

Universität Rostock



Lehrstuhl für Verfahrenstechnik / Biotechnologie

in Kooperation mit

Institut für Energetik und Umwelt gGmbH

und der

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft



Schlussbericht zum Forschungsvorhaben

**Biogaserzeugung durch Trockenvergärung von
organischen Rückständen, Nebenprodukten und
Abfällen aus der Landwirtschaft**

Abschnitt 3

Experimentelle Untersuchungen zum Biogaspotenzial ausgewählter
landwirtschaftlicher Substrate unter speziellen Bedingungen der
Trockenfermentation

Erstellt von der Universität Rostock

gefördert durch



Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz



Förderkennzeichen: 22011701

Stand: Januar 2007

Auftraggeber: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
Hofplatz 1
18276 Gülzow

Auftragnehmer: Universität Rostock
Lehrstuhl für Verfahrenstechnik / Biotechnologie
Justus-von-Liebig-Weg 6
18059 Rostock

Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE)
Torgauer Str. 116
04347 Leipzig

Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)
Bundesallee 50
38116 Braunschweig

Einleitung

Vor dem Hintergrund der globalen Anstrengungen zur Reduzierung von Treibhausgasemissionen wird seitens der EU und der Bundesregierung eine Verdoppelung des Anteils erneuerbarer Energien an der Energiebereitstellung bis zum Jahr 2010 angestrebt. Der energetischen Nutzung von Biomasse kommt dabei unter den erneuerbaren Energien eine Sonderstellung zu, da die Biomasse einen natürlichen Speicher darstellt und die Energieerzeugung dem zeitlich schwankenden Energiebedarf angepasst werden kann.

Neben der direkten thermischen Nutzung in Feuerungsanlagen existieren eine Vielzahl von Verfahren, welche die Biomasse durch physikalische, chemische oder biologische Prozesse in andere Primärenergieträger umwandeln um die anschließende energetische Konversion effizienter gestalten zu können. Die Möglichkeit der Energiegewinnung aus der anaeroben Methangärung geeigneter Biomassen stellt ein schon seit langem bekanntes derartiges Verfahren dar.

Derzeit sind über 2.700 Biogasanlagen in Deutschland in Betrieb, die im landwirtschaftlichen Sektor fast ausschließlich als Nassvergärungsanlagen betrieben werden. Mit der jüngsten Novellierung des EEG im August 2004 erhält die Stromerzeugung aus Biomasse u.a. für den Einsatz innovativer Technologien zusätzliche Anreize. Per Gesetz ist darunter die so genannte Trockenfermentation als innovativ und damit als besonders förderungswürdig eingestuft. Aufgrund dieser Veränderung der Rahmenbedingungen besteht ein steigendes Interesse am Einsatz von Trocken- bzw. Feststoffvergärungsanlagen.

Im Gegensatz zur Nassvergärung existieren auf dem Gebiet der Feststoffvergärung nur wenige anwendungsreife Verfahren für die Landwirtschaft. Erfahrungen mit der Vergärung von schüttfähigen bzw. stapelbaren Materialien basierten bislang hauptsächlich auf Verfahren aus der Abfallwirtschaft, die im allgemeinen unter Einsatz einer sehr komplexen und kostenintensiven Verfahrenstechnik arbeiteten.

Vor diesem Hintergrund wurde von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) das mit dem vorliegenden Schlussbericht abgeschlossene Vorhaben initiiert. Im Rahmen des Vorhabens sollten die grundsätzlichen Möglichkeiten einer Biogaserzeugung mittels Feststoffvergärung für landwirtschaftliche Betriebe aufgezeigt werden.

Das gesamte Forschungsvorhaben wurde aufgrund der breit angelegten Thematik in drei Teilprojekte gegliedert.

Im Abschnitt 1, bearbeitet von der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig, werden die verfahrenstechnischen Grundlagen der Trockenfermentation erläutert und der derzeitige Stand der Technik anhand umfassender Darstellung von Daten ausgeführter Anlagen dokumentiert.

Im Abschnitt 2, bearbeitet durch das Institut für Energetik und Umwelt (IE) gGmbH in Leipzig, erfolgt eine Erhebung des mit Feststoffvergärungsverfahren in Deutschland erschließbaren energetischen Potenzials. Die sich anschließende ökonomische Analyse hat die Darstellung der jeweiligen Kosten der gängigsten Verfahren unterschiedlicher Anlagengrößen zum Ziel. Zusätzlich erfolgt unter analogen wirtschaftlichen Rahmenbedingungen ein Vergleich mit der Nassfermentation. Bei der abschließenden ökologischen Beurteilung der Feststoffvergärung wird die gesamte Prozesskette der Endenergiebereitstellung unter Berücksichtigung der Auswirkungen auf die natürliche Umwelt und den Menschen untersucht.

Der Abschnitt 3, bearbeitet vom Lehrstuhl für Verfahrenstechnik / Biotechnologie der Universität Rostock, befasst sich mit experimentellen Untersuchungen zum Biogaspotenzial ausgewählter landwirtschaftlicher Substrate unter den speziellen Bedingungen der Feststoffvergärung.

Die Gliederung in drei Abschnitte wurde auch im vorliegenden Schlussbericht beibehalten. Die Arbeiten der einzelnen Projektpartner finden sich als jeweils eigenständiger und in sich geschlossener Block. Das ermöglicht zum einen dem speziell interessierten Leser, sich auf einen Teilbericht zu konzentrieren, zum anderen wird diese Aufteilung der Breite der Thematik am ehesten gerecht.

Der Begriff Trockenfermentation ist fachlich nicht unumstritten, in den einzelnen Abschnitten wird darauf noch näher eingegangen. Daher wird wenn möglich der Begriff Feststoffvergärung verwendet, soweit nicht (wie beispielsweise im Abschnitt 1) patentierte oder geschützte Verfahren explizit auf den Begriff Trockenfermentation aufbauen.

Inhaltsverzeichnis zum Abschnitt 3

3.1	Einleitung	176
3.2	Verfahrenstechnische und begriffliche Einordnung der Trockenfermentation.	176
3.3	Experimentelle Untersuchungen	177
3.3.1	Charakterisierung der eingesetzten Substrate	178
3.4	Experimentelle Untersuchungen: Rührkesselfermenter	179
3.4.1	Versuchsaufbau	179
3.4.2	Methodik der Versuchsdurchführung.....	182
3.4.3	Methodik der Auswertung	183
3.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	185
3.4.4.1	Gaserträge: Maissilage	186
3.4.4.2	Gaserträge: erntefrische Substrate.....	192
3.4.4.3	Weitere Verwendung der Gärrückstände.....	195
3.4.5	Fazit	199
3.5	Experimentelle Untersuchungen: Festbettfermenter	200
3.5.1	Versuchsaufbau	200
3.5.2	Methodik der Versuchsdurchführung.....	204
3.5.3	Methodik der Auswertung	205
3.5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	206
3.5.4.1	Gaserträge	206
3.5.4.2	Weitere Behandlung der Gärrückstände.....	211
3.5.5	Fazit	214
3.6	Begleitende mikrobiologische Untersuchungen	216
3.6.1	Arbeitsmethodik.....	217
3.6.2	Anreicherungsversuche aus der Flüssigphase.....	217
3.6.3	Untersuchungen mit neun Vereinzelungsproben.....	218

3.6.3.1	Untersuchungen mit H ₂ O ₂	218
3.6.3.2	Untersuchungen in Hoher Schicht.....	219
3.6.3.3	Untersuchungen zur Morphologie der Mikroorganismen	220
3.6.3.4	Untersuchungen mit MPN-Methode	220
3.6.4	Fazit	223
3.7	Zusammenfassung.....	224
	Literaturverzeichnis Zum Abschnitt 3	226
	Anhang.....	228

Abbildungsverzeichnis zum Abschnitt 3

Abbildung 1: Gesamtansicht des Versuchsstandes „Rührkesselfermenter“	181
Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Ermittlung des Restgaspotenzials des Inokulums	182
Abbildung 3: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit Maissilage	187
Abbildung 4: Summenkurve der Gasbildung , Substrat: aerob vorbehandelte Maissilage	191
Abbildung 5: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit erntefrischen Substraten.....	193
Abbildung 6: Modell der Konzentrationserhöhung von Schwermetallen bei Batch-Prozessen.....	199
Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“	202
Abbildung 8: Ansicht des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“.....	203
Abbildung 9: Zusammenfassung der Versuche am Festbettfermenter.....	207
Abbildung 10: Gärrest nach Versuch 7-300 im oberen Teil der Schüttung (links) und im unteren Drittel des Fermenters (rechts).....	209
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsstandes zur Kompostierung	212
Abbildung 12: Temperaturverlauf bei der Kompostierung des Gärrückstands	213
Abbildung 13: Gärrest vor der aeroben Nachbehandlung (links) und nach 14 d Intensivrotte (rechts)	214
Abbildung 14: Arbeitsweise zur Gewinnung von Reinkulturen.....	217
Abbildung 15: Entwicklung der Mikrobiologie im Festbettfermenter.....	222
Abbildung 16: Entwicklung der Mikrobiologie im Rührkesselfermenter.....	223
Abbildung 17: Pilzbefall nach aerober Vorbehandlung	228
Abbildung 18: Klee gras (oben) und Weide gras vor dem Einfüllen in den Fermenter.....	229

Tabellenverzeichnis zum Abschnitt 3

Tabelle 1: Eingesetzte Substrate	178
Tabelle 2: Parameter zur Charakterisierung der Silagen	179
Tabelle 3: Messtechnische Ausrüstung des 25-l-Fermenters.....	180
Tabelle 4: Zusammenfassung der Versuche mit Maissilage.....	188
Tabelle 5: Zusammenfassung oTS-Abbau der Versuche mit Maissilage.....	189
Tabelle 6: Versuchsdaten der Versuche mit aerob vorbehandelter Maissilage	191
Tabelle 7: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit erntefrischen Substraten	193
Tabelle 8: Elementaranalyse der eingesetzten Substrate (Auswahl).....	194
Tabelle 9: Zusammenfassung oTS-Abbau der Versuche mit erntefrischen Substraten.....	195
Tabelle 10: Schwermetallkonzentrationen der Maissilage Charge MS 2 durch fotometrische Analyse	196
Tabelle 11: Messtechnische Ausrüstung des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“	202
Tabelle 12: Zusammenfassung der Versuche am Festbettfermenter.....	207
Tabelle 13: Abbauraten bei den Versuchen im Festbettfermenter.....	208
Tabelle 14: Zusammenfassung der technischen Störungen am Festbettfermenter	210
Tabelle 15: Zusammenfassung der anaerob- Tests mit H ₂ O ₂	219
Tabelle 16: Untersuchungsergebnisse „Hohe Schicht“	220
Tabelle 17: Daten der MPN- Bestimmungen: Festbettfermenter	221
Tabelle 18: Daten der MPN- Bestimmungen: Rührkesselfermenter.....	222
Tabelle 19: Vergleich der Analysedaten.....	230
Tabelle 20: Zusammenfassung der fotometrisch gemessenen Schwermetallkonzentrationen.....	231

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Maßeinheit	Bedeutung
MJ		Megajoule (SI-Einheit)
kg		Kilogramm (SI-Einheit)
Pa		Pascal (SI-Einheit)
K		Kelvin (SI-Einheit)
d		Tag (e)
l(N)		Liter unter Normbedingungen (101,3 kPa, 273,15 K)
V	l, m ³	Volumen
m _(G)	kg	Masse der indizierten Größe G
TS	kg/kg	Massenanteil Trockensubstanz
oTS	kg/kg	Massenanteil organische Trockensubstanz
V _N	l(N)	Normvolumen
V _{CH₄}	l(N)	Volumen Methan
V [*]	l(N) _{BG} /kg _{oTS}	Biogaspotenzial
V [*] _{CH₄}	l(N) _{CH₄} /kg _{oTS}	Methanausbeute
P _{bar}	Pa	Barometrischer Luftdruck
P _{Gas}	Pa	Systemüberdruck über p _{bar}
c(G)	m ³ /m ³	Volumenkonzentration der Größe G
h	mm	Füllstand im Verdrängungsspeicher
T _{Gas}	°C, K	Gastemperatur
p _i	kg / kg	Impfmaterialverhältnis
c _{0,S}	kg / kg	Ausgangskonzentration der Schwermetalle (Summe)
c _{0,I}	kg / kg	Ausgangskonzentration des Schwermetalls I
Q'	h ⁻¹	Perkolat-Umlaufrate
\dot{V}_P	ml/min	Volumenstrom der Perkolatpumpe
t _f	s	Förderintervall der Perkolatpumpe
t _p	s	Pausenintervall der Perkolatpumpe

3.1 Einleitung

Wie bereits im Abschnitt 1 „Grundlagen der Trockenfermentation und Stand der Technik“ dargelegt wurde, sind in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl technischer Ansätze zur Vergärung fester Biomasse entwickelt worden. Wenige dieser Lösungen haben Praxisreife erlangt. Beschränkt man die Betrachtung auf Biogasanlagen, die ausschließlich mit landwirtschaftlichen Substraten betrieben werden, so reduziert sich die Anzahl der in der Praxis erfolgreich umgesetzten Verfahren nochmals. Eine umfassende Beurteilung dieser Verfahren erfordert unter anderem Informationen über die zu erwartenden Biogaserträge und Methanerausbeuten.

Mit der vor kurzem verabschiedeten VDI- Richtlinie 4630 existiert ein Regelwerk für die Ermittlung von Kenndaten bei der Vergärung organischer Stoffe. Auf Trockenfermentationsverfahren ist die Richtlinie jedoch nur eingeschränkt anwendbar, da diese oftmals in wesentlichen Verfahrensparametern, wie beispielsweise der fehlenden Durchmischung, von den Vorgaben abweichen. Die experimentellen Untersuchungen erfolgten mit der Aufgabe, einen geeigneten Versuchsaufbau für die Untersuchung der Gaserträge unter den speziellen Bedingungen der Trockenfermentation zu entwerfen und die entsprechenden Kenndaten anhand von Vergärungsversuchen zu ermitteln.

3.2 Verfahrenstechnische und begriffliche Einordnung der Trockenfermentation

Um die Verfahren der Trockenfermentation gegenüber der sogenannten Nassfermentation abzugrenzen, wird im Allgemeinen der Trockensubstanzgehalt (TS) im Fermenter als Parameter herangezogen. In [1] wird beispielsweise der Begriff Trockenfermentation bei einem TS-Anteil von 25 % verwendet, in anderen Publikationen wird diese Grenze (willkürlich) bei 15 % TS gesetzt. Sowohl das Kriterium TS-Anteil als auch die genannten Grenzen sind aber nicht unproblematisch in der Anwendung. Dies soll anhand zweier Beispiele verdeutlicht werden.

Weidegras hat im erntefrischen Zustand einen TS-Anteil von deutlich unter 15 %. Es ist aber nicht pump- oder fließfähig und nur als Feststoff handhabbar. Ähnliches gilt für Substrate wie Rübenblatt oder Rübenschntzel.

Maissilage erfüllt das genannte Kriterium von über 25 % TS im Allgemeinen. Wenn jedoch das Substrat befeuchtet wird, wie es bei den meisten Trockenfermentationsverfahren der Fall ist, nimmt die Silage sehr viel Flüssigkeit auf. Versuche am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik/Biotechnologie haben gezeigt, dass der Sättigungszustand von Maissilage bei Perkulationsverfahren bei ca. 17 % TS liegt [2]. Auch hier ist das oben genannte Kriterium nicht erfüllt, das Substrat liegt dennoch als Feststoff vor.

Schließlich sei noch erwähnt, dass es organische Reststoffe wie z.B. Rübenmelasse gibt, die bei TS-Gehalten von über 20 % noch ohne Einschränkung pumpfähig sind und mit klassischen Nassfermentationsverfahren verarbeitet werden können [3]. Hinzu kommt, dass beispielsweise bei Batch-Verfahren der mittlere TS-Anteil im Fermenter zeitlich nicht konstant ist.

Die Abgrenzung der Trockenfermentation gegenüber der Nassfermentation allein durch das Kriterium TS-Anteil im Fermenter ist also in der Praxis nicht immer sinnvoll.

Im Folgenden wird durchgängig der Begriff Feststoffvergärung verwendet, wenn das Substrat im Ausgangszustand nicht pumpfähig ist, auch wenn der Fermenterinhalt insgesamt noch mechanisch mischbar ist, oder sich das Substrat während des Prozesses soweit verändert, dass der Gärückstand pumpfähig vorliegt.

3.3 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen wurden an zwei Versuchseinrichtungen durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Rührkesselfermenter mit einem Volumen von 25 l und einen Festbettfermenter mit einem Volumen von 300 l. Da sich die beiden Versuchseinrichtungen sowohl vom Fermenterkonzept als auch hinsichtlich der Betriebsweise und der messtechnischen Ausstattung unterscheiden, werden in den folgenden Abschnitten die Versuchseinrichtungen, die Methodik und die erzielten Ergebnisse getrennt dargestellt. Die untersuchten Substrate kamen sowohl im Rührkesselfermenter als auch im Festbettfermenter zum Einsatz, weswegen für die Beschreibung der Substrate eine getrennte Darstellung entfällt.

3.3.1 Charakterisierung der eingesetzten Substrate

An Substrate für landwirtschaftliche Biogasanlagen und speziell für Trockenfermentationsanlagen werden eine Reihe von Anforderungen gestellt, die bereits im Abschnitt 1 dargelegt wurden. Neben der grundsätzlichen Forderung einer guten Vergärbarkeit bei möglichst hoher Methanausbeute sind geringe Gestehungskosten sowie die ganzjährige Verfügbarkeit entscheidende Kriterien. Obwohl es eine ganze Reihe von pflanzenbaulichen Ansätzen gibt [3], wird in der Biogaspraxis zurzeit und in naher Zukunft Silomais eine dominierende Rolle spielen. Demzufolge wurden die Versuchsreihen hauptsächlich mit Maissilage als Substrat durchgeführt. Entsprechend der saisonalen Verfügbarkeit wurden auch Substrate in erntefrischem Zustand (Kleegrass, Weidegras, Rübenblatt) in den Versuchsablauf eingegliedert. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Substrate.

Tabelle 1: Eingesetzte Substrate

Bezeichnung Substrat	Kurzbezeichnung im Text	Herkunft	Standort	Bemerkungen
Maissilage	MS 1	Milchviehbetrieb	Lüchow (Kreis. Demmin)	Wird in hofeigener BGA als Koferment eingesetzt
Maissilage	MS 2	Milchviehbetrieb	Stäbelow b. Rostock	
Maissilage	MS 3	Milchviehbetrieb	Wahrstorf b. Rostock	
Weidegras	WG	Milchviehbetrieb	Wahrstorf b. Rostock	
Kleegrass	KG	Ackerfruchtbetrieb	Wilsen b. Rostock	
Rübenblatt	RB	Ackerfruchtbetrieb	Biestow b. Rostock	

Die Silagen wurden in Chargen von jeweils ca. 200 kg aus dem Silo entnommen und am Standort der Universität Rostock in luftdicht schließenden Fässern bis zur nächsten Verwendung zwischengelagert. Je nach Versuchsablauf betrug der Zeitraum der Zwischenlagerung 2 bis 20 Tage. Unmittelbar nach der Entnahme aus dem Silo wurden die Parameter entsprechend Tabelle 2 ermittelt.

Tabelle 2: Parameter zur Charakterisierung der Silagen

Parameter	Bestimmungsmethode
TS/oTS	DIN 38 414 T1 - T3
Schwermetalle	Fotometrische Messung mit Küvettentest nach HNO ₃ /H ₂ O ₂ -Aufschluss MERCK - Methode Nr. LCW 930 App. A 50
Anteil organischer Säuren	GC /FID
Anteil C, N, S, P	Elementaranalyse: System Vario E ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GMBH

Vor jeder Verwendung der Silagen als Substrat für die Versuche wurden noch einmal TS/oTS-Anteile ermittelt.

Die Ermittlung der stofflichen Parameter für die frisch eingesetzten Substrate WG, KG, RB erfolgte ebenso, jedoch entfällt hier die Bestimmung organischer Säuren.

Die Ermittlung mechanischer Kenngrößen wie z. B. Korngrößenspektrum liefert aufgrund der Inhomogenität des Materials (Körner, Blätter, Stängel) kaum sinnvoll verwertbare Aussagen. Die Substratbeschaffenheit wurde darum durch eine kurze qualitative Beschreibung, ergänzt um fotografische Aufnahmen, dokumentiert. Die Abbildungen befinden sich im Anhang.

3.4 Experimentelle Untersuchungen: Rührkesselfermenter

Im Folgenden werden Versuchsaufbau, Auswertemethodik und Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen am 25-l-Rührkesselfermenter dargelegt.

3.4.1 Versuchsaufbau

Der Rührkesselfermenter kann als Referenzeinheit zur Realisierung optimaler Bedingungen betrachtet werden. Die Möglichkeit der Durchmischung des Fermenterinhalt und die damit verbundenen relativ niedrigen erzielbaren Raumbelastungen lassen Gaserträge erwarten, die die mit Trockenfermentationsverfahren erzielbare Obergrenze darstellen.

Der Fermenter selbst ist als zylindrisches Edelstahlgefäß mit Heizmantel ausgeführt. Das Nennvolumen beträgt 25 l. Die Fermentertemperatur wird durch einen Laborthermostaten konstant gehalten.

Mit einem vertikal angeordneten Propellerrührwerk lassen sich auch dickflüssige Medien oder Zweiphasengemische gut homogenisieren. Die Drehzahl des Rührers ist stufenlos steuerbar, so dass bei empfindlichen Substraten die Scherwirkung gering gehalten werden kann. Durch ein Schauglas an der Vorderseite kann der Homogenisierungszustand visuell eingeschätzt werden. Die messtechnische Ausstattung ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Messtechnische Ausrüstung des 25-l-Fermenters

Messgröße	Sensor	Aufzeichnung
Temperatur im Fermenter	Kombi-Einstab-Messkette	Aufzeichnung von 800 Datensätzen im 30`-Intervall
pH im Fermenter	Kombi-Einstab-Messkette	Aufzeichnung von 800 Datensätzen im 30`-Intervall
Gasmenge	Trommelgaszähler	Ablesung zweimal täglich
Gaszusammensetzung: O ₂ ; CO ₂ ; CH ₄ , H ₂ S	Gasmonitor GA 140 Plus	Eine Messung täglich
Luftdruck	Gasmonitor GA 140 Plus	Eine Messung täglich
Druckdifferenz Fermenter gegen Umgebung	U-Rohr Manometer	Ablesung zweimal täglich

Die produzierte Gasmenge wird mit einem Trommelgaszähler mit Summenzählwerk ermittelt. Die Gastemperatur wird im Trommelgaszähler mit einem Präzisionsthermometer gemessen. Ein Vorlagegefäß mit einem Volumen von ca. 4 l gestattet die Zwischenspeicherung kleinerer Gasvolumina für die Gasanalyse.

Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt mit einem speziell für die Überwachung von Biogasanlagen angepassten Gasmonitor. Es werden die Komponenten CH₄, CO₂, O₂ in vol %_(tr) sowie H₂S in ppm_(tr) gemessen. Zu Projektbeginn stand der externe H₂S-Sensor noch nicht zur Verfügung, diese Daten liegen daher nicht für alle Versuche vor.

Der pH-Wert sowie die Temperatur im Fermenter werden mit einer Kombi-Einstab-Messkette gemessen. Das Anzeigergerät vom Typ pH 340i erlaubt die Aufzeichnung von 800 Datensätzen. Das Aufzeichnungsintervall kann auf maximal 30 min gesetzt werden, damit ist eine elektronische Aufzeichnung des pH- und Temperaturverlaufs über 16 Tage möglich.



Abbildung 1: Gesamtansicht des Versuchsstandes „Rührkesselfermenter“

Die übrigen Prozessgrößen werden zweimal täglich abgelesen und protokolliert.

Als getrennte Einheit, aber dem Versuchsstand unmittelbar zugeordnet, ist der Versuchsstand zur Ermittlung des Restgaspotenzials des Inokulums (siehe hierzu auch die Ausführungen im nachfolgenden Kapitel).

Als Fermenter dient ein Glas-Bioreaktor mit einem Nennvolumen von 2,5 l. Die Beheizung erfolgt über den Doppelmantel mittels eines Laborthermostaten. Das Gasvolumen wird mit einem Verdrängungsspeicher bei gleichzeitiger Messung von Systemüberdruck, Luftdruck und Gastemperatur bestimmt. Der pH-Wert des Wassers im Verdrängungsspeicher wurde auf pH 4 abgesenkt, um eine Lösung des mit dem Biogas entstehenden CO_2 zu unterbinden und den Fehler bei der Bestimmung der Gasmenge und -zusammensetzung klein zu halten. Im oberen Teil des Verdrängungsspeichers dient ein Ablassventil zur Speicherentleerung bzw. zum Anschluss der Gasanalytik. Der Versuchsaufbau ist in der Abbildung 2 dargestellt.

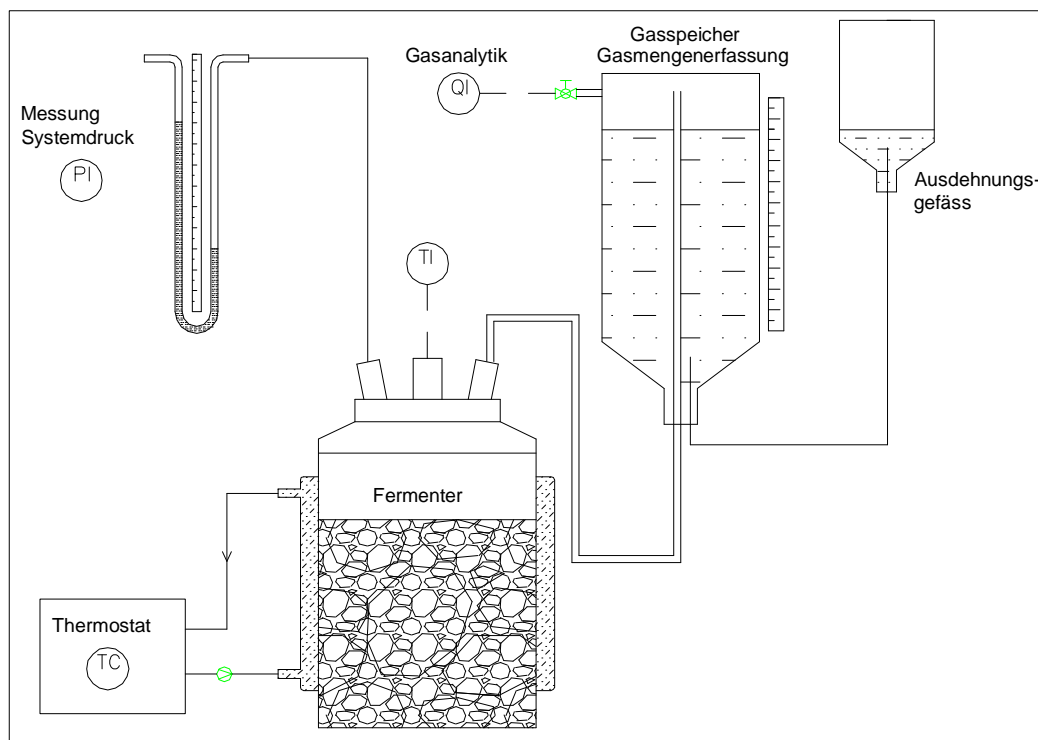


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Ermittlung des Restgaspotenzials des Inokulums

Die Gasanalyse erfolgt wiederum mit dem Gasmonitor GA 45 Plus. Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgt täglich, die übrigen Messdaten werden zweimal täglich abgelesen und handschriftlich protokolliert.

3.4.2 Methodik der Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung des Biogaspotenzials wurden Batch-Versuche in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 [1] durchgeführt. Die Versuche wurden im mesophilen Temperaturbereich bei 37 °C durchgeführt. Mit Rücksicht auf die Projektlaufzeit wurde die Verweilzeit dabei auf 20 Tage festgelegt. Bei einigen Versuchen war eine verlängerte Verweilzeit erforderlich, um akzeptable Abbaugrade zu erzielen. Im Kapitel 3.4.4 wird darauf ausführlich eingegangen.

Zum erstmaligen Anfahren des Fermenters wurde Fermenterauslauf einer landwirtschaftlichen Biogasanlage als Impfmateriale verwendet. Aus eigenen Vorversuchen, aber auch aus Veröffentlichungen wie z. B. [2] ist bekannt, dass beim Einsatz von Silagen in Biogasanlagen das Impfmaterialeverhältnis p_i (auf oTS-Basis) nicht unter 1 liegen sollte, da es sonst zu Prozessinstabilitäten durch ein starkes Absinken des pH-Wertes kommen kann.

$$p_i = \frac{m_{\text{oTS}}(\text{I})}{m_{\text{oTS}}(\text{S})} \quad (1)$$

m_{oTS} : Masse der organischen Trockensubstanz absolut in kg

Index I / S: Impfmateriale / Substrat

Das Inokulum hat einen oTS-Anteil von ca. $0,04 \frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{kg}}$, das Substrat (Maissilage) ca.

$0,27 \frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{kg}}$. Beim erstmaligen Anfahren des Fermenters kann also unter Beachtung von p_i

nur ein mittlerer oTS-Anteil von $0,069 \frac{\text{kg}_{\text{oTS}}}{\text{kg}}$ realisiert werden.

Um oTS-Anteile zu realisieren, die eine Einordnung als Feststoffvergärungsverfahren erlauben, muss demzufolge der Fermenter schrittweise hochgefahren werden. Nach Beendigung des jeweiligen Batches wurden ca. 3 kg Gärrückstand entnommen und durch Frischsubstrat ersetzt. Je nach erreichtem TS-Anteil im Fermenter kann diese Menge unter Beachtung von p_i langsam gesteigert werden. Der im Fermenter verbleibende Gärrückstand dient dabei als Inokulum. Die Masse des zum jeweiligen Versuch verwendeten Inokulums $m(\text{I})$ wird durch eine Volumenbestimmung (Füllstand im zylindrischen Fermenter) und eine Dichtebestimmung durch Abwägen eines definierten Volumens ermittelt.

Mit dem entnommenen Gärrückstand wurde jeweils ein Nullversuch im 2,5-l-Kulturgefäß durchgeführt, um das Restgaspotenzial des Inokulums zu ermitteln. Der zugehörige Versuchsaufbau ist im Kapitel 3.4.1 erläutert.

Das Rührwerk des Fermenters wird einmal täglich für ca. 5 Minuten eingeschaltet. Diese Zeitspanne ist ausreichend, um den Fermenterinhalt vollständig zu homogenisieren.

3.4.3 Methodik der Auswertung

Wie bereits oben erwähnt, werden die Prozessdaten zweimal täglich abgelesen. Aus den Aufzeichnungen werden die Kennwerte Biogasertrag und Methanausbeute für das Substrat berechnet.

Bei der Volumenmessung mittels Trommelgaszähler braucht für die Umrechnung auf den Normzustand nur der aktuelle barometrische Luftdruck p_{bar} und die Gastemperatur T_{Gas} berücksichtigt werden, da der Gasaustritt nach dem Zähler gegen Umgebungsdruck erfolgt. Die Messung der Gastemperatur erfolgt in der Messkammer des Gaszählers. Die am

Trommelgaszähler abgelesenen Volumina werden entsprechend Gleichung 2 auf Normvolumina umgerechnet.

$$V_N = V_{\text{ablese}} \cdot \frac{p_{\text{bar}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{Gas}}} \quad (2)$$

Die Bestimmung des gebildeten Methanvolumens erfolgt für jeden Messzyklus anhand des ermittelten Normvolumens Biogas $V_N(\text{BG})$ in l(N) und der gemessenen Methankonzentration

$c(\text{CH}_4)$ in $\frac{\text{m}^3(\text{N})_{\text{CH}_4}}{\text{m}^3(\text{N})_{\text{BG}}}$ entsprechend Gleichung 3.

$$V_N(\text{CH}_4) = V_N(\text{BG}) \cdot c(\text{CH}_4) \quad (3)$$

Damit werden die zu Beginn des Prozesses deutlich niedrigeren Methankonzentrationen im Gas berücksichtigt.

Um das Biogaspotenzial $V^*(\text{S})$ und die Methanausbeute $V^*_{\text{CH}_4}(\text{S})$ des Substrats in $\frac{\text{l}(\text{N})_{\text{CH}_4}}{\text{kg}_{\text{oTS}}(\text{S})}$

angeben zu können, muss die durch das Inokulum produzierte Gasmenge berücksichtigt werden. Dazu werden die Daten, die im Nullversuch nach Kapitel 3.4.1 gewonnen wurden, herangezogen.

Die Gasmenge wird im Nullversuch durch Verdrängung eines Wasservolumens ermittelt. Bei der Volumenmessung mittels Verdrängungsspeicher wird die Veränderung des Wasserspiegels in einem zylindrischen Gefäß gemessen. Der Zusammenhang zwischen dem Füllstand h in mm und dem Volumen V in l wurde experimentell durch Auslitern mit einem Messzylinder ermittelt. Als Arbeitsgröße wird das Verdrängungsvolumen $V(h)$ in l/mm verwendet. Zur Umrechnung auf Normvolumen des gespeicherten Gases ist zum Luftdruck p_{bar} der aktuelle Systemdruck p_{Gas} beim Ablesen der Längenskala und die Gastemperatur T_{Gas} zu berücksichtigen. Der Systemdruck verändert sich, weil das verdrängte Wasser in einem höher liegenden Ausdehnungsgefäß aufgefangen wird. Das Normvolumen ergibt sich entsprechend Gleichung (4).

$$V_N = h \cdot V(h) \cdot \frac{p_{\text{bar}} + p_{\text{Gas}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{Gas}}} \quad (4)$$

Mit dem gemessenen Methananteil kann wiederum nach Gleichung (3) das gebildete Methanvolumen berechnet werden.

Durch Bezug auf die Masseneinheit oTS erhält man die Methanausbeute des Inokulums.

$$V_{\text{CH}_4}^*(\text{I}) = \frac{V_{\text{N}}(\text{BG}) \cdot c(\text{CH}_4)}{m(\text{I}) \cdot c(\text{I})} \quad (5)$$

Die im Hauptversuch durch das Inokulum gebildete Menge Biogas wird unter Berücksichtigung des oTS-Anteils des Inokulums $c(\text{I})$ entsprechend Gleichung 6 berechnet.

$$V_{\text{BG}}(\text{I}) = V^*(\text{I}) \cdot m(\text{I}) \cdot c(\text{I}) \quad \text{in } l(\text{N})_{\text{BG}} \quad (6)$$

Der täglich gemessene Methananteil erlaubt dann unter Anwendung der Gleichung 3 die Berechnung des durch das Inokulum gebildeten Methanvolumens.

$$V_{\text{CH}_4}(\text{I}) = V_{\text{CH}_4}^*(\text{I}) \cdot m(\text{I}) \cdot c(\text{I}) \quad \text{in } l(\text{N})_{\text{CH}_4} \quad (7)$$

Damit lässt sich der Biogasertrag des Substrats unter Berücksichtigung des Restgaspotenzials des Inokulums nach Gleichung 8 berechnen.

$$V^*(\text{S}) = \frac{V_{\text{BG}} - V_{\text{BG}}(\text{I})}{m(\text{S}) \cdot c(\text{S})} \quad (8)$$

Und analog dazu die Methanausbeute des Substrats:

$$V_{\text{CH}_4}^*(\text{S}) = \frac{V_{\text{CH}_4} - V_{\text{CH}_4}(\text{I})}{m(\text{S}) \cdot c(\text{S})} \quad (9)$$

Für jeden Einzelversuch wurden die Eingangsdaten (Masse, TS, oTS von Substrat und Inokulum) sowie die täglichen Aufzeichnungen in eine Auswertemaske zusammengetragen und einheitlich nach oben dargelegtem Schema ausgewertet.

Eine für den Vergleich von Fermenterzuständen häufig herangezogene Prozessgröße ist die Raumbelastung in $\frac{\text{g}_{\text{oTS}}}{\text{l} \cdot \text{d}}$. Diese ist schon von der Dimension her nur für kontinuierliche

Verfahren sinnvoll anzuwenden [1]. Bei Batch-Verfahren kann allenfalls eine „rechnerische Raumbelastung“ angegeben werden, da während der gesamten Versuchsdauer kein Materialinput erfolgt und die Raumbelastung damit nur von der Verweilzeit abhängt. Eine längere Verweilzeit würde also rechnerisch zu niedrigerer Raumbelastung führen. Bei der Darstellung und Diskussion der Ergebnisse wird daher entweder der mittlere oTS-Anteil im Fermenter als Prozessgröße angegeben, oder es wird explizit der Begriff „rechnerische Raumbelastung“ verwendet.

3.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die mit dem 25-l-Rührkesselfermenter durchgeführte Versuchsreihe umfasst insgesamt 23 Einzelversuche. Aufgrund von Prozessinstabilitäten oder wegen technischer Störungen

mussten mehrere Versuche abgebrochen werden. Da nach jedem Abbruch der Fermenter wieder angefahren werden musste, liegt auswertbares Datenmaterial für 15 Versuche vor.

Für jeden dieser Versuche wurden die Daten zum Biogasertrag, Methanausbeute, oTS zu Versuchsbeginn und -ende sowie zur mittleren Gaszusammensetzung ausgewertet. Die kompletten Datensätze sind im Anhang zusammengestellt. Um den Zusammenhang zwischen den ermittelten Gaserträgen und den Verfahrensparametern darzustellen, werden die Substrate einzeln betrachtet.

3.4.4.1 Gaserträge: Maissilage

Eine Zusammenfassung der mit Maissilage durchgeführten Versuche zeigt das Diagramm in Abbildung 3. Es sind für jeden Versuch der Biogasertrag, die Methanausbeute sowie der oTS-Anteil im Fermenter zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende dargestellt. Die Ergebnisse sind jeweils für die Verweilzeit von 20 d aufgeführt.

Die ermittelten Gaserträge lagen zwischen 483,3 und 905,3 l(N)/kg oTS (Tabelle 4). Diese große Schwankungsbreite kann im Wesentlichen durch die bei den einzelnen Versuchen veränderte Raumbelastung erklärt werden. Der Einfluss der Raumbelastung auf den Gasertrag bis hin zu massiven Prozesshemmungen ist in zahlreichen Publikationen dargelegt. Erwartungsgemäß ist auch hier ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Raumbelastung, in diesem Fall gekennzeichnet durch den oTS-Anteil im Fermenter, und dem Biogasertrag festzustellen.

Eine tabellarische Zusammenfassung der Versuchsergebnisse liefert Tabelle 4. Im Anhang sind zusätzlich die ausgewerteten Daten für jeden Einzelversuch aufgeführt.

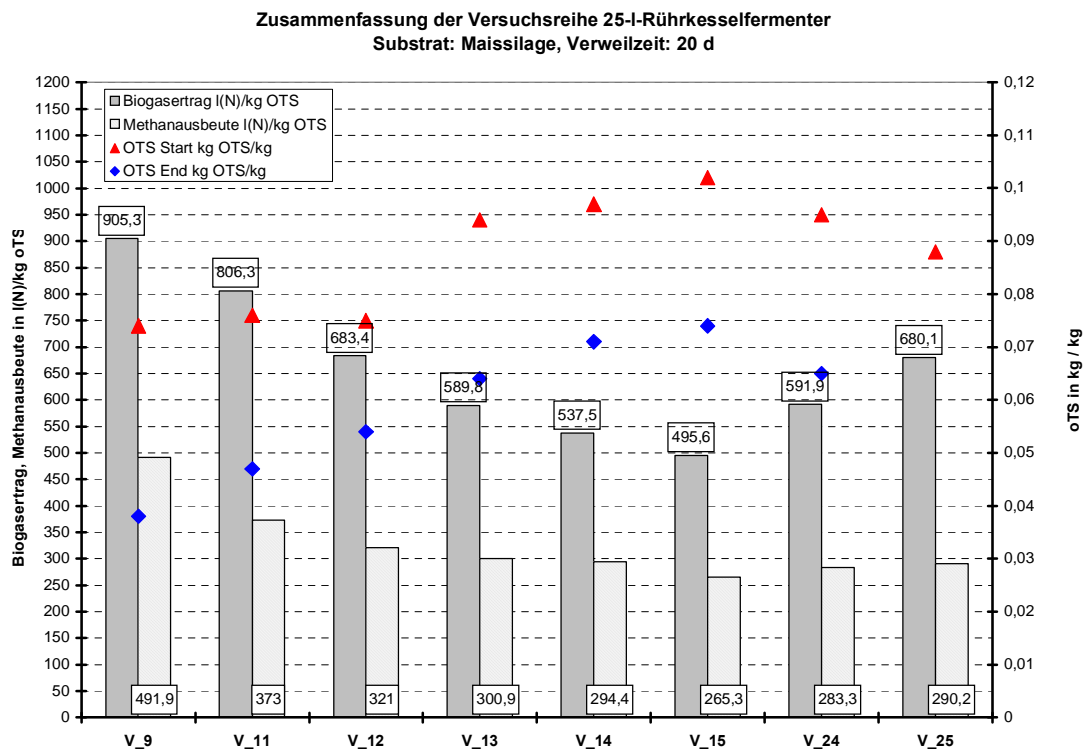


Abbildung 3: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit Maissilage

In Tabelle 4 sind auch die Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen an CH_4 und H_2S angegeben. Dazu ist anzumerken, dass es sich hier um den über den gesamten Versuchszeitraum gemittelten Wert handelt. Die Methankonzentration kann bei Batch-Prozessen in der Anfangsphase für einige Tage deutlich unter 20 % liegen. Über den Gesamtprozess gemittelt ergeben sich dadurch vergleichsweise niedrige Konzentrationen. Aus diesem Grund ist zusätzlich noch der Mittelwert der CH_4 -Konzentration in der stationären Phase, konkret über die letzten 10 d des jeweiligen Batches, angegeben (Zeile: „stationäre CH_4 -Konzentration“). Dies entspricht der bei kontinuierlichen Prozessen zu erwartenden Konzentration.

Bei der Beurteilung der Gasqualität ist die Konzentration unerwünschter Begleitgase, insbesondere Schwefelwasserstoff, von Interesse. Auch hierzu sind die Mittelwerte der gemessenen Konzentrationen angegeben. Da der H_2S -Sensor als Zusatz zum Biogasmonitor nicht von Anfang an zur Verfügung stand, liegen für die ersten Versuche keine Messdaten vor.

Die im Versuch V 20 gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentrationen liegen mit 540 ppm als Mittelwert deutlich über den ansonsten bei Maissilage gemessenen Werten. Die Ursache

hierfür ist im vorangegangenen Versuch V 19 zu suchen. Bei diesem Versuch wurden substratbedingt extreme H₂S-Konzentrationen erreicht. (Ausführliche Erläuterungen hierzu im nachfolgenden Kapitel.) Da der Gärrest aus Versuch V 19 als Inokulum für den Versuch V 20 diente, erklären sich die hier gemessenen hohen Konzentrationen als Restemissionen des Inokulums.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Versuche mit Maissilage

Versuch Nr.		V 9	V 10	V 11	V 12	V 13	V 14	V 15	V 20	24
Biogasertrag	l(N)/kg _{OTS}	905,3	567,4	806,3	683,4	589,8	537,5	495,6	483,3	591,9
Methanausbeute	l(N)/kg _{OTS}	491,9	307,2	373	321	300,9	294,4	265,3	200,2	283,3
Verweilzeit	d	19	12,9	21	19	21	21	21	20	20
oTS Start	kg _{OTS} /kg	0,074	0,065	0,076	0,075	0,094	0,097	0,102	0,085	0,095
oTS Ende	kg _{OTS} /kg	0,038	0,059	0,047	0,054	0,064	0,071	0,074	0,053	0,056
rechnerische Raumbelastung	kg _{OTS} /m ³ * d	3,8	4,4	3,4	3,1	4,1	4,5	4,6	4,1	4
mittl. CH₄-Konz.	vol %	54,3%	54,1%	46,3%	47,0%	51,0%	54,8%	53,5%	41,4%	47,9%
stat. CH₄-Konz.	vol %	56,0 %	64,5 %	52,9 %	57,7 %	61,9 %	61,8 %	70,3 %	69,0 %	63,2 %
mittl. H₂S-Konz.	ppm	--	--	--	--	--	--	--	540	182

Als Maß für die Effektivität des Fermentationsprozesses kann der oTS-Abbau im Fermenter während eines bestimmten Zeitintervalls herangezogen werden. Als Bezugsgröße kann dabei entweder der oTS-Anteil der Substratmischung am Zulauf oder der mittlere oTS-Anteil des Fermenterinhalt zu Prozessbeginn verwendet werden. Der Bezug auf die Substratmischung hat sich für kontinuierlich betriebene Anlagen durchgesetzt und findet sich auch in den meisten Veröffentlichungen, z.B. in [8]. Für Batch-Prozesse kann jedoch auch der Bezug auf den Fermenterinhalt zu Prozessbeginn eine sinnvolle Aussage liefern, weil damit beispielsweise Rückschlüsse auf zulässige Grenzbelastungen gezogen werden können. In der Tabelle 5 sind für die Versuche aus Abbildung 3 die oTS-Abbauraten mit beiden Bezügen zusammengefasst. Die Abbaugrade, bezogen auf das Substrat, liegen zwischen 70 % und > 80 % , und damit in einem Bereich, wie er für Nassfermentationsanlagen üblich ist[8]. Die Abbaugrade bezogen auf den mittleren oTS-Anteil im Fermenter zu Versuchsbeginn sind

entsprechend niedriger, weil der Anteil des bereits weitgehend abgebauten Inokulums etwa 50 % der Mischung ausmacht.

Tabelle 5: Zusammenfassung oTS-Abbau der Versuche mit Maissilage

Versuch Nr.	V 9	V 10	V 11	V 12	V 13	V 14	V 15	V 20	V 24
Verweilzeit in d	20	14	20	20	20	20	20	20	20
oTS Substrat	23,6 %	27,2 %	24,7 %	27,3 %	28,5 %	26,7 %	25,6 %	34,1 %	29,0 %
oTS Inokulum									
oTS Mischung	8,4 %	6,5 %	7,6 %	7,5 %	9,4 %	9,7 %	10,2 %	8,5 %	9,5 %
oTS Versuchsende	3,8 %	5,6 %	4,7 %	5,4 %	6,4 %	7,1 %	7,4 %	5,3 %	
oTS-Abbau Bezug: Substrat	83,9 %	79,5 %	81,1 %	80,2 %	77,6 %	73,5 %	71,1 %	84,4 %	
oTS-Abbau Bezug: Mischung	54,7 %	13,5 %	38,9 %	28,4 %	32,5 %	27,2 %	27,7 %	37,6 %	

Am Beispiel des Versuchs V 10 wird ersichtlich, dass der oTS-Abbau bezogen auf das Substrat zu Fehlinterpretationen führen kann, denn schon beim Einfüllen des Substrats in den Fermenter kommt es durch die Mischung mit dem Gärrest zu einer (scheinbaren) Abnahme des oTS-Anteils, die hier jedoch nicht auf Abbauprozesse zurückzuführen ist.

Der Versuch V 10 wurde nach 14 d Verweilzeit abgebrochen. Der oTS-Abbau bezogen auf das Substrat betrug zu diesem Zeitpunkt schon 79 % und lag damit im Vergleich zu den Versuchen mit 20 d Verweilzeit im Durchschnitt. Der Abbau bezogen auf die Mischung im Fermenter zu Versuchsbeginn lag mit 13,5 % jedoch deutlich unter den bei den anderen Versuchen erreichten Abbaugraden. Dementsprechend konnten auch nicht die Gaserträge erzielt werden, die aufgrund der sonstigen Versuchsparameter zu erwarten waren (vergleiche Abbildung 3).

Aufgrund der Vorgabe, dass bei Silagen ein Animpfverhältnis $p_i \geq 1$ einzuhalten ist, kann der oTS-Anteil im Fermenter nur langsam gesteigert werden. Um in diesem Punkt die Möglichkeiten der Durchsatzsteigerung zu untersuchen, wurde im Rahmen der Versuchsreihe auch der Einfluss einer aeroben Vorbehandlung auf die Vergärbarkeit untersucht. Insbesondere stand die Frage, ob sich das starke Absinken des pH-Wertes zu Prozessbeginn durch den biologischen Voraufschluss bei der Kompostierung verhindern lässt, und damit Animpfverhältnisse deutlich unter 1 realisiert werden können.

Für die Untersuchung wurde Maissilage der Charge MS 2 einer fünftägigen Intensivrotte unterzogen. Die Rotte erfolgte mit Zwangsbelüftung und Sickerwasserrückführung. Die vollständigen Prozessparameter für den Rottevorgang sind im Anhang aufgeführt.

Für die Beurteilung der Auswirkungen einer anaeroben Vorbehandlung ist der Organikverlust eine wichtige Kenngröße. Der oTS-Anteil, bezogen auf die Trockensubstanz (TS), ging in 5 d Rottezeit von 0,981 kg_{oTS}/kg_{TS} auf 0,944 kg_{oTS}/kg_{TS} zurück. Der Verlust an organischer Trockensubstanz betrug somit 3,7 % . Gleichzeitig war ein Anstieg des oTS-Anteils, bezogen auf die Gesamtmasse, von 0,346 kg_{oTS}/kg auf 0,371 kg_{oTS}/kg zu verzeichnen. Dies ist im Wesentlichen ein durch die Belüftung und den damit verbundenen Austrag von Wasserdampf verursachter Trocknungsvorgang. Durch die Intensivrotte wird das Material also einerseits getrocknet, was höhere oTS-Anteile im Substrat verursacht, andererseits nimmt die absolut verfügbare Menge organischen Materials durch die biologischen Abbauvorgänge ab. Der für Feststoffvergärungsverfahren bedeutsamste Effekt ist jedoch die Eigenerwärmung des Materials während der Intensivrotte. Im Haufwerk konnten Temperaturen von bis zu 65 °C gemessen werden.

Die Minderung des Biogasertrags durch den Organikverlust bei der aeroben Vorbehandlung wäre aus dieser Sicht als vertretbar einzuschätzen. Bei den Versuchen traten jedoch Effekte auf, die eine positive Wirkung einer aeroben Vorbehandlung in Frage stellen.

Auf die Prozesshemmungen durch die von verschiedenen Schimmelpilzarten gebildeten antibiotischen Substanzen wird in zahlreichen Publikationen, z.B. [9], hingewiesen. Dieser Effekt konnte bei der Verwendung der vorbehandelten Silage als Substrat für die Vergärungsversuche ebenfalls beobachtet werden. Bei der Kompostierung der Silage im belüfteten Rottebehälter (siehe hierzu auch Kapitel 3.5.4) konnte die Bildung einzelner Zonen mit Pilzbefall nicht vollständig verhindert werden.

Die Abbildung 4 zeigt den Verlauf der Gasbildung bei der Verwendung der aerob vorbehandelten Silage. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Prozess zu Beginn stark gehemmt wurde. Als Ursache kommen mit hoher Sicherheit antibiotische Substanzen in Betracht, die durch den Pilzbefall im Substrat gebildet wurden.

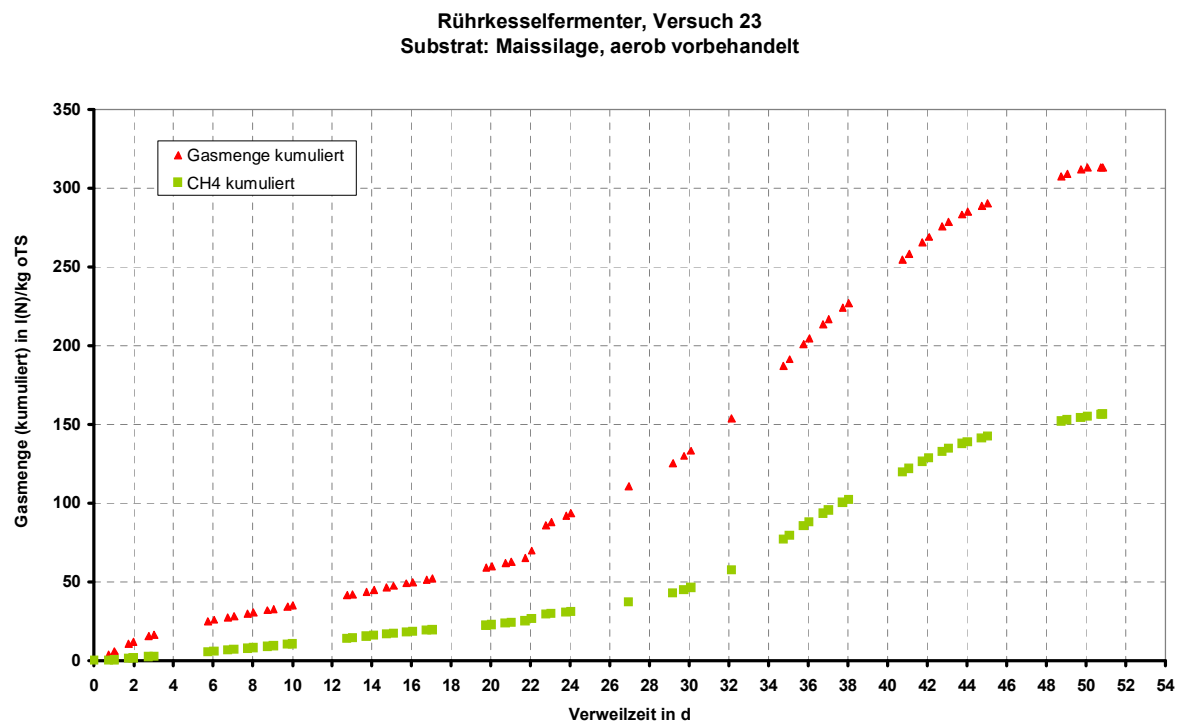


Abbildung 4: Summenkurve der Gasbildung, Substrat: aerob vorbehandelte Maissilage

Nach einer Verweilzeit von 20 d konnten keine befriedigenden Gaserträge oder Abbaugrade erzielt werden. Die bei den Versuchen mit unbehandelter Maissilage nach 20 d erzielten Gaserträge konnten erst nach ca. 50 d Verweilzeit erreicht werden.

Tabelle 6: Versuchsdaten der Versuche mit aerob vorbehandelter Maissilage

Substrat		Silagekompost	Silagekompost	Silagekompost	Silagekompost
		V_22	V_22*	V_23	V_23*
Biogasertrag	l(N)/kg _{OTS}	195	196,5	132,3	665,6
Methanausbeute	l(N)/kg _{OTS}	105	124	50,1	326,6
Verweilzeit	d	21	46	20	45
oTS Start	kg _{OTS} /kg	0,135	0,135	0,17	0,17
oTS End	kg _{OTS} /kg		0,12		0,061
rechnerische Raumbelastung	kg _{OTS} /m ³ * d	4,7	2,2	6,7	3
mittl. CH₄-Konz.	vol%	53,8%	63%	38%	49,1%
mittl. H₂S-Konz.	ppm	458	360	223	213

In Tabelle 6 sind die wesentlichen Versuchsdaten für die Versuche mit aerob vorbehandelter Maissilage zusammengefasst. Nach 20 d Verweilzeit (V_22 bzw. V_23) konnten nur extrem niedrige Gaserträge erzielt werden. Daher wurden die Versuche weitergeführt. Nach 45 d Verweilzeit sind die zu erwartenden Gaserträge erzielt worden (V_23*), bzw. der Gasbildungsprozess war nahezu zum Erliegen gekommen (V_22*).

Der Vergleich der Gasqualitäten zeigt, dass die Methankonzentration zu Beginn der Versuche tendenziell niedriger liegt, was im Wesentlichen auf die geringe Methanbildung in der Anlaufphase zurückzuführen ist, und die Schwefelwasserstoffkonzentration mit fortschreitender Batch-Dauer tendenziell abnimmt. Es ist festzustellen, dass die mittleren gemessenen Konzentrationen an Schwefelwasserstoff über 200 ppm liegen. Für eine Gasnutzung im BHKW wäre eine Gasaufbereitung unerlässlich.

Aus der Darstellung wird ebenfalls der bereits diskutierte Zusammenhang zwischen Verweilzeit und Raumbelastung bei Batch-Versuchen deutlich. Verlängert man die Verweilzeit, so nimmt (rechnerisch) die Raumbelastung ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine aerobe Vorbehandlung neben positiven Effekten auch negative Auswirkungen auf den Fermentationsprozess haben kann und aus diesem Grunde nur mit Einschränkungen für den praktischen Anlagenbetrieb in Frage kommt.

3.4.4.2 Gaserträge: erntefrische Substrate

Wie bereits im Kapitel 3.3.1 dargestellt, wurden auch Substrate im erntefrischen Zustand in den Versuchsablauf einbezogen, wenn saisonal verfügbar. Die Substrate wurden manuell geerntet, mit einem Gartenhäcksler zerkleinert und ohne weitere Zwischenlagerung in den Fermentationsprozess eingebracht. Die Bilder der Abbildung 18 im Anhang geben eine Vorstellung von der Substratbeschaffenheit.

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Versuche zeigt das Diagramm in Abbildung 5. Es sind wiederum für jeden Versuch der Biogasertrag, und die Methanausbeute des Substrates sowie der oTS-Anteil im Fermenter zu Versuchsbeginn und zu Versuchsende dargestellt. Die Ergebnisse sind jeweils für die Verweilzeit von 20 d aufgeführt. Für Weidegras und Kleegras wurden Biogaserträge von durchschnittlich $445 \text{ m}^3(\text{N})_{\text{BG}}/\text{kg}_{\text{oTS}}$ und Methanausbeuten von $270 \text{ m}^3(\text{N})_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oTS}}$ (Weidegras) bzw. $230 \text{ m}^3(\text{N})_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oTS}}$ (Kleegras) ermittelt. Der Biogasertrag von Rübenblatt lag mit durchschnittlich $607 \text{ m}^3(\text{N})_{\text{BG}}/\text{kg}_{\text{oTS}}$ um ca. 36 % darüber, der Methanertrag jedoch nur um 16 % .

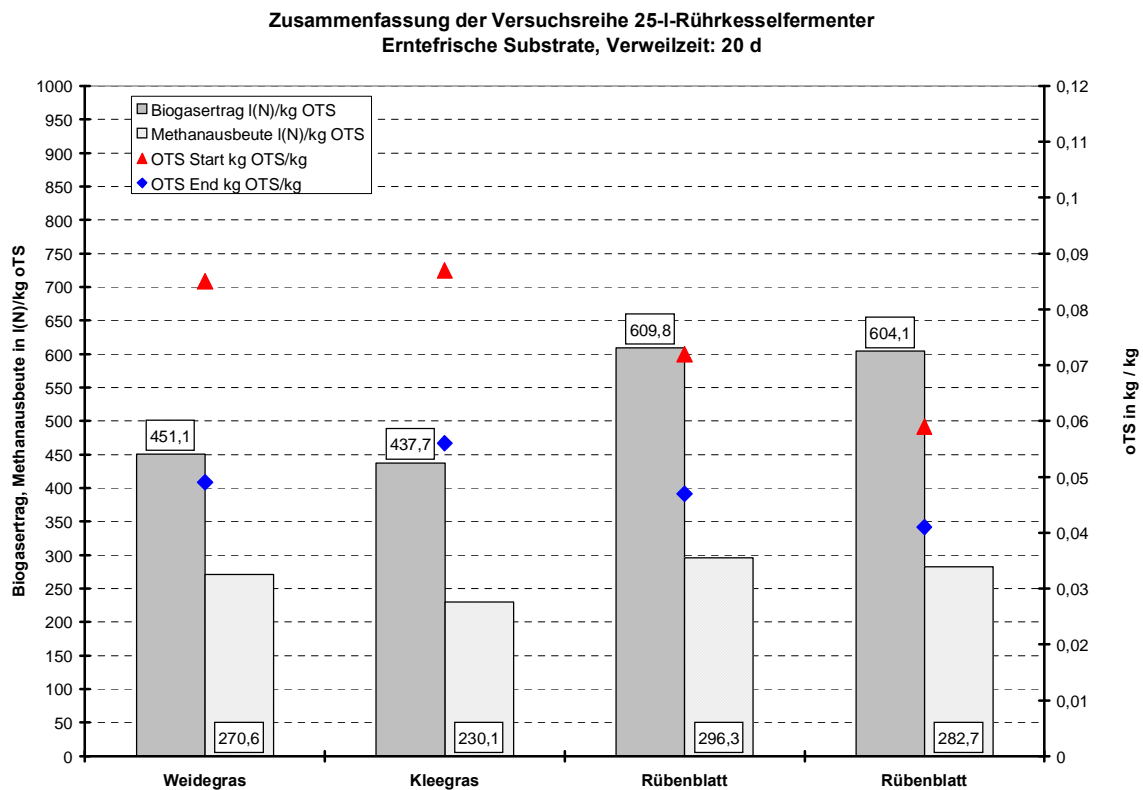


Abbildung 5: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit erntefrischen Substraten

Analog zu den Darstellungen im vorangegangenen Kapitel sind die wichtigsten Versuchsdaten tabellarisch in Tabelle 7 zusammengestellt. Auch hier ist wieder der Mittelwert der gemessenen CH_4 - und H_2S -Konzentration sowie der Mittelwert der gemessenen CH_4 -Konzentration im stationären Zustand angegeben.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Versuchsreihe mit erntefrischen Substraten

Versuch Nr.		V 16	V 17	V 18	V 19
		Weidegras	Klee gras	Rüb enblatt	Rüb enblatt
Biogasertrag	l(N)/kg OTS	451,1	437,7	609,8	604,1
Methanausbeute	l(N)/kg OTS	270,6	230,1	296,3	282,7
Verweilzeit	d	21	20	21	21
oTS Start	kg OTS/kg	0,085	0,086	0,072	0,059
oTS Ende	kg OTS/kg	0,05	0,056	0,047	0,041
rechnerische Raumbelastung	kg OTS/m ³ * d	3,4	3,1	2,8	2,7
mittl. CH₄-Konz.	vol %	60,9 %	65,7 %	62,3 %	59,6 %
stat. CH₄-Konz.	vol %	62,5 %	70,4 %	70,6 %	69,9 %
mittl. H₂S-Konz.	ppm	---	---	620 ppm	893 ppm

Bei den Versuchen mit Rübenblatt wurden extrem hohe Konzentrationen von H_2S gemessen. Es kam bei den täglichen Messungen mehrfach zur Messbereichsüberschreitung am Sensor, (Messbereich bis 1000 ppm). Die Ursache hierfür ist im hohen Gesamtschwefelanteil des Substrats zu suchen. Nach Rückfrage beim erzeugenden Landwirt wurde in Erfahrung gebracht, dass die betreffende Ackerfläche zu Beginn der Vegetationsperiode mit einer Schwefelgabe von 45 kg/ha gedüngt worden war.

Die Elementaranalyse in Tabelle 8 zeigt, dass der Gesamtschwefelanteil des Rübenblatts ca. dreimal so hoch ist wie bei den anderen verwendeten Substraten. Die häufig anzutreffende Pauschalaussage, dass die H_2S -Konzentration im Biogas bei Feststoffvergärungsverfahren gering sei, ist so nicht zu halten. Die H_2S -Konzentration im Biogas ist im Wesentlichen von der Menge des verfügbaren Schwefels im Substrat abhängig. Auch die Messungen am Festbettfermenter, siehe hierzu Kapitel 3.4.4, sowie die Messungen beim Fermenterstart mit Rinderfestmist bestätigen dies.

Tabelle 8: Elementaranalyse der eingesetzten Substrate (Auswahl)

Substrat	C in kg/kg _{TS}	N in kg/kg _{TS}	S in kg/kg _{TS}
Maissilage	0,448	0,012	0,00165
Weidegras	0,413	0,042	0,00354
Kleegras	0,407	0,038	0,00354
Rübenblatt	0,358	0,030	0,00384
Rinderfestmist	0,393	0,021	0,00402

Gegenüber den Versuchen mit Maissilage fällt weiterhin auf, dass aufgrund der geringen TS-Anteile der Substrate auch deutlich niedrigere Raumbelastungen bzw. TS-Anteile im Fermenter gefahren werden konnten. Da zudem noch die Abbaugrade während des Fermentationsprozesses im Mittel deutlich höher waren, als im vorhergehenden Kapitel für Maissilage beschrieben, waren oTS-Anteile im Gärrest von < 5% zu verzeichnen. Die Gärreste konnten ohne Einschränkung als pumpfähig bezeichnet werden. In Tabelle 9 sind die oTS-Anteile und Abbaugrade zusammengefasst.

Tabelle 9: Zusammenfassung oTS-Abbau der Versuche mit erntefrischen Substraten

Versuch Nr.	V 16	V 17	V 18	V 19
Substrat	Weidegras	Klee gras	Rübenblatt	Rübenblatt
Verweilzeit in d	20	20	20	20
oTS Substrat	18,0 %	21,2 %	11,7 %	8,4 %
oTS Inokulum	7,4 %	4,9 %	5,6 %	5,0 %
oTS Mischung	8,5 %	8,6 %	7,2 %	5,9 %
oTS Versuchsende	5,0 %	5,6 %	4,7 %	4,1 %
oTS-Abbau Bezug: Substrat	72,3 %	73,6 %	59,8 %	51,2 %
oTS-Abbau Bezug: Mischung	41,6 %	35,0 %	35,1 %	30,1 %

Die Abbaugrade bezogen auf das eingesetzte Substrat liegen im Vergleich zur Maissilage tendenziell niedriger. Hier zeigt sich wieder die bereits oben erwähnte Schwäche dieser Bezugsbasis, da es beim Mischen des Substrats mit dem Inokulum bereits zu einer Abnahme des oTS-Anteils kommt, die nicht durch Abbauprozesse bedingt ist.

Legt man als Bezugsbasis für den oTS-Abbau die Mischung des Fermenterinhalt zu Prozessbeginn zugrunde, dann ergeben sich im Vergleich zu den Versuchen mit Maissilage wie zu erwarten tendenziell höhere Abbaugrade.

3.4.4.3 Weitere Verwendung der Gärrückstände

Die im vorangegangenen Kapitel diskutierten Gaserträge dienen der energetischen Analyse der Energiekonversion in der Fermentationsstufe. Für eine umfassende Beurteilung der Feststoffvergärungsverfahren sind daneben auch Folgeaufwendungen für die weitere Behandlung und Verbringung der Gärrückstände zu berücksichtigen. Da der thematische Schwerpunkt des Projektes auf landwirtschaftlichen Anlagen liegt, bezieht sich die Fragestellung im Wesentlichen auf die Möglichkeit der Ausbringung der Gärrückstände auf landwirtschaftliche Flächen. Hierbei sind wiederum technische Aspekte wie die Anforderungen an die Beschaffenheit zur Ausbringung und umweltrechtliche Aspekte wie z.B. die Belastung mit Schadstoffen für eine Beurteilung zu berücksichtigen.

Die Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen kann entweder unbehandelt erfolgen, wie dies im Allgemeinen mit Rückständen aus Nassvergärungsanlagen geschieht, oder

nachbehandelt. Hierfür kommt im Wesentlichen die aerobe Nachbehandlung (Kompostierung) in Frage. Die Gärrückstände, die bei den Versuchen mit dem Rührkesselfermenter angefallen waren, sind aufgrund der geringen TS-Anteile nicht für eine Kompostierung geeignet. Des Weiteren waren die anfallenden Mengen an Gärrückständen im Allgemeinen zu gering, um mit dem vorhandenen Versuchsstand für die Kompostierung aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Der Versuchsstand für die aerobe Nachbehandlung der Gärrückstände wird im Zusammenhang mit der Kompostierung der Gärrückstände des Festbettfermenters im Kapitel 3.5.4 ausführlich beschrieben.

Der rechtliche Rahmen für die Ausbringung von Gärrückständen auf landwirtschaftliche Flächen ist durch die Bioabfallverordnung (BioAbfV) [4] gesetzt. Neben Anforderungen an die seuchen- und phytohygienische Unbedenklichkeit der Bioabfälle sind hier für die Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen Grenzbelastungen mit Schwermetallen festgelegt. Dementsprechend konzentrierten sich die durchgeführten Untersuchungen auf die Belastung der Substrate und der Gärrückstände mit Schwermetallen. Die Bestimmungen erfolgten für die sieben in [4] aufgeführten Schwermetalle Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn.

Die Schwermetallkonzentrationen wurden zunächst durch eine fotometrische Analyse nach Veraschung und Aufschluss mit $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ergeben ein uneinheitliches Bild. Die Tabelle 10 zeigt dies am Beispiel der Maissilage Charge MS 2. Dabei sind besonders die starken Schwankungen bei Nickel, Cadmium und Zink auffällig.

Tabelle 10: Schwermetallkonzentrationen der Maissilage Charge MS 2 durch fotometrische Analyse

Schwermetall	Probe vom 21.11.2005 mg/ kg _{TS}	Probe vom 24. 3.2006 mg/ kg _{TS}	Probe vom 30.05.2006 mg/ kg _{TS}
Pb	0,0	0,0	0,9
Cd	19,9	4,7	0,4
Cr	1,3	0,0	0,0
Cu	3,3	4,3	0,5
Ni	208,3	76,2	35,0
Hg	0,8	0,2	0,2
Zn	4,4	8,9	0,0

Auch bei den anderen untersuchten Proben wurden erhöhte Konzentrationen speziell bei Nickel und Cadmium gemessen, die die in [4] festgelegten Grenzwerte teilweise um den Faktor 4 (für Cd) bzw. 1,6 (für Ni) überschritten.

Bei der fotometrischen Analyse wird in den Applikationsdatenblättern auf Verfälschungen der Messwerte durch das Vorhandensein von Eiweißstrukturen oder organischen Säuren hingewiesen. Da der saure Aufschluss aus der Asche gewonnen wurde, ist diese Fehlerquelle nicht relevant, da nach der Veraschung bei 650 °C keine Organik mehr in der Probe vorhanden sein kann. Um die Analysenwerte zu verifizieren, wurden von ausgewählten Rückstellproben nochmals die Schwermetallkonzentrationen mittels ICP und anschließender spektroskopischer Untersuchung ermittelt. Ein Vergleich der mit den beiden Analysemethoden ermittelten Werte ist im Anhang in Tabelle 19 gegeben. Wegen der höheren Empfindlichkeit der spektroskopischen Methode wurden am ICP tendenziell höhere Konzentrationen gemessen, wobei bis auf wenige Ausnahmen die fotometrisch ermittelten Daten bestätigt werden.

In Tabelle 20 im Anhang sind die gemessenen Schwermetallkonzentrationen zusammengefasst. In einigen Fällen sind erhebliche Überschreitungen der zulässigen Konzentrationen an Nickel bzw. Cadmium bereits bei den Substraten zu verzeichnen. Zum Teil lassen diese sich durch den Standort erklären. Das Weidegras (Probe Nr. 030) wurde beispielsweise per Hand von einem unmittelbar an eine Kreisstraße grenzenden Streifen geerntet. Die extrem hohen Konzentrationen an Nickel und Cadmium, die bei einigen Proben der Maissilage MS 2 gemessen wurden, können aber im Rahmen der erhobenen Daten nicht erklärt werden.

Die Analyse der Gärrückstände zeigt ein uneinheitliches Bild. Zwar konnte die erwartete Konzentrationserhöhung bei den Proben Nr. 343 und 555 nachgewiesen werden, bei der Probe Nr. 556 wurden jedoch unerwartet niedrige Konzentrationen ermittelt.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Interpretation der Analysendaten wurde ein Rechenmodell für die Entwicklung der Schwermetallkonzentration im Fermenter erstellt. Schwermetalle unterliegen im Unterschied zu organischen Schadstoffen keinen Abbauprozessen. Bei biologischen Umwandlungsprozessen, wie z. B. der Methangärung, erfolgt i. allg. eine Aufkonzentration dieser nicht abbaubaren Substanzen, da organische Masse abgebaut wird und das System (in diesem Falle gasförmig) verlässt. Bei der im Kapitel 3.4.2 dargelegten Fahrweise im Batch-Betrieb kommt es bei konstanter Konzentration im

Input und stets gleichem Animpfverhältnis zu einer Anreicherung der Schwermetalle im Fermenter. Abhängig von der Ausgangskonzentration stellt sich nach einer bestimmten Anzahl von Zyklen eine Gleichgewichtskonzentration ein. Legt man für den Gärrest die Grenzbelastungen nach [4] zugrunde, so lassen sich die zulässigen Ausgangsbelastungen im Substrat berechnen, wobei der TS-Abbau und das Animpfverhältnis als konstante Randbedingungen angenommen werden können. Die Modellrechnung geht von folgenden Annahmen aus:

1. Für jedes Schwermetall i gilt: $m_i = \text{const.}$ Die im jeweiligen Zyklus vorhandene Gesamtmasse ist für alle Schwermetalle konstant.
2. Die Schwermetallkonzentration im Substrat $c_{0,S}$ (i) ist konstant.
3. Die Abbaurate, d.h. die Abnahme der σ_{TS} während eines Zyklus ist gleichbleibend und beträgt 60 %.
4. Das Animpfverhältnis auf TS-Basis ist konstant und wird mit $p_i = 1$ angesetzt.

Das Modell berechnet, ausgehend von einer angenommenen Konzentration im Substrat $c_{0,S}$ und im Inokulum $c_{0,I}$, zunächst die absolute Masse des jeweiligen Schwermetalls im System und anschließend die Zunahme der Konzentration durch den Massenverlust. Die Endkonzentration des ersten Zyklus' ist dann die Ausgangskonzentration im Gärrest, also im Inokulum des folgenden Zyklus. Durch die fortwährende Mischung des jeweiligen Gärrestes mit dem Substrat mit konstanter Konzentration stellt sich die Gleichgewichtskonzentration ein. Das Ergebnis der Modellrechnung, der Verlauf der Konzentration c eines Schwermetalls, bezogen auf die Ausgangskonzentration $c_{0,I}$, ist in der Abbildung 6 gezeigt. Unter den oben angenommenen Randbedingungen kommt es zu einer Konzentrationserhöhung um den Faktor 6,8 nach ca. 40 Zyklen.

Mit dem Rechenmodell lassen sich zulässige Schwermetallkonzentrationen im Substrat bestimmen, bei denen auch nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes im Fermenter keine Überschreitung der Grenzwerte nach BioAbfV im Gärrest zu erwarten ist. Dabei sind die Betriebsparameter Animpfverhältnis und σ_{TS} -Abbaurrate zu berücksichtigen.

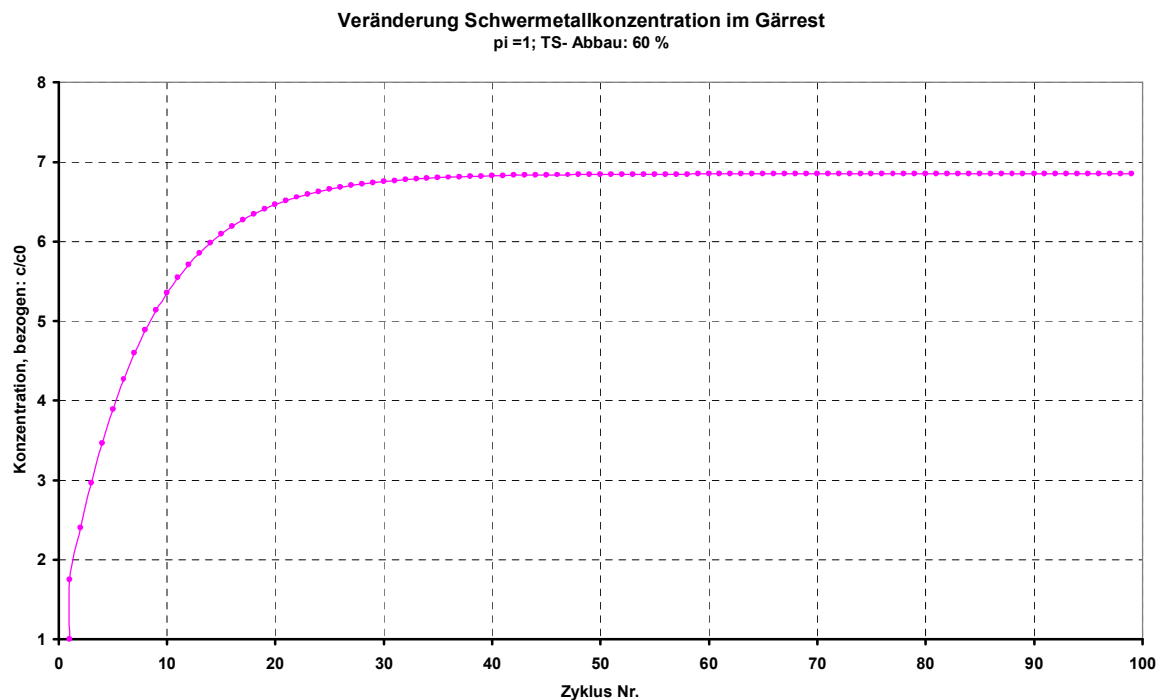


Abbildung 6: Modell der Konzentrationserhöhung von Schwermetallen bei Batch-Prozessen

Während der Projektlaufzeit wurde die Gleichgewichtskonzentration nicht erreicht, da nicht die hierfür erforderliche Anzahl Zyklen gefahren und verschiedene Substrate mit abweichender Eingangskonzentration eingesetzt wurden.

3.4.5 Fazit

Die am Rührkesselfermenter ermittelten Gaserträge und Methanausbeuten wurden unter Optimalbedingungen erzielt (vollständige Durchmischung des Fermenterinhalt) und stellen in dieser Hinsicht das mit Feststoffvergärungsverfahren erreichbare Maximum dar. Dabei bestätigen die durchgeführten Versuche die starke Abhängigkeit der Gaserträge von der Raumbelastung bzw. bei Batch-Versuchen vom oTS-Anteil im Fermenter.

Die häufig für die Abgrenzung der Feststoffvergärungsverfahren genannte Grenze von 15 % TS im Fermenter konnte aus verschiedenen Gründen nicht erreicht werden. Bei erntefrischen Substraten konnte diese Grenze teilweise nicht einmal im Rohmaterial erreicht werden, bei Maissilage verhindert das einzuhaltende Animpfverhältnis $\pi_i \geq 1$ das Erreichen höherer TS-Anteile im Fermenter.

Die oft geäußerte Meinung, dass der Schwefelwasserstoffanteil im Biogas bei Feststoffvergärungsverfahren generell niedrig ist, kann nicht bestätigt werden. Vielmehr

wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Schwefelanteil im Substrat und der Entstehung von Schwefelwasserstoff festgestellt. Dabei kann der Schwefel sowohl substratspezifisch vorhanden sein (z.B. Rindermist) oder, wie das Beispiel Rübenblatt zeigt, durch externe Eingriffe in das Substrat gelangt sein.

Die schon von vornherein geringen TS-Anteile im Fermenter und die hohen erzielten Abbaugrade bewirken, dass der Gärrückstand des Rührkesselfermenters als uneingeschränkt pump- und fließfähig bezeichnet werden kann. Eine aerobe Nachbehandlung mit klassischen Haufwerks-Rotteverfahren scheidet für diese Gärrückstände aus.

3.5 Experimentelle Untersuchungen: Festbettfermenter

Spezielle Feststoffvergärungsanlagen sind in der Landwirtschaft bisher selten. Im Gegensatz zur Nassvergärung existieren auf dem Gebiet der Feststoffvergärung nur wenige anwendungsreife Verfahren für die Landwirtschaft.

Betrachtet man die praktisch ausgeführten landwirtschaftlichen Anlagen in Deutschland (siehe hierzu Abschnitt 2 des Berichts: „Zusammenfassung des Standes der Technik“) so ist festzustellen, dass diese in der Mehrzahl diskontinuierlich betriebene Haufwerksverfahren darstellen, bei denen eine Schüttung aus Feststoffen kontinuierlich oder periodisch von der Prozessflüssigkeit durchströmt oder von dieser überstaut wird. Um dem aktuellen Entwicklungsstand bei den experimentellen Untersuchungen Rechnung zu tragen, wurde ein Versuchsstand als Festbettfermenter mit zyklischer Perkolation aufgebaut. Im Laufe der Projektbearbeitung wurde eine Reihe von Erkenntnissen hinsichtlich der Anlagentechnik und der Prozessführung gewonnen. Im Zuge dieses Lernprozesses wurde sowohl der technische Aufbau als auch die Betriebsweise des Versuchsstandes mehrfach verändert. Die Beschreibung in den folgenden Kapiteln gibt den aktuellen Stand wieder. Falls erforderlich, wird auf die im Laufe der Projektbearbeitung erfolgten Veränderungen hingewiesen.

3.5.1 Versuchsaufbau

Der Gesamtaufbau des Versuchstandes ist schematisch in der Abbildung 7 gezeigt.

Der Fermenter besteht aus einem Edelstahlbehälter mit einem Volumen von 0,3 m³. Der Behälter ist mit Heizmantel und Wärmedämmung ausgeführt. Im unteren Teil ist ein Tauchrohr für einen Temperaturfühler vorhanden, der ca. 150 mm in das Festbett hineinragt.

Ein Bodenauslauf ermöglicht das Abfließen des Perkolats. Im oberen Teil des Behälters sind Anschlüsse für die Entgasung und die Perkolatrückführung vorhanden.

Das Leitungssystem zur Perkolatführung sowie der Perkolatbehälter selbst waren mehrfach Ursache von Betriebsstörungen und Prozessunterbrechungen. Im Laufe des Projektes erfolgten hier mehrfach Umbauten. So wurden beispielsweise die Rohrquerschnitte vom Fermenter zum Perkolatbehälter deutlich vergrößert, um Verstopfungen durch Grobpartikel zu verhindern. Des Weiteren erfolgte eine deutliche Vergrößerung des Perkolatbehälters. Das Volumen verfügbaren Perkolats beträgt derzeit 200 l bzw. 66 % des Fermentervolumens. Nach derzeitigem Erkenntnisstand sollte dieses Verhältnis nicht wesentlich unterschritten werden. Im Kapitel 3.5.2 wird auf diese Thematik noch näher eingegangen.

Der Perkolatbehälter ist unterflur angeordnet, wodurch eine Schwerkraftentwässerung des Fermenters ermöglicht wird. Am Einlauf des Perkolatbehälters ist ein Schlammfang angeordnet, um aus dem Fermenter ausgetragene Grobpartikel abzuscheiden. Da ein nicht unbedeutender Teil der Gasbildung im Perkolat erfolgt, verfügt der Perkolatbehälter über eine Entgasungsleitung, die an die Gassammelleitung angeschlossen ist. Im Perkolatbehälter befinden sich Messeinrichtungen für Temperatur und pH-Wert des Perkolats.

Das Gesamtsystem wird durch einen Laborthermostaten beheizt, wobei der Vorlauf zunächst in die Heizschlange am Boden des Perkolatbehälters geführt wird und anschließend durch den Heizmantel des Fermenters.

Der Perkolatlauf erfolgt mittels einer Schlauchpumpe. Im Projektverlauf hat sich eine Intervallsteuerung der Perkolatpumpe als günstigste Betriebsweise herausgearbeitet.

Die Gasmenge wird mit einem Trommelgaszähler mit Summenzählwerk und Impulsausgang gemessen. Zur Überwachung des Systemüberdrucks gegen Umgebung dient ein Differenzdrucksensor .

Das entstehende Biogas wird in einem drucklosen Foliensackspeicher mit einem Fassungsvermögen von 300 l gespeichert und kann von dort zur Analyse entnommen oder abgefackelt werden. Die komplette messtechnische Ausstattung ist in Tabelle 11 zusammengefasst. Alle fest installierten Sensoren verfügen über analoge Signalausgänge und sind über einen Signalkonverter auf einen PC aufgeschaltet. Am PC erfolgt die Visualisierung und kontinuierliche Aufzeichnung der Messdaten sowie die Steuerung der Perkolatpumpe. In der Abbildung 8 ist der Gesamtaufbau im Technikum gezeigt. In Bildmitte ist der Fermenter mit dem unterflur liegenden Perkolatbehälter zu erkennen, rechts der Laborthermostat und die

Visualisierung am PC. Im Hintergrund befinden sich der Trommelgaszähler und der Gasspeicher.

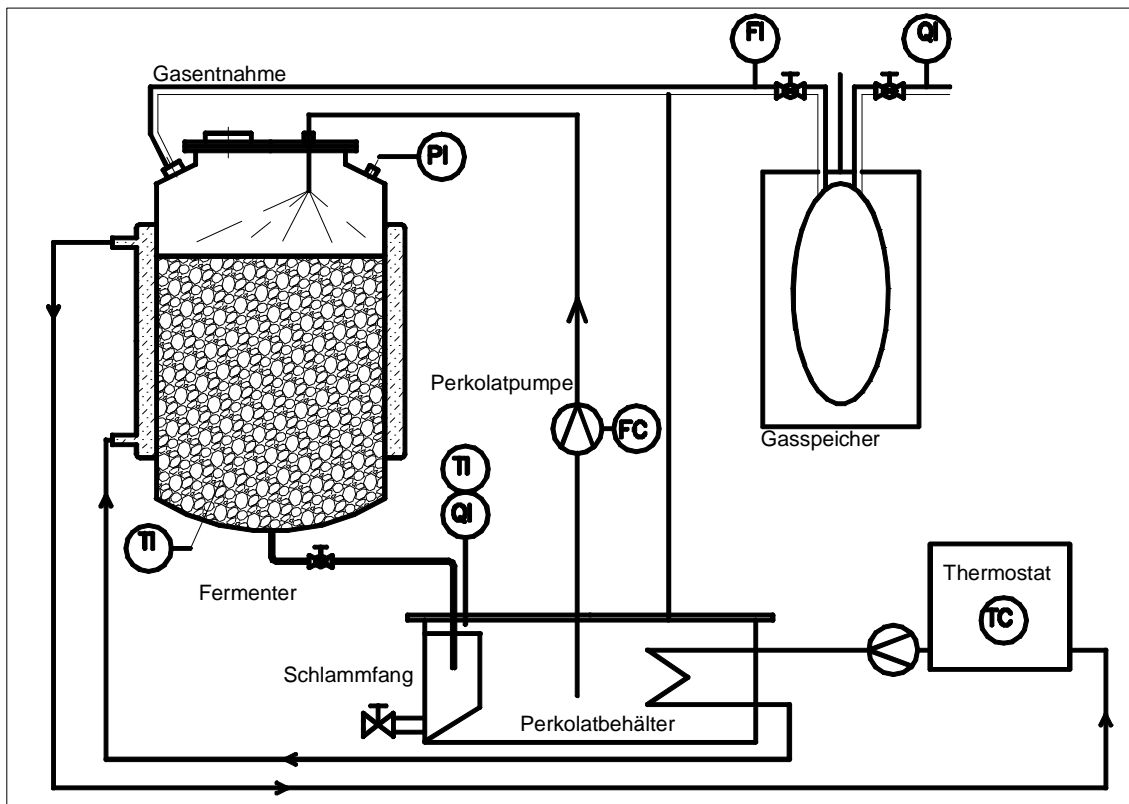


Abbildung 7: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“

Tabelle 11: Messtechnische Ausrüstung des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“

Messgröße	Sensor / Erfassungseinheit	
Temperatur im Fermenter	Pt 100 Sensor	Aufzeichnung am PC
Temperatur Perkolat	Pt 100 Sensor	Aufzeichnung am PC
pH-Wert Perkolat	Einstab-Messkette	Aufzeichnung am PC
Gasmenge	Trommelgaszähler mit Impulszählwerk	Aufzeichnung am PC
Gaszusammensetzung: O ₂ ; CO ₂ ; CH ₄ ; H ₂ S	Gasmonitor GA 45 Plus	Eine Messung täglich
Luftdruck	Gasmonitor GA 45 Plus	Eine Messung täglich
Druckdifferenz Fermenter gegen Umgebung	Differenzdrucksensor DPS 250	Aufzeichnung am PC

Die Perkolation erfolgt zyklisch. Die Pumpe fördert in Intervallen und mit einem definierten Volumenstrom. Als eine von der Anlagengröße unabhängige Prozessgröße wird die Perkolatumsaufrate,

$$Q' \text{ in } \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3_{\text{Perkolat}} \cdot \text{h}} \text{ bzw. in } \text{h}^{-1}$$

d.h. der mittlere Volumenstrom bezogen auf das Volumen des Perkolatbehälters V_{perkolat} verwendet. Wenn $Q' = 1$, dann wird das gesamte Perkolatvolumen einmal stündlich umgewälzt.

Die am Versuchsstand einzustellenden Größen sind:

- Perkolatumsaufrate Q' in h^{-1}
- Volumenstrom der Pumpe V_P in ml/min
- Förderintervall Pumpe t_f in s

Das Steuerungsprogramm berechnet daraus die erforderliche Pumpenstillstandszeit oder das Pausenintervall t_p in s und steuert die Schlauchpumpe entsprechend an.



Abbildung 8: Ansicht des Versuchsstandes „Festbettfermenter mit Perkolation“

3.5.2 Methodik der Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung des Biogaspotenzials der untersuchten Substrate wurden Batch-Versuche in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 [1] durchgeführt. Die Versuche wurden im mesophilen Temperaturbereich bei 37 °C durchgeführt. Mit Rücksicht auf die Projektlaufzeit wurde die Verweilzeit dabei auf 40 Tage festgelegt. Bei einigen Versuchen war eine Verlängerung der Verweilzeit auf bis zu 60 d erforderlich. Ausführliche Darlegungen hierzu finden sich im Kapitel 3.5.4.

Die bereits für den Rührkesselfermenter beschriebene Problematik des Anfahrens trifft in noch stärkerem Maße auf den Fermenter mit durchströmtem Festbett zu. Bei den ersten Anfahrversuchen mit Maissilage als Substrat und Fermenterauslauf aus einer landwirtschaftlichen Biogasanlage als Inokulum kam es zum Erliegen der biologischen Prozesse aufgrund des stark abgefallenen pH-Wertes. Des Weiteren führte der Feinpartikelanteil im Inokulum dazu, dass die Feststoffschüttung nicht mehr durchströmt wurde. Nach mehreren technischen Anpassungen des Versuchsaufbaus konnte der Fermenter mit Rinderfestmist als Substrat gestartet werden. Nach einer Verweildauer von 15 d wurden stabile Verhältnisse (pH-Wert im Perkolat, Gasproduktion und –zusammensetzung) erreicht. Anschließend wurde der Fermenter mit Maissilage als Substrat aufgefüllt, ohne den Gärrest zu entnehmen.

Bei den folgenden Versuchen wurde jeweils nach Ablauf der Verweildauer von 40 d die Perkolation abgeschaltet und nach Ablauf von weiteren 12 h der Fermenter geöffnet und vollständig entleert. Der entnommene feste Gärrest wurde dem neuen Substrat als Inokulum untergemischt.

Da bei dem Perkolationsverfahren die Flüssigphase vom Feststoff getrennt vorliegt, wurde für das Animpfverhältnis p_i nach Gleichung 1 angenommen, dass der feste Gärrest und das Substrat in etwa gleiche oTS-Anteile aufweisen. Dadurch kann die Versuchsdurchführung einfacher gestaltet werden, indem das einfache Massenverhältnis $m(I)/m(S)$ verwendet wird. Auch für die Versuche am Festbettfermenter wurde zunächst ein Animpfverhältnis von

$$p_{i(m)} = \frac{m(I)}{m(S)} = 1 \text{ eingehalten.}$$

Das Perkolat wurde nicht gewechselt, gegebenenfalls wurden Flüssigkeitsverluste durch Zugabe von Wasser aus dem Leitungsnetz ersetzt.

Im weiteren Projektverlauf wurde versuchsweise das Animpfverhältnis $p_{i(m)}$ verkleinert. Dies geschah mit dem Ziel, möglichst wenig Gärrest wieder in den Fermenter zurückzuführen und das Animpfen hauptsächlich über das Perkolat zu realisieren.

3.5.3 Methodik der Auswertung

Die Auswertung der gewonnenen Messdaten erfolgt im Wesentlichen entsprechend der im Kapitel 3.4.3 dargelegten Methode. Bei der Umrechnung der gemessenen Gasmenge auf Normzustand wird die Gastemperatur in der Messkammer des Trommelgaszählers und der aktuelle Luftdruck berücksichtigt, da der Foliensackspeicher drucklos betrieben wird. Die Überwachung des Betriebs-Überdrucks im Fermenter bestätigt dies. Der Überdruck im Fermenter gegen Umgebungsdruck liegt im Mittel bei 150 Pa, entsprechend dem Öffnungsdruck des Rückschlagventils. Dies entspricht 0,15 % des mittleren Luftdrucks, der Fehler ist somit vernachlässigbar klein. Die Berechnung des Norm-Gasvolumens kann also entsprechend Gleichung 2 erfolgen:

$$V_N = V_{\text{ablese}} \cdot \frac{p_{\text{bar}}}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T_{\text{Gas}}}$$

Mit dem täglich gemessenen Methananteil $c_{(\text{CH}_4)}$ kann das gebildete Methanvolumen unter Anwendung von Gleichung 3 berechnet werden.

Schwieriger als im Kapitel 3.4.3 ausgeführt ist die Ermittlung des Restgaspotenzials des Inokulums. Bei dem beschriebenen 2,5-l-Laborfermenter findet keine permanente Abtrennung der Flüssigphase, wie sie im Versuchsaufbau realisiert ist, statt. Die Verhältnisse sind demzufolge gegenüber dem Großversuch verändert.

Für die Auswertung der ersten Versuche wurde das Restgaspotenzial des Inokulums rechnerisch durch die Extrapolation der Messdaten aus dem vorangegangenen Versuch bestimmt. Die Messreihen für die insgesamt gebildete Gasmenge wurden durch eine logarithmische Funktion abgebildet. Die dabei erreichbaren Korrelationskoeffizienten C lagen im Bereich $0,9 \leq C$. Mit dem sich daraus ergebenden Trend wurde die Gasmenge aus dem Inokulum für die Versuchsdauer des Folgeversuchs hochgerechnet. Die Abbildungen zu den jeweiligen Versuchen im Anhang zeigen diese Trendrechnung. Der Endwert der kumulierten Gasmenge und der Methanmenge sind jeweils am letzten Messpunkt eingetragen. Die Trendlinie liefert die Fortführung für die Zeitdauer des Folgeversuchs. Die während des Folgeversuchs aus dem Gärrest (rechnerisch) noch gebildete Menge Biogas ist also die

Differenz zwischen dem Endwert der Trendkurve und dem Wert am letzten Messpunkt. Analog gilt dies für die Methanmenge.

Die Auswertung der mit dieser Methode ermittelten Restgaspotenziale ist mit erheblichen Unsicherheiten, insbesondere bei langen Extrapolationsintervallen, behaftet. Es ist davon auszugehen, dass die Durchführung eines Nullversuchs insgesamt verlässlichere Werte liefert, auch wenn die Versuchsbedingungen von denen des Großversuchs abweichen. Bei der Auswertung der weiteren Versuche wurde das Restgaspotenzial des Inokulums mit einem Nullversuch analog zu den Darlegungen im Kapitel 3.4.3 ermittelt. Dabei wurde eine Mischprobe aus festem Gärrückstand und flüssigem Perkolat angesetzt, bei der die Massenverhältnisse den Masseverhältnissen des zugeordneten Großversuchs entsprechen.

3.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die durchgeführte Versuchsreihe umfasst insgesamt 12 Einzelversuche. Davon mussten 5 Versuche wegen erheblicher Prozessstörungen, bis hin zum völligen Zusammenbruch der biologischen Aktivität, abgebrochen werden. Da nach jedem Abbruch der Fermenter wieder angefahren werden musste, liegt auswertbares Datenmaterial für 7 Versuche vor. Für jeden dieser Versuche wurden die Daten zum Biogasertrag, Methanausbeute, oTS zu Versuchsbeginn und -ende sowie zur mittleren Gaszusammensetzung ausgewertet. Die kompletten Datensätze sind im Anhang zusammengestellt.

3.5.4.1 Gaserträge

Das Diagramm in Abbildung 9 zeigt die Zusammenfassung der durchgeführten Versuche. In Tabelle 12 sind die ausführlichen Versuchsdaten, ergänzt um Angaben zur Gasqualität, angegeben.

Der Vergleich mit den im Kapitel 3. 4 für den Rührkesselfermenter dargestellten Ergebnissen zeigt, dass trotz längerer Verweilzeiten die Biogaserträge und die Methanausbeuten bei den Versuchen im Festbettfermenter tendenziell niedriger liegen. Dabei gibt es substratspezifisch unterschiedliche Mindererträge. Am geringsten sind die Unterschiede bei Rübenblatt mit einem Ertrag von ca. 95 % (Bezug: Methanausbeute). Bei Klee gras und Weide gras konnten ca. 60 % des Ertrags erzielt werden. Der Rückgang des Biogasertrags und der Methanausbeute ist unter anderem Ausdruck der niedrigeren oTS-Abbauraten.

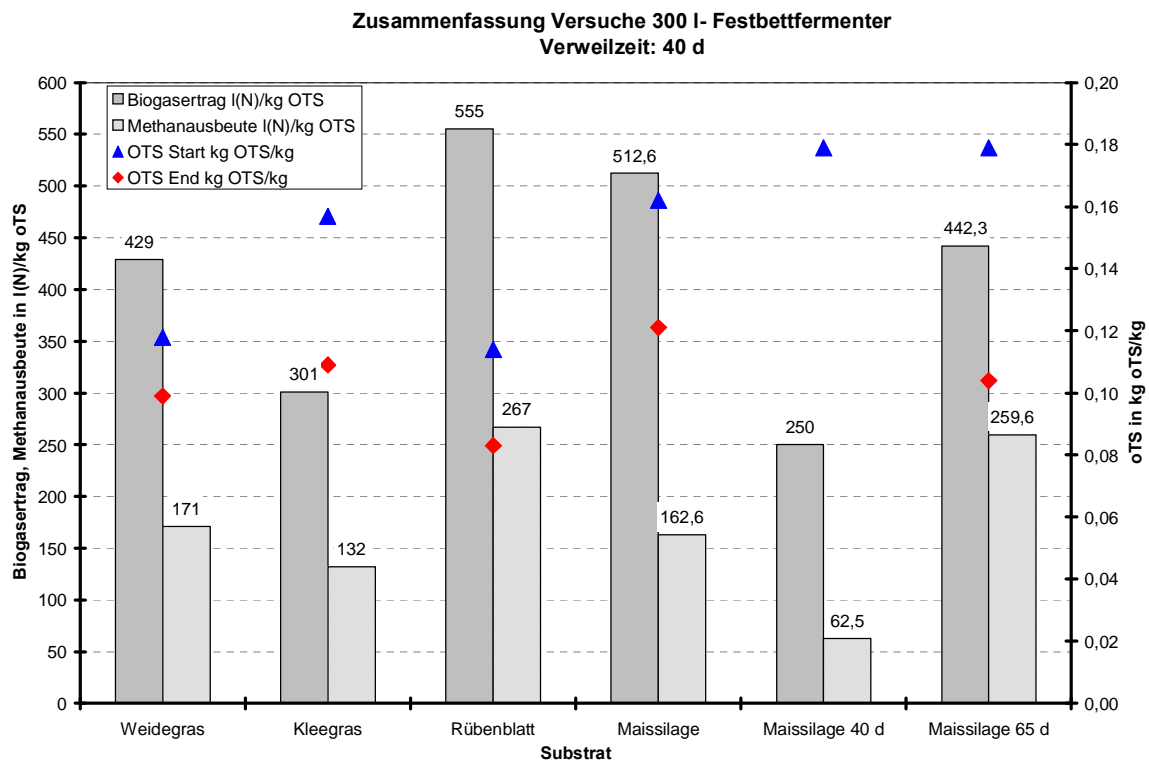


Abbildung 9: Zusammenfassung der Versuche am Festbettfermenter

Die in Tabelle 13 angegebenen Abbauraten liegen deutlich unter denen, die für die gleichen Substrate im Rührkesselfermenter ermittelt wurden. Vergleicht man die einzelnen Substrate untereinander, so lassen sich für beide Verfahren gleiche Tendenzen feststellen. Leicht abbaubare Substrate mit geringem oTS-Anteil, wie z.B. Rübenblatt, führen zu hohen Gasertr gen bei geringerer mittlerer Methankonzentration.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Versuche am Festbettfermenter

Versuch-Nr.		6_300	7_300	8_300	5_300	9_300	10_300	12_300
Substrat		Weide-gras	Klee-gras	R�ben-blatt	Mais-silage	Mais-silage	Mais-silage	Mais-silage
Biogasertrag	l(N)/kg _{oTS}	429	301	555	512,6	250	442,3	
Methanausbeute	l(N)/kg _{oTS}	171	132	267	162,6	62,5	259,6	
Verweilzeit	d	25	41	41	41	41	65	
oTS Start	kg _{oTS} /kg	11,80%	15,70%	11,40%	16,20%	17,90%	17,90%	
oTS End	kg _{oTS} /kg	9,90%	10,90%	8,30%	12,10%	---	10,40%	
rechnerische Raumbelastung	kg _{oTS} /m ³ * d	1,1	1,1	0,9	1	1,8	1,1	
mittl. CH ₄ - Konz.	vol%	51,5%	52,9%	54,2%	49,6%	42,7%	58,7%	
mittl. H ₂ S Konz.	ppm	---	---	>1000	---	591	146	

Aufgrund der permanenten Trennung der Fest- und Flüssigphase können im Festbettfermenter im Vergleich zum Rührkesselfermenter höhere oTS-Anteile erreicht werden. Im Vergleich

mit anderen Verfahren [8] ergeben sich allerdings sehr geringe (rechnerische) Raumbelastungen, da aufgrund fehlender Möglichkeiten zur Verdichtung der Schüttung vergleichsweise wenig Frischmasse in den Fermenter eingebracht werden konnte und das Fermentervolumen nicht optimal genutzt wurde.

Tabelle 13: Abbauraten bei den Versuchen im Festbettfermenter

Versuch Nr.	6-300	7-300	8-300	5-300	10-300
	Weidegras	Kleegras	Rübenblatt	Maissilage	Maissilage
Verweilzeit in d	25	41	41	41	65
oTS Substrat	11,3 %	18,9 %	11,7 %	28,5 %	26,4 %
oTS Inokulum	12,1 %	9,9 %	10,9 %	14,4 %	8,3 %
oTS Mischung	11,8 %	15,7%	11,4 %	16,2 %	17,9 %
oTS Versuchsende	9,9 %	10,9 %	8,3 %	12,1 %	10,4 %
oTS-Abbau Bezug: Substrat	12,4 %	42,3 %	29,1 %	57,5 %	60,6 %
OTS-Abbau Bezug: Mischung	16,2 %	30,5 %	27,1 %	25,5 %	41,9 %

Es hat sich gezeigt, dass die zunächst angesetzte Verweilzeit von 40 d nicht ausreicht, um akzeptable Abbaugrade zu erzielen. Die Versuche 9-300 und 10-300 zeigen dies deutlich. Nach 40 d (Versuch 9-300) lagen sowohl der Biogasertrag als auch die Methanausbeute auf so niedrigem Niveau, dass eine Fortführung des Versuchs beschlossen wurde. Nach einer Verweilzeit von 65 d (Versuch 10-300) wurden Gaserträge erreicht, die etwa 10 % unter den am Rührkesselfermenter ermittelten liegen. Auf eine Probenahme nach 40 d wurde verzichtet, weil hierzu der Fermenter hätte geöffnet werden müssen, was mit möglichen Prozessstörungen verbunden gewesen wäre. Ein direkter Vergleich der Abbaugrade nach 40 bzw. 65 d Verweilzeit ist deswegen leider nicht möglich.

Es lässt sich aber zeigen, dass die geringeren Abbaugrade auch mit einer fehlenden Durchmischung des Fermenterinhalt zusammenhängen. Bei der Entleerung des Fermenters nach jedem Zyklus konnte eine deutliche Schichtung in der Vertikalen beobachtet werden. Während die obersten Schichten der Schüttung noch nahezu unverändert waren, konnte zum Fermenterboden hin ein weitgehender Strukturabbau beobachtet werden.

Abbildung 10 zeigt dies am Beispiel des Versuchs 7-300 (Klee gras). Im oberen Teil des Fermenters war nahezu kein Strukturabbau erkennbar, während das Substrat ab etwa Behältermitte bis auf die Stängel fast vollständig zersetzt wurde.

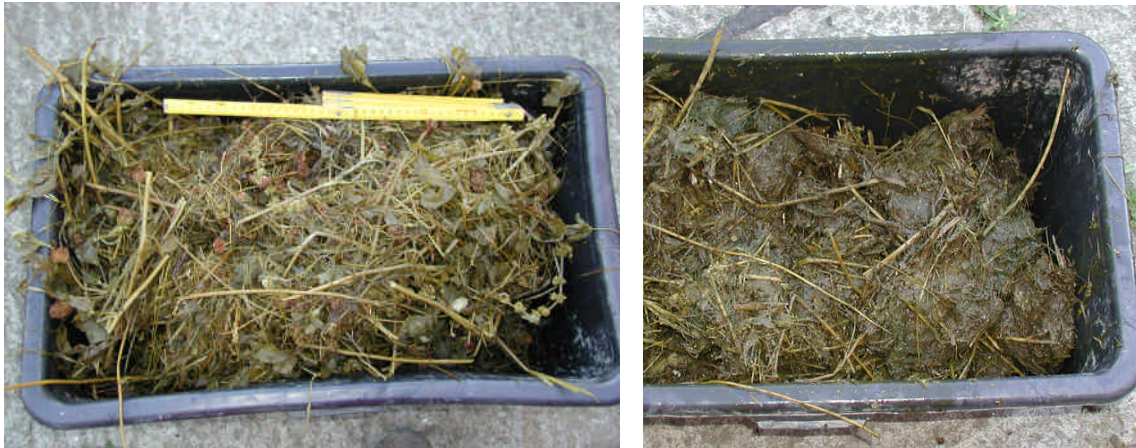


Abbildung 10: Gärrest nach Versuch 7-300 im oberen Teil der Schüttung (links) und im unteren Drittel des Fermenters (rechts)

Der visuelle Eindruck wird durch die oTS-Analysen bestätigt. Für die im oberen Teil entnommene Probe wurde ein oTS-Anteil von 16,5 % ermittelt, für die Probe aus dem unteren Drittel des Fermenters lag der oTS-Anteil bei 10,9 % und damit um ca. 35 % niedriger.

Die bei der Feststoffvergärung allgemein niedrigeren Abbaugrade wirken sich auch auf die Zusammensetzung des Biogases aus. Insbesondere die tendenziell geringeren Anteile an Schwefelwasserstoff werden immer wieder als Vorteile von Feststoffvergärungsverfahren genannt. Es wurde jedoch bereits im Kapitel 3.4.4 darauf hingewiesen, dass diese Aussage so pauschal nicht zutreffend ist.

Der Zusammenhang zwischen den Substrateigenschaften und der Gasqualität wird auch bei den Versuchen am Festbettfermenter wieder deutlich. Die im Versuch Nr. 8-300 (Rübenblatt) gemessenen H_2S -Konzentrationen lagen über fast den gesamten Versuchszeitraum oberhalb des Messbereiches des Sensors. Das Rübenblatt wurde von einem Schlag geerntet, auf dem zu Beginn der Vegetationsperiode eine Schwefeldüngung von 45 kg/ha erfolgt war. Ebenso lassen sich die im nachfolgenden Versuch 9-300 gemessenen höheren Konzentrationen auf das Restgaspotenzial des Inokulums (Gärrest vom vorhergehenden Versuch) zurückführen.

Die generelle Aussage, dass bei Feststoffvergärungsverfahren nur geringe Schwefelwasserstoffanteile im Biogas zu verzeichnen sind, muss relativiert werden. Die vorliegenden

Messdaten lassen allenfalls erkennen, dass bei den Versuchen im Festbettfermenter bei identischem Substrat tendenziell niedrigere H_2S -Konzentrationen im Biogas gemessen wurden als im Rührkesselfermenter. Die Differenzen sind allerdings gering und die Datenbasis für eine gesicherte Aussage zu klein.

Im Projektverlauf kam es beim Festbettfermenter mehrfach zu Betriebsstörungen, die eine exakte Versuchsauswertung erschwerten und in einigen Fällen den Abbruch des jeweiligen Versuchs erforderlich machten. Die Ursachen für die Störungen sind sowohl in der Anlagentechnik als auch in der Betriebsführung zu suchen. Die anlagentechnischen Störungen wurden durch mehrfache Modifizierung des Versuchsaufbaus weitestgehend behoben. Die technischen Betriebsstörungen sowie die Maßnahmen zu deren Behebung sind chronologisch in der Tabelle 14 zusammengefasst. Der zum Ende des Projektes erreichte Stand kann als technisch zuverlässig eingeschätzt werden.

Tabelle 14: Zusammenfassung der technischen Störungen am Festbettfermenter

Zeitpunkt	Störung	Ursache	Maßnahmen
01/2005	Kein Abfluss des Perkolats aus dem Fermenter	Verstopfung der Rohrleitung durch Grobpartikel	Vergrößerung der Rohrquerschnitte im Bereich Perkolatabfluss
03/2005	Kein Abfluss des Perkolats aus dem Fermenter	Verstopfung der Schüttung im Fermenter durch Feinpartikel	Versuchsabbruch und Wiederanfahen des Fermenters
03/2005	Überstauung im Fermenter	Volumenstrom Perkolatpumpe zu groß	Ersatz der kontinuierlich fördernden Pumpe durch Pumpe mit Möglichkeit zur Intervallsteuerung
04/2005	Verlust Perkolat	Überdruck im System durch verstopfte Entgasungsleitung des Perkolatbehälters	Vergrößerung der Rohrquerschnitte im gesamten Leitungssystem für Perkolat
05/2005	Vollständige Entleerung des Perkolatbehälters	Extreme Flüssigkeitsaufnahme durch das Substrat	Vergrößerung des Volumens Perkolatbehälter auf ca. 200 l
11/2005	Abkühlung des Perkolats auf $< 20\text{ °C}$	Ausfall Thermostat Perkolatbehälter	Betrieb mit nur einem Thermostaten durch Reihenschaltung der Heizschlangen
02/2006	Vollständiger Verlust Perkolat	Bruch am Boden des Perkolatbehälters, wahrscheinlich durch kurzzeitigen Überdruck	Reparatur des Perkolatbehälters und Wiederanfahen des Fermenters

Neben technischen Störungen an den Versuchseinrichtungen war auch mehrfach die Betriebsweise Ursache von Unterbrechungen und Verzögerungen im Projektablauf.

Werden Silagen als Substrate für Perkulationsverfahren eingesetzt, so kommt es durch die Befeuchtung zunächst zu einer erhöhten Aktivität der Milchsäurebakterien. Dies führt einerseits dazu, dass in der Anfangsphase der CO_2 -Anteil im Biogas sehr hoch ist, zum zweiten erfolgt das Auswaschen der organischen Säuren in das Perkolat. Das Absinken des pH-Wertes kann nur teilweise durch die Pufferkapazität des Perkolats aufgefangen werden. Wenn der pH-Wert des Perkolats über längere Zeit unter pH 6 sinkt, kann es bei fortwährender Perkolation zum vollständigen Zusammenbruch der biologischen Aktivität im Fermenter kommen. Um dieses Problem zu entschärfen, wird bei kommerziell betriebenen Biogasanlagen ein Animpfverhältnis p_i deutlich größer als 1 gefahren [10]. Die damit verbundene ungenügende Ausnutzung des Fermentervolumens wird zur Sicherung der Prozessstabilität hingenommen.

Für eine objektive Beurteilung der gemessenen Gasausbeuten und Gasqualitäten ist zusammenfassend festzustellen, dass der Festbettfermenter während der Projektlaufzeit nicht immer unter optimalen Verfahrensbedingungen betrieben werden konnte. Die Messergebnisse repräsentieren nicht die mit einer optimierten Technik und optimiertem Verfahren erzielbaren Gasausbeuten und Gasqualitäten.

3.5.4.2 Weitere Behandlung der Gärrückstände

Die Nachbehandlung der Gärrückstände hat zum Ziel, den Gärrest für eine eventuelle Zwischenlagerung zu stabilisieren und die Ausbringung auf landwirtschaftliche Flächen zu erleichtern. Wie schon im Kapitel 3.4.4 dargelegt, wurden sowohl mit den Substraten als auch mit dem Gärrückstand Kompostierungsversuche durchgeführt.

Der Versuchsstand zur Kompostierung organischer Stoffe besteht aus einem wärme gedämmten Behälter mit einem Nettovolumen von 300 l, einem Kompressor mit Luftaufbereitung zur Versorgung mit ölfreier Druckluft sowie einem Datenlogger zur Aufzeichnung der Temperaturen in der Rotte. Der Rottebehälter steht auf einer Dezimalwaage, mit der die Masseverluste während des Rottevorganges ermittelt werden können.

Die Biomasse liegt im Rottebehälter auf einem Siebboden. Darunter befindet sich der Luftverteiler, der die vom Kompressor bereitgestellte und gereinigte Druckluft gleichmäßig über den Behälterquerschnitt verteilt. Am Behälterboden befindet sich ein absperrbarer Auslauf, über den anfallendes Sickerwasser ablaufen kann. Im luftdicht schließenden Behälterdeckel befindet sich ein Verteilersystem für die Rückführung des Sickerwassers. Damit ist eine gleichmäßige Befeuchtung der Schüttung möglich. Der gesamte Versuchsaufbau ist in Abbildung 11 dargestellt.

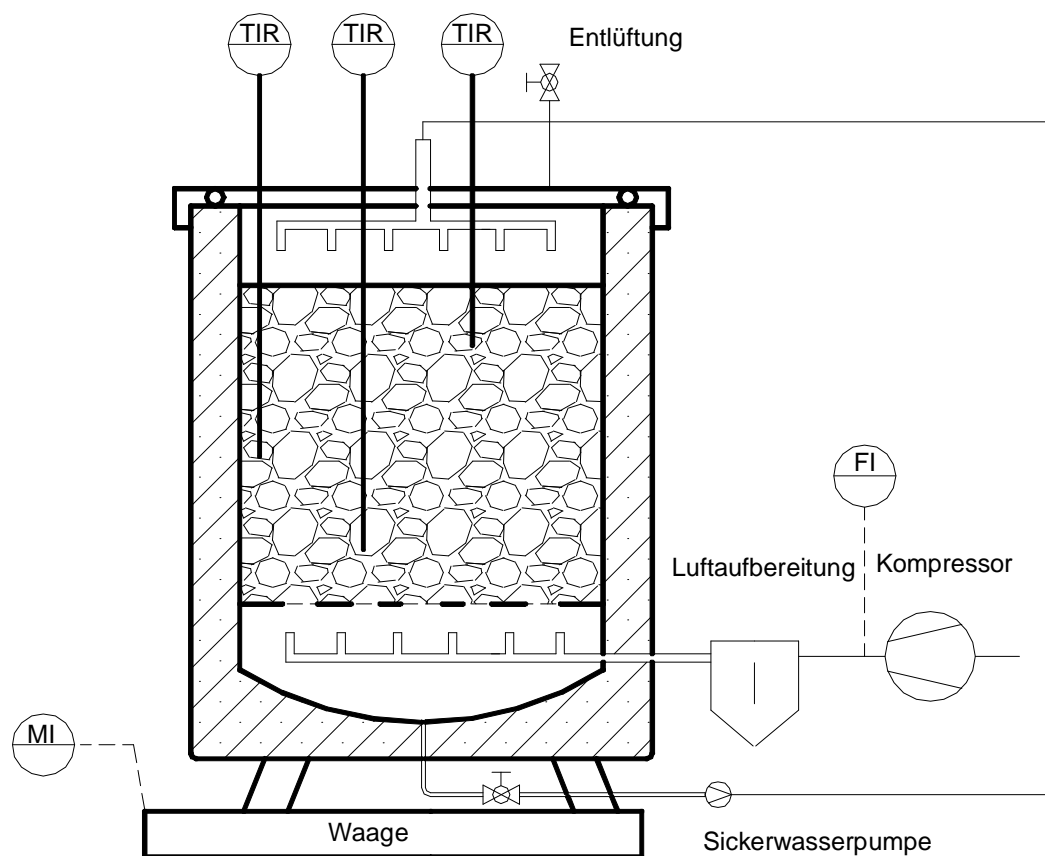


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Kompostierung

Aufgrund des relativ hohen Impfmateri­albedarfs war im Allgemeinen die verfügbare Menge Gärrest zu gering, um mit dem beschriebenen Versuchsaufbau eine Kompostierung durchzuführen. Aus diesem Grund wurden nur zwei Versuche zur Kompostierung der Gärreste des Festbettfermenters durchgeführt. Aufgrund der Beschaffenheit der Gärreste war dabei eine Mischung mit Strukturmaterial zwingend erforderlich. Als Strukturmaterial wurden angetrocknete Reste der Maissilage verwendet, die für eine Fermentation aufgrund der schlechten Qualität nicht mehr einsetzbar waren.

Die Intensivrotte erfolgte bei einer kontinuierlichen Belüftung mit 500 l[N]/h, das anfallende Sickerwasser wurde einmal täglich abgelassen und über den Verteiler im Deckel wieder in den Prozess zurückgeführt.

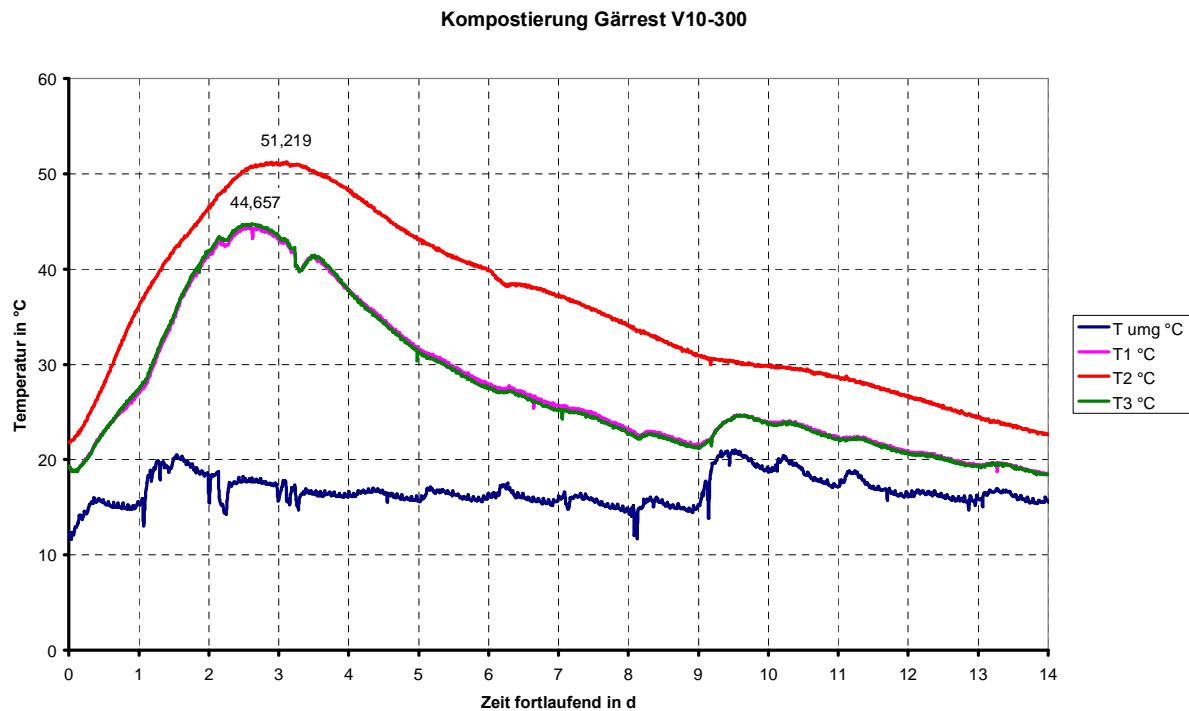


Abbildung 12: Temperaturverlauf bei der Kompostierung des Gärückstands

In Abbildung 12 ist der Verlauf der Temperaturen im Rottekörper sowie der Außentemperatur während der 14-tägigen belüfteten Intensivrotte gezeigt. Die Temperatur an der Messstelle T2 in der Mitte des Rottekörpers erreichte nach ca. 3 d den Maximalwert von 51 °C, während in den Randbereichen (T1 und T3) die Temperaturen stets 5 bis 10 K darunter lagen. Auch bei der Kompostierung des Gärrestes war wieder ein massiver Pilzbefall in nicht oder unzureichend belüfteten Randzonen zu verzeichnen.

Der oTS-Anteil der Mischung aus Gärrest und Strukturmaterial, bezogen auf die Trockensubstanz (TS) ging in 14 d Rottezeit von 0,872 kg_{oTS}/kg_{TS} auf 0,679 kg_{oTS}/kg_{TS} zurück. Der Verlust an organischer Trockensubstanz betrug somit 22,1 % .

Der Wasseranteil betrug zu Beginn 0,881 kg_w/kg und ging auf 0,823 kg_w/kg zurück.

Die Abbildung 13 zeigt die deutliche Veränderung der Struktur nach 14-tägiger belüfteter Intensivrotte.



Abbildung 13: Gärrest vor der aeroben Nachbehandlung (links) und nach 14 d Intensivrotte (rechts)

Durch eine visuell-sensorische Einschätzung des kompostierten Gärrestes konnte eine deutliche Homogenisierung sowie eine körnige Struktur festgestellt werden.

In der Abluft des Kompostbehälters konnte kein Methan mehr nachgewiesen werden. Offensichtlich kam es durch die Belüftung sehr schnell zum Absterben der anaeroben Methanbildner. Die aerobe Nachbehandlung ist also nicht nur für die Verbesserung der Handhabbarkeit (Ausbringung mit konventioneller landwirtschaftlicher Technik) von Bedeutung, sondern kann auch die Ökobilanz positiv beeinflussen, indem die Methanemissionen der Nachgärphase wirksam unterbunden werden.

3.5.5 Fazit

Der Einsatz von Silagen als Substrate für Perkolationsverfahren ist nicht unproblematisch. Über den Zusammenhang zwischen dem Animpfverhältnis p_i , der biologischen Aktivität des Perkolats, der Perkolatumlaufrate und dem pH-Wert des Perkolats liegen bislang noch kaum Erkenntnisse vor.

Aus den bisherigen Versuchen lassen sich folgende qualitative Aussagen ableiten:

1. Bei der Befeuchtung der Silage durch das Perkolat kommt es zunächst zu einer Aktivierung der Milchsäuregärung, erkennbar an einem sprunghaften Anstieg der Gasproduktion. Das Gas besteht im Wesentlichen aus CO_2 .
2. Die organischen Säuren werden durch das Perkolat ausgewaschen und aus dem Festbett herausgespült. Die Folge ist ein extremes Absinken des pH-Werts im Perkolat bis auf $< \text{pH } 5$.

3. Ohne hierzu quantifizierende Aussagen treffen zu können, konnte beobachtet werden, dass ein biologisch aktives Perkolat mit hoher Pufferkapazität den unter Punkt 2 genannten Effekt deutlich abmindern kann.
4. Das gleiche gilt selbstverständlich für das Animpfverhältnis p_i . Im Interesse einer optimalen Ausnutzung des Fermentervolumens ist jedoch ein möglichst kleines Animpfverhältnis anzustreben.
5. Bei Batch-Verfahren stellt die Perkolatumlaufrate die einzige Größe dar, mit der auf den Prozess Einfluss genommen werden kann. Die bisherigen Erkenntnisse lassen darauf schließen, dass eine gezielte Steuerung der Umlaufrate die oben genannten Probleme in der Batch-Anlaufphase deutlich entschärfen könnte.

Gezielte Untersuchungen zum Punkt 5 wurden im Rahmen des Projektes nicht angestellt, da das Risiko, den Gesamtprozess zum Erliegen zu bringen, nicht eingegangen werden sollte.

Die zu Projektbeginn festgelegte Verweilzeit von 40 d hat sich für schwierige Substrate bzw. bei nicht optimalen Ausgangsbedingungen als nicht ausreichend erwiesen. Um akzeptable Abbauraten bzw. Gaserträge zu erzielen, war mehrfach die Verlängerung der Verweilzeit auf bis zu 65 d erforderlich.

Der bereits bei der Zusammenfassung der Ergebnisse des Rührkesselfermenters festgestellte Zusammenhang zwischen dem Schwefelanteil im Substrat und der Entstehung von Schwefelwasserstoff konnte auch bei den Versuchen am Festbettfermenter bestätigt werden. Dabei kann eine Abhängigkeit der H_2S -Konzentration vom Verfahren beobachtet werden. Tendenziell gilt, dass bei identischem Substrat im Festbettfermenter niedrigere Schwefelwasserstoffkonzentrationen auftraten als im Rührkesselfermenter. Da die aufgetretenen H_2S -Konzentrationen über längere Zeiträume die Messbereichsgrenze des Sensors überschritten, kann diese qualitative Aussage jedoch nicht mit ausreichend Datenmaterial belegt werden.

Die Beschaffenheit der Gärrückstände zeigt eine starke vertikale Verteilung. Während das Substrat am Boden der Schüttung fast vollständig abgebaut wurde, war die Struktur an der Oberfläche der Schüttung noch nahezu vollständig vorhanden. Eine Kompostierung der Gärrückstände war nur nach Mischung mit Strukturmaterial möglich. Dabei konnten deutlich positive Effekte sowohl hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften als auch der Methanemissionen nachgewiesen werden.

3. 6 Begleitende mikrobiologische Untersuchungen

Die Ausführungen in den vorangegangenen Kapiteln zeigen unter anderem, dass eine treffsichere Einschätzung der Verhältnisse im Fermenter von großer Wichtigkeit für die Prozessführung ist. Hierfür stehen jedoch im Allgemeinen nur wenige Messgrößen zur Verfügung, deren Bestimmung zum Teil auch nur mit einer zeitlichen Verzögerung von einigen Tagen möglich ist. In Echtzeit gemessen werden können lediglich die Temperatur(en), die Zusammensetzung des Biogases sowie (mit Einschränkungen) der pH-Wert. Bei sehr hohem Feststoffanteil im Fermenter ist die Messung des pH-Wertes zudem mit Unsicherheiten behaftet. Die Bestimmung weiterer Prozessparameter wie der TS/oTS-Anteil im Zulauf und Ablauf des Fermenters, der CSB oder auch eine Elementaranalyse sind zeitaufwändig. Die Ergebnisse liegen erst mit einem Zeitabstand von ca. 3 bis 5 Tagen vor.

Projektbegleitend wurden Möglichkeiten untersucht, den Fermenterzustand aufgrund von mikrobiologischen Untersuchungen einzuschätzen, und daraus eventuell Strategien für eine Optimierung der Betriebsführung abzuleiten. Speziell im Hinblick auf die noch wenig untersuchten Verhältnisse beim Festbettfermenter mit Perkolation lassen sich Fragestellungen formulieren wie

- Wie hoch ist die biologische Aktivität des Perkolats und wie verändert sich diese während der Dauer eines Zyklus’?
- Werden durch die Perkolation methanbildende Mikroorganismen aus dem Festbett ausgetragen und wie wirkt sich die Perkolation auf die Verteilung der Mikroorganismen im Festbett aus?
- Lassen sich durch eine mikrobiologische Charakterisierung des Fermenterinhalt Rückschlüsse für eine optimierte Prozessführung ziehen? (Verweilzeit, Perkolatumlaufl...)
- Ist es nach einer mikrobiologischen Untersuchung des Perkolats möglich, die minimal erforderliche Menge an festem Impfmateriel zu bestimmen? (Optimierte Ausnutzung des Fermentervolumens)

Die Untersuchungen sollten sich auf die methanbildenden Mikroorganismen konzentrieren, da diese im Gesamtprozess der anaeroben Methangärung den geschwindigkeitsbestimmenden Faktor darstellen.

3.6.1 Arbeitsmethodik

Die mikrobiologische Untersuchung des Fermenterzustandes erfordert als erstes die Isolierung von Reinkulturen aus der dem Fermenter entnommenen Substratprobe. Dies kann unter Umständen mehrere Vereinzlungsschritte erfordern. Der prinzipielle Ablauf ist in Abbildung 14 dargestellt. Des weiteren erfordert die Kultivierung und Untersuchung anaerober Mikroorganismen im Labor besondere Einrichtungen zum Arbeiten unter anaerob- Bedingungen, spezielle Arbeitstechniken und die Verwendung spezieller Nährmedien für anaerobe Mikroorganismen.

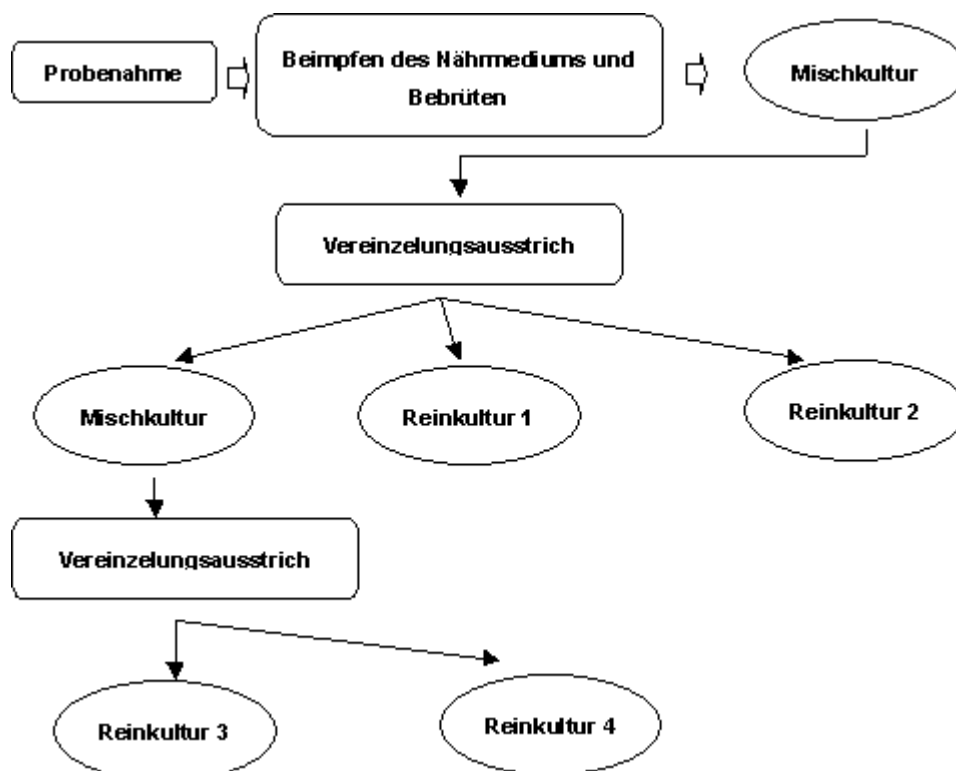


Abbildung 14: Arbeitsweise zur Gewinnung von Reinkulturen

3.6.2 Anreicherungsversuche aus der Flüssigphase

Für die Anreicherungsversuche wurden Proben aus dem Perkolat des Festbettfermenters sowie aus der Flüssigphase des Rührkesselfermenters entnommen. Diese Proben wurden auf Nährmedien mit einem Verdünnungsausstrich ausgestrichen und unter Anaerobbedingungen angezüchtet.

Die Nährmedien, die beimpft wurden, waren

1. Anaerobien-Agar Basis
2. Blutagar
3. Clostridien-Agar
4. Schaedler Nährboden
5. Anaerobien-Bouillon
6. Leber-Bouillon

Dabei wurden mit dem Nährboden Nr. 5 (Schaedler Nährboden) die besten Ergebnisse erzielt. Für die weiteren Versuche wurde ausschließlich dieser Nährboden eingesetzt.

Die Platten wurden 3 - 5 Tage bei 37 °C bebrütet. Anschließend wurden die Mischkulturen über mehrere Vereinzelausstriche zu Reinkulturen bearbeitet. Dabei stellte sich heraus, dass sich in den Anaerobtöpfen Verunreinigungen in vielen Vereinzelausstrichen zeigten. Die Ursache für die Fremdinfectionen (sog. „Schwärmer“) lag in der Verwendung von „Glove-Bags“, die sich für das Arbeiten unter anaeroben Bedingungen als zu stör anfällig erwiesen haben. Beim Spülen mit Inertgas (N₂ oder Ar) lassen sich aufgrund der Geometrie der Glove Bags nicht inertisierte Totzonen kaum vermeiden.

Mit einem mit Eigenmitteln kurzfristig gefertigten Anaerob-Schrank konnten wesentlich bessere Ergebnisse erzielt werden. Die Häufigkeit von Fremdinfectionen wurde deutlich vermindert. Im weiteren Projektverlauf zeigte sich der selbst gefertigte Anaerob-Schrank jedoch als defekt anfällig und wurde durch ein kommerziell gefertigtes Gerät mit professioneller Technik ersetzt.

3.6.3 Untersuchungen mit neun Vereinzelausstrichen

Mit der so optimierten Technik wurden im Projektverlauf aus neun Proben jeweils mehrere Reinkulturen gewonnen. An diesen als rein anzusehenden Vereinzelausstrichen wurden die weiteren Tests durchgeführt, um die isolierten Stämme näher charakterisieren zu können.

3.6.3.1 Untersuchungen mit H₂O₂

Ein erster einfacher Test, ob es sich bei der jeweiligen Reinkultur um anaerobe Mikroorganismen handelt, ist die tropfenweise Zugabe von flüssigem H₂O₂ (10%). Das Vorliegen aerober Mikroorganismen wird dabei durch eine heftige Reaktion (Sprudeln)

angezeigt. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse dieser Tests zusammengefasst. Auffällig ist die im Vergleich zur Anzahl isolierter Reinkulturen geringe Anzahl anaerober Stämme.

Tabelle 15: Zusammenfassung der anaerob- Tests mit H₂O₂

Probe Nr.	Anzahl isolierter Reinkulturen	Davon anaerob (positiv getestet)
1	501	9
2	32	0
3	14	0
4	72	3
5	10	0
6	211	72
7	3	0
8	22	1
9	56	5

An den positiv getesteten Kulturen wurden die weiteren Untersuchungen durchgeführt.

3.6.3.2 Untersuchungen in Hoher Schicht

Hierbei handelt es sich um einen weiteren Test, ob die isolierten Kulturen strikt anaerobe Stämme sind. Reagenzröhrchen, die mit 10 ml Medium gefüllt und sterilisiert werden, werden mit einer Impfnadel mit den entsprechenden Reinkulturen angeimpft. Auf Grund des Wachstumsverhaltens der Kulturen im Nährmedium können Anaerobe oder Aerobe unterschieden werden. Wachsen die Bakterien an der Oberfläche, so sind sie aerob, wachsen sie nur am unteren Ende des Nährmediums, so sind sie anaerob. Bei fakultativ anaeroben Bakterien wachsen sie an der Oberfläche und am unteren Ende des Mediums.

Die Ergebnisse werden in Tabelle 16 angezeigt.

Tabelle 16: Untersuchungsergebnisse „Hohe Schicht“

Probe Nr.	Anzahl getesteter Reinkulturen	Strikt anaerob	fakultativ anaerob	aerob
1	8	8		
6	76	62	4	3
7	3	3		
8	1	1		
9	5	5		

3.6.3.3 Untersuchungen zur Morphologie der Mikroorganismen

Zu den mikrobiologischen Untersuchungen gehörte in diesem Bereich die Gram-Färbung, die makroskopische Untersuchung der Morphologie der Mikroorganismen auf Schaedler-Nährmedien mit Hilfe eines Stereomikroskops und die mikroskopische Beschreibung der einzelnen Bakterien mit Hilfe eines Durchlichtmikroskops.

Die ausführlichen Ergebnisse sind im Anhang aufgeführt.

3.6.3.4 Untersuchungen mit MPN-Methode

Bei most-probable-number-Methode (MPN-Methode) handelt es sich um ein statistisch abgesichertes Schätzverfahren, das besonders bei der Bestimmung niedriger Keimzahlen eingesetzt wird. Dazu werden 14 Röhren mit je 9,0 ml sterilem Nährmedium gefüllt und 12 davon in mindestens 4 Reihen zu drei Röhren aufgestellt. Eine Reihe wird als Kontrolle geführt. Eine weitere Reihe sowie das 13. Röhren wird mit je 1 ml der flüssigen oder in Lösung gebrachten Probe beschickt und gut vermischt. Die nächste Probe sowie das 14. Röhren werden mit 1 ml aus dem 13. Röhren vermischt (Reihe 11). Die letzte Reihe schließlich wird mit je 1 ml aus dem Röhren 14 beimpft (Reihe 1).

Nach Verschließen werden die 12 Röhren (Reihe 1, 10 und 100 sowie Kontrolle) bei 37 °C inkubiert. Die Kontrollröhren können nach [16] bestimmt werden.

Bei der MPN-Methode wurden verschiedene Nährmedien eingesetzt, die ein selektives Wachstum unterschiedlicher Stämme begünstigen.

- Brila-Bouillon zum Nachweis coliformer Bakterien

-
- EC-Bouillon zum Nachweis von E. coli
 - Spezial Bouillon nach WENZEL [17] zum Nachweis methanogener Stämme
 - Bryant Burkey-Bouillon (BB-Bouillon) zum Nachweis Sporen produzierender und Milchsäure bildender Clostridien

Mit Hilfe der Trübung und Gasbildung wurden die verschiedenen Bouillons ausgewertet.

Mit der MPN- Methode und unter Einsatz der genannten Nährmedien wurde zu verschiedenen Stadien des Batch- Prozesses die Zusammensetzung der Mikrobiologie im Fermenter untersucht. Die Probenahme erfolgte beim Festbettfermenter aus dem Perkolat. Beim Rührkesselfermenter wurden die Proben aus der Flüssigphase am Fermenterboden entnommen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen und Diagrammen dargestellt.

Bei der Darstellung der Ergebnisse für den Festbettfermenter (Tabelle 17 und Abbildung 15) ist zu erkennen, dass die coliformen Keime zum Beginn der Fermentation im Vordergrund standen. Nach kurzer Zeit wurden die coliformen Bakterien, speziell E. coli, aus dem mikrobiellen System verdrängt. Die Milchsäure bildenden Clostridien kamen dafür vermehrt im Bioreaktor vor, fielen aber mit fortschreitender Fermentationszeit wieder ab. Bei der Spezial-Bouillon wird im ersten Drittel der Fermentation eine starke Vermehrung der methanogenen Bakterien festgestellt, die aber im weiteren Verlauf nicht erhalten blieb. Es ist davon auszugehen, dass sich die Bakterien bevorzugt an der Oberfläche der Feststoffschüttung ansiedeln und nicht in das Perkolat entlassen werden. Damit sind sie auch nicht in den mikrobiologischen Untersuchungen nachzuweisen. Die letzten Werte der Tabelle zeigen, dass Clostridien und methanogene Bakterien wieder vermehrt auftreten.

Tabelle 17: Daten der MPN- Bestimmungen: Festbettfermenter

Datum	pH	Brila	EC	Spezial	BB
10.05.06	5,5	150000	150000	9300	930000
17.05.06	6,3	36	36	62000	4600000
24.05.06	6	46000	<30	1500000	2900000
01.06.06	6,4	230	<30	2300	23000
13.06.06	6,3	<30	<30	15000	1100000

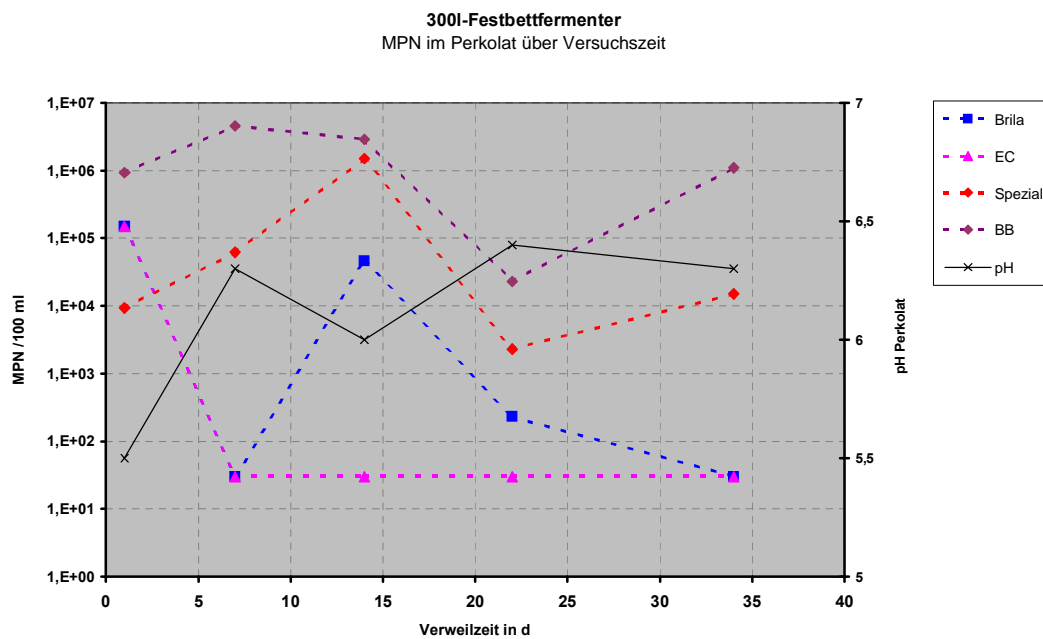


Abbildung 15: Entwicklung der Mikrobiologie im Festbettfermenter

Die Untersuchungen, die in gleicher Weise am Rührkesselfermenter durchgeführt wurden, zeigen einen grundsätzlich ähnlichen Verlauf. Auch hier nimmt die Keimzahl der methanogenen Bakterien zunächst um drei Größenordnungen zu, um zum Ende des Prozesses hin wieder leicht abzusinken. Insgesamt ist festzustellen, dass die absoluten Zahlen bei allen Mikroorganismengruppen um etwa zwei Größenordnungen höher lagen als im Perkolat des Festbettfermenters. Das vermehrte Auftreten von *E. coli* zum Ende des Prozesses kann allerdings nicht schlüssig erklärt werden.

Tabelle 18: Daten der MPN- Bestimmungen: Rührkesselfermenter

Datum	pH	Brila	EC	Spezial	BB
05.05.06		15000		15000	240000
10.05.06	6,3	240000	<30	24000	150000000
17.05.06	6,7	23000	<30	>11000000	1100000000
24.05.06	6,4	23000	<30	11000000	93000000
01.06.06	6,4	46000	2900	3600	7400000
13.06.06	6,3	>110000	>110000	46000	240000000

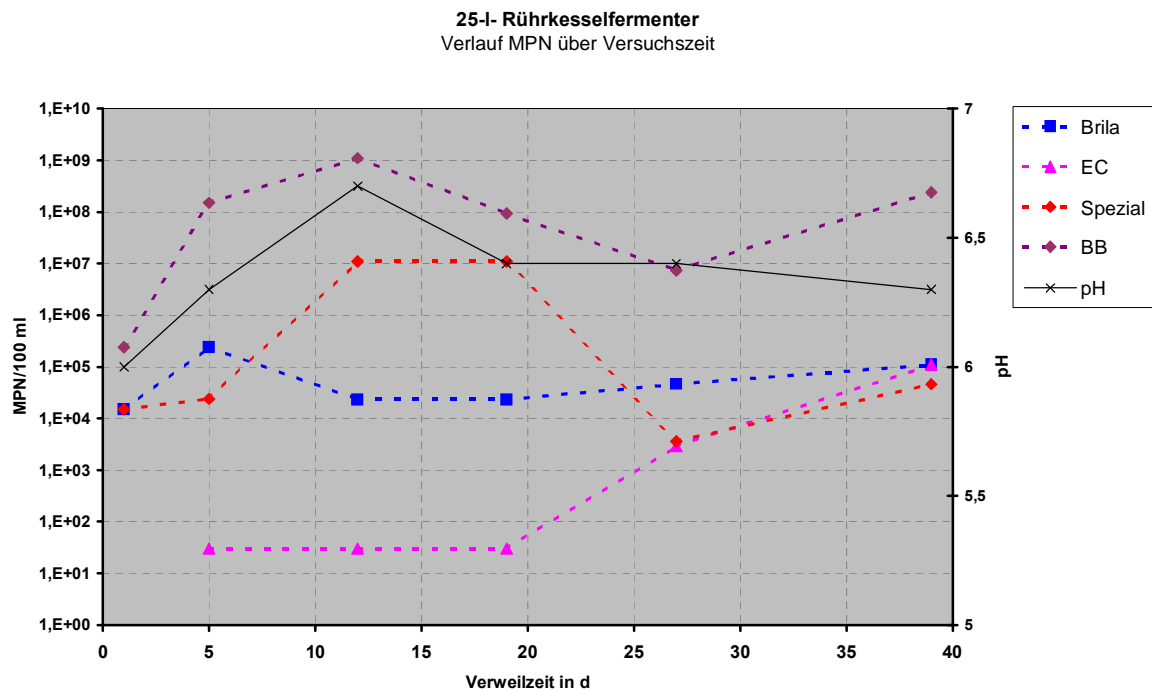


Abbildung 16: Entwicklung der Mikrobiologie im Rührkesselfermenter

3.6.4 Fazit

Eine umfassende Beschreibung der mikrobiologischen Verhältnisse in einem Biogasfermenter ist sowohl wegen der komplexen Zusammensetzung der Mikrobiologie als auch wegen der hohen Empfindlichkeit der Hauptträger des Prozesses, der methanogenen Bakterien, extrem schwierig. Die Erarbeitung der Arbeitstechniken für den Umgang mit anaeroben Bakterien hat sich als sehr zeitaufwändig erwiesen, so dass für die Bearbeitung der im Kapitel 3. 6 formulierten Aufgabenstellung nur wenig Zeit verblieb. Dennoch wurden mit der dargestellten Methode erste ermutigende Ergebnisse erzielt. Die Veränderung der Zusammensetzung der Mikroorganismen während des Fermentationsprozesses konnte dokumentiert und die Ergebnisse den einzelnen Phasen des Batch- Prozesses zugeordnet werden.

Die Aufgabenstellung, ein einfaches Testverfahren zu finden, das eine Optimierung der Fermentationsführung und des Perkolatumlaufes ermöglicht, konnte in dieser Form nicht erfüllt werden. Die dargestellte Methode könnte aber bei entsprechender Weiterentwicklung ein Instrument sein, das bei akuten Prozessstörungen ein Screening der mikrobiologischen Verhältnisse mit vertretbarem Aufwand erlaubt.

3.7 Zusammenfassung

Die Feststoffvergärung stellt im Rahmen der energetischen Biomassenutzung einen die klassischen Verfahren der Nassfermentation erweiternden Verfahrenszweig dar. Mit Feststoffvergärungsverfahren lassen sich Biomassen verwerten, deren energetische Nutzung in der Nassfermentation nicht oder nur eingeschränkt, z.B. als Koferment mit begrenztem Anteil, möglich ist. Dadurch wird das insgesamt durch die Nutzung von Biomasse erschließbare Energiepotenzial deutlich vergrößert. Die Feststoffvergärung bietet den Vorteil, stapelbare Biomassen ohne kosten- und zeitaufwändige Substrataufbereitung nutzen zu können. Die sich daraus ergebenden ökonomischen Vorteile können derzeit jedoch, u.a. aufgrund des entwicklungstechnischen Rückstandes gegenüber Nassvergärungsverfahren, nicht umfassend genutzt werden.

Für einen aussagekräftigen ökologischen Vergleich der Feststoffvergärung mit der Nassfermentation ist die Datenlage sowohl aufgrund der geringen Anzahl realisierter Anlagen als auch wegen der vergleichsweise kurzen Betriebserfahrungen unzureichend.

Obwohl die biologischen Vorgänge bei der Feststoffvergärung im Wesentlichen die gleichen sind wie in der Nassfermentation, unterscheiden sich die angewandten Verfahren und die entwickelten technischen Lösungen erheblich voneinander. Bei der Darstellung des Standes der Technik standen Anlagen, die überwiegend oder ausschließlich mit landwirtschaftlichen Substraten betrieben werden im Vordergrund. Auf diesem Sektor wurden eine Vielzahl von verfahrenstechnischen Ansätzen entwickelt, aber nur wenige Anlagen von prototypischem Charakter oder Pilotanlagen umgesetzt. Bei den diskontinuierlichen Verfahren werden vornehmlich befahrbare Boxenfermenter verbaut, wobei zur Vergleichmäßigung der Biogasproduktion der Betrieb mehrerer zeitversetzt parallelbetriebener Fermenter erforderlich ist. Bei den kontinuierlichen Verfahren kommen hauptsächlich liegende oder stehende zylindrische Fermenter zum Einsatz, die in mehr oder weniger abgewandelter Form Pfropfenstromreaktoren darstellen.

So unterschiedlich wie die verwirklichten Verfahren sind auch die erzielten Betriebserfahrungen, so dass sich zurzeit kein eindeutiger Entwicklungstrend erkennen lässt.

Die experimentellen Untersuchungen sollten klären, inwiefern die Biogaserträge ausgewählter landwirtschaftlicher Substrate unter den speziellen Bedingungen der Feststoffvergärung von den für Nassfermentationsverfahren ermittelten Werten abweichen. Dazu wurde ein

Rührkesselfermenter als Referenzeinheit sowie ein diskontinuierlich betriebener Fermenter mit Flüssigkeitsumlauf (Perkolation) im Technikumsmaßstab betrieben.

Die gewonnenen Daten belegen, dass die Biogaserträge landwirtschaftlicher Substrate tendenziell niedriger liegen als bei Nassfermentationsverfahren. Dies ist hauptsächlich auf die höheren Raumbelastungen zurückzuführen, die prinzipbedingt bei Feststoffvergärungsverfahren zu verzeichnen sind. Der Zusammenhang zwischen Raumbelastung und Biogasertrag ist seit langem bekannt und hinreichend belegt. Nicht bestätigt werden konnte die Vermutung, dass, bedingt durch die verminderte biologische Aktivität im Fermenter, drastisch niedrigere Konzentrationen an Schwefelwasserstoff (H_2S) im Biogas auftreten. Es konnte ein direkter Zusammenhang zwischen dem Schwefelanteil im Substrat und den gemessenen Konzentrationen an H_2S festgestellt werden. Für die Verstromung des Biogases in BHKW dürfte auch bei Feststoffvergärungsanlagen eine vorherige Entschwefelung unerlässlich sein.

Mit der VDI-Richtlinie 4630 existiert ein Regelwerk für die einheitliche Ermittlung von Biogaspotenzial und Methanausbeute. Auf Feststoffvergärungsverfahren ist diese Richtlinie jedoch in vielen Punkten nicht oder nur eingeschränkt anwendbar. Aufgrund des zu erwartenden anhaltenden Interesses an derartigen Verfahren wäre es wünschenswert, die VDI 4630 um speziell auf die Feststoffvergärung gerichtete Kapitel zu erweitern. Dies wäre Bedingung und Anreiz dafür, die entwicklungstechnische Lücke zu den Nassfermentationsverfahren zu schließen.

Literaturverzeichnis Zum Abschnitt 3

- [1] VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“
- [2] Linke, B. : „*Substrateinsatz bei der Trockenfermentation-Einschätzung des F+E-Bedarfs.*“ In : Gülzower Fachgespräch Trockenfermentation 4./5. Februar 2004
- [3] Dechema-Fachtagung „Bioenergie-Basis für eine wettbewerbsfähige und nachhaltige Landwirtschaft“, Güstrow 8./9. 3. 2006
- [4] „Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden“ vom 21. September 1998 , zuletzt geändert durch §11 Abs. 1 V v. 26.11.2003
- [5] DIN 38406 T6, T7, T8, T11, T12
- [6] DIN EN-ISO 5961
- [7] DIN EN 1223
- [8] *Ergebnisse des Biogas-Messprogramms* ; Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Herausgeber); Gülzow, 2005
- [9] Wellinger,A; Baserga,U; Edelmann, W Egger, K; Seiler, B : „*Biogas-Handbuch , Grundlagen-Planung-Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen*“ Verlag Wirtz Aarau, 1991
- [10] Persönliche Mitteilung Hrn. Look; Ortstermin BGA Pirow
- [11] Gronauer,A; Aschmann,V; : „*Wissenschaftliche Begleitung einer Pilotanlage zur Feststoffvergärung von Landwirtschaftlichen Gütern – Landtechnische Berichte aus Praxis und Forschung*“, Gelbes Heft 77; Landtechnischer Verein Bayern e.V., Weihenstephan; Hrg.: Bayerisches Staatsministerium für Landwirtschaft und Forst, München 2004
- [12] Wenzel. W. : „*Mikrobiologische Charakterisierung eines Anaerobreaktors zur Behandlung von Rübenmelasseschlempe*“, Dissertation , Berlin 2002
- [13] Süßmuth, R., Eberspächer, J., Haag, R., Springer, W. : „*Biochemisch-mikrobiologisches Praktikum*“, Thieme-Verlag, 1982
- [14] Bast, E. : „*Mikrobiologische Methoden, Eine Einführung in grundlegende Arbeitstechniken*“, Spektrum Akademischer Verlag, 1999
- [15] Schlegel, H.G. : „*Allgemeine Mikrobiologie*“, Thieme –Verlag, Stuttgart, New York 1981

-
- [16] Süßmuth, R.; Eberspächer, R.H.; Springer, W. : „*Biochemisch-Mikrobiologisches Praktikum*“, Thieme –Verlag, Stuttgart, New York 1986
- [17] Wenzel,W. : „*Mikrobiologische Charakterisierung eines Anaerobreaktors zur Behandlung von Rübenmelassenschlempe*“, Dissertation / Technische Universität Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften ; Berlin 2003

Anhang

Abbildungen und Tabellen



Abbildung 17: Pilzbefall nach aerober Vorbehandlung



Abbildung 18: Klee (oben) und Weide vor dem Einfüllen in den Fermenter

Tabelle 19: Vergleich der Analysedaten

Gegenüberstellung Analysendaten Fotometrische Bestimmung / ICP
Bestimmung der Schwermetallkonzentration aus der veraschten Probe nach saurem Aufschluss.

Schwermetall Bezeichnung	mg/kg _{TS} Pb		mg/kg _{TS} Cd		mg/kg _{TS} Cr		mg/kg _{TS} Cu		mg/kg _{TS} Ni		mg/kg _{TS} Hg		mg/kg _{TS} Zn	
	Fot.	ICP	Fot.	ICP	Fot.	ICP	Fot.	ICP	Fot.	ICP	Fot.	ICP	Fot.	ICP
	Messung		Messung		Messung		Messung		Messung		Messung		Messung	
Maissilage	0,9	0	0,4	0	0	0,04	0,5	0,03	35	14,1	0,2	0	0	0,6
Maissilage	0,3	1,3	4	0,1	0,2	3,9	0,4	3,4	24,8	21,8	0,1	0	0,8	219,4
Maissilage	0	3,4	19,9	0,1	1,3	9,7	3,3	359,7	208,3	529,7	0,8	0	4,4	120,9
Kleegras	0,8	0,5	6	0	0,2	3	0,9	3,5	53,3	506,4	0,4	0	15,1	12,1
Rübenblatt	0,3	1,3	0	0	0	2,3	1,4	7,1	0	168,3	0,3	0	27,4	29,8
Gärrest	0	0	0	0,06	0	0,8	0	0,6	1,6	53,3	0,1	0	0	2,3
Kompost. Gärrest	101,4	0,3	0	0	0	2,6	9,6	5,3	1347,7	1180,8	0,4	0	0	22,8

Nullwerte: Werte unterhalb der Messbereichsgrenze des Gerätes.

Tabelle 20: Zusammenfassung der fotometrisch gemessenen Schwermetallkonzentrationen

Bezeichnung	Pb mg/kg _{TS}	Cd mg/kg _{TS}	Cr mg/kg _{TS}	Cu mg/kg _{TS}	Ni mg/kg _{TS}	Hg mg/kg _{TS}	Zn mg/kg _{TS}
Maissilage MS 1	0,3	4	0,2	0,4	24,8	0,1	0,8
Maissilage MS 2	0,0	19,9	1,3	3,3	208,3	0,8	4,4
Maissilage MS 2	0,0	4,7	0,0	4,3	76,2	0,2	8,9
Maissilage MS 2	0,9	0,4	0,0	0,5	35,0	0,2	0,0
Weidegras	1,4	4,1	0,7	1,1	78,6	0,6	2,7
Weidegras	0,0	5,4	0,0	0,5	0,0	0,5	4,5
Klee gras	0,75	6,02	0,15	0,90	53,28	0,44	15,05
Rübenblatt	0,3	0,0	0,0	1,4	0,0	0,3	27,4
Rindermist	0,0	11,3	0,4	1,1	79,9	0,2	42,5
Gärrest	2,4	18,1	0,0	0,8	186,2	2,8	26,1
Gärrest	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,1	0,0
Gärrest, kompostiert	101,4	0,0	0,0	9,6	1347,7	0,4	0,0
Grenzwert BioAbfV	150	1,5	100	100	50	1	400