

UNIVERSITÄT HOHENHEIM



Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie

# Schlussbericht

**Verbundprojekt:**

FABES-Modul

Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung

**Teilprojekt:**

Verfahrenstechnik

Förderkennzeichen: 03SF0346E

Hohenheim, Juni 2013

## Schlussbericht

entsprechend den allgemeinen Nebenbestimmungen für Zuwendungen des Bundesministeriums für Bildung und Forschung zur Projektförderung auf Ausgangsbasis (ANBest-BMBF 98); Nr. 3.1

<u>Ausführende Stelle:</u>	Universität Hohenheim, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie
<u>Förderkennzeichen:</u>	03SF0346E
<u>Verbundprojekt:</u>	FABES-Modul: Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung
<u>Teilprojekt:</u>	Verfahrenstechnik I
<u>Projektzeitraum:</u>	01.04.2009 – 31.10.2012
<u>Projektleitung:</u>	Dr. Hans Oechsner, Dr. Andreas Lemmer
<u>Autoren des Schlussberichts:</u>	Lindner, Jonas Hahn, Friederike Lemmer, Andreas, Dr. Zielonka, Simon, Dr.

Dieses Projekt wurde gefördert vom BMBF

GEFÖRDERT VOM



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

---

## Inhaltsverzeichnis

<i>Abbildungsverzeichnis</i> .....	6
<i>Tabellenverzeichnis</i> .....	9
<i>Abkürzungen</i> .....	11
<i>I Kurzdarstellung</i> .....	12
1 <i>Aufgabenstellung und Zielsetzung</i> .....	13
1.1    Aufgabenstellung des Verbundes.....	13
1.2    Aufgabenstellung und Zielsetzung des Teilprojektes .....	15
2 <i>Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde</i> ....	17
2.1    Politische Rahmenbedingungen .....	17
2.2    Prozessbiologische Grundlagen .....	20
2.3    Technischer Entwicklungsstand der zweiphasigen Vergärung .....	24
2.3.1    Technik der zweiphasigen Vergärung .....	24
2.3.2    Zweiphasige Vergärung mit diskontinuierlichem Perkolationsfermenter .....	25
2.4    Folgerung für das Teilprojekt.....	26
3 <i>Planung und Ablauf des Vorhabens</i> .....	28
3.1    Vorgehensweise bei der Entwicklung der Verfahrenstechnik .....	28
3.1.1    Massenbilanz .....	28
3.1.2    Raumprogramm.....	29
3.1.3    Erstellung R&I Schema .....	29
3.1.4    Erstellung Ablaufplan zur Anlagensteuerung.....	29
3.2    Durchgeführte Analysen .....	30
3.3    Berechnete Kenngrößen .....	36
3.4    Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	40

---

<i>II</i>	<i>Eingehende Darstellung</i> .....	43
4	<i>Ergebnisse</i> .....	44
4.1	Entwicklung der Verfahrens- und Steuerungstechnik .....	44
4.1.1	Grundsätzlicher Lösungsansatz der kontinuierlichen Hydrolyse und Methanogenese .....	44
4.1.2	Verfahrenstechnischer Lösungsansatz des FABES-Moduls .....	45
4.1.3	Entwicklung der Anlagensteuerung des FABES-Moduls .....	53
4.2	Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse .....	72
4.2.1	Vorversuche .....	72
4.2.2	Verwendete Substrate zur Ermittlung des Einflusses des pH- Wertes in der Hydrolyse .....	73
4.2.3	Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses des pH-Wertes auf den Abbaugrad der Substrate und den Methanertrag .....	75
4.2.4	Stabilität des pH-Wertes in der Hydrolyse bei verschiedenen Soll- pH-Werten .....	77
4.2.5	Einfluss des Soll-pH-Wertes auf die Intermediatbildung .....	78
4.2.6	Einfluss des Soll-pH-Wertes auf den spezifischen Methanertrag .....	79
4.2.7	Massenbilanz bei verschiedenen Soll-pH-Werten .....	80
4.3	Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes im FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung .....	82
4.3.1	Auswahl des Testsubstrates .....	82
4.3.2	Versuchsplanung zur Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes .....	84
4.3.3	Ergebnisse der Untersuchungen zur Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes .....	87
5	<i>Diskussion der Ergebnisse</i> .....	92
5.1	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	92

---

5.2	Voraussichtlicher Nutzen des Verfahrens, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse .....	94
5.3	Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen .....	94
6	<i>Veröffentlichungen</i> .....	96
7	<i>Zahlenmäßiger Nachweis</i> .....	98
8	<i>Zusammenfassung</i> .....	99
9	<i>Literatur</i> .....	101

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Bestandsentwicklung Biogasanlagen (FNR, 2013) .....	17
Abbildung 2:	Abbaustufen der Methangärung (nach BRYANT, 1979) .....	21
Abbildung 3:	Thermodynamisches Fenster (THAUER et al.,1977) .....	23
Abbildung 4:	Die Versuchsbiogasanlagen FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung (im Vordergrund) und FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung (im Hintergrund) .....	45
Abbildung 5:	Lochsieb mit Bürste und Rührwerk des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung .....	47
Abbildung 6:	Rohrleitungs- und Instrumentenplan des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung mit Hydrolysefermenter, den Methanreaktoren, der Speicherung des Biogases und Weiterleitung zur Gasmessstrecke.....	49
Abbildung 7:	Rohrleitungs- und Instrumentenschema des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung (ESCHER et al., 2013) .....	50
Abbildung 8:	Externe Fest- / Flüssig-Trennung des FABES-Modul vor der Inbetriebnahme („Bioleaching“) .....	52
Abbildung 9:	Programmablaufplan der Heizung des Hydrolysefermenters des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung mittels einer klassischen Zweipunktregelung .....	56
Abbildung 10:	Programmablaufplan des Rührwerks im Hydrolysefermenter des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung im Intervallbetrieb (Lindner, 2012) .....	57
Abbildung 11:	Programmablaufplan des Rührwerks im Hydrolysefermenter des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung im Dauerbetrieb (Lindner, 2012) .....	57
Abbildung 12:	Programmablaufplan der Umwälzpumpe im Methanreaktor des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung .....	59
Abbildung 13:	Programmablaufplan der „pH-Wert Regulierung im Hydrolysefermenter“ mittels einer klassischen Zweipunktregelung.....	62

---

Abbildung 14:	Programmablaufplan der „Messwertspeicherung“ an der Versuchsanlage .....	64
Abbildung 15	„Siemens Logo“ Steuerung mit LOGIKMODUL und drei Erweiterungsmodule, digitale Ein- und Ausgänge, Analogeingänge und Pt 100/Pt 1 000 Analogeingänge (Foto: Jonas Lindner) .....	66
Abbildung 16:	Exemplarischer Verlauf des pH-Wertes im Hydrolysefermenter in der Versuchsphase pH 7,5; Zeitpunkte der Fütterung (rote Linie); Zeitpunkte der Entnahme des Hydrolysats (grüne Linien) .....	73
Abbildung 17:	Vergleich der vorgegebenen Soll-pH-Werte und der realisierten Ist-pH-Werte im Hydrolysefermenter mit interner Fest-/Flüssigtrennung .....	78
Abbildung 18:	Einfluss der Soll-pH-Werte im Hydrolysefermenter auf das Essigsäureäquivalent und die CSB-Konzentration des Hydrolysates, FABES-Modules mit interner Fest- / Flüssig-Trennung.....	79
Abbildung 19:	Substratspezifischer Methanertrages des FABES-Modules mit interner Fest- / Flüssig-Trennung bei verschiedenen Soll-pH-Werten im Hydrolysefermenter, Substrat: Maissilage .....	80
Abbildung 20:	Massenbilanz für das gesamte FABES-Modul (Hydrolysefermenter und Methanreaktor) bei verschiedenen pH-Werten; Interne Fest-Flüssigtrennung; Substrat: Maissilage ...	82
Abbildung 21:	Fettsäurekonzentration im Hydrolysefermenter des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung; Versuchsphase 1 und 2, thermophile Vergärung (60 °C) von Heu und Stroh.....	87
Abbildung 22:	pH-Wert Regulierung im Hydrolysefermenter der Anlage FABES Typ1; thermophile Vergärung (60 °C) von Heu und Stroh, Versuchsphase 1, kein Einsatz von Enzymen oder Prozessadditiven.....	88

---

Abbildung 23:	Methangehalt des im Hydrolysefermenter (HF) und im Methanreaktor (MR) gebildeten Biogases und Anteile der Prozessschritte an der CH <sub>4</sub> -Produktion der Gesamtanlage, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung .....	89
Abbildung 24:	Substratspezifischer Methanertrag des im Methanreaktor (MR) gebildeten Biogases sowie der Gesamtanlage in den Versuchsphasen, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Anlage Typ1 (Hahn et al., 2012) .....	90
Abbildung 25:	Methangehalt des in dem Hydrolysefermenter und im Methanreaktor gebildeten Biogases und Anteile der Prozessschritte an der CH <sub>4</sub> -Produktion der Gesamtanlage, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Modul mit externer Fest / Flüssig-Trennung .....	91

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Analysegrößen, Einheiten, Analyseverfahren und – häufigkeiten der Maissilage und des Hydrolysats und des Methanreaktoreffluents am FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung .....	31
Tabelle 2:	Analyseparameter und Methode der Analysen nach „Weender / van Soest“ der Maissilage für die Versuche an der FABES- Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung.....	35
Tabelle 3:	Erforderliche Variablen, deren einstellbare Einheiten und die einzustellenden Zielgrößen für den Versuch pH 5,5 am FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung (Lindner, 2012).....	54
Tabelle 4:	Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Heizung Hydrolyse-fermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen.....	55
Tabelle 5:	Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Rührwerk Hydrolyse-fermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen.....	58
Tabelle 6:	Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Rührwerk Hydrolyse-fermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und Internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen.....	59
Tabelle 7:	Zustandstabelle des Programmkonstrukts „pH-Wert Regulierung Hydrolysefermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen.....	61

Tabelle 8:	Zustandstabelle des Programmkonstrukts der „Messwertspeicherung“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen.....	64
Tabelle 9:	Bezeichnungen, Sicherungsarten und Auslöseströme der verwendeten Sicherungen für die Stromverteilung der Anlagensteuerung.....	65
Tabelle 10:	Technische Spezifikationen von dem „Siemens Logo“ Logikmodul und der Erweiterungsmodule, die in der Steuerung eingebaut sind.....	67
Tabelle 11:	Ein- und Ausgangsliste der Steuerung mit Digitaleingängen, Digitalausgängen, Analogeingängen sowie Analogeingängen für Pt 100/Pt 1 000 Thermoelemente .....	68
Tabelle 12:	Herkunft, Masse und Zusammensetzung der Substrate zur Erstbefüllung des Hydrolysefermenters vor Versuchsbeginn .....	74
Tabelle 13:	Inhaltsstoffe der verwendeten Maissilage, Versuche zur pH-Wert Regulierung, FABES-Modul mit interner Fest-/Flüssigtrennung.....	75
Tabelle 14:	Versuchsphasen, Anzahl ausgewerteter Versuchstage, Anzahl der Methanreaktoren (MR), Raumbelastung (Br) und Feststoffverweilzeit (SRT) in dem Hydrolysefermenter bezogen auf das Gesamtvolumen und das Feststoffvolumen (FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung; .....	76
Tabelle 15:	oTS-Bilanzen bei den drei Versuchsvarianten .....	81
Tabelle 16:	Laboranalyse der Substrates „Reststoff-Mix“ .....	83
Tabelle 17:	Beschreibung der Versuchs-Varianten FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung .....	85
Tabelle 18:	Versuchsphasen und Versuchsvarianten des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung; Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes .....	86

## Abkürzungen

ATB	Agrartechnik Potsdam Bornim
BCN	Biogas Crops Network
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DN	Diameter Nominal (Nennweite)
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
el	elektrisch
FABES	Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung
FFS	Flüchtige Fettsäuren
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
FvB	Fachverband Biogas
HBT	Hohenheimer Biogas Ertragstest
HPLC	High-Pressure-Liquid-Chromatographie
IASP	Verein zur Förderung stadttökologischer Projekte e.V.
LfL	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
oTS	organische Trockensubstanz
TS	Trockensubstanz

---

# I Kurzdarstellung

# 1 Aufgabenstellung und Zielsetzung

## 1.1 Aufgabenstellung des Verbundes

Im Dezember 2007 wurde auf der Klimaschutzkonferenz der Vereinten Nationen beschlossen, die Aktivitäten zur Förderung des Klimaschutzes weiter auszubauen. In Anbetracht der voranschreitenden Klimaveränderungen stimmten die beteiligten Länder darüber ein, dringend gegen den Klimawandel vorzugehen (DA COSTA GOMEZ, 2008). Vor dem Hintergrund dieser globalen Bemühungen zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen sind die Ausdehnung der erneuerbaren Energien zur Energieproduktion sowie die Steigerung der Energieeffizienz wesentliche Politikbestandteile (BMU, 2009). Damit die Erhöhung des Anteils erneuerbarer Energien am gesamten Energieverbrauch der Europäischen Union verwirklicht werden kann, müssen in allen Bereichen, in denen Energie verbraucht wird, vermehrt erneuerbare Energien genutzt werden. Bis zum Jahr 2020 soll der Anteil der erneuerbaren Energien am Gesamt-Bruttostromverbrauch auf mindestens 30% erhöht und anschließend kontinuierlich weiterhin gesteigert werden. In diesem Rahmen wurde sich für eine verstärkte Nutzung der Biomasse ausgesprochen, ihr Anteil an der Energieversorgung soll zukünftig deutlich vergrößert werden (BMU, 2011).

Ein wichtiges Instrument beim Ausbau der Nutzung von erneuerbaren Energien ist das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) (BMU, 2012). Dieses hat in den vergangenen Jahren zu einer verstärkten Ausdehnung der Biogasanlagen geführt, die vorrangig Energiepflanzen als Gärsubstrat einsetzen (FNR, 2012). Die Biogasproduktion durch Vergärung geeigneter Biomasse ist eine vielversprechende Möglichkeit zur Energieerzeugung - sie schont fossile Energieträger und dient dem Klimaschutz (BMU, 2009).

Die Hightech-Strategie der Bundesregierung unterstützt das Ziel, den Anteil von Biomasse an der Energieversorgung zukünftig deutlich zu erhöhen. Um dieses Ziel durch neue Impulse aus der Forschung zu erreichen, schrieb das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Einvernehmen mit dem Bundesministerium für

Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) die Förderaktivität "Bio-Energie 2021 - Forschung für die Nutzung von Biomasse" aus. Mit der Initiative "Bio-Energie 2021" sollten moderne grundlagenorientierte sowie ganzheitliche Forschungsansätze (Vorlaufforschung) für die energetische Nutzung von Biomasse verfolgt werden.

Die Ziele der Förderinitiative lauteten im Einzelnen (KRÜGER, 2008):

- „Ausbau der klimaneutralen Energieversorgung
- Reduktion der Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen
- Steigerung der Effizienz bei der Erzeugung und Nutzung landwirtschaftlicher Rohstoffe
- Abfederung der Konkurrenz zwischen Energie- und Nahrungs- bzw. Futtermittelproduktion: Nutzung von „nicht-essbarer“ Biomasse wie Holz und Stroh sowie von Rest- und Abfallstoffen
- Kopplung von energetischen und stofflichen Nutzungspfaden“

Das „Verbundvorhaben FABES-Modul: Bioraffinerie-Modul zum gerichtetermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung“ ist eingebunden in die Kategorie Modul A „Bioraffinerie der Zukunft“ – Umsetzung von integrativen Gesamtkonzepten für energetische und stoffliche Nutzung von Pflanzen (Bioraffinerie-Konzepte) der Forschungsinitiative „Bio-Energie 2021“. Das Ziel des Verbundprojektes „FABES-Modul“ war gemäß Antrag, „die Grundlagen für ein innovatives Bioraffinerie-Energie-Modul zu erforschen, welches durch eine große Flexibilität bei den Ausgangsstoffen und die wahlweise stoffliche oder energetische Nutzung der Zwischenprodukte zu einem zentralen Baustein für zukünftige Bioraffinerie-Konzepte entwickelt werden sollte“. Unter Berücksichtigung des schwer abbaubaren Gärsubstrates sowie der ökonomischen und ökologischen Nachhaltigkeit agrarischer Produktionskreisläufe sollte dafür ein gerichtetermentativer Aufschluss (exakte Milieu-Steuerung, Zugabe pilzlicher Enzyme und geeigneter Mikroorganismen) mit einer innovativen Verfahrenstechnik kombiniert werden. Außerdem galt es eine Möglichkeit zu schaffen, gereinigte und nicht abbaubare Faserbestandteile des Gärsubstrates aus dem Prozess abzutrennen, um sie einer stofflichen Verwertung oder weiteren energetischen Nutzung (z.B. ackerbaulich,

industriell, thermisch) zuführen zu können. Die übrigen Stoffe sollten zu Biogas mit einem höchstmöglichen Methangehalt umgesetzt werden. Zielführend war die Steigerung der Gesamteffizienz der Methangewinnung aus den schwer abbaubaren Neben- und Reststoffen. Das übergreifende Ziel lautete war dabei die Steigerung des Nettoenergieertrages pro Flächeneinheit durch Nutzung von Reststoffen in Verbindung mit effizienter Umwandlung der Biomasse.

Zu den Forschungsschwerpunkten des FABES-Verbundes zählten im Einzelnen:

1. Biokatalytischer Aufschluss von Nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo): Entwicklung eines Enzymproduktes zur Steigerung der Methanausbeute;
2. Mikrobiologische Optimierung der Hydrolyse: Prozessbeschleunigung und Effizienzsteigerung am Modells substrat;
3. Entwicklung der Verfahrenstechnik: FABES-Modul;
4. Mikrobiologische Prozessanalyse: Verfahrensentwicklung und -optimierung für mikrobielle Stoffumwandlungsprozesse;
5. Ökologisch-ökonomische Bewertung: Effizienz-Analyse der energetischen Verwertung;
6. Modellierung und Simulation der Biogasproduktion: Entwicklung von Methoden und Software zur Simulation der Biogas-Produktion.

Die unter Punkt 2 und 3 aufgeführten Aufgabenbereiche nehmen Bezug zu der Fragestellung, inwieweit durch die Entwicklung einer speziellen Verfahrenstechnik und ohne den Zusatz von Additiven, der pH-Wert im ersten Prozessschritt geregelt werden kann, um einen gerichtet-fermentativer Aufschluss der Biomasse zu ermöglichen.

## **1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung des Teilprojektes**

Das wissenschaftliche und technische Ziel des hier vorgestellten Teilprojektes „Verbundvorhaben FABES-Modul: Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für eine kombinierte energetische und stoffliche Verwertung: Verfahrenstechnik I“ war die Entwicklung und der Betrieb eines kontinuierlichen

zweiphasigen Verfahrens zur optimierten Vergärung schwer abbaubarer lignocellulosereicher Substrate und die Produktion definierter Intermediate und Endprodukte.

In einem zweiphasigen anaeroben Fermentations-System werden die Prozessschritte der Säurebildung von der Methanogenese physikalisch voneinander separiert. Dadurch können, anders als in einem einphasigen System, günstigere Milieubedingungen für die jeweils beteiligten Mikroorganismen erreicht werden. Durch diese Auftrennung der Mikrobiologie ist eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der hydrolytischen Mikroorganismen zu erwarten.

Die Aufgabe des Teilprojektes bestand dabei in der verfahrenstechnischen Entwicklung und Erprobung des FABES-Moduls, bestehend aus den drei Komponenten optimierte Hydrolyse, kontinuierliches Bioleaching und Festbettreaktor als Methanisierungsstufe sowie der Entwicklung der notwendigen Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik. Das Bioraffinerie-Energiemodul sollte auf den neuesten Erkenntnissen der Biogasforschung basieren und sowohl allein stehend also auch eingebunden in eine Bioraffinerie zur Energie- und Rohstoffproduktion eingesetzt werden können.

Abgeleitet aus den übergeordneten Zielsetzungen wurden folgende Einzelziele für Projekt definiert:

- Bau und Betrieb einer enzymatischen Hydrolyse
- Entwicklung eines kontinuierlichen Bioleachings zur Trennung der flüssigen von der festen Phase der Substrats (Faserstoffe)
- Bau und Betrieb eines Hochleistungs- Festbettmethanreaktors zur Umsetzung des mit organischen Säuren beladenen Perkolats zu Methan
- Entwicklung einer Steuerungstechnik, die einen automatischen Betrieb ermöglicht (zusammen mit dem Praxispartner AVAT)
- Gezielte Ausrichtung der Milieubedingungen der Hydrolyse auf die Enzyme und Mikroorganismen (gerichtet-fermentativer Aufschluss)
- Produktion definierter Intermediate und Endprodukte („Designer-Produkte“)

## 2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

### 2.1 Politische Rahmenbedingungen

Seit Inkrafttreten des EEG im Jahr 2000 und der Novellierung im Oktober 2008 ist die Anzahl der Biogasanlagen rapide angestiegen. Waren im Jahr 2004 vor der Novelle deutschlandweit lediglich 2 010 Anlagen in Betrieb, stieg die Anlagenanzahl im Jahr 2008 bereits auf 3 891. Einen weiteren Wachstumsschub auf dem Biogassektor bewirkte die Novellierung des EEG zum 01.01.2009. Im Jahr 2012 betrug die installierte elektrische Leistung bereits 3.352 MW<sub>el</sub> (FNR nach FACHVERBAND BIOGAS, 2013) (Abbildung 1).

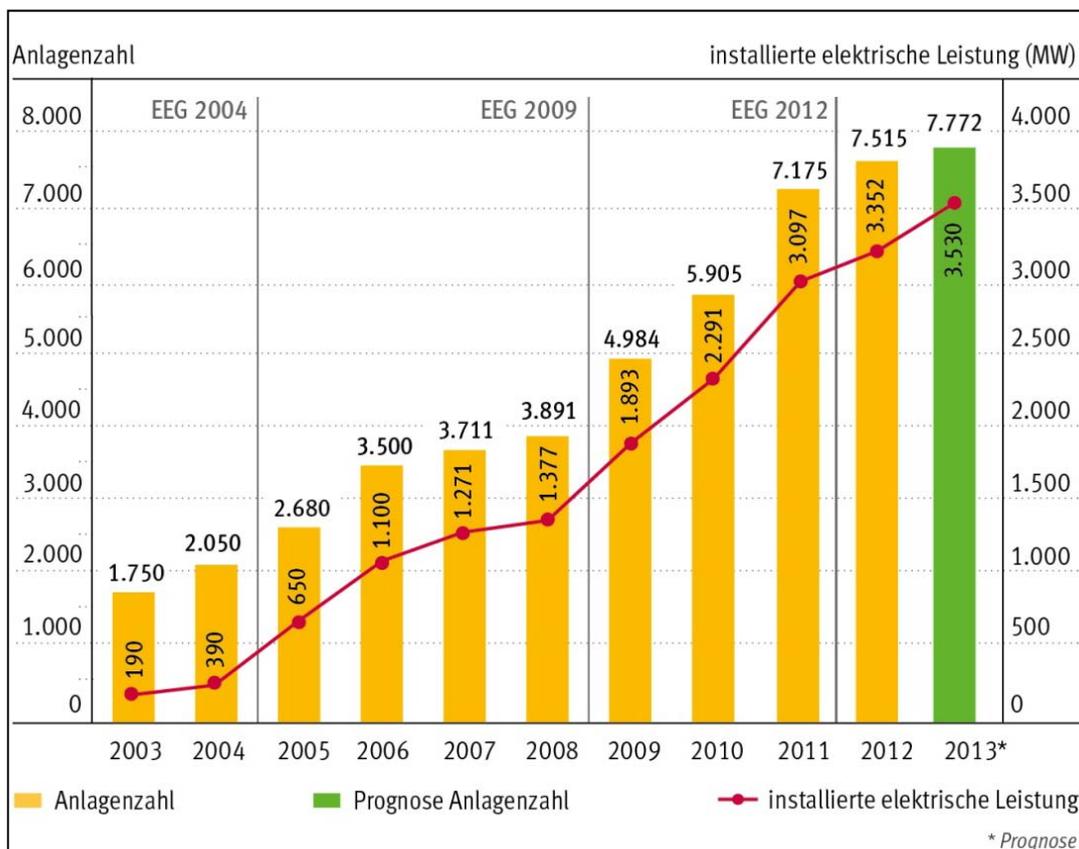


Abbildung 1: Bestandsentwicklung Biogasanlagen (FNR, 2013)

Als eine der Maßnahmen zum Ausbau der Erneuerbaren Energien, zur Erhöhung der Energieeffizienz und zum Klimaschutz hat die Bundesregierung im August 2007 in Meseberg das Integrierte Energie- und Klimaschutzprogramm verabschiedet. Beschlossen wurde u.a., dass der Anteil der Bioenergie am Primärenergieverbrauch bis 2020 gegenüber 2007 zu steigern ist (BMU, 2007). Damit reagierte die Bundesregierung auf die Zielvorgaben des Europäischen Rates vom März 2007, den Anteil der erneuerbaren Energien an ihrem Endenergieverbrauch auf 20% im Jahr 2020 zu erhöhen. Der Ausbau der Biomassenutzung soll ökonomisch und ökologisch effizient sein sowie den Kriterien der Nachhaltigkeit entsprechen. Kriterien sind u.a. die Reduzierung der Treibhausgasemissionen, die Stärkung der regionalen Wertschöpfung, die Entwicklung der Beschäftigung in der Land- und Forstwirtschaft sowie in der Industrie und die Begrenzung von Nutzungskonflikten. In diesem Rahmen sollen Konversionsprozesse optimiert, neue Technologien erforscht und bisher ungenutzte Biomassepotenziale erschlossen werden.

Um den Anteil der Biomasse an den erneuerbaren Energien zu steigern, wurde bereits im Jahre 2005 von der Europäischen Kommission ein Biomasseaktionsplan vorgelegt. Dieser sollte die Mitgliedsstaaten zu einer verstärkten energetischen Nutzung der Biomasse anregen. Ein entsprechendes Konzept dazu stellt der nationale Biomasseaktionsplan dar, der im Jahre 2009 veröffentlicht wurde.

Aufgrund der gestiegenen Agrarpreise und Preise für nachwachsende Rohstoffe kam es in den Jahren 2007/2008 zu einer der ersten Krisen im Biogassektor (DE GRAAF und FENDLER, 2010). Neue oder bisher unzureichend genutzte Biomassepotenziale galt es zu erschließen, z.B. durch eine stärkere Gewichtung des Einsatzes von organischen Rest- und Abfallstoffen sowie Landschaftspflegematerial.

Bisher werden in Biogasanlagen vorwiegend Energiepflanzen zusammen mit Wirtschaftsdüngern (v.a. Rindergülle) als Gärsubstrate eingesetzt. Im Jahre 2008 lag in Deutschland der Anteil an tierischen Exkrementen als Inputstoffe für Biogasanlagen bei 43%, dicht gefolgt von den nachwachsenden Rohstoffen mit 41% (78% Mais). Bei den restlichen Komponenten handelte es sich um Bioabfälle (10%) sowie landwirt-

schaftliche und industrielle Reststoffe (6%), die eher eine untergeordnete Rolle spielen (DE GRAAF und FENDLER, 2010).

In der Neufassung des EEG von Januar 2009 wurde dies berücksichtigt, so dass sich die wichtigsten Neuregelungen auf die Steigerung des Einsatzes landwirtschaftlicher Rest- und Abfallstoffe und auf die Verbesserung der Energieeffizienz bezogen. Dazu wurde u.a. die Verwendung von pflanzlichen Reststoffen in Biogasanlagen vereinfacht. Auch der nationale Biomasseaktionsplan sieht vor, dass die Nutzungskonkurrenz um landwirtschaftliche Flächen reduziert und die Effizienz der Biomassenutzung verbessert werden muss (BMU, 2010). Die energetische Verwertung von landwirtschaftlichen Nebenprodukten und Reststoffen (z.B.: Biomasse aus der Landschaftspflege) bietet das notwendige Potenzial, dass dazu beiträgt die Konkurrenz um landwirtschaftliche Nutzflächen zu entschärfen und die Substratflexibilität der Biogasanlagenbetreiber zu vergrößern.

Des Weiteren unterstützt der Biomasseaktionsplan die Koppelnutzung, d.h. dass Rohstoffe energetisch und zugleich stofflich verwertet werden sollen. Dies erfolgt in so genannten Bioraffinerien (BMU, 2010). Die Bioraffinerie beschreibt ein komplexes System, welches die Möglichkeit bietet, die stoffliche und energetische Nutzung von Biomasse zu kombinieren, so dass diese besonders effizient verwertet wird. Dazu wird sie zu verschiedenen Produktgruppen aufbereitet und es findet eine Weiterverarbeitung zu industriellen Endprodukten statt (KIRCHNER, 2011). Die Bundesregierung fördert im Rahmen der Hightech-Strategie den Bereich Forschung und Entwicklung solcher Konzepte.

Darüber hinaus ist die stärkere Nutzung von Biomethan durch Schaffung weiterer Einspeisemöglichkeiten ins Erdgasnetz eine wesentliche Maßnahme für eine nachhaltige Biomassenutzung. Die Einspeisung von aufbereitetem Biogas (Biomethan) ins Erdgasnetz wurde in der Neufassung des EEG von Januar 2009 erleichtert, um dadurch weitere effiziente Nutzungswege zu ermöglichen. Dazu wurden die Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV), die Gasnetzentgeltverordnung (GasNEV) und die Anreizregulierungsverordnung (ARegV) angepasst. Die Zielvorgabe lautet im

Jahre 2020 6% und im Jahre 2030 10% des deutschen Erdgasbedarfs mit Biomethan zu decken (BMU, 2010).

Die Verbesserung der Möglichkeiten, aufbereitetes Biogas (Biomethan) in Erdgasnetze einzuspeisen ist erforderlich, um weitere effiziente Nutzungsmöglichkeiten zu erschließen. Biomethan kann über die Erdgasnetze an den Ort des Wärme- oder Kraftstoffbedarfs transportiert und sinnvoll in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen und im Transportsektor genutzt werden. Damit ergibt sich für die Forschung das Ziel, die Kosten der Biogasproduktion und der Biomethaneinspeisung in das Erdgasnetz durch Entwicklung modularer Techniken weiter zu senken und durch Verbesserung der Gasausbeute den Nettoenergieertrag der Biogasanlagen zu steigern (FNR, 2001).

## **2.2 Prozessbiologische Grundlagen**

Der anaerobe Abbau beschreibt die mikrobielle Zersetzung organischer Stoffe in ihre niedermolekularen Bausteine unter Ausschluss von Sauerstoff. Dieser Abbauprozess kann in vier Stufen unterteilt werden: Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese (Abbildung 2). An diesen Stufen sind mindestens drei verschiedene Organismengruppen beteiligt, die zum Teil in symbiotischer Wechselbeziehung stehen und spezifische Anforderungen an ihr Milieu stellen (BRYANT, 1979).

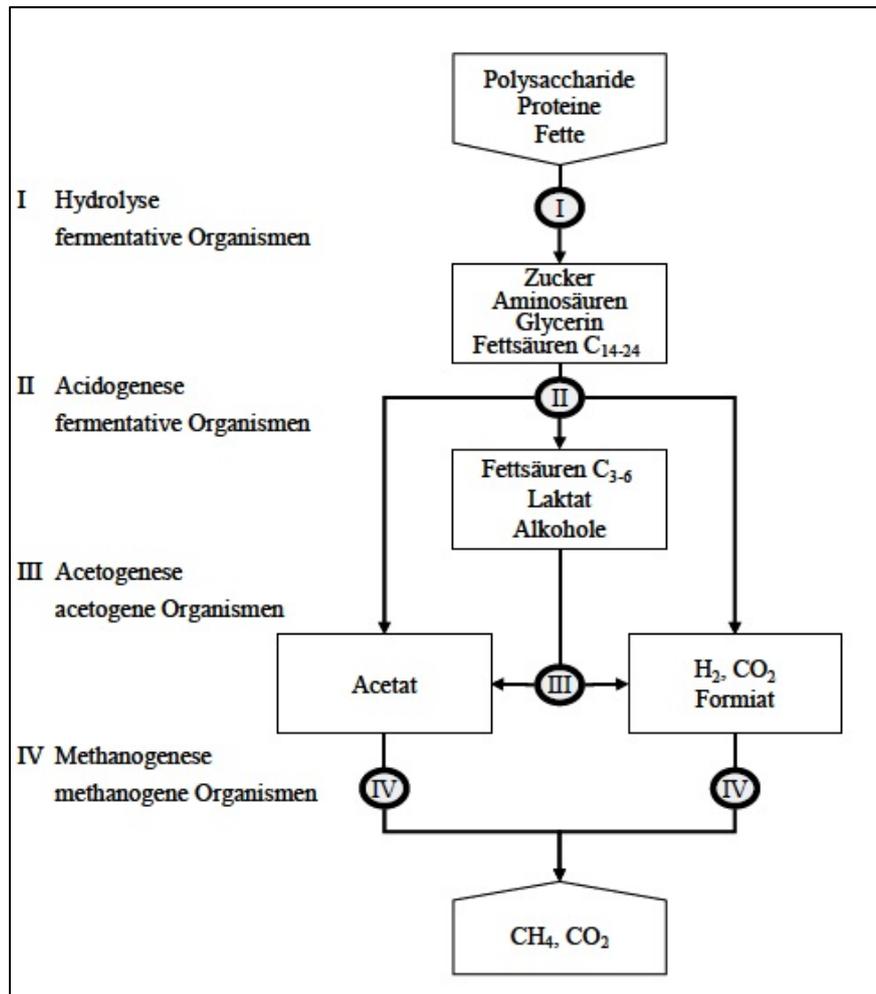


Abbildung 2: Abbaustufen der Methangärung (nach BRYANT, 1979)

## Hydrolyse

Der mikrobielle Abbau der organischen Substanz beginnt in der Hydrolyse. In dieser Stufe werden nicht lösliche Polymere wie Kohlenhydrate, Cellulose, Proteine und Lipide unter Anlagerung von Wasser in ihre Bestandteile (Zucker, Glycerin, Fett- und Aminosäuren) zerlegt (BRYANT, 1979). Die Spaltung der Polymere erfolgt durch Exoenzyme (Cellulasen, Proteasen, Lipasen u.a.), die von fakultativ oder obligat anaeroben Bakterien synthetisiert und ausgeschieden werden. Die Abbauprodukte werden von den Bakterien aufgenommen und weiter verstoffwechselt. Die fakultativ anaeroben Bakterien verbrauchen Sauerstoff, dadurch werden optimale Bedingungen für die obligat anaeroben Bakterien geschaffen (BISCHOFBERGER et al., 2005).

Die Hydrolyse bestimmt prinzipiell die Geschwindigkeit des mikrobiellen Abbauprozesses (BUCHAUER, 1997). Je komplexer die Struktur des zu vergärenden Stoffes ist, desto langsamer verläuft die hydrolytische Spaltung. Als begrenzende Faktoren bei der Umsetzung von pflanzlichen Faserstoffen gelten der Anteil an Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose und Hemicellulose werden von den Bakterien nur langsam hydrolysiert, wohingegen Lignin anaerob kaum hydrolysierbar ist (BISCHOFFSBERGER et al., 2005). Bei leicht vergärbaren Stoffen (Substrat mit hohem Zuckergehalt; Bio- und Speiseabfälle) hat die Hydrolyse nur eine untergeordnete Funktion, da der überwiegende Anteil der Bestandteile bereits hydrolysiert vorliegt (SIEBER, 2012).

### **Acidogenese**

Während der Versäuerungsphase werden die in der Hydrolysestufe gebildeten Bestandteile weiter zu Alkoholen, organischen Säuren, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid aufgespalten. Die Zusammensetzung der Produkte wird in erster Linie vom Wasserstoffpartialdruck bestimmt. Bei einem hohen Wasserstoffpartialdruck steigt die Bildung von Propion-, Butter- und Milchsäure, wohingegen die Produktion von Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff sinken (BRYANT, 1979).

### **Acetogenese**

In der dritten Stufe werden die in der Acidogenese gebildeten Fettsäuren und Alkohole von den acetogenen Bakterien in Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid aufgespalten. Eine ausschlaggebende Bedeutung kommt hier dem Wasserstoffpartialdruck zu. Acetogene Bakterien können nur bei niedrigen Partialdrücken von unter  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-5}$  Fettsäuren oxidieren (SAHM, 1981; THAUER et al., 1977). Bei einem höheren Wasserstoffpartialdruck würden die Stoffwechselprozesse endergon verlaufen. Dies würde sich ungünstig auf die Thermodynamik auswirken, denn die Spaltung von Propionsäure zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid führt zu der Synthese von drei Molekülen Wasserstoff je Molekül Propionsäure (THAUER et al., 1977). Um einen niedrigen Wasserstoffpartialdruck zur Spaltung der Propionsäure zu gewährleisten, ist eine enge Syntrophie von acetogenen und methanogenen Bakterien erforderlich. Methanogene Archaeen benötigen zur Methanbildung hohe Was-

serstoffpartialdrücke, sie verwenden den von den acetogenen Bakterien synthetisierten Wasserstoff („Interspecies Hydrogen Transfer“). Dadurch wird der Wasserstoffpartialdruck so weit gesenkt, dass die Gesamtreaktion exergon ablaufen kann (BISCHOFFSBERGER et al., 2005). Das thermodynamische Fenster der Gesamtreaktion stellt sich als entsprechend eng dar (Abbildung 3). Dies kann dazu führen, dass die Spaltung von Propionsäure zum geschwindigkeitsbegrenzenden Faktor für den gesamten anaeroben Abbauprozess von Biomasse wird (MUDRACK und KUNST, 2003).

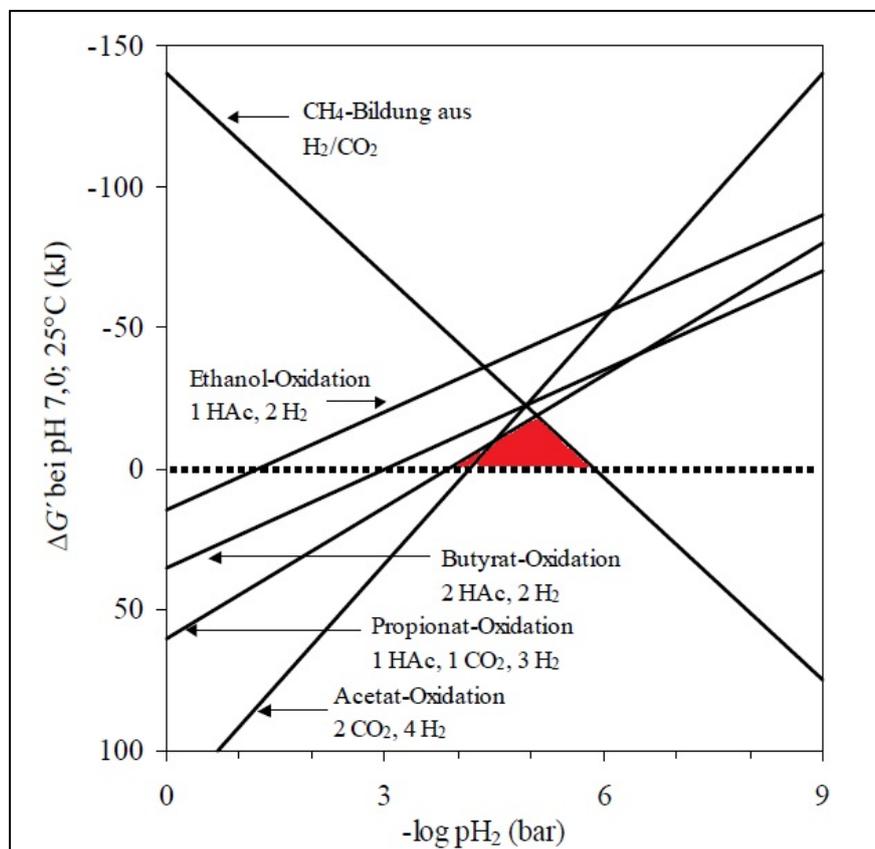


Abbildung 3: Thermodynamisches Fenster (THAUER et al., 1977)

### Methanogenese

In der letzten Stufe des anaeroben Abbauprozesses wird von den strikt anaeroben methanogenen Mikroorganismen das Methan gebildet. Die methanogenen Mikroorganismen, die zur Domäne der Archaea gehören, werden nach ihren Stoffwechselwegen in acetoklastische und hydrogenotrophe unterschieden (BATTENBERG,

2000). Die Acetat verwertenden acetoklastischen methanogenen Mikroorganismen sind zu 70% für die Methanbildung zuständig (KALTSCHMITT und HARTMANN, 2001). Die exergone Reaktion der acetoklastischen Bakterien ist in Gleichung (1) dargestellt (TADDIGS, 2000).



Die hydrogenotrophen Bakterien hingegen bilden aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid Methan. Ihr Anteil an der Methanbildung macht ca. 30% aus (KALTSCHMITT und HARTMANN, 2001). Ursächlich ist die geringere Wachstumsrate der hydrogenotrophen Methanogenen, obwohl der Energiegewinn der hydrogenotrophen Reaktion deutlich höher ist, als bei der acetoklastischen Reaktion. Die Hydrogenotrophen sind auch für die Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks verantwortlich, der für die Acetogenen erforderlich ist (BISCHOFBERGER et al., 2005). Die exergone Reaktion der hydrogenotrophen Mikroorganismen ist in Gleichung (2) dargestellt (TADDIGS, 2000).



Einige methanogene Mikroorganismen sind des Weiteren in der Lage Formiat und Methanol zur Methanbildung einzusetzen (BATTENBERG, 2000).

## 2.3 Technischer Entwicklungsstand der zweiphasigen Vergärung

### 2.3.1 Technik der zweiphasigen Vergärung

Die meisten Biogasanlagen in Deutschland werden einphasig betrieben, das bedeutet, dass alle vier Phasen des anaeroben Abbaus von organischer Substanz zu Biogas in einem Fermenter stattfinden. Die Prozesse sind demnach weder zeitlich noch räumlich voneinander getrennt (HOFMANN, 2008). Eine alternative Betriebsweise bietet das zweiphasige Verfahren. In diesem werden, in überwiegend diskontinuierlicher Verfahrensweise, die Feststoffe anhaltend perkoliert und dadurch die abbaubare Fraktion in die Flüssigphase überführt. Die nährstoffbeladene Gärflüssigkeit wird ab-

getrennt und in einen Reaktor geleitet, wo sie zu Methan konvergiert wird. Da ausschließlich die Gärflüssigkeit in den Reaktor geleitet wird, spricht man von einem zweiphasigen Verfahren (WEILAND, 2006). Neben dieser Form eines zweiphasigen Reaktorsystems, in dem eine Separation der säure- und methanbildenden Mikroorganismen in verschiedene Reaktoren erfolgt, bietet sich noch eine weitere verfahrenstechnische Möglichkeit – die Separation innerhalb eines Reaktors durch eine räumliche Aufteilung der Reaktorabschnitte (FOX und POHLAND, 1994). Als Vorteile der zweiphasigen Betriebsweise werden die bessere Prozessstabilität, die hohe Leistungsfähigkeit der Methanreaktoren und die Separation der im jeweiligen Fermenter/Reaktor entstehenden Gase genannt. So gelangt das vorrangig in den ersten beiden Phasen entstehende CO<sub>2</sub> nicht in das Rohbiogas, welches erst im nachgeschalteten Methanreaktor entsteht. In einem zweiphasigen Reaktorsystem können die maximale Raumbelastung und die Gasproduktion bis zu dreimal größer sein, als in einem einphasigen Reaktorsystem (COHEN et al., 1980). Der Gesamtenergieertrag zweiphasiger Systeme liegt mit bis zu 11% über dem Ertrag von einphasigen Systemen (SCHIEVANO et al., 2012; LUO et al., 2011). Nachteilig sind der höhere Energieverbrauch sowie die höheren Baukosten zweiphasig betriebener Biogasanlagen. Daher wird dieses Verfahren beinahe ausschließlich in der Restmüllbehandlung angewandt (WEILAND, 2006).

### **2.3.2 Zweiphasige Vergärung mit diskontinuierlichem Perkulationsfermenter**

Im Rahmen des vom BMBF geförderten „Verbundprojekt: Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse“ (Biogas Crops Network, BCN) wurden zwischen 2005 und 2009 an der Universität Hohenheim Untersuchungen an zweiphasigen Biogasanlagen bestehend aus einem diskontinuierlichen Perkulationsfermenter und einem Festbettmethanreaktor durchgeführt (ZIELONKA, 2013). Schon bei diesen Untersuchungen konnten Methangehalte von durchschnittlich etwa 70% im Biogas des Methanreaktors festgestellt werden. Verbesserungsbedürftig war in diesem Anlagenaufbau vor allem die Verteilung der Biogasproduktion auf die beiden Prozessphasen. Es wurde, je nach Substrat, etwa 20 bis 40% des Methans in dem Perkulationsfermenter gebildet. Dies war vor allem auf den unregelmäßigen pH-Wert in den Perkolati-

onsfermentern zurückzuführen. Dieser lag nach dem Start des Batches bei etwa fünf und stieg im Laufe des Versuches bis in den neutralen Bereich. Dadurch wurde die Methanproduktion ermöglicht. Eine Abhilfe könnte eine pH-Regulation schaffen. Diese kann in einem kontinuierlichen Betrieb aber wesentlich besser umgesetzt werden.

## **2.4 Folgerung für das Teilprojekt**

Die in pflanzlicher Biomasse gespeicherte Energie kann theoretisch bis zu 80% zu Methan konvergiert werden. Allerdings wird diese hohe Abbaurate in der Praxis durch den in Pflanzen enthaltenen Zellwandbestandteil Lignocellulose limitiert (BULLER und HIRTH, 2009). So findet man in der Biogasanlagen-Praxis vorwiegend leicht abbaubare nachwachsende Rohstoffe wie Mais- und Grassilage (FNR, 2012). Rest- und Abfallstoffe mit einem hohen Lignin- und Fasergehalt können bisher in Biogasanlagen nicht energieeffizient eingesetzt werden. Die Biogaserträge sind selbst bei langen Verweilzeiten äußerst gering (WACHENDORF, 2012). Weitere limitierende Faktoren sind Betriebsweise und Verfahrensführung.

In der Biogastechnologie ist es daher zielführend, die energetische Abbaurate der in der Biomasse gespeicherten Energie zu Methan deutlich zu steigern und zugleich die nicht-abbaubaren Fasern einer zusätzlichen Wertschöpfung zuzuführen. Dabei müssen die ökologischen und ökonomischen Aspekte der Nachhaltigkeit agrarischer Stoffkreisläufe gewährt werden (BMU, 2010).

Auf der Basis der bisherigen Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung und im Hinblick auf die Gesamtzielsetzung des Verbundes und des Teilprojektes unter Beachtung der politischen Rahmenbedingungen sollte im Rahmen dieses Projektes eine kontinuierlich betriebene, zweiphasige Laboranlage eingesetzt werden. Dazu wurde ein horizontaler Rührkessel-Fermenter mit einem Festbett-Methanreaktor kombiniert. In der ersten Stufe, dem liegenden Fermenter, fand die Säurebildung (Hydrolyse und Acidogenese) und in der zweiten Stufe, dem Methanreaktor, die Methanbildung (Acetogenese und Methanogenese) statt. Die in der Hydrolyse vergorene organische Substanz wurde in die flüssige Phase überführt und anschließend die-

ses nährstoffbeladene Gärflüssigkeit in den Festbett-Methanreaktor geleitet, in welchem sie zu Methan konvergiert wurde. Diese Verfahrensführung bot die Möglichkeit, durch die Regelung des Perkolatstroms den pH-Wert während der Gärung zu beeinflussen. Zielführend war zum einen, die Hemmung der Methanbildung durch Anreicherung von Versäuerungsprodukten zu vermeiden und zum anderen die Abbauprozesse zu beschleunigen, um damit eine Erhöhung der Methanproduktivität zu erreichen (EFFENBERGER et al., 2010). Zudem sollte mit dem FABES-Bioraffinerie-Modul eine gekoppelte Nutzung der Biomasse zur energetischen und stofflichen Verwertung ermöglicht werden, was dem Aspekt der ökologischen Nachhaltigkeit entsprach.

Bei der Auswahl der im Rahmen des Verbundprojektes einheitlichen Modellsubstrate fiel die Entscheidung auf Getreidestroh und Heu als schwer abbaubare Biomasse. Die Substrate standen damit Modell für die in der Praxis anfallende halmgutartige Biomasse sowie faserreiche biogene Rückstände und Nebenprodukte (Landschaftspflegematerial, Straßengrasschnitt, Stroh u.a.), deren Energiepotential derzeit weitestgehend ungenutzt bleibt. Die energetische Nutzung von biogenen Reststoffen kann einen positiven Beitrag zur Entschärfung von Nutzungskonflikten zwischen der energetischen und der stofflichen Nutzung von Biomasse leisten. Des Weiteren führt sie zu relativ hohen Nettoeffekten bei der Minderung von Treibhausgas-Emissionen, Beschäftigung und Wertschöpfung (BMU, 2010). Als Vergleichssubstrat wurde in einigen Versuchen ergänzend Silomais verwendet.

## 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

### 3.1 Vorgehensweise bei der Entwicklung der Verfahrenstechnik

Ausgangspunkt für die Entwicklung der Verfahrenstechnik war die Festlegung des Reaktortyps und des Volumens des Hydrolysefermenters. Um bei vorgegebenem Substrat einen verstopfungsfreien Betrieb zu gewährleisten wurde ein horizontaler Rührkesselreaktor mit Haspelrührwerk gewählt. Die Festlegung des Volumens erfolgte auch nach dem zu verwertenden Substrat. Dazu wurde aufgrund der Skaleneffekte im Labormaßstab vom Rohrdurchmesser des Ein- und Austrages ausgegangen. Es wurden DN 100 Rohrdurchmesser gewählt um einen Verstopfungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Diesem Umstand wurde aufgrund des beabsichtigten Automatisierungsgrades Vorrang eingeräumt. Um den Anteil des Ein- und Austrages am Fermentervolumen gering zu halten wurde für den Hydrolysefermenter Rohrdurchmesser von DN 400 festgelegt.

#### 3.1.1 Massenbilanz

Wesentlicher Grundbestandteil der Planung einer verfahrenstechnischen Anlage ist das Erstellen einer Massenbilanz. Dazu wurde im Rahmen dieses Teilprojektes für den Hydrolyse-Fermenter eine Massenbilanz auf oTS-Basis angefertigt, in die die täglich zugeführte Substratmasse mit der mittleren täglichen über den Gärrest aus der Hydrolyse entfernten Masse und der mittleren täglichen Masse des gebildeten Gases verrechnet wurde.

Für den Methanreaktor wurde die Bilanz anhand des CSB-Wertes erstellt. Dazu wurden die CSB Konzentrationen des Hydrolysats mit dem zugeführten Volumen zu Frachten verrechnet.

Auf der Basis der Massenbilanz können die Massenströme sowohl zwischen der Außenwelt und dem Projektrahmen als auch innerhalb der Anlage bestimmt werden. Unter Beachtung der zeitlichen Komponente des Massentransports könne die not-

wendigen Förderleistungen, und daraus abgeleitet, die Rohrquerschnitte ermittelt werden.

### **3.1.2 Raumprogramm**

Der Begriff des Raumprogramm stammt ursprünglich aus der Architektur, wird jedoch auch in der landwirtschaftlichen Verfahrens- und Anlagenplanung verwendet. Es gehört neben der Massenbilanz und dem R&I-Schema zum Basic Engineering einer Anlage. Im Rahmen des Raumprogramms werden die notwendigen Konversionsvolumina für chemische oder biologische Prozesse, wie z.B. das Reaktorvolumen, berechnet.

Für fermentative Konversionsprozesse limitieren die notwendigen Aufenthaltszeiten der Substrate im Reaktor (Hydraulische Verweilzeit (HRT)) sowie die maximale Stoffumsetzrate der Mikroorganismen (Raumbelastung (Br)) die Größen der Reaktoren.

### **3.1.3 Erstellung R&I Schema**

Das R&I-Schema bezeichnet in der Verfahrens- und Anlagentechnik ein Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild. Es ist das Hauptdokument für die Vorplanung (Basic Engineering) einer Anlage. Dabei werden Verfahrensfliessbilder erstellt. Behälter und Apparate werden dabei nur symbolisch dargestellt.

Ähnlich ist es für die Festlegung der Mess- und Regeltechnik. In genormten Symbolen (Kreise oder Ovale) wird festgelegt, wo und was gemessen oder geregelt werden soll. Diese erhalten eine Identifikationsnummer für die weitere Bearbeitung.

### **3.1.4 Erstellung Ablaufplan zur Anlagensteuerung**

Für die Auslegung und Programmierung der Anlagensteuerung wurden für die verschiedenen Aufgaben Programmablaufpläne erstellt. Ein Programmablauf beschreibt den Ablauf verschiedener Operationen in einem informationsverarbeitenden System in Abhängigkeit von den vorhandenen Daten. Zur grafischen Darstellung werden

nach DIN 66 001 (1966) verschiedene Sinnbilder verwendet, die sich in die drei Hauptkategorien (Sinnbilder für Operatoren, Sinnbild Eingabe/Ausgabe und Sinnbild Ablauflinie) gliedern. Außerdem können zur übersichtlichen Gestaltung weitere Sinnbilder verwendet werden (DIN, 1966; Brechmann et al., 2002b).

## 3.2 Durchgeführte Analysen

### **Erfasste Parameter und Analysemethoden am FABES-Modul**

An dem FABES-Modul das Ausgangsubstrat, der Gärrest, das Hydrolysat und das Methanreaktoreffluent beprobt. Zusätzlich wurden auch die im Hydrolysefermenter und Methanreaktor entstehenden Gase aufgefangen und analysiert. Es wurden die in Tabelle 1 genannten Parameter erfasst.

Tabelle 1: Analysegrößen, Einheiten, Analyseverfahren und –häufigkeiten der Maissilage und des Hydrolysats und des Methanreaktoreffluents am FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung

Analysegröße	Einheit	Analyseverfahren/ -methode	Intervall
<b>Maissilage bzw. Stroh/Heu</b>			
TS/oTS	%	VDI 4630	Mo., Mi., Fr.
flüchtige Fettsäuren	g kg <sup>-1</sup>	Kapillar-Gaschromatographie Hochdruckflüssigkeitschromatographie	Fr.
Zucker	g kg <sup>-1</sup>	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	Fr.
Alkohole	g kg <sup>-1</sup>	Hochdruckflüssigkeitschromatographie	Fr.
Weender / van Soest	g kg <sup>-1</sup>	VO (EG) Nr. 152/2009 III C,H,I VDLUFA MB III 6.5.1-6.5.3	Anfang + Ende Versuch
<b>Hydrolysat und Methanreaktoreffluent</b>			
CSB	mg l <sup>-1</sup>	Küvettentest LCK 014 Dr. Lange	Di., Fr.
flüchtige Fettsäuren	g kg <sup>-1</sup>	Kapillar-Gaschromatographie Hochdruckflüssigkeitschromatographie	Di., Fr.
Durchfluss	l	Magnetisch-induktiv	Online
pH			Online
Temperatur	°C	Widerstandsthermometer	Online
Grenzfüllstand		Schwinggabelsensor	Online
<b>Gase (Hydrolyse / Methanreaktor / Bioleaching)</b>			
Volumen	l	Trommelgaszähler mit Optoelektronik	Täglich
Temperatur	°C	Widerstandsthermometer	Täglich
Druck	bar	Kapazitiv	Täglich
Qualität (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> )	Vol.%	Gasanalysator	Täglich

### Bestimmung des Methanertragspotenzials mit dem „Hohenheimer Biogasertagstest“

Das Gasbildungspotential wurde mit dem HBT nach VDI-Richtlinie 4630 ermittelt. Dazu wurde, sofern notwendig, das Substrat bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz (48 h) getrocknet und mit einer Schneidmühle auf 2 mm Siebdurchgang gemahlen. 350-400 mg des getrockneten und gemahlene Substrates wurden mit 30 g ausgefauter Impfgülle in einem Kolbenprober in einen Brutschrank bei 38 °C für 35 Tage vergoren.

Über eine Skalierung am Kolbenprober kann die Gasmenge abgelesen werden. Zur weiteren Auswertung wird die Gasmenge auf STP korrigiert und um den Wasserdampfgehalt reduziert. Das gebildete Biogas wird mit einem Nahinfrarotsensor (AGM 10 SensorsEurope) auf den Methangehalt hin analysiert. Es wird bei jedem Versuchsansatz eine Nullvariante mit Impfgülle sowie zwei Standardsubstrate mitvergoren um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Bei der Gasbildungspotentialermittlung vom Gärrest wurden 600 mg Substrat eingewogen (ZIELONKA, 2009).

### **Trockensubstanz und organische Trockensubstanz**

Die Bestimmung des TS- und des oTS-Gehaltes wurde im Biogaslabor der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie durchgeführt.

Der Trockensubstanzgehalt ist der Gehalt an Substanzen, die nach einer thermischen Wasserentfernung noch übrig bleiben. Dazu wurde das Tara Gewicht [g] eines „Tiegels“ erfasst, mit dem Analysesubstrat befüllt und das Gesamtgewicht [g] ermittelt. Der Tiegel mit dem Substrat wurde in einem Trockenschrank bei 105 °C mindestens 24 h getrocknet und nach dem Abkühlen wurde das Gewicht des „Tiegels“ mit der getrockneten Probe [g] ermittelt. Der TS-Gehalt wurde über das Verhältnis der Frischmasse zur Trockenmasse berechnet (Gleichung 3).

$$TS = \frac{(m_{TS} - m_T)}{(m_{FM} - m_T)} 100 \quad (3)$$

TS	Trockensubstanzgehalt [%]
$m_{FM}$	Masse des „Tiegels“ nach der Probenzugabe [g]
$m_T$	Masse des leeren „Tiegels“ [g]
$m_{TS}$	Masse des „Tiegels“ nach der Trocknung [g]

Die organische Trockensubstanz ist der Glühverlust, der bei einer Veraschung bei 550 °C durch organische Inhaltsstoffe entsteht. Dazu wurde das Schälchen mit der getrockneten Probe mindestens acht Stunden im Veraschungsofen bei 550 °C verascht und anschließend das Gewicht der Asche ermittelt.

Da bei der Bestimmung des TS-Gehaltes aus Silagen flüchtige Substanzen wie Alkohole und flüchtige Fettsäuren verdampfen, muss dieser zur Bestimmung des oTS-Gehaltes korrigiert werden (Gl. 4) (Weißbach und Strubelt, 2008). Eine solche Gärssäurekorrektur war für die Substrate Heu/Stroh nicht notwendig.

$$TS_k = TS + (0,95 \text{ NFS} + 0,08 \text{ MS} + 0,77 \text{ PD} + 1,00 \text{ AA}) \cdot 10^{-1} \quad (4)$$

AA	Summe Gehalt an Alkoholen [g kg <sup>-1</sup> ]
PD	Gehalt an 1,2-Propandiol [g kg <sup>-1</sup> ]
MS	Gehalt an Milchsäure [g kg <sup>-1</sup> ]
NFS	Summe Gehalt an niederen Fettsäuren [g kg <sup>-1</sup> ]
TS	Trockensubstanzgehalt [%]
TS <sub>k</sub>	Gärssäuren korrigierter Trockensubstanzgehalt [%]

Der organische Trockenmassegehalt bezogen auf den Trockenmassegehalt wurde über die folgende Formel berechnet (Gleichung 5).

$$oTS = \frac{(m_{FM} \frac{TS_k}{100} - m_{oTS} - m_T)}{(m_{FM} \frac{TS_k}{100} - m_T)} 100 \quad (5)$$

oTS	organischer Trockensubstanzgehalt bezogen auf den Trockensubstanzgehalt [%]
TS <sub>k</sub>	Gärssäuren korrigierter Trockensubstanzgehalt [%]
m <sub>FM</sub>	Masse des „Tiegels“ nach der Probenzugabe [g]
m <sub>T</sub>	Masse des leeren „Tiegels“ [g]
m <sub>oTS</sub>	Masse des „Tiegels“ nach der Veraschung [g]

Für diese Analysen wurden jeweils drei Wiederholungen durchgeführt und ein Mittelwert gebildet.

### Flüchtige Fettsäuren, Alkohole, Zuckerverbindungen

Die Gehalte der flüchtigen Fettsäuren (FFS) aus Flüssigkeiten wurden mittels Kapillar-Gaschromatographie auf Essigsäure, Propionsäure, n-Valeriansäure, iso-Valeriansäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure und Capronsäure hin analysiert. Die

Milchsäure, die Zuckerverbindungen Glukose, Fruktose und Saccharose sowie die Alkohole Ethanol und 1,2 Propandiol wurden mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie bestimmt.

Zur Analyse der Feststoffe wurden zehn Gramm Probenmaterial in Glasflaschen eingewogen, mit 100 ml bidestilliertem Wasser vermischt und anschließend eine Stunde geschüttelt. Für die weiteren Analysen wurde die entstandene Suspension verwendet.

### **Kapillar-Gaschromatographie**

Etwa ein Gramm flüssiges Probenmaterial oder acht Gramm der Suspension aus den Feststoffen wurden in Erlenmeyerkolben eingewogen und mit einem Milliliter 17 prozentiger ortho-Phosphorsäure angesäuert. Zudem wurde ein Milliliter n-Methyl-Valeriansäure als Standard zugegeben. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser auf zehn Milliliter aufgefüllt und geschüttelt. In einer Ultrazentrifuge (Fa. Eppendorf, Typ Centrifuge 5415 D) wurden zwei Milliliter der Lösung zentrifugiert, der Überstand in die GC-Probengefäße pipettiert und diese gasdicht verschlossen. Die Probengefäße wurden durch einen automatischen Probengeber dem Gaschromatographen (Fa. Varian, Typ: CP3800 mit FID Detektor und Kapilarsäule Typ WCOT Fused Silica) zugeführt und analysiert.

### **Hochdruckflüssigkeitschromatographie**

Fünf Milliliter bei flüssigem Probenmaterial oder acht Milliliter der Suspension der Feststoffproben wurden mit einem Milliliter 0,2 N Schwefelsäure versetzt, auf zehn Milliliter mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und anschließend geschüttelt. Von der entstandenen Lösung wurden zwei Milliliter 15 Minuten in der Ultrazentrifuge (Fa. Eppendorf, Typ Centrifuge 5415 D) zentrifugiert und mit einem Spritzenvorsatzfilter gefiltert. Das Filtrat wurde in den Probengefäßen aufgefangen, gasdicht verschlossen und anschließend durch einen automatischen Probengeber dem HPLC (Fa. Bischoff mit RI-Detektor, BioRad Aminex HPLC Säule HPX-87H und BioRad-Vorsäule HPX-87H) zugeführt.

### Chemischer Sauerstoffbedarf

Der Chemische Sauerstoffbedarf ist eine Kenngröße für den Grad an Belastung einer Flüssigkeit mit organischen Verbindungen. Dieser wurde mit dem Küvettentest LCK von Dr. Lange mit einem Messbereich von 1 000 bis 10 000 mg l<sup>-1</sup> CSB bestimmt. Durch Verdünnung werden die Proben, die außerhalb des Messbereichs liegen, an den Test angepasst und fünf Milliliter Probenmaterial in die Küvetten pipettiert. Die Küvetten werden im Hach Lange Thermostat (Typ LT200) 120 min auf 148 °C erhitzt, anschließend geschüttelt und nach dem Abkühlen wird im Sensor Array Photometer (Dr. Lange, Typ LASA 20) ihr CSB-Gehalt ermittelt.

### Analysen nach „Weender / van Soest“

Die Analysen nach „Weender / van Soest“ wurden im Labor der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie durchgeführt. Für die verschiedenen Analyseparameter wurden unterschiedliche Methoden angewendet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Analyseparameter und Methode der Analysen nach „Weender / van Soest“ der Maissilage für die Versuche an der FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung

Analyseparameter	Methode
Trockensubstanz	VO(EG) Nr. 152/2009 III A
Rohasche	VO(EG) Nr. 152/2009 III M
Rohprotein	VO(EG) Nr. 152/2009 III C
Rohfett	VO(EG) Nr. 152/2009 III H
Rohfaser	VO(EG) Nr. 152/2009 III I
aNDF	VDLUFA MB III 6.5.1

### Ammoniumstickstoff

Der Gehalt an Ammoniumstickstoff wurde titrimetrisch mit dem Gerät GERHARDT VAPODEST bestimmt.

### Gasanalyse

Das gebildete Biogas wurde in Gasspeichersäcken der Firma TESSERAUX mit einem Volumen von ca. 150 l gesammelt und täglich analysiert. Das gemessene Gas-

volumen wurde gemäß der VDI-Richtlinie 4630 auf Normkubikmeter umgerechnet. Bevor eine Analyse des Gases stattfinden konnte, musste dieses vorerst mit einem Kompressorgaskühler (M&C ECM) unter den Taupunkt auf 5 °C gekühlt werden. Anschließend konnten die Konzentrationen der Gase CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> im Biogas mit dem Analysegerät SICK MAIHACK S710 bestimmt werden.

### 3.3 Berechnete Kenngrößen

Im Hydrolysefermenter wurde die **Raumbelastung** im Feststoffsegment ( $Br_{\text{Feststoff HF}}$ ) (Gl. 6) und die des gesamten Hydrolysefermenters  $Br_{\text{HF}}$  (Gl. 7), bezogen auf die oTS-Fracht berechnet. Im Methanreaktor ( $Br_{\text{MR}}$ ) wurde die Raumbelastung auf die CSB-Fracht bezogen (Gl. 8). Die Raumbelastung ist als Verhältnis der Tagesfracht zum Fermentervolumen definiert (VDI, 2006).

$$Br_{\text{Feststoff HF}} = \frac{\dot{m} c_{\text{oTS}}}{92,51} \quad (6)$$

$$Br_{\text{HF}} = \frac{\dot{m} c_{\text{oTS}}}{114,72} \quad (7)$$

$$Br_{\text{MR}} = \frac{\dot{v} c_{\text{CSB}}}{40\,000} \quad (8)$$

$Br_{\text{Feststoff HF}}$	Raumbelastung im Hydrolysefermenter bezogen auf Volumen des Feststoffsegments [ $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ]
$Br_{\text{HF}}$	Raumbelastung im Hydrolysefermenter bezogen auf das Gesamtvolumen [ $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ]
$Br_{\text{MR}}$	Raumbelastung im Methanreaktor [ $\text{kg m}^{-3} \text{d}^{-1}$ ]
$c_{\text{oTS}}$	oTS-Gehalt [%]
$c_{\text{CSB}}$	CSB-Gehalt [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$\dot{m}$	zugeführte Substratmasse [kg]
$\dot{v}$	zugeführte Hydrolysatvolumen [l]

Außerdem wurden die **Feststoffverweilzeiten** sowohl im Feststoffsegment ( $SRT_{\text{Feststoff HF}}$ ) (Gl. 9) als auch im gesamten Hydrolysefermenter ( $SRT_{\text{HF}}$ ) (Gl. 10) bestimmt. Weiterhin wurde die **hydraulische Verweilzeit** im Hydrolysefermenter ( $HRT_{\text{HF}}$ ) (Gl. 11) und im Methanreaktor ( $HRT_{\text{MR}}$ ) (Gl. 12) ermittelt (Beide FABES-Module). Der

Quotient aus dem Arbeitsvolumen zum täglich zugeführten Substratvolumen ist als Verweilzeit definiert (VDI, 2006).

$$SRT_{\text{Feststoff HF}} = \frac{92,51}{\dot{m} \cdot 1,6} \quad (9)$$

$$SRT_{\text{Gesamt HF}} = \frac{114,72}{\dot{m} \cdot 1,6} \quad (10)$$

$SRT_{\text{Feststoff HF}}$	Feststoffverweilzeit im Hydrolysefermenter bezogen auf Volumen des Feststoffsegments [d]
$SRT_{\text{HF}}$	Feststoffverweilzeit im Hydrolysefermenter bezogen auf das Gesamtvolumen [d]
$\dot{m}$	zugeführte Substratmasse [kg]

$$HRT_{\text{HF}} = \frac{114,72}{\dot{v}} \quad (11)$$

$$HRT_{\text{MR}} = \frac{40,00}{\dot{v}} \quad (12)$$

$HRT_{\text{HF}}$	Hydraulische Verweilzeit im Hydrolysefermenter [d]
$HRT_{\text{MR}}$	Hydraulische Verweilzeit im Methanreaktor [d]
$\dot{v}$	zugeführtes Hydrolysatvolumen [l]

Der **Abbaugrad der Substrate** wurde über das Verhältnis der abgeführten Masse an Biogas zur zugeführten Masse an oTS bestimmt. Die Masse des gesamten Biogases wurde über die molaren Massen, die Gaskonzentrationen und die Gasvolumina des Hydrolysefermenters und Methanreaktors berechnet (Gl. 13, Gl. 14, Gl. 15).

$$m_{\text{Biogas HF}} = V_{\text{Biogas HF}} \left( 1,96 \cdot \frac{C_{\text{CO}_2\text{HF}}}{100} + 0,73 \frac{C_{\text{CH}_4\text{HF}}}{100} + 0,09 \frac{C_{\text{H}_2\text{HF}}}{100} \right) \quad (13)$$

$$m_{\text{Biogas MR}} = V_{\text{Biogas MR}} \left( 1,96 \frac{C_{\text{CO}_2\text{MR}}}{100} + 0,73 \frac{C_{\text{CH}_4\text{MR}}}{100} + 0,09 \frac{C_{\text{H}_2\text{MR}}}{100} \right) \quad (14)$$

$$m_{\text{Biogas}} = m_{\text{Biogas HF}} + m_{\text{Biogas MR}} \quad (15)$$

$C_{\text{CO}_2\text{HF}}$	Kohlenstoffdioxidkonzentration Hydrolysefermenter [%]
$C_{\text{CO}_2\text{MR}}$	Kohlenstoffdioxidkonzentration Methanreaktor [%]
$C_{\text{CH}_4\text{HF}}$	Methankonzentration Hydrolysefermenter [%]
$C_{\text{CH}_4\text{MR}}$	Methankonzentration Methanreaktor [%]
$C_{\text{H}_2\text{HF}}$	Wasserstoffkonzentration Hydrolysefermenter [%]
$C_{\text{H}_2\text{MR}}$	Wasserstoffkonzentration Methanreaktor [%]
$m_{\text{Biogas HF}}$	Masse Biogas Hydrolysefermenter [g]
$m_{\text{Biogas MR}}$	Masse Biogas Methanreaktor [g]
$m_{\text{Biogas}}$	Masse Biogas Gesamtanlage [g]
$V_{\text{Biogas HF}}$	Volumen Biogas Hydrolysefermenter [NI]
$V_{\text{Biogas MR}}$	Volumen Biogas Methanreaktor [NI]

Der **oTS-Abbau** wurde mittels Gleichung 16 im Hydrolysefermenter und in der Gesamtanlage mithilfe der Gleichung 17 bestimmt (VDI, 2006).

$$\eta_{\text{oTS HF}} = \frac{m_{\text{Biogas HF}}}{\dot{m} \cdot C_{\text{oTS}}} 100 \quad (16)$$

$$\eta_{\text{oTS}} = \frac{m_{\text{Biogas}}}{\dot{m} C_{\text{oTS}}} 100 \quad (17)$$

$m_{\text{Biogas HF}}$	Masse Biogas Hydrolysefermenter [g]
$m_{\text{Biogas}}$	Masse Biogas Gesamtanlage [g]
$\dot{m}$	zugeführte Substratmasse [kg]
$C_{\text{oTS}}$	oTS-Gehalt [%]
$\eta_{\text{oTS HF}}$	oTS-Abbaugrad Hydrolysefermenter [%]
$\eta_{\text{oTS}}$	oTS-Abbaugrad Gesamtanlage [%]

Der **Abbaugrad im Methanreaktor** wurde über die CSB-Konzentration bestimmt. Es kann davon ausgegangen werden, dass ein Gramm CSB etwa 0,35 NI Methan entspricht. Der CSB-Abbau wurde über das Verhältnis des Methanertrages zu der im Substrat gespeicherten Energie (Gl. 18) berechnet (VDI, 2006).

$$\eta_{\text{CSB MR}} = \frac{V_{\text{Biogas MR}} \cdot c_{\text{CH}_4}}{350 \cdot \dot{v} \cdot c_{\text{CSB}}} \cdot 100 \quad (18)$$

$c_{\text{CSB}}$	CSB-Gehalt [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
$c_{\text{CH}_4 \text{ MR}}$	Methankonzentration Methanreaktor [%]
$\dot{v}$	zugeführtes Hydrolysatvolumen [l]
$V_{\text{Biogas MR}}$	Volumen Biogas Methanreaktor [NI]
$\eta_{\text{CSB MR}}$	CSB-Abbaugrad Methanreaktor [%]

Der **spezifische Methanertrag** im Hydrolysefermenter (Gl. 19), im Methanreaktor (Gl. 20) und in der Gesamtanlage (Gl. 21) wurde für beide FABES-Module über das Verhältnis des Methanertrages zur oTS-/CSB-Fracht bestimmt.

$$y_{\text{CH}_4 \text{ oTS HF}} = \frac{V_{\text{Biogas HR}} \cdot c_{\text{CH}_4}}{\dot{m} \cdot c_{\text{oTS}}} \cdot 100 \quad (19)$$

$$y_{\text{CH}_4 \text{ CSB MR}} = \frac{V_{\text{Biogas MR}} \cdot c_{\text{CH}_4}}{\dot{v} \cdot c_{\text{CSB}}} \cdot 100 \quad (20)$$

$$y_{\text{CH}_4 \text{ oTS}} = \frac{V_{\text{Biogas HR}} \cdot c_{\text{CH}_4} + V_{\text{Biogas MR}} \cdot c_{\text{CH}_4}}{\dot{m} \cdot c_{\text{oTS}}} \cdot 100 \quad (21)$$

$C_{CH_4 HF}$	Methankonzentration Hydrolysefermenter [%]
$C_{CH_4 MR}$	Methankonzentration Methanreaktor [%]
$C_{CSB}$	CSB-Gehalt [ $mg\ l^{-1}$ ]
$V_{Biogas HF}$	Volumen Biogas Hydrolysefermenter [NI]
$V_{Biogas MR}$	Volumen Biogas Methanreaktor [NI]
$Y_{CH_4 oTS HF}$	spezifischer Methanertrag Hydrolysefermenter [ $NI\ kg^{-1}$ ]
$Y_{CH_4 CSB MR}$	spezifischer Methanertrag Methanreaktor [ $NI\ kg^{-1}$ ]
$Y_{CH_4 oTS}$	spezifischer Methanertrag Gesamtanlage [ $NI\ kg^{-1}$ ]

### Biogasdichte und Biogasmasse

Die Dichte des Biogases wurde aus den Mittelwerten der Ergebnisse für jeden Versuchsabschnitt berechnet (Gl. 22). Dafür werden die molaren Massen von den jeweiligen Biogasbestandteilen  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $H_2$  und auch das molare Volumen eines idealen Gases mit einem Wert von näherungsweise  $22,4\ l\ mol^{-1}$  benötigt (CEYHAN, 2012).

$$\text{Dichte} = \left( \frac{\text{molare Masse } CO_2}{\text{molares Volumen}} * C_{CO_2} + \frac{\text{molare Masse } CH_4}{\text{molares Volumen}} * C_{CH_4} + \frac{\text{molare Masse } H_2}{\text{molares Volumen}} * C_{H_2} \right) 100 \quad (22)$$

Dichte	in [ $g\ l^{-1}$ ]
Molare Masse $CO_2$	= $44\ g\ mol^{-1}$
Molare Masse $CH_4$	= $16\ g\ mol^{-1}$
Molare Masse $H_2$	= $2\ g\ mol^{-1}$
Molares Volumen	= $22,4\ l\ mol^{-1}$
$C_{CO_2}$	prozentualer Anteil von $CO_2$ im Biogas
$C_{CH_4}$	prozentualer Anteil von $CH_4$ im Biogas
$C_{H_2}$	prozentualer Anteil von $H_2$ im Biogas

### 3.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Forschungsvorhaben war in das Verbundprojekt „FABES-Modul- Bioraffinerie-Modul zum gerichtet-fermentativen Aufschluss von Biomasse für einer kombinierte energetische und stoffliche Verwertung“ eingegliedert. Das FABES-Netzwerk gliedert sich nach thematischen Forschungsschwerpunkten in folgende Teilprojekte:

- **Teilprojekt 1: Biokatalytischer Aufschluss von Nachwachsenden Rohstoffen**  
Entwicklung eines Enzymproduktes zur Steigerung der Methanausbeute  
Netzwerkpartner: Verein zur Förderung agrar- und stadökologischer Projekte e.V. an der Humboldt-Universität zu Berlin, IASP (Verbundkoordinator)
- **Teilprojekt 2: Mikrobiologische Optimierung der Hydrolyse**  
Prozessbeschleunigung und Effizienzsteigerung am Modellsubstrat  
Netzwerkpartner: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Institut für Landtechnik und Tierhaltung; Technische Universität München (TUM)
- **Teilprojekt 3: Entwicklung der Verfahrenstechnik**  
Konzeption und Konstruktion eines Bioraffinerie-Energiemodul basierend auf den neuesten Erkenntnissen der Biogasforschung  
Netzwerkpartner: Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim
- **Teilprojekt 4: Mikrobiologische Prozessanalyse**  
Verfahrensentwicklung und -optimierung für mikrobielle Stoffumwandlungsprozesse  
Netzwerkpartner: Leibniz-Institut für Agrartechnik (ATB) Bornim e.V., Abt. Bioverfahrenstechnik
- **Teilprojekt 5: Ökologisch-ökonomische Bewertung**  
Effizienz-Analyse der energetischen Verwertung  
Netzwerkpartner: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik und Tierhaltung
- **Teilprojekt 6: Modellierung und Simulation der Biogasproduktion**  
Entwicklung von Methoden und Software zur Simulation der Biogas-Produktion  
Netzwerkpartner: Goethe Center for Scientific Computing an der J.W. Goethe-Universität

Die Ergebnisse der Teilprojekte 1 und 4 – Versuchsdurchführungen zur Verwendung geeigneter Enzyme und Mikroorganismen im Gärprozess sowie deren Herstellung - flossen direkt in das Teilprojekt 3 mit ein. Es bestand eine enge Zusammenarbeit mit den beteiligten Instituten, dem Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte Berlin (IASP) und dem Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB). Ein intensiver Austausch fand auch mit dem Goethe Center for Scientific Computing an der J.W. Goethe-Universität statt. Die Ergebnisse aus Teilprojekt 3 stellten die Basis zur Modellierung und Simulation der Biogasproduktion im Methanreaktor da. Halbjährlich fand eine Abstimmung der Netzwerkpartner in Netzwerktreffen statt.

Im Verbund waren außerdem drei KMU-Partner vertreten:

**1. BIOPRACT GmbH, Berlin**

Aufgabenschwerpunkt: Entwicklung und Bereitstellung von für den Prozess geeigneten Enzymen

**2. Pilzhof Dr. Schulz, Werneuchen**

Aufgabenschwerpunkt: Züchtung und Bereitstellung von Pilzenzymen diverser Herkunft

**3. AVAT Automation GmbH, Tübingen**

Entwicklung einer automatisierten Anlagensteuerung für das Bioraffinerie-Energie-Modul

Die KMU-Partner BIOPRACT GmbH und Pilzhof Dr. Schulz arbeiteten zusammen mit dem IASP als Partner aus der Wissenschaft im Teilprojekt 1 und die AVAT Automation GmbH war der KMU-Partner des Instituts für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim (Teilprojekt 3).

---

## II Eingehende Darstellung

Die Aufgabenstellung in diesem Teilprojekt beläuft sich auf drei Arbeitsbereiche:

- Entwicklung der Verfahrens- und Steuerungstechnik,
- Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse,
- Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes im FABES-Modul.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Entwicklung der Verfahrens- und Steuerungstechnik

#### 4.1.1 Grundsätzlicher Lösungsansatz der kontinuierlichen Hydrolyse und Methanogenese

Für das FABES-Modul wurde eine Kombination aus einem horizontalen Rührkesselfermenter, einer Fest- / Flüssig-Trennung und einem Festbettmethanreaktor gewählt. Mit dem kontinuierlichen Betrieb ist die Voraussetzung für die pH-Wert-Regelung erfüllt. Der horizontale Rührkessel bietet Vorteile bei der Verwertung faserreichen Substrates, da durch das Haspelrührwerk eine Schwimmdeckenbildung effektiv verhindert werden kann. Die Fest- / Flüssig-Trennung erlaubt den Einsatz von leistungsfähigen und gegenüber schwankenden Raumbelastungen unempfindlichen Festbettmethanreaktoren.

Die pH-Wert-Regelung beruht auf einem Konzept das auf die Verwendung von Chemikalien verzichtet, um die Auswirkungen des Einsatzes der Mikroorganismen und der Enzyme ohne störende Einflüsse untersuchen zu können. Die Regelstrategie beruht auf dem Austausch von Flüssigkeiten zwischen den Komponenten Hydrolysefermenter und Methanreaktor. Sinkt der pH-Wert nach der Zugabe von Substrat durch die Versäuerung ab wird aus dem Hydrolysefermenter Hydrolysat entnommen und dem Methanreaktor zugeführt. Das dadurch zur Verfügung stehende Effluent des Methanreaktors wird in den Hydrolysefermenter zurückgeführt. Durch die regelmäßige Entnahme von saurem Hydrolysat und der anschließenden Zugabe von Methanreaktoreffluent mit einem neutralen bis leicht basischen pH-Wert kann der pH-Wert in dem Hydrolysefermenter auf dem Soll-pH-Wert angehoben werden. Dieser Austausch wird bei Erreichen oder Überschreiten des Soll-pH-Wertes gestoppt. Eine ungewollte Erhöhung des pH-Wertes im Hydrolysefermenter durch den Abbau von Säuren kann durch eine rechtzeitige und ausreichend große Zugabe von Substrat unterbunden werden.

#### 4.1.2 Verfahrenstechnischer Lösungsansatz des FABES-Moduls

Im Rahmen des Projektes wurden zwei Anlagentypen entwickelt und erprobt. Diese unterschieden sich bei dem Prinzip der Fest- / Flüssig-Trennung. Eine Anlage wurde mit einer internen Trennung ausgestattet. Diese war als ein in den Primärgärer integriertes Sieb gestaltet. Die Zweite verfügte über eine externe Trennung. Dazu wurde zwischen Primärgärer und Methanreaktor ein Siebförderband mit anschließender Presse installiert.



Abbildung 4: Die Versuchsbioanlagen FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung (im Vordergrund) und FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung (im Hintergrund)

Im Folgenden soll zuerst die Anlage mit interner Fest- / Flüssig-Trennung beschrieben werden. Anschließend soll, bei der Beschreibung der Anlage mit externer Fest- / Flüssig-Trennung, lediglich auf Unterschiede zur Anlage mit interner Trennung eingegangen werde, da Primärgärer und Methanreaktor baugleich ausgeführt waren.

#### **4.1.2.1 Verfahrenstechnik des FABES-Modul mit interner Fest-/Flüssig-Trennung**

Das FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung bestand aus einem kontinuierlichen Hydrolysefermenter sowie aus zwei in Reihe geschalteten Festbettmethanreaktoren. Der Hydrolysefermenter war als horizontaler Rührkesselreaktor ausgeführt und aus Edelstahl gefertigt (Durchmesser DN 400, Gesamtvolumen von 124 l). Dieser Reaktor wurde durch zwei Lochsiebplatten mit einem Lochdurchmesser von fünf Millimetern in ein Feststoffsegment mit einem Volumen von 100 l und in ein Flüssigkeitssegment mit 24 l aufgeteilt.

Zur Durchmischung war ein horizontales Haspelrührwerk mit drei Rührstäben im Flüssigkeitssegment und neun Rührstäben im Feststoffsegment eingebaut. Die Welle des Rührwerks war auf der Seite des Flüssigkeitssegments in einem Gleitlager gelagert und wurde auf der Seite des Feststoffsegments durch eine Stopfbuchse nach außen geführt. Der Antrieb der Welle erfolgte durch einen 24 V Gleichstrommotor (M3) mit einer Leistung von 500 W und einer Nenndrehzahl von 450 r min<sup>-1</sup> (Fa. unitemotor) über einen Zahnriemenantrieb. Um eine sichere Faserabtrennung zwischen den Segmenten zu gewährleisten, wurde zwischen die beiden Siebplatten ein Edeltstahlgewebe mit 100 µm Maschenweite gespannt. An der Rührwerkswelle wurden auf der Seite des Feststoffsegments zwei Bürsten an den Lochsiebplatten eingebaut, um das Gewebe zu reinigen (Abbildung 5).



Abbildung 5: Lochsieb mit Bürste und Rührwerk des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung

Der Hydrolysefermenter wurde durch acht elektrische Heizfolien (H1, Fa. *thermo* Flächenheizungs GmbH) mit je einer Leistung von 200 W auf eine Temperatur von 60 °C beheizt.

Um einen Gasaustritt bei der Fütterung zu vermeiden, ragte ein 40 cm langes DN 100 Tauchrohr in den Hydrolysefermenter, welches durch einen Kunststoffstopfen verschlossen wurde. Als Feststoffaustrag diente eine Taktschleuse aus zwei pneumatisch gesteuerten Plattenschiebern (Fa. VAG, Typ ZETA DN100-PN10) mit einem Volumen von circa 1,2 l. Im Flüssigkeitssegment wurde der pH-Wert ( $pH_{HF}$ , Fa. Endress + Hauser, Typ Orbipac CPF81D) und die Temperatur ( $T_{HF}$ , Fa. Jumo, Typ Widerstandsthermometer PT 100 mit Anschlusskopf) erfasst. Im Feststoffsegment war ein Füllstandsensoren ( $L_{HF}$ , Fa. Endress + Hauser, Typ Liquiphant T FTL20)

eingebaut, um ein Überlaufen des Fermenters bei Verstopfung des Siebes zu verhindern (Abbildung 6).

Als Methanreaktoren wurden zwei zylindrische Festbettreaktoren mit einem Reaktorvolumen von ca. 62 l eingesetzt. Die Reaktoren waren mit einer losen Füllkörperschüttung (Fa. Rauschert Typ Bioflow 40: Oberfläche  $305 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ) als Besiedelungsfläche für die Mikroorganismen gefüllt. Das Füllkörperschüttvolumen betrug ca. 58 l, die Füllkörperoberfläche  $5,5 \text{ m}^2$  und das Flüssigkeitsvolumen ca. 40 l. Der Flüssigkeitsaustrag erfolgt durch einen Siphon in ein Absetzbecken mit einem Volumen von ca. 2,8 l. Zur Beheizung waren die Reaktoren als isolierte Doppelmantelreaktoren ausgeführt und mit einem Wasserbad auf eine Temperatur von  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  beheizt. Eine Messsonde mit einem Pt 1 000 Sensor ( $T_{\text{HF}}$ ) an der Spitze und einer Länge von 75 cm wurde von oben durch den Deckel zur Temperaturerfassung montiert. Mittels der Kreiselpumpe (Fa. EHEIM Typ universal 1048, Durchfluss  $2 \text{ l min}^{-1}$ ) wurden die Reaktoren aus dem Absetzbecken alle 6 Minuten für 3 Minuten umgewälzt. Im Deckel des Reaktors war außerdem ein Füllstandsensoren ( $L_{\text{MR}}$  Fa. Endress + Hauser, Typ Liquiphant T FTL20) als Überfüllungsschutz und im Absetzbecken ein pH-Sensor ( $\text{pH}_{\text{MR}}$ ) eingebaut (Fa. Endress + Hauser, Typ Orbisint CPS11D).

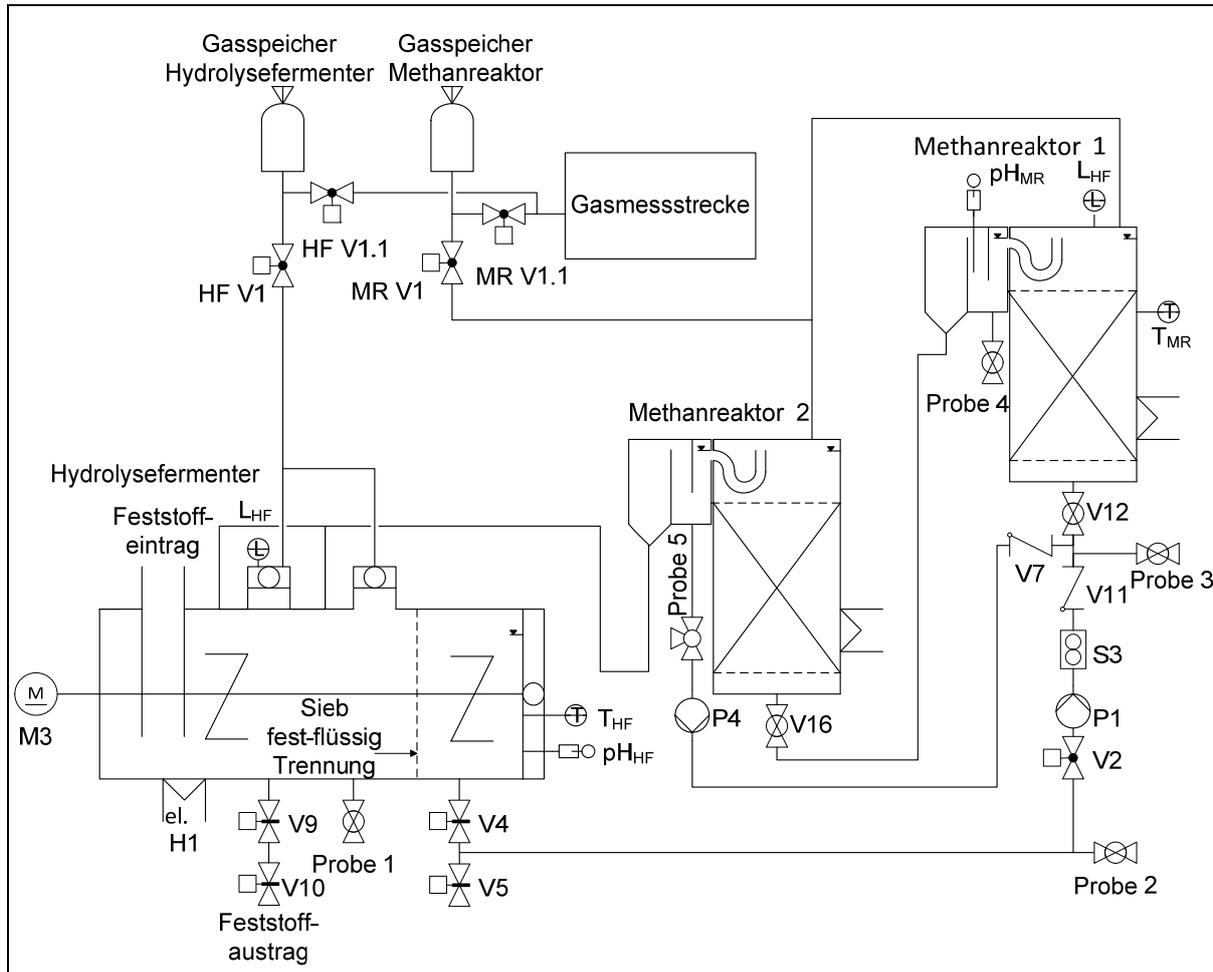


Abbildung 6: Rohrleitungs- und Instrumentenplan des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung mit Hydrolysefermenter, den Methanreaktoren, der Speicherung des Biogases und Weiterleitung zur Gasmessstrecke

Sank der pH-Wert in dem Hydrolysefermenter unter einen einstellbaren Sollwert ab, wurde alle 30 Minuten ein Liter Hydrolysat mit der Schlauchpumpe (P1) in die Methanreaktoren gepumpt. Das gleiche Volumen an Effluent lief über einen freien Überlauf im Absetzbecken in den zweiten Methanreaktor und anschließend in den Hydrolysefermenter zurück. Das Austauschvolumen wurde über den Durchflussmesser (S3, Fa. Endress + Hauser, Typ Promag 53P) erfasst. Das Kugelventil (V2) und das Rückschlagventil (V11) verhinderten ein Zurücklaufen des Hydrolysates. Es besteht die Möglichkeit, aus und zwischen jedem Reaktor eine Probe zu nehmen.



- Kein eingebautes Sieb im Hydrolysefermenter
- Hydrolysat und Gärrestentnahme erfolgten gleichzeitig (Trennung separat)
- Kein Füllstandssensor im Hydrolysefermenter, da aktive Rückführung des Methanreaktoreffluents
- nur ein Methanreaktor
- Externe Fest- / Flüssig-Trennung

Anstatt der internen Fest- / Flüssig-Trennung wurde bei diesem FABES-Modul der Feststoff von dem Hydrolysat in einer externen, dem Hydrolysefermenter nachgeschalteten Vorrichtung („Bioleaching“) separiert. Das Bioleaching (Abbildung 8) war ein gasdichter Edelstahl-Behälter (Maße: 1956 mm x 930 mm x 460 mm) in dem die verfahrenstechnische Trennung der festen, nicht im Hydrolysefermenter abgebauten Faser-Bestandteile, von dem Hydrolysat mit den darin gelösten Intermediaten erfolgte.

Der Gärrest des Hydrolysefermenters gelangte durch die Taktschleuse (V4, V5) portionsweise (ca. 1,2 l) über einen Verteiler auf ein Siebband aus engmaschigem Polyester-Gewebe, das sich nach jeder Öffnung der Taktschleuse für eine definierbare Zeit (15 s) vorwärts bewegte. Aus sicherheitstechnischen Gründen und zur Gewährleistung eines anaeroben Milieus wurde der Antrieb des Siebbandes (M4, Gleichstrommotor MAXON RE 40, 150 W) außerhalb des Bioleachings montiert. Die Kraftübertragung erfolgte über eine Magnetkupplung (Eigenkonstruktion), so dass keine Bohrungen in der Behälterwand vorgenommen werden musste. Während das Siebband das Gärsubstrat zum Presskanal am Ende des Behälters beförderte, wurden die nicht abgebauten Substratfasern über eine Berieselung mit Rezirkulat aus dem Bioleaching ausgewaschen. Das Rezirkulat mit den enthaltenen Intermediaten wurde im Behälter zurückgehalten, wohingegen der Feststoff am Ende des Transportweges in einem Siebkanal (Maschenweite 1 mm) zur Ausschleusung aus dem Bioleaching gesammelt wurde. Mit einem pneumatisch betriebenen Hubkolben (M5, Normzylinder DNC, Fa. FESTO), an dessen Ende sich ein Presstempel befand, wurde der Gärrest gegen den Plattenschieber V10 (Fa. VAG, Typ ZETA DN150-PN10) gepresst und somit die Rest-Flüssigkeit aus dem Substrat ausgepresst. Diese konnte durch das im

Presskanal enthaltenes Sieb austreten und im Bioleaching-Behälter aufgefangen werden. Der übriggebliebene Feststoff konnte nun nach der Öffnung des pneumatisch angetriebenen Plattenschiebers V10 aus dem Bioleaching-Behälter mittels Presskolben herausgeschoben werden. Der Substratpfropfen dichtete dabei das Innere des Bioleachings gegenüber der äußeren Atmosphäre ab. Der Reststoff wurde zur weiteren Analyse aufgefangen und verwahrt. Das in der Bioleachingwanne gesammelte Hydrolysat wurde in dem Ausstoß des Hydrolysefermenters gleichenden Volumina in den Methanreaktor gepumpt.



Abbildung 8: Externe Fest- / Flüssig-Trennung des FABES-Modul vor der Inbetriebnahme („Bioleaching“)

Die Probenahme erfolgte an diesem FABES-Modul direkt an dem Hydrolysefermenter (PV1), nach der Feststoffabtrennung (PV2) und aus dem Pufferbehälter hinter dem Methanreaktor (PV4).

#### **4.1.3 Entwicklung der Anlagensteuerung des FABES-Moduls**

Für eine kontinuierliche Versuchsdurchführung und die Regulierung des pH-Wertes ist eine automatisierte Anlagensteuerung erforderlich. Im Folgenden wird erneut zunächst die Anlagensteuerung des FABES-Moduls mit interner Fest-/Flüssigtrennung vorgestellt. Anschließend werden lediglich die abweichenden Regelungsstrategien des 2. Moduls erläutert.

##### **4.1.3.1 Anforderungen an die Anlagensteuerung des Moduls mit interner Fest-/Flüssig-Trennung**

An die zu entwickelnde Anlagensteuerung des FABES-Moduls mit interner Fest-/Flüssigtrennung werden folgende unabhängige Anforderungen gestellt:

- Regelung der Heizung (H1) des Hydrolysefermenters mit einstellbaren Einschalt- und Ausschalttemperaturen.
- Einstellbare Ein- und Ausschaltintervalle des Rührwerksmotors (M3) und die Möglichkeit zum Dauerbetrieb.
- Entnahme des Feststoffs aus dem Hydrolysefermenter über eine Taktschleuse (Plattenschieber V4 und V5). Die Entnahme soll über eine Handschaltung erfolgen und die Plattenschieber sollen gegeneinander verriegelt sein.
- Betrieb der Umwälzpumpe (P2) mit frei einstellbaren Ein- und Ausschaltintervallen oder im Dauerbetrieb.
- Zur Regulierung des pH-Wertes im Hydrolysefermenter soll bei einem Unterschreiten des einstellbaren Soll-pH-Wertes ein einstellbares Volumen Hydrolysat aus dem Hydrolysefermenter in den Methanreaktor gepumpt werden, welche als Effluent über einen freien Überlauf in den Hydrolysefermenter zurückfließt. Um eine ausreichende Verteilung des Effluents im Hydrolysefermenter und ein Überlasten des Methanreaktors zu vermeiden, ist eine einstellbare Sperrzeit erforder-

lich. Der Pumpvorgang soll abgebrochen werden, falls das vorgegebene Hydrolysatvolumen nach einer bestimmten Zeit nicht erreicht wurde.

- Außerdem sollen die Grenzfüllstände überwacht werden.
- Die Temperaturmesswerte und die pH-Messwerte sowie die Zählwerte, des in den Methanreaktor gepumpten Hydrolysatvolumina, sollen gespeichert werden.

Die erforderlichen Variablen, die für verschiedene Versuche eingestellt werden sollen, sowie deren einstellbare Einheiten und die einzustellenden Größen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Erforderliche Variablen, deren einstellbare Einheiten und die einzustellenden Zielgrößen für den Versuch pH 5,5 am FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung (Lindner, 2012)

Variable	Einstellbare Einheiten	Zielgrößen für den Versuch pH 5,5
<b>Heizung (H1)</b>		
Ausschalttemperatur	in 0,1 °C Schritten	60,1 °C
<b>Rührwerk (M3)</b>		
Arbeitszeit	in Sekunden	60 Sekunden
Pausenzeit	in Sekunden	180 Sekunden
<b>Umwälzung Methanreaktor (P2)</b>		
Arbeitszeit	in Sekunden	60 Sekunden
Pausenzeit	in Sekunden	180 Sekunden
<b>pH-Wert Regulierung</b>		
Sperrzeit	in Sekunden	1800 Sekunden
Maximalzeit Pumpvorgang	In Sekunden	120 Sekunden
Hydrolysatvolumen	in Liter	5 Liter
Ziel pH-Wert	in 0,01 Schritten	pH 5,5
<b>Messdatenspeicherung</b>		
Speicherzeit	in Sekunden	5 Minuten

#### 4.1.3.2 Programmablaufpläne der Steuerung des FABES-Moduls mit interner Fest-/Flüssigtrennung

Zur Realisierung der Steuerung wurde der Programmablauf in fünf verschiedene Programmkonstrukte aufgeteilt, die unabhängig voneinander ablaufen:

##### Heizung des Hydrolysefermenters:

Die Initialisierung für den Start des Programmkonstrukts „Heizung Hydrolysefermenter“ ist, dass der Schalter „Heizung ein“ (S12) eingeschaltet ist. Anschließend wird die Temperatur  $T_{HF}$  gemessen und mit dem Sollwert Z verglichen. Hat die Temperatur den Sollwert Z erreicht, schaltet sich die Heizung (H1) aus. Bei einem Unterschreiten des Sollwerts  $Z-0,2$  schaltet sich die Heizung (H1) ein. Unterschreitet die Temperatur den Sollwert  $Z-0,2$  nicht, wird überprüft, ob sich die Heizung in der Zyklusphase „Aufheizen“ oder „Abkühlen“ befindet. Im Zyklus „Aufheizen“ schaltet die Heizung ein, im Zyklus „Abkühlen“ aus. Anschließend wird das Programmkonstrukt beendet und die Initialisierung neu gestartet, solange der Schalter „Heizung ein“ (S12) eingeschaltet ist. (Tabelle 4).

Tabelle 4: Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Heizung Hydrolysefermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen

Variable	Betriebsmittelkennzeichen	Logische Zuordnung
<b>Eingangsvariablen</b>		
Schalter Heizung Ein	S12	Digitaleingang: Schalter betätigt S12=1
Temperatur HF	$T_{HF}$	Analogeingang: Temp. 0-100°C Pt 1 000
<b>Ausgangsvariablen</b>		
Heizung ein	H1	Digitalausgang: Heizung ein H1=1
<b>Interne Variablen</b>		
Sollwert Z (Einschalttemperatur)	Z	Integer Z=601 (1°C entspricht Wert 10)

Der dazu gehörende Programmablauf ist in dem folgenden Schema dargestellt:

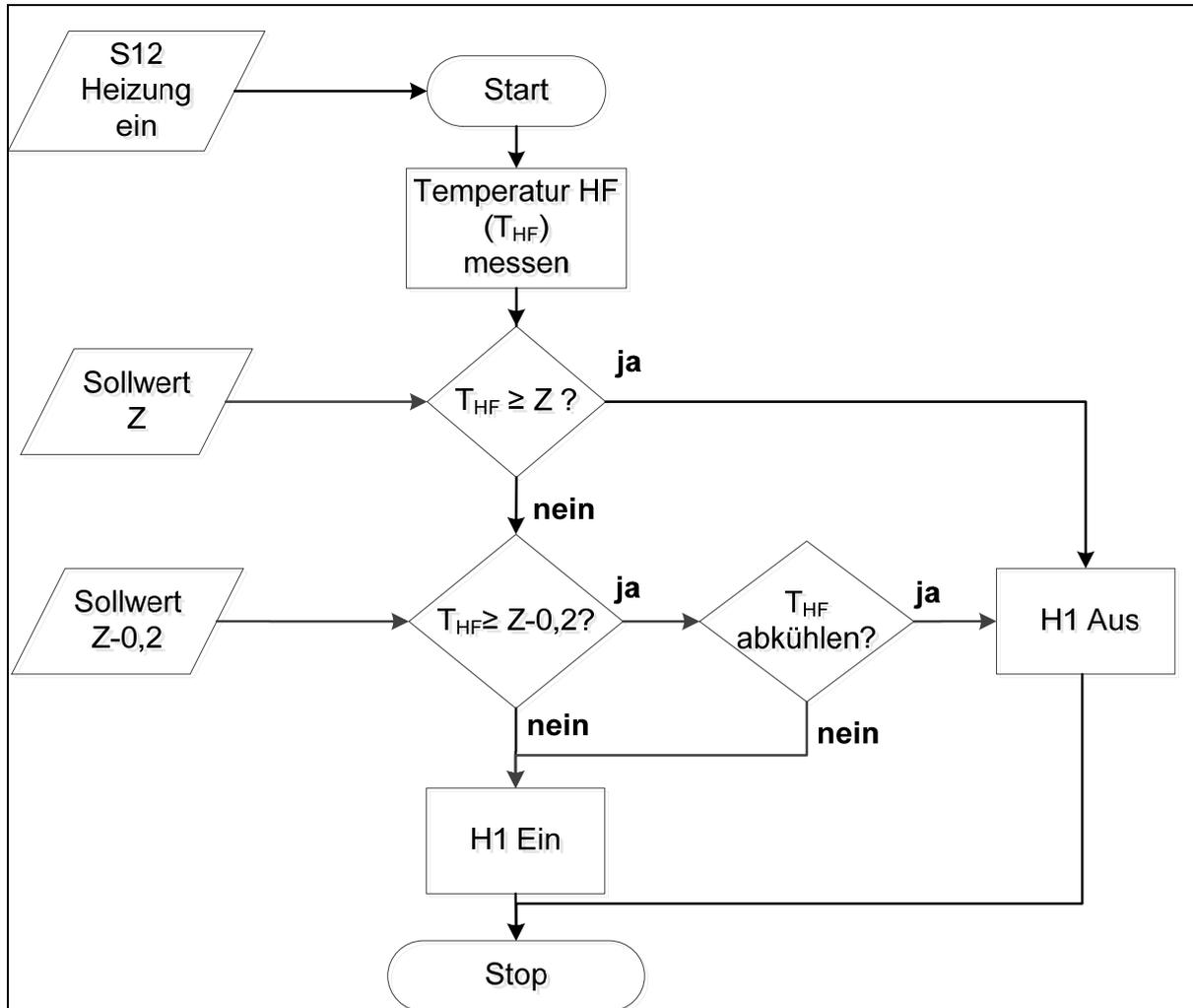


Abbildung 9: Programmablaufplan der Heizung des Hydrolysefermenters des FABES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung mittels einer klassischen Zweipunktregelung

### Rührwerk des Hydrolysefermenters:

Durch Einschalten des Schalters „Rührwerk Intervall“ (S13.1) wird das Programmkonstrukt „Rührwerk Hydrolysefermenter“ initialisiert. Anschließend läuft der Rührwerksmotor (M3) für eine bestimmte Wartezeit ( $tw_1$  in Minuten). Ist diese Wartezeit ( $tw_1$ ) abgelaufen, schaltet der Rührwerksmotor (M3) aus und der Zyklus wird beendet. Nach einer einstellbaren Sperrzeit ( $ts_1$  in Minuten) startet das Programmkonstrukt neu (Abbildung 10, Tabelle 5). Für den Dauerbetrieb des Rührwerks wird der Schalter (S13.2) „Rührwerk Dauerbetrieb“ eingeschaltet der Rührwerksmotor (M3) läuft, bis der Schalter (S13) in die Position „Rührwerk aus“ oder „Rührwerk Intervall“ gebracht wird (Abbildung 11).

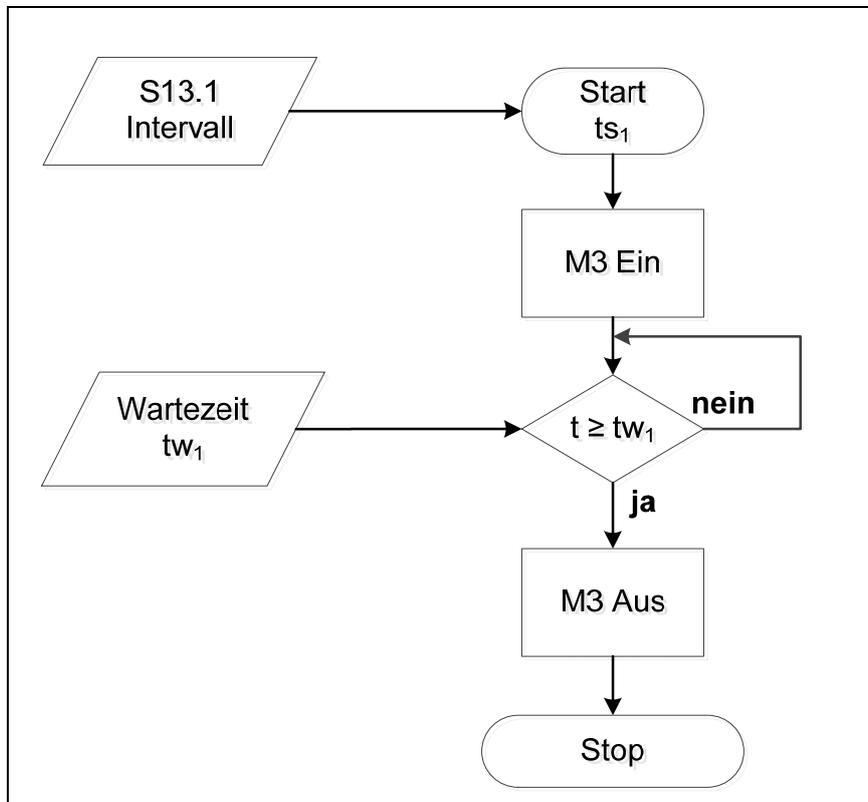


Abbildung 10: Programmablaufplan des Rührwerks im Hydrolysefermenter des FA-BES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung im Intervallbetrieb (Lindner, 2012)

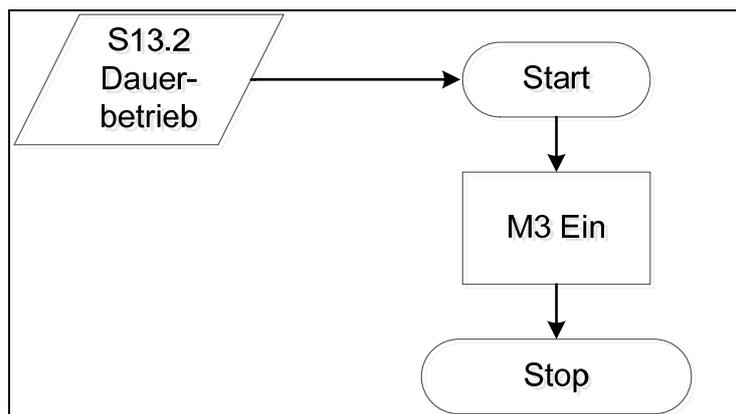


Abbildung 11: Programmablaufplan des Rührwerks im Hydrolysefermenter des FA-BES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung im Dauerbetrieb (Lindner, 2012)

Tabelle 5: Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Rührwerk Hydrolysefermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen

Variable	Betriebsmittelkennzeichen	Logische Zuordnung
<b>Eingangsvariable</b>		
Rührwerk Intervall	S13.1	Digitaleingang: Schalter betätigt S13.1=1
Rührwerk Dauerbetrieb	S13.2	Digitaleingang: Schalter betätigt S13.2=1
<b>Ausgangsvariable</b>		
Rührwerk ein	M3	Digitalausgang: Rührwerk ein M3=1
<b>Interne Variable</b>		
Sperrzeit $ts_1$ (Pausenzeit)	$ts_1$	Integer $ts_1=3$ (in Minuten)
Wartezeit $tw_1$ (Arbeitszeit)	$tw_1$	Integer $tw_1=1$ (in Minuten)

#### Umwälzung des Methanreaktors:

Durch Betätigen des Schalters „Hand-/Automatikbetrieb“ (S2) in den Automatikbetrieb startet das Programmkonstrukt „Umwälzung Methanreaktor“. Die Umwälzpumpe (P2) läuft solange, bis die Wartezeit ( $tw_2$  in Minuten) abgelaufen ist und damit wird auch das Programmkonstrukt beendet. Dieses Programmkonstrukt startet nach einer Sperrzeit ( $ts_2$  in Minuten) neu (Abbildung 12, Tabelle 6).

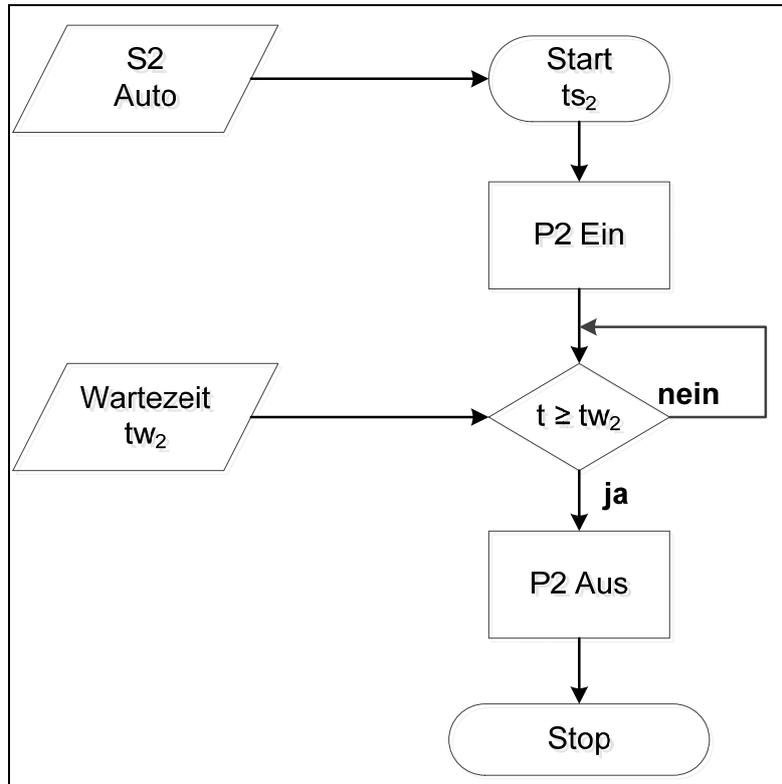


Abbildung 12: Programmablaufplan der Umwälzpumpe im Methanreaktor des FA-BES-Moduls mit interner Fest- / Flüssig-Trennung

Tabelle 6: Zustandstabelle des Programmkonstrukts „Rührwerk Hydrolysefermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und Internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen

Variable	Betriebsmittelkennzeichen	Logische Zuordnung
<b>Eingangsvariable</b>		
Schalter Hand/Auto	S2	Digitaleingang: Schalter betätigt S2=1
<b>Ausgangsvariable</b>		
Pumpe P2	P2	Digitalausgang: Pumpe ein P2=1
<b>Interne Variable</b>		
Sperrzeit (Pausenzeit)	ts <sub>2</sub>	Integer ts <sub>2</sub> =6 (in Minuten)
Wartezeit (Arbeitszeit)	tw <sub>2</sub>	Integer tw <sub>2</sub> =3 (in Minuten)

### **Regulierung des pH-Wertes im Hydrolysefermenter:**

Die Initialisierung des Programmkonstrukts „pH-Wert Regulierung Hydrolysefermenter“ startet, wenn der Schalter „Hand/Automatikbetrieb“ (S2) in den Automatikbetrieb geschaltet ist. Anschließend wird der pH-Wert im Hydrolysefermenter gemessen und mit dem Sollwert X verglichen. Hat der pH-Wert den Sollwert X erreicht, wird das Programmkonstrukt beendet. Lag der pH-Wert unter dem Sollwert  $X-0,02$  oder ist der Sollwert X in einem ansteigenden Zyklus nicht erreicht, werden die Grenzfüllstände im Hydrolysefermenter überprüft. Befindet sich der pH-Wert in einem abfallenden Zyklus zwischen den Sollwerten X und  $X-0,02$  oder ist ein Grenzfüllstand erreicht, wird das Programmkonstrukt beendet. Anschließend startet die Pumpe (P1), das Ventil (V2) öffnet sich und über den Impulsausgang des Durchflussmessers (S3) wird das gepumpte Volumen über einen Zähler erfasst. Hat der Zählwert den Sollwert Y erreicht oder wird die Maximalzeit  $t_{\max}$  überschritten, schließt das Ventil (V2) und die Pumpe schaltet ab. Meldet der Rückmelder von Ventil (V2) „Zu“, wird der Impulszähler auf Null gesetzt und das Programmkonstrukt beendet. Nach jedem Beenden des Programmkonstrukts wird eine Sperrzeit ( $t_{s3}$  in Minuten) abgewartet (Tabelle 7, Abbildung 13).

Tabelle 7: Zustandstabelle des Programmkonstrukts „pH-Wert Regulierung Hydrolysefermenter“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen

Variable	Betriebsmittelkennzeichen	Logische Zuordnung
<b>Eingangsvariable</b>		
Schalter Hand/Auto	S13.1	Digitaleingang: Schalter betätigt S2=1
Grenzfüllstand HF	L <sub>HF</sub>	Digitaleingang: Grenzfüllstand erreicht L HF=1
Grenzfüllstand MR	L <sub>MR</sub>	Digitaleingang: Grenzfüllstand erreicht L MR=1
Impulseingang S3	S3	Digitaleingang: High Pegel S3=1
Rückmelder V2 zu	V2	Digitaleingang: Ventil geschlossen V2 zu=1
pH-Wert HF	pH <sub>HF</sub>	Analogeingang: pH 0-14; 4-20 mA
<b>Ausgangsvariable</b>		
Pumpe P1	P1	Digitalausgang: Pumpe ein P1=1
Ventil V2	V2	Digitalausgang: Ventil auf V2=1
<b>Interne Variable</b>		
Sperrzeit ts <sub>3</sub>	ts <sub>3</sub>	Integer ts <sub>3</sub> =30 (in Minuten)
Maximalzeit	t <sub>max</sub>	Integer t <sub>max</sub> =2 (in Minuten)
Sollwert X (Soll-pH-Wert)	X	Integer Z=550 (pH1 entspricht 100)
Sollwert Y (Hydrolysatvolumen)	Y	Integer Z=5 (in 1 Schritten)

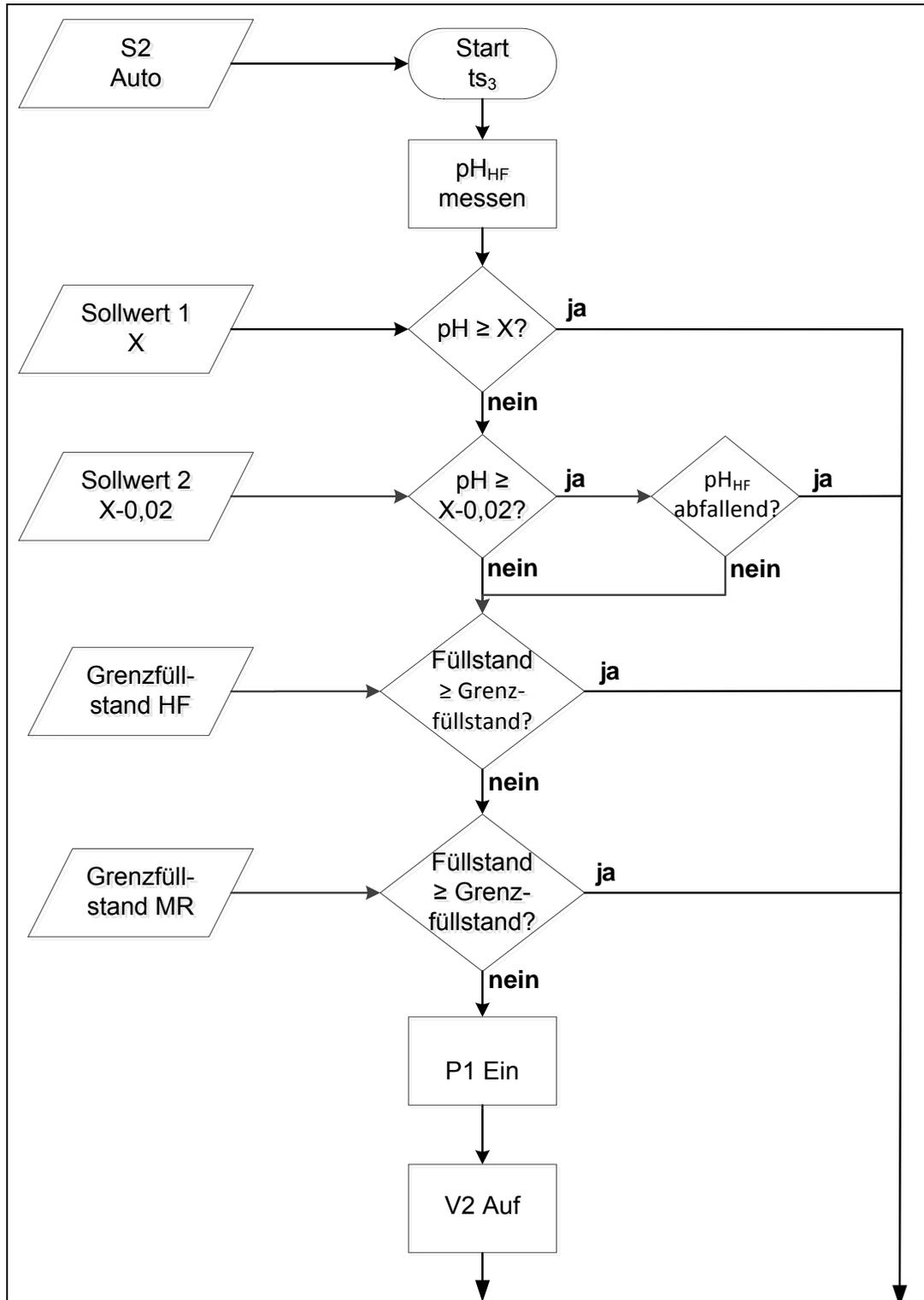
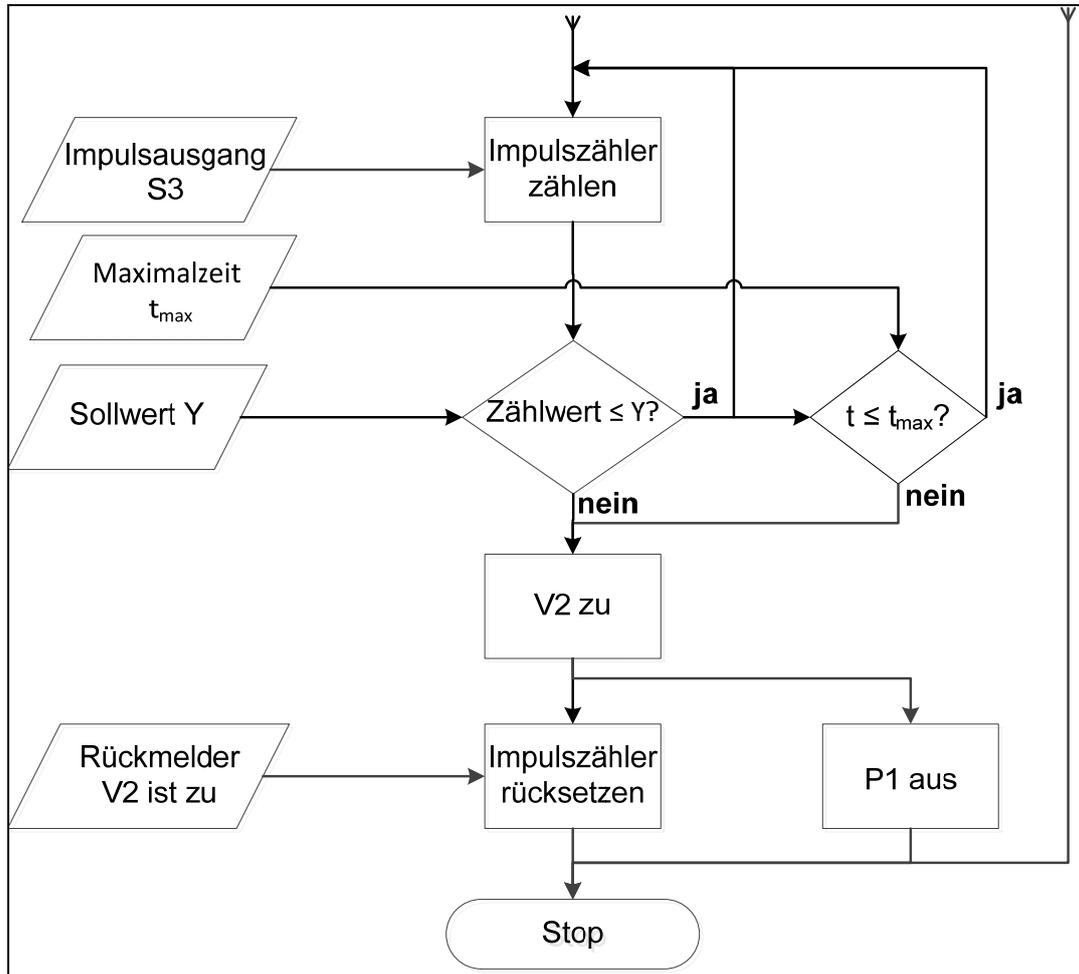


Abbildung 13: Programmablaufplan der „pH-Wert Regulierung im Hydrolysefermenter“ mittels einer klassischen Zweipunktregelung



Fortsetzung Abbildung 13: Programmablaufplan der „pH-Wert Regulierung im Hydrolyse-fermenter“ mittels einer klassischen Zweipunktregelung

### Messwertspeicherung:

Beim Starten der Steuerung wird das Programmkonstrukt „Messwernerfassung“ gestartet. Anschließend werden die pH-Werte und die Temperaturmesswerte sowie die gezählten Impulse in ein Dokument gespeichert. Nach Ablauf einer Wartezeit ( $t_{w3}$  in Sekunden) wird das Programmkonstrukt beendet und nach einer Sperrzeit ( $t_{s4}$  in Minuten) erneut gestartet (Tabelle 8, Abbildung 14).

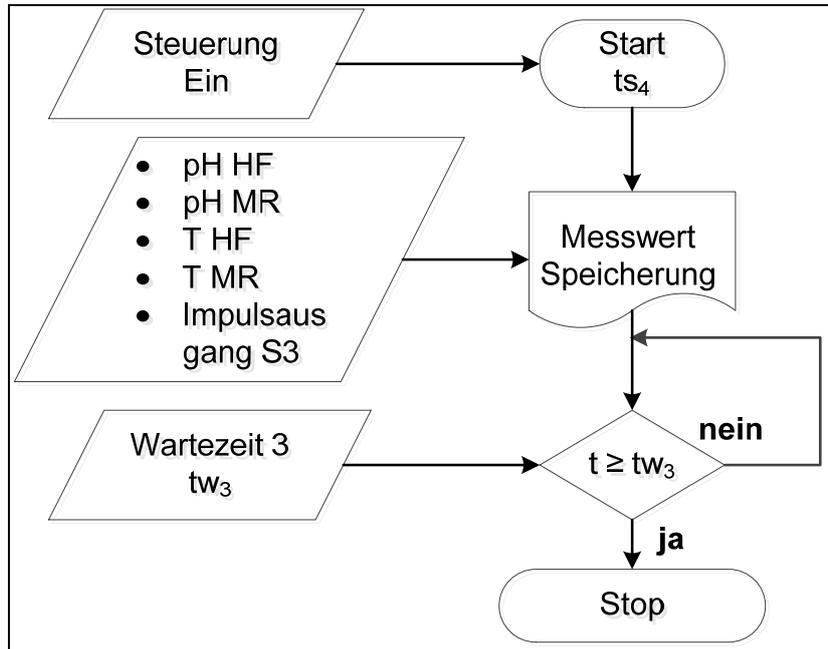


Abbildung 14: Programmablaufplan der „Messwertspeicherung“ an der Versuchsanlage

Tabelle 8: Zustandstabelle des Programmkonstrukts der „Messwertspeicherung“ mit Eingangs-, Ausgangs- und internen Variablen, Betriebsmittelkennzeichen sowie deren logischen Zuordnungen

Variable	Betriebsmittelkennzeichen	Logische Zuordnung
<b>Eingangsvariable</b>		
pH-Wert HF	pH HF	Analogeingang: pH 0-14; 4-20 mA
pH-Wert MR	pH MR	Analogeingang: pH 0-14; 4-20 mA
Temperatur HF	T <sub>HF</sub>	Analogeingang: Temp. 0-100°C Pt 1 000
Temperatur MR	T <sub>MR</sub>	Analogeingang: Temp. 0-100°C Pt 100
Impulseingang S3	S3	Digitaleingang: High Pegel S3=1
<b>Interne Variable</b>		
Sperrzeit ts <sub>4</sub> (Speicherzeit)	ts <sub>4</sub>	Integer ts <sub>4</sub> =5 (in Minuten)
Wartezeit tw <sub>3</sub>	tw <sub>3</sub>	Integer tw <sub>3</sub> =1 (in Sekunden)

### 4.1.3.3 Aufbau der Anlagensteuerung des FABES-Moduls mit interner Fest-/Flüssigtrennung

#### Stromversorgung

Die Stromzufuhr kann über einen Hauptschalter unterbrochen werden. Außerdem sind als Schutzeinrichtung ein Fehlerstromschutzschalter (F1) und als Hauptsicherung ein Sicherungsautomat (F2) eingebaut. Zudem erfolgt eine Aufteilung in sieben verschiedene Stromkreise (F3-F9), die jeweils über einen Sicherungsautomaten oder eine Feinsicherung abgesichert sind. Die Stromversorgung des Rührwerks, die Ansteuerung der Ventile und die Stromversorgung der Steuerung erfolgt über 24V Netzteile. Für das Rührwerk (M3) wurde ein separates Netzteil verwendet, um Einflüsse durch Spannungsschwankungen zu vermeiden. Auf der 24 V Seite der Netzteile wurden ebenfalls Sicherungen eingebaut (F10, F11). Die Bezeichnungen, die Sicherungsarten, die Auslöseströme und das Auslöseverhalten sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Bezeichnungen, Sicherungsarten und Auslöseströme der verwendeten Sicherungen für die Stromverteilung der Anlagensteuerung

Bezeichnung		Sicherungsart	Auslösestrom / -verhalten
F1		FI-Schutzschalter	40 A
F2	Hauptsicherung	Sicherungsautomat	B 10 A
F3	Netzteil Rührwerk	Sicherungsautomat	B 10 A
F4	Netzteil Steuerung	Feinsicherung	T 1,6 A
F5	Heizung	Sicherungsautomat	B 10 A
F6	Pumpe P2	Feinsicherung	T 0,5 A
F7	pH-Regler Liquisys M HF	Feinsicherung	M 160 mA
F8	pH-Regler Liquisys M MR	Feinsicherung	M 160 mA
F9	Durchflussmesser S3	Feinsicherung	T 1 A
F10	Stromversorgung Rührwerk 24 V	Sicherungsautomat	B 16 A
F11	Stromversorgung Steuerung 24 V	Feinsicherung	T 4 A

### Aufbau der speicherprogrammierbaren Steuerung „Siemens Logo“

Für die zu realisierenden Steuerungsaufgaben wurde die 12/24 V DC Kleinststeuerung Logo LOGIKMODUL 6ED1052-1MD00-0BA7 von Siemens ausgewählt, die über acht Digitaleingänge und vier Digitalausgänge über Relaiskontakte verfügt. Für weitere Digitaleingänge und Ausgänge wurde das ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MB00-0BA1 mit vier digitalen Eingängen und Ausgängen eingebaut. Um die Relaiskontakte der Pumpen (P1 und P2) sowie die der Heizung (H1) und des Rührwerks (M3) gegen Überspannungen zu schützen, wurden diese über die Relais (K1-K4) galvanisch getrennt. Die analogen 4-20 mA Ausgangssignale der pH-Wert-Regler „Liquisys M“ werden über das ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MA00-0BA0 mittels zwei Analogeingängen (4-20 mA) an die Steuerung übertragen. Die Aufzeichnung der Temperaturen und die Messung der Temperatur zur Regelung der Heizung im Hydrolysefermenter erfolgt über das ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MB00-0BA1 (Abbildung 15). Die technischen Spezifikationen sind in Tabelle 10 dargestellt.

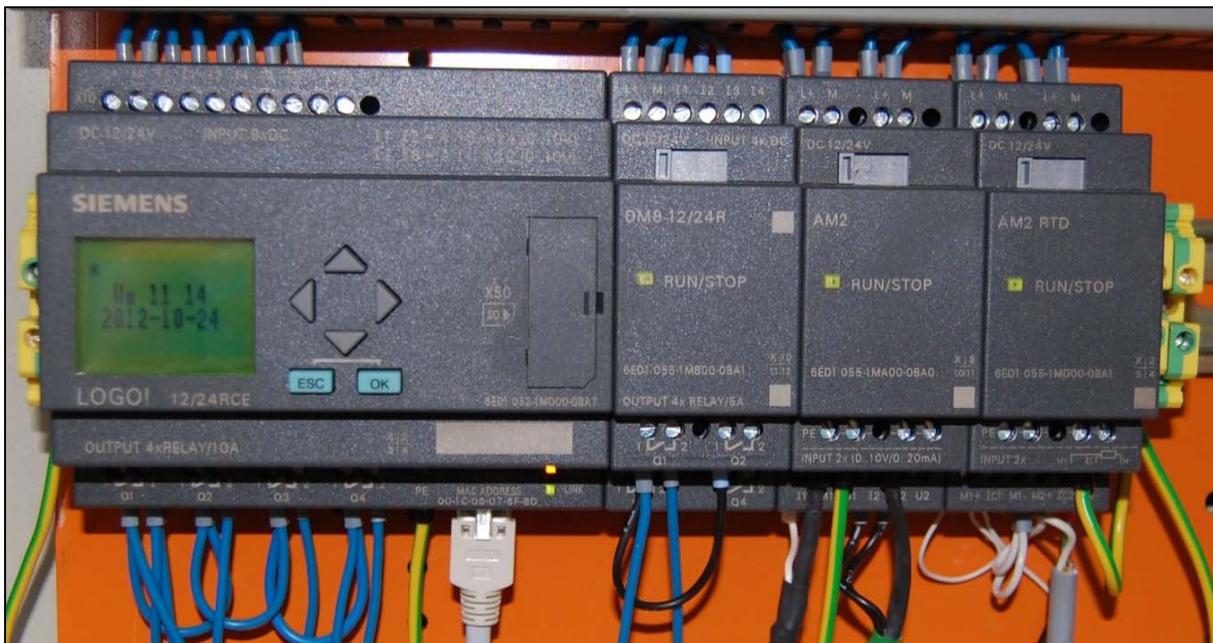


Abbildung 15 „Siemens Logo“ Steuerung mit LOGIKMODUL und drei Erweiterungsmodulen, digitale Ein- und Ausgänge, Analogeingänge und Pt 100/Pt 1000 Analogeingänge (Foto: Jonas Lindner)

Tabelle 10: Technische Spezifikationen von dem „Siemens Logo“ Logikmodul und der Erweiterungsmodule, die in der Steuerung eingebaut sind

<b>Siemens Logo</b> Parameter für alle Module	
Versorgungsspannung	12/24V DC
Zulässiger Spannungsbereich	10,8-28,8V DC
Betriebstemperatur	0-55°C
<b>Siemens Logo</b> LOGIKMODUL 6ED1052-1MD00-0BA7	
Digitaleingänge	8
Digitalausgänge	4 (Relais, nicht kurzschlussfest) <b>Schaltvermögen</b> 3 A induktive Last, 10 A ohmsche Last
Ethernetschnittstelle	1
<b>Siemens Logo</b> ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MB00-0BA1	
Digitaleingänge	4
Digitalausgänge	4 (Relais, nicht kurzschlussfest) <b>Schaltvermögen</b> 3 A induktive Last, 5 A ohmsche Last
<b>Siemens Logo</b> ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MA00-0BA0	
Analogeingänge	2 Eingangsbereich Spannung 0-10 V Eingangsbereich Strom 4-20 mA
<b>Siemens Logo</b> ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MB00-0BA1	
Analogeingänge	2; 2 oder 3-Leiter-Anschluss für Pt 100/Pt 1 000 Sensoren

Die Belegung der Ein-/ Ausgänge der Anlagensteuerung sind in der Ein- und Ausgabelliste dargestellt (Tabelle 11). Von den 13 Digitaleingängen wurden neun und von den acht digitalen Ausgaben fünf belegt. Die vier Analogeingänge wurden vollständig belegt.

Die erstellten Programmabläufe wurden mittels der grafischen Programmiersprache „Funktionsbaustein“ mit der Software „LOGO! Soft Comfort V7“ über die Ether- netschnittstelle auf der Steuerung implementiert. Zur Speicherung der Messwerte steht ein Funktionsbaustein „Datalogging“ zur Verfügung, mit dem 2 000 Datensätze

in eine Textdatei geschrieben werden können und über die Ethernetschnittstelle ausgelesen werden.

Tabelle 11: Ein- und Ausgangsliste der Steuerung mit Digitaleingängen, Digitalausgängen, Analogeingängen sowie Analogeingängen für Pt 100/Pt 1 000 Thermoelemente

<b>Digitaleingaben</b>	
I1	Schalter S2 „Automatikbetrieb“
I2	Füllstandsensor L HF
I3	Füllstandsensor L MR
I4	Rückmelder V2 „Ventil offen“
I5	Rückmelder V2 „Ventil zu“
I6	Impulsausgang Durchflussmesser S3
I9	Schalter S8 „Heizung ein“
I10	Schalter S9 „Rührwerk Dauerbetrieb“
I11	Schalter S9 „Rührwerk Intervall“
<b>Digitalausgaben</b>	
Q1	Ventil V2
Q2	Relais K1 (Pumpe P2)
Q3	Relais K2 (Pumpe P1)
Q4	Relais K3 (Heizung)
Q5	Relais K4 (Rührwerk)
<b>Analogeingaben</b>	
AI1	Liquisys M HF (4-20mA Ausgang)
AI2	Liquisys M MR (4-20mA Ausgang)
<b>Analogeingaben Thermoelemente</b>	
AI3	Temperatur HF (Pt 100)
AI4	Temperatur MR (Pt 1000)

#### **4.1.3.4 Entwicklung der Anlagensteuerung für das FABES-Modul mit externer Fest-/Flüssigtrennung**

Prinzipiell waren die der Steuerung zugrunde liegenden Abläufe identisch zu denen des FABES-Moduls mit interner Fest-/Flüssig-Trennung. Deshalb soll an dieser Stelle nur auf die Abläufe eingegangen werden, die sich von dem Modul mit interner Trennung unterscheiden. Die Ablaufpläne sowie der Aufbau der Anlagensteuerung wurden durch den Kooperationspartner AVAT ausgeführt und sind im Abschlussbericht des entsprechenden Kooperationspartners dargestellt.

Im Gegensatz zum beschriebenen FABES-Modul enthielt wurde beim Modul im externen Fest-/Flüssigtrennung der Gärrest der Hydrolyse auf ein Siebband ausgegeben, dort mit Perkolat „ausgewaschen“ und anschließend über einen Presszylinder entwässert und dem Prozess entnommen. Die folgenden Teilabläufe waren daher nur bei diesem Modul enthalten (ESCHER et al., 2013):

- Teilablauf TA-1: Bioleaching Förderband
- Teilablauf TA-2: Feststoffaustrag

##### **Ablauf TA-1: Bioleaching Förderband**

Als Startbedingung wurde Gärrest aus dem Hydrolysefermenter über die Taktschleuse in das Bioleaching übergeben.

###### **Schritt 1: Anschalten des Motors M3**

Durch anschalten des Motors M3, wird das Förderband des Bioleachings gestartet, sodass das Gärsubstrat von der Hydrolysefermenter-Übergabe zur Auspresseinrichtung des Bioleachings befördert wird.

###### **Schritt 2: Auswaschen des Gärsubstrates auf dem Förderband**

Durch öffnen des Ventils V3 wird die Förderleitung zum Einleiten der Spülflüssigkeit zur Gärrestespülung geschaltet, und durch anschalten der Pumpe P1, wird die Gärflüssigkeit zur Spülung gefördert.

Solange das Gärsubstrat auf dem Förderband transportiert wird, wird es von der darüberliegenden Spüleinrichtung der Bioleachinganlage weiter ausgespült.

Sobald die "Auswaschzeit" erreicht ist, wird der Spülvorgang gestoppt, indem das Förderband durch Abschalten von Motor M4 angehalten wird. Desweiteren wird auch die Pumpe P1 abgeschaltet, sowie das Ventil V3 geschlossen, wodurch keine weitere Flüssigkeit in die Spülung der Bioleachinganlage gefördert wird. Zum Schluss wird der Teilprozess TA-1 beendet, und der entsprechende Status gemeldet (ESCHER et al., 2013).

### **Ablauf TA-2: Feststoffaustrag**

Als Vorbedingungen für den folgenden Programmschritt muss folgende Bedingung erfüllt, sowie folgender Parameter voreingestellt sein:

Der Teilprozess TA-1 muss beendet sein, und die Timer  $T_{W5}$ ,  $T_{W6}$  und  $T_{W7}$  sollen mit einer Wartezeit belegt sein. Die derzeitigen Einstellungen sind:

- $T_{W5} = 75$  s (derzeitige Einstellung)
- $T_{W6} = 15$  s (derzeitige Einstellung)
- $T_{W7} = 10$  s (derzeitige Einstellung)

Schritt 1: Feststoffverdichtung durch M5 (Pneumatikschieber)

Durch Luftzuführung in Pneumatikzylinder (M5) wird der Schieber zum Verdichten des Feststoffes im Schieberkanal der Bioleaching Anlage gestartet, und für die Dauer Auspresszeit  $T_{W5}$  nach vorne geschoben.

Solange die geforderte Schiebezeit  $T_{W5}$  ( $T_{W5} = 75$ s) noch nicht erreicht ist, schiebt der Feststoffschieber den Gärrest zum Feststoffausgang der Bioleaching Anlage, und presst (verdichtet) den Gärrest, um den Feststoff und die Gärflüssigkeit zu trennen.

Sobald die "Schiebezeit" erreicht ist, ist die Feststoffverdichtung abgeschlossen, und der Feststoffschieber stoppt, indem die Luftzufuhr in den Pneumatikzylinder (M5) gestoppt wird.

### Schritt 2: Feststofftrennung

Solange die geforderte Auspresszeit  $T_{W6}$  ( $T_{W6} = 15\text{s}$ ) noch nicht erreicht ist, hält der Feststoffschieber seine Position, und presst den Gärrest aus um den Feststoff von der Gärflüssigkeit zu trennen.

Sobald die voreingestellte "Auspresszeit"  $T_{W6}$  ( $T_{W6} = 15\text{s}$ ) abgelaufen ist, ist die Feststoffpressung abgeschlossen, und der Auspressdruck wird durch Entspannen des Luftdrucks im Pneumatikzylinder (M5) gesenkt.

### Schritt 3: Feststoffaustrag

Nachdem der Timer  $T_{W7}$  ( $T_{W7} = 10\text{s}$ ) abgelaufen ist, hat sich der ausgepresste Feststoff entspannt, und kann vom Schieber (Pneumatikzylinder M5) über das Ventil (V10) ausgeschoben werden.

Solange der Schieber seine Endposition nicht erreicht hat (Endschalter M5 noch nicht erreicht) oder die Auspresszeit noch nicht abgelaufen ist verbleibt M5 in der Vorwärtsbewegung.

Sobald der Schieber (Pneumatikzylinder M5) seine Endposition erreicht hat oder die Auspresszeit abgelaufen ist, fährt M5 für eine Zeit rückwärts um V10 von Druck zu entlasten. V10 wird daraufhin geöffnet. M5 fährt vorwärts bis die Endlage erreicht ist. Durch Luftzufuhr an der Rücklaufseite des Pneumatikzylinder (M5), wird der Schieber wieder von seiner Endposition in seine Anfangsposition zurückgefahren, sodass der Endschalter M5 wieder frei ist und V10 geschlossen werden kann. Der Teilprozess TA-2 ist beendet sobald M5 seine Ausgangsalge erreicht hat (ESCHER et al., 2013).

## **4.2 Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse**

Die Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse auf die Abbau- grade der zugeführten Substrate sowie die erzielbaren Methanerträge der Gesamtan- lage wurden mit dem FABES-Modul mit Interner Fest- /- Flüssig-Trennung durchge- führt.

### **4.2.1 Vorversuche**

Um die Funktion der Anlagensteuerung und insbesondere der pH-Wert-Regulierung zu überprüfen, wurde ein Vorversuch durchgeführt. In Abbildung 16 ist der typische Verlauf des pH-Wertes im Hydrolysefermenter beispielhaft an einem Soll-pH-Wert von pH 7,5 über zwei Tage dargestellt. Sinkt der Ist-pH-Wert nach einer Zufuhr an Frischsubstrat (rote Linien) unter den Soll-pH-Wert ab, beginnt die Anlage nach Ab- laufen der Sperrzeit Hydrolysat in den Methanreaktor zu pumpen (grüne Linien). Der Entzug von Hydrolysat und die Rückführung von Effluent führen zu einem Ansteigen des Ist-pH-Wertes. Hat der Ist-pH-Wert den Soll-pH-Wert wieder erreicht hört die An- lage auf, Hydrolysat auszutauschen, bis der Ist-pH-Wert den Soll-pH-Wert erneut unterschreitet.

Auch in den folgenden Untersuchungen konnten die avisierten pH-Werte ohne Zuga- be von puffernden Substanzen, abgesehen von dem pH-Wert 6,5, sehr genau einge- halten werden.

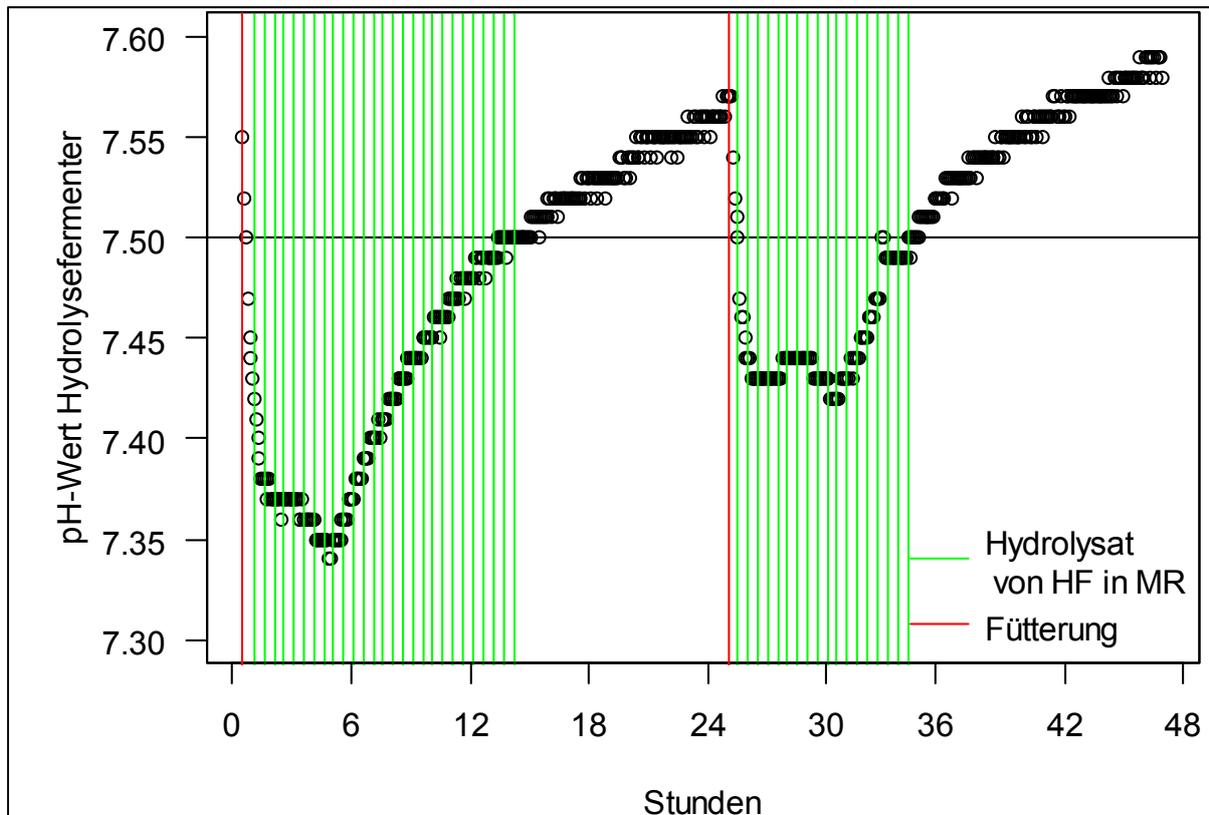


Abbildung 16: Exemplarischer Verlauf des pH-Wertes im Hydrolysefermenter in der Versuchsphase pH 7,5; Zeitpunkte der Fütterung (rote Linie); Zeitpunkte der Entnahme des Hydrolysats (grüne Linien)

#### 4.2.2 Verwendete Substrate zur Ermittlung des Einflusses des pH-Wertes in der Hydrolyse

Zu Beginn des Versuchs wurde die Anlage mit 20,1 kg Substrat aus einer Hydrolyse einer Praxisbiogasanlage, mit 30,8 kg separierter Düngülle aus der Forschungsbiogasanlage „Unterer Lindenhof“, mit 30,6 kg aus dem vorhergehenden Versuch in dieser Anlage sowie 33,3 kg aus einer Batch Hydrolyse im Perkolationsverfahren befüllt. Die weiteren erfassten Parameter dieser Substrate, wie TS/oTS-Gehalt und pH-Wert, sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Herkunft, Masse und Zusammensetzung der Substrate zur Erstbefüllung des Hydrolysefermenters vor Versuchsbeginn

Anlagentyp	Einsatzstoffe	Substratmasse	TS-Gehalt	oTS-Gehalt	pH-Wert
Einheit		kg	%	%	
Praxis Hydrolyse	Nawaro, Wirtschaftsdünger	20,10	8,54	7,45	4,51
Separierte Dünngülle BGA Unterer Lindenhof	Nawaro, Wirtschaftsdünger	30,80	6,86	4,36	7,90
Kontinuierliche Laborhydrolyse (vorhergehender Versuch)	Heu, Stroh	30,60	1,69	1,07	5,50
Batch Hydrolyse Perkulationsverfahren	Maissilage	33,24	1,03	0,69	4,90

Als Substrat wurde für die Untersuchungen Maissilage der Versuchsstation Agrarwissenschaften, Standort Lindenhöfe, der Universität Hohenheim verwendet. Die Maissilage wurde in Fässer abgefüllt, komprimiert, luftdicht verschlossen und für den gesamten Versuchszeitraum in der Kühlzelle bei einer Temperatur von ca. 5,5 °C gelagert. Die Anlage wurde täglich mit 1,9 kg<sub>FM</sub> Maissilage gefüttert, die einen durchschnittlichen Trockensubstanzgehalt von 305,2 g kg<sup>-1</sup> und einen Rohaschegehalt von 43,1 g kg<sup>-1</sup> aufwies. Die weiteren Substrateigenschaften nach „Weender / van Soest“, flüchtige Fettsäuren, Alkohole und Zuckerverbindungen sind in Tabelle 13 dargestellt. Ermittelt nach der FoTS-Schätzgleichung von Weißbach (2009) betrug der zu erwartende Biogasertrag bezogen auf die organische Trockenmasse 625 NI kg<sup>-1</sup> und der Methanertrag 328 NI kg<sup>-1</sup>.

Tabelle 13: Inhaltsstoffe der verwendeten Maissilage, Versuche zur pH-Wert Regulierung, FABES-Modul mit interner Fest-/Flüssigtrennung

Parameter	$\bar{X} \pm SD$	Einheit
Trockensubstanz	305,2±11,5	g kg <sup>-1</sup>
Rohasche (XA)	43,1±9,2	g kg <sup>-1</sup>
Rohprotein (XP)	82,5	g kg <sup>-1</sup>
Rohfett (XI)	33,5	g kg <sup>-1</sup>
Rohfaser (XF)	188,5	g kg <sup>-1</sup>
NDF	382,5	g kg <sup>-1</sup>
Milchsäure	16,4±3,3	g kg <sup>-1</sup>
Essigsäure	9,1±0,5	g kg <sup>-1</sup>
n-Buttersäure	0,04±0,04	g kg <sup>-1</sup>
Capronsäure	0,009±0,016	g kg <sup>-1</sup>
Fructose	1,4±0,7	g kg <sup>-1</sup>
Ethanol	3,6±0,7	g kg <sup>-1</sup>
1,2 Propandiol	3,9±1,5	g kg <sub>FM</sub> <sup>-1</sup>
<b>Biogasertrag<sup>1)</sup></b>	<b>625,0</b>	<b>NI kg<sup>-1</sup></b>
<b>Methanertrag<sup>1)</sup></b>	<b>328,0</b>	<b>NI kg<sup>-1</sup></b>

1) geschätzt nach Weißbach (2009)

#### 4.2.3 Versuchsplanung zur Ermittlung des Einflusses des pH-Wertes auf den Abbaugrad der Substrate und den Methanertrag

Eine durch den oTS-Abbaugrad der Gesamtanlage ermittelte Feststoffmasse wurde vor jeder Fütterung aus dem Hydrolysefermenter entnommen. Die Flüssigphase wurde durch Abpressen von dem Feststoff getrennt und anschließend in den Hydrolysefermenter zurückgeführt. Der Wasserverlust wurde durch Zugabe von Wasser ausgeglichen.

Um einen Mangel an Spurenelementen im Methanreaktor zu vermeiden, wurde der Anlage pro Kilogramm Frischmasse ein Gramm Spurenelementmischung (Fa. Schaumann, Typ BC.PRO) zugegeben.

Der Mittelwert der Temperatur im Hydrolysefermenter betrug über alle Versuchsphasen hinweg  $60,1 \pm 0,9^\circ\text{C}$ .

Die durchgeführten Versuche gliederten sich in drei Versuchsphasen mit unterschiedlichen Soll-pH-Werten pH 5,5, pH 6,0 und pH 7,5. Jede Versuchsphase wurde begonnen, wenn der Ist-pH-Wert den Soll-pH-Wert erreichte. Diese wurde beendet, wenn mindestens zehn konstante Versuchstage und eine vergleichbare Standardabweichung der Ist-pH-Werte erreicht wurde (Tabelle 14). Die Raumbelastung betrug ca.  $5 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  bezogen auf das Gesamtvolumen des Hydrolysefermenters und  $6,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  im Feststoffsegment. Die Verweilzeiten betragen ca. 38 und 30 Tage. In Tabelle 18 sind die exakten Raumbelastungen und Verweilzeiten dargestellt. Die Schwankungen dieser Werte wurden durch Veränderungen der TS-Gehalte der Maissilage zwischen den Versuchstagen hervorgerufen. Da der CSB-Abbaugrad im Methanreaktor in der zweiten Versuchsphase sehr gering war, wurde ein zweiter Methanreaktor angeschlossen, da die Raumbelastung als zu hoch eingeschätzt wurde.

Tabelle 14: Versuchsphasen, Anzahl ausgewerteter Versuchstage, Anzahl der Methanreaktoren (MR), Raumbelastung (Br) und Feststoffverweilzeit (SRT) in dem Hydrolysefermenter bezogen auf das Gesamtvolumen und das Feststoffvolumen (FABES-Modul mit interner Fest- / Flüssig-Trennung);

Versuchsphase	Dauer	Br		SRT		MR
		$\text{kg m}^{-3} \text{ d}^{-1}$		d		
	d	$\text{Br}_{\text{HF}}$	$\text{Br}_{\text{Feststoff HF}}$	$\text{SRT}_{\text{HF}}$	$\text{SRT}_{\text{Feststoff HF}}$	n
		$\bar{X} \pm \text{SD}$	$\bar{X} \pm \text{SD}$	$\bar{X} \pm \text{SD}$	$\bar{X} \pm \text{SD}$	
<b>pH 5,5</b>	21	$5,1 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,2$	$38,0 \pm 0,4$	$30,7 \pm 0,3$	1
<b>pH 7,5</b>	15	$5,1 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,5$	$33,2 \pm 0$	$26,63 \pm 0$	2
<b>pH 6,0</b>	15	$5,2 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,3$	$38,2 \pm 0,3$	$30,7 \pm 0,2$	2

Jeder der Messzeiträume wurde unabhängig vom ersten Messzeitraum wiederholt. Da aus technischen Gründen eine vollständige Randomisierung der Varianten mit den verschiedenen Soll-pH-Werten nicht möglich war, wurden die pH-Wert Bereiche zunächst in aufsteigender und danach in absteigender Reihenfolge untersucht.

#### **4.2.4 Stabilität des pH-Wertes in der Hydrolyse bei verschiedenen Soll-pH-Werten**

Die entwickelte Anlagentechnik der Laboranlage ermöglicht die zweiphasige Vergärung von Biomasse mit einem einstellbaren pH-Wert während der primären Gärung ohne Zugabe von Zusatzstoffen. Sobald der Ist-pH-Wert den Soll-pH-Wert verfehlte, wurde von der Anlagensteuerung aktiv gegengesteuert. Durch die Zugabe von frischem Substrat in den Hydrolysefermenter kam es zu einer gesteigerten Säurebildung. Die Säurebildung führte zu einem Absinken des Ist-pH-Wertes. Sofern der Ist-pH-Wert im Hydrolysefermenter unter den Soll-pH-Wert abfiel, konnte der pH-Wert mittels basischem Effluent aus dem, Methanreaktor ausgeglichen werden.

Diese pH-Wert Regulation konnte für die Soll-pH-Werte 5,5; 6,0 und 7,5 mit einer hohen Präzision durchgeführt werden (Abbildung 17). Beim Soll-pH-Wert von 6,5 wurden dagegen im Hydrolysefermenter keine stabilen Fermentationsprozesse erreicht. Die Rückführung des Effluentes aus dem Methanreaktor führte dazu, dass mehrfach spontan die Methanbildung einsetzte, was zu einem sehr raschen Abbau der Säuren im Hydrolysefermenter und einem Anstieg des pH-Wertes führte. Selbst eine Erhöhung der Raumbelastung führte bei diesem Soll-pH-Wert nicht zu einer Stabilisierung des Prozesses. Die weiteren Untersuchungen beschränken sich daher auf die pH-Werte 5,5; 6,5 und 7,5.

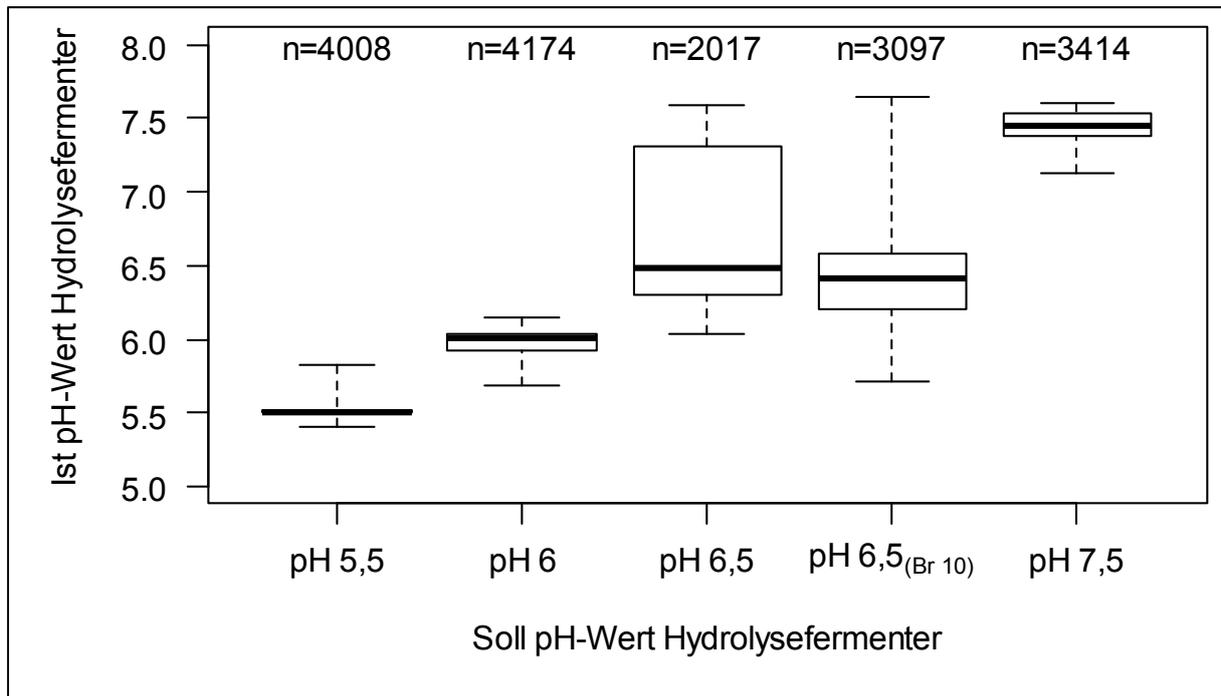


Abbildung 17: Vergleich der vorgegebenen Soll-pH-Werte und der realisierten Ist-pH-Werte im Hydrolysefermenter mit interner Fest-/Flüssigtrennung

#### 4.2.5 Einfluss des Soll-pH-Wertes auf die Intermediatbildung

Im Folgenden sind die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Soll-pH-Werten auf das Essigsäureäquivalent und die CSB-Konzentration im Hydrolysat nach dem Hydrolysefermenter dargestellt (Abbildung 18). Die höchste CSB-Konzentration konnte bei einem Soll-pH-Wert von 5,5 mit  $53,2 \pm 7,9 \text{ g/kg}^{-1}$  gemessen werden. Ein Anstieg des Soll-pH-Wertes führte zu einem Abfallen der CSB-Konzentration. Bei einem Soll-pH-Wert von 7,5 betrug die CSB-Konzentration noch  $27,6 \pm 3,6 \text{ g/kg}^{-1}$ .

Das maximale Essigsäureäquivalent im Hydrolysat wurde bei einem Soll-pH-Wert von 6 ( $12,6 \pm 0,4 \text{ g kg}^{-1}$ ) und das minimale bei pH 7,5 ( $1 \pm 0,5 \text{ g kg}^{-1}$ ) festgestellt. Bei einem Soll-pH-Wert von 5,5 sank das Essigsäureäquivalents um 9% ( $11,5 \pm 0,9 \text{ g kg}^{-1}$ ) im Vergleich zu pH 6,0 (Abbildung 18). Im Methanreaktor konnten bei pH 5,5 und pH 6,0 90% des Essigsäureäquivalents und bei einem Soll-pH-Wert von 7,5 über 98% abgebaut werden.

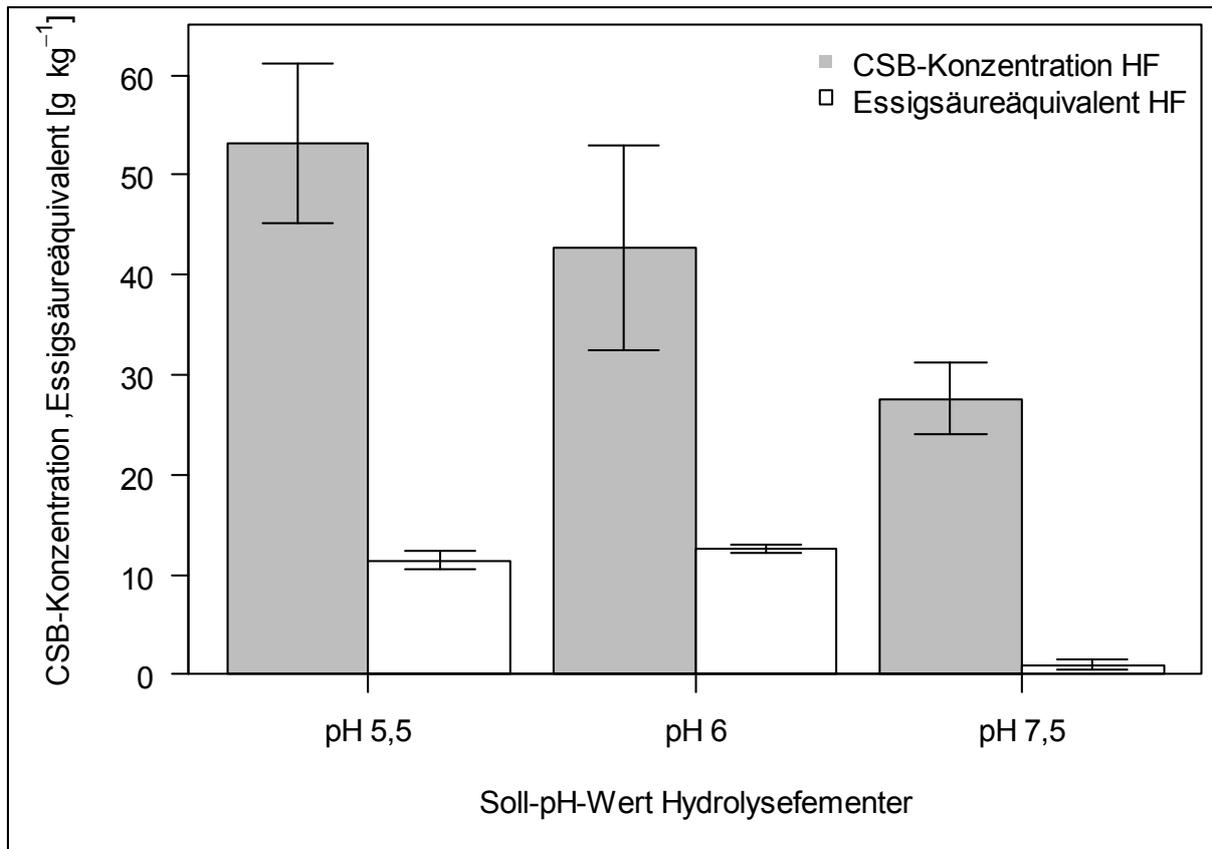


Abbildung 18: Einfluss der Soll-pH-Werte im Hydrolysefermenter auf das Essigsäureäquivalent und die CSB-Konzentration des Hydrolysates, FABES-Modules mit interner Fest- / Flüssig-Trennung

#### 4.2.6 Einfluss des Soll-pH-Wertes auf den spezifischen Methanertrag

Im Rahmen der Untersuchungen an dem FABES-Modul mit interner Fest-/Flüssigtrennung konnte zwischen dem spezifischen Methanertrag der Gesamtanlage und dem Soll-pH-Wert im Hydrolysefermenter ein deutlicher Zusammenhang beobachtet werden. Der spezifische Methanertrag stieg von pH 5,5 mit einem Mittelwert bei  $170,3 \pm 51,2$  NI kg<sup>-1</sup> um 21,5% bei pH 6,0 an ( $216,96 \pm 46,73$  NI/kg) und erreichte bei pH 7,5 sein Maximum mit  $340 \pm 33,49$  NI kg<sup>-1</sup>. Die geringsten Abweichungen der Minimal- und Maximalwerte von den Mittelwerten konnten bei pH 7,5 und die größten bei pH 5,5 ermittelt werden (Abbildung 19). Damit übertraf der Biogas- und Methanertrag bei dem pH-Wert 7,5 den aus den Inhaltsstoffen des zu vergärenden Substrates abgeleiteten theoretischen Werten (Tabelle 13) sogar geringfügig.

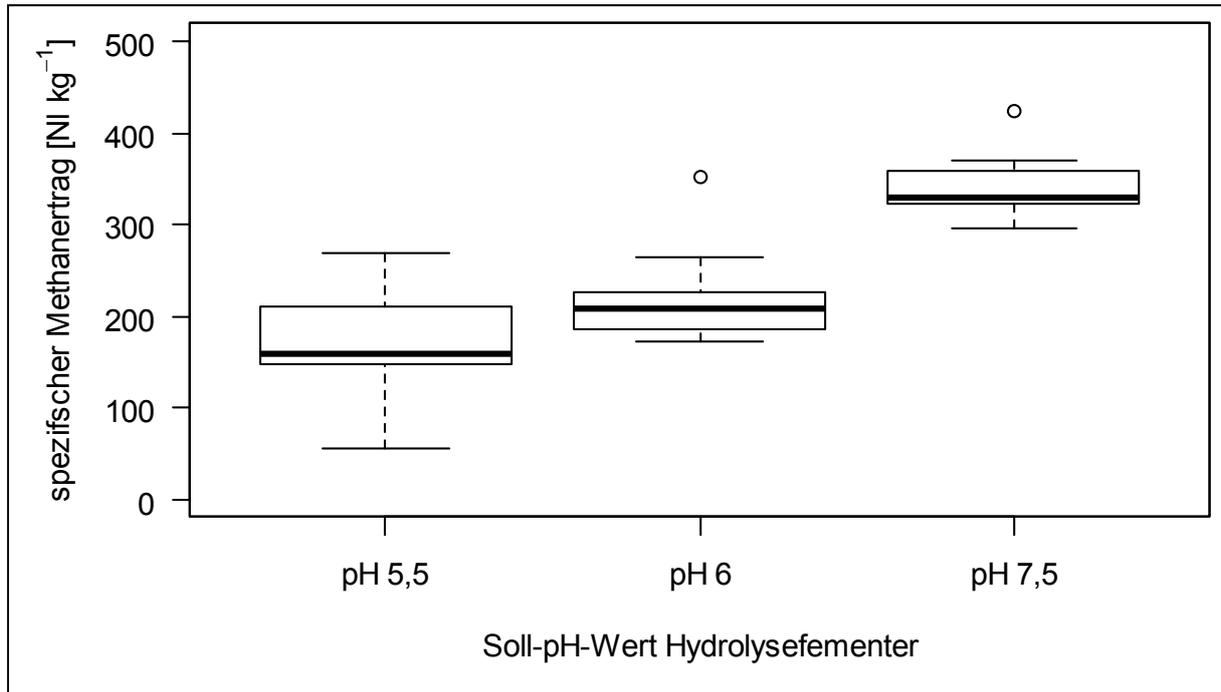


Abbildung 19: Substratspezifischer Methanertrages des FABES-Modules mit interner Fest- / Flüssig-Trennung bei verschiedenen Soll-pH-Werten im Hydrolysefermenter, Substrat: Maissilage

#### 4.2.7 Massenbilanz bei verschiedenen Soll-pH-Werten

Um die Plausibilität der Ergebnisse zu prüfen, wurde für die verschiedenen Soll-pH-Werte auf der Basis der zugeführten Substratmassen, der entnommenen Masse der Gärreste sowie der der Massen des Biogases jeweils Massenbilanzen erstellt.

Die oTS-Zugabe beim Soll pH-Wert 5,5 betrug 589,25 Gramm pro Tag. Der oTS-Gehalt der mit dem Biogas das System verlies lag bei 280,64 Gramm. Mit dem Gärrest wurden 353,28 Gramm oTS aus der Biogasanlage entnommen. Die oTS-Masse die mit der Gärrestflüssigkeit aus der Biogasanlage entnommen wurde lag bei 2,17 Gramm.

Beim Soll pH-Wert 6,0 wurde 4,8% mehr oTS zusammen mit der Maissilage in die Biogasanlage zugeführt. Die oTS-Masse die mit dem Biogas den Prozess verließ war beim Soll pH-Wert 6,0 um 32,89% höher. Beim Soll pH-Wert 6,0 wurde halb so viel

oTS mit dem Gärrest entnommen und die oTS-Entnahme mit der Gärrestflüssigkeit entsprach ungefähr der dreifache Menge im Vergleich zum Soll pH-Wert 5,5.

Beim Soll pH-Wert 7,5 wurde geringfügig weniger oTS in die Biogasanlage gegeben im Vergleich zur oTS-Zugabe beim Soll pH-Wert 5,5. Dabei war die oTS-Menge im Biogas beim Soll pH-Wert 7,5 nahezu doppelt so hoch im Vergleich zum Soll pH-Wert 5,5. Die entnommene oTS-Menge mit dem Gärrest entsprach beim Soll pH-Wert 7,5 rund einem Drittel der Menge an oTS, die beim Soll pH-Wert 5,5 entnommen wurde. Der oTS-Gehalt der Gärrestflüssigkeit beinhaltet neben allen Probenentnahmen auch die Menge an Gärrestflüssigkeit die zusätzlich entnommen wurde (Tabelle 15)

Tabelle 15: oTS-Bilanzen bei den drei Versuchsvarianten

pH-Wert	Einheit	5,5	6,0	7,5
<b>oTS Maissilage</b>	(g d <sup>-1</sup> )	589,26	617,33	583,96
<b>oTS Biogas</b>	(g d <sup>-1</sup> )	280,64	372,93	512,38
<b>oTS Gärrest</b>	(g d <sup>-1</sup> )	353,28	193,89	114,53
<b>oTS Gärrest-Flüssigkeit</b>	(g d <sup>-1</sup> )	2,17	6,40	28,77
<b>Differenz</b>	(g d <sup>-1</sup> )	-46,93	44,11	-71,72

Im Hydrolysefermenter wurde beim Soll-pH-Wert 5,5 die geringste Biogasmasse mit  $115,6 \pm 17,9 \text{ g d}^{-1}$  gebildet. Bei einem Anstieg des Soll-pH-Wertes auf 7,5 kam es zu einer Steigerung der Biogasmasse im Hydrolysefermenter auf  $478,51 \pm 14,35 \text{ g d}^{-1}$ . Im Methanreaktor konnte eine gegenläufige Tendenz beobachtet werden. Die Masse an produziertem Biogas im Methanreaktor sank mit einem Ansteigen des Soll-pH-Wertes im Hydrolysefermenter. Das Maximum betrug bei pH 5,5  $165,11 \pm 47,48 \text{ g d}^{-1}$ . Bei einem Soll-pH-Wert Anstieg auf pH 6,0, fiel die Biogasmasse des Methanreaktors auf  $104,8 \pm 16,0 \text{ g d}^{-1}$  ab und erreichte bei pH 7,5 ihr Minimum mit  $33,87 \pm 43,92 \text{ g d}^{-1}$ . Die Differenzen zwischen den zugeführten und abgebauten bzw. entnommenen oTS-Massen wurden durch Schwankungen bei der täglichen Gärrestentnahme bedingt. Die höhere Masse der Produkte im Vergleich zu der zugeführten organischen Trockenmasse bei dem Soll-pH-Wert 7,5 zeigt den Abbau angereicherter organischer Trockenmasse aus vorhergehenden Versuchshasen (Abbildung 20).

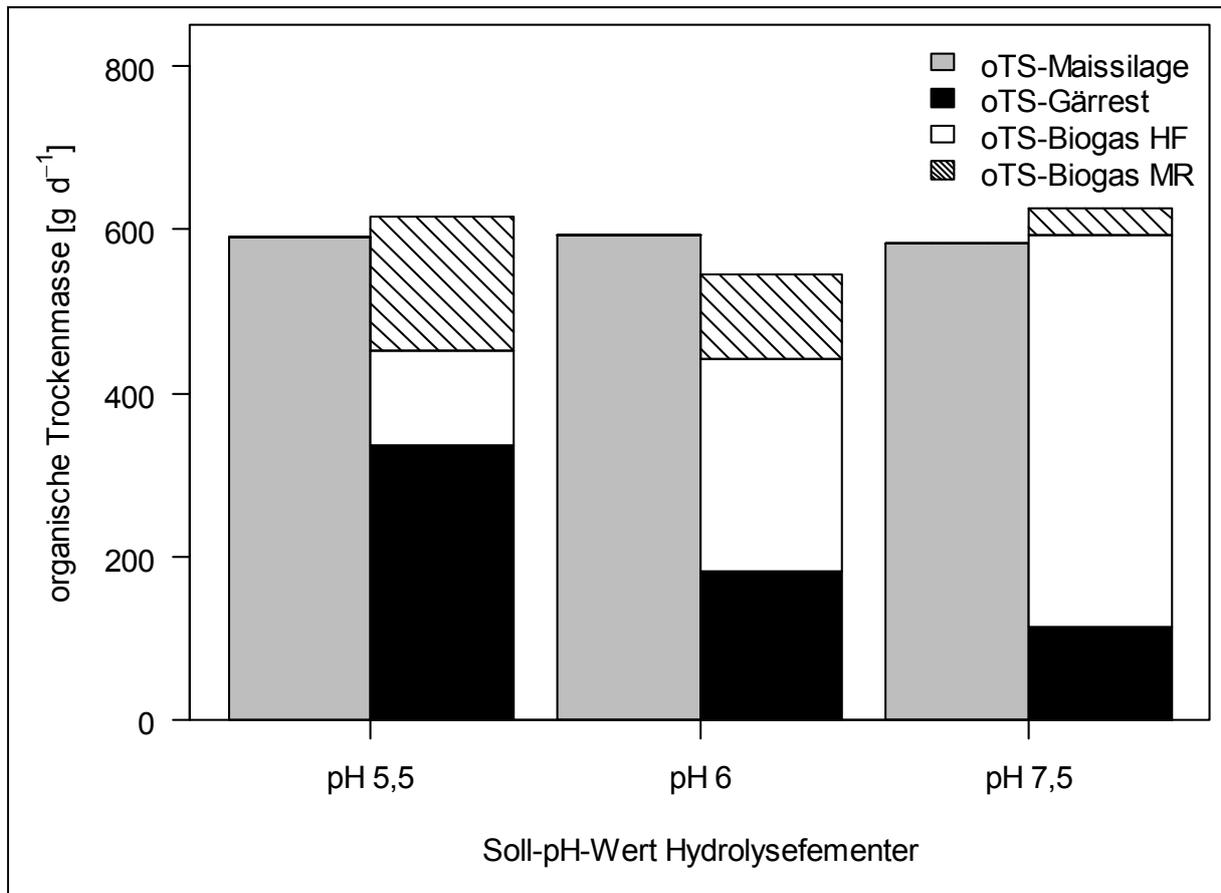


Abbildung 20: Massenbilanz für das gesamte FABES-Modul (Hydrolysefermenter und Methanreaktor) bei verschiedenen pH-Werten; Interne Fest-Flüssigtrennung; Substrat: Maissilage

### 4.3 Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes im FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung

Die Untersuchungen zur Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes wurden mit dem FABES-Modul mit externer Fest-/Flüssigtrennung durchgeführt, so dass sich sämtliche Ausführungen des Kapitels auf dieses Modul beziehen.

#### 4.3.1 Auswahl des Testsubstrates

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aller Forschungspartner zu gewährleisten wurde ein Standardsubstrat zur gemeinsamen Verwendung zur Verfügung gestellt. Die Wahl fiel auf eine Mischung aus 50% Heu (gewonnen auf einer Wiese mit einer extensiven Bewirtschaftung) und 50% Gerstenstroh. Dieses Standard-Substrat wurde innerhalb des Forschungsverbundes als Reststoff-Mix bezeichnet. Die Heu und Stroh

wurden jeweils komplett von einer Parzelle geerntet, mit einem Feldhäcksler zerkleinert und in Big-Bags abgefüllt. Dieses Substrat erfüllte die folgenden vom Verbund an das Substrat gestellten Anforderungen:

- Schwer abbaubar um die Optimierungsmöglichkeiten der Hydrolyse besser testen zu können.
- Faserreich um die Möglichkeit einer Auskopplung von Nebenprodukten in der Bioraffinerie zu gewährleisten.
- Ein Landwirtschaftsprodukt, das in konstanten Qualitäten und Mengen produziert werden kann.
- Ein Koppelprodukt, das nicht in einer Flächenkonkurrenz zu Nahrungsmittelproduktion steht.

Es wurden Analysen zur Zusammensetzung des Substrats durchgeführt (Tabelle 16) und der Methanertrag wurde durch den Hohenheimer Biogasertragstest (HBT) analysiert. Die mit dem HBT ermittelten Methanerträge lagen für den Reststoffmix bei 280l CH<sub>4</sub>/ kg oTS.

Tabelle 16: Laboranalyse der Substrates „Reststoff-Mix“

Probe	TS	oTS	Asche	XP	NH <sub>4</sub>	N	P	CSB	pH	Essigsäure
	%	%	%	%	%	%	g/kg	g/kg		%
Stroh	88	84	4	23,5	0,002	0,4	0,02	806	5,6	0,2
Heu	87	84	3	67,4	-	1,2	0,38	944	7,2	0,09

In Vorversuchen wurde die Häcksellänge des Heu-/Strohgemisches ermittelt, die die Verwendung in den verschiedenen Versuchsanlagen aller Projektpartner ermöglichte und nicht zu technischen Problemen führte. Die Wahl fiel dabei auf eine Häcksellänge von ca. 20-30 mm. Das Substrat wurde in Big Bags gefüllt und an die Netzwerkpartner verteilt.

#### **4.3.2 Versuchsplanung zur Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes**

Zu Beginn der Vorversuche wurde der Hydrolysefermenter der Anlage mit 1 kg Stroh, 1 kg Heu, 35 l Dünngülle und 65 l Leitungswasser befüllt. Danach erfolgte eine zweitägige Ruhephase, damit sich die enthaltene Mikroflora adaptieren konnte. Am dritten Tag wurden die Anlagen auf Automatikbetrieb gestellt, was zu einer Perkolat-Zirkulation zwischen den Komponenten Hydrolysefermenter, Bioleaching, Methanreaktor führte. Der Ziel-pH-Wert der Hydrolysefermenter wurde gemäß der internen Absprache des Forschungsverbundes auf 6,5 und die Temperatur auf 60 °C eingestellt. Ab dem dritten Tag wurde auch die regelmäßige Substratzufuhr gewährleistet. Dazu wurden täglich 250 g FM Heu und 250 g FM Stroh in die Hydrolysefermenter eingebracht. Die Anfahrphase betrug 15 Wochen. Diese Zeitspanne war erforderlich, um die Technik mit dem Modellsubstrat „Reststoffmix“ ausgiebig testen und optimieren zu können.

Nach Beendigung der Vorversuchsphase wurde der Hydrolysefermenter entleert gereinigt und auf 90 °C erhitzt. Durch die Reinigung und das Erhitzen des Fermentes sollte die vorhandene Mikroorganismenflora weitgehend abgetötet werden, damit zur Versuchsphase 1 den an der TU-München kultivierten Mikroorganismen optimale Wachstumsmöglichkeiten vorlagen. Für die Durchführung der Phase 1 wurde der Fermenter mit 1 kg Stroh, 1 kg Heu, 25 l autoklavierter Dünngülle, 65 l Leitungswasser und 10 l Inokulum der TU-München gefüllt. Der wesentliche Unterschied zu Versuchsphase 00 besteht also in der Zufuhr von Inokulum und der damit begründeten Autoklavierung der Dünngülle (Tabelle 17).

Tabelle 17: Beschreibung der Versuchs-Varianten FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung

Versuchsphase	1	2	0
Startphase	25 l Dünngülle, autoklaviert 65 l Wasser 10 l Inokulum 1 kg Stroh (88,4 % TS, 93 % oTS) 1 kg Heu (88,5 % TS, 95,6 % oTS)	Fortführen des Versuches aus Phase 1 ohne Leeren des Fermenters 10 g/kg Enzymextrakt 1 kg Stroh (88,4 % TS, 93 % oTS) 1 kg Heu (88,5 % TS, 95,6 % oTS)	25 l Dünngülle 65 l Wasser 10 l Inokulum Hydrolyse Praxisanlage 1 kg Stroh (88,4 % TS, 93 % oTS) 1 kg Heu (88,5 % TS, 95,6 % oTS)
Ruhephase	2 d	2 d	2 d
pH-Wert	6,5	6,5	6,5
Temperatur	60 °C	60 °C	60 °C
Substratzufuhr	250 g Stroh 250 g Heu 417 g oTS/d + Fermenter	250 g Stroh 250 g Heu 417 g oTS/d + Fermenter	250 g Stroh 250 g Heu 417 g oTS/d + Fermenter
Br (kg oTS/m <sup>3</sup> )	4,17	4,17	4,17

Bei dem Inokulum handelte es sich um ein von der Technischen Universität München entwickeltes Mikroorganismen-Präparat. Dieses enthielt das anaerobe und thermophile Bakterium *Clostridium thermocellum*, welches sich durch eine hohen Konversionsfähigkeit von cellulosereicher Biomasse auszeichnete. Durch die mikrobiologisch-optimierte Hydrolyse wurde eine Prozessbeschleunigung und Effizienzsteigerung am Modellsubstrat angestrebt. Um den Mikroorganismen optimale Startbedingungen zu verschaffen, wurde die Dünngülle autoklaviert (10 Minuten bei 121 °C). Damit wurde die Konkurrenz durch andere Bakterien unterdrückt. Auch wurde der Ziel-pH-Wert auf 6,5 festgelegt. So sollte eine gezielte Ausrichtung der Milieubedingungen der Hydrolyse-Stufe auf die Mikroorganismen (gerichtet-fermentativer Aufschluss) ermöglicht werden.

Versuchsphase 1 lief über acht Wochen und wurde dann um Versuchsphase 2 erweitert, die ebenfalls acht Wochen in Anspruch nahm. Für die Durchführung des Versuches 2 war kein Neustart erforderlich. Mit dem Zusatz eines Enzym-Produktes, entwickelt am Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin in Zusammenarbeit mit DSM-Biopract und dem Pilzhof Schulz, wurde diese Phase eingeleitet. In der Phase 2 wurde täglich zusätzlich 10 g Enzymextrakt / kg Frischmasse in die Hydrolyse-Stufe eingebracht. Dadurch sollte das

energetische Potenzial der Biomasse zur Degradation der Strukturkomponenten besser genutzt werden, um eine Steigerung der Methan-Ausbeute zu erreichen.

Zuletzt wurde die Versuchsphase 0 bei einem pH-Wert von 6,5 wiederholt. Die Versuchsphase 0 wurde zu absolut identischen Bedingungen wie die Vorversuchsphase durchgeführt. Ausschließlich der pH-Wert wurde an die anderen Versuche angepasst. Diese Änderung ging aus einem Beschluss der Netzwerkpartner am IASP und an der LfL hervor.

In Absprache mit den Verbundpartnern IASP, LfL und ATB wurden die Betriebsparameter der durchzuführenden Versuche festgelegt. Dazu wurden im FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung an der Universität Hohenheim die in Tabelle 18 genannten Untersuchungen durchgeführt.

Tabelle 18: Versuchsphasen und Versuchsvarianten des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung; Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes

Versuchsphase	Zeitplan	Substrat	Versuchsvariante	Startphase
1	16.02. - 16.04.	Reststoff-Mix (50% Heu/ 50% Stroh)	Einsatz von MO; <b>pH 6,5</b>	Br: 4,2 kg oTS/m <sup>3</sup> d
2	18.04. - 13.06.	Reststoff-Mix (50% Heu/ 50% Stroh)	Einsatz von Enzymen; <b>pH 6,5</b>	Br: 4,2 kg oTS/m <sup>3</sup> d
<b>Leeren &amp; Reinigen des Fermenters, Neustart mit Dünggülle</b>				
0	11.07. - 15.09.	Reststoff-Mix (50% Heu/ 50% Stroh)	Anfahren des Fermenters, Steigerung der Br auf Zielwert; <b>pH 6,5</b>	Br: 4,2 kg oTS/m <sup>3</sup> d

### 4.3.3 Ergebnisse der Untersuchungen zur Umsetzung der Erkenntnisse des Forschungsverbundes

Bei dem FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung wurden die Wirkungen der Mikroorganismen der TUM und die der Enzyme des IASP mit einer Kontrollvariante verglichen. Als Substrat für die Versuche diente die Mischung aus Heu und Stroh. Die niedrige Fettsäurekonzentration im Hydrolysefermenter von durchschnittlich 2 000 ppm reichte zur Einstellung des Ziel-pH-Wertes aus. Abbildung 21 zeigt die Essigsäurekonzentration der Phasen 1 bis 2 (Mikroorganismenzugabe und Enzymzugabe). Im Effluent des Methanreaktors des Moduls lag die Essigsäurekonzentration während der gesamten Versuchsdurchführung nahe der unteren Nachweisgrenze. Dies ließ auf einen sehr guten Abbau der organischen Frachten schließen. In keiner Untersuchung waren Prozessstörungen erkennbar; es wurde durchgängig ein stabiler Fermentationsprozess beobachtet.

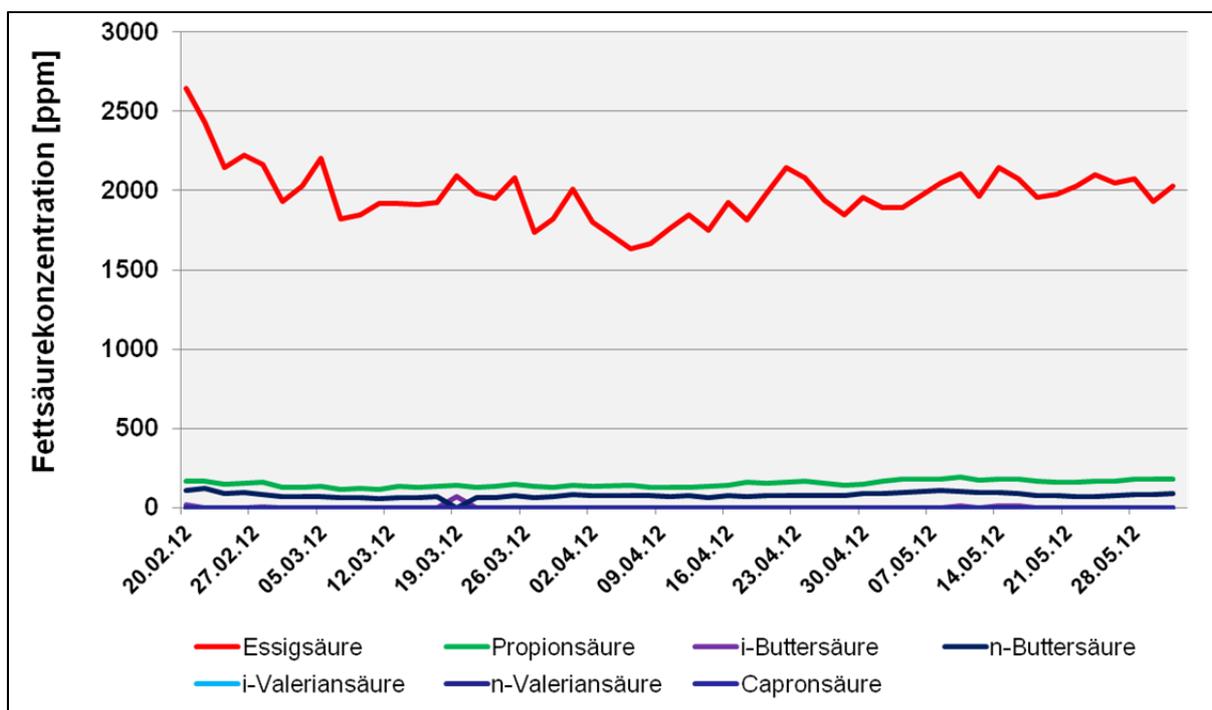


Abbildung 21: Fettsäurekonzentration im Hydrolysefermenter des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung; Versuchsphase 1 und 2, thermophile Vergärung (60 °C) von Heu und Stroh

Abbildung 22 zeigt den regulierten pH-Wert-Verlauf in der Versuchsphase 1 des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung. Durch die Zufuhr von frischem

Substrat in den Fermenter kam es zu einer gesteigerten Säurebildung und in deren Folge zu einem Absinken des pH-Wertes. Sobald der pH-Wert den Zielwert verfehlte, wurde von der Anlagenautomatik aktiv gegengesteuert. Sofern der pH-Wert unter den Zielwert von pH 6,5 fiel, wurde 1,1 Liter des Inhaltes des Primärgärers der externen Fest- / Flüssigtrennung zugeführt und das entsprechende Volumen basisches Effluent aus dem Methanreaktor in den Primärgärer gepumpt, um den pH-Wert erneut auf den Zielwert anzuheben.

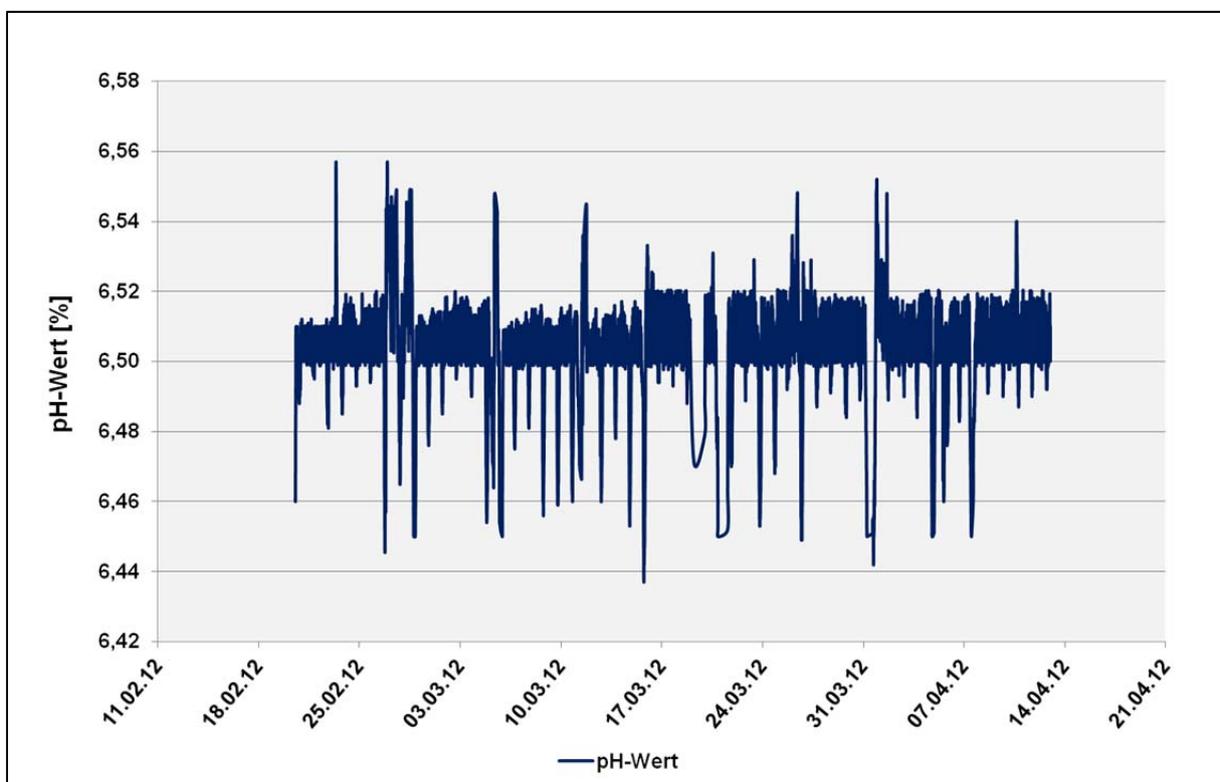


Abbildung 22: pH-Wert Regulierung im Hydrolysefermenter der Anlage FABES Typ1; thermophile Vergärung (60 °C) von Heu und Stroh, Versuchsphase 1, kein Einsatz von Enzymen oder Prozessadditiven

Bereits während der Fermentation erreichten die zweiphasigen Laboranlagen eine Fraktionierung der produzierten Gase mit hohen Methangehalten im Methanreaktor. In allen Versuchsphasen lag die Methankonzentration im Hydrolysefermenter des FABES-Moduls mit externer Fest- / Flüssig-Trennung zwischen 15,5% und 19,2%, in dem Methanreaktor dagegen über 80%. Hierbei fanden 60% bis über 70% der Methanproduktion in dem Methanreaktor statt. Abbildung 23 veranschaulicht die erziel-

ten Methangehalte und den jeweiligen Anteil an der Methanproduktion der verschiedenen Prozessschritte.

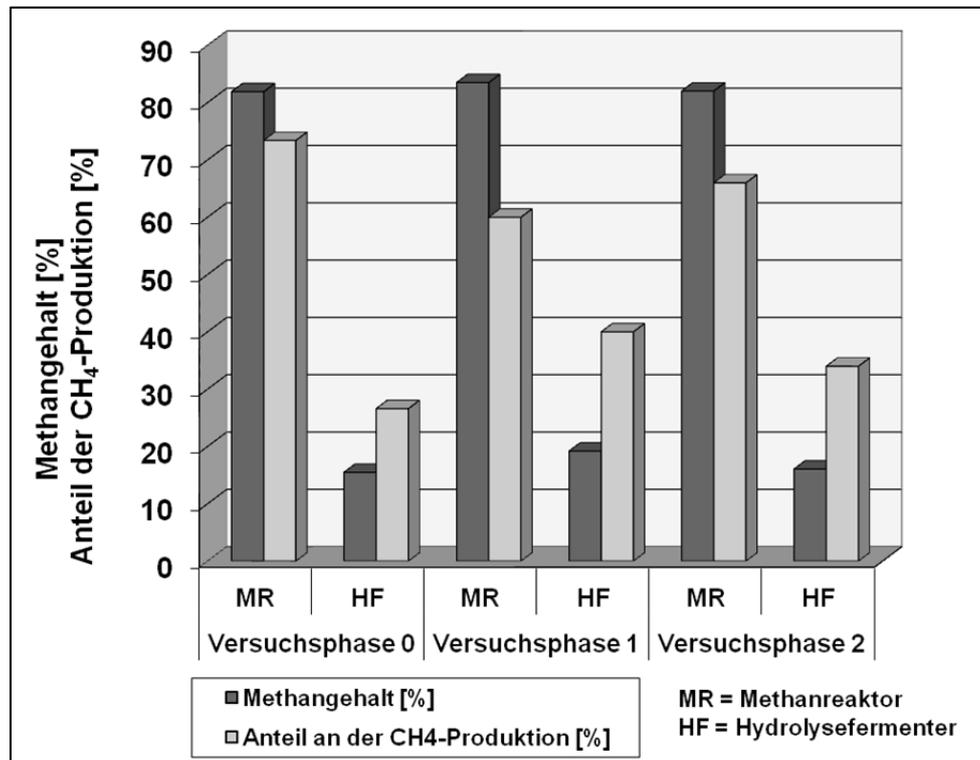


Abbildung 23: Methangehalt des im Hydrolysefermenter (HF) und im Methanreaktor (MR) gebildeten Biogases und Anteile der Prozessschritte an der CH<sub>4</sub>-Produktion der Gesamtanlage, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Modul mit externer Fest- / Flüssig-Trennung

In Abbildung 24 wird der substratspezifische Methanertrag der drei durchlaufenen Versuchsphasen miteinander verglichen. Für Versuchsphase 1, mit dem Einsatz des *Clostridium Thermocellum*-Inokulum, ergab sich der höchste substratspezifische Methanertrag. Der Gesamtmethanertrag betrug durchschnittlich 160 NI kg<sup>-1</sup>, der Methanertrag des Methanreaktors 102 NI kg<sup>-1</sup>. In der Versuchsphase 0, in der weder Mikroorganismen noch Enzyme eingesetzt wurden, lag der Gesamtmethanertrag mit durchschnittlich 117 NI kg<sup>-1</sup> und der Methanertrag des Methanreaktors mit im Mittel 84 NI kg<sup>-1</sup> deutlich darunter. In Versuchsphase 2, in welcher dem Hydrolysefermenter ergänzend pilzliche Enzyme zugesetzt wurden, wurden dagegen nahezu die gleichen Methanerträge erzielt, wie in Versuchsphase 0 (110 NI kg<sup>-1</sup> in der Gesamtanlage und 75 NI kg<sup>-1</sup> in dem Methanreaktor).

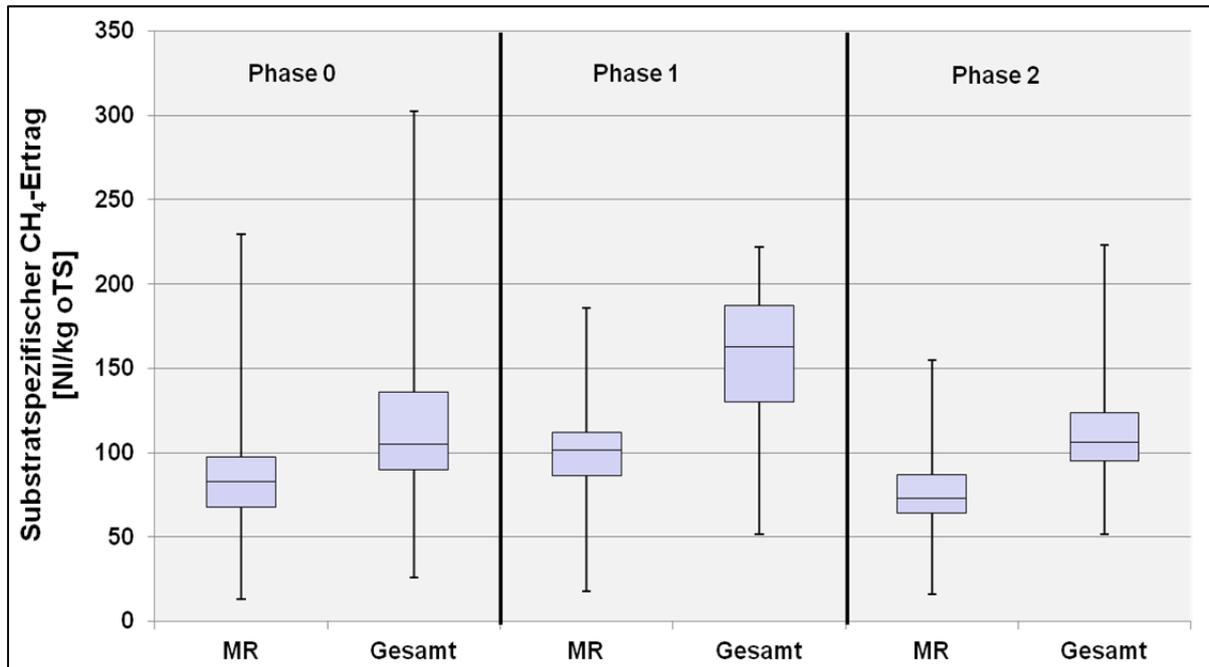


Abbildung 24: Substratspezifischer Methanertrag des im Methanreaktor (MR) gebildeten Biogases sowie der Gesamtanlage in den Versuchsphasen, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Anlage Typ1 (Hahn et al., 2012)

Damit stiegen der Gesamtmethanertrag mit dem Einsatz von Inokulum der TU München (Versuchsphase 1) im Vergleich zu Versuchsphase 0 ohne Inokulum um ca. 37% und der Methanertrag des Methanreaktors um ca. 21%.

Bereits während der Fermentation erreichten die zweiphasigen Laboranlagen eine Fraktionierung der produzierten Gase mit hohen Methangehalten im Methanreaktor. In allen drei Versuchsphasen des Hauptversuches mit der Anlage mit externer Fest-/Flüssigtrennung lag die Methankonzentration der Hydrolysestufe zwischen 15,5% und 19,2%, in der Methanstufe dagegen über 80%. Hierbei fanden 60% bis über 70% der Methanproduktion in der Methanstufe statt. Aus den hohen Methankonzentrationen ergibt sich ein großer Vorteil hinsichtlich der Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung ins Erdgasnetz, da bereits ein Großteil des Kohlenstoffdioxids über die Hydrolysestufe abgeschieden wurde. Abbildung 25 veranschaulicht die erzielten Methangehalte und den jeweiligen Anteil an der Methanproduktion der verschiedenen Prozessschritte.

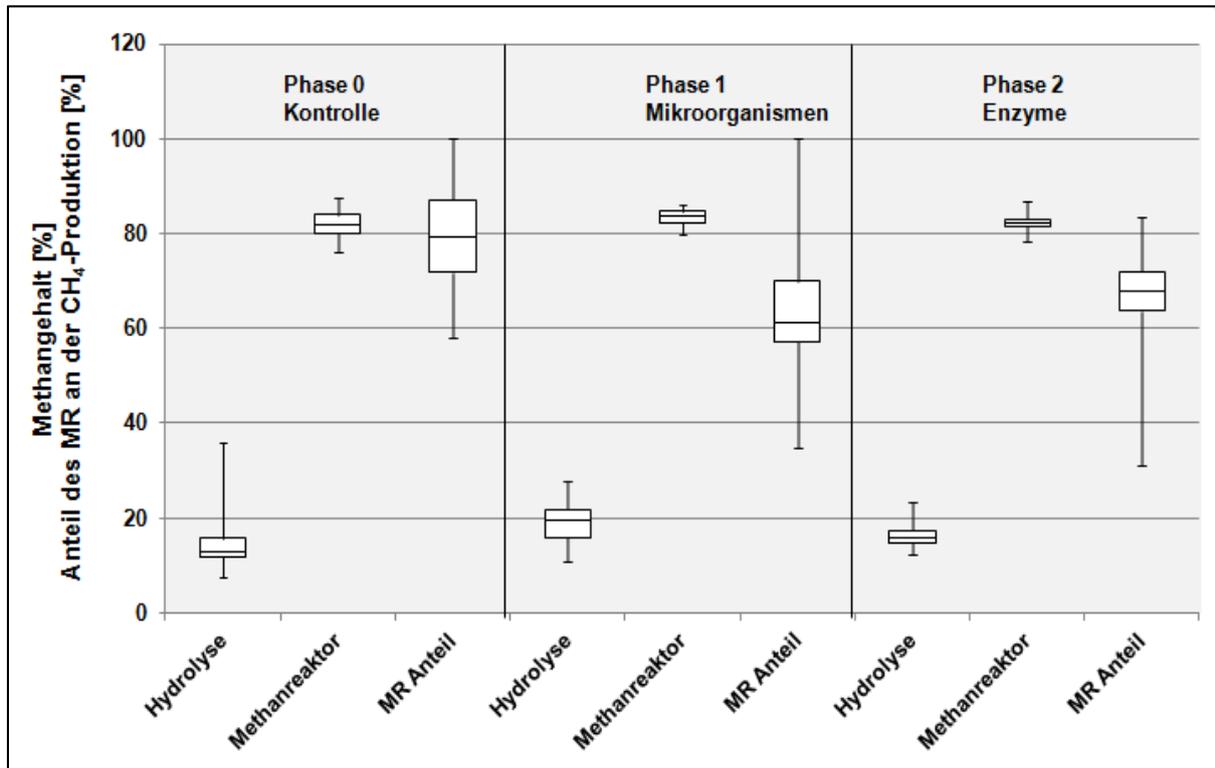


Abbildung 25: Methangehalt des in dem Hydrolysefermenter und im Methanreaktor gebildeten Biogases und Anteile der Prozessschritte an der CH<sub>4</sub>-Produktion der Gesamtanlage, Vergärung von Heu- und Stroh, FABES-Modul mit externer Fest / Flüssig-Trennung

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Rahmen des Projektes konnten erstmalig Laboranlagen zur zweiphasigen kontinuierlichen Vergärung von Biomasse mit dem Ziel der Maximierung der Energieausbeute (Biogas) sowie einer kombinierten stofflichen Nutzung der gebildeten Intermediate und Endprodukte (organische Säuren, Fasern zur stofflichen oder thermischen Nutzung) entwickelt werden. Beide Versuchsanlagen waren in der Lage, die Anforderungen hinsichtlich Flexibilität der Einsatzstoffe, Regulation des pH-Wertes in der Hydrolyse und hoher Prozessstabilität zu erfüllen. Der Versuchsbetrieb konnte ohne größere technische Störungen vorgenommen werden. Nachbesserungen waren lediglich anfänglich aufgrund der physikalischen Eigenschaften des Substrates nötig.

Die verwendete Verfahrenstechnik beruht auf einer pH-gesteuerten, optimierten Hydrolyse, einer Fest-Flüssig-Separation und einem Festbett-Methanreaktor zur fermentativen Methangewinnung. Die Verfahrenstechnik hat die Funktion, die biologische Verfügbarkeit der Inhaltstoffe der Biomasse zu verbessern und die Gesamteffizienz der Methangewinnung zu erhöhen. Ebenfalls soll eine Möglichkeit geschaffen werden, reproduzierbare Zwischenprodukte abzutrennen und diese einer stofflichen Verwertung zuzuführen. Ausgangspunkte der Forschungstätigkeit sind die Bemühungen der Bundesregierung, den Anteil der regenerativen Energien an der Strom- und Wärmeproduktion zu erhöhen, Flächennutzungskonflikte durch die Verwendung ungenutzter Biomassepotenziale (wie z.B. Landschaftspflegematerial) auszuräumen und die stärkere Nutzung von Biomethan durch Schaffung weiterer Einspeisemöglichkeiten in das Erdgasnetz zu fördern.

Die Untersuchungen zeigten, dass durch eine zweiphasige Prozessführung eine Fraktionierung der gebildeten Gase bereits während der Fermentation möglich ist. Dies führt dazu, dass das im Methanreaktor gebildete Biogas auch beim Einsatz von kohlenhydratreichen Ausgangsstoffen Methangehalte von über 80% erreichen kann.

Der im zweiphasigen System erzielte Gesamtmethanertrag war dabei wesentlich vom pH-Wert in der ersten Prozessstufe abhängig.

Im Rahmen des Projektes konnten sowohl grundlagenorientierte als auch praxisnahe Forschungsfragen bearbeitet werden. So konnten beispielsweise wesentliche neue Erkenntnisse zu häufig diskutierten Thesen der Biogasproduktion, wie sie beispielsweise von POHLAND und GHOSH bereits 1971 aufgestellt wurden, hinzugefügt werden. Die in der Literatur erwähnten Vorteile der hohen Prozessstabilität zweiphasiger Biogaserzeugungsverfahren konnten im Rahmen der Untersuchungen bestätigt werden. Jedoch müssen die häufig geäußerten Mehrerträge und höheren Abbaugrade dieser Verfahren bei bestimmten pH-Werten und Substraten aufgrund der Forschungsergebnisse des gesamten FABES-Verbundes sowie dieses Teilprojektes kritisch hinterfragt werden.

Die angestrebte Entwicklung eines flexiblen Moduls zur Biogasproduktion wurde vollständig erreicht. Beide entwickelten und erprobten FABES-Module zeichneten sich durch eine extrem hohe Substratflexibilität und Prozessstabilität aus, und übertreffen in diesen Parametern konventionelle Anlagen bei Weitem. Nachteilig beim gegenwärtigen Entwicklungsstand ist dabei lediglich, dass die Gesamtabbaurate der Substrate bei niedrigen pH-Werten in der Hydrolyse hinter den Erwartungswerten zurück bleibt. Hier müssen zukünftige Forschungsprojekte die Ursachen für diese Zusammenhänge klären.

Für die landwirtschaftliche Praxis ist die Frage der optimalen Hydrolyse auch für konventionelle Anlagen von großer Bedeutung. Die große Resonanz der Betreiber bei Vorstellung der Ergebnisse auf Kongressen und Betreiberschulungen bestätigen die Relevanz des Themas und die Bedeutung der geleisteten Arbeit.

---

## 5.2 Voraussichtlicher Nutzen des Verfahrens, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse

Aus den hohen Methankonzentrationen im Biogas der Methanreaktoren ergibt sich ein großer Vorteil hinsichtlich der Aufbereitung von Biogas zur Einspeisung ins Erdgasnetz oder zur Nutzung als Kraftstoff, da bereits ein Großteil des Kohlenstoffdioxids über den Hydrolysefermenter abgeschieden wurde.

Die Möglichkeit den pH-Wert im Hydrolysefermenter ohne den Einsatz von Chemikalien zu regulieren, eröffnet des Weiteren vielfältige Möglichkeiten in der Grundlagenforschung. Zudem ist es dadurch, nach weiterführenden Untersuchungen, möglich die Bedingungen der Hydrolyse auf spezielle Substrate einzustellen, so dass ein optimaler Aufschluss gewährleistet ist.

Der Vergleich des Einsatzes der Mikroorganismen und der Enzyme mit der Kontrollvariante zeigte die positive Wirkung des eingesetzten Inokulums der TU München. Der Methanertrag konnte mit den eingesetzten Mikroorganismen deutlich gesteigert werden. Dennoch konnten auch in dieser optimierten Variante nicht die in BATCH-Untersuchungen ermittelten Ertragspotenziale des Substrates erreicht werden. Die Ursache dieses Sachverhaltes wie auch die Wirtschaftlichkeit der Anwendung von speziell selektierten Mikroorganismen ist in weiteren Untersuchungen zu klären.

## 5.3 Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Im Rahmen des Verbundvorhabens „B2G-Innovative Erzeugung von gasförmigen Brennstoffen aus Biomasse“ (FKZ: PtJ 03SF0357D) wurde eine Anlage zur zweistufigen Druckfermentation entwickelt. Die Untersuchungen zeigen, dass der Methanreaktor der Druckfermentation eine sehr hohe Leistungsfähigkeit besitzt. Im Rahmen der Untersuchungen konnten selbst bei sehr hohen Raumbelastungen ( $17 \text{ g}_{\text{CSB}} (\text{l d})^{-1}$ ) und Verweilzeiten von weniger als 1,5 Tagen bei einem Absolutdruck von 9 bar noch stabile Faulprozesse erreicht werden. Gleichzeitig wurden Methanergehalte von über 84-Vol.% erreicht.

---

Aus wissenschaftlicher Sicht wäre es nun von besonderem Interesse, ein FABES-Modul des gerichteten fermentativen Aufschlusses mit einem Druckmethanreaktor zu kombinieren. Durch die Kombination der Effekte der Gasfraktionierung über den gerichteten Aufschluss in der Hydrolyse mit dem Wäscheeffekt der Druckmethanisierung (Lösung von CO<sub>2</sub> im Methanreaktor unter Druck im Perkolat) könnten voraussichtlich nochmals wesentlich höhere Methangehalte im Produktgas des Methanreaktors erreicht werden (Methangehalt > 90%). Die Möglichkeit zur Erprobung der Verfahrenskombination ist von einem sehr hohen wissenschaftlichen Interesse.

## 6 Veröffentlichungen

ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; OECHSNER, H.; JUNGBLUTH, T. (2010): Energy balance of a two-phase anaerobic digestion process for energy crops. In: *Engineering in Life Sciences* 10 (2010), Nr. 6, S. 515-519

HAHN, F.; LINDNER, J.; ZIELONKA, S.; LEMMER, A. (2012): Optimierung der Hydrolyse durch gezielte pH-Wert Steuerung. FABES-Abschluss Symposium: Biogaspotentiale - Erkennen, Erforschen, Erwirtschaften. In: *Bornimer Agrartechnische Berichte*, Heft 79, S. 45-57

LEMMER, A.; LINDNER, J.; ZIELONKA, S. (2013): Systematische Untersuchungen zur Hydrolyse feststoffreicher Substrate. *VDI-Berichte*, Nr. 2208, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, S. 71-84

MUHA, I.; ZIELONKA, S.; LEMMER, A.; SCHOENBERG, M.; LINKE, B.; GRILLO, A.; WITTUM, G. (2013): Do two-phase biogas plants separate anaerobic digestion phases? - A mathematical model for the distribution of anaerobic digestion phases among reactor stages. *Bioresource Technology*, 2013; 132, 414-418

### **Buchbeitrag**

LEMMER, A.: Biogaserzeugung. In: GRAF, F.; BAJOHR, S. (Hrsg.) (2010): Biogas: Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung. Oldenbourg Industrieverlag, München, ISBN 978-3-8356-3197-7

### **Abschlussarbeiten**

CEYHAN, Z. (2012): Massenbilanz zur zweiphasigen Vergärung von Maissilage. Bachelorarbeit, Universität Hohenheim.

ESCHER, K.-P.; WIßMANN, D.; BUSCH, F. (2013): Vergleich der Auswirkungen zweier pH-Werte in der Versäuerungsstufe einer zweiphasigen Versuchsbio-gasanlage auf verschiedene Prozessparameter. Projektarbeit, Universität Hohenheim.

LINDNER, J. (2012): Entwicklung und Erprobung einer Anlagensteuerung für eine zweiphasige Laborbiogasanlage. Masterthesis, Universität Hohenheim.

## 8 Zusammenfassung

In vielen Literaturstellen wird die primäre Gärung (Hydrolyse und Acidogenese) als limitierender Schritt der anaeroben Konversion von Biomasse zu Biogas beschrieben. Die Mikroorganismen der primären Gärung unterscheiden sich hinsichtlich Physiologie, Nährstoffbedarf, Wachstumskinetik und Milieubedingungen sehr stark von den methanogenen Mikroorganismen. Während in einphasigen Anlagen die pH-Werte des Substrates im Fermenter zwischen 6,8 und 8,0 liegen, wird für die primären Gärer (Acidogenen Bakterien) ein optimaler pH-Wert von 5,2 bis 6,5 empfohlen.

Im Rahmen der Untersuchung sollte ein Modul entwickelt werden, das eine physikalische Trennung der primären Gärung von der Methanbildung herbeiführt und eine Regulierung des pH-Wertes während der Gärung ermöglicht. So sollten systematische Untersuchungen zum Einfluss des pH-Wertes während der Säurebildung auf den Gesamtmethanertrag und den Gesamtabbau bei der Fermentation feststoffreicher Substrate ermöglicht werden.

Zur Durchführung der Untersuchung wurden zwei zweiphasige Anlagen mit einer physischen Trennung der Säurebildung von der Methanogenese im Labormaßstab aufgebaut. In bisherigen Untersuchungen zu dieser Thematik erfolgte die Regulierung des pH-Wertes während der Säurebildung i.d.R. durch die Zugabe von Natronlauge zum Prozess. Im Gegensatz dazu wurde im Rahmen dieser Studie ein Verfahren entwickelt, bei dem diese Regulierung durch die pH-Wert abhängige Rückführung des Effluentes aus dem Methanreaktor erfolgt. Für beide Versuchsanlagen wurde im Rahmen des Projektes, teilweise gemeinsam mit dem KMU-Projektpartner, eine automatische Regelung- und Steuerungstechnik entwickelt und installiert.

Die Untersuchungen zur Auswirkung des pH-Wertes auf den Prozess ergaben speziell bei faserhaltigen Substraten einen höheren Abbaugrad bei höheren bzw. neutra-

len pH-Werten im Hydrolysefermenter. Die Möglichkeit der Regulation der Hydrolyse zur gezielten Produktion unterschiedlicher Intermediate wurde nachgewiesen.

Der Einsatz der cellulolytischen Mikroorganismen während der Hydrolyse und Acidogenese (kultiviert an der TU-München) brachte einen Mehrertrag an Methan und einen höheren Abbaugrad. Keine Auswirkungen konnten bei dem Einsatz pilzlicher Enzyme (Extrahiert an der Humboldt Universität zu Berlin) festgestellt werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass durch eine zweiphasige Prozessführung eine Fraktionierung der gebildeten Gase bereits während der Fermentation möglich ist. Dies führt dazu, dass das im Methanreaktor gebildete Biogas auch beim Einsatz von kohlenhydratreichen Ausgangsstoffen Methangehalte von über 80% erreichen kann. Die im Rahmen des Projektes entwickelten FABES-Module zeichneten sich zudem durch eine extreme Substratflexibilität und eine sehr hohe Prozessstabilität aus. Der im zweiphasigen System erzielte Gesamtmethanertrag war dabei wesentlich vom pH-Wert in der ersten Prozessstufe abhängig.

## 9 Literatur

- BATTENBERG, S. (2000): Mikrobiologische Untersuchungen zum verbesserten Abbau von Schlamm aus Abwasserreinigungsanlagen durch Aufschluss. Dissertation. Techn. Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig.
- BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K. H.; SEYFRIED, C. F.; BÖHNKE, B. (2005): Anaerobtechnik 2., vollst. überarb. Auflage. Springer Verlag Berlin.
- BMU (2007): Wirkung der Meseberger Beschlüsse vom 23.08.2007 auf die Treibhausgasemission in Deutschland im Jahr 2020, Stand: Oktober 2007, Dessau. [http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/uba\\_hintergrund\\_meseberg.pdf](http://www.bmu.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/uba_hintergrund_meseberg.pdf)
- BMU (2009): Klimaschutzpolitik in Deutschland, Stand: Juni 2009, Berlin. [https://www.bmu.de/klimaschutz/nationale\\_klimapolitik/doc/5698.php](https://www.bmu.de/klimaschutz/nationale_klimapolitik/doc/5698.php)
- BMU (2010): Nationaler Biomasseaktionsplan für Deutschland, Stand: September 2010, Berlin. [http://www.bmelv.de/clin\\_181/SharedDocs/Downloads/Broschueren/BiomasseaktionsplanNational.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmelv.de/clin_181/SharedDocs/Downloads/Broschueren/BiomasseaktionsplanNational.pdf?__blob=publicationFile)
- BMU (2011): Das Wärmegesetz der Bundesregierung 2009, Stand: September 2011, Berlin. [http://www.bmu.de/erneuerbare\\_energien/doc/40704.php](http://www.bmu.de/erneuerbare_energien/doc/40704.php)
- BMU (2012): Kurzinfo Erneuerbare Energien, Stand: August 2012, Berlin. <http://www.bmu.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/kurzinfo/>
- BRYANT, M. P. (1979): Microbial Methane Production - Theoretical Aspects. Journal of Animal Science 48(1), pp193-201
- BUCHAUER, K. (1997): Zur Kinetik der anaeroben Hydrolyse und Fermentation von Abwasser. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 49, pp. 69-75.

- BULLER, U.; HIRTH, T. (2009): Vom Rohstoff zum Produkt – Industrielle Biotechnologie und stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe am Beispiel für die verfahrenstechnische Forschung in der Fraunhofer-Gesellschaft, in: Chemie Ingenieur Technik 2009, 81, No. 11, pp 1689-1696
- CEYHAN, Z. (2012): Massenbilanz zur zweiphasigen Vergärung von Maissilage. Bachelorarbeit, Universität Hohenheim.
- COHEN A.; BREURE A. M./ van ANDEL J. G. / van DEURSEN A. (1980): Influence of phase separation on the anaerobic digestion of glucose – maximum COD-turnover rate during continuous operation, Water research. 14, pp 1439-1448.
- DA COSTA GOMEZ, C. (2008): Biogas – effizient und verlässlich. 17. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V., 15. Januar bis 17. Januar 2008, Congress Center Nürnberg.
- DE GRAAF, D.; FENDLER, R. (2010), Biogaserzeugung in Deutschland, SPIN Hintergrundpapier, Umweltbundesamt, Stand: Januar 2010, Dessau-Roßlau
- EFFENBERGER, M.; KISSEL, R.; MARIN-PEREZ, C. (2010): Empfehlungen zum Verfahren der „Hydrolyse“ in der Praxis, Biogas Forum Bayern, Stand: Mai 2010, Freising.
- ESCHER, K.-P.; WIßMANN, D.; BUSCH, F. (2013): Vergleich der Auswirkungen zweier pH-Werte in der Versäuerungsstufe einer zweiphasigen Versuchsbioanlage auf verschiedene Prozessparameter. Projektarbeit Universität Hohenheim.
- FNR (2001): Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial, Gülzower Fachgespräche: Band 15, 26./27. Oktober 2000, Weimar.
- FNR (2012): Massebezogener Substrateinsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen, Stand: 2011, Gülzow. <http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biogas/massebezogener-substrateinsatz-nachwachsender-rohstoffe-in-biogasanlagen.html>
- FNR nach FvB (2011): Bestandsentwicklung Biogasanlagen, Stand: 2011, Gülzow. <http://www.nachwachsenderohstoffe.de/index.php?id=2290&spalte=3>

- FOX, P; POHLAND, G.K. (1994): Anaerobic Treatment Applications and Fundamentals – Substrate Specificity during Phase Separation, Water Environment Federation. 66, pp 202-253.
- Hahn, Friederike; Lindner, Jonas; Zielonka, Simon; Lemmer, Andreas (2012): Optimierung der Hydrolyse durch gezielte pH-Wert Steuerung. FABES-Abschluss Symposium: Biogaspotentiale - Erkennen, Erforschen, Erwirtschaften. In: Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 79, S. 45-57
- HOFMANN, J. (2008): Grundlagen der Biogaserzeugung, Regierung Niederbayern, Sachgebiet „Technischer Umweltschutz“.
- KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. (2001): Energie aus Biomasse. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- KIRCHNER, R. (2011): Rohstoffwende erfordert auch den Umstieg von Erdöl- auf Bioraffinerien, Stand: Mai 2011, Berlin-Brandenburg. <http://www.biomassenutzung.de/bioraffinerien-verbinden-stoffliche-und-energetische-nutzung-von-biomasse-und-können-erdolprodukte-ersetzen/>
- KRÜGER, C. (2008): BioEnergie 2012 – Forschung für die Nutzung von Biomasse, Stand: April 2008, Rostock. [https://www2.auf.uni-rostock.de/uiw/asw/dokumente/BioEnergie2021\\_AUF\\_070408.pdf](https://www2.auf.uni-rostock.de/uiw/asw/dokumente/BioEnergie2021_AUF_070408.pdf)
- LEMMER, A. (2005): Kofermentation von Grün gut in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart.
- LINDNER, J. (2012): Entwicklung und Erprobung einer Anlagensteuerung für eine zweiphasige Laborbiogasanlage. Masterthesis, Universität Hohenheim.
- LUO, G.; XIE, L.; ZHOU, Q.; ANGELIDAKI, I. (2011): Enhancement of bioenergy production from organic wastes by two-stage anaerobic hydrogen and methane production process, Bioresource Technology. 102, pp 8700-8706.
- MAURER, M.; WINKLER, J.-P. (1982): Biogas - Theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen, 2. Auflage, Müller Verlag, Kälte, Wärme, Klima aktuell, Band 31, Karlsruhe

- MUDRACK, K.; KUNST, S. (2003): Biologie der Abwasserreinigung. 5., vollständig überarb. und erw. Auflage, Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg.
- N.N. (2013): Abwasserlexikon, Wasser-Wissen, in <http://www.wasserwissen.de/abwasserlexikon/c/csb.htm>, Stand: 30.04.2013.
- Nationale Akademie der Wissenschaften Leopoldina (2012): Biomasse – Möglichkeiten und Grenzen.
- SAHM, H. (1981): Biologie der Methan-Bildung. Chemie Ingenieur Technik 53 (11), pp. 854-863.
- SCHIEVANO, A.; TENCA, A.; SCAGLIA, B.; MERLINO G.; RIZZI A.; DAFFONCHIO D. et al. (2012): Two-Stage vs Single-Stage Thermophilic Anaerobic Digestion – Comparison of Energy production and Biodegradation Efficiencies, Environmental Science technology. 46, pp 8502-8510.
- SIEBER, M. (2012): Grundlegende Untersuchungen zu einem neuentwickelten Trocken-Nass-vergärungsverfahren. Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus.
- TADDIGS, T. (2000): Untersuchungen der Versäuerung und des Einsatzes von Hydrozyklonen in Anaerobanlagen. Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig.
- THAUER, R. K.; JUNGERMANN, K.; DECKER, K. (1977): Energy-Conservation in Chemotropic Anaerobic Bacteria. Bacteriological Reviews 41(1), pp. 100-180.
- WACHENDORF, M. (2012). PROGRASS - Erhalt von Naturschutzgrünland durch eine dezentrale energetische Verwertung. Vortrag im Rahmen des Pflanzenbaulichen Kolloquiums der LfL am 24.01.2012. Freising-Weihenstephan.
- 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. FNR, Gülzow.
- YU H. Q.; FANG, H. H. P. (2003): Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an up-flow anaerobic reactor – influence of pH an temperature, Water Research. 37, pp 55-66.

ZIELONKA, S. (2008): Schlussbericht – Untersuchungen eines optimalen Verfahrens zur Vergärung von Biogas Crops (Grassilage) durch zweistufige Prozessführung. BCN-Projekt, Universität Hohenheim, Stuttgart.

ZIELONKA, S. (2013): Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung von Grassilage. Dissertation, Universität Hohenheim, Shaker Verlag, Aachen, ISBN: 978-3-8440-1819-6