulationsdauer in der Hydrolyse (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	40
Abbildung 12: Spezifische Methananträge des Gesamtprozesses bei unterschiedlicher Perkulationsdauer (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	40
Abbildung 13: Exemplarischer Verlauf der spezifischen Methansummenkurven des Gesamtsystems bei unterschiedlicher Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage).....	42
Abbildung 14: Exemplarische Verteilung der Methanproduktion eines Versuchsdurchlaufes auf die Prozessphasen bei unterschiedlicher Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage).....	43
Abbildung 15: Der Verlauf des pH-Wertes (Mittelwerte der Wiederholungen mit Standardabweichung) der Substrate Grassilage, Maissilage und Roggenganzpflanzensilage bei einer zweiphasigen Prozessführung mit diskontinuierlicher Perkulationshydrolyse (Hydrolysetemp. 55 °C)	47
Abbildung 16: Relative Verteilung des spezifischen Methanertrages auf die Prozessphasen bei der zweiphasigen Vergärung verschiedener nachwachsender Rohstoffe (Hydrolysetemp. 55 °C)	47
Abbildung 17: Gehalt an reduzierenden Zuckern in der organischen Trockensubstanz bei unterschiedlichen pH-Werten nach der Zugabe verschiedener Enzympräparate nach 24 Stunden Hydrolyse im Schüttelwasserbad bei 50 °C.....	51
Abbildung 18: Gehalt an reduzierenden Zuckern in der organischen Trockensubstanz bei unterschiedlichen Enzympräparaten nach einer 24 stündigen Hydrolyse im Schüttelwasserbad bei 50 °C.....	52
Abbildung 19: Vergleich der spezifischen Methanerträge der Variante mit Einsatz eines Enzympräparates mit der Nullvariante in Bezug auf das gesamte Verfahren (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 50 °C).....	53
Abbildung 20: Verlauf der pH-Werte bei der Zudosierung von Luft in die Hydrolysen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)	54

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zuteilung der Netzwerkpартner des „Biogas Crops Network“ zu den Arbeitsgruppen	18
Tabelle 2: Versuche, Anzahl der Versuchsdurchläufe, Varianten und Wiederholungen.....	26
Tabelle 3: Analysierte Parameter in den Prozessphasen	27
Tabelle 4: Bestimmungsmethode und Messinstrumente für die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren aus Flüssigproben	30
Tabelle 5: Analysierte Gase und Messbereiche der verwendeten Gasanalysegeräte.....	31
Tabelle 6: Kennzahlen der eingesetzten Substrate	32
Tabelle 7: Der spezifische Methanertrag, der oTS Abbaugrad, und die spezifischen CSB-Ausbeuten bei unterschiedlicher Dauer der Vorhydrolysephase (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	36
Tabelle 8: Verteilung des Methanertrages auf die Prozessphasen und Spezifische CSB-Ausbeute bei unterschiedlicher Perkolataustauschfrequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	38
Tabelle 9: CSB-Ausbeuten der Hydrolyse bei unterschiedlicher Perkolationsdauer und Perkolationsintensität (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	39
Tabelle 10: Varianten bei der Untersuchung der Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage)	41
Tabelle 11: Spezifischer Methanertrag und dessen Verteilung auf die Prozessphasen, sowie spezifische CSB-Ausbeuten und oTS-Abbaugrade der Varianten Perkolations- und Einstau-Hydrolyse (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)	45
Tabelle 12: Die spezifischen Gas- und Methanerträge verschiedener Substrate bei der diskontinuierlichen zweiphasigen Vergärung (Hydrolysetemp. 55 °C).....	48

Tabelle 13: Spezifische CSB-Ausbeuten beim Einsatz des Enzympräparates Methaplus L100 in der diskontinuierlichen Perkolations-Hydrolyse bei 50 °C.....	52
Tabelle 14: CSB-Ausbeuten, spezifische Methanerträge und die Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen bei der Eindosierung von Luft in die Hydrolysen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C).....	54
Tabelle 15: Übersicht über die Veröffentlichungen zum Projekt FKZ 03SF0317D	57
Tabelle 16: Übersicht über die im Teilprojekt erreichten technischen Ergebnisse.....	64
Tabelle 17: Verteilung der Projektmittel auf die finanzierten Positionen	69
Tabelle 18: ursprünglicher Projektzeitplan zur Zeit der Antragstellung.....	70
Tabelle 19: Projektzeitplan Stand 10/2009	72

Abkürzungen

ATB	Agrartechnik Potsdam Bornim
BCN	Biogas-Crops-Network
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BTU	Brandenburgisch technische Universität
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
FABES	Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung
FFS	Flüchtige Fettsäuren (organische Säuren C1 bis C6)
FG	Fachgebiet
FM	Frischmasse
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
GPS	Ganzpflanzensilage
HBT	Hohenheimer Biogas Ertragstest
IASP	Verein zur Förderung agrar- und stadökologischer Projekte e. V.
kW/h _{el}	Kilowattstunden elektrisch
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
NGEE	Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
NI	Normliter
oTS	organische Trockensubstanz
TS	Trockensubstanz
vTI	Johann Heinrich von Thünen-Institut

I. Kurzdarstellung

I.1. Aufgabenstellung des Verbundprojektes

Der verstärkte Ausbau der Nutzung von erneuerbaren Energien ist ein zentrales Element für eine nachhaltige Wirtschaftsweise und eine wesentliche Voraussetzung der Erfüllung der im Kyoto-Protokoll vereinbarten Minderung von Treibhausgas-Emissionen. Zum beschleunigten Ausbau der Nutzung von erneuerbaren Energien wurden von der Bundesregierung in jüngster Zeit verschiedene Maßnahmen verabschiedet, wie z.B. das Erneuerbare Energien Gesetzes (EEG). Die meisten heutigen Biogasanlagen setzen aufgrund der speziellen Regelungen des EEG vorwiegend Energiepflanzen als Gärsubstrat ein.

Eingebettet in das Förderprogramm Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung“ (NGEE) war es das Ziel des Verbundprojektes „Biogas-Crops-Network“ mit komplexer Grundlagenforschung entlang der Wertschöpfungskette (Pflanze – Fermenter – Biogas) die Monofermentation von pflanzlicher Biomasse, die in der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung eine hohe Bedeutung hat (Mais, Roggen, Gras, Rübe), zu untersuchen. Dies geschah durch eine systematische Analyse der mikrobiologischen Stoffumwandlung unter Berücksichtigung des Einflusses der Vorbehandlung und Lagerung der pflanzlichen Substrate, der Bildung von Intermediaten sowie der Prozessführung. In dem Netzwerk-Vorhaben sollten Verfahren ermittelt werden, die eine technische und wirtschaftliche Anwendung ermöglichen. Mit der Durchführung von Gärversuchen und der Untersuchung von Prozessparametern sollten die Teilprozesse beschrieben und modelliert werden können. Die Entwicklung von Modellen, welche die Monofermentation von Pflanzen charakterisieren, sollte schließlich eine Steuerung und Regelung des Vergärungsprozesses ermöglichen.

Hierzu zählten im Einzelnen (N.N., 2010):

1. „die Erforschung der wissenschaftlichen Grundlagen zur Entwicklung einer speziellen Vorbehandlungsstrategie für verschiedene Biogaspflanzen als Basis einer stofflich und energetisch effizienten Verwertung im nachfolgenden Biomethanisierungsprozess;
2. Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens der Vergärung von Biogaspflanzen auf der Basis der Untersuchung verschiedener Verfahrensführungen;
3. die Analyse der mikrobiellen Architekturen, Zusammensetzung, Populationsdynamik und ihrer Intermediate als Basis für neue wesentliche Steuergrößen der Biogaserzeugung aus Pflanzen in Abhängigkeit der verschiedenen Biogas Crops, verschiedenen Verfahrensführungen und variablen Prozessparametern;
4. die Schaffung neuer mathematischer Modelle zur Prozessbeschreibung, Simulation und Standardisierung mit dem Ziel der Stabilisierung, Regelung und Optimierung des anaeroben Abbauprozesses von Biogas Crops.“

Die in Punkt 2 genannten Aufgaben beziehen sich auf die Frage, inwieweit durch spezielle Verfahrensführung ohne den Zusatz von puffernden Medien ein dauerhaft stabiler güllefreier Monofermentationsprozess von Nachwachsenden Rohstoffen erreicht werden kann. Um diese Frage zu beantworten wurden in der Arbeitsgruppe 2 kontinuierliche einphasige Verfahren und diskontinuierliche zweiphasige Verfahren untersucht.

I.2. Aufgabenbeschreibung des Teilprojektes

Ziel des Teilprojektes war die Entwicklung und Erprobung eines zweiphasigen Verfahrens zur Vergärung von Grassilage. Durch die Trennung der einzelnen Prozessstufen sollten die Milieuanforderungen der unterschiedlichen am Gesamtprozess beteiligten Mikroorganismen besser entsprochen werden. Dazu wurde ein zweiphasiges Verfahren mit einer diskontinuierlichen Perkolationshydrolyse (Bioleaching) und einem Festbett-Methanreaktor untersucht. Die Wahl des Substrates fiel auf Grassilage, da die Effizienzsteigerung in der

Milchviehhaltung zu einem Rückgang der Grünlandflächennutzung in Baden-Württemberg führt, so dass im Jahr 2015 voraussichtlich ca. 26 % der Grünlandflächen nicht mehr nachhaltig zur Futterproduktion genutzt werden (RÖSCH, 2007). Diese Flächen müssen aus Gründen des Naturschutzes und zur Offenhaltung der Landschaft weiterhin gemäht werden. Damit steht ein großes Biomassepotenzial für die Energieproduktion zur Verfügung. Durch den Rückgang der Milchviehhaltung in diesen Gebieten ist eine verfahrenstechnische Lösung zur Vergärung des Grüngutes ohne Einsatz von Flüssigmist von großem Interesse (WEILAND, 2006). Bisherige Untersuchungen an einphasigen landwirtschaftlichen Flüssigvergärungsanlagen belegen zudem, dass durch die hohen Fasergehalte der Gräser häufig verfahrenstechnische Störung auftreten zum Beispiel durch Schwimmbeckenbildung oder Verstopfungen der Rohrleitungssysteme. Dies limitierte bisher die energetische Nutzung von Gras oder Grassilage in Biogasanlagen in technischer Hinsicht. Daher wurde folgende Zielstellung für das Projekt festgelegt:

- Entwicklung und Erforschung eines zweiphasigen Verfahrens zur Grassilagevergärung
- Monofeststofffermentation von Grassilage
- Unterteilung des Prozesses in eine Hydrolyse- und eine Methanisierungsphase.
- Bessere Entsprechung der Lebensbedingungen der verschiedenen Mikroorganismengruppen.
- Beschleunigte Vergärung und verbesserte Prozessstabilität.

I.3. Vorhabensvoraussetzungen

Die politischen Rahmenbedingungen unter denen das Vorhaben ausgeführt wurde haben sich seit der Beantragung durch die neueste Novellierung des EEG wie folgt geändert:

Zur Zeit der Antragstellung bestand ein großes Interesse seitens der Bundesregierung wegen der Endlichkeit und der Umweltschädlichkeit der fossilen Energieträger den Anteil der regenerativen Energien im deutschen Energiemix zu erhöhen. Wesentliches politisches Mittel zum Ausbau der erneuerbaren Energien war und ist das EEG. In der zur Zeit der Antragstellung gültigen Novelle von 2004 wurde

besonderer Wert auf den Ausbau der Biogasgewinnung aus Nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) gelegt. Im speziellen war hier mit dem NawaRo-Bonus (4 - 6 Cent/ kW/h_{el}) und dem Technologiebonus von 2 Cent je kW/h_{el} der Ausbau der Technologie zur güllefreien Feststoffvergärung (Trockenfermentation) gefördert worden.

Durch eine Novelle des EEG während der Laufzeit des Projektes im Jahr 2009 hat sich der Focus der Förderung im Biogasbereich wieder weg von der güllefreien Feststofffermentierung hin zur Verwertung von Flüssigmist zurückentwickelt. Der Technologiebonus blieb zwar in der neuen Novelle erhalten, die Trockenfermentation wurde aber aus diesem Bonus gestrichen. Alle nach dem 01.01.2009 gebauten Anlagen können diesen Bonus nicht mehr erhalten. Die Begründung dafür ist unter anderem die erlangte Marktreife dieser Technik (VON BREDOW, 2009).

Insgesamt bleibt die in diesem Projekt untersuchte Technologie unter speziellen Anwendungsbedingungen eine interessante Alternative zu herkömmlichen Biogasanlagen, wie auch das rege Interesse der Biogaswirtschaft an diesem Verfahren zeigt.

I.4. Planung und Ablauf des Vorhabens

Von der ursprünglichen Zeitplanung des Projektes musste aufgrund der verspäteten Projektbewilligung, des Wechsels des Projektbearbeiters, dem Umbau der Versuchsanlage und dem Wegfall beider Techniker der Landesanstalt abgewichen werden. Diese Verzögerungen wurden durch mehrere kostenneutrale Verlängerungen und eine Aufstockung des Projektes ausgeglichen, so dass der ursprünglich geplante Versuchsumfang durchgeführt werden konnte.

Die Versuchsplanung und die untersuchten Parameter wurden in Abstimmung mit den Verbundpartnern ATB Potsdam Bornim und BTU Cottbus festgelegt.

Für die Versuchsplanung, den Aufbau der Versuchsanlage, die Versuchsvorbereitung, einen Ringversuch zum Abgleich der Analytik, die Durchführung konventioneller Referenzgärtests und das Einfahren der Reaktoren wurden in insgesamt acht Monate benötigt. Die Durchführung der Versuche dauerte

insgesamt 18 Monate. Der Umbau der Versuchsanlage zum Versuchsaufbau zwei und das folgende wieder Anfahren der Fermenter benötigte neun Monate und unterbrach den Zeitraum der Versuche.

I.5. Stand der Wissenschaft und Technik

Ende des Jahres 2005 gab es in Deutschland etwa 2690 landwirtschaftliche Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von ca. 665 kW (N.N., 2010). Der Großteil davon waren kontinuierlich betriebene, voll durchmischte Rührkesselfermenter. Andere Biogasanlagentypen, wie z.B. die Trockenfermentationsanlagen waren im landwirtschaftlichen Bereich eher eine Randerscheinung. Diese kontinuierlichen Trockenfermentationsanlagen wurden aufgrund ihrer hohen Anschaffungskosten, der geringen Stückzahl der Anlagen sowie der anlagenspezifischen technischen Probleme in der Literatur oft nur erwähnt aber nicht näher beschrieben wurden (KALTSCHMITT und SCHOLWIN, 2005).

Die Rührkesselfermenter haben bei bestimmten Einsatzbedingungen allerdings Nachteile. So kommt es bei einer Verwertung von hohen Anteilen von Gras oder Grassilage als Kosubstrate zu Gülle zu Problemen beim Rühren aufgrund von Schwimmdeckenbildung und auch zu erschwertem Gasaustritt. Insbesondere beim Ausfall des Rührwerks kann es zu einer Vervielfachung des Volumens des Fermenterinhalt kommen, wodurch der Fermenter beschädigt werden kann. Verursacht werden diese Probleme durch den hohen Fasergehalt der genannten Substrate (LEMMER, 2005).

Je nach Verholungsgrad sind diese Substrate biologisch sehr gut für die Biogasproduktion geeignet (LEMMER, 2005). Durch die in Kapitel I.1 angesprochene Problematik in Baden Württemberg besteht zudem großes Interesse an einer Möglichkeit diese Substrate in einer gülfefreien Biogasproduktion zu verwerten.

Zur Feststofffermentation beschreibt Kusch verschiedene Verfahren (Abbildung 1). Aus dieser Systematik werden nur die für dieses Vorhaben relevanten Verfahren näher betrachtet.

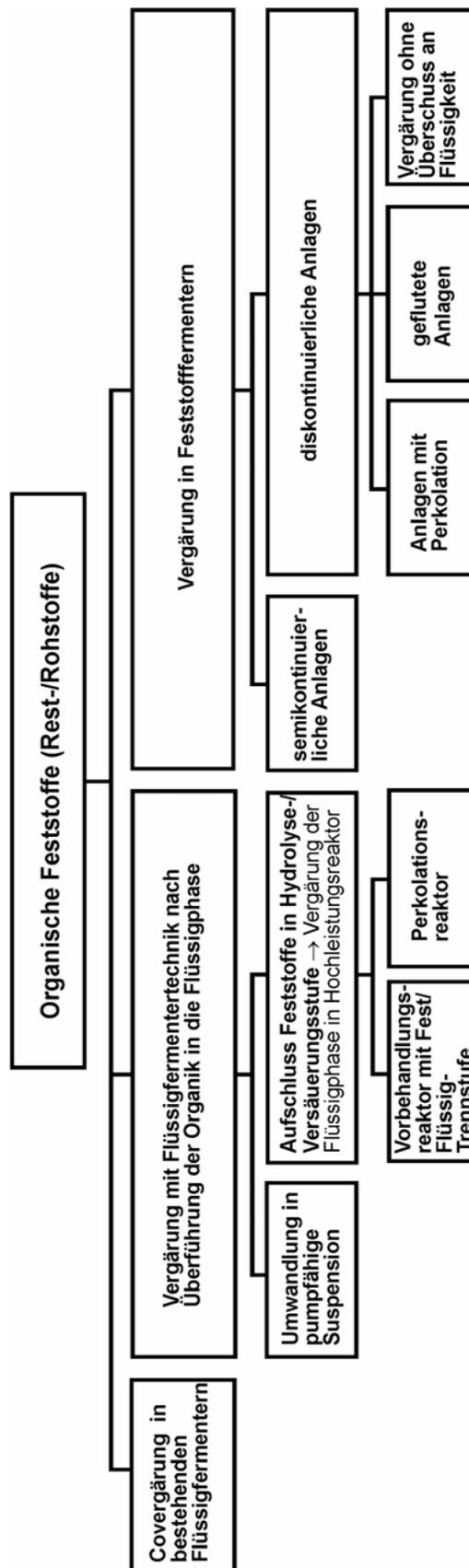


Abbildung 1: Schema zur Systematisierung von Feststoffvergärungsverfahren (KUSCH, 2007)

Die Verfahren zur Feststofffermentation bergen für das Vorhaben unterschiedliche Vor- und Nachteile. Die diskontinuierlich betriebenen, perkolierten Feststofffermenter (Garagenfermenter) erscheinen geeignet, weil sie ohne Rührwerke auskommen. Die Nachteile dieser Technik sind die schlechte Ausnutzung des Fermentervolumens aufgrund der zum Animpfen des Substrates nötigen Menge an Gärrest, die bis zu 70 % des insgesamt eingebrachten Materials ausmachen kann (KUSCH, 2007).

Die alternativen Verfahren dazu basieren auf dem Prinzip der Zweiphasigkeit. Hier werden in meist aeroben, durchmischten und kontinuierlich betriebenen Fermentern die Feststoffe quasi kontinuierlich perkoliert und damit die vergärbare Organik in die flüssige Phase überführt. Diese nährstoffreiche flüssige Phase wird separiert und anschließend in einen Hochleistungsreaktor zu Methan umgesetzt. Diese Verfahren bieten den Vorteil der Prozessstabilität von zweiphasigen Verfahren und der hohen Leistungsfähigkeit der Methanreaktoren, aber benötigen auch viel Energie zum Mischen der Substrate. Wegen des hohen technischen Aufwandes fanden diese Verfahren bisher nur in der Restmüllbehandlung Anwendung (WEILAND, 2006).

Für dieses Vorhaben wurde eine Kombination der oben beschriebenen Verfahren verwendet. Es wurden die so genannten Garagenfermenter mit einem Festbett-Methanreaktor kombiniert. In den Garagenfermentern findet die Hydrolyse und Acidogenese statt. Dadurch kann und muss auf die Animpfung mit Gärrest verzichtet werden, da der neutrale pH-Wert des vergorenen Materials bei der Hydrolyse hinderlich wäre und die hydrolysierenden Mikroorganismen mit dem Perkolat eingetragen werden. Der Feststoffstapel wird perkoliert und die vergärbare Organik in die flüssige Phase überführt. Diese wird dann in den Festbettreaktor geleitet und dort wird die organische Fraktion zu Methan umgesetzt.

Dies bietet die Vorteile der beiden, oben beschriebenen Verfahren. Es ist kein Inoculum und keine Durchmischung nötig und es gewährt die Stabilität eines zweiphasigen Prozesses. Durch die getrennten Phasen können die Hydrolyse und Methanogenese getrennt optimiert werden. Die Bedingungen bezüglich pH-Wert und Temperatur in den einzelnen Phasen können auf die Mikrobiologie gezielt angepasst werden. Die Phasentrennung im Verfahren ermöglicht auch den Einsatz spezieller Verfahrenstechnik für die einzelnen Schritte; in der Methanogenese z.B. den

Einsatz von leistungsfähiger Festbettreaktorentechnik. Dadurch verspricht dieses Verfahren eine gute Eignung zur Monofeststofffermentation von bisher problematischen, faserreichen Substraten.

Die intensiven Recherchen in den Datenbanken des Fachbereichs Agrarwissenschaften ergaben während der Vorhabenslaufzeit keine neuen Kenntnisse hinsichtlich der zu erwartenden Ergebnisse des Forschungsvorhabens.

I.6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Forschungsvorhaben war in das Verbundprojekt „Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse“ (Biogas Crops Network, BCN) eingegliedert. Das BCN untersuchte im Rahmen des Förderprogramms des BMBF „Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung“ unter der Koordination des Instituts für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP) wissenschaftliche Grundlagen zur Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse.

Das BCN gliederte sich nach thematischen Forschungsschwerpunkten in folgende Arbeitsgruppen:

- **Arbeitsgruppe 1: Vorbehandlung der Substrate**
Darstellung funktionaler Zusammenhänge zwischen Vorbehandlung, dem Silierprozess und der Methangärung auf Gasausbeute und Gasqualität und Optimierung
- **Arbeitsgruppe 2a: Prozessführung & -steuerung**
Evaluierung von verschiedenen Vergärungstechniken in kontinuierlichen Langzeitversuchen
- **Arbeitsgruppe 2b: Biochemische & mikrobiologische Analytik**
Charakterisierung der Struktur, Zusammensetzung und Aktivität der mikrobiellen Biozönose unter Einfluss der Substratvorbehandlung und Prozessführung
- **Arbeitsgruppe 3: Prozessmodellierung & Synthese**
Stabilisierung, Regelung und Optimierung des anaeroben Abbauprozesses von Biogas Crops auf der Basis der entwickelten mathematischen Modelle

Die Netzwerkpartner waren den Arbeitsgruppen wie in Tabelle 1 beschrieben zugeteilt.

Tabelle 1: Zuteilung der Netzwerkpartner des „Biogas Crops Network“ zu den Arbeitsgruppen

Netzwerkpartner	Arbeitsgruppen			
	1	2a	2b	3
Verein zur Förderung agrar- und stadtökologischer Projekte e. V. (Verbundkoordinator)	X			
Leibniz - Institut für Agrartechnik Bornim e.V.; Abt. Bioverfahrenstechnik		X	X	
Brandenburgische Technische Universität Cottbus; Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik		X		
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg; Lifetec Process Engineering /Angewandte Mikrobiologie		X	X	
Humboldt-Universität zu Berlin; Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Institut für Pflanzenbauwissenschaften, FG Agrartechnik	X			X
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft; Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik	X	X		
Technische Universität München; Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft	X	X	X	X
Universität Hohenheim; Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie		X		
Universität Frankfurt am Main; Goethe Zentrum für wissenschaftliches Rechnen				X
Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)	X	X		

Die Ergebnisse der Arbeitsgruppen 1, 2a und 2b wurden der Arbeitsgruppe 3 zur Verfügung gestellt. Eine Abstimmung der Netzwerkpartner erfolgte halbjährlich in Netzwerktreffen.

Eine besonders enge Zusammenarbeit bestand innerhalb der Arbeitsgruppe 2a mit den Netzwerkpartnern Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim e.V. und Brandenburgische Technische Universität Cottbus, die sich mit ähnlichen Versuchsaufbauten auch mit der diskontinuierlichen, zweiphasigen Vergärung beschäftigten.

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

Abt. Bioverfahrenstechnik

Max-Eyth-Allee 100

14469 Potsdam

Prof. Dr. Bernd Linke

Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU)

Institut für Umwelttechnik, Lehrstuhl Abfallwirtschaft

Siemens-Halske-Ring 8

03046 Cottbus

Prof. Dr. Günther Busch

Den Partnern waren unterschiedliche Substrate zugeteilt und die Versuchsplanung war abgesprochen. Die Ergebnisse wurden direkt vor den Netzwerktreffen in Arbeitsgruppentreffen ausgetauscht, diskutiert und in den Versuchsplan der einzelnen Institute eingearbeitet.

Für die Durchführung einer Masterarbeit zur Untersuchung der Mikrobiologie der Methanreaktoren wurde, neben der Kooperation mit den mikrobiologisch tätigen Instituten des BCN, mit dem Institut für Mikrobiologie der Universität Hohenheim zusammengearbeitet.

II. eingehende Darstellung

Die Arbeiten in diesem Teilprojekt unterteilen sich in zwei wesentliche Bereiche:

- Entwicklung und Aufbau der Versuchsanlage
- Durchführung von Untersuchungen zur Optimierung des gesamten Verfahrens.

II.1. Material und Methoden

Zur Optimierung und Beurteilung des Gesamtverfahrens war es notwendig, neben der Variation der Prozessparameter der Anlage verschiedenste Analysen am frischen und vergorenen Substrat durchzuführen, wie zum Beispiel Referenzgärtests zum Vergleich des Gasertrages der Laborbiogasanlage, kalorimetrische Untersuchungen und Futtermittelanalysen nach Weender/ von Soest.

II.1.1. Versuchsanlage

Zur Durchführung der Untersuchungen wurde eine Laboranlage zur diskontinuierlichen, zweiphasigen Vergärung von Biomasse aufgebaut. Die Anlage bestand aus fünf baugleichen Versuchsanlagen bestehend aus je einem Hydrolysefermenter und einem Methanreaktor mit einem Nutzvolumen von jeweils 50 l (Abbildung 2 und Abbildung 3). Alle Fermenter waren als isolierte Doppelmantelreaktoren ausgeführt, die über einen mit Wasser betriebenen Thermostat beheizt werden konnten. Es war sowohl eine interne Perkolation jedes Fermenters mit Kreiselpumpen (Firma EHEIM) als auch ein gewichtsdosierter Austausch des Perkolates zwischen den beiden Fermentationsphasen möglich. Die Hydrolysestufe war mit einem Siebboden, mit 1 mm Siebdurchgang, und einem Berieselungskreuz am Deckel des Fermenter als ausgestattet.

Im Rahmen des Projektes waren die Methanstufen als das Festbettreaktoren ausgeführt. Diese waren mit Füllkörpern (Bioflow 40, Firma RAUSCHERT) in loser Schüttung als Besiedlungsfläche für die Mikroorganismen und ca. 45 l Perkolat gefüllt. Jeder Fermenter ist mit einem auf einer Waage platzierten Zwischenbehälter ausgestattet, über die das Perkolat zwischen den Phasen ausgetauscht wurde. Die Waage erlaubte das Dosieren der auszutauschenden Perkolatmenge. Die

hydraulische Verschaltung ermöglichte das Zirkulieren innerhalb und zwischen den Phasen sowie die Probenahme des Perkolats.



Abbildung 2: Der Versuchsaufbau I der diskontinuierlichen zweiphasigen Biogasanlage im Feststofffermentationslabor der Universität Hohenheim



Abbildung 3: Fermenterpaar mit Zwischenspeichern der diskontinuierlichen zweiphasigen Biogasanlage

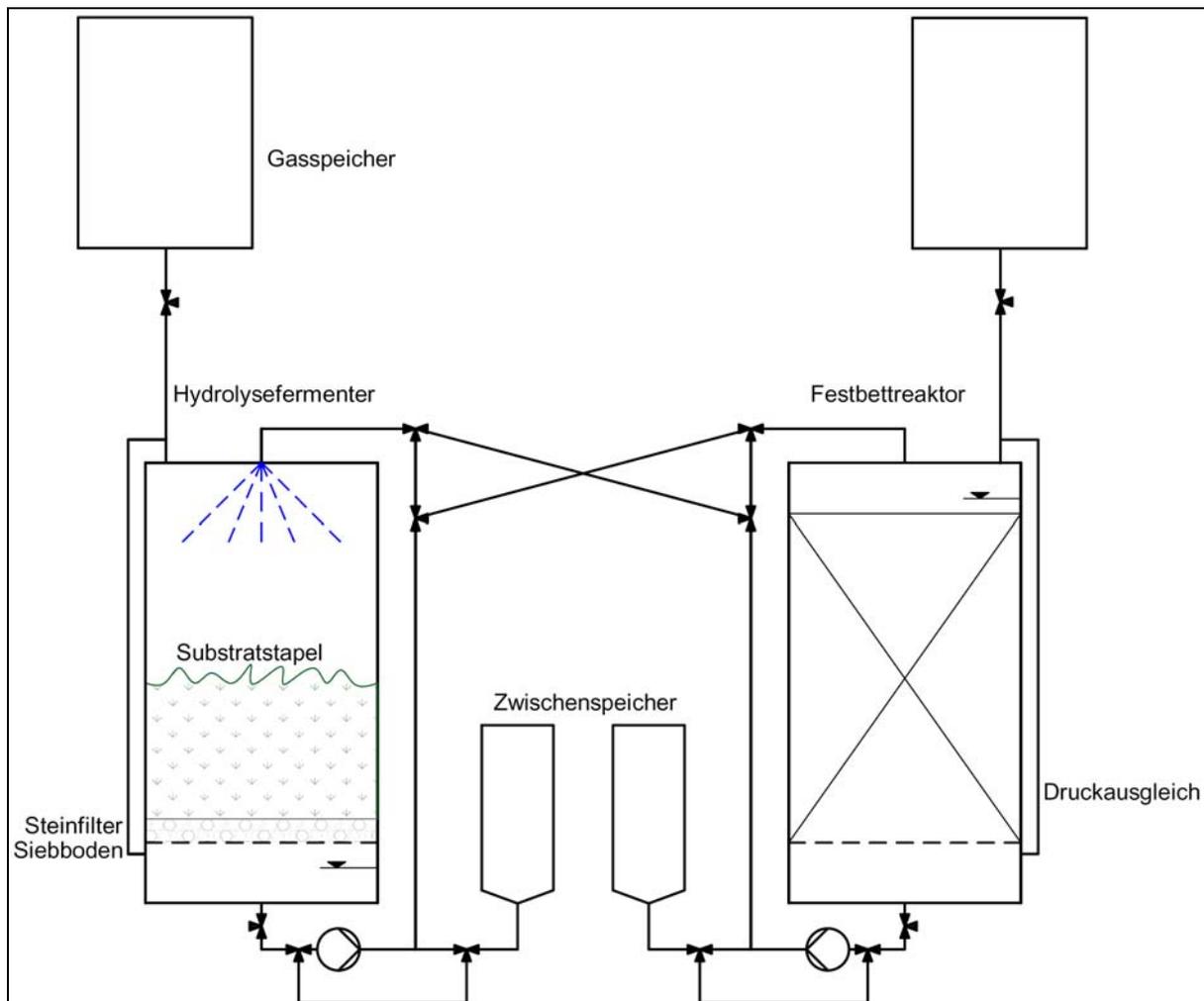


Abbildung 4: Schema der zweiphasigen Versuchsbiogasanlage mit diskontinuierlicher Perkulations-Hydrolyse und Festbettmethanreaktor (Versuchsaufbau I)

Nach Abschluss der Aufbau- und Inbetriebnahmephase des Labors lief die Versuchsanlage über Monate stabil. Im Februar 2008 wurde der Versuchsbetrieb zur Überholung und technischen Verbesserung der Anlage unterbrochen.

Durch den Betrieb der Reaktoren über ein Jahr hinaus zeigte sich eine deutliche Schlammablagerung in den Reaktoren durch die Biomassebildung der Bakterien. Diese Ablagerungen führten bei dem Anlagenaufbau I (Abbildung 4) zu Verstopfungen der Perkulationsdüsen. Um eine weitere Verstopfung der Düsen und damit die Öffnung der Fermenter zur Reinigung zu vermeiden, wurden die Methanreaktoren von dem bisherigen Down-flow- zum Up-flow-Betrieb umgebaut und Schlammabscheider zum Biomasserückhalt in das System integriert. Jedes

Fermenterpaar verfügt jetzt nur noch über einen Zwischenbehälter zum gewichtsdosierten Perkolataustausch vom Hydrolysefermenter zum Methanreaktor. Die Rückflussmenge wird über einen Überlauf geregelt. Der Flüssigkeitspegel im Methanreaktor ist so eingestellt, dass exakt die Menge an Perkolat überläuft, die aus dem Hydrolysefermenter entnommen und in den Methanreaktor eingefüllt wurde (Abbildung 5).

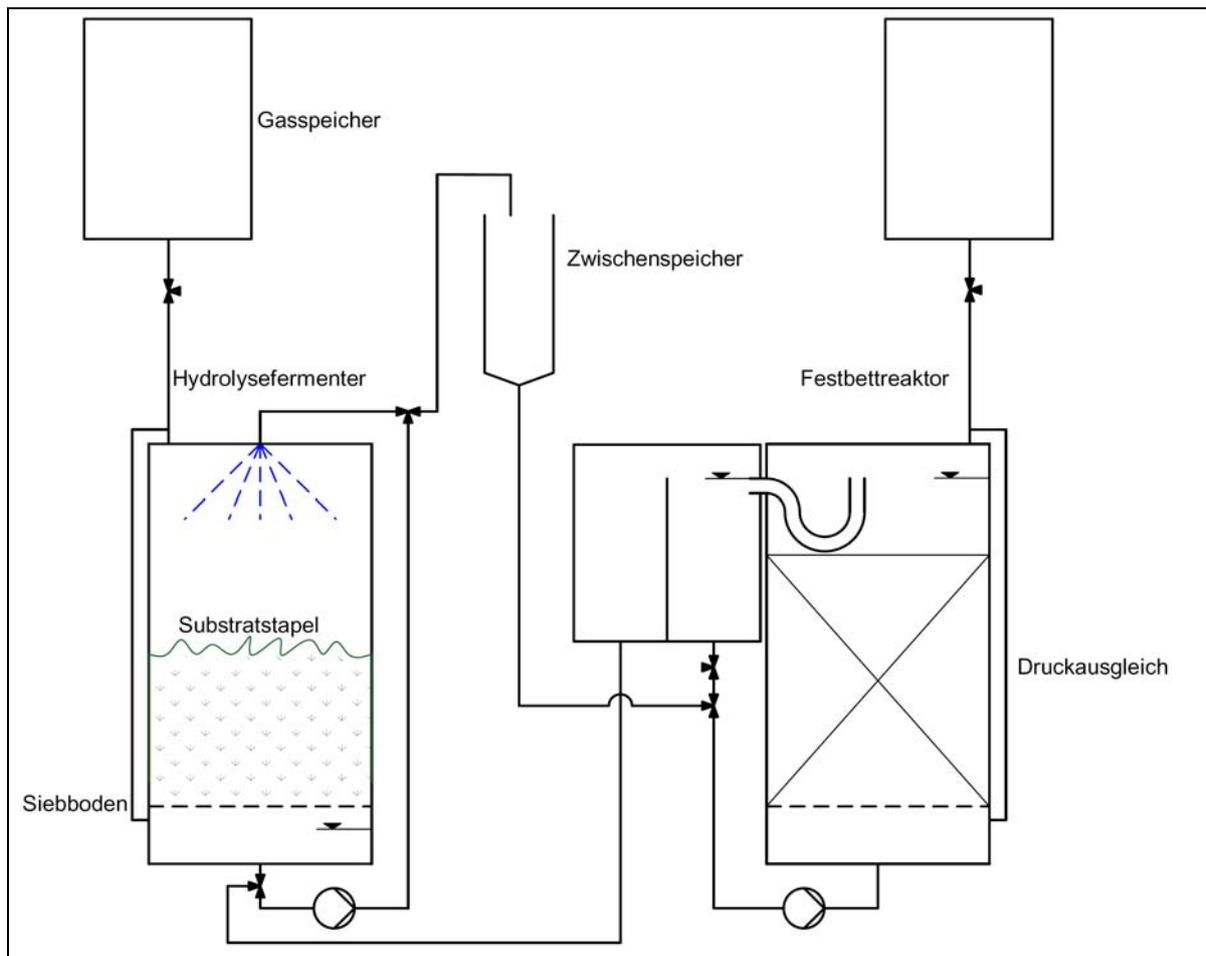


Abbildung 5: Schema der umgebauten Versuchsanlage (Versuchsaufbau II)

Nach dem Umbau wurde die Anlage wieder angefahren und nach Feststellung der Betriebsfähigkeit wieder in den Versuchsbetrieb überführt.

II.1.2. Versuchsplanung und Versuchsablauf

In Absprache mit den Verbundpartnern ATB Potsdam Bornim und BTU Cottbus wurden die von den Partnern durchzuführenden Versuche festgelegt. An der Universität Hohenheim wurden die in Tabelle 2 genannten Versuche durchgeführt. Dabei ist zu unterscheiden, ob die Versuche im Versuchsaufbau I oder II durchgeführt wurden, wie viele Versuchsdurchläufe durchgeführt wurden und wie viele Wiederholungen der Varianten sich daraus ergeben.

Die prozesstechnischen Untersuchungen waren in Versuchsblöcke mit einer Dauer von jeweils vier Wochen untergliedert, deren Ablauf jeweils ähnlich strukturiert war. Bei jedem dieser Versuchsblöcke wurde ein technischer Parameter gezielt verändert, um dessen Einfluss auf den Prozess ermitteln zu können.

Für die Durchführung der Versuche wurden die Hydrolyse-Fermenter mit etwa 1 kg oTS Grassilage und 10 kg Leitungswasser befüllt. Danach erfolgte eine mehrtägige Vorhydrolysephase in der die Hydrolysefermenter intern perkoliert wurden. Dadurch wurde organisches Material im Perkolat angereichert. Die Perkolation der Fermenter dauerte 15 min/h und erfolgte mit ca. 2 l/min. Anschließend erfolgte eine Phase, in der zusätzlich zur internen Perkolation das Perkolat zwischen den Prozessstufen ausgetauscht wurde. Dieser Austausch erfolgte täglich einmal und betrug üblicherweise je nach Versuchsaufbau 3,25 – 4 kg (Versuchsaufbau I: 4 kg, Versuchsaufbau II: 3,5 und 3,25 kg). Das in dem Perkolat der Hydrolyse angereicherte organische Material wurde dabei in den Methanstufen zu Methan umgesetzt. Dieser Abbau wurde solange betrieben, bis die Gasbildung versiegte. Dann wurde der Versuch beendet. Die Hydrolyse-Fermenter wurden entleert, gereinigt und wieder befüllt. Die Flüssigkeit aus den Methanfermentern wurde zu gleichen Teilen gemischt und zurück gefüllt, um eine Verschleppung von Effekten in den nächsten Versuch zu minimieren.

Tabelle 2: Versuche, Anzahl der Versuchsdurchläufe, Varianten und Wiederholungen

Versuch	Versuchsaufbau	Versuchsdurchläufe	Varianten	Wiederholungen
Testläufe Versuchsaufbau I	I	3	-	15
Testläufe Versuchsaufbau II	II	2	-	10
Variation der ausgetauschten Perkolatmenge	I	2	2 kg/ d	2
			3 kg/ d	1
			4 kg/ d	2
			5 kg/ d	1
			6 kg/ d	2
			8 kg/ d	1
			10 kg/ d	1
Variation der Dauer der Vorhydrolyse	I	2	0 d	1
			2 d	1
			4 d	1
			6 d	1
			10 d	1
Variation der Perkolataustauschfrequenz	I	2	24 h	2
			48 h	2
			72 h	2
			96 h	2
			120 h	2
Vergleich unterschiedlicher Perkolationsdauer	II	1	1 min/ h	1
			9 min/ h	1
			15 min/ h	1
			23 min/ h	1
			30 min/ h	1
Hydrolysetemperatur	I	3	55 °C	3
			38 °C	6
			25 °C	6
Perkolation/Einstau	I	2	Perkolation	4
			Einstau	6
Vergleich verschiedener Substrate	II	3	Gras	3
			Mais	6
			Roggen	6
Enzymeinsatz	II	1	-	3
			Enzyme	2
Hydrolysebelüftung	II	1	-	1
			2,5 l/ d	1
			7,5 l/ d	1
			12,5 l/ d	1
			17,5 l/ d	1

II.1.3. Parameter, Analysemethoden und Probenahme

Bei den durchgeführten Versuchen wurden das Substrat, der Gärrest, die Prozessflüssigkeit und die gebildeten Gase beprobt. Eine Übersicht der dazu analysierten Parameter findet sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Analytierte Parameter in den Prozessphasen

	Hydrolysefermenter	Methanreaktor	Methode
Substrat	Gasbildungspotential		HBT
	Stoffgruppenanalyse		Weender/ van Soest
	Gärproduktanalyse (zur Gärsäurekorrektur)		nach Weißbach
	TS & oTS - Gehalt		Nach DIN
	Brennwert		Bombenkalorimeter
Gärrest	Gasbildungspotential		HBT
	Stoffgruppenanalyse		Weender/van Soest
	TS & oTS - Gehalt		Nach DIN
	Brennwert		Bombenkalorimeter
Flüssigkeit	pH	pH	Handmessgerät
	Temperatur	Temperatur	Online in den Fermentern
	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	Leitfähigkeitmessgerät
	Salinität	Salinität	Leitfähigkeitmessgerät
	FFS	FFS	Gaschromatographisch
	CSB	CSB	Küvettschnelltest
	NH ₄ -N - Gehalt	NH ₄ -N – Gehalt	nach Kjeldahl
	TS & oTS - Gehalt	TS & oTS - Gehalt	Nach DIN
Gas	Volumen	Volumen	Balgengaszähler
	Qualität	Qualität	Gasanalytoren

Das Substrat, sowie der Gärrest wurden auf das Gasbildungspotential, die Stoffgruppenzusammensetzung, den Stickstoffgehalt, den Trockensubstanzgehalt und den Brennwert hin untersucht.

Das Gasbildungspotential wurde mit dem Hohenheimer Biogasertragstest (HBT) (HELFFRICH und OECHSNER, 2003) nach VDI-Richtlinie 4630 ermittelt. Dazu wurden das Substrat bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz (48 h) getrocknet und mit einer Schneidmühle (Firma RITSCH) auf 2 mm Siebdurchgang gemahlen. 400 mg des getrockneten und gemahlene Substrates wurden mit 30 g ausgefalter Impfgülle in einem Kolbenprober in einem Brutschrank bei 38 °C für 35 Tage vergoren. Dabei wird die Gasmenge am Kolbenprober abgelesen und der Methangehalt mit einem Analysator ermittelt. Es wird einen Nullvariante mit Impfgülle sowie zwei Standardsubstrate mitvergoren um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Bei der Gasbildungspotentialermittlung vom Gärrest wurden 600 mg Substrat eingewogen.

Die Stoffgruppenanalyse nach Weender/ van Soest wurde an der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim durchgeführt. Beim Substrat wurde dies durch Nahinfrarotspektroskopie ermittelt. Beim Gärrest wurde das entsprechende nasschemische Verfahren angewandt.

Die Gärproduktanalysen wurden an der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim durchgeführt. Dabei wurden der pH-Wert der Silage, die Trockensubstanz (24 h bei 60 °C und 4 h bei 103 °C) die Gärsäuren (Methode: P23-5-012 der LA-Chemie) und die Gärungsalkohole bestimmt. Letztere wurden nach einer Hausmethode der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie per Gaschromatograph bestimmt.

Zur Ermittlung des Trockensubstanzgehaltes und des Gehaltes an organischer Trockensubstanz an der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Einwaage wurde bis auf Gewichtskonstanz (mind. 24 h) bei 105 ± 3 °C getrocknet und nach weiterer Wägung bei 550 °C bis zur Gewichtskonstanz (mind. 8 h) verascht.

Die Brennwertbestimmung erfolgte als Doppelbestimmung mit dem Bombenkalorimeter PARR 6100 aus dem bei 60 °C 24 h lang vorgetrockneten und auf 2 mm Siebdurchgang gemahlene Material, das auch für die Gasbildungspotenzialbestimmung im HBT verwendet wurde.

Die Probenahme der Flüssigkeit erfolgte bei dem Hydrolysefermenter und dem Methanreaktor jeweils am Auslauf. Bei einem üblichen Versuchsaufbau wurde die Probenahme der Flüssigkeiten jeden zweiten Tag (außer an Wochenenden) durchgeführt. Am Tag des ersten Austausches des Perkolats zwischen dem Hydrolysefermenter und dem Methanreaktor wurde kurz vor dem Austausch sowie ca. 1 Stunde nach dem Austausch eine Probe genommen. Die Probenahme betrug etwa 50 ml. In den Probenahmegefäßen wurden unverzüglich der pH-Wert (WTW 323 mit WTW SenTix 41 Sonde) und die elektrische Leitfähigkeit (QCOND 2400) und die dazugehörige Temperatur gemessen. Danach wurden die Proben bis zur weiteren Analyse bei minus 30 °C eingefroren. Nach dem Auftauen und der Analyse der Parameter FFS, CSB und NH₄-N wurde eine Trockensubstanzanalyse durchgeführt.

Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren (FFS) aus Flüssigkeiten wird das Probenmaterial mit 85 %-iger ortho-Phosphorsäure angesäuert, um einen weiteren bakteriellen Abbau der Fettsäuren zu stoppen. Zusätzlich wird zu jeder Probe n-Methyl-Valeriansäure als interner Standard pipettiert. Dies dient zum Ausschluss evtl. Einspritzfehler bei der anschließenden gaschromatographischen Analyse. Nach Verdünnung mit Wasser wurden die Proben abzentrifugiert. Der Überstand der Proben wird abpipettiert und in GC-Probengefäße überführt. Diese werden gasdicht verschlossen und in den automatischen Probengeber eines Gaschromatographen der Firma VARIAN gestellt. Hier erfolgt die Analyse folgender Inhaltsstoffe (flüchtige Fettsäuren): Essigsäure, Propionsäure, n- und iso-Valeriansäure, n- und iso-Buttersäure sowie Capronsäure, nach Kalibrierung mit einem geeigneten Standard (Standardlösung). In der Tabelle 4 sind die Messinstrumente zu der Bestimmungsmethode beschrieben.

Tabelle 4: Bestimmungsmethode und Messinstrumente für die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren aus Flüssigproben

Bestimmungsmethode	Messinstrumente
Kapillar-Gaschromatographie Ansäuerung von ca. 1 g Probe mit 1 ml konzentrierter Ameisensäure und Zugabe eines internen Standards (n-Methyl-Valeriansäure), Herstellung einer Verdünnung 1:10, Zentrifugation von 2 ml Probe (13200 Upm) und kapillar-chromatographische Bestimmung von 1 µl des Überstandes (Injektionsvolumen)	GC der Firma Varian (Typ: CP-3800) mit FID-Detektor und Kapillarsäule WCOT Fused Silica der Firma Varian (50m Länge, 0,32 mm ID, coating CP-Wax 58 (FFAP)-CB DF=1.2) Eppendorf Centrifuge 5415 D

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) ist eine Kenngröße für den Grad der Belastung einer Flüssigkeit insbesondere mit organischen Verbindungen, ermittelt nach einem genormten Verfahren. Für die Messung wird der Küvettentest LCK 014 von DR. LANGE (1000 - 10000 mg/l) verwendet. Je nach Grad der Belastung der Proben mit organischen Verbindungen werden die Proben so verdünnt, dass sie im Messbereich des Tests liegen. Ggf. werden sie bei geringer Belastung auch unverdünnt in die Küvetten pipettiert. Es wird jeweils 0,5 ml Probevolumen verwendet. Im LT 200 – HACH LANGE Thermostat werden die Küvetten anschließend 120 min. auf 148 °C erhitzt. Abschließend werden die Proben noch mal geschüttelt und nach dem Abkühlen im Sensor Array Photometer von DR. LANGE (LASA 20) der CSB ermittelt (Anzeige in mg/l).

Der NH₄-N-Gehalt wurde titrimetrisch mit dem Gerät GERHARDT VAPODEST bestimmt.

Die Gase wurden in Gasspeicherbeuteln der Firma TESSERAUX mit einem Volumen von ca. 150 l gesammelt und nach Möglichkeit im gleichen Rhythmus wie die Flüssigkeit und nach Bedarf beprobt. Die mit einem auf den Durchfluss der Gaspumpe kalibrierten Balgengaszähler gemessene Gasmenge wurde gemäß der VDI-Richtlinie 4630 auf Normkubikmeter umgerechnet. Vor der Analyse wurde das Gas mit einem Kompressorgaskühler (M&C ECM) unter den Taupunkt auf 5 °C abgekühlt. Es wurden üblicherweise die Komponenten CH₄, CO₂, H₂S, H₂ und O₂ mit den Analysegeräten SIEMENS ULTRAMAT 22, PRONOVA SSM 6000, SICK MAIHACK S710 (Module Thermor und Finor) analysiert (Tabelle 5). Der Einsatz des SIEMENS ULTRAMAT 22 und des PRONOVA SSM 6000 erfolgte parallel während des Versuchsaufbaus I. Das SICK MAIHACK S710 wurde als alleiniges Analysegerät während des Versuchsaufbaus II verwendet. Die Menge der Analyse wurde über den Durchfluss der Analysegerätepumpen und Zeitmessungen bestimmt oder im Versuchsaufbau II durch einen Trommelgaszähler (RITTER TG 1) gemessen.

Tabelle 5: Analytierte Gase und Messbereiche der verwendeten Gasanalysegeräte

Gase	SIEMENS ULTRAMAT 22	PRONOVA SSM 6000	SICK MAIHACK S710
CH ₄	0 – 100 %	0 – 100 %	0 – 100 %
CO ₂	0 – 100 %	-	0 – 100 %
H ₂ S	-	0 – 1000 ppm	-
O ₂	-	0 – 25 %	-
H ₂	-	0 – 10000 ppm	0 – 100 %

II.1.4. Substrat

Die Untersuchungen der Universität Hohenheim zur Feststoffvergärung im zweiphasigen Verfahren mit diskontinuierlicher Perkolations-Hydrolyse bezogen sich auf das Substrat Grassilage. Die verwendeten Grassilagen wurden ohne weitere Aufbereitung im Prozess eingesetzt. Es wurde Ballengrassilage erster Schnitt von Wiesen mit intensiver mehrschüriger Nutzung von der Versuchsstation 401 (Meiereihof) der Universität Hohenheim verwendet. In der Regel wurde für jeden Versuch die Silage frisch von der Versuchsstation bezogen. In einem Versuch

wurden zudem zum Vergleich der im Netzwerk verwendeten Substrate Roggenganzpflanzensilage vom Verbundpartner ATB Potsdam Bornim und Maissilage vom Verbundpartner BTU Cottbus verwendet. Von den Silagen wurden die in dem Kapitel II.1.3 erwähnten Parameter erfasst. Eine Übersicht zu den Eigenschaften der Silage findet sich in Tabelle 6. Trotz einheitlicher Herkunft wiesen die Substrate starke Schwankungen in den Parametern auf, wie man an den Trockensubstanzwerten gut erkennen kann. Diese schwankten während der Versuche in einem Bereich zwischen 28 und 45 % FM. Die mit dem HBT ermittelten Methanerträge lagen zwischen 292 und 403 l/ kg oTS.

Tabelle 6: Kennzahlen der eingesetzten Substrate

Versuche	Biogasertrag ¹⁾	Methanertrag ¹⁾	TS ²⁾	oTS ²⁾	pH	
	l _N / kg oTS	l _N CH ₄ / kg oTS	% FM	% FM		
Testbetrieb	565	338	36,3	32,3	4,44	
	685	349	31,4	28,3	4,35	
	615	335	29,8	23,8	4,30	
Variation der ausgetauschten Perkolatmenge	779	403	38,4	35,0	5,91	
	519	292	45,1	40,8	5,85	
Variation der Vorhydrolysedauer	603	343	42,9	37,0	4,21	
	617	338	30,1	27,0	4,26	
Variation der Perkolataustauschfrequenz	646	353	36,5	32,8	5,08	
	628	345	35,2	31,2	4,73	
Variation der Hydrolysetemperatur	635	347	43,4	37,2	5,53	
	613	335	34,1	28,4	4,13	
	595	337	28,1	23,6	4,52	
Vergleich von Perkolation und Einstau	674	364	39,7	35,9	4,54	
	670	376	28,3	25,2	4,18	
Vergleich verschiedener Substrate	Grassilage	671	351	35,8	32,1	4,22
	Maissilage	704	368	35,6	34,3	3,73
	Roggen-GPS	691	357	28,7	26,4	4,33
Enzymeinsatz, Belüftung der Hydrolyse	765	392	31,6	28,8	4,19	

¹⁾: Biogas- und Methanerträge sind nicht gärsäurekorrigiert

²⁾: TS und oTS Werte sind gärsäurekorrigiert

II.2. Ergebnisse

Die Aufgabe dieses Teilprojektes war die Entwicklung einer geeigneten Verfahrenstechnik sowie die Optimierung der Prozessführung bei einem Biogasverfahren mit diskontinuierlicher Perkulations-Hydrolyse kombiniert mit einem Festbettmethanreaktor. Hierbei sollte zum einen die Leistung der Hydrolyse durch Auffindung und Anpassung prozessrelevanter Parameter optimiert werden und zum anderen der Gesamtprozess unter Beachtung der ermittelten Ergebnisse verbessert werden. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der Betrachtung der Auswirkungen der Änderung von Hydrolyseparametern auf den Gesamtprozess. Bei der Optimierung der Hydrolyse wurden verschiedene Verfahren der Hydrolyse, unterschiedliche verfahrenstechnische Varianten der Prozesswasserführung und Hydrolysebedingungen untersucht. Bei der Auswirkung auf den Gesamtprozess wurde vor allem auf den Einfluss der untersuchten Parameter auf die Trennung der beiden Prozessphasen und den spezifischen Methanertrag geachtet. Indizien für eine gelungene Trennung waren vor allem der pH-Wert der Hydrolyse und die Verteilung der Methanbildung auf die beiden Phasen. Die Herausforderung bestand darin, die Trennung trotz des geschlossenen Prozesswasserkreislaufes und der diskontinuierlichen und damit nur schwer steuerbaren Hydrolyse herbeizuführen.

Nach Aufbau der Versuchsanordnung und der Feststellung der Versuchstauglichkeit (zwei Versuchsdurchläufe) wurde der Versuchsbetrieb aufgenommen.

II.2.1. Variation der ausgetauschten Perkolatmenge

Es sollte getestet werden, ob die Variation der Austauschmenge einen Einfluss auf die Hydrolysebedingungen hat. Dazu wurde die Perkolatmenge, die täglich einmal zwischen den beiden Prozessstufen ausgetauscht wurde, variiert. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Im ersten Versuch wurde die ausgetauschte Menge zwischen zwei und sechs kg variiert, in Versuch zwei zwischen zwei und zehn kg (Tabelle 2). Bei Austausch von zwei und vier kg kann der Anstieg des pH-Wertes und damit die Methanbildung wünschenswerter Weise in den Hydrolysestufen verzögert werden (Abbildung 6).

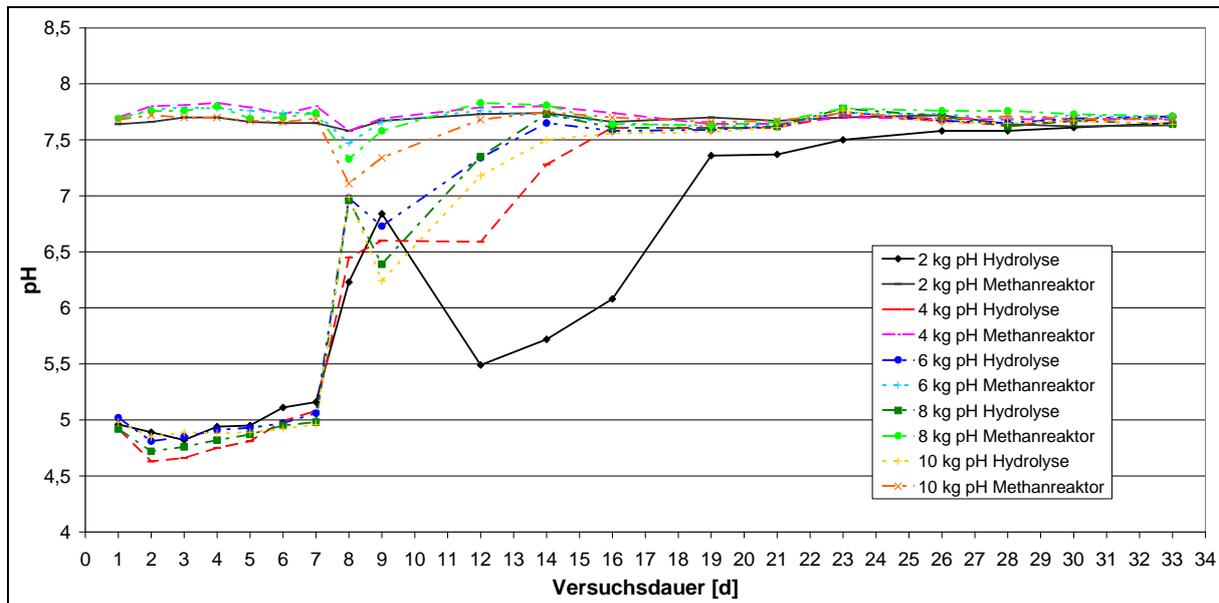


Abbildung 6: Exemplarischer Verlauf der pH-Werte eines Versuchsdurchlaufs bei Austausch unterschiedlicher Perkolatmengen zwischen den Prozessphasen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Diese Verzögerung im pH-Anstieg verzögerte auch die Methanbildung in der Hydrolyse, verhinderte diese aber nicht. Das Methan wurde nur später in der Hydrolyse gebildet, da die hydrolysierte Organik bei geringen Austauschmengen nicht schnell genug aus der Hydrolyse entfernt wurde. Bei dem Austausch sehr großer Anteile des Hydrolyseperkolats wurde dagegen die Methanproduktion in den Methanreaktor verschoben (Abbildung 7).

Nach diesem Versuch wurde die ausgetauschte Perkolatmenge auf vier l/ d festgesetzt.

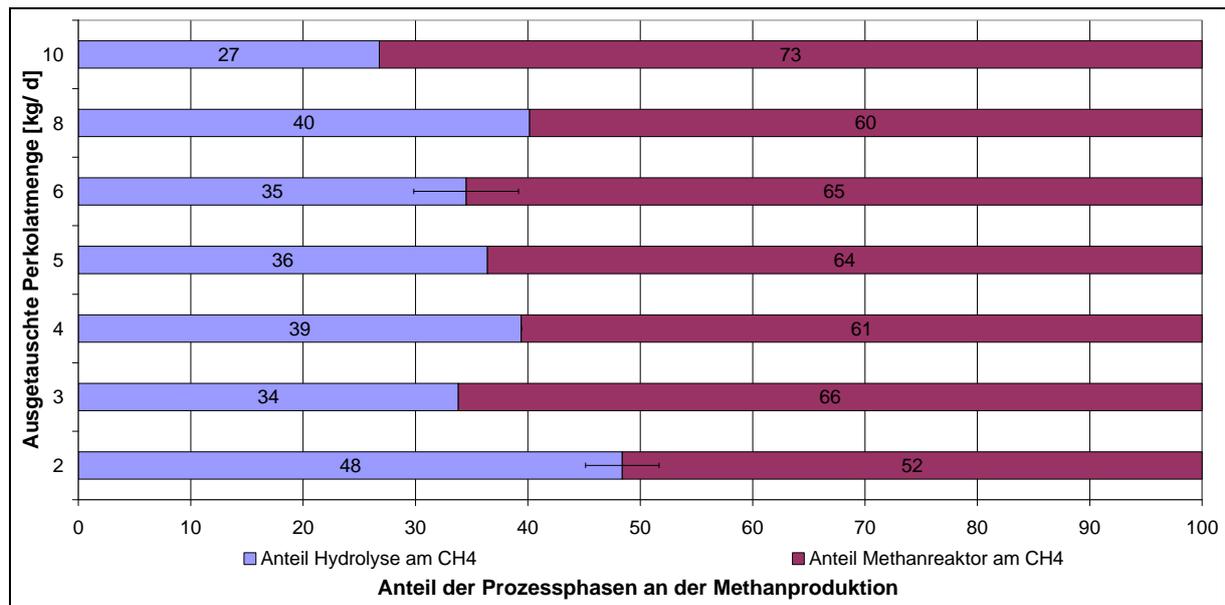


Abbildung 7: Die prozentuale Verteilung der Methanproduktion auf die beiden Prozessphasen bei Variation der zwischen Hydrolyse und Methanogenese ausgetauschten Perkolatmenge (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

II.2.2. Variation der Dauer der Vorhydrolyse

Die Vorhydrolyse ist eine Startphase in dem Prozess, in der kein Perkolat zwischen den Prozessstufen ausgetauscht wird. Die Fermenter werden nur intern perkoliert. Diese Phase dient der ungestörten Hydrolyse, da kein methanbakterienhaltiges Perkolat dem Hydrolysefermenter zugegeben wird. Es wurde geprüft, ob die Verlängerung dieser Phase mit guten Hydrolysebedingungen ein besseres Hydrolyseergebnis und damit einen höheren Methanertrag erzielt.

Es wurden zwei Versuche zur Variation der Vorhydrolyse durchgeführt. In beiden Versuchsdurchläufen wurde die Dauer der Vorhydrolyse zwischen null und zehn Tagen variiert (Tabelle 2).

Für die Zeitdauer der Vorhydrolyse konnte in allen Versuchen der pH-Wert im Hydrolysefermenter stabil gehalten werden. Es fand eine Anreicherung von organischem Material im Perkolat statt. Diese Anreicherung erreichte nach etwa drei Tagen einen Maximalwert, der auch bei einer längeren Vorhydrolyse nicht überschritten wurde (Abbildung 8).

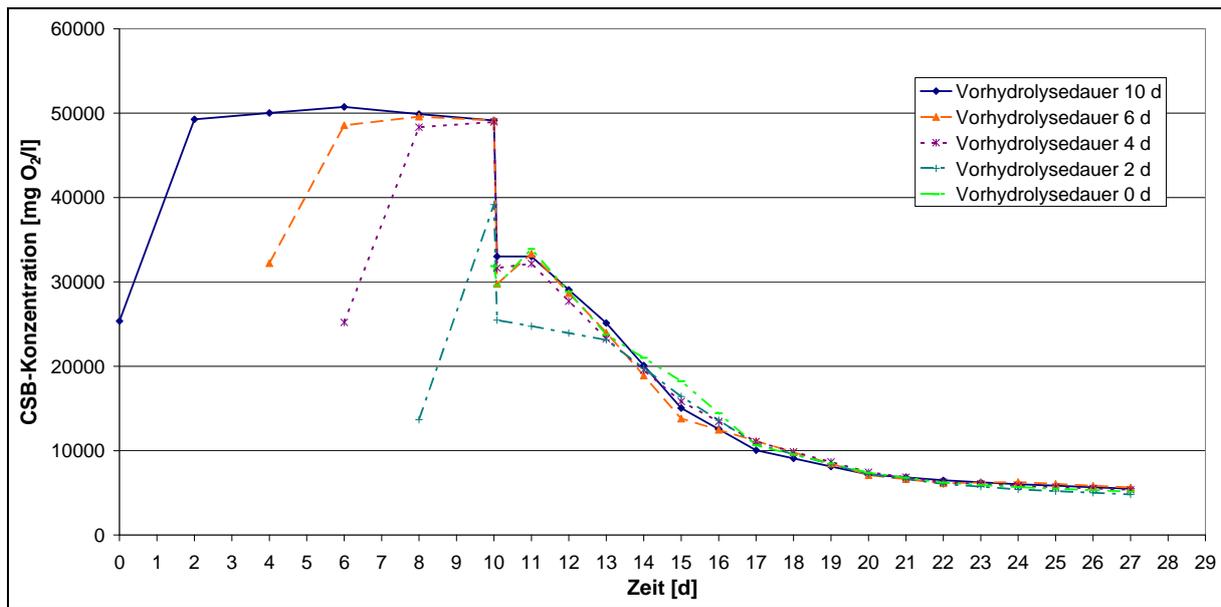


Abbildung 8: Verlauf der CSB-Konzentrationen im Perkolat der Hydrolyse bei unterschiedlicher Dauer der Vorhydrolyse, Ende der Vorhydrolyse an Versuchstag 10 (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Die CSB-Ausbeuten lagen bei allen Varianten um die 600 g CSB/ kg oTS. Eine Auswirkung der Vorhydrolyse auf den Abbaugrad und den Methanertrag konnte nicht beobachtet werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Der spezifische Methanertrag, der oTS Abbaugrad, und die spezifischen CSB-Ausbeuten bei unterschiedlicher Dauer der Vorhydrolysephase (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Vorhydrolysedauer	Spez. Methanertrag	Abbaugrad oTS	CSB-Ausbeute
d	l _N / kg oTS	MA.-%	g CSB/ kg oTS
10	398	82	612
6	400	84	618
4	403	84	624
2	401	83	557
0	395	84	593

¹⁾: CSB-Ausbeuten sind interpoliert

II.2.3. Variation der Perkolataustauschfrequenz

Normalerweise wurde nach der Vorhydrolyse das Perkolat täglich ausgetauscht. Es sollte geprüft werden, ob bei einer niedrigeren Frequenz die Hydrolyse ungestörter

Ablaufen kann. In den zwei Versuchen dazu wurden die Zeiträume zwischen dem Perkolataustausch zwischen einem und fünf Tagen variiert (Tabelle 2). Es wurden bei allen Varianten vier kg Perkolat aus der Hydrolyse entnommen und gegen vier kg ausgefaultes Perkolat aus dem Methanreaktor ersetzt.

Es wurden ähnliche Mengen an CSB in allen Hydrolysefermentern in der Vorhydrolysephase gebildet wurden (160 ± 11 g CSB/ kg oTS). Die Abfuhr des CSB ist aber nur bei der Variante des täglichen Austausches kontinuierlich. Bei den anderen Varianten wird das organische Material nur aus den Hydrolysen entfernt, wenn Perkolat ausgetauscht wird (Abbildung 9). Aus der Variante mit täglichem Austausch wurden 641 ± 54 g CSB/ kg oTS entfernt. Aus der mit Variante mit einem Austausch alle 12 Stunden wurden dagegen nur 335 ± 11 g CSB/ kg oTS entfernt (Tabelle 8).

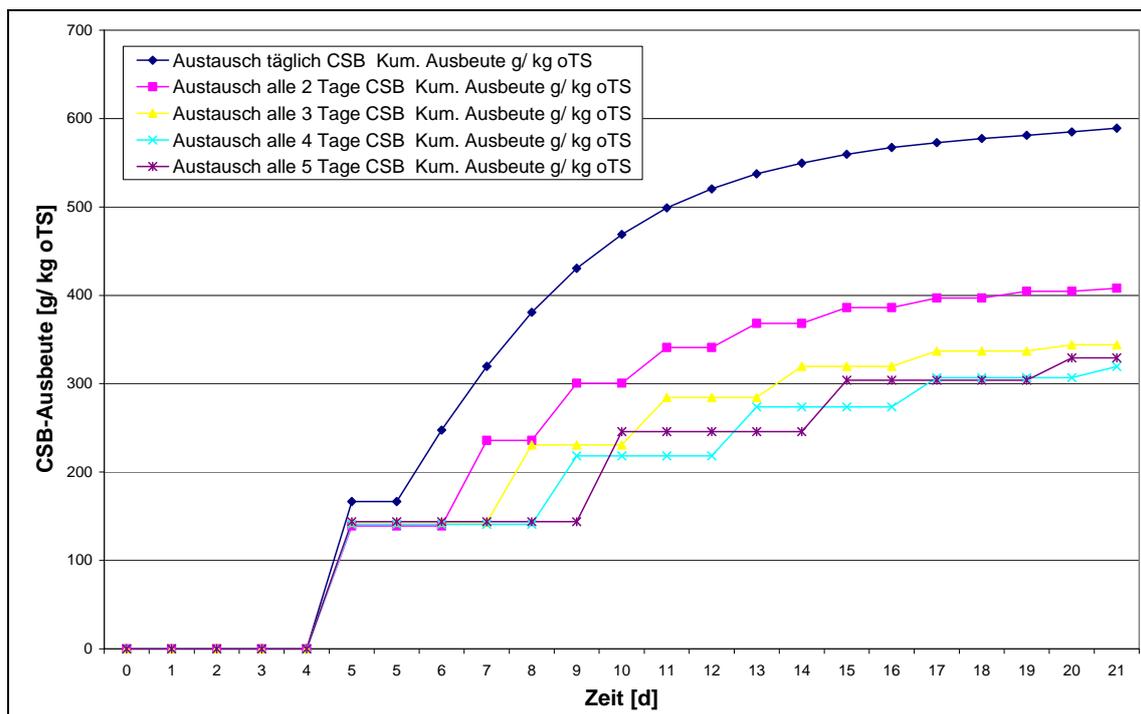


Abbildung 9: Exemplarischer Verlauf der CSB-Ausbeuten eines Versuchsdurchlaufes der Hydrolysefermenter bei unterschiedlicher Perkolataustauschfrequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Der Verbleib des CSB in den Hydrolysen wirkt sich auf den Methanertrag und die Verteilung der Methanbildung aus. Der Methanertrag wird mit höherer Frequenz

schneller gebildet und erreicht im Versuchszeitraum auch höhere Werte (Abbildung 10).

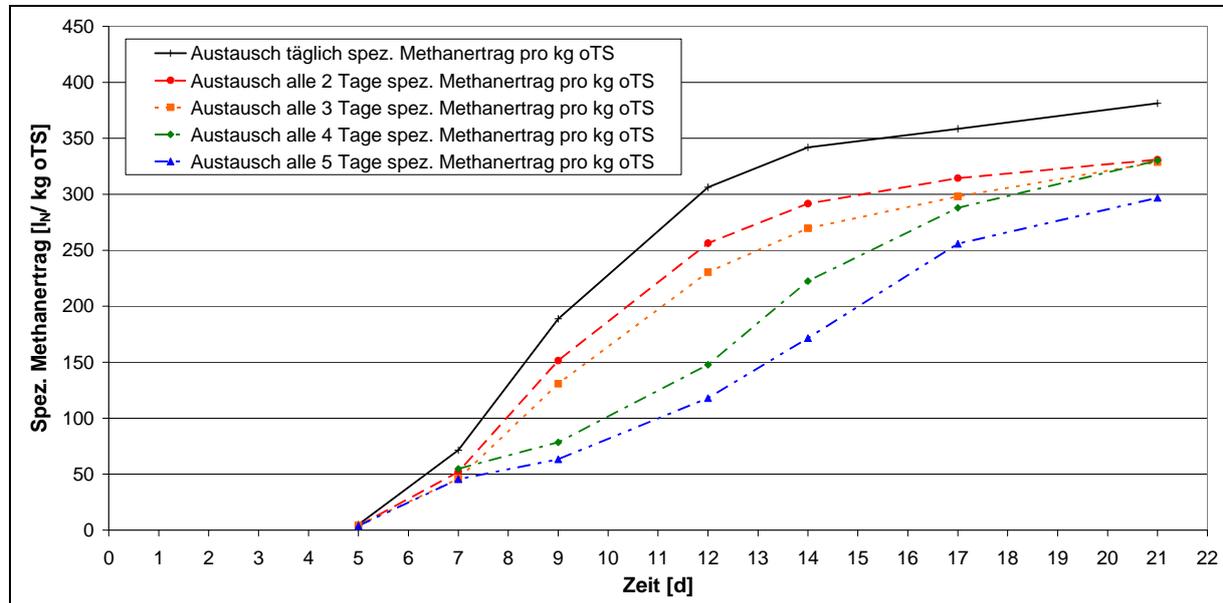


Abbildung 10: Exemplarischer Verlauf der spezifischen Methanerträge eines Versuchsdurchlaufes bei unterschiedlicher Perkolataustauschfrequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Die Verteilung der Methanbildung auf die Prozessstufen ist auch bei höherer Austauschfrequenz besser, da mehr Methan in den Methanreaktoren gebildet wird (Tabelle 8).

Tabelle 8: Verteilung des Methanertrages auf die Prozessphasen und Spezifische CSB-Ausbeute bei unterschiedlicher Perkolataustauschfrequenz (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Perkolataustauschfrequenz	h	24	48	72	96	120
CH ₄ -Anteil Hydrolyse	%	44±0,3	54±5,3	56±9,2	57±1,9	59±1,1
CH ₄ -Anteil Methanreaktor	%	56±0,3	46±5,3	44±9,2	43±1,9	41±1,1
Spez. CSB-Ausbeute ¹⁾	g/ kg oTS	641±54	498±109	384±38	329±5	335±11

¹⁾: CSB-Ausbeuten sind interpoliert

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der tägliche Austausch beibehalten. Noch kürzere Zeiträume waren aufgrund des händischen Perkolataustausches arbeitswirtschaftlich nicht möglich.

II.2.4. Vergleich unterschiedlicher Perkulationsdauer

Es ist praxisrelevant, ob bei einer geringeren Laufzeit der Pumpen gleiche Methanerträge erzielt werden können, da dadurch die laufenden Kosten gesenkt werden können. Außerdem ist durch die erhöhte mechanische Belastung des Substrates bei hoher Perkulationsintensität eine Störung der Bakterien durch Scherkräfte möglich. Dem gegenüber steht die bessere Durchfeuchtung des Substratstapels.

Deshalb wurden bei diesem Versuch die Zeitintervalle der Perkulationspumpen variiert. Sie wurden zwischen 1 min/ h und 30 min/ h eingestellt (Tabelle 9). Die Perkulationspumpen der Hydrolysen arbeiteten mit einer Leistung von etwa zwei l/ min. Bei diesem Versuch wurden aus technischen Gründen (Versuchsaufbau II) nach der Vorhydrolyse täglich 3,25 l zwischen den Prozessphasen ausgetauscht.

Tabelle 9: CSB-Ausbeuten der Hydrolyse bei unterschiedlicher Perkulationsdauer und Perkulationsintensität (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Perkulationsdauer	min/ h	1	9	15	23	30
Perkulationsintensität	l/ kg oTS*h	1,8	16,6	27,6	42,4	55,3
CSB-Ausbeute ¹⁾	g CSB/ kg oTS	705	760	826	825	637

¹⁾:CSB-Ausbeuten sind interpoliert

Die Leistungen der Hydrolysen nehmen mit steigender Perkulationsintensität zu. Das Maximum wird bei den Varianten mit 15 bzw. 23 Minuten Perkulation erreicht. Eine Ausnahme bildet die Variante mit einer Perkulationsdauer von 30 min/ h, hier nimmt die Hydrolyseleistung wieder ab (Tabelle 9). Die Methanerträge der Methanreaktoren stimmen mit diesen Ergebnissen sehr gut überein.

Günstig wirkt sich eine hohe Perkulationsintensität auch auf die Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen aus (Abbildung 11). Es wird bei den Varianten mit 15 bzw. 23 Minuten Perkulation pro Stunde das meiste Methan im Methanreaktor gebildet (77 bzw. 84 %).

Der Gesamtmethanertrag ist dagegen nahezu identisch bei allen Varianten und liegt zwischen 337 und 347 l_N/ kg oTS. Die Variante mit 30 Minuten Perkulation weist eine

etwas schnellere Methanbildung auf. Die Variante mit 23 Minuten Perkolationsdauer liegt aufgrund eines undichten Hydrolysegasspeichers etwas unterhalb der anderen Werte (Abbildung 12).

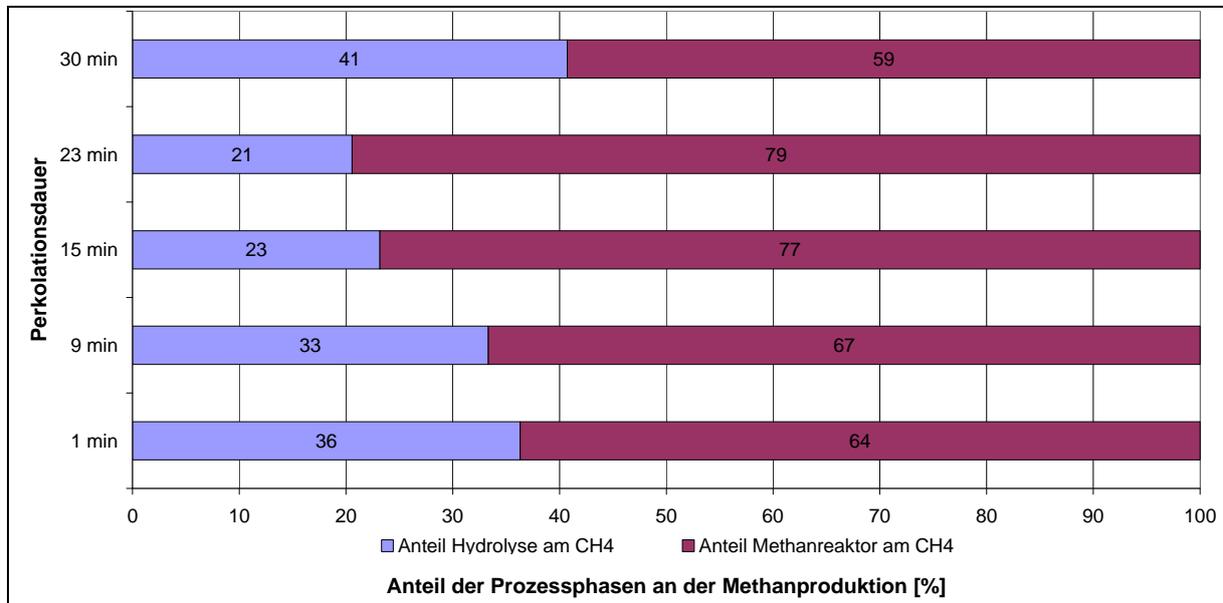


Abbildung 11: Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen bei der Variation der Perkolationsdauer in der Hydrolyse (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

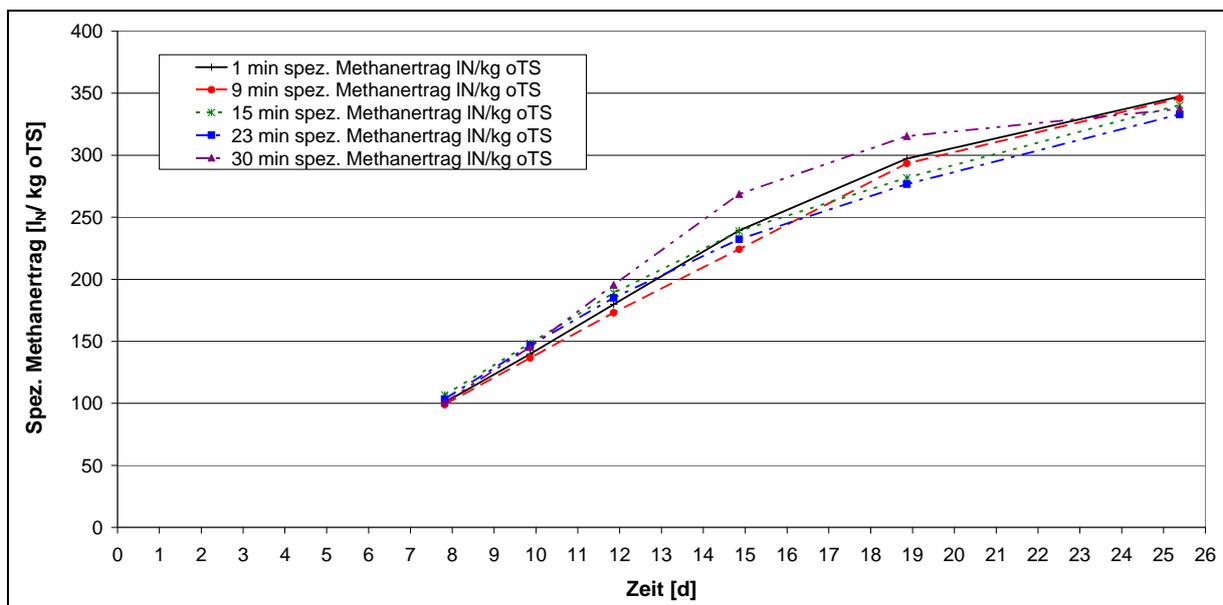


Abbildung 12: Spezifische Methananträge des Gesamtprozesses bei unterschiedlicher Perkolationsdauer (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Um herauszufinden, ob die Verminderung der Hydrolyseleistung bei der Perkulationsdauer von 30 min auf eine Peak-Funktion hinweist oder ob es ein Ausreißer aus einer linearen Funktion ist, müssten noch detailliertere Untersuchungen durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass das Durchrieselungsverhalten des Substrats einen Einfluss auf die Hydrolyseleistung in Zusammenspiel mit der Perkulationsdauer hat. Bei langsamer Durchrieselung des Substrates kann sich das Perkolat auf dem Substrat stauen. Dann muss genügend Perkolat gespeichert sein, damit die Pumpen nicht trocken laufen.

II.2.5. Variation der Hydrolysetemperatur

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die am Biogasprozess beteiligten Mikroorganismen (WELLINGER et al., 1991). In diesem Versuch wurde der Einfluss der Temperatur auf die Diskontinuierliche Perkulationshydrolyse untersucht. Dazu wurde die Temperatur der Hydrolysen im psychrophilen, mesophilen und thermophilen Bereich eingestellt (Tabelle 10). Die Temperatur der Methanreaktoren wurde bei allen Versuchen und Varianten bei 38 °C belassen. Um die Ergebnisse des Versuches zu bestätigen wurde er insgesamt dreimal durchgeführt.

Tabelle 10: Varianten bei der Untersuchung der Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage)

Hydrolysetemperatur	°C	55	38	25
oTS Abbaugrad	%	77	68±2	40±4
Spezifischer Methanertrag	l _N / kg oTS	393	339±14	247±3

Die thermophile Variante zeigte die schnellste und stärkste Gasbildung (Abbildung 13). Es wurde in dieser Variante, sowohl in dem Hydrolysefermenter wie auch im gesamten System, die größte Menge an Methan gebildet und auch die höchsten Abbaugrade der organischen Substanz erreicht (Tabelle 10). Die Abbaugrade sinken mit der Temperatur und damit mit der Abbaugeschwindigkeit und liegen bei den psychrophilen Varianten bei ca. 40 % der zugeführten oTS.

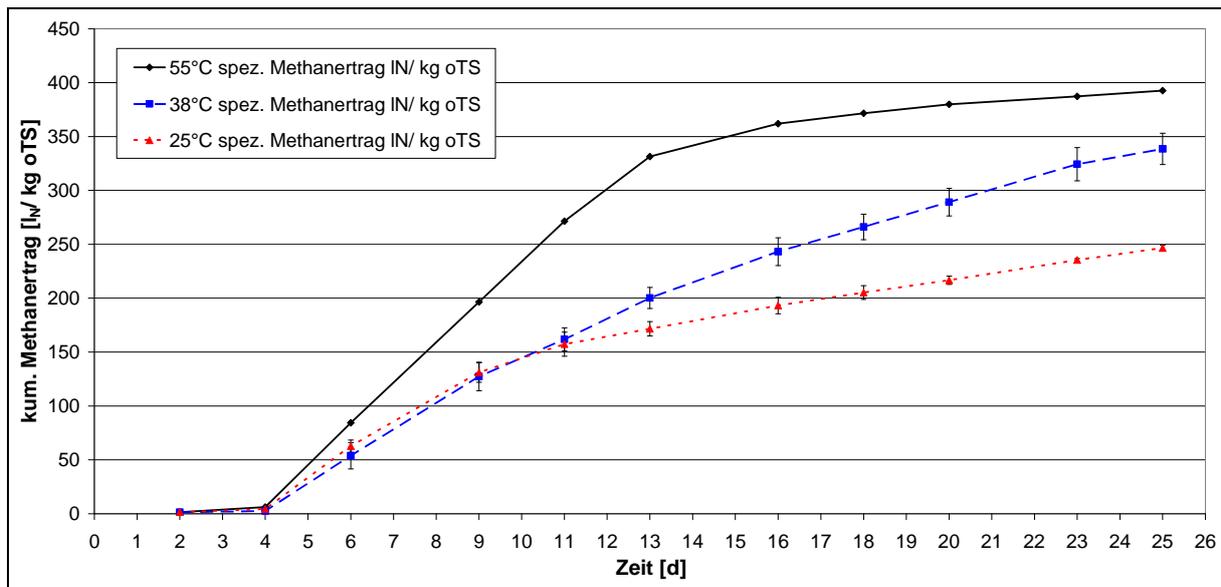


Abbildung 13: Exemplarischer Verlauf der spezifischen Methansummenkurven des Gesamtsystems bei unterschiedlicher Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage)

Die Variation der Hydrolysetemperatur hat auch Auswirkungen auf die Gasqualität. Mit dem Austausch des Perkolats steigt der pH Wert in den Hydrolysefermentern. Die Methanbildung in den Hydrolysefermentern ließ sich durch den mesophilen Betrieb der Fermenter verzögern. Beim psychrophilen Betrieb blieb die Methanbildung in den Hydrolysen in dem Versuchszeitraum nahezu aus. Sie lag hier bei sieben % des Gesamtmethanertrages (Abbildung 14). Die Methanerträge der Methanreaktoren liegen bei allen Varianten in einem ähnlich hohen Bereich von 196 bis 232 l_N Methan/ kg oTS.

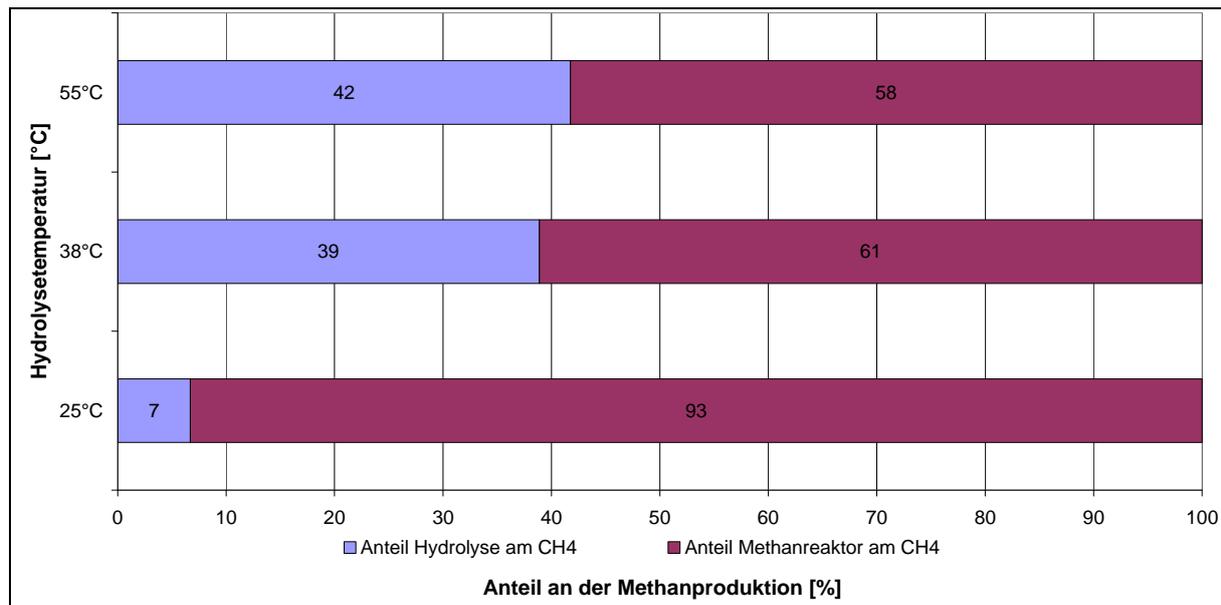


Abbildung 14: Exemplarische Verteilung der Methanproduktion eines Versuchsdurchlaufes auf die Prozessphasen bei unterschiedlicher Hydrolysetemperatur (Substrat: Grassilage)

Die Fermentertemperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse und damit auf die Stoffumsetzrate in einem begrenzten Zeitraum. Die Variante mit einer Temperatur von 55 °C zeigte die höchsten Abbaugrade und den höchsten Methanertrag, sowie die schnellste Gasbildung. Die Variante bei 25 °C zeigte eine verlangsamte Methanbildung in der Hydrolysestufe und eine Veränderung der Gasqualität. Ist die Abbaugeschwindigkeit von untergeordneter Rolle kann die mesophile und psychrophile Betriebsweise aufgrund der guten Phasentrennung eine interessante Alternative sein.

II.2.6. Vergleich von Perkolation und Einstau

Oft problematisch bei diskontinuierlichen Verfahren ist die gleichmäßige Durchfeuchtung des Substratstapels. Es kann dabei zu trockenen Zonen kommen, in denen das Substrat nur unvollständig abgebaut wird. Eine bessere Durchfeuchtung und damit bessere Abbaugrade sind bei einer kompletten Flutung des Fermenters zu erwarten. Es sollte deshalb untersucht werden, ob von der Betriebsweise des Hydrolysefermenters ein Einfluss auf den zu realisierenden substratspezifischen Methanertrag ausgeht. Dazu wurden die zwei Verfahrensführungen Perkolation und Einstau („Flutung“) der Hydrolysefermenter miteinander verglichen. Die

Perkolationsvariante wurde wie in Kapitel II.1.2 beschrieben durchgeführt. Bei den Einstauvarianten wurden die Hydrolysen mit 45 l Leitungswasser gefüllt. Die Silage wurde mit einem Lochblech gegen Aufschwimmen gesichert. Es wurden zwei Versuchsdurchläufe dazu durchgeführt (Tabelle 2).

Der Vergleich der beiden Verfahren Einstau und Perkolations zeigte unmittelbar nach dem Versuchsstart deutliche Einflüsse auf konzentrationsabhängige Parameter wie CSB, Salinität, $\text{NH}_4\text{-N}$ und flüchtige Fettsäuren. Diese waren in den gefluteten Hydrolysefermentern niedriger als in den Perkolierten. Besonders deutlich zeigte sich dies in der CSB-Konzentration. In der perkolierten Variante reicherte sich bis zum Start des Perkolataustausches organisches Material im Perkolat des Hydrolysefermenters an, so dass die CSB Konzentrationen auf etwa 65.000 $\text{mg O}_2/\text{l}$ anstiegen, um nach dem Start des Perkolataustausches rasch auf ein Niveau von etwa 30.000 $\text{mg O}_2/\text{l}$ abzufallen und sich dann langsam der Konzentration des Methanreaktors anzugleichen. Der Hydrolysefermenter der eingestauten Variante dagegen wies lediglich eine Spitzenkonzentration von etwa 13.000 $\text{mg O}_2/\text{l}$ auf.

Nach dem ersten Austausch des Perkolats war ein Anstieg des pH-Wertes in den Hydrolysefermentern von etwa pH 5 bis auf das Niveau der Methanreaktoren von etwa pH 7,7 zu verzeichnen. Der Anstieg des pH-Wertes in den gefluteten Hydrolysen war nur wenig langsamer als in den perkolierten Fermentern. Durch den Anstieg des pH-Wertes setzte in beiden Systemen eine Methanbildung in den Hydrolysefermentern ein. Durch das hoch konzentrierte Perkolat der Perkolationsvariante wurde dort das organische Material schnell aus der Hydrolyse entfernt und im Festbettreaktor zu Methan umgesetzt. Die aus den gefluteten Hydrolysen entfernte CSB-Fracht war aber aufgrund der Verdünnung geringer. Es kam zu einer Verlagerung der Methanbildung in die Hydrolysefermenter im Vergleich zu dem perkolierten System. Dies spiegelte sich auch in den spezifischen CSB-Ausbeuten wieder (Tabelle 11). Aus den Perkolationshydrolysen konnte im selben Zeitraum wesentlich mehr CSB entfernt werden.

Tabelle 11: Spezifischer Methanertrag und dessen Verteilung auf die Prozessphasen, sowie spezifische CSB-Ausbeuten und oTS-Abbaugrade der Varianten Perkulations- und Einstau-Hydrolyse (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Variante		Perkolation	Einstau
Spezifischer Methanertrag [l _N / kg oTS]		314±10	317±19
Verteilung der Methanproduktion [%]	Hydrolyse	35	57
	Methanreaktor	65	43
oTS-Abbaugrad [%]		83±3	80±3
Spezifische CSB-Ausbeute [g CSB/ kg oTS] ¹⁾		705±164	354±63

¹⁾:CSB-Ausbeuten sind interpoliert

Die spezifischen Gesamtmethanerträge sind bei beiden Varianten annähernd gleich. In diesem Versuchszeitraum gibt es eine Tendenz zu höheren Abbaugraden bei den Varianten mit perkolierter Hydrolyse. Die eingestauten Hydrolyse-Fermenter weisen im Vergleich zu denen mit Perkolation einen höheren Methangehalt des Biogases auf und haben auch den größeren Anteil am Gesamtmethanertrag. Die Qualität des in den Festbettreaktoren gebildeten Gases ist von den Variationen unbeeinflusst. Sie liegt bei etwa 77 % Methan. Eine Änderung des pH-Wertes konnte in der Einstauhydrolyse nicht verhindert werden, bzw. nur unwesentlich verzögert werden. Die Trennschärfe der Produktgase, also der Methananteil, der im Methanreaktor gebildet wurde, war in der Versuchsvariante mit der Perkolation höher als in der Vergleichsvariante. Zudem wurde der Methanertrag in der Perkulationsvariante schneller erzielt. Der bessere Abbau aufgrund der besseren Durchfeuchtung des Substratstapels bei der Einstauvariante trat nicht ein. Es ist zu vermuten, dass die Substratstapel beider Varianten aufgrund des Labormaßstabs der Fermenter und der daraus resultierend geringen Menge an oTS ausreichend durchfeuchtet waren. Aus den bisherigen Versuchen kann daher kein Vorteil des Einstauverfahrens für den Betrieb des Hydrolysefermenters abgeleitet werden.

II.2.7. Vergleich verschiedener Substrate

Bei den Projektpartnern der Arbeitsgruppe 2a, die die diskontinuierliche Perkulationshydrolyse untersuchten, wurden nach dem gemeinschaftlich vereinbarten Versuchsplan unterschiedliche Substrate für die Versuche verwendet.

Die BTU Cottbus verwendete Maissilage, das ATB Potsdam Bornim Roggenganzpflanzensilage und die Universität Hohenheim Grassilage. Im Laufe des Projektes kamen die Verbundpartner zu unterschiedlichen Ergebnissen bei denselben Fragestellungen. Es sollte festgestellt werden, ob dies durch die Substrate verursacht wurde oder ob die verwendete Versuchstechnik der Grund dafür war. Außerdem sollte die Vergleichbarkeit der Biogaserträge ermöglicht werden. Dazu wurden die Substrate bezüglich ihres Gärverhaltens und Gasertrages untersucht. Für den Versuch wurden die Substrate der Projektpartner ausgetauscht. Es wurde also Cottbuser Maissilage, Potsdamer Roggenganzpflanzensilage und Hohenheimer Grassilage verwendet. Der Versuch wurde dreimal durchgeführt (Tabelle 2).

Die Substrate zeigten ein individuelles Verhalten im Gärverlauf. In der Abbildung 15 sind die pH-Werte des Perkolates über die Versuchszeit jeweils für den Ablauf aus den „Hydrolysefermentern“ und den Methanreaktoren dargestellt. Die Substrate starteten alle mit pH-Werten zwischen 4,5 und 5. Bis das Perkolat das erste Mal zwischen den Phasen ausgetauscht wurde blieben die pH-Werte recht stabil. Nach dem ersten Austausch der Prozessflüssigkeit zwischen den Phasen an Versuchstag vier war ein plötzlicher pH-Anstieg durch die Vermischung der Flüssigkeiten mit unterschiedlichem pH-Werten zu verzeichnen. Während bei der Maissilage die Werte schnell wieder unter fünf absanken wurde bei der Roggenganzpflanzensilage nur noch ein pH-Wert von 5,6 und bei der Grassilage ein pH-Wert von etwa sechs erreicht. Bei der Grassilage war dann ein deutlich schnellerer Anstieg des pH-Wertes in den Hydrolysefermentern zu verzeichnen als bei den anderen Substraten.

Der langsamere Anstieg des pH-Wertes in den „Hydrolysefermentern“ bei den Substraten Maissilage und Roggenganzpflanzensilage verhinderte die Methanbildung in diesen Fermentern, wodurch ein prozentual höherer Anteil des Methans in den Methanreaktoren gebildet wurde (Abbildung 16).

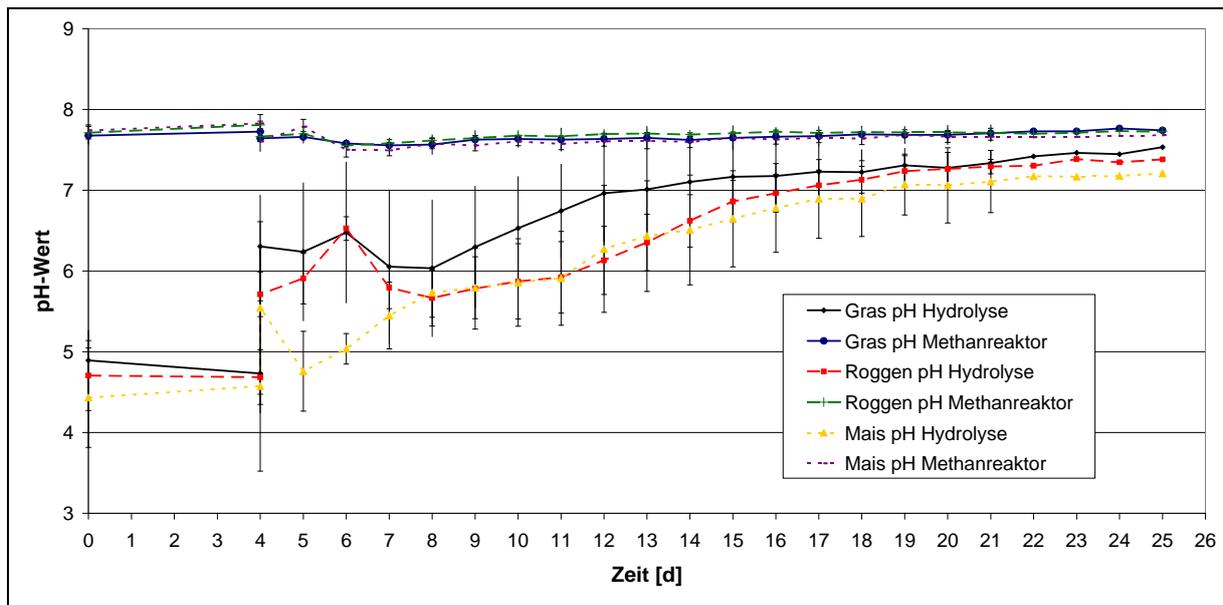


Abbildung 15: Der Verlauf des pH-Wertes (Mittelwerte der Wiederholungen mit Standardabweichung) der Substrate Grassilage, Maissilage und Roggenganzpflanzensilage bei einer zweiphasigen Prozessführung mit diskontinuierlicher Perkolationshydrolyse (Hydrolysetemp. 55 °C)

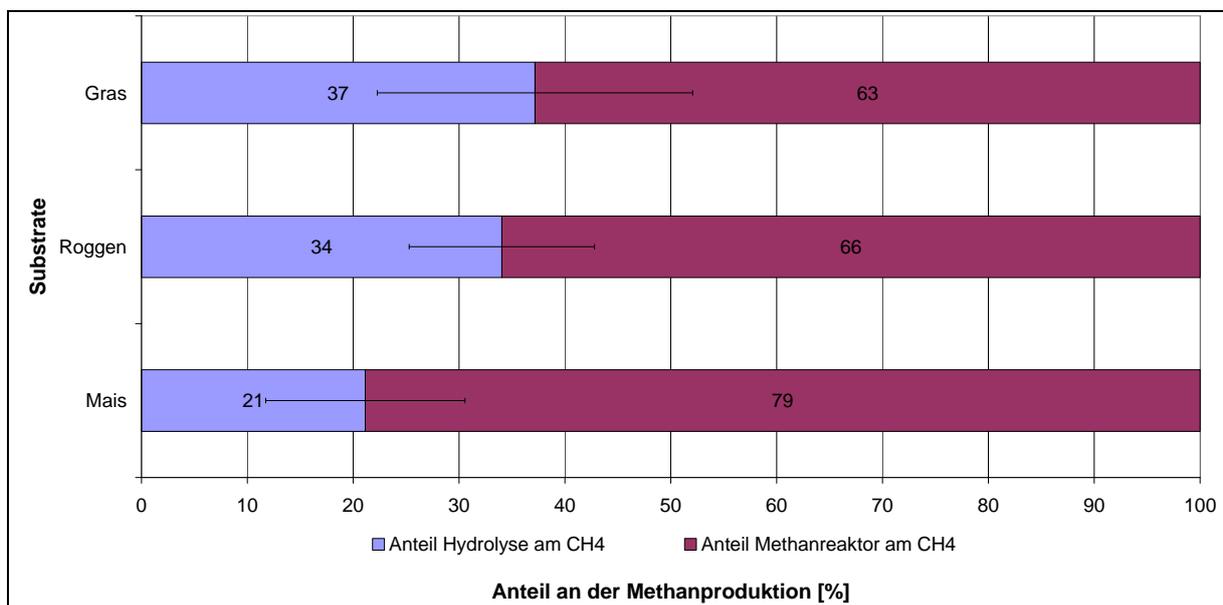


Abbildung 16: Relative Verteilung des spezifischen Methanertrages auf die Prozessphasen bei der zweiphasigen Vergärung verschiedener nachwachsender Rohstoffe (Hydrolysetemp. 55 °C)

Die Maissilage erbrachte den höchsten Biogasertrag mit 697 l_N/ kg oTS gefolgt von der Roggenganzpflanzensilage mit 629 l_N/ kg oTS und der Grassilage mit 604 l_N/ kg oTS (Tabelle 12). Den höchsten Methanertrag erzielte die Roggenganzpflanzensilage mit 327 l_N/ kg oTS vor der Maissilage mit 319 l_N/ kg oTS

und der Grassilage mit 314 l_N/ kg oTS. Während der mittlere Methangehalt des Biogases der Hydrolysefermenter in Abhängigkeit der eingesetzten Substrate stark schwankte, lag der mittlere Methangehalt des Biogases der Methanfermenter in allen Varianten mit durchschnittlich 76 % relativ stabil.

Tabelle 12: Die spezifischen Gas- und Methanerträge verschiedener Substrate bei der diskontinuierlichen zweiphasigen Vergärung (Hydrolysetemp. 55 °C)

Substrate		Grassilage	Maissilage	Roggenganzpflanzensilage
Spezifischer Gasertrag der Gesamtanlage	l _N / kg oTS	604±46	697±49	629±58
Spezifischer Methanertrag der Gesamtanlage	l _N / kg oTS	314±27	319±24	327±29

Die Versuche zeigten ein stabiles Gärverhalten trotz plötzlichen Substratwechsels. Durch die längere Säurenachbildung bei den Substraten Maissilage und Roggenganzpflanzensilage gegenüber der Grassilage bewegte sich der pH-Wert länger in einem für die Hydrolyse günstigen Bereich. Dadurch konnte die Methanbildung in den Hydrolysefermentern verhindert werden, so dass eine bessere Trennung der Phasen erreicht wurde. Es war also eine unterschiedlich gute Eignung der verschiedenen Substrate für eine zweiphasige Vergärung mit diskontinuierlicher Perkolationshydrolyse zu beobachten. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Verbundpartner sind also auch auf das unterschiedliche Gärverhalten der Substrate zurückzuführen.

II.2.8. Enzymeinsatz

Der Einsatz von externen Enzymen im Biogasprozess verspricht den zusätzlichen Aufschluss von bisher nicht oder nur schwer abbaubaren Substanzen, wie z.B. Zellulosen und Hemizellulosen (VINTILOIU et al., 2009). In Rührkesselreaktoren konnte der Erfolg dieser Behandlungsmethode bisher nicht nachgewiesen werden. Es wird vermutet, dass die Einsatzbedingungen der Grund dafür sind. Die Temperaturen in normalen Biogasanlagen liegen meist im mesophilen Bereich und der pH-Wert ist meist neutral. Dies entspricht nicht den Wirkungsoptima von

Hemizellulose abbauenden Enzymen. In einphasigen Biogasanlagen sind zudem immer aktive, methanbildende Mikroorganismen zugegen, die die eingesetzten Enzyme abbauen könnten bevor sie ihre Wirkung entfalten. Zudem ist hier der Trockensubstanzgehalt mit ca. 6 – 12% sehr niedrig. Dies könnte die Wirkung der Enzyme herabsetzen, weil sie dadurch nicht genügend Kontakt zum Substrat erlangen können. Oft wird auch die gute Abbaubarkeit der Substrate als Grund angeführt, dass Enzyme keinen zusätzlichen Nutzen im Biogasprozess erbringen (BRULÉ et al., 2007).

Die diskontinuierliche Perkulations-Hydrolyse des hier untersuchten Verfahrens hat dagegen folgende Vorteile für den Einsatz von Enzymen:

- Temperatur: 50 °C
- Feststoffstapel mit hohem Trockensubstanzgehalt
- pH-Wert: ca. 5
- geringe Konzentration aktiver methanogener Mikroorganismen
- Substrat mit hohem Faseranteil

Die in diesem Verfahren verhältnismäßig günstigen Voraussetzungen für den Einsatz von Enzymen war der Anlass deren Wirkung in diesem Verfahren zu überprüfen.

Vorversuche

„Für die Vorversuche wurde eine enzymatische Hydrolyse durchgeführt. Die enzymatische Hydrolyse wurde in einem Schüttel-Wasserbad einer Schüttelgeschwindigkeit von 60 Upm durchgeführt. Dabei wurden 1,8 g frisches, gemörsertes Material in Glasflaschen mit 10 ml Zitratpuffer 0,1 M (pH-Bereich 3,5 bis 6) bzw. Phosphatpuffer 0,1 M (pH 7) eingebracht. Die Dauer der enzymatischen Hydrolyse wurde auf 24 h eingestellt. Die Temperatur wurde auf 50 °C, die pH-Werte auf 5 bzw. 7 eingestellt. Während der enzymatischen Hydrolyse wurden die in der Grassilage enthaltenen Zellulose und Hemi-Zellulose Zuckerketten durch die Enzymenwirkung zu löslichen Zuckern gespalten. Die Gebildeten löslichen Zucker, die eine reduzierende Eigenschaft haben (reduzierende Zucker), wurden mit dem

Farbreagenz 3,5 –Dinitrosalicylsäure (DNS) nach der von (MILLER, 1959) entwickelten Methode nachgewiesen, mit der einfachen Zusammensetzung der ergänzt Lösung von (WOOD et al., 1988). Dazu wurden die Proben nach dem Abschluss der enzymatischen Hydrolyse zentriert und im Messkolben fünfzigfach verdünnt. 2 ml aus dem filtrierten Probenmaterial wurden zusammen mit 3 ml DNS Präparat in Reagenzgläser eingebracht, für genau 15 min auf einer Kochplatte bei circa 95 °C erhitzt und sofort nach dem Kochen abgekühlt. Nach einer Wartezeit von 30 min zur Stabilisierung der Farbbildung erfolgte die Absorbanzmessung der Proben bei einer Wellenlänge von 46 nm im Photometer (SCHIMADZU UV Mini 1240 UV-VIS-Spectrophotometer). Eine Glukose-Kalibrationskurve, mit steigenden Glukosekonzentration zwischen null und 1 g/l in 0,1 g/l Abstand, wurde zur Ermittlung der Menge an reduzierenden Zuckern mitgeführt. Die Extinktion der Glukoselösung schwankte im Bereich von 0,0-0,5 und die der Messergebnisse im Bereich von 0,1-0,3. In einem Vorversuch wurde der Gehalt der Enzyme an reduzierenden Zuckern analysiert. Dieser war geringer als 0,5 % bezogen auf die oTS und konnte deshalb in den Ergebnissen vernachlässigt werden“ (VINTILOIU et al., 2009).

Es wurden insgesamt fünf vor Versuche durchgeführt. Als erstes wurden Substrate und die dazugehörigen Gärreste ohne Einsatz von Enzymen auf den Gehalt an reduzierenden Zuckern hin überprüft. Die untersuchten, frischen Substrate zeigten alle deutlich höhere Gehalte an reduzierenden Zuckern als ihre Gärreste. Dies zeigte zum einen die Eignung der Substrate für den Einsatz von Enzymen und die gute Wirksamkeit der Hydrolyse des in diesem Projekt betrachteten Verfahrens.

Als nächstes wurden Enzyme mit unterschiedlichen pH-Optima auf Ihre Wirkung hin überprüft. Es wurden Enzyme mit einem Optimum bei pH 5 und pH 7 eingesetzt. Die Enzyme mit ihrem Optimum bei pH 5 lösten deutlich mehr reduzierende Zucker als die Enzyme mit dem Wirkungsoptimum bei pH 7 (Abbildung 17). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weiterhin nur noch Enzyme mit dem Wirkungsoptimum bei pH 5 betrachtet.

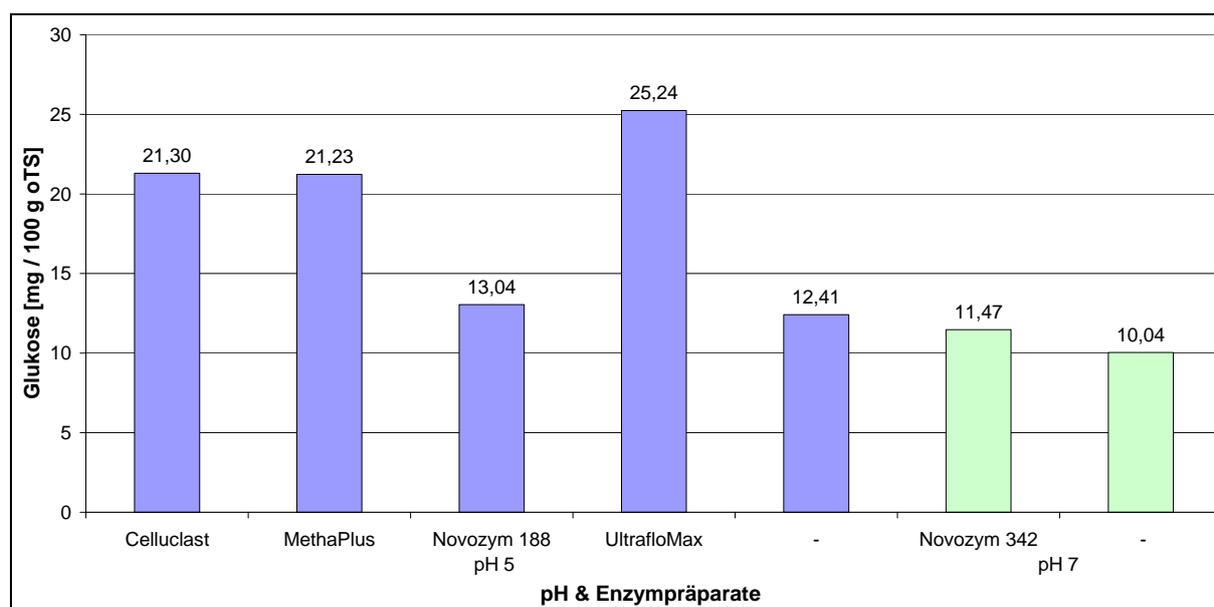


Abbildung 17: Gehalt an reduzierenden Zuckern in der organischen Trockensubstanz bei unterschiedlichen pH-Werten nach der Zugabe verschiedener Enzympräparate nach 24 Stunden Hydrolyse im Schüttelwasserbad bei 50 °C

Der Vorversuch drei zeigte, dass der Einsatz von Enzymen am Gärrest keinen Mehrertrag an reduzierenden Zuckern gegenüber der Nullvariante ergab. Der Einsatz der Enzyme sollte also am frischen Substrat zu Beginn der Hydrolyse getestet werden.

Ein signifikanter Mehrertrag an reduzierenden Zuckern gegenüber der Nullvariante konnte im Vorversuch zwei mit den Enzympräparaten Celluclast, MethaPlus und UltrafloMax erreicht werden (Abbildung 18), der in den Vorversuchen vier und fünf an verschiedenen Grassilagen bestätigt wurde.

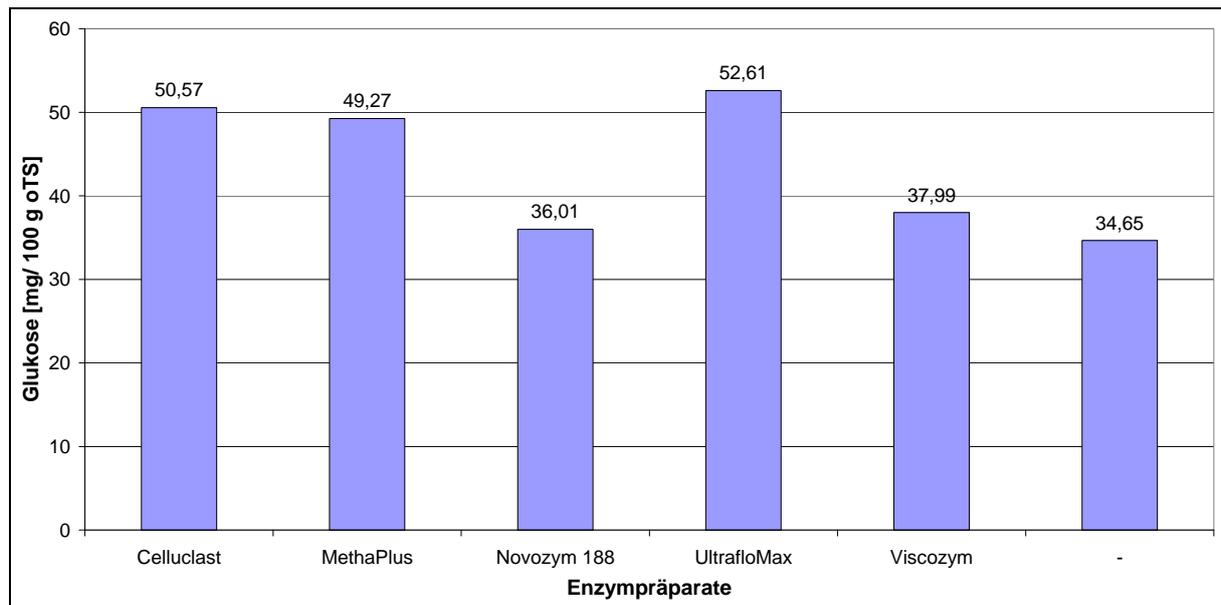


Abbildung 18: Gehalt an reduzierenden Zuckern in der organischen Trockensubstanz bei unterschiedlichen Enzympräparaten nach einer 24 stündigen Hydrolyse im Schüttelwasserbad bei 50 °C

Es wurde schließlich das Enzympräparat Methaplust L100 der Firma BIOPRACT aufgrund der Langzeitstabilität der Enzyme für den Einsatz in der diskontinuierlichen Perkulations-Hydrolyse ausgewählt.

Hierzu wurden 10 ml des Enzympräparates mit 90 ml H₂O verdünnt und dem Fermenter zugegeben. Der Nullvariante wurden stattdessen 100 ml H₂O zugegeben (Tabelle 13). Es erfolgten zwei Zugaben im Verlauf des Versuches, die Erste beim Start, die zweite zur Mitte des Versuches. Die zweite Zugabe wurde wegen der Verdünnung und Auswaschung der Enzyme über die Versuchszeit durchgeführt.

Tabelle 13: Spezifische CSB-Ausbeuten beim Einsatz des Enzympräparates Methaplust L100 in der diskontinuierlichen Perkulations-Hydrolyse bei 50 °C

Varianten	100 ml Wasser	90 ml Wasser + 10 ml Enzyme
CSB-Ausbeute [g CSB/ kg oTS] ¹⁾	770±19	783±61

¹⁾: CSB-Ausbeuten sind interpoliert

Es konnte weder ein Mehrertag an CSB in der diskontinuierlichen Perkulations-Hydrolyse (Tabelle 13) noch ein gesteigerter Methanertrag im Gesamtsystem festgestellt werden (Abbildung 19).

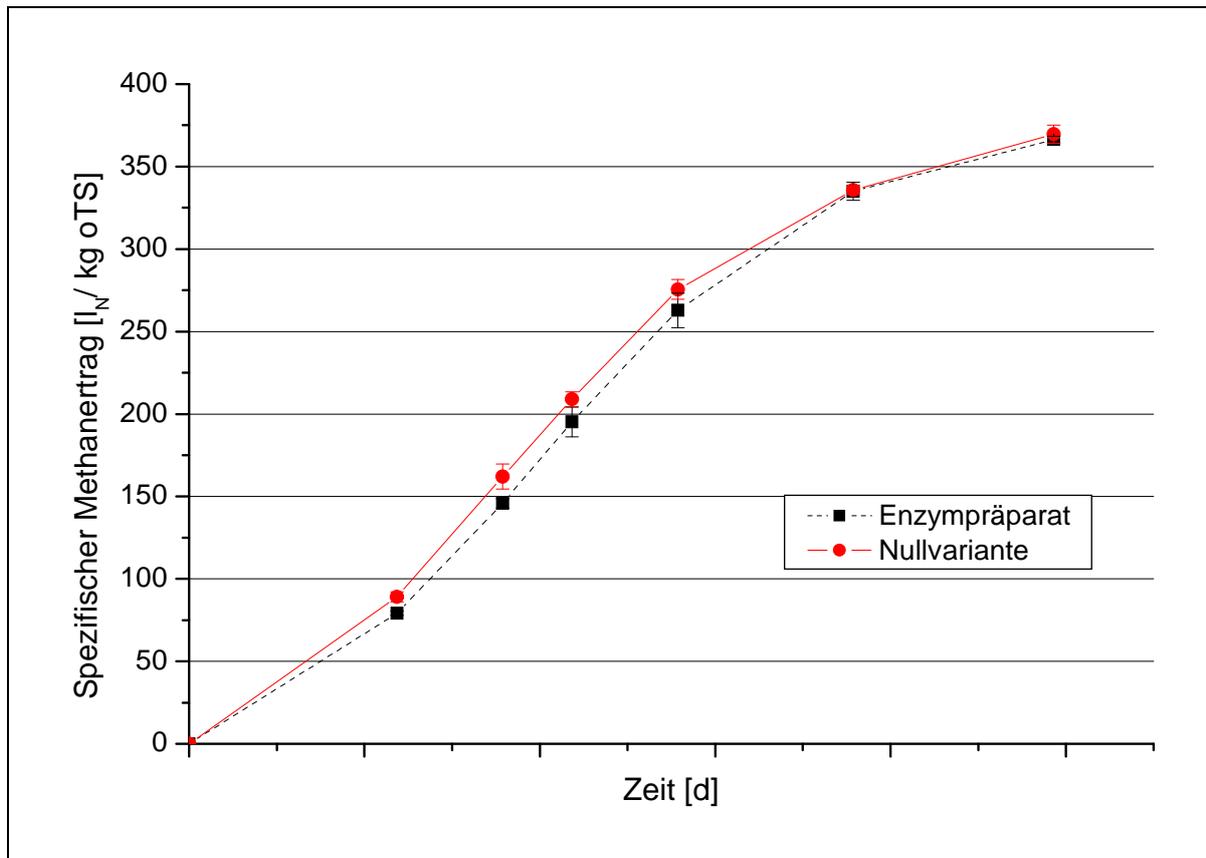


Abbildung 19: Vergleich der spezifischen Methanerträge der Variante mit Einsatz eines Enzympräparates mit der Nullvariante in Bezug auf das gesamte Verfahren (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 50 °C)

II.2.9. Hydrolysebelüftung

Als Vergleich zur aeroben Betriebsweise der Hydrolysen der BTU Cottbus sollte in diesem Versuch die Auswirkungen von Lufteintrag in die Hydrolysen untersucht werden. Es wurden dazu Gaspumpen mit einem Durchflussmesser und einem Regelventil ausgestattet und an die Hydrolysefermenter angeschlossen. Die Dosierung der Luftmenge erfolgte viermal täglich gleichmäßig verteilt auf 24 Stunden. Die Luftmenge wurde zwischen 2,5 und 17,5 Litern am Tag variiert (Tabelle 14).

Der Anstieg der pH-Werte ist bei den Varianten mit Luftzudosierung schneller als bei der Nullvariante. Zu bemerken ist, dass die pH-Werte über die des dazugehörigen Methanreaktors ansteigen (Abbildung 20). Dies wurde sonst bei keinem anderen Versuch beobachtet.

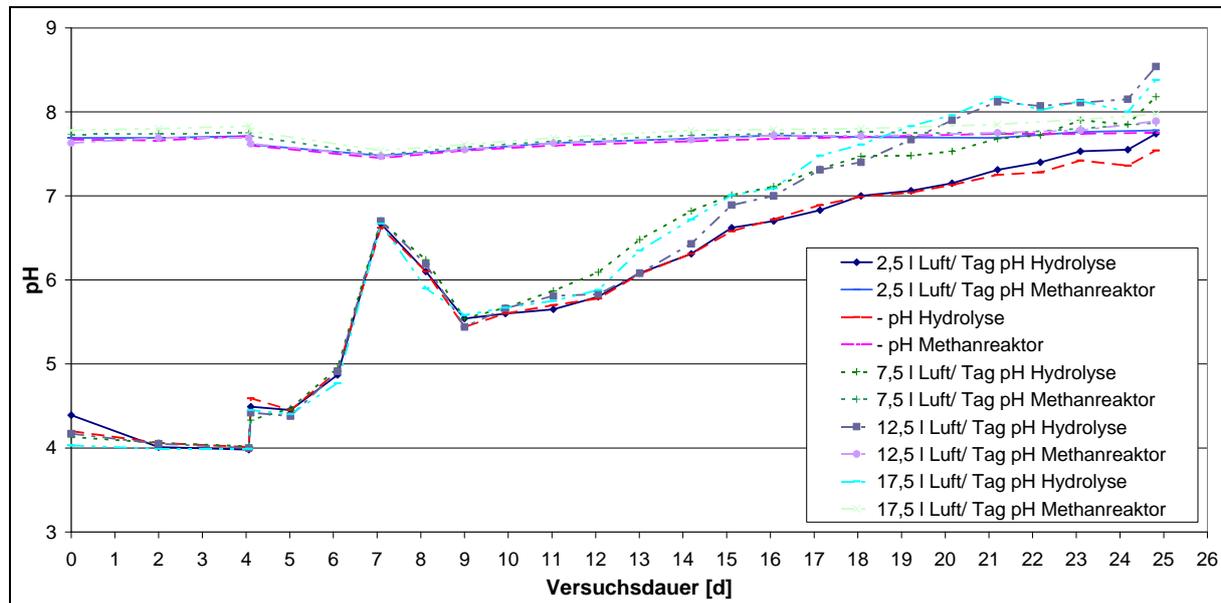


Abbildung 20: Verlauf der pH-Werte bei der Zudosierung von Luft in die Hydrolysen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Die CSB-Ausbeuten variieren leicht in einem engen Bereich von 776 bis 800 g CSB/ kg oTS. Auch die Methanerträge und die Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen lässt kaum Unterschiede erkennen (Tabelle 14). Zu bemerken ist, dass zwischen 17 und 25 % des Methans in den Hydrolysen gebildet wird. In der Praxis würde dieser Anteil als klimaschädliches Gas in die Atmosphäre entweichen und stände nicht zur Energieerzeugung zur Verfügung.

Tabelle 14: CSB-Ausbeuten, spezifische Methanerträge und die Verteilung der Methanproduktion auf die Prozessphasen bei der Eindosierung von Luft in die Hydrolysen (Substrat: Grassilage, Hydrolysetemp. 55 °C)

Luftvolumen [l/ d]	2,5	-	7,5	12,5	17,5	Mittelwerte Luftedosierung	
CSB-Ausbeute [g CSB/ kg oTS] ²⁾	800	787	782	799	776	789±12	
Spez. Methanertrag [l _N / kg oTS]	321	332	331) ¹⁾	303	319±14	
Verteilung der Methanproduktion [%]	Hydrolyse	17	22	25) ¹⁾	20	21±4
	Methanreaktor	83	78	75) ¹⁾	80	79±4

¹⁾: Die Variante mit 12,5 l Luft/ Tag wurde wegen eines undichten Gasspeichers aus der Auswertung genommen.

²⁾: CSB-Ausbeuten sind interpoliert.

II.3. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des Fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das in diesem Projekt entwickelte Verfahren bietet folgende Vorteile, die es für eine Anwendung in der Praxis lohnenswert erscheinen lassen:

- Erweiterungsmöglichkeit des Substratspektrums im Biogasbereich auf problematische, schwer rührbare Substrate durch stabile Biologie der zweiphasigen Prozessführung und durch nicht durchmischte Fermenter
- Verbesserung der Ausnutzung des Reaktorvolumens gegenüber einphasigen Garagenfermentern durch Wegfall der Animpfung mit ausgefaultem Material.
- Schnellere Vergärung als bei einphasigen Biogasanlagen.
- Gute Eignung zur Aufbereitung und Einspeisung des Biogases in das Erdgasnetz, wegen des hohen Methangehaltes des aus den Methanreaktoren gewonnen Gases.

Wirtschaftlicher Nutzen

Die Ergebnisse dieses Teilprojektes fanden eine Umsetzung in die Praxis durch den Verbundpartner BTU Cottbus und das Ingenieurbüro GICON. Der Zuwendungsempfänger leistet zudem beratende Tätigkeiten für ein weiteres Ingenieurbüro, das das entwickelte Verfahren in einer abgewandelten Variante umsetzen möchte.

Wissenschaftlicher Nutzen

Die Ergebnisse des Projektes wurden, wie in Kapitel II.5 näher beschrieben, zu Veröffentlichungen genutzt. Zudem bilden die Ergebnisse die Grundlage für das Verbundvorhaben FABES-Modul (gerichteter fermentativer Aufschluss von Biomasse zur kombinierten energetischen und stofflichen Nutzung), an denen neben fünf wissenschaftlichen Einrichtungen auch Partner aus der Wirtschaft teilhaben. Mit einer weiteren Firma ist man noch in Verhandlungen zu einer Kooperation und damit zu weiteren Projektanträgen, die sich an das FABES-Modul anlehnen und auf den ermittelten Ergebnissen dieses Projektes aufbauen.

Der Transfer der Ergebnisse in eine Anwendung in der Biogaswirtschaft ist also gegeben und ein Beitrag zum Ausbau der Führung Deutschlands auf dem Gebiet der erneuerbaren Energien damit auch.

II.4. Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Dem Zuwendungsempfänger sind im Verlauf des Vorhabens keine Ergebnisse von außerhalb des Verbundes bekannt geworden, die das Ergebnis der Arbeit beeinflussen.

II.5. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

Die Ergebnisse des Projektes wurden durch Artikel in Fachzeitschriften und Vorträge und Poster auf Fachtagungen veröffentlicht (Tabelle 15). Es ist zudem die Veröffentlichung der Ergebnisse in einer Dissertation geplant. Es wurden auch zahlreiche Laborführungen durchgeführt, in denen das Projekt interessierten deutschen und internationalen Besuchern vorgestellt wurde. Außerdem wurden im Rahmen des Projektes zwei Masterarbeiten angefertigt.

- Maurer, C. (2007): Nachweis von Methanbakterien in einer diskontinuierlichen zweiphasigen Biogasanlage. Masterthesis. Universität Hohenheim. Hohenheim
- Ahmad, T. (2008): Process Research into the Hydrolysis of Discontinuous Two-Stage Anaerobic Conversion of Biomass. Masterthesis. Universität Hohenheim. Hohenheim

Tabelle 15: Übersicht über die Veröffentlichungen zum Projekt FKZ 03SF0317D

Artikel/ Tagungsbandbeitrag	Vortrag	Poster
	X	
	X	
	X	
	X	
	X	
	X	
	X	
	X	
X	X	
	X	
X		
	X	

Tabelle 15: Übersicht über die Veröffentlichungen zum Projekt FKZ 03SF0317D
 (Fortsetzung 1)

Artikel/ Tagungsbandbeitrag	Vortrag	Poster	
X			PREISLER D.; SHAH, A.; ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2008): Untersuchungen zur Hydrolyse von Maisstroh. Landtechnik 1/2008. Seite 30 - 31
	X		Präsentation der Ergebnisse des Teilprojektes beim Netzwerktreffen des BCN 13.-14.03.08
	X		AHMAD, T. UND ZIELONKA, S.: Process research into the hydrolysis of discontinuous, two-stage, anaerobic conversion of biomass, Ausgewählte Kapitel der Tierhaltung 28.04.08
X	X		ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2008): Research into the development of a two stage process with bioleaching for digesting grass silage. In: AgEng 2008 Book of Abstracts/ Conference Proceedings CD, 23 – 25 Juni, Hersonissos Griechenland
	X		ZIELONKA, S.: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens der Vergärung von Grassilage durch Zweiphasige Prozessführung mit Bioleaching – erste Ergebnisse -, Ausgewählte Kapitel der Tierhaltung 29.06.08
		X	ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. UND JUNGBLUTH, T. (2009): Vergärung von Grassilage durch zweiphasige Prozessführung. Eröffnung der Forschungsbiogasanlage der Universität Hohenheim. Eringen unter Achalm, 19.07.08
	X		Präsentation der Ergebnisse des Teilprojektes beim Netzwerktreffen des BCN 09.-10.10.08
	X		ZIELONKA, S.: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens der Vergärung von Grassilage durch Zweiphasige Prozessführung mit Bioleaching – erste Ergebnisse -, Ausgewählte Kapitel der Tierhaltung 12.01.09
X	X		ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2009): Vergärung von Grassilage in einer zweiphasigen Prozessführung, Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 68, Potsdam-Bornim 2009)
		X	ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2009): Vergärung von Grassilage durch zweiphasige Prozessführung. 5. Fachtagung: Biogas 2009 – Energieträger der Zukunft. VDI. 24. /25. Juni 2009, Stuttgart
			ZIELONKA, S.: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens der Vergärung von Grassilage durch Zweiphasige Prozessführung mit Bioleaching. DBFZ Biogasfachgespräche. Leipzig,

Tabelle 15: Übersicht über die Veröffentlichungen zum Projekt FKZ 03SF0317D
 (Fortsetzung 2)

Artikel/ Tagungsbandbeitrag	Vortrag	Poster	
X			ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2009): Zweiphasige Vergärung nachwachsender Rohstoffe – Vergleich verschiedener Substrate. Landtechnik 64 (4/2009). Seite 268 – 271
X		X	ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2009): Digestion of grass silage by a two-phase biogas process. Internationale Wissenschaftstagung - Biogas Science 2009 - science meets practice. 02. - 04. Dezember 2009, Erding. Band 3, Seite 579 - 586
	X		ZIELONKA, S.: Untersuchungen zur Entwicklung eines optimalen Verfahrens der Vergärung von Grassilage durch Zweiphasige Prozessführung mit Bioleaching – erste Ergebnisse -, Ausgewählte Kapitel der Tierhaltung 11.01.10
X			Eingereicht: ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H. und JUNGBLUTH, T. (2010): Digestion of grass silage by a two-phase biogas process. In: Engineering in Life Science.

III. Literatur

- N.N. (2010). Biogas Crops Network. <http://www.biogas-network.de/biogas-crops-network-bcn>
- N.N. (2010). Biogasanlagen in Deutschland. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR). <http://www.bio-energie.de/biogas.html>
- BMBF a (2010). Bekanntmachung von 16.03.2004 – 1. Zuwendungszweck, Rechtsgrundlage. <http://www.bmbf.de/foerderungen/2200.php>
- BMBF b (2010). Bekanntmachung von 16.03.2004 – 2. Gegenstand der Förderung. <http://www.bmbf.de/foerderungen/2200.php>
- BRULÉ, M., OECHSNER, H., FISCHER, L., LEMMER, A., und JUNGBLUTH, T. (2007). Zusatz von Faserspaltenden Enzymen zur Steigerung der Biogasausbeute von Energiepflanzen. In "Fortschrit beim Biogas - Biogasproduktion aus landwirtschaftlicher Biomasse und organischen Reststoffen" (F. e. V. GERBIO, ed.), pp. 273 - 278. IBBK, Stuttgart.
- HELFFRICH, D., und OECHSNER, H. (2003). Hohenheimer Biogasertragstest: Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse. *Agrartechnische Forschung* **9 (1/3)**, 27 - 30.
- KALTSCHMITT, M., und SCHOLWIN, F. (2005). Ziele der Handreichung. In "Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung" (F. N. R. e. V., ed.), pp. 21 - 24. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Gülzow.
- KUSCH, S. (2007). Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierlich betriebenen Feststofffermentationsanlagen. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart.
- LEMMER, A. (2005). Kofermentation von Grüngut in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Dissertation, Universität Hohenheim, Hohenheim.
- MILLER, G. L. (1959). Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Anal. Chem.* **31**, 426-428.
- RÖSCH, C. (2007). Abschätzung der verfügbaren Grünlandflächen in Baden-Württemberg und ihr Beitrag zur Energieversorgung. In "Vorstellung des Abschlussberichts und der Ergebnisse des Forschungsprojekts des MLR „Energie aus dem Grünland – eine nachhaltige Entwicklung?“, Stuttgart.

- VINTILOIU, A., BRULÉ, M., LEMMER, A., OECHSNER, H., und JUNGBLUTH, T. (2009). Einfluss der Temperatur und des pH-Wertes auf die Aktivität von Enzymen im Biogasprozess. *Landtechnik* **64**, 22 - 24.
- VON BREDOW, H. (2009). Der Technologiebonus für innovative Anlagentechnik. In "Biogasanlagen im EEG 2009" (LOIBL; MASLATON; und v. BREDOW, eds.), pp. 71 - 85. Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- WEILAND, P. (2006). Stand der Technik bei der Trockenfermentation – Aktuelle Entwicklungen. In "Gülzower Fachgespräche, Trockenfermentation – Stand der Entwicklungen und weiterer F+E-Bedarf", Vol. 24, pp. 22 - 37. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V., Gülzow.
- WELLINGER, A., BASERGA, U., EDELMANN, W., EGGER, K., und SEILER, B. (1991). "Biogas-Handbuch – Grundlagen-Planung-Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen," Verlag Wirz, Arau.
- WOOD, T. M., BHAT, K. M., und WILLIS, A. W. A. S. T. K. (1988). Methods for measuring cellulase activities. In "Methods in Enzymology", Vol. Volume 160, pp. 87-112. Academic Press.