

Entwicklung von Sensortechnik und Grundlagen einer flexiblen lastabhängigen Steuerung der Intermediatbildung in zweiphasigen Biogasprozessen unter Berücksichtigung einer vollständigen Substratausnutzung

- ELAST^{2P} -

Schlussbericht

zum

Teilprojekt:

Entwicklung der Sensor-, Steuerungs-, Regel- und Verfahrenstechnik zur lastabhängigen Methanproduktion in zweiphasigen Systemen (Teilprojekt 1)

FKZ: 03EK3509D

Laufzeit: 01.12.2012-31.03.2016



Ausführliche Darstellung des Vorhabens

Ausführende Stelle:

Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie (740)
Universität Hohenheim
Garbenstr. 9
70599 Stuttgart

Autoren: Jonas Lindner, Simon Zielonka, Andreas Lemmer

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



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

Gliederung

1	Einleitung, Zielsetzung und Aufgabenstellung des Projektes	9
1.1	Einleitung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	9
1.2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	10
2	Stand der Wissenschaft und Technik	13
3	Allgemein Angewandte Methoden	17
3.1	Aufbau der Versuchsanlage.....	17
3.2	Erfasste Parameter	22
3.2.1	Gasanalyse	23
3.2.2	Füllstandmessung	25
3.2.3	pH-Wert	26
3.2.4	Temperatur	27
3.2.5	Durchfluss	27
3.3	Laboranalysen	27
3.3.1	Trockensubstanzgehalt / organischer Trockensubstanzgehalt	27
3.3.2	Flüchtige Fettsäuren, Alkohole, Zuckerverbindungen	29
3.3.3	Chemischer Sauerstoffbedarf	30
3.3.4	Pufferkapazität	30
3.3.5	Analysen nach „Weender / van Soest“	31
3.3.6	Gesamtkohlenstoff / Gesamt organischer Kohlenstoff.....	31
3.3.7	Hohenheimer Biogasertragstest.....	31
3.3.8	Nasssiebanalyse.....	32
4	Erzielten Ergebnisse der Arbeitspakete und Vergleich mit Zielsetzungen	33
4.1	Methodik und Ergebnisse des AP 1.....	33
4.1.1	Zielsetzung des AP 1	33

4.1.2	Methodik und Versuchsplanung im AP 1	33
4.1.3	Ergebnisse im AP 1	36
4.2	Methodik und Ergebnisse des AP 2	44
4.2.1	Zielsetzung des AP 2	44
4.2.2	Methodik und Versuchsplanung im AP 2	44
4.2.3	Ergebnisse des AP 2	49
4.3	Methodik und Ergebnisse des AP 3	66
4.3.1	Zielsetzung des AP 3	66
4.3.2	Methodik und Versuchsplanung im AP 3	66
4.3.3	Ergebnisse des AP 3	69
4.4	Methodik und Ergebnisse des AP 4	73
4.4.1	Zielsetzung des AP 4	73
4.4.2	Methodik und Versuchsplanung im AP 4	73
4.4.3	Ergebnisse des AP 4	74
5	Diskussion der Ergebnisse	76
5.1	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	76
5.2	Voraussichtlicher Nutzen des Verfahrens, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse	79
5.3	Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen	81
6	Veröffentlichungen	82
7	Zusammenfassung	85
8	Literaturliste	89

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Aufbau der zwei Versuchsanlagen mit Hydrolysefermentern und den Methanreaktoren	17
Abbildung 2:	Lochsiebplatten mit Bürsten zur Reinigung des Edelstahlgewebes, die durch das Haspelrührwerk angetrieben werden	19
Abbildung 3:	Bioflow Füllkörperschüttung im Methanreaktor und Siphon als gasdichter Flüssigkeitsüberlauf in das Absetzbecken	20
Abbildung 4:	Rohrleitungs- und Instrumentenplan der Versuchsanlage mit Hydrolysefermenter, und den Methanreaktoren sowie der Speicherung des Biogases und Weiterleitung zur Gasmessstrecke.....	21
Abbildung 5:	Schema der Gasanalyse mit Messgaskühler (GM GK1), Gasanalyse (GM GA1), Messgaspumpe (GM P1), Trommelgaszähler (GM GZ1) und den eingebauten Druck- und Temperatursensoren	23
Abbildung 6:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf den pH-Wert im Hydrolysefermenter....	36
Abbildung 7:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf den pH-Wert im Methanreaktor.....	37
Abbildung 8:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die CSB-Fracht die täglich aus dem Hydrolysefermenter in den Methanreaktor gepumpt wurde.....	38
Abbildung 9:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung der Intermediate im Hydrolysefermenter (linker Balken) und im Methanreaktor (rechter Balken).40	
Abbildung 10:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung des Gases im Hydrolysefermenter.	41

Abbildung 11:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung des Gases im Methanreaktor.	42
Abbildung 12:	Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die spezifischen Methanerträge im zweistufigen System(Boxplot) und die theoretisch realisierbaren spezifische Methanerträge im HBT (Linien) gemessen.....	43
Abbildung 13:	Auswirkungen unterschiedlicher Aufbereitungsintensitäten mittels der Kugelmühle auf die Erwärmung und den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bezogen auf die Frischmasse des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrestes, des zweistufigen Maissilage Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	50
Abbildung 14:	Einfluss der Aufbereitungsdauer auf die Methankonzentration und den Methanertrag des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrests, des zweistufigen Maissilage Gärrests und des Gärrests der Praxisbiogasanlage (Werte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben sind signifikant verschieden bei einem Signifikanzniveau von 0,05)	53
Abbildung 15:	Einfluss der Aufbereitungsdauer auf die auf die maximale tägliche Methanproduktion, den Zeitpunkt der maximalen täglichen Methanproduktion sowie auf die Dauer der Lag-Phase des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrests, des zweistufigen Maissilage Gärrests und des Gärrests der Praxisbiogasanlage...	54
Abbildung 16:	Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den oTS-Verlust des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	56
Abbildung 17:	Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf die Kohlenstoffkonzentration des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	57

Abbildung 18:	Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den Methanertrag des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	60
Abbildung 19:	Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf die relative Änderung des Methanertrags im Vergleich zu dem Methanertrag ohne Aufbereitung des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	61
Abbildung 20:	Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „lentinula edodes (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf die oTS-Bilanz und die Kohlenstoffbilanz des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes.....	62
Abbildung 21:	Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „lentinula edodes (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf die oTS-Bilanz und die Kohlenstoffbilanz Gärrestes der Praxisbiogasanlage.	62
Abbildung 22:	Fließschema des Teststandes, die Fließrichtung der Flüssigkeit ist mit einem Pfeil angegeben.	69
Abbildung 23:	„Siemens Logo“ Steuerung mit LOGIKMODUL und Erweiterungsmodule, für digitale Ein- und Ausgänge und Analogeingänge	71
Abbildung 24:	Zusammenhang der Schallgeschwindigkeit gemessen mit dem akustischen Wellenleiter und der im Labor gemessenen CSB-Konzentration der Propionsäure	72
Abbildung 25:	Schema der Elast2P-Versuchsanlage des TP1 und die mit TP2 abgestimmten Parameter	74
Abbildung 26:	Verlauf der Biogas- und Methanbildung sowie der Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentration bei einer schlagartigen Erhöhung der Raumbelastung von 4 kg l ⁻¹ d ⁻¹ auf 20 kg l ⁻¹ d ⁻¹ im Methanreaktor bei zwei unterschiedlichen Substraten (A künstliches Hydrolysat gemischt aus Chemikalien; B Hydrolysat produziert aus Maissilage und Grassilage)	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Technische Daten der Hydrolysefermenter.....	18
Tabelle 2:	Technische Daten des Methanreaktors.....	20
Tabelle 3:	Erfasste Parameter, Einheiten, Messstellen, Messintervalle und verwendete Messtechnik der Versuchsanlage	22
Tabelle 4:	Analyseparameter und Methode der Analysen nach „Weender / van Soest“ der Maissilage.....	31
Tabelle 5:	Zeitplan des AP1	33
Tabelle 6:	Versuchsplan zur Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Filterporengrößen und Substrate auf die Intermediate der Hydrolysestufe	34
Tabelle 7:	Erfasste Parameter der Versuche des AP1	35
Tabelle 8:	Zeitplan AP 2	45
Tabelle 9:	Prozessparameter des Hydrolysefermenters des zweistufigen Systems und der Praxisbiogasanlage Unterer Lindenhof.....	45
Tabelle 10:	TS-Gehalt, oTS-Gehalt sowie die Gehalte an organischen Säuren der Gärreste des zweistufigen Systems und der Praxisbiogasanlage bezogen auf die Frischmasse.	46
Tabelle 11:	Aufbereitungsintensität, Art der Enzymzugabe sowie die verwendeten Gärreste für die mechanisch enzymatische Aufbereitung der Gärreste.....	48
Tabelle 12:	Aufbereitungsintensität, Inkubationszeit sowie die verwendeten Gärreste für die mechanisch enzymatische Aufbereitung der Gärreste.	49
Tabelle 13:	Einfluss verschiedener mechanischer Aufbereitungsintensitäten auf die Lageparameter (d), und die Streuungsparameter (n) der geschätzten kumulativen Partikelgrößenverteilungskurven, sowie die Partikelgrößen an denen 50 % ($Q_{50,3}$) und 80 % ($Q_{80,3}$) der Gesamtmasse erreicht wurden.....	51

Tabelle 14:	Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den Zellulose-, den Hemizellulose- und den Ligningehalt bezogen auf die organische Trockenmasse des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage.....	58
Tabelle 15:	Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „ <i>lentinula edodes</i> (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf den Rohfaser- und den Ligningehalte sowie die Verluste bezogen auf die organische Trockenmasse des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage.....	64
Tabelle 16:	Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „ <i>lentinula edodes</i> (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf den Methanertrag und auf die relative Änderung des Methanertrags im Vergleich zu dem Methanertrag ohne Aufbereitung des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage	65
Tabelle 17:	Zeitplan des AP 3.....	67
Tabelle 18:	Technische Daten und Prozessparameter der Versuchsanlage, aus der das Hydrolysat für die Versuche entnommen wurde	67
Tabelle 19:	Säurekonzentrationen des Hydrolysates aus der Versuchsanlage und nach der Verdünnung des Hydrolysates	68
Tabelle 20:	Versuchsplan zur Zugabe der Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure zur Einstellung der Säurekonzentrationen	68
Tabelle 21:	Verwendete Baukomponente für den Aufbau Teststandes.....	70
Tabelle 22:	Technische Spezifikationen des „Siemens Logo“ Logikmoduls und der Erweiterungsmodule, die in der Steuerung verbaut sind.....	71
Tabelle 23:	Bestimmtheitsmaße des Zusammenhangs zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Essigsäureäquivalent, der CSB-Konzentration sowie der Einzelsäurekonzentrationen	72
Tabelle 24:	Zeitplan AP 4	73

1 Einleitung, Zielsetzung und Aufgabenstellung des Projektes

1.1 Einleitung und Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland und deren steigender Anteil an der Stromproduktion führen vor allem durch Solarenergie und Windkraft zu verstärkten witterungsbedingten Schwankungen im Stromnetz. Um die deutschen Stromnetze zu stabilisieren, wird zukünftig ein erhöhter Bedarf an Regelenergie benötigt werden. Nur durch die Bereitstellung kurzfristig verfügbarer Regelenergie können zukünftig Bedarf und Produktion elektrischer Energie aufeinander abgestimmt werden. Mit der fermentativen Konversion kann Biomasse heute sehr effizient in den erneuerbaren Energieträger Biogas überführt werden. Allerdings sind die bisherigen einphasigen Systeme eher auf eine kontinuierliche Stromproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen ausgelegt. Für eine flexiblere Stromproduktion sind zweiphasige Biogasanlagen besonders geeignet.

Vielversprechende Grundlagen zur zweiphasigen Biogaserzeugung wurden bereits in den Verbundforschungsprojekten BCN (Biogas-Crops-Network) und dem FABES-Modul geschaffen. Durch die Vorschaltung einer Hydrolyse-Phase können die Verweilzeiten im Gesamtsystem im Vergleich zu einphasigen Systemen deutlich reduziert werden. Dennoch kann mit dem bisherigen Entwicklungsstand das volle Potenzial dieser Technologie bei weitem noch nicht ausgenutzt werden. Die realisierten Methanerträge in zweiphasigen Systemen liegen noch unterhalb der Erwartungswerte. So wurde mit dem Fabes-Modul I bei einem Substratgemisch aus Heu und Stroh nur ein Methanertrag von $160 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$ erzielt. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Referenzgärtests entspricht dies nur einer Substratausnutzung von 57 %. Hierzu sind vertiefte und erweiterte Forschungsarbeiten notwendig.

Die Raumbelastungen und die Abbaugrade in den bisherigen Hydrolyse-Fermentern erreichen bei weitem nicht die biologisch möglichen Größenordnungen, z.B. die im Pansen von Kühen ($125 \text{ kg}_{\text{oTS}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Prozesslimitierend ist derzeit noch die Abscheidung der produzierten Intermediate, da diese durch eine Produkthemmung zu einer reduzierten Stoffwechselleistung der primären Gärer führen. Die bisher sehr eingeschränkte Möglichkeit einer Entnahme der Intermediate (v. a. organische Säuren, aber auch Alkohole) aus der ersten Prozessphase ist damit der limitie-

rende Schritt der Biogasbildung. Kann die Entnahme effizienter durchgeführt werden, sind im Vergleich zum heutigen Stand der Anlagentechnik wesentlich höhere Raumbelastungen und kürzere Verweilzeiten möglich. Ebenso kann das Substratspektrum deutlich erweitert werden.

Auch die Methanreaktoren werden noch nicht an ihren Leistungsgrenzen betrieben, da die Hydrolysatzzusammensetzung aufgrund fehlender Online-Messtechnik unbekannt ist. Bisher werden die meisten zur Anlagensteuerung nötigen Parameter, wie Gehalt an flüchtigen Fettsäuren oder der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), in zeit- und kostenintensiven Laboranalysen ermittelt. Nur wenige Parameter werden online erfasst. So stehen in kritischen Momenten nur wenige Informationen über die Stabilität oder Auslastung des Prozesses zeitnah zur Verfügung. Da bei einer Überlastung des Methanreaktors die am Prozess beteiligten Mikroorganismen nachhaltig geschädigt werden können, was einen langwierigen und kostspieligen Neustart der Anlage erfordert, werden viele Anlagen mit erheblichen Auslastungsreserven betrieben. Hier ist eine hohe Effizienzreserve zu vermuten.

1.2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Um eine bedarfsgerechte lastabhängige Methanproduktion in zweiphasigen Biogasanlagen zu erreichen, haben sich vier Forschungspartner zum ELAST2P-Verbund zusammengeschlossen. Hierbei soll unter anderem ein substanzieller Beitrag geleistet werden zur:

- Erhöhung des Ertrags durch Biomasse-Vorbereitung (neue Verfahren, Nutzung der gesamten Pflanze, Nutzung von biogenen Reststoffen);
- Identifikation der Engpässe von Stoffwechsel- und Produktionswegen;
- wechselseitigen Beeinflussung von Prozessführung und biochemischen Prozessen;
- Integration moderner Sensorik.

Der Fokus des Teilprojektes der Universität Hohenheim liegt dabei zum einen auf der lastabhängigen Steuerung zweiphasiger Systeme, einer verbesserten Intermediatabtrennung in der Hydrolyse sowie auf der Untersuchung des Einflusses der mechanischen und enzymatischen Aufbereitung des Gärrestes und dessen Rückführung in den Biogasprozess zur Steigerung der Gesamteffizienz.

Mit dem Teilprojekt der Universität Hohenheim sind drei wesentliche Forschungsschwerpunkte verbunden:

- Die Optimierung der Abtrennung der Intermediate aus dem Hydrolysefermenter in Abhängigkeit der zugeführten Substrate.
- Die sensorgestützte lastabhängige Methanproduktion im Methanreaktor.
- Die Steigerung der Gesamteffizienz des Verfahrens durch die mechanisch-biologische Aufbereitung des Gärrestes und dessen Rückführung in den Prozess.

Diese Einzelziele lassen sich wie folgt näher charakterisieren:

1. Die Optimierung der Abtrennung der Intermediate aus dem Hydrolysefermenter in Abhängigkeit der zugeführten Substrate

Um hohe Auslastungen zweiphasiger Vergärungssysteme zu ermöglichen, müssen zeitnah zur Bildung der organischen Säuren diese aus dem Hydrolysefermenter entnommen werden. Zum gezielten Entzug gelöster organischer Verbindungen aus der ersten Prozessstufe gibt es derzeit noch keine geeignete Verfahrenstechnik. Im Rahmen des Projektes müssen daher die substratabhängigen Grundlagen einer entsprechenden Filtrationstechnik ermittelt werden.

2. Entwicklung einer lastabhängigen Steuerung zweiphasiger Systeme

Eine lastabhängige Biogasproduktion in Kombination mit einer bedarfsorientierten Stromproduktion und Vermarktung ermöglicht den Einsatz von Biogas als Regelenergie zum Ausgleich witterungsbedingter Produktionsschwankungen anderer erneuerbarer Energiequellen. Dazu soll gemeinsam mit den Verbundpartnern eine online Steuerung eines Methanreaktors entwickelt werden, die eine vorgegebene Biogasmenge zeitgenau erzeugen kann. Dies setzt die Entwicklung eines Sensors voraus, mit dem die Perkolatzusammensetzung jederzeit online bestimmt werden kann. Durch die Kenntnis der Perkolatkonsistenz kann dann der Methanreaktor gezielt mit Substrat beschickt werden. In Kombination mit dem vom Projektpartner G-CSC entwickelten Methanbildungsmodell, das die Biogasbildung prognostiziert, wird so eine zeitabhängige Biogasproduktion möglich.

3. Untersuchung des Einflusses der mechanischen-biologischen Aufbereitung der Reststoffe und deren Rückführung auf die Steigerung der Gesamteffizienz

Drittes Teilziel des Teilprojektes der Universität Hohenheim ist die Steigerung der Gesamteffizienz des Verfahrens. Durch einen mechanisch-enzymatischen Aufschluss des nicht abgebauten Gärrestes und dessen Rückführung in den Biogasprozess soll das Restmethanpotenzial des zugeführten Substrates weiter reduziert werden. Dazu wird der Gärrest zunächst in unterschiedlichen Intensitäten mit einer innovativen mechanisch-biologischen Verfahrenskombination aufbereitet und mit den vom Projektpartner IASP selektierten Enzymen und Pilzen behandelt. So wird der Aufschluss zuvor nicht abgebauter Pflanzenfasern ermöglicht.

Zur Erreichung der Ziele wurde das Teilprojekt der Universität Hohenheim in 4 Arbeitspakete untergliedert:

AP 1.1: Abtrennung der Intermediate im Fermenter

Untersuchung zur Eignung von Metallgitter-Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen bei verschiedenen Substraten zur Intermediatabtrennung.

AP 1.2: Aufschluss der Faserstoffe

In diesem AP sollen die ligno-cellolytischen Gärreste aus der Hydrolysestufe mechanisch-enzymatisch weiter aufgeschlossen werden. Anschließend werden die behandelten Gärreste erneut der Biogasanlage zugeführt.

AP 1.3: Sensortechnik

Um die lastabhängige Methanproduktion zu ermöglichen müssen die zwischen Hydrolyse und Methanreaktor ausgetauschten Intermediatkonzentrationen online bestimmt werden. Dazu wird eine Sensorkalibration erstellt und der Sensor in die Versuchsanlage integriert.

AP 1.4: Echtzeit-Steuerung und –Regelung

Um die mathematische Modellierung des Methanreaktors durch den Projektpartner GCSC zu ermöglichen, wird in diesem AP ein online Zugriff auf die Hohenheimer Messwerte ermöglicht und die zum Abgleich des Modells benötigten Daten ermittelt.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Biogasanlagen bestehen im Wesentlichen aus zwei Hauptkomponenten (Lemmer et al., 2010)

- den technischen Einrichtungen zur Gaserzeugung,
- der Technik der Gasverwertung.

Die bisher in Deutschland eingesetzten technischen Einrichtungen zur Biogaserzeugung sind überwiegend einphasige Fermentersysteme. In diesen konventionellen einphasigen Biogasanlagen herrschen für alle am anaeroben Abbau von Biomasse verantwortlichen Mikroorganismengruppen dieselben physikalischen und chemischen Bedingungen. Der Betrieb dieser Anlagen richtet sich deshalb nach den sensibleren und sich relativ langsam vermehrenden methanogenen Mikroorganismen. Wegen deren Generationszeiten von circa zwei bis elf Tagen sind in Abhängigkeit des verwendeten Reaktorsystems hydraulische Verweilzeiten von mindestens 2,9 bis 15,9 Tagen nötig, da es sonst zur Auswaschung der mikrobiellen Biomasse kommt (Ghosh und Pohland, 1974). In der Praxis beträgt die Verweilzeit in der Regel über 40 Tage (FNR, 2009). Diese Anlagen werden hinsichtlich der angestrebten Raumbelastung sowie der Verweilzeit auf eine möglichst konstante Biogasproduktion über die gesamte Betriebszeit hinweg ausgelegt.

Ziel der zweistufigen Fermentersysteme ist es, die biologischen Prozesse der Hydrolyse und der Acidogenese von der Acetogenese und Methanogenese räumlich zu trennen. So können die Lebensbedingungen der verschiedenen Mikroorganismengruppen unabhängig voneinander gezielt optimiert werden. Dadurch soll der Gesamtprozess biologisch stabiler und der Abbau der organischen Substanzen beschleunigt werden (Ghosh und Pohland, 1974). In dem ersten Fermenter wird festes oder dickflüssiges Substrat versäuert (Hydrolyse und Acidogenese). Im zweiten Reaktor findet die Acetogenese und Methanogenese statt (Bischofsberger et al., 2005).

Die in der Hydrolysephase zweistufiger Biogasanlagen gebildeten Intermediate sind von vielen Faktoren abhängig, u.a. auch von den zugeführten Substraten (z.B. Kohlenhydrat-, Protein- und Lipid-Anteil). Diese Fraktionen benötigen zum optimalen Aufschluss unterschiedliche pH-Werte und Verweilzeiten.

Zweistufige Biogasanlagen eignen sich gut für die Produktion eines methanreichen Biogases, da in der Hydrolysephase schon ein großer Anteil des produzierten CO₂ abgetrennt wird. Es wurde in vorhergehenden Versuchen der Autoren (Biogas-Crops- Network) ein Methananteil von bis zu 80% in dem Gas des Methanreaktors gemessen. Ein besonderer Vorteil zweistufiger Systeme, bei denen Festbett-Reaktoren für die Methanogenese verwendet werden, liegt jedoch in der Immobilisierung der Bakterien- Biomasse auf den Festkörpern (Bischofsberger et al., 2005). Diese Immobilisierung ermöglicht eine Entkoppelung der Verweilzeit der mikrobiellen Biomasse von der Verweilzeit der Prozessflüssigkeit. In vielen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei einer ausreichend hohen Bakterienpopulation die Biogasproduktion in solchen Reaktoren zeitlich sehr schnell einsetzt, wenn über das Perkolat die Intermediate aus der ersten Prozessphase zugeführt werden. Im Rahmen des Elast2P – Projektes soll diese Eigenschaft der zweistufigen Systeme genutzt werden, um durch eine diskontinuierliche Substratzufuhr in die zweite Prozessstufe eine variable Methanproduktion zu erreichen.

Für die im Rahmen des Projektes vorgesehene Online-Messung der gebildeten Intermediate sollen verschiedene Sensorsysteme getestet werden. Für den Einsatz sind jeweils unspezifische Sensoren vorgesehen, die auf die Prozessflüssigkeiten kalibriert werden. Im Rahmen des Projektes sollen auch neuartige Sensoren auf der Basis der Akustischen Wellenleiter auf ihre Eignung hin überprüft werden.

Das zu testende Online-Messsystem basiert auf einer innovativen Sensortechnologie des Akustischen Wellenleiters. Diese wurde von der SensAction AG erforscht und entwickelt und ist geeignet, um Flüssigkeiten online und berührungslos im Prozess beobachten zu können. Die Produkte werden seit ca. 2012 vermarktet und messen z.B. die Konzentrationen von Lösungsmitteln in Lacken oder die Ölqualität von Thermoöl in Blockheizkraftwerken. Der Sensor erfasst dabei die Parameter Schallgeschwindigkeit, akustische Impedanz, akustische Dämpfung, Grenzstand und Temperatur. Auch hier ist, wie für den NIRS-Sensor beschrieben, eine Kalibration des unspezifischen Sensors auf die Messwerte notwendig. Die zu untersuchenden Proben werden zunächst im Labor auf die zu kalibrierenden Parameter untersucht, wie z.B. flüchtige Fettsäuren. Erst die Kombination der Referenzdaten und den dazugehörigen Messwerte des Sensors ergibt über eine statistische Auswertung (Multivariate Datenanalyse) das Schätzmodell. Eine Kalibration muss laufend mit neuen

Daten erweitert und verbessert werden, um zuverlässige Schätzungen unbekannter Proben zu gewährleisten.

Die Akustischen Wellenleiter weisen eine Vielzahl von Vorzügen für den geplanten Einsatz im zweistufigen Biogassystem auf:

- hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit
- geringe Querempfindlichkeiten
- Robustheit (Druck, Temperatur, Vibrationen)
- hohe Betriebssicherheit
- großer Messbereich
- nichtinvasive Messung (keine bewegten Teile)
- hohe chemische Beständigkeit
- keine Beeinflussung des Prozesses (kein Druckverlust)
- sehr schnelle und kontinuierliche Messung
- wartungsfrei (kein Drift)
- leichte Integration in den Prozess (Standardprozessanschlüsse und -schnittstellen)
- geringe Sensorabmessungen
- Diagnosefunktionen (Ablagerungen, Inhomogenitäten)

Die auf Modenkonzersion (Wellenumwandlung) akustischer Oberflächenwellen an der Grenzfläche zwischen einem festen Substrat und einer Flüssigkeit beruhende neuartige Technologie eines akustischen Wellenleiters eignet sich unter anderem als Sensor zur Untersuchung von Flüssigkeitseigenschaften. In der Standard-Konfiguration werden diese Wellenleiter aus Metallsubstraten hergestellt und mit piezoelektrischen Interdigitalwandlern bei einer Frequenz von 1 MHz betrieben. Der akustische Wellenleiter-Sensor besteht aus zwei planparallelen Festkörpern mit definiertem Abstand, deren Zwischenraum mit der zu messenden Flüssigkeit gefüllt ist. Die Festkörper selbst bestehen aus dünnen Plättchen verschiedener Materialien, die nicht piezoelektrisch sein müssen; infrage kommen z.B. Glas-, Keramik- oder Metallplättchen. Auf der Rückseite dieser Festkörper werden piezoelektrische Interdigitalwandler befestigt, die von einer abgedichteten Luftkammer umgeben sind. Bei einer elektrischen Ansteuerung dieser Interdigitalwandler mit der zur Elektrodenstruktur passenden Frequenz werden auf dem Substrat akustische Oberflächenwellen angeregt, deren Auslenkungsmuster Rayleigh- bzw. Lamb-Wellen entsprechen. Bei einer Anregungsfrequenz von 1 MHz beträgt die Wellenlänge einer derartigen Oberflächenwelle auf einem Substrat

ca. 3 mm; bei Substratdicken von 1 bis 2 mm werden damit sowohl auf der Flüssigkeit zugewandten Oberfläche als auch auf der in der Luftkammer befindlichen Oberfläche diese akustischen Oberflächenwellen angeregt.

Bei einer Füllung des Zwischenraums mit der zu analysierenden Flüssigkeit, deren Schallgeschwindigkeit c_{Fl} kleiner ist als die Ausbreitungsgeschwindigkeit c_{Of} der akustischen Oberflächenwelle, kommt es durch Modenkonzersion zu einer Auskopplung der Schallenergie in Form einer Kompressionswelle in der Flüssigkeit, die unter dem so genannten Rayleigh-Winkel $\theta_R = \arcsin(c_{Fl}/c_{Of})$ als scharf abgrenzbares Schallbündel abgestrahlt wird (Schallstrahlen Rayleigh-Winkel). Die akustische Oberflächenwelle auf der Innenseite des Substrats wird dementsprechend stark geschwächt. Bei einer Materialkombination Aluminium (Substrat) – Wasser (Flüssigkeit) beträgt der Rayleigh-Winkel beispielsweise $38,6^\circ$. Wegen der Reziprozität dieser Modenkonzersion kommt es an der gegenüberliegenden Substratoberfläche zur Anregung einer Oberflächenwelle, die teilweise wiederum in die Flüssigkeit abstrahlt, wegen der Luftkammer zum Teil aber auch direkt zu einem piezoelektrischen Interdigitalwandler als Empfänger-Element auf der Rückseite laufen kann. Mit einer derartigen Wellenleiter-Anordnung kann damit der Schallstrahl zumindest teilweise mehrfach durch die Flüssigkeit geleitet werden. Bei einer Anregung mit kurzen Spannungs-Bursts setzt sich das Empfängersignal somit aus Beiträgen verschiedener Übertragungspfade zusammen, die wegen unterschiedlicher Laufwege und Ausbreitungsgeschwindigkeiten bei geeigneter Dimensionierung der Anordnung als getrennte Wellengruppen des Empfängersignals identifiziert werden können. Die Übertragungszeiten dieser Wellengruppen hängen nun sowohl von den Laufwegen als auch von den Schallgeschwindigkeiten in den von ihnen durchquerten Medien ab.

3 Allgemein Angewandte Methoden

3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Für die Versuche wurden im Biogaslabor der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie an der Universität Hohenheim zwei identische kontinuierliche zweistufige Biogasanlagen aufgebaut. Jede zweistufige Biogasanlage besteht aus einem kontinuierlichen Hydrolysefermenter sowie aus zwei Festbettmethanreaktoren (Abbildung 1).



Abbildung 1: Aufbau der zwei Versuchsanlagen mit Hydrolysefermentern und den Methanreaktoren

Der Hydrolysefermenter ist ein horizontaler Rührkesselreaktor aus Edelstahl mit einem Durchmesser von DN 400 und einem Gesamtvolumen von 124 l. Dieser Reaktor wurde durch zwei Lochsiebplatten mit einem Lochdurchmesser von zehn Millimetern in ein Feststoffsegment mit einem Volumen von 100 l und in ein Flüssigkeitssegment mit 24 l aufgeteilt (Tabelle 1). Um eine sichere Faserabtrennung zwischen den Segmenten zu gewährleisten, wurde zwischen die beiden Siebplatten ein Edeltahlgewebe gespannt (Abbildung 4).

Tabelle 1: Technische Daten der Hydrolysefermenter

Gesamtvolumen	124,0 l
Arbeitsvolumen	100,0 l
Volumen Feststoffsegment	100,0 l
Volumen Flüssigkeitssegment	24,0 l
Volumen Taktschleuse	1,2 l
Durchmesser Fermenter	DN400
Durchmesser der Anschlussflansche für die Plattenschieber und Schaugläser	DN100
Durchmesser Lochsiebplatten	10,0 mm
Temperatur	60,0°C

Zur Durchmischung war ein horizontales Haspelrührwerk mit drei Rührstäben im Flüssigkeitssegment und neun Rührstäben im Feststoffsegment eingebaut. Die Rührstäbe waren jeweils um 90 Grad versetzt. 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^{-1} (Fa. unitemotor) über einen Zahnriemenantrieb. An der Rührwerkswelle wurden auf der Seite des Feststoffsegments zwei Bürsten an den Lochsiebplatten eingebaut, um das Gewebe zu reinigen (Abbildung 2). 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 Fermenter, welches durch einen Kunststoffstopfen verschlossen wurde. Oben im Feststoffsegment befanden sich zwei Schaugläser

aus Plexiglas, die den Anschluss der Gasleitung sowie Kontroll- und Wartungsarbeiten ermöglichen.

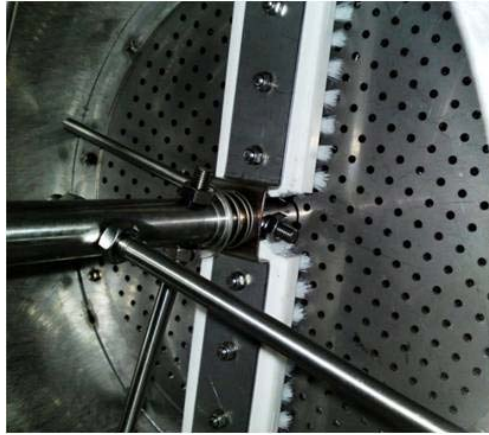


Abbildung 2: Lochsiebplatten mit Bürsten zur Reinigung des Edelstahlgewebes, die durch das Haspelrührwerk angetrieben werden

Als Feststoffaustrag dient eine Taktschleuse aus zwei pneumatisch gesteuerten Plattenschiebern (V9, V10, Fa. VAG, Typ ZETA DN100-PN10) mit einem Volumen von circa 1,2 l. Das Hydrolysat wird aus dem Hydrolysefermenter im Flüssigkeitssegment entnommen. Im Flüssigkeitssegment wird 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 ist ein Füllstandsensoren (L_{HF} , Fa. Endress + Hauser, Typ Liquiphant T FTL20) eingebaut, um ein Überlaufen des Fermenters bei Verstopfung des Siebes zu verhindern (Abbildung 2).

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 (Abbildung 3) (Tabelle 2). Zur Beheizung waren die Fermenter 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_{HF}) an der Spitze und einer Länge von 75 cm wurde von oben durch den Deckel zur Temperaturerfassung montiert.



Abbildung 3: Bioflow Füllkörperschüttung im Methanreaktor und Siphon als gasdichter Flüssigkeitsüberlauf in das Absetzbecken

Tabelle 2: Technische Daten des Methanreaktors

Reaktorvolumen	62,0 l
Flüssigkeitsvolumen	40,0 l
Füllkörperschüttvolumen	58,0 l
Füllkörperoberfläche	5,5 m ²
Temperatur	38,0 °C

Mit der Kreiselpumpe (P2, Fa. Pan World, Typ NH-10 PX-H, Durchfluss 4,8 l min⁻¹) wurden die Methanreaktoren umgewälzt (Abbildung 4). Im Deckel der Reaktoren war außerdem ein Füllstandsensord (L_{MR} Fa. Endress + Hauser, Typ Liquiphant T FTL20) als Überfüllungsschutz und ein pH-Sensord (pH_{MR}) eingebaut (Fa. Endress + Hauser, Typ Orbisint CPS11D) (Abbildung 4). Sank der pH-Wert in dem Hydrolysefermenter unter den Sollwert ab, wurde alle 30 Minuten ein Liter Hydrolysat mit der Pumpe (P1, Fa. Lutz TMB 35-GF-E-N1-B-N-1) in die Methanreaktoren gepumpt. Das gleiche Volumen an Effluent lief über einen freien Überlauf 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 Hydrolysats. Es besteht die Möglichkeit, zwischen jedem Reaktor eine Probe zu nehmen (Probe 1 - Probe 2). Das gebildete Gas wurde in Gassäcken gespeichert und alle 24 h die Gaszusammensetzung und das Gasvolumen gemessen (Abbildung 4).

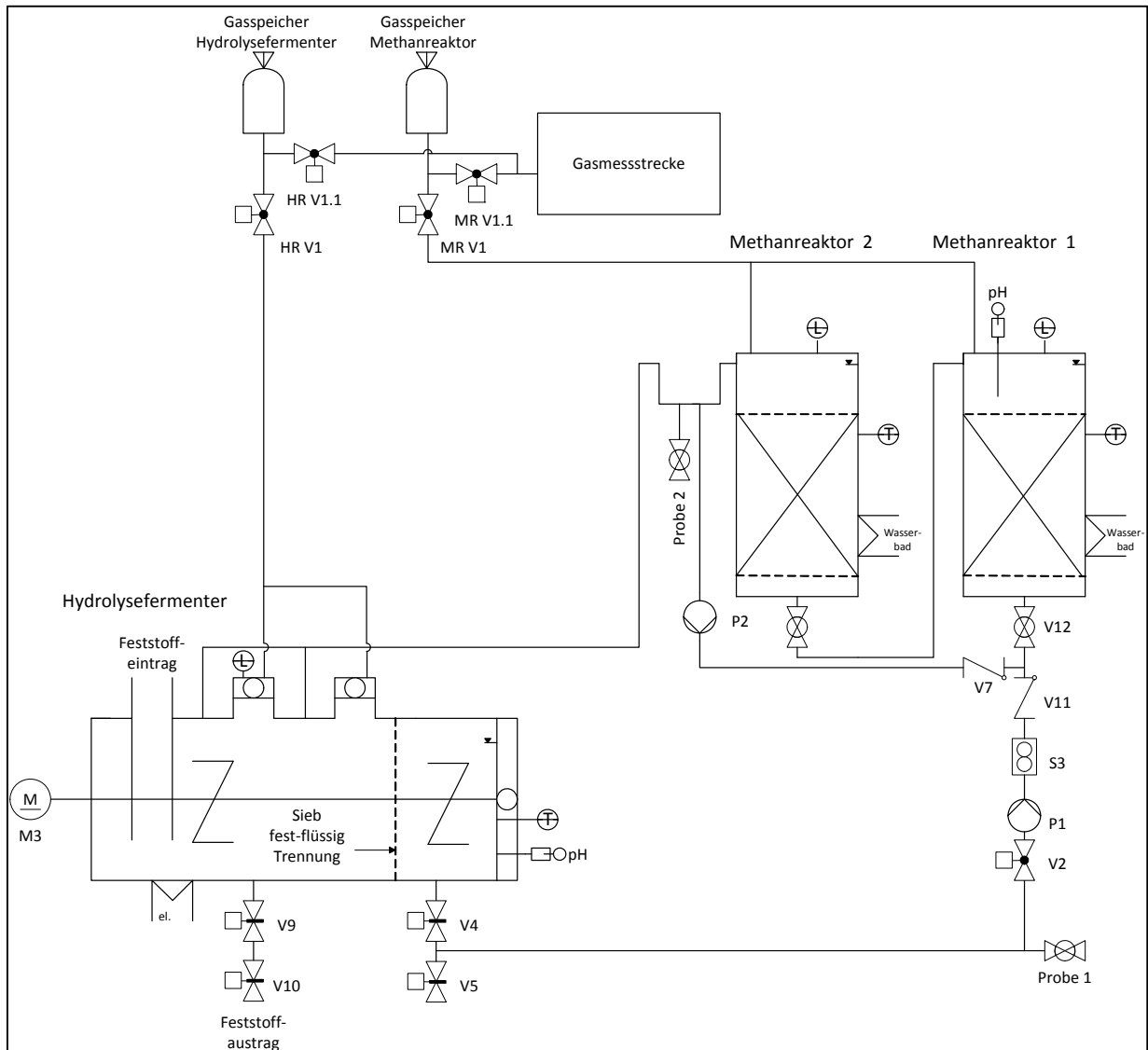


Abbildung 4: Rohrleitungs- und Instrumentenplan der Versuchsanlage mit Hydrolysefermenter, und den Methanreaktoren sowie der Speicherung des Biogases und Weiterleitung zur Gasmessstrecke

3.2 Erfasste Parameter

Die an der Versuchsanlage erfassten Messgrößen, Messstellen und Messintervalle sind in Tabelle 3 dargestellt. Es wurden die produzierten Gasvolumina und -qualitäten sowie die pH-Werte und Temperaturen im Hydrolysefermenter und Methanreaktor erfasst. Zusätzlich wurde das zwischen Hydrolysefermenter und Methanreaktor ausgetauschte Hydrolysatvolumen gemessen. Durch Füllstandsensoren wurde der Grenzfüllstand im Hydrolysefermenter und Methanreaktor überwacht.

Tabelle 3: Erfasste Parameter, Einheiten, Messstellen, Messintervalle und verwendete Messtechnik der Versuchsanlage

Messgröße	Einheit	Messstelle	Intervall	Messtechnik
CH ₄	%	HF, MR	24 h	Gasanalysator Fa. SICK MAIHAK Typ S710
CO ₂	%	HF, MR	24 h	
H ₂	%	HF, MR	24 h	
Volumen	l	HF, MR	24 h	Fa. Ritter Trommelgaszähler Typ TG 20/5
Gastemperatur	°C	HF, MR	24 h	Fa. Teccis, Typ TEP11 Pt100
Gasdruck	bar	HF, MR	24 h	Fa. Wika, Typ S-10 0-1,6
Füllstand		HF, MR	kontinuierlich	Fa. Endress + Hauser Typ Li- quiphant T FTL20
pH-Wert		HF	1 min	Fa. Endress + Hauser Typ Orbi- pac CPF81D
pH-Wert		MR	1 min	Fa. Endress + Hauser Typ Orbi- sint CPS11D
Temperatur	°C	HF	1 min	Fa. Jumo, Typ 902030/10-402- 1003-1-7-50-104/000
Temperatur	°C	MR	1 min	Pt 1000 Sensor
Durchfluss	l	Zwischen HF und MR	Austauschvor- gang	Fa. Endress + Hauser Typ Promag 53P

3.2.1 Gasanalyse

Die Gaszusammensetzung und das Gasvolumen des Hydrolysefermenters und des Methanreaktors wurden mittels einer Gasmessstrecke alle 24 Stunden erfasst. Dazu wurde das Ventil (HF V1 oder MR V1) geschlossen und das Ventil (HF V1.1 oder MR V1.1) zur Gasmessung geöffnet. Anschließend wurden die Ventile (GM V3 und GM V4) zur Gasqualitätsanalyse (GM GA1, Fa. Sick Maihak, Typ S710) geöffnet. Durch Einschalten der Pumpe (GM P2) in der Gasqualitätsanalyse (GM GA1) wurde das Gas aus den Gasspeichersäcken zur Entschwefelung durch einen Aktivkohlefilter (GM F1) zu der Gasqualitätsanalyse (GM GA1) und anschließend zur Gasvolumenmessung (GM GZ1, Fa. Ritter, Typ TG 20/5) geleitet. Nach sieben Liter wurde die Pumpe (GM P2) abgeschaltet, die Ventile (GM V3 und GM V4) geschlossen und die Ventile (GM V1 und GM V2) geöffnet. Anschließend wurde über die Membran-Vakuum-Pumpe (GM P1, Fa. KnF, Typ N860 FTE) der Gasspeichersack durch den Gaszähler (GM GZ1) solange abgepumpt, bis der Drucksensor (GM DS2) bei einem Unterdruck von ca. 100 mbar die Pumpe abschaltete. Während des Abpumpens wurden der absolute Druck (GM DS1) und die Temperatur (GM TS1) im Gaszähler (GM GZ1) erfasst. Das Gas wurde vor der Gasvolumenmessung und der Gasqualitätsmessung zur Trocknung in dem Kompressor-Messgaskühler (GM GK1, Fa. BÜHLER TECHNOLOGIES, Typ EGK 10) auf eine Temperatur von fünf Grad Celsius abgekühlt. Nachdem alle Messungen durchgeführt waren, wurde die Gasqualitätsanalyse (GM GA1) über das Dreiwegeventil (GM V5) mit Umgebungsluft gespült (Abbildung 5).

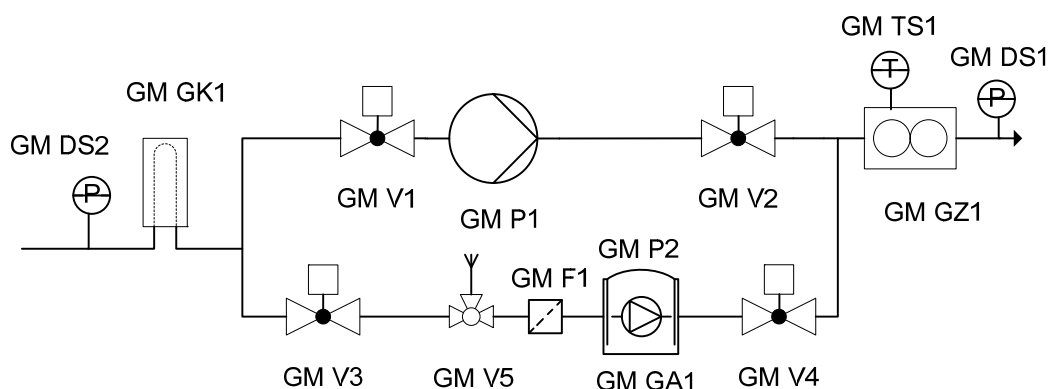


Abbildung 5: Schema der Gasanalyse mit Messgaskühler (GM GK1), Gasanalyse (GM GA1), Messgaspumpe (GM P1), Trommelgaszähler (GM GZ1) und den eingebauten Druck- und Temperatursensoren

Gasvolumen:

Der Ritter-Trommelgaszähler war ein Verdrängungszähler, der über ein drehendes Messwerk mit einer Vier-Kammer-Messtrommel, in einer Sperrflüssigkeit verfügte. Durch ein periodisches Füllen und Entleeren der starren Messkammern erfolgte die Volumenmessung in der Messtrommel. Die Messgenauigkeit betrug bei dem Nenndurchfluss $\pm 0,2\%$ und über den gesamten Messbereich $\pm 0,5\%$. Ein Vorteil dieses Messprinzips ist die direkte volumetrische Gasmessung gegenüber der Verwendung sekundärer Messgrößen wie Geschwindigkeit, Wärmekapazität oder Hitzedrahtwiderstand. Der minimale Durchfluss betrug $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, der Nenn-Durchfluss $3\,200 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ und der maximale Durchfluss $4\,000 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$. Als Sperrflüssigkeit wurden $28,5 \text{ dm}^3$ Paraffinöl Autin-B verwendet. Das Gasvolumen wurde über einen Impulsgeber an einem PC angezeigt. Außerdem wurden für die Berechnung des Normvolumens, die Temperatur im Gas mit einem Temperatursensor (Fa. Tecsis, Typ TEP11 Pt100, Klasse B nach DIN EN 60751) sowie der absolute Druck mithilfe eines Manometers (Fa. Wika, Typ S-10 0-1,6 abs) erfasst.

Die Berechnung des Normvolumens bei einer Temperatur von $273,15 \text{ K}$ und einem Normdruck von 1013 mbar erfolgt nach der Formel (Gl. 1). Für diese Berechnung, wurden das gemessene Gasvolumen, die Gastemperatur und der Druck der Gasphase benötigt (VDI, 2006).

$$V_0^{\text{tr}} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad \text{Gl. 1}$$

V_0^{tr}	Normvolumen [NI]
V	Gasvolumen [l]
p	Druck der Gasphase [hPa]
p_0	Normdruck (1013 hPa) [hPa]
p_w	Dampfdruck des Wassers [hPa]
T	Temperatur [K]
T_0	Normtemperatur (273,15 K) [K]

Der Dampfdruck p_w des Wassers in Abhängigkeit der Temperatur wurde über die Magnus-Formel näherungsweise berechnet (Gl. 2) (Klose, 2008).

$$p_w = 6,1 \cdot \exp \frac{17,08085 \cdot T}{234,175 + T} \quad \text{Gl. 2}$$

p_w Dampfdruck des Wassers [hPa]

T Temperatur [K]

Die erfassten Gasvolumenmesswerte wurden auf 24 Stunden zeitkorrigiert, um verschiedene Messzeiträume vergleichen zu können.

Gaszusammensetzung:

Mit dem Gasanalysator (Fa. Sick Maihak, Typ S710) wurden die Methan-, die Kohlenstoffdioxid- und die Wasserstoffkonzentration in einem Messbereich von 0-100 % analysiert. In dem modular aufgebauten Messgerät war ein Thermomodul zur Bestimmung von Wasserstoff in Biogas und ein Finormodul für Methan und Kohlenstoffdioxid eingebaut. Das Thermomodul war ein Präzisions-Wärmeleitfähigkeits-Gasanalysator. Der Einfluss anderer Gase wurde automatisch durch eine Querempfindlichkeitsverrechnung berücksichtigt. Das Modul Finor war ein Einstrahl-NDIR-Photometer, welches nach dem Interferenzfilter-Korrelations-verfahren arbeitete. Dieses Modul war mit einem Festkörperdetektor ausgestattet und unempfindlich gegenüber mechanischen Erschütterungen. Das Messgerät wurde zweimonatlich mit 100 % N_2 als Nullgas, 71 % CH_4 in N_2 , 50,3 % CO_2 in N_2 und 49,7 % H_2 in N_2 kalibriert.

3.2.2 Füllstandmessung

Der Füllstandsensor (Fa. Endress + Hauser, Typ Liquiphant T FTL 20) bestand aus einer Schwinggabel, die durch einen piezoelektrischen Antrieb mit einer Frequenz von 1 100 Hz in Luft angeregt wurde. Diese Frequenz entsprach der Resonanzfrequenz der Schwinggabel. Durch das Bedecken der Schwinggabel mit Flüssigkeit änderte sich die Resonanzfrequenz. Die Veränderungen wurden über eine Elektronik erfasst (Endress + Hauser, 2008a).

3.2.3 pH-Wert

Ein Maß für den sauren bzw. basischen Charakter eines Mediums ist der pH-Wert. In dem Membrannglas der Elektrode entsteht ein elektrochemisches Potential in Abhängigkeit von dem pH-Wert. Durch selektives Eindringen von H⁺-Ionen in die Außenschicht bildet sich eine elektrochemische Grenzschicht mit einem elektrischen Potential. Die erforderliche Bezugselektrode ist ein integriertes Ag/AgCl-Referenzsystem. In den pH-Elektroden sind Temperatursensoren integriert. Der Anschluss an den Messumformer (Fa. Endress + Hauser, Typ Liquysis M CPM 223) erfolgte mit der kontaktlosen, induktiven Memosens-Technologie. Bei dieser Technologie werden alle Kenndaten im Sensor gespeichert. Dieser Messumformer wandelt die gemessene Spannung entsprechend der NERNST-Gleichung in einen pH-Wert um und gibt diesen als 4-20 mA Signal aus. Die Sensoren wurden vor Versuchsbeginn durch eine Zweipunktkalibrierung mit den Pufferlösungen pH 4 und pH 7 kalibriert. Da die Sensoren während des Versuchs nicht ausgebaut werden konnten, wurden diese mit dem pH-Meter (Fa. WTW, Typ pH323) bei den Probenahmen aus dem Hydrolysefermenter und dem Methanreaktor auf Plausibilität überprüft.

Hydrolysefermenter

Der in dem Hydrolysefermenter im Winkel von 15 Grad eingebaute pH-Sensor (Fa. Endress + Hauser, Typ Orbipac CPF81D) war mit einer robusten Flachmembran für faserige Prozessbedingungen ausgerüstet und ist für Messungen im Bereich von pH 0-14 und von 0-110 °C einsetzbar. Außerdem wurde dieser Sensor durch eine KNO₃-Elektrodenbrücke gegen Elektrodengifte geschützt (Endress + Hauser, 2008b).

Methanreaktor

Die Glaselektrode (Fa. Endress + Hauser, Typ Orbisint CPS11D) mit einem Messbereich von pH 0-14 und von 0-135 °C wurde senkrecht von oben in dem ersten Methanreaktor eingebaut (Endress + Hauser, 2008c).

3.2.4 Temperatur

Hydrolysefermenter

Die Temperatur in dem Hydrolysefermenter wurde mit dem Widerstandsthermometer Pt 100 (Fa. Jumo, Typ 902030/10-402-1003-1-7-50-104/000) erfasst.

Methanreaktor

Zur Temperaturmessung war in dem Methanreaktor eine 75 cm lange Messsonde eingebaut, die an ihrer Spitze mit einem Pt 1 000 Thermoelement versehen war.

3.2.5 Durchfluss

Der Durchflussmesser (Fa. Endress + Hauser, Typ Promag 53P) war ein magnetisch-induktives Durchflussmessgerät, welches nach dem Faraday'schen Induktionsgesetz in einem Leiter, der sich in einem Magnetfeld bewegt, eine Spannung induziert. Dem bewegten Leiter entsprach der fließende Messstoff. Die induzierte Spannung war proportional zur Durchflussgeschwindigkeit und wurde über zwei Messelektroden dem Messverstärker zugeführt. Das Durchflussvolumen wurde über den Rohrquerschnitt berechnet. Der Messbereich der Durchflussgeschwindigkeit betrug $0,01-10 \text{ m s}^{-1}$. Das Durchflussvolumen wurde über einen Impulsausgang in der Steuerung gespeichert (Endress + Hauser, 2010).

3.3 Laboranalysen

3.3.1 Trockensubstanzgehalt / organischer Trockensubstanzgehalt

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 (Gl. 3).

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

- 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 flüchtige Substanzen wie Alkohole und flüchtige Fettsäuren verdampfen, muss dieser zur Bestimmung des oTS-Gehaltes korrigiert werden (Gl. 4) (Weißbach und Strubelt, 2008).

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

- AA Summe Gehalt an Alkoholen [g kg⁻¹]
 PD Gehalt an 1,2-Propandiol [g kg⁻¹]
 MS Gehalt an Milchsäure [g kg⁻¹]
 NFS Summe Gehalt an niederen Fettsäuren [g kg⁻¹]
 TS Trockensubstanzgehalt [%]
 TS_k Gärsäuren korrigierter Trockensubstanzgehalt [%]

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

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

oTS	organischer Trockensubstanzgehalt bezogen auf den Trockensubstanzgehalt [%]
TS_k	Gärsäuren korrigierter Trockensubstanzgehalt [%]
m_{FM}	Masse des „Tiegels“ nach der Probenzugabe [g]
m_T	Masse des leeren „Tiegels“ [g]
m_{oTS}	Masse des „Tiegels“ nach der Veraschung [g]

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

3.3.2 Flüchtige Fettsäuren, Alkohole, Zuckerverbindungen

Die Proben 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

Ca. ein Gramm flüssiges Probenmaterial oder acht Gramm der Suspension aus den Feststoffen wurden in Erlenmeyerkolben eingewogen und mit einem Milliliter 17 %-iger 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. Birschhoff mit RI-Detektor, BioRad Aminex HPLC Säule HPX-87H und BioRad-Vorsäule HPX-87H) zugeführt.

3.3.3 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⁻¹ 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.

3.3.4 Pufferkapazität

In Zentrifugalgläser wurden 50 g Probenmaterial eingewogen, mit der Kühlzentrifuge (Fa. Hermle, Typ Z323) bei 5 000 Upm zentrifugiert und der Überstand in Vorratsgefäße überführt. Die Bestimmung der Pufferkapazität erfolgte mittels Titrationsverfahren, wobei zehn Milliliter des flüssigen Überstands mit 30 ml destilliertem Wasser verdünnt und durch einen automatischen Probengeber (814 sample Prozessor - Metrohm Filderstadt) dem Titrator (785 DMP Titrino - Metrohm Filderstadt) zugeführt werden. Es wurde solange 0,1N Schwefelsäure titriert bis ein pH-Wert von 4,4 erreicht war. Der Verbrauch an Schwefelsäure ist äquivalent zur Pufferkapazität.

3.3.5 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 4).

Tabelle 4: Analyseparameter und Methode der Analysen nach „Weender / van Soest“ der Maissilage

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

3.3.6 Gesamtkohlenstoff / Gesamt organischer Kohlenstoff

Mit Hilfe des TOC-Analysators Multi N/C 2100S (Fa. Analytik Jena AG) wurde der Gesamtkohlenstoffgehalt (TC-Gehalt) und der anorganische Kohlenstoffgehalt (TIC-Gehalt) bestimmt. Anschließend wurde der organische Kohlenstoffgehalt (TOC-Gehalt) rechnerisch durch Subtraktion des TIC-Wertes vom TC-Wert ermittelt (Analytik Jena AG, 2014). Zur Ermittlung des TC-Wertes wurde eine Probe in einem Verbrennungsofen bei ca. 800°C erhitzt, damit der komplette Kohlenstoff zu CO₂ oxidiert. Daraufhin wurde mit einem nichtdispersiven Infrarotsensor (NDIR-Sensor) die CO₂-Konzentration erfasst und daraus anschließend der TC-Wert bestimmt. Zur Ermittlung des TIC-Wertes wurde die Probe mit zehnpromzentiger Phosphorsäure angesäuert. Mittels eines NDIR-Sensors wurde das ausgetriebene CO₂ erfasst und der TIC-Wert bestimmt.

3.3.7 Hohenheimer Biogasertragstest

Zur Messung des Biogas- und Methanertragspotentials der Substrate und Gärreste wurde der „Hohenheimer Biogasertragstest“ (HBT) eingesetzt. Dies ist ein Labor-Batch-Test nach der VDI Richtlinie 4630 (VDI, 2006), der sich durch eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auszeichnet. Als Fermenter werden Glasspritzen mit einem Volumen von 100 ml eingesetzt. Diese werden mit

einem Inoculum und dem Probenmaterial befüllt. Jede Probe wird mit drei Wiederholungen analysiert. Die Spritzen wurden durch einen motorgetriebenen Rotor durchmischt. Dieser ist zur Beheizung auf $37 \pm 0.5 \text{ °C}$ in einen Inkubator eingebaut. Der Test wurde für eine Dauer von 35 Tagen durchgeführt. Das produzierte Gasvolumen wurde direkt von den Spritzen mit einer Genauigkeit von einem Milliliter abgelesen, wenn mindestens 20 ml Gas produziert waren. Die Methankonzentration wurde mit dem Gasmessgerät AGM 10 (Pronova Analysetechnik) erfasst. Die Gasvolumina wurden auf Normbedingungen (1,013 hPa, 273.15 K) korrigiert.

3.3.8 Nasssiebanalyse

Zur Analyse der Partikelgrößenverteilung wurden Nasssiebanalysen mit der Vibrations - Siebmaschine Analysette 3 SPARTAN (Fritsch GmbH) durchgeführt. Die Siebkaskade bestand aus acht Testsieben nach ISO 3310-1 (Durchmesser 200 mm, Höhe 50 mm) mit ansteigenden Maschenweiten (0.063 mm, 0.125 mm, 0.25 mm, 0.5 mm, 1 mm, 2 mm, 4 mm und 6.3 mm). Zuerst wurden 100 g Probenmaterial für mindestens eine Stunde in einem Liter destillierten Wasser eingeweicht. Anschließend wurde die Probe auf das oberste Sieb gegeben und für zehn Minuten bei einem Wasserfluss von $2,9 \text{ l min}^{-1}$ und einer Amplitude von zwei gesiebt. Jedes Sieb wurde danach in ein Filterpapier MN 615 (Machery-Nagel GmbH & Co. KG) überführt. Das Tara Gewicht des Filters und die Trockenmasse des Filters mit Probenmaterial wurden durch Trocknung für 24 h bei 80 °C bestimmt. Jede Probe wurde mit drei Wiederholungen gesiebt.

Die kumulative Partikelgrößenverteilung wurde anschließend mit der Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (RRSB) modelliert. Diese Funktion beschreibt das kumulative Gewicht der Partikel die kleiner sind als eine definierte Maschenweite Gl. 6 (von Blottnitz et al., 2002). Diese Funktion wurde verwendet um die Maschenweite zu bestimmen bei der 50 % und 80 % der Partikelmasse kleiner ist.

$$Q_3(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{d}\right)^n} \quad \text{Gl. 6}$$

$Q_3(x)$	kumulative Partikelgrößenverteilung
x	Partikelgröße (mm)
n	Streuungsparameter
d	Lageparameter (mm)

4 Erzielten Ergebnisse der Arbeitspakete und Vergleich mit Zielsetzungen

4.1 Methodik und Ergebnisse des AP 1

4.1.1 Zielsetzung des AP 1

In zweistufigen Systemen wird während der primären Gärung zunächst die Biomasse in organische Säuren, Alkohole und gelöste Zuckerverbindungen überführt. Diese wasserlöslichen Verbindungen müssen von den unabgebauten Faserstoffen getrennt werden. Im Rahmen des Elast2P Projektes soll dies bereits im Fermenter zu primären Gärung erfolgen.

Im Arbeitspaket 1 sollen hierzu die Einflüsse verschiedener Filter (Porengrößen, Materialien) und Substrate auf die Abtrennung der Intermediate im Hydrolysefermenter untersucht werden. Dazu soll mit Hilfe randomisierter Versuchsdurchläufe drei verschiedene Filterporengrößen mit drei verschiedenen Substraten getestet werden um herauszufinden, bei welcher Kombination ein erhöhter spezifischer Methanertrag erreicht werden kann.

4.1.2 Methodik und Versuchsplanung im AP 1

Der Aufbau der Versuchsanlage (Kapitel 3.1) für (die Versuche zur Abtrennung der Intermediate) (MS 1.1.1) konnte wie geplant abgeschlossen werden. Die Untersuchungen zum Einfluss der Abtrenntechnik auf die Intermediatbildung (MS 1.1.2) wurden aus statistischen Gründen mit den Untersuchungen zum Einfluss der Substrate auf die Intermediate (MS 1.1.3) zusammengelegt. Einen Einfluss auf den Zeitplan und auf die Zusammenarbeit mit anderen Projektpartnern hatte diese Änderung nicht. Alle geplanten Versuche konnten bis zum Ende des Projektes wie geplant abgeschlossen werden. Der Zeitplan des Arbeitstaktes ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Zeitplan des AP1

AP 1: Abtrennung der Intermediate	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
Aufbau der Versuchsanlage u. der Messtechnik	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25																																	
Untersuchung z. Einfluss der Maschenweite auf Intermediatbildung							0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20																							
Untersuchung z. Einfluss des Substrates auf Intermediatbildung																	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20											
Langzeittest des optimierten Systems der Intermediatbildung																													0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30					
Berichterstellung																																					0,25	0,25	0,25
Meilensteine							1.1.								1.2.																								

4.1.2.1 Versuchsplanung

Nach der Erarbeitung des Versuchsplans (Tabelle 6) wurde mit den Versuchen begonnen. Um die Abtrennung der Intermediate im Fermenter zu verbessern werden randomisierte Untersuchungen mit drei verschiedenen Filterporengrößen (25 µm, 50 µm und 100 µm) und drei verschiedenen Substraten (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) durchgeführt. Hierbei lag der Focus auf den Porengrößen der Membranen.

Tabelle 6: Versuchsplan zur Untersuchung der Auswirkung unterschiedlicher Filterporengrößen und Substrate auf die Intermediate der Hydrolysestufe

	Dauer	Anlage 1		Anlage 2	
		Filterporengröße	Substrat	Filterporengröße	Substrat
Testphase	25 d	25 µm	Heu/Stroh	25 µm	Heu/Stroh
Anfahrphase 1	15 d	25 µm	Heu/Stroh	25 µm	Heu/Stroh
Versuchsphase 1	20 d				
Anfahrphase 2	15 d	50 µm	Mais	100 µm	Zuckerrübe
Versuchsphase 2	20 d				
Anfahrphase 3	15 d	100 µm	Heu/Stroh	50 µm	Zuckerrübe
Versuchsphase 3	20 d				
Anfahrphase 4	15 d	50 µm	Zuckerrübe	100 µm	Heu/Stroh
Versuchsphase 4	20 d				
Anfahrphase 5	15 d	100 µm	Zuckerrübe	25 µm	Zuckerrübe
Versuchsphase 5	20 d				
Anfahrphase 6	15 d	25 µm	Zuckerrübe	100 µm	Mais
Versuchsphase 6	20 d				
Anfahrphase 7	15 d	100 µm	Mais	50 µm	Heu/Stroh
Versuchsphase 7	20 d				
Anfahrphase 8	15 d	50 µm	Heu/Stroh	25 µm	Mais
Versuchsphase 8	20 d				
Anfahrphase 9	15 d	25 µm	Mais	50 µm	Mais
Versuchsphase 9	20 d				

Zwischen jedem Versuchsdurchgang wurde ein Neustart der zwei Versuchsanlagen durchgeführt, wobei diesen jeweils 70 l Wasser, 20 l Dünngülle, 140 g Milchsäure, 160 g Essigsäure und 2 kg Maissilage zugeführt werden. Die Raumbelastung betrug $7,5 \text{ kg}_{\text{OTS}} \text{ m}^{-3} \text{ d}^{-1}$, bei einem Soll-pH-Wert von 5,75 und einer Temperatur von 60 °C im Hydrolysefermenter. Die Temperatur des Methanreaktors lag bei 38 °C.

4.1.2.2 Laboranalysen

Bei diesen Versuchen wurden das Substrat, der Gärrest, der Hydrolysefermenter und der Methanreaktor beprobt. Die durchgeführten Laboranalysen sowie die an den Anlagen erfassten Parameter sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Erfasste Parameter der Versuche des AP1

	Substrat	Gärrest	Hydrolysefermenter	Methanreaktor
Erfasste Parameter				
Frischmasse	1 / Tag	1 / Tag		
Gaszusammensetzung (Kapitel 3.2.1)			1 / Tag	1 / Tag
Gasmenge (Kapitel 3.2.1)			1 / Tag	1 / Tag
pH-Wert (Kapitel 3.2.1)			1 / Minute	1 / Minute
Temperatur (Kapitel 3.2.4)			1 / Minute	1 / Minute
Austauschmenge (Kapitel 3.2.5)			Austauschvorgang	
Laboranalysen				
TS/oTS (Kapitel 3.3.1)	1 / Woche	1 / Tag		
Weender/ van Soest (Kapitel 3.3.2)	1 / Versuchsphase	1 / Versuchsphase		
Theo. Biogasertrag (Kapitel 3.3.7)	1 / Versuchsphase	1 / Versuchsphase		
FFS/Alkohole/ Zuckerverbindungen (Kapitel 3.2.1)	1 / Woche (außer Heu/Stroh)	1 / Woche	3 / Woche	3 / Woche
CSB (Kapitel 3.3.3)			3 / Woche	3 / Woche
Pufferkapazität (Kapitel 3.3.4)			1 / Woche	1 / Woche

4.1.3 Ergebnisse im AP 1

4.1.3.1 Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf den pH-Wert im Hydrolysefermenter und im Methanreaktor

Die Verteilungen der gemessenen pH-Werte im Hydrolysefermenter sind in Abbildung 6 dargestellt.

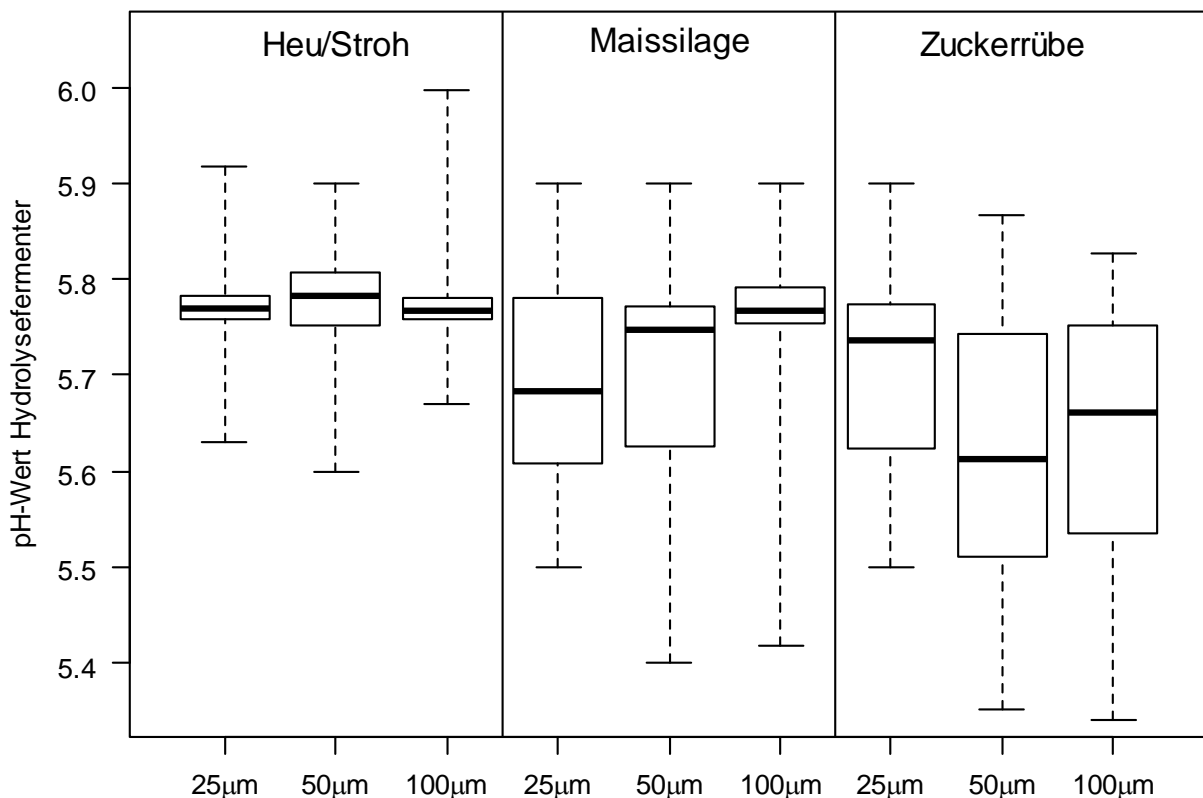


Abbildung 6: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf den pH-Wert im Hydrolysefermenter.

Bei dem Heu/Stroh Substrat konnten die geringsten Schwankungen des pH-Wertes im Hydrolysefermenter beobachtet werden. Der Mittelwert des pH-Wert betrug bei dem Substrat Heu/Stroh bei allen drei Filterporengrößen pH 5,77. Bei der Maissilage betrug der Mittelwert des pH-Wertes 5,69 bei den Filterporengrößen 25 und 50 µm. Diese Filterporengrößen zeigten deutlich größere Schwankungen des 25 und 75 % Quartils sowie des Minimal- und Maximalwerts als das Substrat Heu/Stroh.

Die Vergrößerung der Filterporengröße auf 100 μm führte zu einer deutlichen Verringerung der Schwankungen des 25 und 75 % Quartils sowie zu einem Anstieg des Mittelwerts auf pH $5,76 \pm 0,06$. Die größten Schwankungen des pH-Wertes konnten bei der Zuckerrübe beobachtet werden. Der Mittelwert betrug bei einer Filterporengröße von 25 μm pH $5,70 \pm 0,10$, bei 50 μm pH $5,61 \pm 0,13$ und bei 100 μm pH $5,63 \pm 0,12$ (Abbildung 6).

Im Methanreaktor konnten keine großen Schwankungen des pH-Wertes durch die unterschiedlichen Substrate und Filterporengrößen beobachtet werden. Der pH-Wert lag in allen Versuchsphasen in dem für Methanreaktoren typischen Bereich zwischen pH 7,1 und pH 7,6. Die Methanreaktoren zeigten eine sehr hohe Prozessstabilität, da es bei den hohen CSB-Frachten der Zuckerrübe zu keinem Abfall des pH-Wertes im Methanreaktor kam (Abbildung 7).

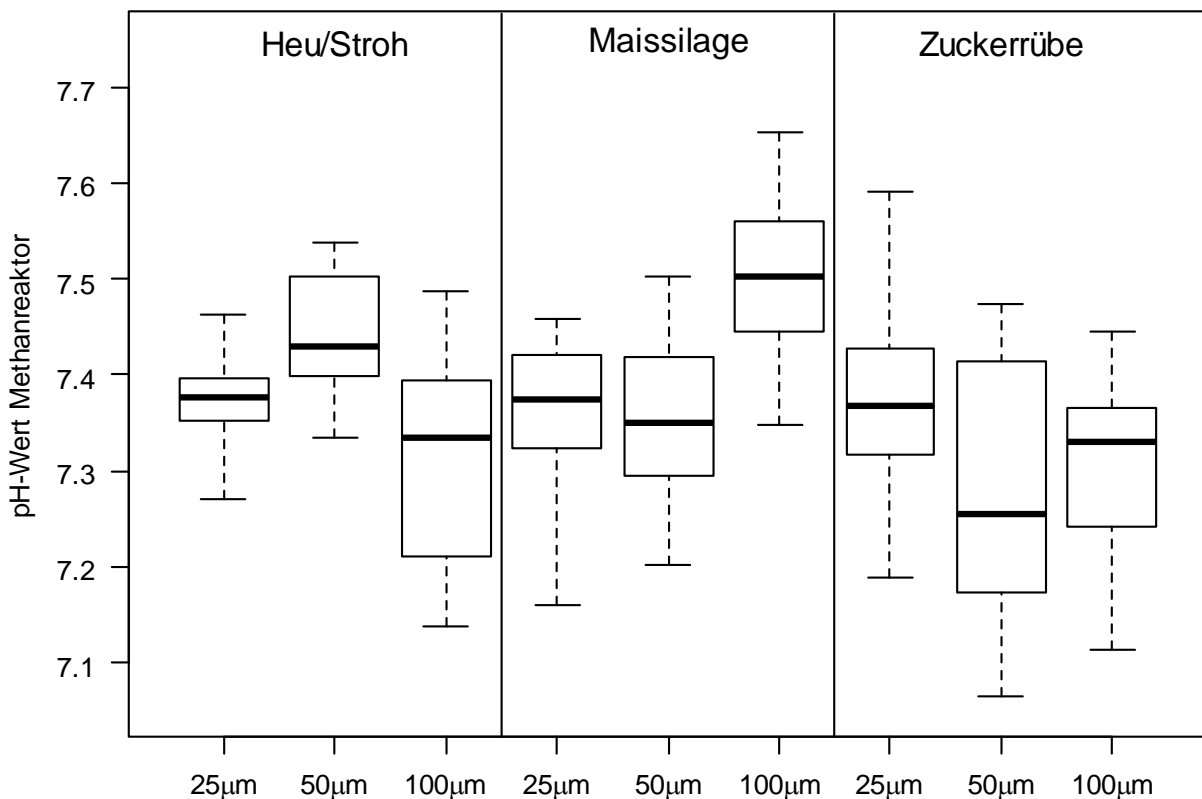


Abbildung 7: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 μm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf den pH-Wert im Methanreaktor.

4.1.3.2 Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf die tägliche CSB-Fracht

In Abbildung 8 ist die CSB-Fracht dargestellt die täglich aus dem Hydrolysefermenter in den Methanreaktor gepumpt wurde. Die CSB-Fracht des Heu/Stroh Substrates betrug bei einer Filterporengröße von 25 μm $132,10 \pm 44,74 \text{ g d}^{-1}$. Eine Vergrößerung der Filterporengröße auf 50 μm führte zu einem Anstieg der CSB-Fracht um 43,31 % auf $233,27 \pm 120,79 \text{ g d}^{-1}$. Bei der Filterporengröße 100 μm kam es zu einem Rückgang der CSB-Fracht um 35,3 g d^{-1} im Vergleich zu der Filterporengröße 50 μm . Bei der Maissilage (Filterporengröße 25 μm) war die CSB-Fracht mit $505,36 \pm 176,6 \text{ g d}^{-1}$ deutlich höher als bei dem Substrat Heu/Stroh. Eine Erhöhung der Filterporengröße auf 50 μm führte zu einem Anstieg der CSB-Fracht um 27,8 % (Filterporengröße 100 μm Anstieg um 13,41 %). Bei dem Substrat Zuckerrübe konnten die höchsten CSB-Frachten ermittelt werden. Diese betrug bei einer Filterporengröße von 25 μm $849,99 \pm 184,37 \text{ g d}^{-1}$ und erreichte bei der Filterporengröße 50 μm das Maximum mit $1067,09 \pm 171,35 \text{ g d}^{-1}$. Die Steigerung der Filterporengröße auf 100 μm führte zu einem Rückgang der CSB-Fracht um 4,40 %.

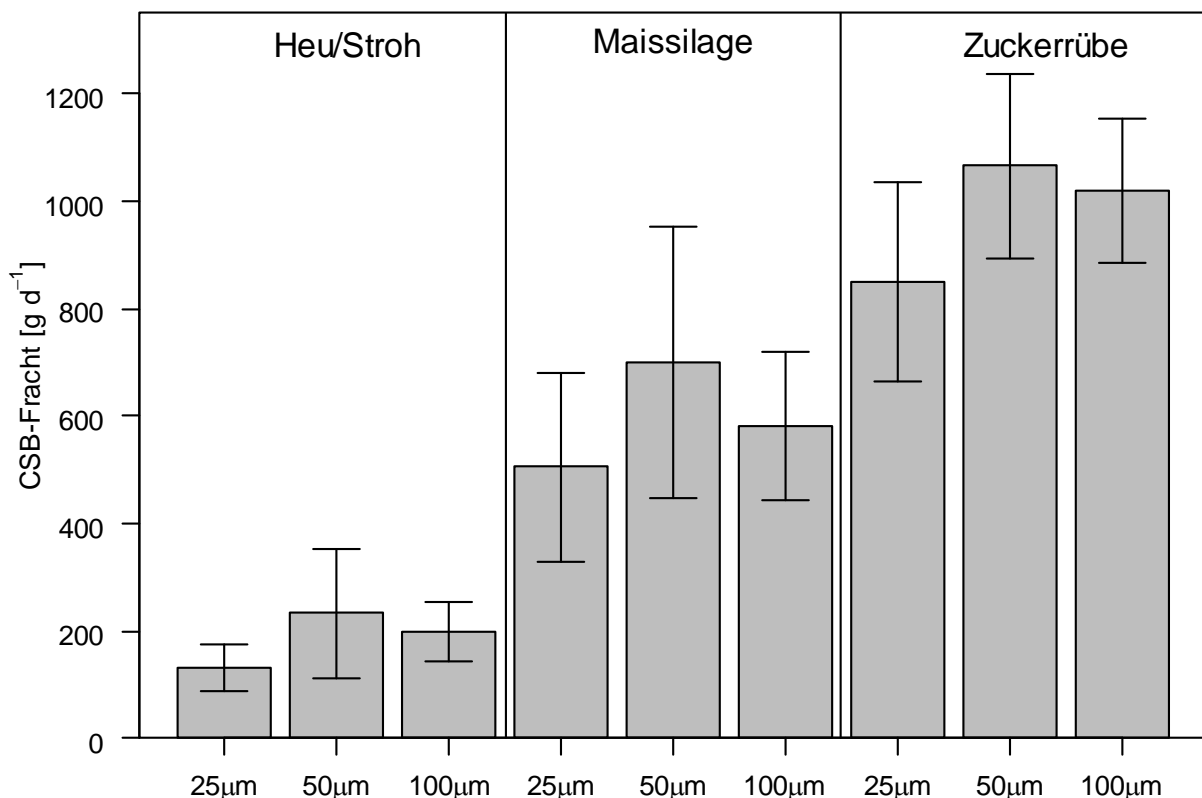


Abbildung 8: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 μm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die CSB-Fracht die täglich aus dem Hydrolysefermenter in den Methanreaktor gepumpt wurde.

Diese Ergebnisse zeigen bei allen Substraten ein Anstieg der CSB-Fracht bei einer Vergrößerung der Filterporengröße von 25 µm auf 50 µm. Jedoch führte die Erhöhung der Filterporengröße auf 100 µm zu einer Verringerung der CSB-Fracht, im Vergleich zu der Filterporengröße 50 µm. Außerdem konnte eine deutliche Steigerung der CSB-Fracht bei der Abnahme des lignocellulose Gehaltes im Substrat ermittelt werden.

4.1.3.3 Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf die Konzentration und die Zusammensetzung der Intermediate im Hydrolysefermenter und im Methanreaktor

Abbildung 9 zeigt die Konzentrationen und Zusammensetzungen der Intermediate nach dem Hydrolysefermenter und dem Methanreaktor. Die Summe der Intermediatkonzentration betrug im Hydrolysefermenter bei dem Substrat Heu/Stroh 6,94 g kg⁻¹. Die Summe der Intermediatkonzentration sank bei der Filterporengröße 50 µm um 10,37 % und stieg bei der Filterporengröße 100 µm um 11,2 % an im Vergleich zu der Filterporengröße 25 µm. Bei der Maissilage wurde bei der Filterporengröße 25 µm die minimale (4,850 g kg⁻¹) und bei der Filterporengröße 100 µm die maximale (8,98 g kg⁻¹) Summe der Intermediatkonzentration ermittelt. Bei dem Substrat Zuckerrübe konnte bei einer Filterporengröße von 25 µm eine Summe der Intermediatkonzentration von 7,26 g kg⁻¹ erzielt werden. Eine Vergrößerung der Filterporengröße auf 50 µm führte zu einem Rückgang der Summe der Intermediatkonzentration um 22,04 % (Rückgang bei Filterporengröße 100 µm um 16,1 %).

Als dominierende Säure wurde in allen Versuchsphasen die Essigsäure ermittelt. Eine Vergrößerung der Filterporengröße von 25 µm auf 100 µm führte bei dem Substrat Heu/Stroh zu einer Steigerung der Essigsäurekonzentration um 8,36 %. Jedoch war die Essigsäurekonzentration bei der Filterporengröße 50 µm 4,74 % geringer als bei der Filterporengröße 25 µm. Bei dem Substrat Maissilage kam es zu einem kontinuierlichen Anstieg der Essigsäurekonzentration von 3,45 g kg⁻¹ auf 5,48 g kg⁻¹. Bei dem Substrat Zuckerrübe konnte bei der Filterporengröße 25 µm die höchste Essigsäurekonzentration mit 2,62 g kg⁻¹ ermittelt werden. Bei einer Vergrößerung der Filterporengröße auf 50 µm sank die Essigsäurekonzentration um 19,89 % und bei der Filterporengröße 100 µm um 8,11 %. Bei den Substraten Heu/Stroh und Zuckerrübe konnten nur sehr geringe Einflüsse der Filterporengröße auf die Propionsäurekonzentration (Heu/Stroh 0,53-0,66 g kg⁻¹, Zu-

ckerrübe 0,15-0,26 g kg⁻¹) ermittelt werden. Im Gegensatz dazu stieg die Propionsäurekonzentration bei dem Substrat Maissilage von 0,30 g kg⁻¹ bei Filterporengröße 25 µm auf 0,70 g kg⁻¹ bei Filterporengröße 100 µm an. Die Steigerung der Filterporengröße von 25 µm auf 100 µm bei dem Substrat Heu/Stroh führte zu einem Anstieg der iso-Buttersäurekonzentration um 34,09 % und bei dem Substrat Maissilage um 64,90 %. Bei dem Substrat Zuckerrübe konnte kein Einfluss der Filterporengröße auf die iso-Buttersäurekonzentration ermittelt werden. Bei den anderen Säuren konnten keine großen Einflüsse durch die unterschiedlichen Substrate und Filterporengrößen festgestellt werden. Ethanol konnte nur bei der Maissilage und Zuckerrübe festgestellt werden. Die Ethanol Konzentration lag bei dem Substrat Maissilage zwischen 0,06 und 0,13 g kg⁻¹. Eine Maximale Ethanol Konzentration von 1,64 g kg⁻¹ konnte bei dem Substrat Zuckerrübe und einer Filterporengröße von 25 µm ermittelt werden. Eine Steigerung der Filterporengröße auf 50 µm und 100 µm führte zu einem Rückgang der Ethanol Konzentration um 42,07 % (Abbildung 9).

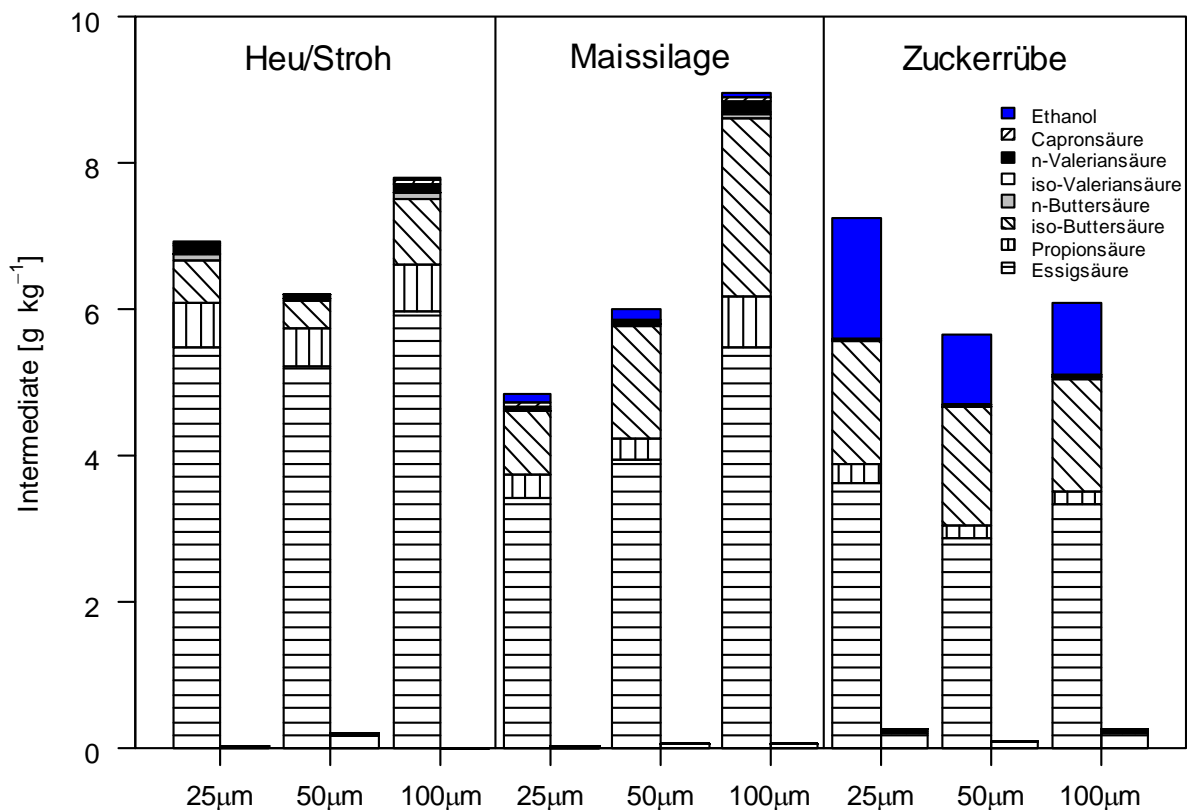


Abbildung 9: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 µm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung der Intermediate im Hydrolysefermenter (linker Balken) und im Methanreaktor (rechter Balken).

In dem Methanreaktor wurden bei dem Substrat Heu/Stroh und der Filterporengröße 50 μm 96,3 %, sowie bei den Filterporengrößen 25 und 100 μm über 99 %, der zugeführten Säuren abgebaut. Bei dem Einsatz des Substrates Maissilage betrug der Abbaugrad an organischen Säuren in allen Versuchsphasen über 98,8 %. Der Einsatz des Substrates Zuckerrübe führte zu einem organischen Säureabbau zwischen 95,4 und 98,1 % (Abbildung 9).

4.1.3.4 Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf die die Zusammensetzung der Gase im Hydrolysefermenter und im Methanreaktor

Die Zusammensetzung der Gase im Hydrolysefermenter ist in Abbildung 10 dargestellt.

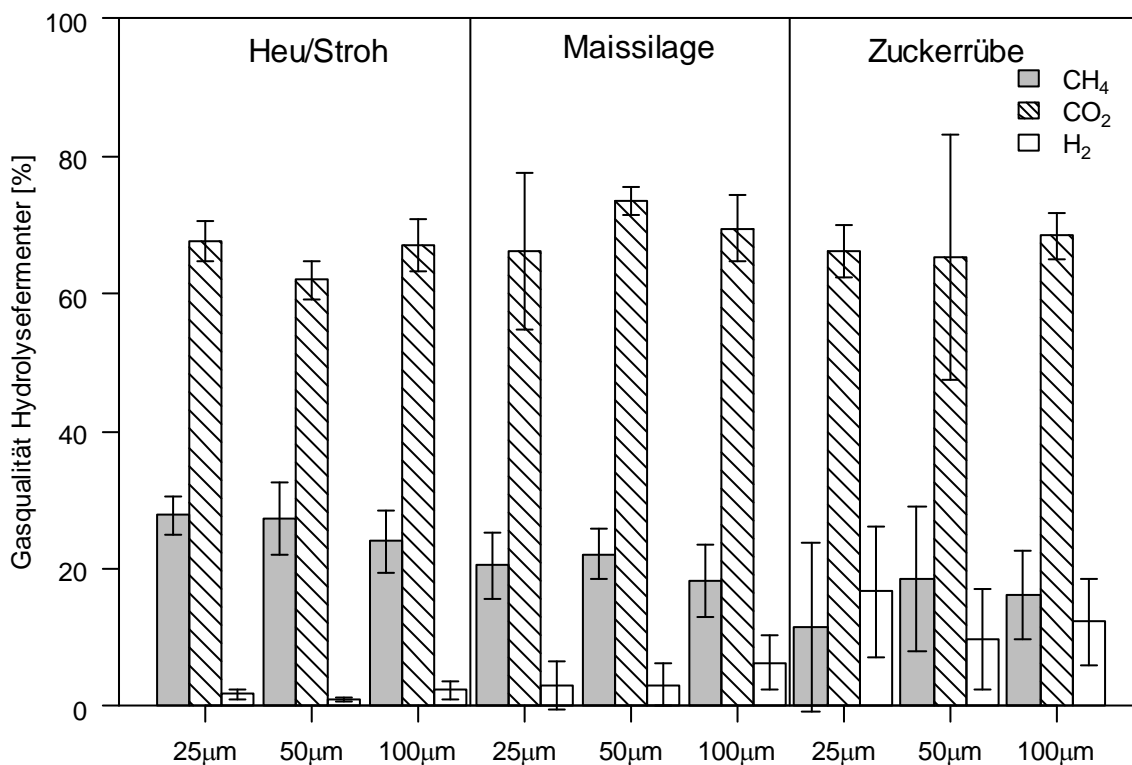


Abbildung 10: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 μm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung des Gases im Hydrolysefermenter.

Die Methankonzentration im Hydrolysefermenter betrug bei dem Heu/Stroh Substrat bei einer Filterporengröße von 25 μm $27,76 \pm 2,79$ % und sank mit einem Anstieg der Filterporengröße auf 100 μm auf $24,03 \pm 4,59$ % ab. Die Wasserstoffkonzentration betrug bei allen Filterporengrößen circa 2 %. Bei dem Substrat Maissilage lag die Methankonzentration bei allen Filterporengrößen zwischen 18,26 und 22,13 %. Die Wasserstoffkonzentration betrug bei der Filterporengrößen 25 und 50 μm circa 3 % und verdoppelte sich bei einer Filterporengröße von 100 μm auf $6,28 \pm 3,99$ %.

Die deutlichsten Effekte auf die Gasqualität im Hydrolysefermenter konnten bei der Zuckerrübe detektiert werden. Die Methankonzentration stieg von $11,83 \pm 12,44$ % bei einer Filterporengröße von $25 \mu\text{m}$ auf $16,45 \pm 4,46$ % bei einer Filterporengröße von $50 \mu\text{m}$ an. Ein weiterer Anstieg der Filterporengröße auf $100 \mu\text{m}$ führte zu einem Rückgang der Methankonzentration um $1,84$ %. Im Gegensatz dazu nahm die Wasserstoffkonzentration von $16,45 \pm 9,58$ % (Filterporengröße $25 \mu\text{m}$) auf $9,57 \pm 7,20$ % (Filterporengröße $50 \mu\text{m}$) ab. Bei der Filterporengröße $100 \mu\text{m}$ betrug die Wasserstoffkonzentration $12,33 \pm 6,30$ %. Als Rest wurde in allen Versuchsphasen eine Kohlenstoffdioxidkonzentration zwischen $61,59$ und $73,59$ % erfasst (Abbildung 10).

Im Methanreaktor konnten keine größeren Schwankungen der Gaszusammensetzung beobachtet werden. Die Methankonzentration betrug im Mittelwert über alle Versuchsphasen $69,90 \pm 1,82$ % und die Kohlenstoffdioxidkonzentration $30,67 \pm 2,43$ % (Abbildung 11).

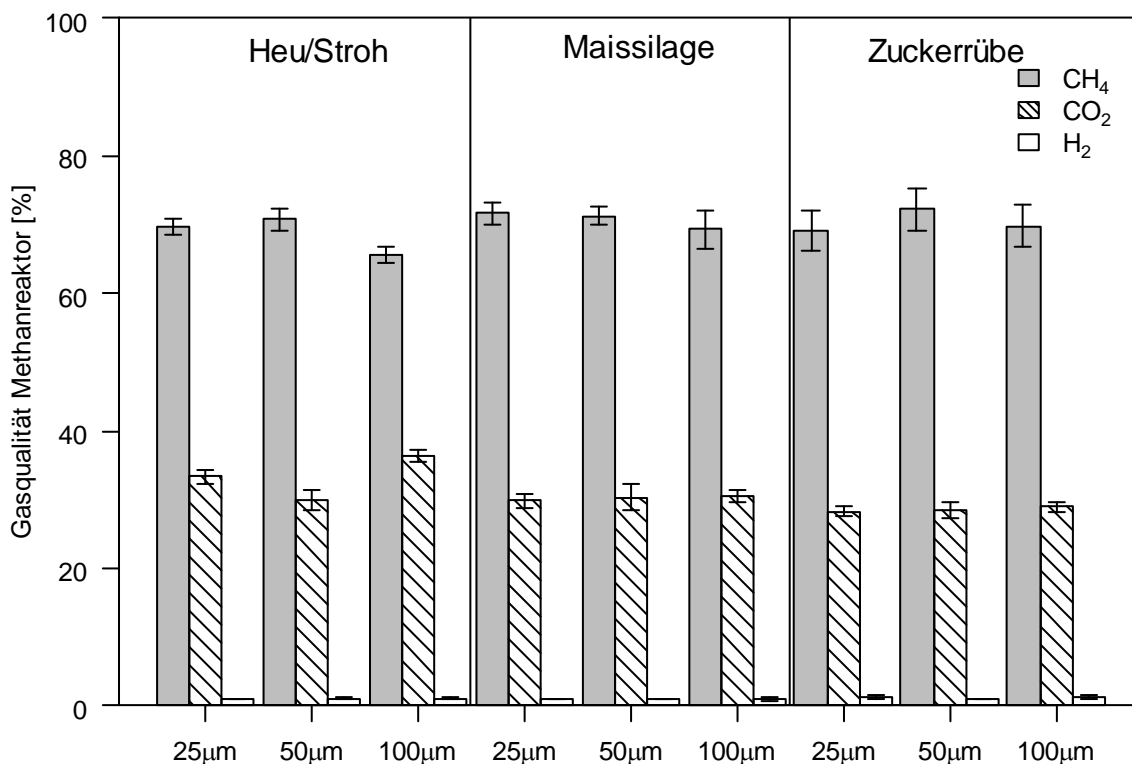


Abbildung 11: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und $100 \mu\text{m}$) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die Zusammensetzung des Gases im Methanreaktor.

4.1.3.5 Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf den spezifischen Methanertrag der Gesamtanlage

Der Einfluss des Substrates und der Filterporengröße auf den spezifischen Methanertrag ist in Abbildung 12 dargestellt.

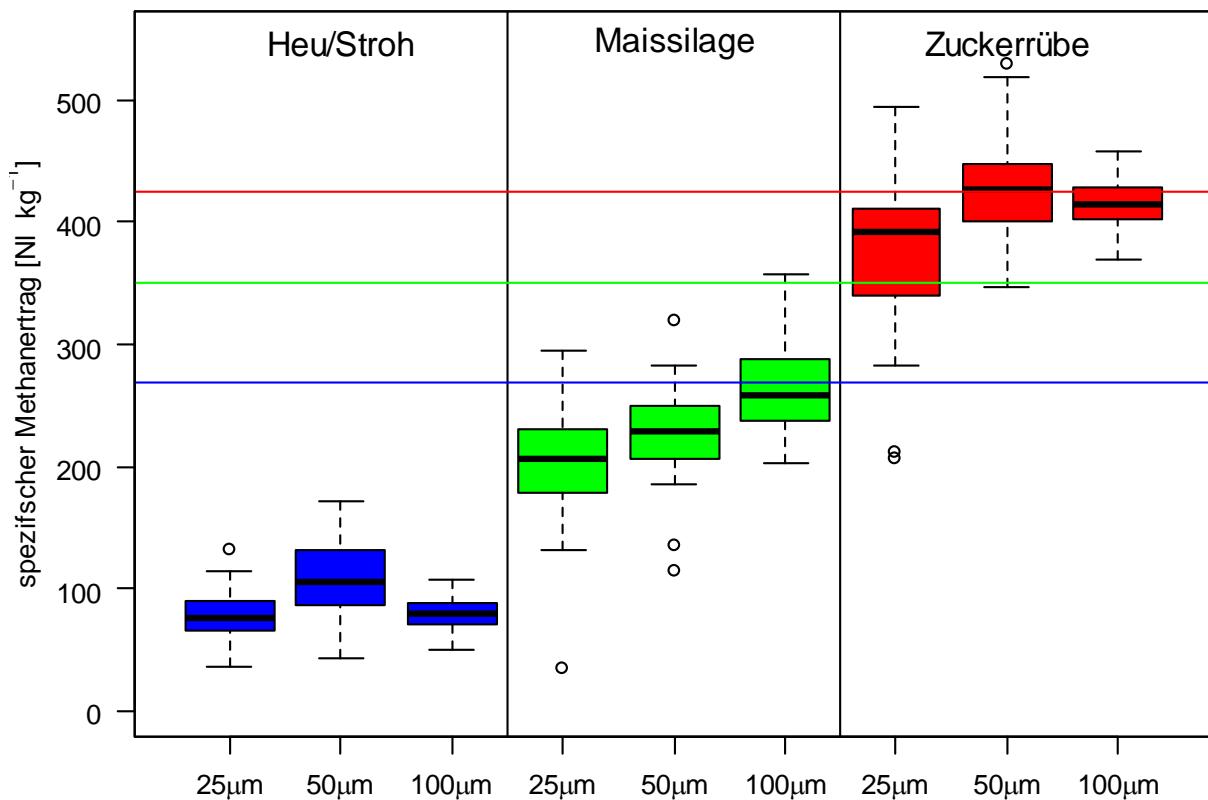


Abbildung 12: Einfluss der Filterporengröße (25, 50 und 100 μm) und des Substrates (Heu/Stroh, Mais, Zuckerrüben) auf die spezifischen Methanerträge im zweistufigen System (Boxplot) und die theoretisch realisierbaren spezifische Methanerträge im HBT (Linien) gemessen.

Die durchgeführten Versuche zeigen bisher nur einen geringen Einfluss der Porengröße auf die spezifischen Methanerträge der Gesamtanlage. Der spezifische Methanertrag des Heu/Stroh Gemischs beträgt circa $78 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$ bei den Filterporengrößen 25 und 100 μm. Bei der Filterporengröße 50 μm wurde ein spezifischer Methanertrag von $108,41 \pm 31,15 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$ ermittelt. Dieser Methanertrag ist damit im Durchschnitt um 73,86 % geringer als der im HBT ermittelte Wert. Bei der Maissilage konnte ein leichter Anstieg des spezifischen Methanertrages mit ansteigender Filterporengröße (Filterporengröße 25 μm $203,17 \pm 48,18 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$ und Filterporengröße 100 μm $263,81 \pm 36,63 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$) ermittelt werden. Die Differenz zu dem im HBT ermittelten Wert ist mit

28,22 % deutlich geringer als bei dem Substrat Heu/Stroh. Der spezifische Methanertrag der Zuckerrübe beträgt bei der Filterporengröße 25 µm $370,03 \pm 79,64 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$. Bei der Filterporengröße 50 µm ($430,25 \pm 48,88 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$) und 100 µm ($414,80 \pm 22,63 \text{ l kg}^{-1} \text{ oTS}$) konnte ein etwas höherer spezifischer Methanertrag ermittelt werden. Bei dem Substrat Zuckerrübe konnte daher kein Unterschied zwischen dem zweistufigen System und dem Hohenheimer Biogasertragstest ermittelt werden. Diese Versuche bestätigen, wie in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben, dass in zweistufigen Systemen bei pH-Werten unter sechs die spezifischen Methanerträge von schwer abbaubaren Substraten wie Heu/Stroh deutlich unter den Erwartungswerten im Batchtest liegen (Abbildung 12).

4.2 Methodik und Ergebnisse des AP 2

4.2.1 Zielsetzung des AP 2

Im Rahmen des AP II soll untersucht werden, ob ein mechanisch-enzymatischer Aufschluss der im AP I abgetrennten nicht abgebauten Faserstoffe sich positiv auf deren Abbaubarkeit auswirkt. Nicht abgebaute Faserstoffe bestehen im Wesentlichen aus ligno-cellulolytischen Verbindungen, die anaerob nicht abbaubar sind. Unter aeroben Bedingungen können diese jedoch durch Pilze aufgeschlossen werden. Ebenso ist bekannt, dass ein mechanischer Aufschluss die Abbaubarkeit dieser Verbindungen erhöht.

4.2.2 Methodik und Versuchsplanung im AP 2

Nach erfolglosen Testvermahlungen mit Korundscheiben-, Zahnkolloid- und Lochscheibenmühlen wurde von diesen Techniken zur mechanischen Aufbereitung der Gärreste abgesehen. Nach weiteren Testvermahlungen mit verschiedenen Techniken diverser Hersteller wurde eine Kugelmühle der Firma Fritsch als die geeignetste Technik angesehen und das Gerät beschafft. Diese Änderungen gegenüber dem Antrag sind rein technischer Natur und führen zu keiner Beeinflussung der Ziele oder der Zielerreichung und sind mit den Verbundpartnern abgeklärt. Zur Vervollständigung des Teststandes wurde noch ein Nasssiebanalysegerät der Firma Fritsch beschafft. Die Versuche zur mechanischen Gärrestaufbereitung wurden zur statistischen Absicherung mehrmals wiederholt. Außerdem wurden Untersuchungen zur mechanisch-enzymatischen Aufbereitung der Gärreste durchgeführt. Dazu wurde der Einfluss verschiedener Pilzbrut zugaben getestet. In einem

Schneckenseparator an der Praxisbiogasanlage und mit einer Spindelpresse an dem zweistufigen System. Die Zusammensetzungen der Gärreste ist in Tabelle 10 dargestellt (Lindner et al., 2015).

Tabelle 10: TS-Gehalt, oTS-Gehalt sowie die Gehalte an organischen Säuren der Gärreste des zweistufigen Systems und der Praxisbiogasanlage bezogen auf die Frischmasse.

Eigenschaften	Gärrest	Gärrest	Gärrest	Einheit
	Zweistufig Maissilage	Zweistufig Heu / Stroh	Praxisbiogas- anlage	
TS-Gehalt	16,9±1,1	18,6±1,0	22,6±1,3	%
oTS-Gehalt	15,6±1,0	17,9±1,0	19,0±1,3	%
Essigsäure	3,2±0,6	3,7±1,2	0	g kg ⁻¹
Propionsäure	0,4±0,2	0,4±0,1	0	g kg ⁻¹
n-Buttersäure	1,6±0,4	0,5±0,1	0	g kg ⁻¹
iso-Buttersäure	0	0,05±0,03	0	g kg ⁻¹
n-Valeriansäure	0,01±0,02	0	0	g kg ⁻¹
iso-Valeriansäure	0,07±0,0	0,07±0,03	0	g kg ⁻¹
Capronsäure	0,27±0,4	0	0	g kg ⁻¹

4.2.2.1.2 Mechanische Aufbereitung der Gärreste

Die Gärreste wurden mit der Kugelmühle PULVERISETTE 6 (Fritsch GmbH) in einem Mahlbecher (Volumen 500 ml) und mit acht Mahlkugeln (Durchmesser 30 mm) aus Sinterkorund mit je vier Aufbereitungsintensitäten 0, 2, 5 und 10 min und einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 500 min⁻¹ gemahlen. Von jeder Probe wurden 600 g in vier Mahlzyklen a 150 g gemahlen, vermischt und in verschiedene Probenflaschen für die Analysen abgefüllt. Die Temperaturen wurden vor und nach dem Mahlvorgang mit dem Handthermometer GTH 1160 (Fa. Greisinger electronic GmbH) erfasst (Lindner et al., 2015).

4.2.2.1.3 Durchgeführte Laboranalysen

Die aufbereiteten Gärreste wurden auf folgende Parameter hin analysiert:

- Trockensubstanz- und organische Trockensubstanzgehalte (Kapitel 3.3.1)
- Flüchtige Fettsäuren, Zuckerverbindungen und Alkohole (Kapitel 3.3.2)
- Hohenheimer Biogasertragstest (Kapitel 3.3.7)
- Nasssiebanalysen (Kapitel 3.3.8)

4.2.2.1.4 Berechnete Kenngrößen

Für die Bestimmung der Abbaukinetik wurden die kumulativen spezifischen Methanerträge mit der modifizierten Gompertzfunktion modelliert Gl. 7 (Mönch-Tegeder et al., 2013; Nopharatana et al., 2007).

$$M = P \times \exp \left\{ - \exp \left[\frac{R_m \times e}{P} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} \quad \text{Gl. 7}$$

M	kumulativer spezifischer Methanertrag [l kg ⁻¹]
P	Methanertrags Potential [l kg ⁻¹]
R _m	maximale tägliche Methanproduktion [l d ⁻¹]
l	Dauer der Lag Phase [d]
t	Dauer der Analyse [d]

Die Konstanten P, R_m und l wurden mittels linearer Regression geschätzt. Der Zeitpunkt das Volumen der maximalen täglichen Methanproduktion wurde mit der ersten Ableitung von Gl. 7 bestimmt.

Für die statistischen Analysen der Partikelgrößen, des spezifischen Methanertrages und der Abbaukinetik wurde der nichtparametrische Kruskal Wallis Test verwendet. Als Post Test wurde der Tukey Test eingesetzt. Die statistischen Analysen wurden für jeden Gärrest separat durchgeführt.

4.2.2.2 Mechanisch-enzymatische Aufbereitung

4.2.2.2.1 Eingesetzte Gärreste

Für diese Untersuchungen wurde der Heu/Stroh Gärrest und der Gärrest der Praxisbiogasanlage verwendet wie bei den Versuchen zur mechanischen Aufbereitung Kapitel (4.2.2.1.1).

4.2.2.2.2 Mechanische-enzymatische Aufbereitung der Gärreste

Untersuchung 1: Einfluss der Aufbereitungsintensität und Art der Pilzbrutzugabe

Die Gärreste wurden wie in Kapitel 4.2.2.1.2 beschrieben mit einer Aufbereitungsintensität von 2 und 4 min mechanisch aufbereitet. Diese Gärreste wurde anschließend mit 2 % Shiitake-Pilzbrut „*Lentinula edodes*“ gezüchtet auf Weizenkörner beimpft. Die Pilzbrut wurde einmal dem Gärrest

direkt zugegeben und wurde in einer zweiten Variante die letzten 0,5 min in dem Mahlbecher zur besseren Durchmischung mitgemahlen (Tabelle 11).

Tabelle 11: Aufbereitungsintensität, Art der Enzymzugabe sowie die verwendeten Gärreste für die mechanisch enzymatische Aufbereitung der Gärreste.

Aufbereitungsintensität [min]	Enzymzugabe	Gärrest Heu/Stroh	Gärrest Praxisbiogasanlage
2	Pilzbrut	x	x
	Pilzbrut + gemahlen	x	x
5	Pilzbrut	x	x
	Pilzbrut + gemahlen	x	x

Der Gärrest und die Pilzbrut wurden anschließend pro Variante in drei Petrischalen a 50 g aufgeteilt. Diese Gärreste wurden bei einer Temperatur von 25 °C und einer Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % in einem Klimaschrank für eine Dauer von 28 Tagen inkubiert. Nach dieser Inkubationszeit wurde von jeder einzelnen Schale der Massenverlust durch das Pilzwachstum bestimmt. Anschließend wurden die drei Schalen mit dem Thermomix (Vorwerk Deutschland Stiftung & Co. KG, Wuppertal) für die weiteren Analysen homogenisiert.

Untersuchung 2: Einfluss der Inkubationszeit

Die Gärreste wurden ebenfalls wie in Kapitel 4.2.2.1.2 beschrieben mit einer Aufbereitungsintensität von 4 min mechanisch aufbereitet. Zur Abtötung aller Pilzsporen wurden die gemahlen Proben mit einem vertikalen Standautoklaven (Systech VX 150, Fa. Systec GmbH, Linden) bei 121 °C für 30 min autoklaviert. Diesen Gärresten wurden anschließend 2 % Shiitake-Pilzbrut „*Lentinula edodes*“ zugegeben und durch ein minütiges Mahlen mit der Kugelmühle vermischt. Anschließend wurden die vermischten Gärreste für 0, 5, 10, 20 und 30 Tage in einem Klimaschrank bei einer Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % und einer Temperatur von ca. 25 C inkubiert (Tabelle 12). Dazu wurden pro Aufbereitungszeit drei Wiederholungen (pro Wiederholung vier Petrischalen mit je 50 g Probenmaterial) angesetzt.

Tabelle 12: Aufbereitungsintensität, Inkubationszeit sowie die verwendeten Gärreste für die mechanisch enzymatische Aufbereitung der Gärreste.

Aufbereitungsintensität [min]	Inkubationszeit [d]	Gärrest Heu/Stroh	Gärrest Praxisbiogasanlage
5	0	x	x
	5	x	x
	10	x	x
	20	x	x
	30	x	x

4.2.2.2.3 Durchgeführte Laboranalysen

Die aufbereiteten Gärreste beider Versuche wurden auf folgende Parameter hin analysiert:

- Trockensubstanz- und organische Trockensubstanzgehalte (Kapitel 3.3.1)
- Hohenheimer Biogasertragstest (Kapitel 3.3.7)
- Gesamtkohlenstoff (Kapitel 3.3.6)
- Weender / van Soest (Kapitel 3.3.5)

4.2.3 Ergebnisse des AP 2

4.2.3.1 Mechanische Aufbereitung

4.2.3.1.1 Einfluss der Aufbereitungsintensität auf die Erwärmung und auf die flüchtigen Fettsäuren Konzentrationen

Bei allen Gärresten führte die zwei minütige Aufbereitung zu einem Temperaturanstieg um ungefähr 10 K. Die geringste Erwärmung bei der fünf minütigen Aufbereitung konnte bei dem Heu/Stroh Gärrest mit $15,5 \pm 4,5$ K und die größte bei dem Gärrest der Maissilage mit $24,7 \pm 2,4$ K ermittelt werden. Auch bei der zehn Minuten Variante konnte bei dem Heu/Stroh Gärrest die geringste Erwärmung von $30,0 \pm 8,3$ K ermittelt werden, gefolgt von dem Gärrest der Praxisbiogasanlage mit $34,4 \pm 8,8$ K und das Maximum der Erwärmung mit $37,4 \pm 4,5$ K wurde bei dem Gärrest der Maissilage erreicht (Abbildung 13) (Lindner et al., 2015).

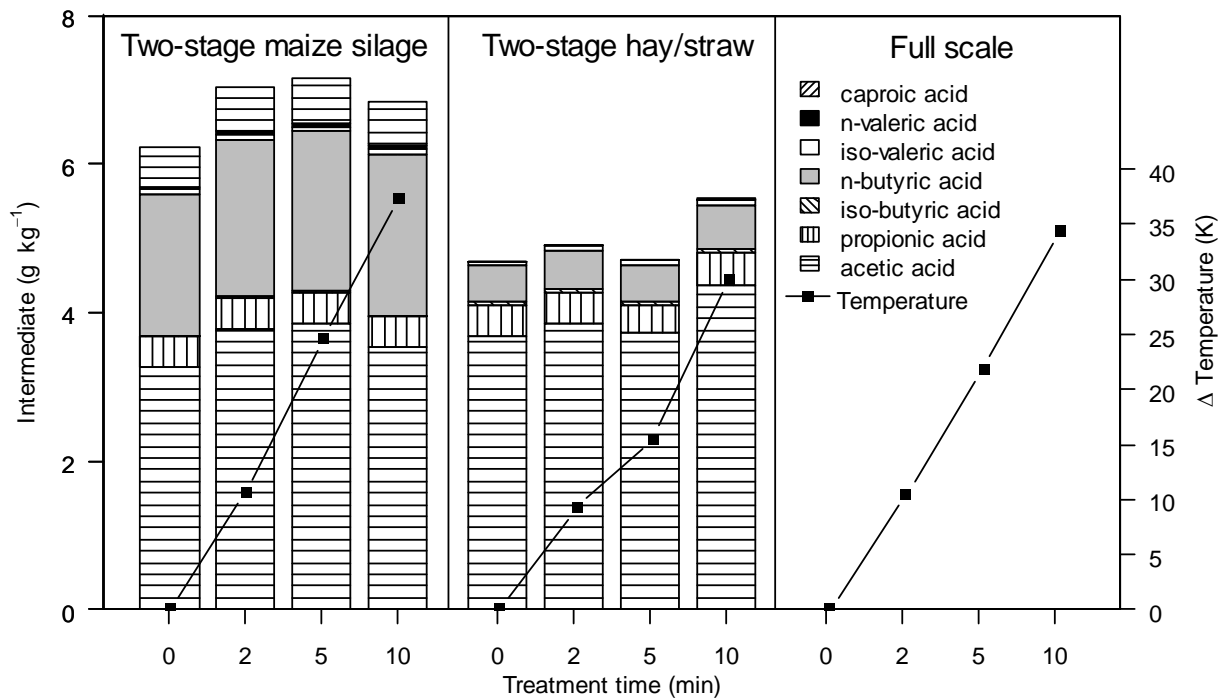


Abbildung 13: Auswirkungen unterschiedlicher Aufbereitungsintensitäten mittels der Kugelmühle auf die Erwärmung und den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren bezogen auf die Frischmasse des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrestes, des zweistufigen Maissilage Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

Die flüchtigen Fettsäure Konzentrationen betragen bei dem unaufbereiteten Heu/Stroh Gärrest $4,7 \text{ g kg}^{-1}$ und bei dem Gärrest der Maissilage $6,3 \text{ g kg}^{-1}$. In dem Gärrest der Praxisbiogasanlage konnten keine flüchtigen Fettsäuren gemessen werden. Alkohole und Zuckerverbindungen waren in allen Gärresten nicht messbar. Durch die zwei und fünf minütige Aufbereitung des Maissilage Gärrestes stieg die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren um 12 % an. Bei der 10 Minuten Variante konnte nur eine Steigerung um 9 % auf $6,8 \text{ g kg}^{-1}$ ermittelt werden. Die zwei und fünf minütige Aufbereitung des Heu/Stroh Gärrestes führte zu fast keiner Änderung der flüchtigen Fettsäuren Konzentrationen. Jedoch zeigte sich durch die 10 minütige Aufbereitung eine Steigerung um 15 % (Abbildung 13) (Lindner et al., 2015).

Essigsäure wurde in dem Heu/Stroh und in dem Maissilage Gärrest als dominierende Säure detektiert. Die Veränderungen der Essigsäure sind Vergleichbar zu denen der flüchtigen Fettsäure Konzentrationen. Ein Einfluss durch die mechanische Aufbereitung auf die Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, n-Valeriansäure, iso-Valeriansäure und Kapronsäure konnte nicht detektiert werden (Abbildung 13) (Lindner et al., 2015).

4.2.3.1.2 Einfluss der Aufbereitungsintensität auf die Partikelgröße

Tabelle 13 zeigt die Lageparameter(d) und Streuungsparameter (n) der geschätzten kumulativen Partikelgrößenverteilungskurven. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) ist größer als 99 % bei allen Aufbereitungsvarianten außer bei der unaufbereiteten Maissilage (93,7 %) (Lindner et al., 2015).

Tabelle 13: Einfluss verschiedener mechanischer Aufbereitungsintensitäten auf die Lageparameter (d), und die Streuungsparameter (n) der geschätzten kumulativen Partikelgrößenverteilungskurven, sowie die Partikelgrößen an denen 50 % ($Q_{50,3}$) und 80 % ($Q_{80,3}$) der Gesamtmasse erreicht wurden.

Aufberei- tungs- intensität (min)	d	n	$Q_{50,3}^{\#}$ (mm)	$Q_{80,3}^{\#}$ (mm)	R^2
Zweistufiger Maissilage Gärrest					
0	2,16±0,12	0,62±0,28	1,11±0,37 ^a	5,75±2,54 ^a	0,937±0,038
2	0,28±0,05	0,52±0,04	0,14±0,03 ^b	0,72±0,18 ^b	0,994±0,003
5	0,14±0,04	0,43±0,08	0,06±0,03 ^c	0,42±0,07 ^c	0,993±0,007
10	0,03±0,00	0,60±0,03	0,02±0,00 ^c	0,07±0,00 ^d	0,997±0,001
Zweistufiger Heu/Stroh Gärrest					
0	0,82±0,10	0,80±0,05	0,54±0,07 ^a	1,48±0,18 ^a	0,991±0,051
2	0,23±0,03	0,55±0,03	0,12±0,03 ^b	0,54±0,06 ^b	0,994±0,000
5	0,06±0,00	0,57±0,05	0,03±0,00 ^c	0,15±0,00 ^c	0,991±0,003
10	0,04±0,00	0,71±0,09	0,02±0,00 ^c	0,07±0,00 ^d	0,997±0,000
Gärrest der Praxisbiogasanlage					
0	0,49±0,04	0,75±0,02	0,30±0,04 ^a	0,93±0,07 ^a	0,997±0,001
2	0,15±0,01	0,63±0,02	0,08±0,00 ^b	0,31±0,02 ^b	0,995±0,002
5	0,04±0,00	0,56±0,03	0,02±0,00 ^c	0,10±0,01 ^c	0,991±0,003
10	0,03±0,00	0,75±0,15	0,02±0,00 ^c	0,06±0,01 ^d	0,993±0,002

verschiedene hochgestellte Buchstaben bedeuten signifikante Unterschiede ($p \leq 0,05$).

Die Partikelgröße der unaufbereiteten Maissilage bei $Q_{50,3}$ betrug $1,1 \pm 0,4$ mm und bei $Q_{80,3}$ $5,8 \pm 2,5$ mm. Bei dem unaufbereiteten Heu/Stroh Gärrest war die Partikelgröße bei $Q_{50,3}$ um 51,4 % und bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage um 73,0 % kleiner als bei dem Gärrest der Maissilage (Tabelle 13).

Die größten Effekte der mechanischen Aufbereitung konnte bei dem Gärrest der Maissilage ermittelt werden. Die Partikelgröße bei $Q_{50,3}$ und bei $Q_{80,3}$ nahm bei einer Aufbereitung von zwei Minuten um 87 % und bei der zehnminütigen Aufbereitung um 98 % ab. Eine Abnahme der Partikelgröße bei $Q_{50,3}$ um 73,3 % konnte durch die zweiminütige Aufbereitung des Gärrestes der Praxisbiogasanlage erzielt werden. Bei dem Heu/Stroh Gärrestes zeigte sich, dass die Partikelgröße von kleinen Partikeln schneller abnimmt als die der großen Partikel. Da der $Q_{50,3}$ Wert bei einer Aufbereitung von zwei Minuten um 80,3 % und der $Q_{80,3}$ Wert nur um 64,2 % abnimmt (Tabelle 13) (Lindner et al., 2015).

Die statistischen Analysen ($p \leq 0.05$) zeigten signifikante Unterschiede der Partikelgrößen bei $Q_{50,3}$ zwischen der unaufbereiteten, der zwei und fünf minütigen Aufbereitung bei allen drei Gärresten. Zwischen der fünf und zehnminütigen Variante konnten keine Unterschiede festgestellt werden. Bei $Q_{80,3}$ konnten bei allen Aufbereitungsintensitäten signifikante Unterschiede beobachtet werden (Tabelle 13) (Lindner et al., 2015).

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Partikelgröße von kleinen Partikeln schneller abnimmt als die von großen Partikeln bei einer mechanischen Aufbereitung mittels Kugelmühle. Des Weiteren zeigte sich eine deutliche Abnahme der Partikelgröße durch die mechanische Aufbereitung (Lindner et al., 2015).

4.2.3.1.3 Einfluss der Aufbereitungsintensität auf die Methankonzentration und den Methanertrag

In Abbildung 14 ist der Einfluss des der Aufbereitungsintensität auf die Methankonzentrationen und auf die spezifischen Methanerträge dargestellt. Bei den Gärresten der zweistufigen Anlage zeigte weder das eingesetzte Substrat noch die Aufbereitungsdauer einen Einfluss auf den spezifischen Methanertrag ($54,2 \pm 0,5$ %). Im Gegensatz dazu zeigte der Gärrest der Praxisbiogasanlage einen Rückgang des spezifischen Methanertrags von $77,5 \pm 6,8$ % bei dem unaufbereiteten Gärrest auf $69,0 \pm 1,4$ % bei einer Aufbereitung von zehn Minuten (Abbildung 14) (Lindner et al., 2015).

Die Methanerträge des unaufbereiteten Maissilage Gärrests betragen $291 \pm 28,0$ l kg^{-1} , bei dem Heu/Stroh Gärrest $229 \pm 18,8$ l kg^{-1} und bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage $23 \pm 3,3$ l kg^{-1} . Die

mechanische Aufbereitung der Maissilage führte zu einem kontinuierlichen Anstieg des Methanertrages um 9,3 % auf $318 \pm 18,9 \text{ l kg}^{-1}$ bei der zehnminütigen Aufbereitung. Bei dem Heu/Stroh Gärrest führte die fünfminütige Aufbereitung zu einem Anstieg des spezifischen Methanertrags um 14,2 % auf $267 \pm 8 \text{ l kg}^{-1}$. Im Vergleich dazu nahm bei einer Aufbereitung von zehn Minuten der spezifische Methanertrag um 2,6 % ab. Die größten Effekte der mechanischen Aufbereitung konnten bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage beobachtet werden. Durch die zehnminütige Aufbereitung konnte eine Verdreifachung des spezifischen Methanertrages, auf einem sehr geringen Niveau erzielt werden (Abbildung 14) (Lindner et al., 2015).

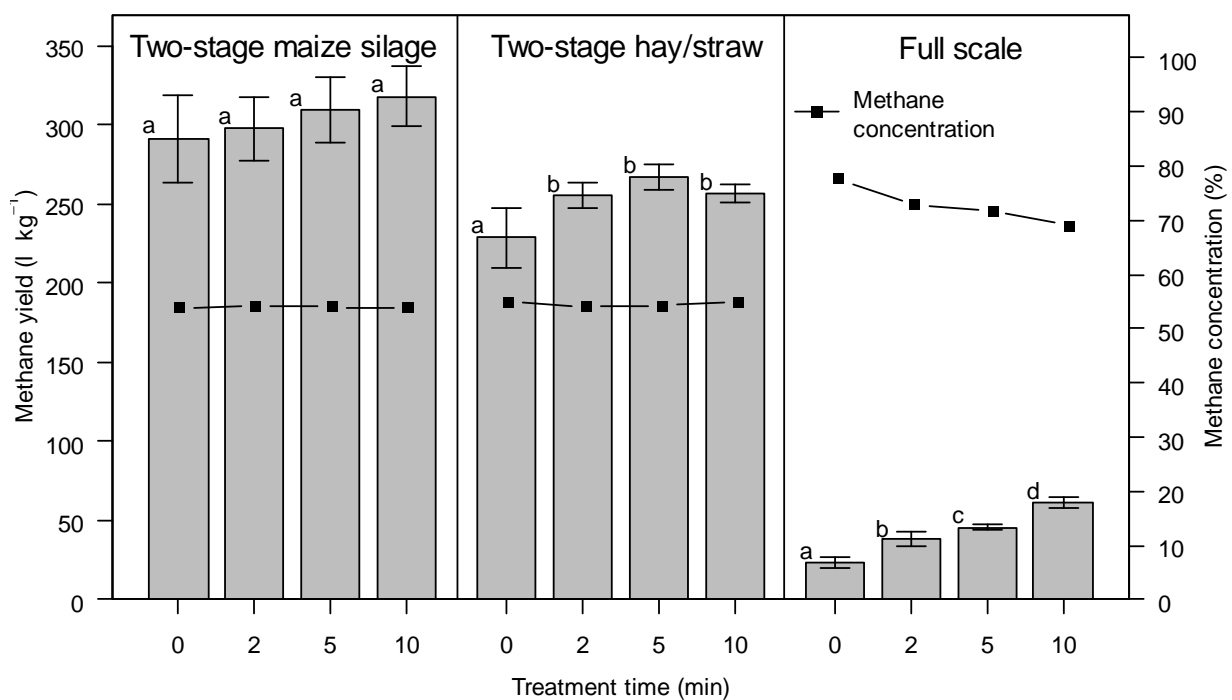


Abbildung 14: Einfluss der Aufbereitungsdauer auf die Methankonzentration und den Methanertrag des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrests, des zweistufigen Maissilage Gärrests und des Gärrests der Praxisbiogasanlage (Werte mit unterschiedlichen Kleinbuchstaben sind signifikant verschieden bei einem Signifikanzniveau von 0,05)

Die statistischen Analysen ($p \leq 0.05$) des Gärrests der Maissilage zeigten keine signifikanten Unterschiede durch die Aufbereitung. Bei dem Heu/Stroh Gärrest konnten zwischen der unaufbereiteten Variante und allen anderen Varianten signifikante Unterschiede festgestellt werden. Die zwei-, fünf- und zehnminütige Aufbereitung zeigte keine signifikanten Unterschiede. Bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage konnten zwischen allen Varianten signifikante Unterschiede festgestellt werden (Abbildung 14) (Lindner et al., 2015).

4.2.3.1.4 Einfluss der Aufbereitungsintensität auf die Abbaukinetik

Abbildung 15 zeigt die Effekte der mechanischen Aufbereitung auf die tägliche Methanproduktion, berechnet mit der modifizierten Gompertzfunktion. Die maximale tägliche Methanproduktion des Gärrestes der Maissilage stieg von $26,5 \pm 4,0 \text{ l kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ bei der unaufbereiteten Variante auf $36,2 \pm 5,9 \text{ l kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ bei einer Aufbereitung von zehn Minuten. Das Maximum der täglichen Methanproduktion wurde bei der fünfminütigen Aufbereitung 0,7 d früher erreicht als bei der unaufbereiteten Variante. Bei dem Heu/Stroh Gärrest führte die mechanische Aufbereitung von 10 Minuten zu einer Steigerung der maximalen täglichen Methanproduktion von 24,8 %. Die Dauer der Lag-Phase betrug bei allen zweistufigen Gärresten zwischen 1,2 und 1,7 Tagen. Bei den Gärresten der Praxisbiogasanlage konnten die größten Effekte auf die maximale tägliche Methanproduktion, den Zeitpunkt der maximalen Methanproduktion und auf die Dauer der Lag-Phase beobachtet werden. Eine Vervierfachung der maximalen täglichen Methanproduktion konnte bei der fünf und zehnmütigen Aufbereitung im Vergleich zur unaufbereiteten Variante ermittelt werden. Der Zeitpunkt der maximalen Methanproduktion wurde bei der zehnmütigen Aufbereitung 3,2 Tage früher erreicht und die Lag-Phase verkürzte sich ebenfalls um 2,3 Tage (Abbildung 15) (Lindner et al., 2015).

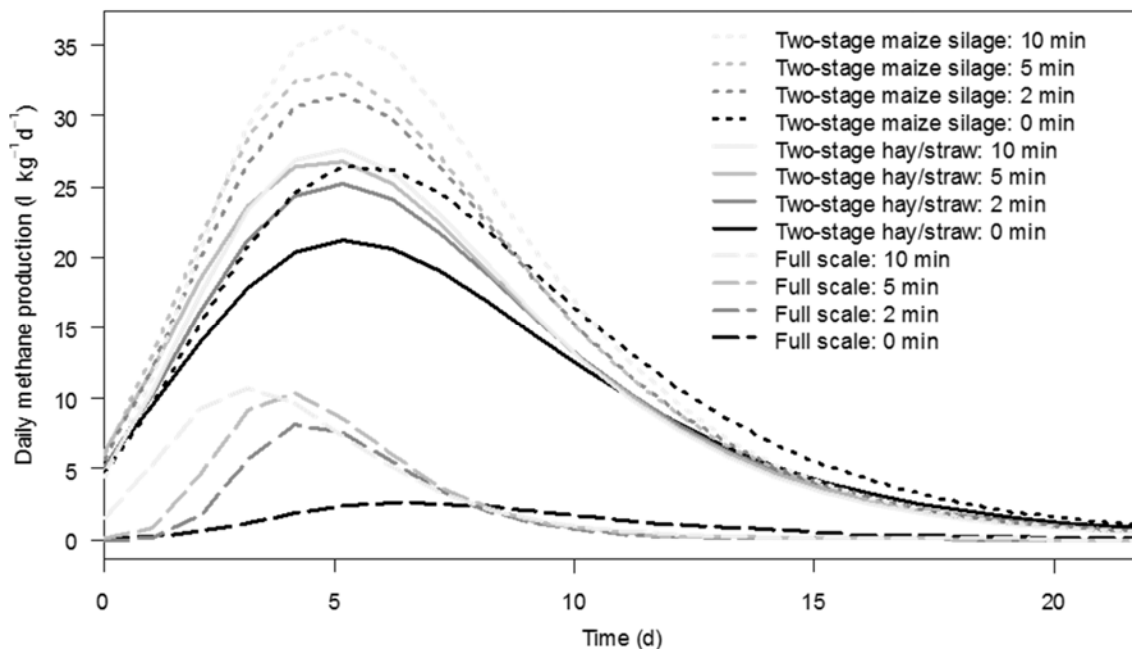


Abbildung 15: Einfluss der Aufbereitungsdauer auf die auf die maximale tägliche Methanproduktion, den Zeitpunkt der maximalen täglichen Methanproduktion sowie auf die Dauer der Lag-Phase des zweistufigen Heu/Stroh-Gärrests, des zweistufigen Maissilage Gärrests und des Gärrests der Praxisbiogasanlage

4.2.3.2 Mechanisch-enzymatische Aufbereitung

Zur Untersuchung der kombinierten mechanisch/enzymatischen Aufbereitung wurden zwei unterschiedliche Untersuchungen durchgeführt:

Untersuchung 1: Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf die organischen Trockenmasseverluste

Mechanische Aufbereitung: Aufbereitungsintensität 0, 2, 5 min

Enzymatische Aufbereitung: Inkubationszeit 30 Tage; Variation der Pilzbrutzugabe

Untersuchung 2: Einfluss der Inkubationszeit

Mechanische Aufbereitung: Aufbereitungsintensität 0, 5 min

Enzymatische Aufbereitung: Variation der Inkubationszeit 0, 5, 10, 20 und 30 Tage

4.2.3.2.1 Untersuchung 1: Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf die organischen Trockenmasseverluste

Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf die organischen Trockenmasseverluste

Der Verlust an organischer Trockenmasse durch die mechanisch/enzymatische Aufbereitung ist in Abbildung 16 dargestellt. Bei der rein mechanischen Aufbereitung konnte kein Verlust an organischer Trockenmasse festgestellt werden. Der Heu/Stroh Gärrest aus der zweistufigen Anlage zeigte einen deutlichen Trockenmasseverlust durch das Wachstum der Pilze. Bei der zweiminütigen Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe und bei der fünfminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe konnte ein organischer Trockenmasseverlust von 36,7 % beobachtet werden. Die Verluste stiegen um 8,2 % bei der fünfminütigen Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe und bei der zweiminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe Abbildung 16. Bei dem Gärrest der Praxisanlage konnten organische Trockenmasse Verluste von $10,8 \pm 1,4$ % bei zweiminütiger Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe und von $13,4 \pm 0,9$ % bei der gemahlener Pilzbrutzugabe festgestellt werden. Im Vergleich dazu stiegen die Trockenmasseverluste um 22,8 % bei der fünfminütigen Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe und um 28,7 % bei gemahlener Pilzbrutzugabe (Abbildung 16).

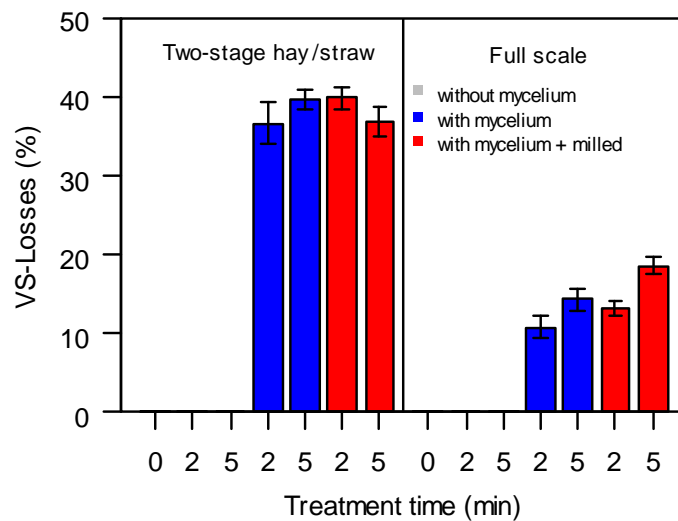


Abbildung 16: Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den oTS-Verlust des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf den Gesamtkohlenstoffgehalt

Abbildung 17 zeigt die Effekte der mechanischen und enzymatischen Aufbereitung der Gärreste auf die Gesamtkohlenstoffkonzentration. Die Gesamtkohlenstoffkonzentration des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes betrug $242,5 \pm 19,9 \text{ g kg}^{-1}$ und von dem Gärrest der Praxisbiogasanlage $165,0 \pm 2,9 \text{ g kg}^{-1}$. Durch die reine mechanische Aufbereitung konnten ebenfalls keine Verluste festgestellt werden. Die zweiminütige Aufbereitung des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes mit Pilzbrutzugabe führt zu einem Absinken der Gesamtkohlenstoffkonzentration um 42,7 % auf $138,5 \pm 15,0 \text{ g kg}^{-1}$ und um 33,3 % bei der fünfminütigen Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe. Bei beiden Aufbereitungsintensitäten mit gemahlener Pilzbrutzugabe konnte ein Kohlenstoffverlust von 30 % ermittelt werden. Der Gärrest der Praxisanlage zeigte keine großen Verluste der Gesamtkohlenstoffkonzentration durch die aerobe Aufbereitung. Der Mittelwert über alle Aufbereitungsvarianten betrug $164,4 \pm 8,0 \text{ g kg}^{-1}$ (Abbildung 17).

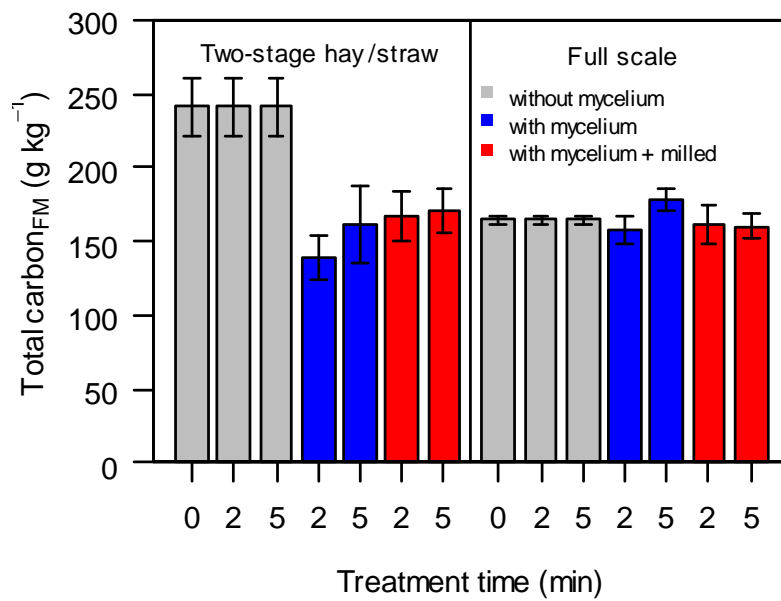


Abbildung 17: Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf die Kohlenstoffkonzentration des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf den Zellulose-, den Hemizellulose- und den Ligningehalt

Die Zusammensetzung der Struktursubstanzen Cellulose, Hemizellulose und Lignin sind in Tabelle 14 dargestellt. Der Zellulosegehalt des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes betrug bei der unaufbereiteten Variante 45,2 % und sank durch die zweiminütige Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe auf 39 % ab. Bei der fünfminütigen Aufbereitung mit Pilzbrutzugabe stieg der Zellulosegehalt auf 49,4 % und bei der gemahlene Variante auf 55 % an. Der Gärrest der Praxisbiogasanlage zeigte einen Anstieg des Zellulosegehaltes von 41,4 % bei der unaufbereiteten Variante auf 51,3 % bei der fünfminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe (Tabelle 14).

Tabelle 14: Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den Zellulose-, den Hemizellulose- und den Ligningehalt bezogen auf die organische Trockenmasse des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

Treatment Time [min]	Mycelium addition	Two-stage hay/straw digestate [%VS]	Full scale digestate [%VS]
Cellulose			
0	without	45.2	41.4
2	with mycelim	39.2	44.1
	with mycelium +milled	39.6	43.4
5	with mycelim	49.4	52.1
	with mycelium +milled	55.0	51.3
Hemicellulose			
0	without	28.9	6.9
2	with mycelim	23.1	9.7
	with mycelium +milled	18.9	4.2
5	with mycelim	14.2	2.3
	with mycelium +milled	16.4	5.2
Lignin			
0	without	9.4	26.0
2	with mycelim	14.1	23.5
	with mycelium +milled	14.8	23.8
5	with mycelim	12.2	19.1
	with mycelium +milled	9.4	17.6

Ein Absinken des Hemizellulosegehaltes von 28,9 % ohne Aufbereitung auf 16,4 % konnte bei der fünfminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe ermittelt werden. Bei dem Gärreste der Praxisbiogasanlage konnte ein Absinken um 24,9 % beobachtet werden (Tabelle 20).

Der Ligningehalt des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes stieg von 9,4 % auf ungefähr 14 % bei der zweiminütigen Aufbereitung bei beiden Pilzbrutzugabe Varianten und auf 12,2 % bei der fünfminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe an. Bei dem Gärreste der Praxisbiogasanlage konnte ein Absinken des Ligningehaltes um 32,3 % festgestellt werden (Tabelle 20).

Einfluss der Aufbereitungsintensität und der Art der Pilzbrutzugabe auf den Methanertrag

In Abbildung 18 ist der Einfluss der Gärrestaufbereitung auf den spezifischen Methanertrag dargestellt. Der spezifische Methanertrag des unaufbereiteten Gärrestes betrug $192,3 \pm 13,2 \text{ l kg}^{-1}$ und nur $13,6 \pm 0,2 \text{ l kg}^{-1}$ bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage.

Eine Steigerung des spezifischen Methanertrages des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes bei der fünfminütigen mechanischen Aufbereitung auf $201,5 \pm 16,8 \text{ l kg}^{-1}$ (relative Steigerung 4,7 %) konnte erfasst werden. Die zusätzlich mechanische Aufbereitung mittels aerober Pilze führte zu einem Absinken des Methanertrages auf $127,1 \pm 6,5 \text{ l kg}^{-1}$ bei der zweiminütigen Aufbereitung mit Pilzbrut und auf $73,2 \pm 7,7 \text{ l kg}^{-1}$ bei der fünfminütigen Aufbereitung mit Pilzbrut. Die zweiminütige Variante mit gemahlener Pilzbrutzugabe führte zu einem weiteren Absinken des Methanertrages auf $42,3 \pm 3,1 \text{ l kg}^{-1}$. Die fünfminütige Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe führte zu einem Anstieg des Methanertrages um 150 % im Vergleich zu der zweiminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe (Abbildung 18).

Ein deutlicher Effekt auf den Methanertrag konnte durch die mechanische Aufbereitung des Gärrestes der Praxisanlage beobachtet werden. Der Methanertrag stieg um 99,2 % an bei der fünfminütigen mechanischen Aufbereitung. Durch die mechanische Aufbereitung mit aeroben Pilzen konnte der Methanertrag bei allen Zugabevarianten auf circa 38 l kg^{-1} gesteigert werden (Abbildung 18).

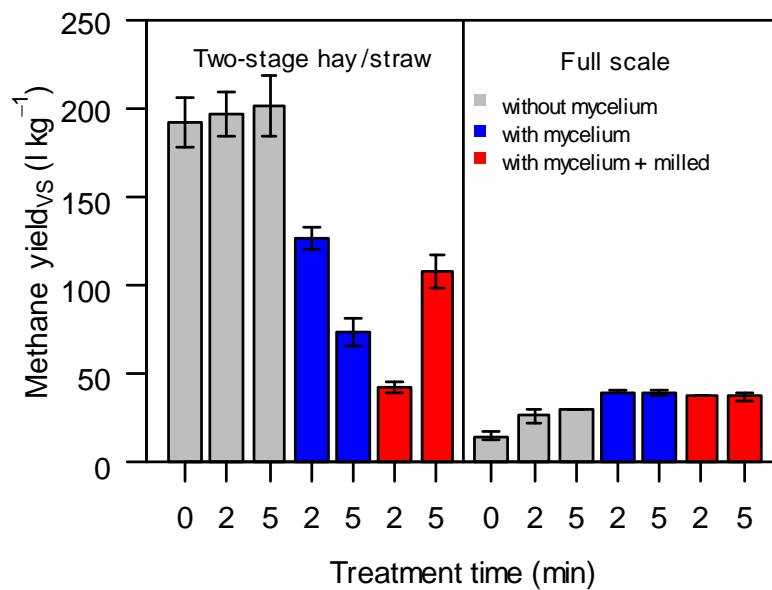


Abbildung 18: Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf den Methanertrag des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

Die Änderung des Methanertrages durch die verschiedenen Aufbereitungsintensitäten im Vergleich zu dem Methanertrag des unaufbereiteten Gärrestes ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Verluste der organischen Trockenmasse wurden dabei ebenfalls berücksichtigt. Die Verluste des spezifischen Methanertrages des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes lagen zwischen 58,2 und 86,4 %. Bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage konnte die größte Steigerung des Methanertrages mit 134,5 % bei der zweiminütigen Aufbereitung mit Pilzbrut gemessen werden. Bei der zweiminütigen Aufbereitung mit gemahlener Pilzbrutzugabe konnte eine Steigerung von 114,1 % erfasst werden. Die fünfminütige Aufbereitung führte zu einem Rückgang der Methanertragssteigerung um circa 12 % bei beiden Pilzbrutzugabe Varianten im Vergleich zu den zweiminütigen Varianten (Abbildung 19).

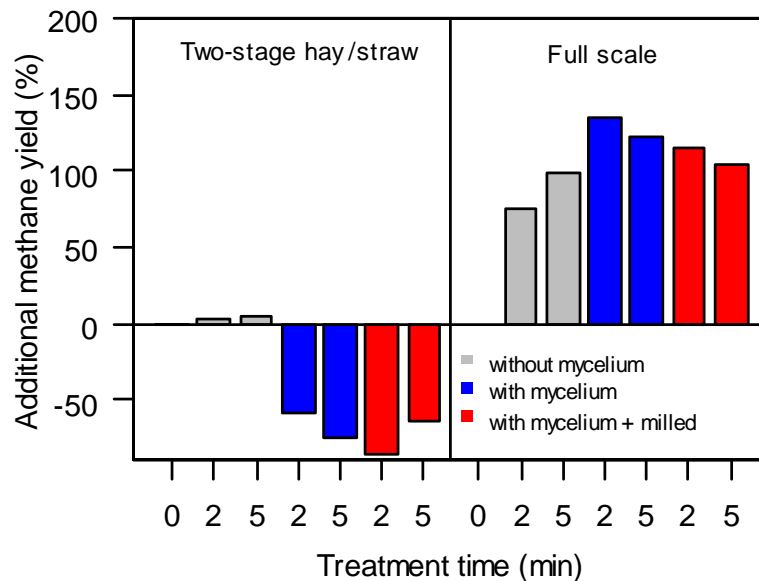


Abbildung 19: Einfluss der Aufbereitungsintensität und die Pilzbrutzugabe auf die relative Änderung des Methanertrags im Vergleich zu dem Methanertrag ohne Aufbereitung des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

4.2.3.2.2 Untersuchung 2: Einfluss der Inkubationszeit

Einfluss der Inkubationszeit auf die oTS-Bilanz und die Kohlenstoffbilanz

In Abbildung 20 und Abbildung 21 sind die oTS-Bilanzen und die Kohlenstoffbilanzen des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage bei unterschiedlichen Inkubationszeiten dargestellt. Bei dem unaufbereiteten und dem rein mechanisch aufbereiteten Gärresten konnten keine oTS- und Kohlenstoffverluste durch die Aufbereitung ermittelt werden. Bei der 5 tägigen Inkubation des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes kam es zu einem oTS-Verlust von 24,69 % und zu einem Kohlenstoffverlust von 21,07 % durch das Wachstum der Pilze. Der oTS-Verlust stieg bis zu einer Inkubationszeit von 20 d (33,39 %) an. Der geringste oTS- (22,75 %) und Kohlenstoffverlust (14,14 %) konnte bei einer Inkubationszeit von 30 d ermittelt werden (Abbildung 20). Bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage konnten deutlich geringere oTS- und Kohlenstoffverluste ermittelt werden. Bei der 5 tägigen Inkubation konnte sogar eine geringe Zunahme der organischen Trockenmasse durch das Wachstum der Pilze ermittelt werden. Mit einem Anstieg der Inkubationszeit konnte ein kontinuierlicher Anstieg der oTS- (Inkubationszeit 30 d 9,82 %) und Kohlenstoffverluste (Inkubationszeit 30 d 16,61 %) ermittelt werden (Abbildung 21).

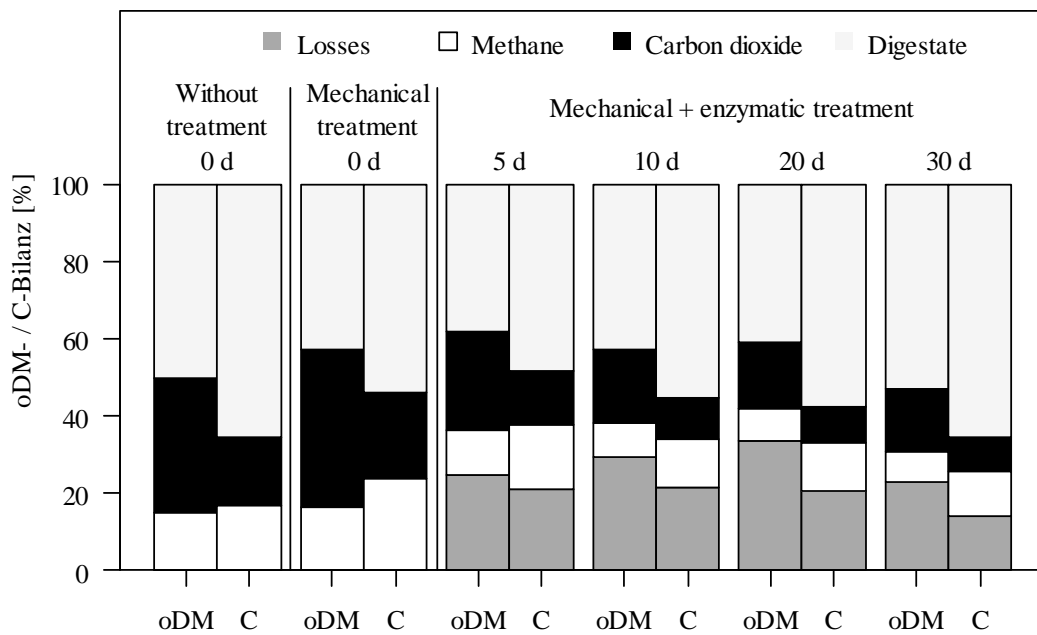


Abbildung 20: Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „*lentinula edodes* (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf die oTS-Bilanz und die Kohlenstoffbilanz des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes.

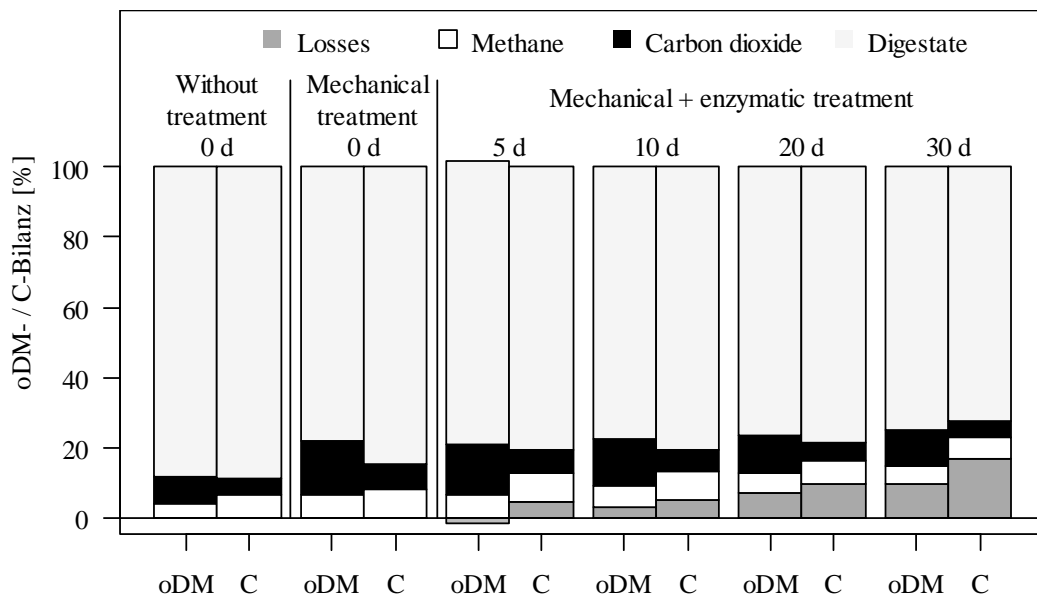


Abbildung 21: Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „*lentinula edodes* (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf die oTS-Bilanz und die Kohlenstoffbilanz Gärrestes der Praxisbiogasanlage.

Bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest wurden bei der unaufbereiteten Variante 14,97 % der organischen Trockenmasse und 16,93 % Kohlenstoffs in Methan umgewandelt. Durch die rein mechanische Aufbereitung konnte der Methananteil aus der oTS um 9,27 % und aus dem Kohlenstoff um 29,50±0,47 % gesteigert werden. Bei der 5-tägigen Inkubationszeit wurden 11,61 % der oTS

(16,89±0,69 % des Kohlenstoffs) in Methan umgewandelt. Eine Erhöhung der Inkubationszeit auf 30 d führte zu einem Rückgang des Methananteils um 3,78 % aus der oTS und um 5,50 % aus dem Kohlenstoff. Der Methananteil war bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage in allen Varianten deutlich geringer als bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest. Bei dem unaufbereiteten Gärrest der Praxisanlage wurde ein Methananteil von 4,10 % aus der oTS und 6,69 % aus dem Kohlenstoff ermittelt. Durch die mechanische Aufbereitung konnte der Methananteil aus der oTS um 2,40 % gesteigert werden. Nach der 5-tägigen Inkubation mit den Pilzen konnte der maximale Methananteil aus der oTS (6,69±0,17 %) und aus dem Kohlenstoff (8,38±0,22 %) ermittelt werden. Durch den Anstieg der Inkubationszeit auf 30 Tage kam es zu einem Absinken des Methananteiles um 34,23 % aus der oTS und um 25,42 % aus dem Kohlenstoff (Abbildung 21).

Bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest konnte ein oTS-Rest zwischen 38 und 53 % (Kohlenstoff-Rest 48-65 %) ermittelt werden. Die geringeren oTS-Verluste, Methan- sowie Kohlenstoffanteile bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage führten zu einem oTS-Rest zwischen 74 und 88 % (Kohlenstoff-Rest 72-88 %) (Abbildung 20 und Abbildung 21).

Einfluss der Inkubationszeit auf den Rohfaser und den Ligningehalt

Bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest konnte bei dem unaufbereiteten Gärrest ein Rohfasergehalt von 41,74 % (Praxisanlage 43,66 %) ermittelt werden. Die mechanische und enzymatische Aufbereitung führte zu einem Rückgang der Rohfaserkonzentration bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest um circa 10 % und um 8 % bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage. Die Rohfaserverluste stiegen bei dem zweistufigen Gärrest der Praxisbiogasanlage von 16,37±3,96 % (zweistufiger Heu/Stroh Gärrest 28,53±1,07 %) bei der fünftägigen Inkubation auf 27,69±7,07 % (zweistufiger Heu/Stroh Gärrest 42,26±0,01 %) an (Tabelle 15).

Der Ligningehalt des Gärrestes der Praxisbiogasanlage betrug 22,30 % und war damit circa doppelt so groß als der Ligningehalt der zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes (10,96 %). Durch die fünftägige Inkubation mit den Pilzen sank der Ligningehalt um circa 21 % bei beiden Gärresten ab. Jedoch stieg der Ligningehalt bei einer längeren Inkubation wieder auf 11,72 % bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest und auf 21,49 %. Von dem Lignin im Gärrest konnten durch die mechanisch-enzymatische Aufbereitung bei einer Inkubationszeit von 5 Tagen 28,53±1,07 % und nach 30 Tagen Inkubation 17,19±4,32 % abgebaut werden. Bei dem Gärrest der Praxisbiogasanlage konnte kein

Einfluss der Inkubationsdauer auf den Ligninabbau ermittelt werden. Der Ligninabbau betrug bei allen Inkubationszeiten circa 14 % außer bei einer Inkubationszeit von 20 d (20.41±9.21 %) (Tabelle 15).

Tabelle 15: Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „*lentinula edodes* (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf den Rohfaser- und den Ligningehalte sowie die Verluste bezogen auf die organische Trockenmasse des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

	Incubation- period [d]	Concentration		Losses	
		[%]		[%]	
		Two-stage	Full scale	Two-stage	Full scale
Crude fibre					
Without treatment	0	41.74	43.66	-	-
Mechanical + enzymatic treatment	5	30.24	33.81	34.53±0.98	16.37±3.96
	10	30.74	35.64	36.50±3.90	17.90±4.15
	20	29.47	38.09	39.24±4.62	22.98±8.91
	30	31.11	35.34	42.26±3.01	27.69±7.07
Lignin					
Without treatment	0	10.96	22.30	-	-
Mechanical + enzymatic treatment	5	8.67	17.89	28.53±1.07	13.38±4.10
	10	9.48	19.21	25.41±4.59	13.35±4.38
	20	9.31	20.64	26.94±5.55	20.41±9.21
	30	11.72	21.49	17.19±4.32	14.15±8.39

Einfluss der Inkubationszeit auf den Methanertrag

In Tabelle 16 ist der Einfluss der Inkubationszeit auf den spezifischen Methanertrag sowie die Veränderung des Methanertrages im Vergleich zu den unaufbereiteten Gärresten dargestellt. Bei dem unaufbereiteten zweistufigen Heu/Stroh Gärrest wurde ein spezifischer Methanertrag von 213,67 l kg⁻¹ und bei dem Gärrest der Praxisanlage von 53,31 l kg⁻¹ ermittelt. Durch die mechanische Aufbereitung konnte der spezifische Methanertrag des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes um 10,22 % und bei dem Gärrest der Praxisanlage um 58,58 % gesteigert werden. Durch die hohen oTS-Verluste bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest betrug der spezifische Methanertrag bei der

Inkubationszeit von 5 Tagen $190,22 \pm 6,77 \text{ l kg}^{-1}$ und sank bei einer Inkubationszeit von 30 Tagen auf $156,04 \pm 23,76 \text{ l kg}^{-1}$ ab. Dies führte zu einem spezifischen Methanertrags Verlust zwischen 22 und 48 % im Vergleich zu dem unaufbereiteten Gärrest. Bei dem Gärrest der Praxisanlage konnte der spezifische Methanertrag durch die fünftägige Inkubation auf $75,39 \pm 1,99 \text{ l kg}^{-1}$ gesteigert werden und damit die höchste Methanertragsteigerung von $63,12 \pm 4,22 \%$ erzielt werden. Jedoch kam es mit einem Ansteigen der Inkubationszeit zu einem kontinuierlichen Absinken des Methanertrags auf $64,70 \pm 3,57 \text{ l kg}^{-1}$. Die Steigerung des Methanertrages sank bei der Inkubationszeit von 30 Tagen ebenfalls auf $21,70 \pm 11,26 \%$ ab (Tabelle 16).

Tabelle 16: Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels „*lentinula edodes* (0 d, 5 d, 10d, 20 d, 30 d) auf den Methanertrag und auf die relative Änderung des Methanertrags im Vergleich zu dem Methanertrag ohne Aufbereitung des zweistufigen Heu/Stroh Gärrestes und des Gärrestes der Praxisbiogasanlage

	Incubation- period [d]	Specific methane yield [l kg ⁻¹]		Additional methane yield [%]	
		Two-stage	Full scale	Two-stage	Full scale
		Without treatment	0	213.67	53.31
Mechanical treatment	0	256.71	72.50	10.22	58.58
Mechanical + enzymatic treatment	5	190.22 ± 6.77	75.39 ± 1.99	-22.48 ± 3.13	63.12 ± 4.22
	10	151.34 ± 13.54	74.99 ± 4.73	-42.32 ± 5.18	58.38 ± 12.31
	20	162.41 ± 10.38	67.45 ± 4.26	-42.60 ± 4.65	33.77 ± 9.70
	30	156.04 ± 23.76	64.70 ± 3.57	-47.72 ± 7.10	21.70 ± 11.26

4.3 Methodik und Ergebnisse des AP 3

4.3.1 Zielsetzung des AP 3

Die im API gewonnenen Intermediate unterscheiden sich in ihrer Konzentration und Zusammensetzung in Abhängigkeit der eingesetzten Substratmengen und -arten, der Rezirkulationsrate sowie dem gewählten pH-Wert in der ersten Prozessphase. Um einen lastabhängigen Betrieb des Methanreaktors zu gewährleisten, ist jedoch jederzeit die Kenntnis über die Zusammensetzung des Hydrolysates erforderlich. Dies kann permanent nur mit Online-Messtechnik erfolgen. Im Rahmen des Projektes sollen dazu verschiedene Sensoren auf ihre prinzipielle Eignung hin getestet werden. Diese werden zunächst in einem Teststand geprüft.

4.3.2 Methodik und Versuchsplanung im AP 3

Der Schallwandler-Sensor der Firma Sensaction wurde beschafft. Erste Untersuchungen von Probenmaterial bei dem Hersteller verliefen erfolgversprechend. Der Teststand zur Sensorkalibration an der Universität Hohenheim wurde aufgebaut (MS 3.2). Es wurde der Schallwandler-Sensor kalibriert, da er folgende Vorteile aufweist:

- Geringe Kosten (ca. 1/10 des NIRS-Sensors),
- einfaches Handling (Rohreinbau) und
- vielversprechende erste Ergebnisse beim Hersteller.

Versuche mit unterschiedlichen Säurekonzentrationen zur Kalibration des Sensors wurden durchgeführt. Jedoch hat sich nach Auswertung der Versuche und nach intensiver Rücksprache mit dem Hersteller gezeigt, dass zu einer weiteren Optimierung eine Entwicklung eines Multifunktion Sensors mit weiteren Messgrößen wie pH-Wert, Redox-Potential und Leitfähigkeit erforderlich ist. Der Zeitplan des Arbeitstaktes ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Zeitplan des AP 3

AP III: Sensortechnik	Jahr 1												Jahr 2												Jahr 3														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
Vortests zur Auswahl geeigneter Sensoren (NIRS und SAW)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25																																	
Aufbau Teststand zur Sensorkalibration							0,30	0,30	0,30	0,30																													
Kalibration auf CSB-Konzentration des Perkolates											0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20																
Einbau Sensor in zweiphasige Anlage																							0,30	0,30	0,30	0,30	0,30												
Lastabhängiger Betrieb des Methanreaktors in Kombination mit online-Messung																													0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20					
Berichterstellung																																					0,25	0,25	0,25
	3.1.						3.2.						3.3.						3.4.																				

4.3.2.1 Versuchsplanung

Für die Kalibration des Sensors wurde in einem Versuch Essig-, Butter- und Propionsäure mit Hydrolysat aus dem zweistufigen vermischt und anschließend wurde die Schallgeschwindigkeit mit dem akustischen Wellenleiter und die Gesamt- und Einzelsäurekonzentrationen sowie die CSB-Konzentration im Labor gemessen.

Für diese Versuche wurde Hydrolysat aus der kontinuierlichen Hydrolyse, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, entnommen. Die Anlagen wurden in diesem Versuchszeitraum mit einem Heu/Stroh (50/50) Gemisch gefüttert. Die genauen Prozessdaten sind in Tabelle 18 beschrieben.

Tabelle 18: Technische Daten und Prozessparameter der Versuchsanlage, aus der das Hydrolysat für die Versuche entnommen wurde

Prozessparameter	Zweistufige Versuchsanlage
Fermenter Volumen (m ³)	0,114
Temperatur (°C)	60
pH-Wert	5,75
Verweilzeit (d)	24,5
Raubelastung (kg m ⁻³ d ⁻¹)	7,5

Von diesem Hydrolysat wurden 10 Liter mit 30 Liter Wasser vermischt, um eine Essigsäurekonzentration von 1.000 ppm einzustellen. Die Säurezusammensetzung des Hydrolysates und der verdünnten Flüssigkeit sind in Tabelle 19 beschrieben. Zuckerverbindungen und Alkohole konnten nicht detektiert werden.

Tabelle 19: Säurekonzentrationen des Hydrolysates aus der Versuchsanlage und nach der Verdünnung des Hydrolysates

Parameter	Hydrolysat	Verdünntes Hydrolysat	Einheit
Essigsäure	5,7 ± 0,3	0,91	g kg ⁻¹
Propionsäure	0,7 ± 0,1	0,06	g kg ⁻¹
iso-Buttersäure	0,9 ± 0,01	0,00	g kg ⁻¹
n-Buttersäure	0,6 ± 0,07	0,05	g kg ⁻¹
iso-Valeriansäure	0,1 ± 0,01	0,00	g kg ⁻¹
n-Valeriansäure	0,0 ± 0,01	0,00	g kg ⁻¹
Kaprönsäure	0,1 ± 0,01	0,00	g kg ⁻¹

Das verdünnte Hydrolysat wurde auf eine Temperatur von ca. 60°C erhitzt und anschließend wurde 60 %ige-Essigsäure, 99 %ige-Buttersäure und 99 %ige-Propionsäure zugegeben um die Säurekonzentrationen einzustellen. Die Zugabe der Säuren erfolgte in einem zufällig verteilten Versuchsplan in 2.000 ppm Schritten jeweils von 1.000 ppm bis 15.000 ppm (Tabelle 20). Das gemischte Hydrolysat wurde anschließend in den Teststand gefüllt, mit dem akustischen Wellenleiter die Schallgeschwindigkeit erfasst und eine Probe für die Laboranalysen abgefüllt. Die Flüssigkeiten wurden mit einem Durchfluss von ca. 5 l min⁻¹ im Kreis gepumpt.

Tabelle 20: Versuchsplan zur Zugabe der Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure zur Einstellung der Säurekonzentrationen

Reihenfolge	Essigsäure [ppm]	Buttersäure [ppm]	Propionsäure [ppm]
1	1.000	9.000	13.000
2	7.000	13.000	5.000
3	13.000	11.000	3.000
4	15.000	7.000	15.000
5	3.000	15.000	7.000
6	9.000	5.000	11.000
7	5.000	3.000	9.000
8	1.000	-	-

4.3.2.2 Durchgeführte Laboranalysen

Die gemischten Hydrolysate wurden auf folgende Parameter hin analysiert:

- Flüchtige Fettsäuren, Zuckerverbindungen und Alkohole (Kapitel 3.3.2)
- Chemischer Sauerstoffbedarf (Kapitel 3.3.3)

4.3.3 Ergebnisse des AP 3

4.3.3.1 Aufbau des Teststandes

Für den Teststand wurde eine Rohrschleife aus ½“ Edelstahlrohr aufgebaut. Oben am Teststand wurde ein Trichter installiert, um die Flüssigkeit einzufüllen. Unten befindet sich ein Kugelhahn (V3) zur Probennahme und zur Entleerung des Teststandes. Zur Durchmischung wurde eine Kreiselpumpe (P2, Fa. Pan World, Typ NH-10 PX-H, Durchfluss 4,8 l min⁻¹) eingesetzt. Der Durchfluss wird nach der Pumpe P1 mit dem Durchflussmesser (D1, Fa. Endress + Hauser, Typ Promag 53P) erfasst und kann über das Nadelventil (V1) eingestellt werden. Es wurde ein Temperatursensor (T1, Fa. Endress + Hauser, Typ TMR 31-A-1-XABBAA1AAA) eingebaut, um die Temperatur zu kontrollieren. Danach folgt der akustische Wellenleiter „LiquidSens“ (W1). Zur optischen Kontrolle, ob sich Luft im System befindet, wurde ein Schauglas (S1) eingebaut. Das erstellte Fließschema des Teststandes ist in Abbildung 22 dargestellt.

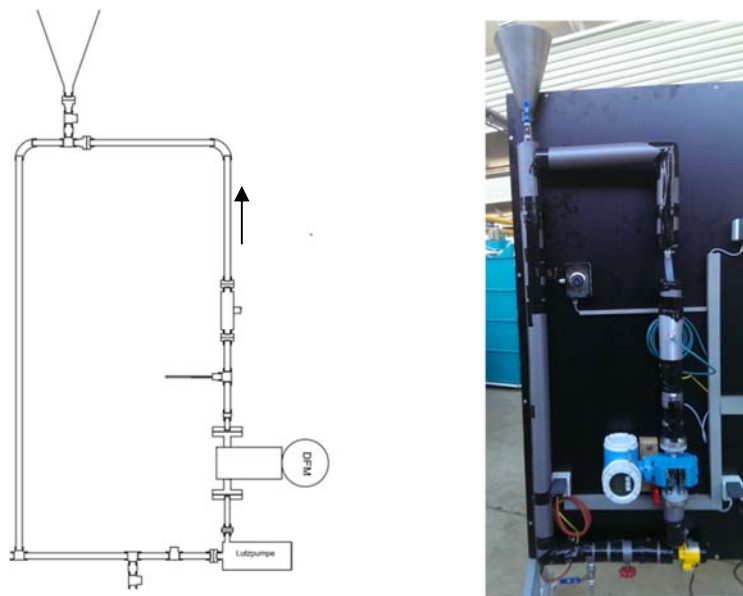


Abbildung 22: Fließschema des Teststandes, die Fließrichtung der Flüssigkeit ist mit einem Pfeil angegeben.

Auf der anderen Seite, wurde mit Aluminiumklebeband ein Heizband mit einer Länge von 1,2 m und einer Leistung von 68 Watt an die Rohrschleife geklebt, um das System beheizen zu können (H1). Zusätzlich befindet sich an dem Heizband ein weiterer Temperaturfühler, um ein Überhitzen zu vermeiden. Um Temperaturverluste in der Rohrschleife zu verringern, wurde diese mit Weichschaumrohren auf Synthesekautschukbasis isoliert. Abbildung 22 zeigt den Aufbau des Teststandes. Die verwendeten Baukomponenten sind in Tabelle 21 dargestellt.

Tabelle 21: Verwendete Baukomponente für den Aufbau Teststandes

	Bezeichnung	Typ	Hersteller
Heizung	H1	SiCU/E 1,2m, 230V,68W	Schwarz GmbH
Pumpe	P1	NH-10 PX-H	Jessberger GmbH
Nadelventil	V1	½“ Nadelventil	HGT-Technik
Einfüllhahn	V2	½“ zweiteiliger Kugelhahn	HGT-Technik
Probennahme Hahn	V3	½“ zweiteiliger Kugelhahn	HGT-Technik
Durchflussmesser	D1	Promag 53 P	Endress + Hauser
Temperatursensor	TS1	TMR 31-A-1-XABBAA1AAA	Endress + Hauser
Akustische Wellenleiter	W1	SenSaction Sensor	SenSaction AG
Schauglas	S1	-	Eigenbau

Für die 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 (Abbildung 23). Um die Digitalausgänge der Steuerung für die Pumpe (P1) sowie für die Heizung (H1) gegen Überspannungen zu schützen, wurden diese über Relais galvanisch getrennt. Die analogen 4-20 mA Ausgangssignale des Durchflussmesser und des Temperatursensors werden über das Erweiterungsmodul 6ED1055-1MA00-0BA0 mittels zwei Analogeingängen (4-20 mA) an die Steuerung übertragen. Die technischen Spezifikationen sind in Abbildung 23 dargestellt.



Abbildung 23: „Siemens Logo“ Steuerung mit LOGIKMODUL und Erweiterungsmodule, für digitale Ein- und Ausgänge und Analogeingänge

Tabelle 22: Technische Spezifikationen des „Siemens Logo“ Logikmoduls und der Erweiterungsmodule, die in der Steuerung verbaut sind

Siemens Logo Parameter für alle Module	
Versorgungsspannung	12/24V DC
Zulässiger Spannungsbereich	10,8-28,8V DC
Betriebstemperatur	0-55°C
Siemens Logo LOGIKMODUL 6ED1052-1MD00-0BA7	
Digitaleingänge	8
Digitalausgänge	4 (Relais, nicht kurzschlussfest) Schaltvermögen 3 A induktive Last, 10 A ohmsche Last
Ethernet Schnittstelle	1
Siemens Logo ERWEITERUNGSMODUL 6ED1055-1MA00-0BA0	
Analogeingänge	2 Eingangsbereich Spannung 0-10 V Eingangsbereich Strom 4-20 mA

4.3.3.2 Ergebnisse der Kalibrationsversuche

Der Zusammenhang zwischen der Schallgeschwindigkeit und der CSB-Konzentration ist in Abbildung 24 beispielhaft für die Propionsäure dargestellt. Bei der Propionsäure kann zwischen der Schallgeschwindigkeit und der CSB-Konzentration ein Bestimmtheitsmaß von 79 % erzielt werden. Die Bestimmtheitsmasse der Buttersäure liegen mit 70 % bei dem Essigsäureäquivalent und mit

66 % bei der Buttersäure- und CSB-Konzentration leicht unter den Werten der Propionsäure. Das schlechteste Bestimmtheitsmaß konnte bei der Essigsäure mit 25 % bei dem Essigsäureäquivalent und der Essigsäurekonzentration sowie mit 27 % der CSB-Konzentration ermittelt werden Tabelle 23.

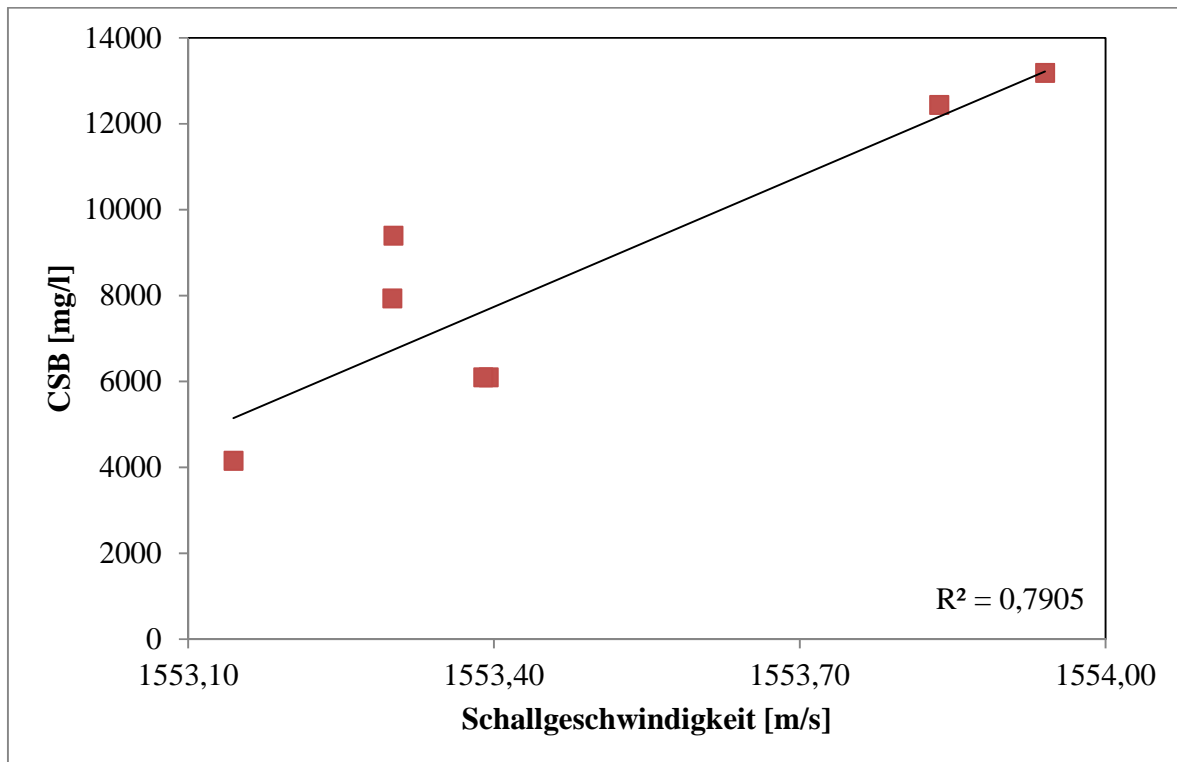


Abbildung 24: Zusammenhang der Schallgeschwindigkeit gemessen mit dem akustischen Wellenleiter und der im Labor gemessenen CSB-Konzentration der Propionsäure

Tabelle 23: Bestimmtheitsmaße des Zusammenhangs zwischen der Schallgeschwindigkeit und dem Essigsäureäquivalent, der CSB-Konzentration sowie der Einzelsäurekonzentrationen

Parameter	R ²	R ²	R ²
	Essigsäure	Buttersäure	Propionsäure
Essigsäureäquivalent	0,25	0,70	0,81
CSB-Konzentration	0,27	0,66	0,79
Essigsäure	0,25	-	-
Buttersäure	-	0,66	-
Propionsäure	-	-	0,79

4.4 Methodik und Ergebnisse des AP 4

4.4.1 Zielsetzung des AP 4

Um eine zeitabhängige und prognostizierbare lastabhängige Produktion des Methanreaktors zu gewährleisten, muss die Beschickung des Systems mit mathematischen Modellen gekoppelt werden, so dass erwünschte zukünftige Ereignisse mit dazu notwendigen zeitversetzten Aktionen gekoppelt werden können. Hierzu müssen zunächst die entsprechenden Modelle vom Projektpartner G-CSC entwickelt werden. Um diese Modelle für eine Online-Steuerung verwenden zu können, müssen diese mit aktuellen Messwerten gekoppelt werden. Dazu ist ein Zugriff auf die Sensoren und Aktoren des Systems einzurichten und anschließend eine entsprechende Regelstrategie zu entwickeln. Diese kann dann in einem zweistufigen Laborsystem getestet werden.

4.4.2 Methodik und Versuchsplanung im AP 4

Die Systemdaten wurden mit dem Partner GCSC abgestimmt (MS 1.4.1) und der Fern-Zugriff auf die erhobenen Online-Daten wurde eingerichtet (MS 1.4.2). Die Abgestimmten Parameter umfassen die komplette Versuchsanlage und wurden in Absprache mit dem G-CSC weiter konkretisiert (Abbildung 25). Die erhobenen Daten aus den Versuchen zur Abtrennung der Intermediate (AP1) werden dem G-CSC über den Fernzugriff auf die Datenbank zur Verfügung gestellt. Abschließend wurde eine Untersuchung zu dem lastabhängigen betrieb von Methanreaktoren durchgeführt. Der Zeitplan des Arbeitstaktes ist in Tabelle 24 dargestellt.

Tabelle 24: Zeitplan AP 4

AP IV: Echtzeit Steuerung+Regelung	Jahr 1												Jahr 2												Jahr 3													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
Abstimmung der notwendigen Systemdaten (Festlegen Protokolle und Bus-System)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25																																
Einrichten des Fern-Zugriffs auf online-erhobene Messdaten für G-CSC						0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20																						
Entwicklung einer Regelungsstrategie für lastabhängigen Betrieb des Methanreaktors																	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2											
Lastabhängiger Betrieb des Methanreaktors in Kombination mit online-Messung																												0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20					
Berichterstellung																																				0,25	0,25	0,25

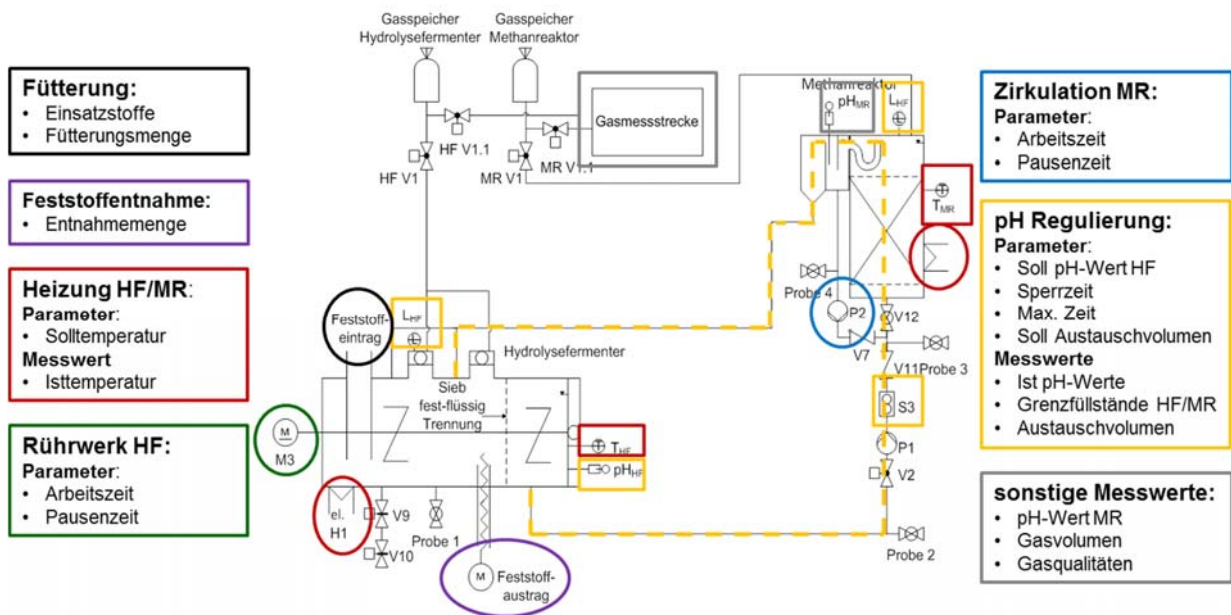


Abbildung 25: Schema der Elast2P-Versuchsanlage des TP1 und die mit TP2 abgestimmten Parameter

4.4.2.1 Untersuchung zum lastabhängigen Betrieb von Methanreaktoren

Um einen lastabhängigen Betrieb zu simulieren, wurde in drei Methanreaktoren zweimal täglich die Raumbelastung schlagartig von $4 \text{ kg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ auf $20 \text{ kg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ für eine Dauer von 3 h erhöht. Diese Untersuchung wurde mit zwei unterschiedlichen Hydrolysaten (A künstliches Hydrolysat gemischt aus Chemikalien; B Hydrolysat produziert aus Maissilage und Grassilage) durchgeführt.

4.4.3 Ergebnisse des AP 4

4.4.3.1 Untersuchung zum lastabhängigen Betrieb von Methanreaktoren

Die Erhöhung der Raumbelastung, führte bei beiden Substraten zu einem Verlauf der Gasbildung nach einem typischen Lastgang sowie zu einer Steigerung der Biogasbildung um circa Faktor 4,5. Die Verzögerungszeit der Gasbildung war kleiner als 20 Minuten. Jedoch kam es durch die schlagartige Erhöhung der Hydrolysatzugabe zu einem leichten Absinken des pH-Wertes. Dieser pH-Wert Abfall führte zu einer leichten Verringerung der Methankonzentration und zu einem geringfügigen Anstieg der Kohlenstoffdioxidkonzentration im Biogas. Diese Versuche zeigten, dass Methanreaktoren schlagartig mit einer hohen Raumbelastung betrieben werden können und dadurch keine

Hemmung des Prozesses entsteht. Daher sind Methanreaktoren für die lastabhängige Biogasproduktion mit einer kurzen Reaktionszeit sehr gut geeignet (Abbildung 26).

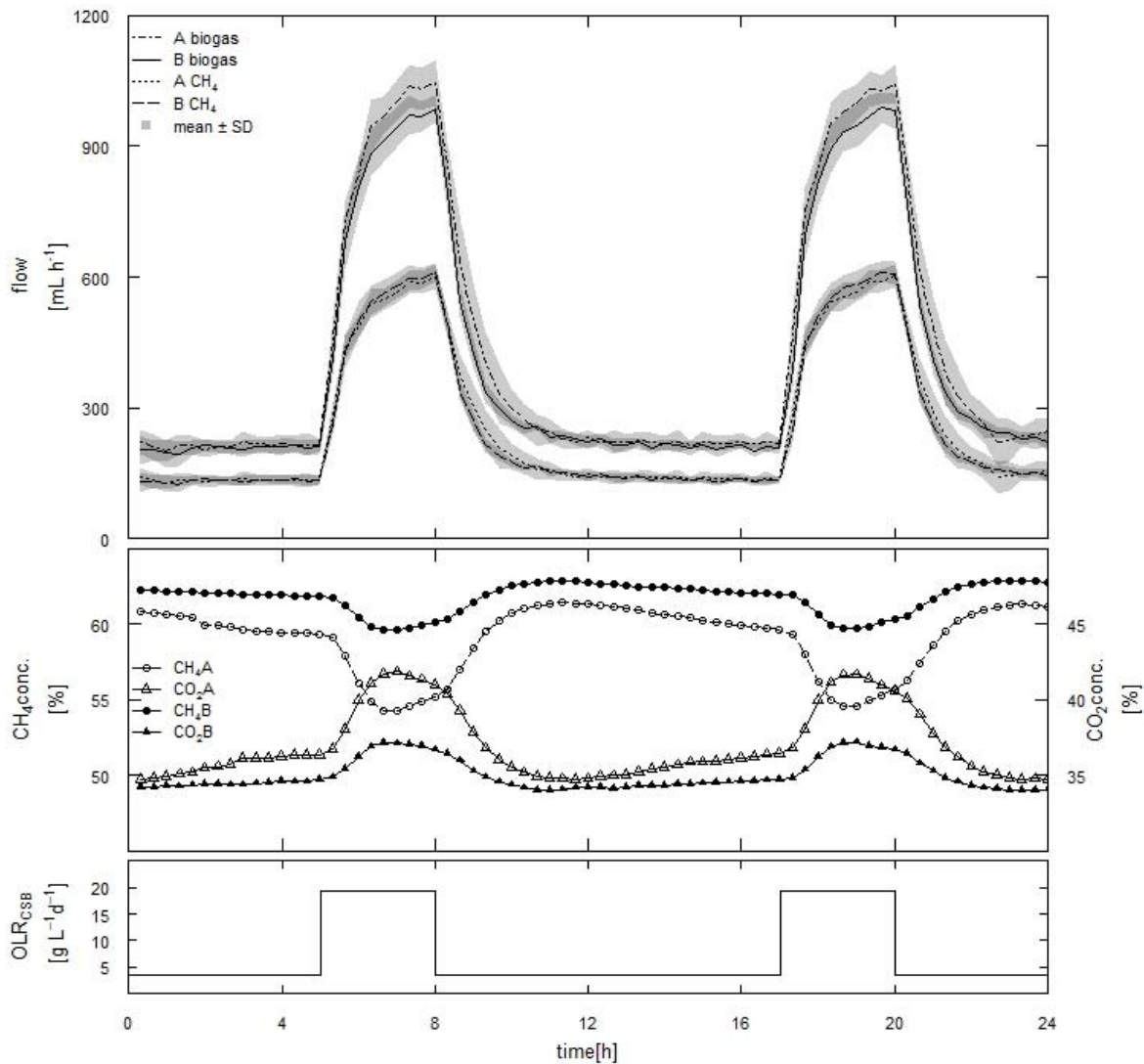


Abbildung 26: Verlauf der Biogas- und Methanbildung sowie der Methan- und Kohlenstoffdioxidkonzentration bei einer schlagartigen Erhöhung der Raumbelastung von $4 \text{ kg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ auf $20 \text{ kg l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ im Methanreaktor bei zwei unterschiedlichen Substraten (A künstliches Hydrolysat gemischt aus Chemikalien; B Hydrolysat produziert aus Maissilage und Grassilage)

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Arbeitspaket 1

Im Rahmen des Projektes konnten die im Vorgänger Forschungsvorhaben FABES-Modul (FKZ 03SF0346E) entwickelten Versuchsanlagen weiter optimiert werden. Durch die automatisierte pH-Wert-Regulierung mittels Effluent aus dem Methanreaktor war es erstmals möglich die Intermediatkonzentrationen und die Intermediatzusammensetzung sowie die Abbaubarkeit von Substraten mit unterschiedlichen lignocellulose Gehalte ohne Zugabe von Additiven in einem zweistufigen System zu ermitteln.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass die Filterporengröße nur einen geringen Einfluss auf Intermediatkonzentration und Intermediatzusammensetzung hat. Es konnte nur bei dem Substrat Maissilage eine Steigerung der Essigsäurekonzentration von $3,45 \text{ g kg}^{-1}$ auf $5,48 \text{ g kg}^{-1}$ bei einem Anstieg der Filterporengröße von $25 \mu\text{m}$ auf $100 \mu\text{m}$ ermittelt werden.

Die ermittelten niedrigen spezifischen Methanerträge bei den Substraten Heu/Stroh und Maissilage, bei einem pH-Wert von 5,75 im Hydrolysefermenter bestätigen die Ergebnisse von Zverlov et al., 2010; Marin-Perez und Weber, 2012 sowie von Köllmeier et al., 2012. Diese Veröffentlichungen beschreiben einen optimalen pH-Wert für die Hydrolyse von lignocellulosehaltigen Substraten zwischen 7 und 8. Daher zeigt sich, dass ein solches zweistufiges Verfahren bei niedrigen pH-Werten nur für zuckerhaltige Substrate zu einem höheren Abbaugrad führt.

Jedoch kann mit diesem Verfahren eine Fraktionierung der Gase zwischen Hydrolysefermenter und Methanreaktor erreicht werden. In diesen Versuchen konnte im Methanreaktor bei allen Substraten ein Methangehalt von ca. 70 % erzielt werden. Dieser hohe Methangehalt kann den Aufbereitungsaufwand zur Nutzung von Biogas als Erdgas deutlich reduzieren.

Des Weiteren konnten durch die Kombination aus Rührkesselreaktor mit integrierter Filtration mit einem Anaerob-Filter als Methanreaktor gegenüber „klassischen“ einstufigen Anlagen eine Reihe von Vorteilen ermittelt werden: (1) eine sehr hohe Flexibilität bezüglich der eingesetzten Substrate, (2) eine sehr hohe Prozessstabilität, so dass auch kurzfristige Substratwechsel zu keinerlei

Prozessstörungen führen, (3) eine Trennung der Verweilzeit von nicht abgebauten Faserstoffen von der hydraulischen Verweilzeit, (4) eine wesentlich höhere Raumbelastung.

Arbeitspaket 2

Die limitierenden Faktoren des anaeroben Abbaus in der Hydrolyse, sind unter anderem die Partikelgröße und die Partikeloberfläche (Bruni et al., 2010b; Jin et al., 2009; Veeken und Hamelers, 1999; Hills und Nakano, 1984). Daher werden an Praxisbiogasanlagen häufig mechanische Vorbehandlungsverfahren eingesetzt (Mönch-Tegeder et al., 2014; Lindmark et al., 2012; Hartmann et al., 2000). Der hohe Energieverbrauch der Aufbereitungstechnik (Taherzadeh und Karimi, 2008) sowie der Verlust an leicht flüchtigen Substanzen durch die Erwärmung bei der Aufbereitung (Mönch-Tegeder, 2014) sind die Hauptnachteile der mechanischen Vorbehandlung.

In den durchgeführten Untersuchungen dieser Arbeit wurden erstmals die Gärreste gezielt mechanisch aufbereitet und erneut dem Prozess zugeführt. Damit kann die aufbereitete Substratmasse gegenüber den bisherigen „pre-treatment“-Verfahren deutlich reduziert werden. Diese mechanische Aufbereitung führte zu Erwärmungen von bis zu 40 K. Dies entspricht damit Temperaturzunahmen, wie sie auch von Mönch-Tegeder (2014) beschrieben wurden. Bei den Versuchen von Mönch-Tegeder (2014) führte die Erwärmung und die Verwirbelung bei der Aufbereitung der Substrate „Grassilage“ und „Getreide-Ganzpflanzensilage“ mit einem Bio-Querstromzerspanners zu Verlusten von flüchtigen Fettsäuren und Alkoholen. Im Gegensatz dazu konnten bei der mechanischen Aufbereitung der Gärreste mit der Kugelmühle keine Verluste festgestellt werden. Dies war im Wesentlichen darin begründet, dass die Gärreste im Gegensatz zu Silagen keine leicht flüchtigen organischen Säuren und Alkohole enthielten. Daher kann die mechanische Gärrestaufbereitung mit der Kugelmühle diesen Nachteil der Substrataufbereitung reduzieren.

Bei der kombinierten mechanisch/enzymatischen Aufbereitung konnten erhebliche Verluste an organischer Trockenmasse durch das Wachstum der Pilze nachgewiesen werden. Die Verluste an organischer Trockenmasse des Gärrestes der Praxisanlage sind vergleichbar mit in der Literatur beschriebenen Werten für die Aufbereitung von Weizenstroh mit dem Pilz „*lentinula edodes*“. Diese Verluste lagen bei 10,5 % nach 60 Tagen (Müller und Trösch, 1986) und in einer weiteren Studie bei 14,1 % nach 49 Tagen (Tuyen et al., 2013). Die erweiterte Weender Futtermittelanalyse

zeigte bei dem „Heu/Stroh“ Gärrest der zweistufigen Anlage einen Rückgang des Hemicellulosegehaltes und ein Ansteigen des Ligningehaltes. Dies deutet darauf hin, dass der Pilz „*lentinula edodes*“ zuerst die leicht abbaubaren Stoffe abbaut, bevor Lignin für das Wachstum der Pilzkörper aufgeschlossen wird.

Die Resultate der Batch-Gärtests zeigten bei der reinen mechanischen Aufbereitung aller Gärreste positive Effekte auf die Methanausbeute. Bei dem Gärrest aus der zweistufigen Vergärung der Maissilage konnte eine Steigerung des Methanertrages um 9 % von der unaufbereiteten Variante zu der zehnminütigen Aufbereitung, bei dem „Heu/Stroh“ Gärrest eine Steigerung um bis zu 17 % bei der fünfminütigen Aufbereitung erzielt werden. Bei dem Gärrest der Praxisanlage konnte eine Verdreifachung der Methanerträge erreicht werden. Jedoch waren die spezifischen Methanerträge der unaufbereiteten Gärreste der zweistufigen Anlage ($291 \pm 28,0 \text{ l kg}^{-1}$ Maissilage Gärrest, $229 \pm 18,8 \text{ l kg}^{-1}$ Heu/Stroh Gärrest) deutlich höher als bei der Praxisanlage ($23 \pm 3 \text{ l kg}^{-1}$). In einer Untersuchung zur Aufbereitung von Maissilage konnte ebenfalls eine Steigerung des Methanertrages von 10 % (Bruni et al., 2010a), bei der Aufbereitung von Heu von 20 % (Palmowski et al., 2001) und bei der Aufbereitung von Pferdemist um bis zu 26,5 % (Mönch-Tegeder et al., 2014) ermittelt werden. Die erzielten Steigerungen der Methanausbeute des zweistufigen Systems sind mit Literaturwerten für die Aufbereitung von Substraten vergleichbar. Außerdem bestätigt dies, dass die Effektivität der mechanischen Aufbereitung von dem Lignifizierungsgrad der Einsatzstoffe abhängt (Palmowski und Müller, 2003).

Bei der kombinierten mechanisch/enzymatischen Aufbereitung des Gärrestes aus dem zweistufigen Prozess konnte ein Verlust der Methanbildung zwischen 58,2 % und 86,4 % beobachtet werden. Dieser Verlust kann durch den Abbau der organischen Trockenmasse und den Anstieg des Ligningehaltes erklärt werden. In einer Untersuchung von Tuyen et al. (2013) konnte bei der Aufbereitung von Reisstroh und Maisstroh mit „*lentinula edodes*“ ebenfalls ein negativer Effekt auf die Gasbildung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu konnte bei dem Gärrest der einstufigen Praxisanlage eine Steigerung des spezifischen Methanertrages um bis zu 134,5 % erzielt werden. Die kombinierte mechanisch/enzymatische Aufbereitung ist damit insbesondere für Substrate mit einem hohen Ligningehalt und geringen Konzentrationen leicht abbaubarer Stoffe geeignet. In

weiteren Untersuchungen muss geprüft werden, ob dieses neue Verfahren wirtschaftlich und energetisch sinnvoll ist. Dies setzt jedoch weitere Untersuchungen im Praxismaßstab voraus.

Arbeitspaket 3

Mit dem aufgebauten Prüfstand zur Kalibration des akustischen Wellenleiters war es möglich, den Sensor auf die Eignung zur Bestimmung der CSB-Konzentration sowie auf die Intermediatzusammensetzung hin zu untersuchen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, vielversprechende erste Ergebnisse. Jedoch muss nach Rücksprache mit dem Hersteller zur weiteren Optimierung und Erhöhung der Genauigkeit des Sensors weitere Parameter wie der pH-Wert, Redox-Potential sowie Leitfähigkeit erfasst werden und daraus ein Modell für den Sensor entwickelt werden.

Arbeitspaket 4

Mit dem G-CSC konnten die Parameter für die Erstellung des Modells abgestimmt und ein Zugriff auf die Datenbank in Hohenheim eingerichtet werden. Außerdem zeigten erste Versuche zu einem lastabhängigen Betrieb, dass eine schlagartige Erhöhung der zugeführten CSB-Fracht im Methanreaktor möglich ist und ein typischer Lastgang mit einer sehr kurzen Verzögerungszeit erzielt werden kann.

5.2 Voraussichtlicher Nutzen des Verfahrens, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die in diesem Projekt ermittelten Ergebnisse bieten folgende Nutzungs- und Verwertungsmöglichkeiten:

- Die Regulierung des pH-Wertes ohne Einsatz von Additiven (Säuren und Laugen) ist möglich. Dadurch können die Betriebskosten eines solchen zweistufigen Systems deutlich reduziert werden.
- Die ermittelten Intermediatkonzentration und –zusammensetzung können als wichtige Grundlage für die Übertragung eines solchen Systems in die Praxis und für einen lastabhängigen Betrieb dienen.

- Zweistufige Verfahren mit getrennten Milieubedingungen erscheinen auf der Basis der vorliegenden Untersuchung lediglich für die Vergärung von sehr faserarmen Substraten (wie z.B. Zuckerrüben) empfehlenswert.
- Wird auf eine Milieutrennung zwischen den beiden Prozessstufen verzichtet und sowohl der Rührkesselreaktor als auch der Methanreaktor bei einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 betrieben, ergibt sich ein Verfahren, das optimal für die Verwertung von biogenen Abfallstoffen mit stark schwankenden Zusammensetzungen geeignet ist. Dieser verfahrenstechnische Ansatz zur Verwertung von Bioabfällen sollte in weiteren Untersuchungen geprüft werden. Sollte die Eignung des Systems zur Verwertung von Bioabfällen bestätigt werden, kann die entwickelte zweiphasige Biogasanlage aufgrund der extrem hohen Prozessstabilität und der hohen Substratflexibilität weltweit zur Verwertung unterschiedlichster biogener Abfallstoffe eingesetzt werden.
- Die untersuchte mechanisch/enzymatische Aufbereitung der Gärreste bietet eine interessante Alternative zu den bisher eingesetzten Substrataufbereitungstechniken für die zweistufige aber auch für die einstufige Biogasproduktion. Dieses Verfahren sollte unter Praxisbedingungen weiter untersucht werden, um den Energieverbrauch und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu ermitteln.
- Mit dem akustischen Wellenleiter scheint es möglich zu sein, unterschiedliche CSB-Konzentration und Intermediat Zusammensetzungen zu erfassen. Jedoch ist die Erstellung eines Modells mit weiteren Messgrößen erforderlich.
- Erste Versuche zu einem lastabhängigen Betrieb zeigten, dass eine schlagartige Erhöhung der CSB-Fracht im Methanreaktor möglich ist und ein typischer Lastgang mit einer kurzen Verzögerungszeit erzielt werden kann.

Für die landwirtschaftliche Praxis ist die Frage der optimalen Hydrolyse auch für konventionelle Anlagen sowie die mechanisch/enzymatische Aufbereitung von Gärresten 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.

5.3 Fortschritte auf dem Gebiet bei anderen Stellen

Die Informationsrecherche wurde kontinuierlich über den Projektzeitraum fortgeführt. Dazu wurden neben den einschlägigen wissenschaftlichen Datenbanken und Tagungen auch die nicht wissenschaftlichen Medien genutzt. Während des Projektes sind keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt geworden, die für das Vorhaben von solcher Relevanz gewesen wären, dass eine Änderung der Zielsetzung oder Vorgehensweise notwendig gewesen wäre.

Die erzielten Ergebnisse zur mechanischen Aufbereitung mittels Kugelmühle und die Aufbereitung mittels aeroben Pilzen von Gärresten waren bei Konferenzen für die Landwirtschaftliche Praxis von sehr großer Bedeutung, da erste Hersteller Kugelmühlen (z.B. Kugelmühle PÜROTOR® 1.0; Fa. Geisberger) für die Aufbereitung von Gärresten vertreiben. Außerdem lassen verschiedene Landwirte aerobe Pilze auf Gärresten zur Steigerung des Methanertrages wachsen. Die in diesem Projekt ermittelten Erkenntnisse können mit den Erfahrungen aus der Praxis kombiniert werden und somit neue effiziente Aufbereitungsverfahren entwickelt werden.

6 Veröffentlichungen

Referierte Artikel:

Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effect of different pH-values on process parameters in two-phase anaerobic digestion of high solid substrates, *Environmental Technology*, 36, 198-207

Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation, *Bioresource Technology*, 178, 194-200

Lindner, J.; Zielonka, S.; Oechsner, H.; Lemmer, A., (2016), Is the continuous two-stage anaerobic digestion process well suited for all substrates?, *Bioresource Technology*, 200; 470-476

Sonstige Artikel:

Lindner, J., Miroshnichenko I., Lemmer, A., (2015), УВЕЛИЧЕНИЕ МЕТАНОВОЙ ПРОДУКТИВНОСТИ БОГАТОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗОЙ БИОМАССЫ ПУТЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ЭНЗИМНОЙ ПОДГОТОВКИ ПРИ ЕЕ ПОВТОРНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ В БИОГАЗ (Steigerung des Methanertrages von lignocellulosehaltiger Biomasse durch mechanische und enzymatische Gärrestaufbereitung), *Инновации в АПК: проблемы и перспективы (Innovation in der Landwirtschaft: Probleme und Perspektiven)*, 6; 111-117

Lindner, J.P., Lemmer, A. Miroshnichenko I.W., Effects of mechanical and enzymatic treatment of digestates after anaerobic digestion on the degree of degradation, 23rd European Biomass Conference & Exhibition, Wien, 03.06.2015

Poster:

Lindner, J., Zielonka, S., Lemmer, A., 2014. Flexible load-dependent methane production in a two-stage biogas process, *Conference Progress in Biogas III*

Lindner, J., Miroshnichenko I., Zielonka, S., Oechsner, H.; Lemmer, A., 2014. Mechanische und enzymatische Aufbereitung von Gärresten zur anschließenden Rückführung in den Prozess, *KTBL/FNR-Konferenz Biogas in der Landwirtschaft 22-23.09.2015, Potsdam*

Vorträge:

- Lemmer, A.: Prozessoptimierung in Biogasanlagen – mechanische und biologische Verfahren im Vergleich. Fachtagung Bioenergie 2014. Bad Saulgau-Friedberg, 2014-02-07
- Lemmer, A., Lindner, J.: Anlagenkonzepte der Zukunft. LSZ – Boxberg – Fortbildungsprogramm, 2014-06-04
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation, Conference Progress in Biogas III, Stuttgart 2014-09-10
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation, International workshop on biogas and compost, Antalya, 2014-12-05
- Lemmer, A. et al.: Forschungsinitiativen und –projekte zur Biogasnutzung. 10. Biogastag Baden-Württemberg, Konferenz des Fachverbandes Biogas und der Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Stuttgart-Hohenheim, 2015-03-03
- Lindner, J., Miroshnichenko, I., Zielonka, S., Lemmer, A., Механическая и энзимная обработка остатков анаэробной ферментации и их повторное использование для получения биогаза (Mechanische und enzymatische Aufbereitung von Biogasgärresten und die anschließende Rückführung in den Prozess), Проблемы и перспективы инновационного развития агротехнологий (Annual Conference of Belgorod State Agricultural University named after V. Gorin), Belgorod, 25.05.2015
- Lindner, J., Miroshnichenko, I., Zielonka, S., Lemmer, A., Effects of mechanical and enzymatic treatment of digestates after anaerobic digestion on the degree of degradation, 23rd European Biomass Conference & Exhibition, Wien, 2015-06-03
- Lindner, J., Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., Steigerung des Methanertrages durch mechanische Substrat- und Gärrestaufbereitung, Biogas Infotage 2016, Ulm, 2016-01-14
- Lindner, J., Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H. Gärprodukt aufbereitet und rezirkuliert: Bringt das mehr Biogas, ist das effizient?, Biogastag Baden-Württemberg, Stuttgart, 2016-03-01

Abschlussarbeiten:

Gräber, J., Aufbau und Erprobung eines Teststandes zur Onlinemessung von organischen Säurekonzentrationen mittels eines akustischen Wellenleiters, Bachelorarbeit

Illi, L., Luff, K., Massenbilanz zur zweistufigen Vergärung von verschiedenen Substraten, Projektarbeit

Löx, R., Faouzi, N., Mechanische Zerkleinerung und enzymatischer (*Lentinula edodes*) Aufschluss von separiertem Gärrest, zur Steigerung des Gesamtmethanertrages, Masterarbeit

Lindner, J., Optimierung der Primären Gärung bei zweistufigen Biogasanlagen, Dissertation

7 Zusammenfassung

Der Ausbau der erneuerbaren Energien in Deutschland führt zu Schwankungen in der Stromproduktion und erhöht den Bedarf an Regelenergie. Die zweistufige Biogasproduktion, in der die Säurebildung von der Methanbildung räumlich und zeitlich getrennt abläuft, eröffnet interessante Ansätze für die bedarfsgerechte Biogasproduktion. Aufbauend auf bisherigen Untersuchungen zu diesem Thema, besteht weiterer Forschungsbedarf insbesondere zu den folgenden Punkten:

- Gezielte Abtrennung der gelösten Intermediate in der ersten Prozessstufe
- Die Verbesserung des Aufschlusses faserreicher Substrate zur Flexibilisierung der Substratversorgung und Erhöhung der Gesamteffizienz des Verfahrens
- Gezielte, sensorgestützte Substratzufuhr zu den Methanreaktoren für eine bedarfsgerechte Methanproduktion.

Zur Erreichung der Ziele wurde das Teilprojekt in vier Arbeitspakete untergliedert:

AP1: Abtrennung der Intermediate im Fermenter

Im AP1 wurden zwei Versuchsanlagen aufgebaut und eine vollautomatisierte Datenerfassung anhand einer Datenbank eingerichtet. Ein randomisierter Versuchsplan zur Untersuchung der Einflüsse unterschiedlicher Substrate (Heu/Stroh, Maissilage und Zuckerrübe) und verschiedener Filterporengrößen (25µm, 50µm, 100µm) auf die Abtrennung der Intermediate und auf den Substratabbau wurde erstellt. Die Untersuchungen gliedern sich in neun Versuchsphasen a 35 Versuchstage und werden mit je zwei Wiederholungen durchgeführt. Die Filterporengrößen zeigten nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Intermediate sowie auf die spezifischen Methanerträge. Jedoch bestätigen diese Versuche wie in der Literatur beschrieben, dass in zweistufigen Systemen bei niedrigen pH-Werten die spezifischen Methanerträgen von schwer abbaubaren Stoffen wie Heu/Stroh deutlich unter dem im Batchtest ermittelten Erwartungswert liegen. Im Gegensatz dazu konnten bei der Zuckerrübe im Batchtest und im zweistufigen System spezifische Methanerträge von 425 l kg⁻¹ oTS erzielt werden.

AP2: Aufschluss der Faserstoffe

Im AP2 wurden eine Kugelmühle zur Aufbereitung und eine Nasssiebanalyse beschafft. Zur Untersuchungen des Einflusses der mechanischen Aufbereitung von Gärresten auf die Methanertragssteigerung wurden zwei Gärreste aus dem zweistufigen System (Substrat Heu/Stroh Gemisch und Maissilage) und ein Gärrest der Praxisanlage „Unterer Lindenhof“ mit jeweils vier Aufbereitungsintensitäten (0 min, 2 min, 5 min und 10min) untersucht. Bei allen untersuchten Gärresten konnten keine Verluste der organischen Säuren durch Erwärmung bei der Aufbereitung ermittelt werden. Die durchgeführten Siebanalysen, zeigten eine deutliche Verringerung der Partikelgröße mit steigender Aufbereitungsintensität. Der spezifische Methanertrag konnte bei dem Gärrest der Maissilage um 8 % und bei dem Heu/Stroh Gärrest um 15 % gesteigert werden. Die deutlichsten Effekte auf den spezifischen Methanertrag konnten bei dem Gärrest der Praxisanlage erzielt werden, mit einem Anstieg von 20 l kg⁻¹ oTS auf 60 l kg⁻¹ oTS. Erste Versuche zur mechanischen und enzymatischen Aufbereitung der Gärreste mittels des aeroben Pilzes „Shitake“ bei einer Inkubationszeit von 30 Tagen zeigten bei dem Heu/Stroh Gärreste keine positiven Effekte. Der spezifische Methanertrag nahm im Maximum sogar um 30 % ab und die oTS-Verluste betragen 35 %. Bei dem Gärrest der Praxisanlage konnte eine maximale Steigerung des spezifischen Methanertrages um 15 % ermittelt werden, bei einem oTS-Verlust von 8 %. In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der Inkubationszeit des Pilzmyzels untersucht. Es konnten bei dem zweistufigen Heu/Stroh Gärrest bei allen Inkubationszeiten keine positiven Effekte ermittelt werden. Bei dem Gärrest der Praxisanlage wurde bei einer Inkubationszeit von 5 d die höchste Steigerung des spezifischen Methanertrages ermittelt.

AP3: Sensortechnik

Für die im AP3 geplante Kalibration eines akustischen Wellenleiters wurde ein Teststand aufgebaut. Für die Kalibration wurden Flüssigkeiten mit unterschiedlichen CSB- und Säurekonzentration durch die Zugabe von Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure in 2.000 ppm Schritten in einem Bereich von jeweils 1.000 bis 15.000 ppm produziert. Von diesen Flüssigkeiten wurde jeweils die Schallgeschwindigkeit mit dem akustischen Wellenleiter gemessen und die Säure- und CSB-Konzentrationen im Labor bestimmt. Bei der Essigsäure betrug das Bestimmtheitsmaß zwischen der Schallgeschwindigkeit und den Laborwerten 25 % und bei der Buttersäure 67 %. Das beste

Bestimmtheitsmaß konnte bei der Propionsäure mit 80 % erzielt werden. Jedoch ist nach Rücksprache mit dem Hersteller, zur weiteren Optimierung des Sensors, die Erstellung eines Modells mit weiteren Messgrößen erforderlich.

AP4: Echtzeit-Steuerung und –Regelung

Die bereits im Vorfeld abgestimmten Prozessparameter wurden in Absprache mit dem G-CSC weiter konkretisiert. Die erhobenen Daten aus den Versuchen zur Abtrennung der Intermediate werden dem G-CSC über den Fernzugriff auf die Datenbank zur Verfügung gestellt. Außerdem zeigten, erste Versuche zu einem lastabhängigen Betrieb zeigten, dass eine schlagartige Erhöhung der CSB-Fracht im Methanreaktor möglich ist und ein typischer Lastgang mit einer kurzen Verzögerungszeit erzielt werden kann.

Mit dem im Rahmen des Projektes entwickelten zweiphasigen Verfahrensansatz wurde erstmals eine Trennung der hydraulischen Verweilzeit von der Verweilzeit der Faserstoffe im Reaktor erreicht. Gleichzeitig ermöglicht die entwickelte MSR-Technik eine Regulierung des pH-Wertes in der Hydrolyse ohne Einsatz von Additiven (Säuren und Laugen). Dadurch können die Betriebskosten eines solchen zweistufigen Systems deutlich reduziert werden.

Die untersuchte mechanisch/enzymatische Aufbereitung der Gärreste bietet eine interessante Alternative zu den bisher eingesetzten Substrataufbereitungstechniken für die zweistufige aber auch für die einstufige Biogasproduktion. Dieses Verfahren sollte unter Praxisbedingungen weiter untersucht werden, um den Energieverbrauch und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu ermitteln.

Das entwickelte zweistufige Verfahren mit getrennten Milieubedingungen erscheinen auf der Basis der vorliegenden Untersuchung lediglich für die Vergärung von sehr faserarmen Substraten (wie z.B. Zuckerrüben) empfehlenswert.

Wird dagegen auf eine Milieutrennung zwischen den beiden Prozessstufen verzichtet und sowohl der Rührkesselreaktor als auch der Methanreaktor bei einem pH-Wert von 7,0 bis 7,5 betrieben, ergibt sich ein Verfahren, das optimal für die Verwertung von biogenen Abfallstoffen mit stark schwankenden Zusammensetzungen geeignet ist. Dieser verfahrenstechnische Ansatz zur Verwertung von Bioabfällen sollte in weiteren Untersuchungen geprüft werden. Sollte die Eignung des

Systems zur Verwertung von Bioabfällen bestätigt werden, kann die entwickelte zweiphasige Biogasanlage aufgrund der extrem hohen Prozessstabilität und der hohen Substratflexibilität weltweit zur Verwertung unterschiedlichster biogener Abfallstoffe eingesetzt werden.

8 Literaturliste

- Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K., 2005. Anaerobtechnik, 2nd ed. Springer Verlag, Heidelberg.
- Bruni, E., Jensen, A.P., Pedersen, E.S., Angelidaki, I., 2010a. Anaerobic digestion of maize focusing on variety, harvest time and pretreatment, *Appl. Energy*. 87, 2212-2217.
- Bruni, E., Jensen, A.P., Angelidaki, I., 2010b. Comparative study of mechanical, hydrothermal, chemical and enzymatic treatments of digested biofibers to improve biogas production, *Bioresour. Technol.* 101, 8713-8717.
- Endress + Hauser, 2008a. Liquiphant T FTL20,.
- Endress + Hauser, 2008b. Technische Information Orbipac CPF81/CPF82 und CPF81D/CPF82D,.
- Endress + Hauser, 2008c. Technische Information Orbisint CPS 11 und CPS 11 D,.
- Endress + Hauser, 2010. Technische Information Proline Promag 50P, 53P,.
- FNR, 2009. Biogas-Messprogramm II. Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow.
- Ghosh, S., Pohland, F.G., 1974. Kinetics of substrate assimilation and product formation in anaerobic digestion, *Journal of the Water Pollution Control Federation*. 46, 748-759.
- Hartmann, H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 2000. Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full- scale biogas plants by mechanical maceration, *Water Sci. Technol.* 41, 145-153.
- Hills, D.J., Nakano, K., 1984. Effects of particle size on anaerobic digestion of tomato solid wastes, *Agr. Wastes*. 10, 285-295.
- Jin, Y., Hu, Z., Wen, Z., 2009. Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment, *Water Res.* 43, 3493-3502.

- Klose, B., 2008. Meteorologische Größen: Ihre Messung sowie räumliche und zeitliche Variabilität, Anonymous Meteorologie: Eine interdisziplinäre Einführung in die Physik der Atmosphäre. Springer, Heidelberg, pp. 95-169.
- Köllmeier, T., Zverlov, V.V., Schwarz, W.H., 2012. Microbiology of plant fibre hydrolysis in biogas plants, Bornimer Agrartechnische Berichte. 79, 99-113.
- Lemmer, A., Graf, F., Bajohr, S., 2010. Biogaserzeugung: Biogas-Erzeugung-Aufbereitung- Einspeisung., 1st ed. Oldenbourg Industrieverlag, München.
- Lindmark, J., Leksell, N., Schnürer, A., Thorin, E., 2012. Effects of mechanical pre-treatment on the biogas yield from ley crop silage, Appl. Energy. 97, 498-502.
- Lindner, J., Zielonka, S., Oechsner, H., Lemmer, A., 2015. Effects of mechanical treatment of digestate after anaerobic digestion on the degree of degradation, Bioresour. Technol. 178, 194-200.
- Marin-Perez, C., Weber, A., 2012. Möglichkeiten und Grenzen zweiphasiger Systeme zum Aufschluss Lignocellulosereicher Substrate durch biologische Behandlung, Bornimer Agrartechnische Berichte. 79, 9-21.
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., 2014. Effect of full-scale substrate pretreatment with the cross-flow grinder on biogas production, Agric. Eng Int. CIGR Journal. Paper in press.,.
- Mönch-Tegeder, M., 2014. Untersuchungen zur verwertbarkeit von Pferdemist im Biogasprozess, Dissertation, Universität Hohenheim.
- Mönch-Tegeder, M., Lemmer, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., 2013. Investigation of the methane potential of horse manure, Agric Eng Int: CIGR Journal. 15, 161-172.
- Müller, H.W., Trösch, W., 1986. Screening of white-rot fungi for biological pretreatment of wheat straw for biogas production, Appl Microbiol Biotechnol. 24, 180-185.

- Nopharatana, A., Pullammanappallil, P.C., Clarke, W.P., 2007. Kinetics and dynamic modelling of batch anaerobic digestion of municipal solid waste in a stirred reactor, *Waste Manage.* 27, 595-603.
- Palmowski, L., Müller, J., Schwedes, J., 2001. Comminution of Organic Materials to Improve Their Bioavailability, *Eng. life Sci.* 1, 121-125.
- Stockl, A., Oechsner, H., Jungbluth, T., 2011. Online-Messung flüchtiger Fettsäuren in NawaRo- Biogasanlagen mittels NIRS, *Landtechnik.* 66, 201-204.
- Taherzadeh, M.J., Karimi, K., 2008. Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *Int. J. Mol. Sci.* 9, 1621-1651.
- Tuyen, D.V., Phuong, H.N., Cone, J.W., Baars, J.J.P., Sonnenberg, A.S.M., Hendriks, W.H., 2013. Effect of fungal treatments of fibrous agricultural by-products on chemical composition and in vitro rumen fermentation and methane production, *Bioresour. Technol.* 129, 256-263.
- VDI, 2006. VDI 4630: Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche,.
- Veeken, A., Hamelers, B., 1999. Effect of temperature on hydrolysis rates of selected biowaste components, *Bioresour. Technol.* 69, 249-254.
- von Blottnitz, H., Pehlken, A., Pretz, T., 2002. The description of solid wastes by particle mass instead of particle size distributions, *Resour. Conserv. Recycling.* 34, 193-207.
- Weißbach, F., Strubelt, C., 2008. Correction of Dry Matter Content in Sugar Beet Silages as a Substrate for Biogas Production, *Landtechnik.* 63, 354-355.
- Zverlov, V.V., Hiegl, W., Köck, D.E., Kellermann, J., Köllmeier, T., Schwarz, W.H., 2010. Hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic degradation of plant biomass, *Eng Life Sci.* 10, 528-536.