

**Schriftenreihe
Siedlungswasser-, Wasser-
und Abfallwirtschaft
Universität Duisburg-Essen**

Heft 53

Untersuchungen zur flexiblen anaeroben Wasserstoff- und
Methanproduktion an einer halbertechnischen Versuchsanlage

Marco Küppers

Untersuchungen zur flexiblen anaeroben Wasserstoff- und Methanproduktion an einer halbtechnischen Versuchsanlage

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)

bei der zuständigen Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Bauwissenschaften an der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Marco Küppers, M.Sc.

Die mündliche Prüfung wurde am 30.03.2023 abgehalten mit den Gutachtern:

Prof. Dr.-Ing. Rénatus Widmann

Prof. Dr.-Ing. Eckhard Kraft

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/79252

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20231204-064720-8

Alle Rechte vorbehalten.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in den Jahren 2017 bis 2022 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft der Universität Duisburg-Essen. In dieser Zeit durfte ich in den Forschungsprojekten „BioHyMeth^{control}“ und „CarBioAb“ mitarbeiten, welche als Ziel 2-Förderung durch das Land Nordrhein-Westfalen gefördert wurden. Diese bilden auch die Grundlage für diese Arbeit.

Ein erster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Renatus Widmann, für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Fachgebiet zu schreiben und die konstruktive Kritik, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenso gilt Dank für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Freiheiten für die Verfolgung eigener Ideen. Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Eckhard Kraft von der Bauhausuniversität Weimar für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie den konstruktiven Austausch im Rahmen des Doktorandenseminars der Abfall- und Ressourcenwirtschaft. Auch bei den weiteren Mitgliedern der Prüfungskommission möchte ich mich für die Unterstützung bedanken: Bei Herrn Prof. Dr.-Ing Eugen Perau für die Übernahme des Kommissionsvorsitzes sowie bei den Beisitzerinnen Frau Prof. Dr.-Ing. Natalie Stranghöner und Frau PD Dr. rer. nat. habil. Ursula Telgheder.

Großer Dank gilt allen Kollegen, mit denen ich den vergangenen neun Jahren zunächst als studentische Hilfskraft später als wissenschaftlicher Mitarbeiter zusammenarbeiten durfte, für ihre Unterstützung in dieser Zeit. Ein besonderer Dank gilt Frau Dr.-Ing. Ruth Brunstermann für ihr Vertrauen in mich, ihre Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit, die fachlichen Diskussionen und ihre aufbauenden Worte. Ein großer Dank gilt auch meinen Kollegen Dr.-Ing. Jens Schoth und Marcel Simon für die Unterstützung und Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Meinen studentischen Hilfskräften Christoph Bugdoll, Julia Stewen und Katharina Skowronek danke ich für die Unterstützung bei der Versuchsplanung, -durchführung und -auswertung. Ein Dank gilt auch den Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten am Fachgebiet zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterhin möchte ich mich auch bei Herrn Dr. rer. nat. Klaus Kerpen und Michelle Lüling vom Institut für analytische Chemie sowie bei Daniel Stanojkovski für die Probenanalyse bedanken. Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl-Georg Schmelz und dem Team des Technikums der Kläranlage Dinslaken, Emschergenossenschaft, für die gute und unkomplizierte Zusammenarbeit während des Forschungsprojektes.

Ein letzter und besonders großer Dank gilt meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung in all meinen Lebensjahren.

Recklinghausen, März 2022

Marco Küppers

Zusammenfassung

Aktuell ist Deutschland bei der Energieversorgung für Elektrizität, Wärme oder auch Mobilität, aber auch bei der Rohstoffversorgung z.B. für Chemieindustrie, zu großen Teilen auf fossile Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle angewiesen. Die Transformation zu einer Volkswirtschaft, die auf nachhaltigem Handeln und erneuerbaren Ressourcen und Energiequellen basiert, ist eine zentrale Herausforderung unserer Zeit. Im Rahmen dieser Arbeit soll betrachtet werden, welchen Beitrag die biologische Abfallwirtschaft mit dem Verfahren der anaeroben, biologischen Wasserstoffproduktion leisten kann.

Hierzu werden in dieser Arbeit zwei Aspekte betrachtet. Der erste ist ein Konzept zur kombinierten und flexiblen Wasserstoff- und Methanproduktion aus biogenen Abfall- oder Abwasserströmen. Die flexible Biogasbereitstellung bietet in einem zukünftigen Energiesystem mit Photovoltaik und Windkraft als Primärenergieträgern die Möglichkeit der Regelenergie zum Ausgleich von Residuallasten. Hierzu ist allerdings eine zeitlich flexible Bereitstellung des Biogases notwendig. Die erste Fragestellung ist also, ob sich der biologische Prozess der Wasserstoff- und Methanproduktion flexibilisieren lässt. Um dies zu untersuchen, wurden auf Basis früher Forschungsarbeiten und selbst durchgeführten Batch-Versuchen zunächst geeignete Substrate für die Wasserstoff- und Methanproduktion gesucht. Anschließend wurde in Versuchen im Labor- und Technikums-Maßstab evaluiert, ob sich die Gasproduktion durch Variation der Substratzufuhr und des Arbeitsvolumen des Biogasreaktors flexibel steuern lässt. Dabei zeigte sich, dass insbesondere die Methanproduktion das Potential für eine flexible Biogasproduktion besitzt. Der flexible Betrieb der Wasserstoffproduktion ist zwar möglich, allerdings ist die zu erwartende Gasproduktion un stetig und schwer zu prognostizieren. Zum anderen sind die zusätzlichen Gaserträge im Vergleich zur täglichen Gasproduktion gering. Bei der Methanproduktion hingegen konnte durch gezielten Einsatz von Co-Substraten die Gasproduktion deutlich gesteigert werden. Allerdings zeigte sich dabei, dass die biologische Prozessstabilität des Fermenters der flexiblen Gasproduktion Grenzen setzt. Um das Potential des Konzeptes im zukünftigen Energiesystem abschätzen zu können, wurde in einer Machbarkeitsstudie betrachtet, wie sich eine kommunale Kläranlage durch die Implementierung einer flexiblen Wasserstoff- und Methanproduktion energieautark betreiben ließe.

Ein zweiter betrachteter Aspekt ist die Möglichkeit, mittels der biologischen Wasserstoffproduktion eine stoffliche Verwertung von biogenen Abfällen und Abwässern zu realisieren. Hier konnte gezeigt werden, dass die bei der biologischen Wasserstoffproduktion ebenfalls entstehenden organischen Säuren zukünftig als Basis für Plattformchemikalien genutzt werden können. Diese könnten dann zur Substitution von Erdöl als Basis für viele chemische Produkte dienen.

Abstract

Currently, Germany is largely dependent on fossil resources such as oil, natural gas and coal for the energy supply for electricity, heat or mobility, but also for the supply of raw materials e.g., for the chemical industry. The transformation to an economy based on sustainable action and renewable resources and energy sources is a central challenge of our time. The transformation to an economy based on sustainable action and renewable resources and energy sources is a central challenge of our time. Within the scope of this work, it will be considered that biological waste management can contribute with the process of anaerobic, biological hydrogen production.

For this, two aspects are considered in this work. The first is a concept for combined and flexible hydrogen and methane production from biogenic waste or wastewater streams. In a future energy system with photovoltaics and wind power as primary energy sources, the flexible biogas supply offers the possibility of balancing residual loads. For this, however, a flexible provision of the biogas is necessary. The first question is whether the biological process of hydrogen and methane production can be made more flexible. To investigate this, suitable substrates for hydrogen and methane production were first sought based on earlier research work and self-conducted batch tests. Subsequently, tests were carried out on a laboratory and pilot plant scale to evaluate whether gas production can be flexibly controlled by varying the substrate supply and the working volume of the biogas reactor. This showed that methane production has the potential for flexible biogas production. Although the flexible operation of hydrogen production is possible, the expected gas production is unsteady and difficult to predict. On the other hand, the additional gas yields are low compared to daily gas production. In methane production, on the other hand, gas production could be significantly increased through the targeted use of co-substrates. However, it was found that the biological process stability of the fermenter sets limits to flexible gas production. To be able to estimate the potential of the concept in the future energy system, a feasibility study was carried out to consider how a municipal wastewater treatment plant could be operated independently of energy by implementing flexible hydrogen and methane production.

A second aspect considered is the possibility of realizing a material recycling of biogenic waste and wastewater by means of biological hydrogen production. Here it could be shown that the organic acids also produced during biological hydrogen production can be used as a basis for platform chemicals in the future. These could then serve as a basis for the substitution of crude oil as a basis for many chemical products.

Inhalt

	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Verzeichnis der Formelzeichen	II
Verzeichnis der Bilder.....	III
Verzeichnis der Tabellen	IV
Verzeichnis der Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes.....	IV
Verzeichnis der Abbildungen	VI
Verzeichnis der Tabellen.....	X
1 Einleitung und Veranlassung	1
2 Wissenschaftliche Grundlagen	3
2.1 Stoffliche Energieträger Wasserstoff und Methan.....	3
2.2 Fermentative Erzeugung von Wasserstoff und Methan	5
2.2.1 Die vier Phasen der Vergärung.....	5
2.2.2 Anaerobe Wasserstofferzeugung (dark fermentation)	11
2.2.3 Prozess- und Verfahrensparameter	13
2.2.4 Anlagentechnik	21
2.3 Carbonsäureverlängerung durch Ethanolreifung	22
2.4 Flexible Nutzung von Biogas	23
2.4.1 Speicherung von Biogas	23
2.4.2 Flexible Biogasverstromung.....	24
2.5 Konzept für die flexible Biogaserzeugung mittels kombinierter Wasserstoff- und Methanproduktion auf einer kommunalen Kläranlage.....	26
2.5.1 Ergänzung der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion um die Möglichkeit einer stofflichen Nutzung des Co-Substrate.....	28
2.6 Stand der Forschung	29
3 Material und Methoden.....	31
3.1 Substrate und Inokula.....	31
3.1.1 Inokula	31
3.1.2 Substrate für die biologische Wasserstoffproduktion	31

3.1.3	Rohschlamm.....	32
3.2	Analytische Methoden.....	32
3.2.1	Feststoffanalytik.....	32
3.2.2	Flüssiganalytik	32
3.2.3	Gasanalytik.....	33
3.2.4	Berechnete Parameter.....	34
3.3	Versuchsanlagen	35
3.3.1	Batch-Versuche	35
3.3.2	Versuche zur Wasserstoff- und Methanerzeugung im Labormaßstab	37
3.3.3	Versuche zur Wasserstoff- und Methanerzeugung im halbtechnischen Maßstab.....	39
3.3.4	Versuche zur Faulschlammmentwässerung	42
3.3.5	Versuche zur Kettenverlängerung und Carbonsäureextraktion	42
4	Ergebnisse der Batchversuche	43
5	Kontinuierliche Wasserstoff- und Methanproduktion im Labormaßstab	47
5.1	Wasserstoffproduktion aus Brauereiabwasser im Labormaßstab	47
5.2	Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im Labormaßstab.....	49
6	Kontinuierliche flexible Wasserstoff- und Methanproduktion im halbtechnischen Maßstab	60
6.1	Flexibilisierte Wasserstoffproduktion.....	60
6.1.1	Flexible Wasserstoffproduktion aus einem kohlenhydratreichem Abwasserstrom aus der Zuckerindustrie.....	60
6.1.2	Flexible Wasserstoffproduktion aus einem kohlenhydratreichem Abwasserstrom aus der Brauereiindustrie	65
6.2	Flexibilisierung der Methanproduktion durch Co-Substratzugabe.....	69
6.2.1	Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und kohlenhydratreichem Abwasser	71
6.2.2	Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und vorbehandeltem Brauereiabwasser.....	75
6.2.3	Auswirkung der flexiblen Betriebsweise auf das Entwässerungsverhalten des Faulschlammes.....	79

7	Kettenverlängerung und Extraktion der Carbonsäuren zur Bereitstellung von Plattformchemikalien	81
8	Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage	86
8.1	Betrachtetes Anlagenmodell	86
8.2	Energieverbrauch und auftretende Residuallasten	88
8.3	Berechnung der notwendigen Mengen an Co-Substrat	94
8.4	Ergebnisbetrachtung.....	96
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
10	Literaturverzeichnis.....	101
Anhang	107

Verzeichnis der Abkürzungen, Formelzeichen und Indizes

Abkürzung Formelzeichen Indize	Bedeutung	Einheit
Abb.	Abbildung	
bzw.	beziehungsweise	
C	Kohlenstoff	
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid	
CH ₄	Methan	
CH ₃ COOH	Essigsäure / Ethansäure	
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionsäure / Propansäure	
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Buttersäure / Butansäure	
C ₆ H ₁₂ O ₆	Glucose	
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	
CO ₃ ²⁻	Carbonat-Anion	
Gl.	Gleichung	
H	Wasserstoff	
H ₂	Molekularer Wasserstoff	
H ⁺	Hydronium-Kation	
H ₃ CHOHCOOH	Milchsäure	
HCl	Salzsäure	
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Anion	
H ₂ CO ₃	Kohlensäure	
H ₂ O	Wasser	
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	

HRT	Hydraulische Verweilzeit	d
N ₂	Molekularer Stickstoff	
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat	
NaOH	Natriumhydroxid	
NH ₃	Ammoniak	
NH ₄ ⁺	Ammonium-Kation	
NH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat	
O	Sauerstoff	
O ₂	Molekularer Sauerstoff	
ORB	Organische Raumbelastung	kg oTR / (m ³ · d)
oTR	Organischer Trockenrückstand	%
p _L	Luftdruck	hPa
p _N	Normdruck	hPa
p _w	Dampfdruck des Wassers	
Q _{Zulauf}	Volumenstrom im Zulauf	m ³ /d
T	Temperatur	K / °C
TR	Trockenrückstand	%
V	Volumen	m ³
V _N	Volumen des Gases im Normzustand	Nml
Vol.-%	Volumenprozent	
z.B.	zum Beispiel	
z.T.	zum Teil	

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 2-1: Die vier Phasen der Vergärung (RECHTENBACH, 2009)	6
Abbildung 2-2: Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen vom Wasserstoffpartialdruck (GREPMEIER, 2002)	9
Abbildung 2-3: Anteile des anorganischen Kohlenstoffes im Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem in Abhängigkeit vom pH-Wert (KIUPEL, 1997)	17
Abbildung 2-4: Abhängigkeit der maximalen Umsatzraten von acetogenen und methanogenen Bakterien von der Temperatur (GREPMEIER, 2002)	20
Abbildung 2-5: Abnahme des elektrischen Wirkungsgrades eines BHKW bei Teillastbetrieb (HÄRING et al., 2013)	25
Abbildung 2-6: Konzept zur Umsetzung einer flexiblen kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion auf einer kommunalen Kläranlage (SCHOTH, 2019)	27
Abbildung 2-7: Konzept zur Umsetzung einer flexiblen kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion mit Option der stofflichen Verwertung des Co-Substrates auf einer kommunalen Kläranlage (verändert nach Schoth, 2019)	28
Abbildung 3-1: Schema der Versuchsanlage zur Bestimmung des Faulverhaltens (DIN 38414-8)	35
Abbildung 3-2: Schematische Abbildung der Laboranlage	38
Abbildung 3-3: Halbtechnische Versuchsanlage mit Wasserstoffreaktor (links) und Methanreaktor (rechts)	40
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der halbtechnischen Versuchsanlage ..	41
Abbildung 3-5: Versuchskammerfilterpresse (EGLV)	42
Abbildung 4-1: Gassummenkurven der Wasserstoffproduktion während der Batch-Untersuchungen (Mittelwerte der Dreifachansätze)	43
Abbildung 4-2: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Methanproduktion (Mittelwerte der Dreifachansätze)	45

Abbildung 5-1: Tägliche Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration bei den Laborversuchen zur Wasserstoffproduktion aus Brauereiabwasser	48
Abbildung 5-2: Gasproduktion und Methankonzentration bei den kontinuierlichen Laborversuchen	50
Abbildung 5-3: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Gärrest der dark fermentation als Co-Substrat in Reaktor 2	51
Abbildung 5-4: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3	52
Abbildung 5-5: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Gärrest der dark fermentation in Reaktor 2	53
Abbildung 5-6: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3	54
Abbildung 5-7: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit vorbehandeltem Brauereiabwasser in Reaktor 2	55
Abbildung 5-8: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3	56
Abbildung 5-9: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 2	57
Abbildung 5-10: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3	58
Abbildung 5-11: Veränderung des pH-Wertes der Laborreaktoren in einer Versuchswoche mit 10 %- iger Stoßbelastung (links) und mit 20 %-iger Stoßbelastung (rechts)	59
Abbildung 6-1: (spez.) Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration von Reaktor 4 während Versuchsreihe 1	61
Abbildung 6-2: Beispielhafte Veränderung der Gasproduktionsrate nach einer 10%-igen Füllstandserhöhung in Reaktor 4.....	62
Abbildung 6-3: (spez.) Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration von Reaktor 4 während Versuchsreihe 2	66
Abbildung 6-4: Säurespektren von Proben des Reaktors 4 während Versuchsreihe 2	69

Abbildung 6-5: Gasproduktion und Methankonzentration der Reaktoren 5 und 6 bei den Technikumsversuchen zur flexiblen Methanbereitstellung (Versuchsreihe 1).....	72
Abbildung 6-6: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 24 l Co-Substrat zweimal wöchentlich	73
Abbildung 6-7: Gasproduktion und Methankonzentration der Reaktoren 5 und 6 bei den Technikumsversuchen zur flexiblen Methanbereitstellung (Versuchsreihe 2).....	76
Abbildung 6-8: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 6 l Co-Substrat zweimal wöchentlich	77
Abbildung 6-9: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 12 l Co-Substrat zweimal wöchentlich	78
Abbildung 6-10: Ergebnisse der durchgeführten Entwässerungsversuche (Mittelwerte)	80
Abbildung 7-1: Entwicklung der organischen Säuren und Ethanol im Sickerwasser während der Versuchsreihe 1	82
Abbildung 7-2: Entwicklung der organischen Säuren im Extraktionsmittel während der Versuchsreihe 1	83
Abbildung 7-3: Entwicklung der organischen Säuren durch die Zugabe von Ethanol und der anschließenden Extraktion mittels Methyloleat im Zeitraum vom 06.05.2021 bis 26.07.2021	84
Abbildung 7-4: Entwicklung der organischen Säuren im Extraktionsmittel während der Versuchsreihe 2	85
Abbildung 8-1: Übersicht über das betrachtete Konzept für die energieautarke Kläranlage (SPIEKER, 2018)	87
Abbildung 8-2: Statistik des Stromverbrauchs im Jahr 2014 (SPIEKER, 2018).....	88
Abbildung 8-3: Strombedarf der Kläranlage im Wochenverlauf vom 10. bis 16. April 2014 (SPIEKER, 2018)	89
Abbildung 8-4: Leistungskennlinie einer 900 kW Windkraftanlage (SPIEKER, 2018)	90
Abbildung 8-5: Statistische Auswertung der Residuallasten der Kläranlage bei Nutzung der Brennstoffzelle, der Windkraftanlage und des BHKWS	

bei ausschließlicher Rohschlammfäulung zur Methanbereitstellung (SPIEKER, 2018)	91
Abbildung 8-6: Exemplarische Darstellung des schwankenden Residuallastverlaufs am 22. und 23. Juni 2014 (SPIEKER, 2018)	92
Abbildung 8-7: Darstellung der Zeitspanne der positive Residuallasten über die Quartile (SPIEKER, 2018)	93
Abbildung 8-8: Entwicklung der Gasproduktionsrate in Abhängigkeit von der Co- Substrat-Menge (SPIEKER, 2018)	94
Abbildung 8-9: Entwicklung der Dauer erhöhter Gasproduktion in Abhängigkeit von der Co-Substrat-Menge (SPIEKER, 2018)	95
Abbildung 8-10: Wochenverlauf vom 23. bis 29. Januar 2014 (SPIEKER, 2018)	97
Abbildung 8-11: Wochenverlauf vom 4. bis 10. Februar 2014 (SPIEKER, 2018)	98
Abbildung A-1: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 1. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)	107
Abbildung A-2: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 2. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)	108
Abbildung A-3: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 3. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)	109
Abbildung A-4: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 4. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)	110

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 2-1: Brenntechnische Kennwerte von Wasserstoff, Methan, Bio- und Erdgas (HOFFMANN, 1994).....	5
Tabelle 2-2: Einteilung von organischen Materialien nach ihrer biologischen Verfügbarkeit (THIEL, 2013).....	7
Tabelle 2-3: Gasausbeute aus den einzelnen Stoffklassen (BASERGA, 1998).....	18
Tabelle 2-4: Einteilung der Verfahren zur Biogasgewinnung (KALTSCHMITT, 2009)	22
Tabelle 2-5: Übersicht der verschiedenen Gasspeichersysteme und ihrer Vor- und Nachteile (Biogas Forum Bayer, 2013).....	24
Tabelle 2-6: Übersicht der Ergebnisse ausgewählter Studien zu anaeroben, kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion	30
Tabelle 3-1: Übersicht der untersuchten Substrate.....	31
Tabelle 3-2: Berechnung zur benötigten Nährlösung (BRUNSTERMANN, 2010; BRINKMANN, 2015).....	38
Tabelle 4-1: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Wasserstoffproduktion (Mittelwerte der Dreifachansätze).....	44
Tabelle 4-2: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Methanproduktion (Mittelwert der Dreifachansätze).....	45
Tabelle 5-1: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser in den Laborreaktoren 2 und 3	49
Tabelle 5-2: Stoffliche Parameter der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im Labormaßstab	49
Tabelle 6-1: Übersicht der Versuchsreihen zur kontinuierliche, flexiblen Wasserstoffproduktion im halbtechnischen Maßstab	60
Tabelle 6-2: Übersicht über die durchgeführten Füllstanderhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten in den Versuchsreihen 1.2 bis 1.4.....	64
Tabelle 6-3: Übersicht über die flexible biologische Wasserstoffproduktion aus schwachbelastetem kohlenhydrathaltigem Abwasser in Reaktor 4 (Versuchsreihe 1)	64

Tabelle 6-4: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten in den Versuchsreihen 2.2 bis 2.4	67
Tabelle 6-5: Übersicht über die flexible biologische Wasserstoffproduktion aus schwachbelastetem Brauereiabwasser in Reaktor 4 (Versuchsreihe 2)	68
Tabelle 6-6: Übersicht der Versuchsreihen zur kontinuierlichen, flexiblen Methanproduktion im halbtechnischen Maßstab	70
Tabelle 6-7: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Abwasser aus der Zuckerindustrie im halbtechnischen Maßstab	71
Tabelle 6-8: Stoffliche Parameter (Durchschnitt) der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Co-Substrat (Versuchsreihen 1.1 bis 1.3) in Reaktor 5	71
Tabelle 6-9: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten.....	74
Tabelle 6-10: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im halbtechnischen Maßstab	75
Tabelle 6-11: Stoffliche Parameter der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und vorbehandeltem Brauereiabwasser im halbtechnischen Maßstab	75
Tabelle 6-12: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten.....	79
Tabelle 7-1: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen zur Ethanolreifung und Carbonsäureextraktion	81
Tabelle 8-1: Kennwerte einer anaeroben Stabilisierung für Klärschlamm (MUNLV, 2001)	86
Tabelle 8-2: Übersicht der Kategorien an Residuallasten und Stoßbelastungen	95
Tabelle 8-3: Anzahl der notwendigen Stoßbelastungen und ihrer kumulierten Dauer zum energieautarken Betrieb der Kläranlage	96
Tabelle 8-4: Vergleich der Analgenbestandteile bei unterschiedlichen Windkraftanlagen.....	98

Tabelle A-1: Nährlösung nach HUSSY et al. (2003).....106

1 Einleitung und Veranlassung

In der heutigen Zeit, vor dem Hintergrund des fortschreitenden Klimawandels und den sich verknappenden natürlichen Ressourcen, ist die Energiewende eines der wichtigsten Zukunftsthemen. Seit Einführung des Gesetzes für den Ausbau erneuerbarer Energien (EEG) im Jahre 2000 wurden bereits große Anstrengungen unternommen, um die Stromversorgung Deutschlands mittels regenerativer Energien zu decken. Hierdurch konnten im Jahr 2020 nach Berechnungen des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz 44,4 % des Strombedarfs in Deutschland durch erneuerbare Energien gedeckt werden. Den größten Beitrag an der gesamten Bruttostromerzeugung leistete dabei die Windkraft (onshore und offshore) mit einem Anteil von 23,5 %, gefolgt von der Photovoltaik (8,9 %) und Biomasse (7,7 %). Gemäß der im EEG festgelegten Zielmarken soll 2050 mindestens 80 % des Bruttostrombedarfs aus regenerativen Quellen stammen, was einen weiteren Ausbau notwendig macht (vgl. EEG, 2017).

Den größten Anteil am notwendigen Zubau sollen dabei die Wind- und Solarkraft haben, die zusammen die hauptsächlichen Energieträger im zukünftigen Energiesystem sein werden (HAUSER et al., 2014). Im Unterschied zu bisher genutzten thermischen Kraftwerken unterliegt die Stromerzeugung aus Wind- und Solaranlagen jedoch natürlichen Schwankungen und ist von der wetterbedingt verfügbaren Wind- und Sonnenenergie abhängig. Daher ist es notwendig, im Stromsystem entsprechende Reserven vorzuhalten, um auch in Zeiten mit geringer Energieerzeugung aus Wind und Sonne ausreichend Strom zur Verfügung stellen zu können (KOCH et BAUKNECHT, 2011). Diese Reserven können in Form von Energiespeichern (z.B. Pumpspeicherkraftwerke) oder konventionellen Kraftwerken (z.B. Gaskraftwerken) vorgehalten werden; sollen aber auch in diesen Fällen erneuerbare Energien forciert werden, so bietet sich die flexible Betriebsweise von Biogasanlagen an, in denen aus den beiden Energieträgern Wasserstoff und Methan Strom hergestellt wird (HÄRING et al., 2013). Grundsätzlich gibt es zwei Methoden, die mit Hilfe von Biogas elektrische Energie flexible bereitstellen. Die erste Variante besteht darin, das Biogas kontinuierlich zu produzieren, zu speichern und im Bedarfsfall zu verstromen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, das Biogas selbst durch gezielte Veränderung der Anlagenfahrweise flexibler zu produzieren. Unter diesen Rahmenbedingungen kann auch die Siedlungswasser- und Abfallwirtschaft einen Beitrag zu einem stabilen Energiesystem leisten, indem durch anaerobe Behandlung von Abfällen und Abwässern Regelenergie in Form von Wasserstoff und Methan bereitgestellt wird.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob es bei einer Kombination der Wasserstoff- und Methanproduktion möglich ist, diese betriebsweise so zu

flexibilisieren, dass mit dem bereitgestelltem Gas Residuallasten kompensiert werden können.

Als konkretes Beispiel für eine Machbarkeitsbetrachtung dient dabei eine kommunale Kläranlage, die ihre Energie für den Anlagenbetrieb aus einer Windkraftanlage, sowie der eigenen, angeschlossenen Rohschlammfäulung bezieht. Hierzu wird untersucht, inwieweit es möglich ist, unter Miteinbeziehung der freien Kapazitäten des Faulraumes aus der Kläranlage, eine zusätzliche zweistufige anaerobe Behandlung von Co-Substrat zur flexiblen Wasserstoff- und Methanproduktion zu implementieren. Zudem soll untersucht werden, ob der als Zwischenprodukt bei Wasserstoffproduktion entstehende Gärrest neben einer weiteren energetischen Verwertung auch stofflich weiter genutzt werden kann. Hierzu wurden zunächst geeignete reale Abfall- und Abwasserströme für die kombinierte Wasserstoff- und Methanherzeugung evaluiert. Auf Grundlage von bereits durchgeführten Versuchen zur kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion im Labormaßstab (vgl. SCHOTH, 2019; BRINKMANN, 2016; BRUNSTERMANN, 2010; KRUPP, 2007) erfolgte anschließend die Übertragung in einen halbtechnischen Maßstab.

Um die erzielten Ergebnisse einordnen und bewerten zu können, werden in Kapitel zwei zunächst die Grundlagen der Energieträger Wasserstoff und Methan beschrieben und im dritten Kapitel werden deren Gewinnung durch anaerobe Verfahren vorgestellt. Weiterhin wird auf die Rolle und Potentiale der Biogasgewinnung im zukünftigen Energiesystem eingegangen. Zudem wird das den Versuchen dieser Arbeit zugrundeliegende Konzept einer durch erneuerbare Energie energieautark betriebenen Kläranlage vorgestellt, die die im Lastverlauf auftretenden Residuallasten mittels flexibler Biogasproduktion kompensiert. Im Kapitel „Material und Methoden“ werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysen und die ermittelten und berechneten Parameter beschrieben, sowie die eingesetzten Substrate charakterisiert. Ferner werden die Aufbauten für die Batch-Untersuchungen und die Versuche im Labor- und halbtechnischen Maßstab beschrieben. In den Kapiteln vier bis sechs werden die Ergebnisse der Batch-Untersuchungen und der kontinuierlichen Versuchsanlage im Labor und im Technikumsmaßstab vorgestellt. Basierend darauf wird im achten Kapitel eine Machbarkeitsbetrachtung auf Grundlage der Versuchsergebnisse durchgeführt, bei der das in Kapitel 2 vorgestellte Konzept einer energieautarken Kläranlage auf seine Umsetzbarkeit hin überprüft wird. Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse und ein Ausblick auf den zukünftigen Forschungsbedarf in Kapitel 9.

2 Wissenschaftliche Grundlagen

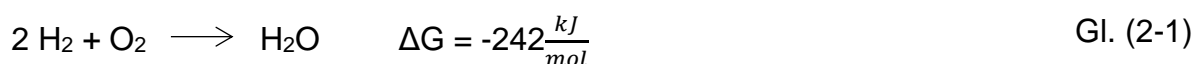
Im folgenden Kapitel werden zunächst die wissenschaftlichen Grundlagen, auf denen diese Arbeit beruht, vorgestellt.

2.1 Stoffliche Energieträger Wasserstoff und Methan

In diesem Kapitel werden die beiden stofflichen Energieträger Wasserstoff und Methan, die in Biogasanlagen gewonnen werden können, kurz vorgestellt und ihre Eigenschaften beschrieben.

Wasserstoff, mit dem chemischen Elementsymbol H ist das erste Element im Periodensystem und das am häufigsten vorkommenden Element im Universum. Im Normalzustand kommt er in Form zweiatomiger Moleküle als farb- und geruchsloses Gas vor. Wasserstoff besitzt das größte Diffusionsvermögen aller Elemente und verbindet sich aufgrund seiner Reaktionsfreudigkeit leicht mit anderen Elementen. Wasserstoffgas ist hochentzündlich und kann beim Mischen mit Luft (4-76 Vol.-% H₂) als Knallgas explodieren. Von daher ist beim Umgang mit Wasserstoff Vorsicht geboten und es sind Sicherheitsvorgaben einzuhalten (RECHTENBACH, 2009).

Bei der Reaktion von Sauerstoff und Wasserstoff entsteht Wasser und es wird Reaktionsenergie frei, die in einem gewissen Maße genutzt werden kann:



mit

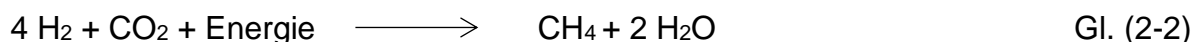
H₂ Wasserstoff
 O₂ Sauerstoff
 H₂O Wasser
 ΔG Energiegewinn

Zur Gewinnung von elektrischer Energie aus Wasserstoff stehen prinzipiell Brennstoffzellen aber auch konventionelle, gasbetriebene Motoren (BHKW) sowie Gas- und Dampfkraftwerke (GuD-Kraftwerk) zur Verfügung. Eine Brennstoffzelle funktioniert nach dem umgekehrten Prinzip einer Elektrolysezelle. An der Anode wird Wasserstoff zu positiv geladenen Ionen oxidiert. Die entstehenden Elektronen werden über einen externen Stromkreis zur Kathode geleitet und reduzieren dort den Sauerstoff zu negativ geladenen Ionen. Durch einen ionenleitenden Elektrolyten, der die beiden Elektroden trennt, gelangen Sauerstoff und Wasserstoff-Ionen zueinander und verbinden sich zu Wasser. Mit Brennstoffzellen lässt sich ein Gesamtwirkungsgrad von bis zu 65 % erreichen (DIEKMANN et ROSENTHAL, 2014).

Im Gegensatz zu Brennstoffzellen haben BHKWs und GuD-Kraftwerke den Nachteil, zunächst aus dem Wasserstoff mechanische Energie zu erzeugen und erst diese in elektrische Energie umzuwandeln. Bei diesem Umweg geht ein nicht unerheblicher Teil der im Wasserstoff gespeicherten Energie verloren (DIEKMANN et ROSENTHAL, 2014).

Neben Wasserstoff stellt Methan einen zweiten stofflichen Energieträger dar. Es findet heute überall auf der Welt Verwendung: Sei es zur Strom- und Wärmeerzeugung oder als Treibstoff für Fahrzeuge.

Der Großteil des heute verwendeten Methans stammt aus fossilen Lagerstätten, aber es gibt auch die Möglichkeit, Methan aus regenerativen Quellen zu beziehen. Die erste Möglichkeit besteht in der Herstellung von synthetischem Methan. Dieses Verfahren beruht auf der Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse. Allerdings wird dem erzeugten Wasserstoff in einem weiteren Schritt – der Methanisierung – in einer thermochemischen Synthese Kohlenstoffdioxid zugeführt und so Methan erzeugt:



mit

H₂ Wasserstoff
 CO₂ Kohlenstoffdioxid
 CH₄ Methan
 H₂O Wasser

Die zweite Option zur regenerativen Methangewinnung stellt die Biogasproduktion dar. Hierbei wird Biomasse unter anaeroben Bedingungen in ein Gasgemisch umgewandelt, welches im Wesentlichen aus Methan und Kohlenstoffdioxid besteht. Die Methankonzentration liegt dabei meist in einem Bereich zwischen 50 Vol.-% und 75 Vol.-% (DIEKMANN et al., 2014).

Im Vergleich zu Methan besitzt Wasserstoff bezogen auf das Gewicht einen mehr als doppelt so hohen Heizwert. Wird der Heizwert jedoch auf das Volumen bezogen, so kommt Wasserstoff aufgrund seiner geringen Dichte nur auf ein Drittel des Heizwertes von Methan. Beim Vergleich von Biogas zu Erdgas spiegelt sich im geringen Heizwert des Biogases die Tatsache wider, dass Biogas nur zum Teil (50 %– 75 %) aus Methan besteht. Tabelle 2-1 fasst noch einmal die Kennwerte von Wasserstoff und Methan zusammen und stellt sie denen von Erdgas und Biogas gegenüber:

Tabelle 2-1: Brenntechnische Kennwerte von Wasserstoff, Methan, Bio- und Erdgas (HOFFMANN, 1994)

Kennwert	Einheit	Wasserstoff	Methan	Biogas	Erdgas
Heizwert	[kWh/kg]	33	14	5	14
	[kWh/m ³]	3	10	6	10
Zündtemperatur	[°C]	585	650	700	650
Zündgrenze des Gases in Luft	[%]	4-76	5-15	6-12	5-15
Theoretischer Luftbedarf	[m ³ /m ³]	2,4	9,5	5,7	9,5

2.2 Fermentative Erzeugung von Wasserstoff und Methan

Im Folgenden wird auf den Ablauf der fermentativen Methan- und Wasserstoffherzeugung, sowie die Parameter, die diesen beeinflussen, eingegangen.

2.2.1 Die vier Phasen der Vergärung

Durch das symbiotische Zusammenwirken von Mikroorganismen und Enzymen kann aus Biomasse unter anaeroben Bedingungen Wasserstoff und Methan gewonnen werden. Der dabei ablaufende Prozess lässt sich dabei generell in vier einzelne Phasen einteilen (Abbildung 2-1): Die Hydrolyse, die Acidogenese, die Acetogenese und die Methanogenese. Im Verlauf dieser vier Phasen werden die Substratmoleküle schrittweise zerlegt und so die gespeicherte chemische Energie (z. T.) für die Mikroorganismen nutzbar gemacht (ROSENWINKEL et al. 2015). Nachstehend werden die vier Phasen einzeln beschrieben.

Hydrolyse

In der ersten Phase des Vergärungsprozesses werden zunächst die ungelösten und hochmolekularen organischen Verbindungen wie Kohlenhydrate, Proteine und Lipide durch cellulolytische und hydrolytische Mikroorganismen in niedermolekulare und lösliche Bestandteile zerlegt. Welche (Zwischen-)Produkte dabei in dieser Phase entstehen richtet sich nach der Substratzusammensetzung. Aus Kohlenhydraten werden in dieser Phase monomere Saccharide gebildet, während aus Eiweißen Aminosäuren und Peptide produziert werden. Damit die Lipide von Lipasen in langkettige Fettsäuren und Glycerin zerlegt werden können, muss hier zunächst eine Emulgierung zwecks Oberflächenvergrößerung stattfinden. (BISCHOFBERGER et al., 2005). Die im Wesentlichen für die Hydrolyse verantwortlichen Bakterien stammen aus den Gattungen *Acetobacterium*, *Eubacterium* und *Clostridium* (DORNACK, 2001).

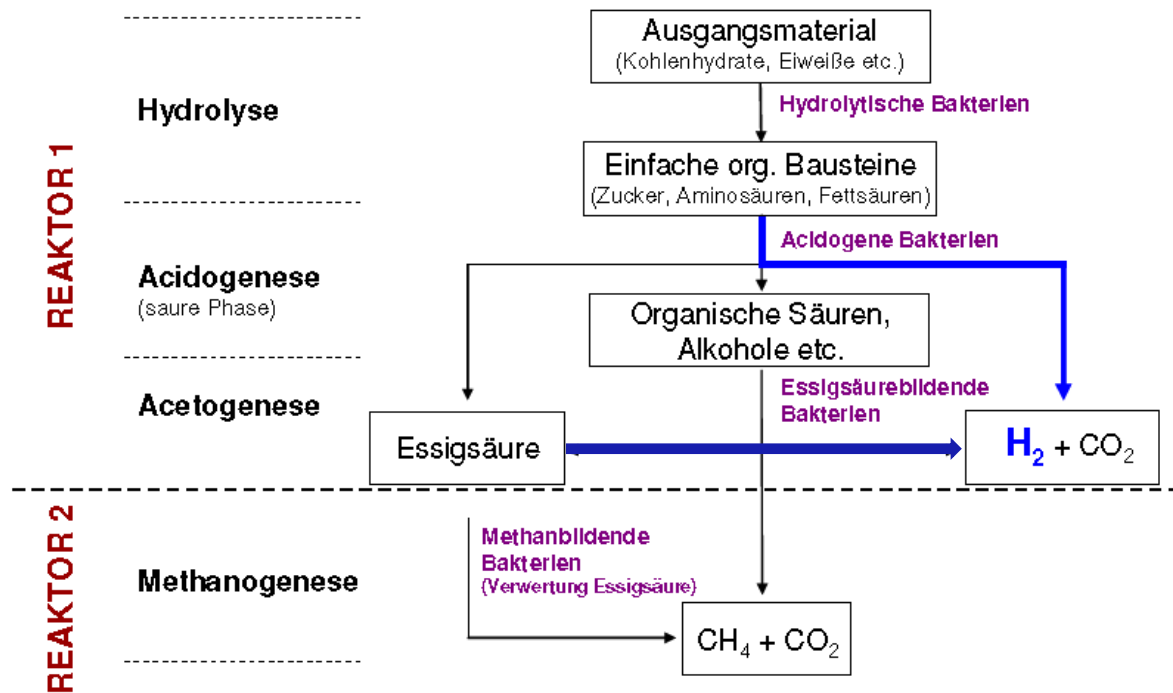


Abbildung 2-1: Die vier Phasen der Vergärung (RECHTENBACH, 2009)

In vielen Fällen stellt die Hydrolyse beim Vergären von Biomasse den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die Dauer der Hydrolyse selbst ist dabei vom zu vergärenden Substrat abhängig und kann sehr stark variieren. Beträgt sie bei kurzkettigen Kohlenhydraten wie etwa Zucker und Hemicellulose nur wenige Stunden, so nimmt sie mit steigender Komplexität der Moleküle zu (z.B. Cellulose, Stärkemoleküle oder Pektin). Schließlich gibt es auch einige Verbindungen, wie z.B. Lignin, die unter anaeroben Bedingungen gar nicht aufgeschlossen und abgebaut werden können (KALTSCHMITT, 2009). Bei Proteinen stellt sich die Hydrolyse grundsätzlich komplexer dar als bei Kohlenhydraten. (BATSTONE, 2002). Die verschiedenen Substrate lassen sich aufgrund ihrer biologischen Verfügbarkeit in vier Gruppen von „leicht abbaubar“ bis „nicht abbaubar“ einteilen (vgl. Tabelle 2-1) (THIEL, 2013). Für alle Substrate gilt, dass der mikrobielle Abbau nur gelöste Komponenten umfasst und von den Oberflächen der Substratpartikel her fortschreitet. Feinkörnige Substrate sind aus diesem Grund in der Regel besser abbaubar als grobkörnige Stoffe (KALTSCHMITT, 2009). Die in diesem Schritt aktiven Proteasen arbeiten optimal in einem neutralen bis schwach alkalischen pH-Bereich (MICINERNEY, 1998).

Tabelle 2-2: Einteilung von organischen Materialien nach ihrer biologischen Verfügbarkeit (THIEL, 2013)

Biologische Verfügbarkeit	Stoffgruppen
leicht abbaubar	Zucker, Stärke, Fette, Proteine
mittel bis schwer abbaubar	Hemicellulosen, Cellulosen
schwer abbaubar	Lignocellulose, Lignin, verschiedene Harze/Wachse
Nicht oder kaum abbaubar	Leder, Gummi, Kunststoffe

Acidogenese (Versäuerung)

Die in der Hydrolyse entstandenen Monomere und Oligomere werden in der anschließenden Acidogenese weiter abgebaut (DORNACK, 2001). Als Produkte dieses Abbaus entstehen die für diesen Schritt namensgebenden organischen Säuren wie Butter-, Essig- und Propionsäure, aber auch Alkohole, wie Ethanol, Aldehyde und Ketone, Ammoniak sowie Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (MUNDRACK et KUNST, 2003). Welche Produkte dabei genau gebildet werden, ist neben anderen Faktoren, wie der Substratzusammensetzung, in deutlichem Maße vom Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} abhängig. So wird bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken überwiegend Essigsäure gebildet, während Milch-, Propion- und Buttersäure besonders bei einem höheren Wasserstoffpartialdruck entstehen (DEUBLEIN et STEINHAUSER, 2008).

Zur Gruppe der acidogenen Bakterien werden hauptsächlich die Gattungen Clostridium, Escherichia, Citrobacter und Bacillus gezählt (VAN GINKEL et al., 2001). Diese Bakteriengruppen arbeiten optimal in einem pH-Bereich von 4,5 bis 6,5. Gleichwohl führen aber auch höhere pH-Werte nicht dazu, dass die Versäuerung zu einem umsatzlimitierenden Schritt wird (ATV-FACHAUSSCHUSS, 1994). Bei der Versäuerung von Kohlenhydraten kommt es in der Abiogenese zu einem Abfall des pH-Wertes, was auf die entstehenden organischen Säuren zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu entsteht bei der Versäuerung von proteinhaltigen Substraten Ammoniak, der als starke Base die organischen Säuren neutralisiert (GREPMEIER, 2002)

Acetogenese (Essigsäurebildung)

Die acetogenen Mikroorganismen fungieren als Bindeglied zwischen der Versäuerung und der Methanogenese. In dieser dritten Phase des Vergärungsprozesses werden die langkettigen Carbonsäuren, Alkohole und Aldehyde durch wasserstoff- und essigsäurebildende Bakterien zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid abgebaut (BISCHOFBERGER et al., 2005). Exemplarisch ist die Bildung von Essigsäure und Wasserstoff aus Butter- bzw. Propionsäure in den folgenden Gleichungen dargestellt:



Mit

CH_3COOH	Essigsäure
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Propionsäure
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Buttersäure
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser

Genauso wie in der vorhergehenden Acidogenese ist auch in dieser Phase der Wasserstoffpartialdruck ein entscheidender Parameter. Die in dieser Phase tätigen Bakterien, auch „sekundäre Gärer“ genannt, sind nur bei geringem Wasserstoffpartialdruck fähig, Carbonsäuren wie Propion- und Buttersäure in Essigsäure umzuwandeln (EDELDMANN, 2001). Wie Abbildung 2-2 zeigt, findet ein Abbau von Buttersäure erst unterhalb eines Wasserstoffpartialdrucks von unter 100 Pa statt. Propionsäure wird erst bei unter 10 Pa abgebaut. Der Abbau von Ethanol hingegen wird auch bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1.000 hPa kaum gehemmt (GREPMEIER, 2002). Da die acetogenen Bakterien bei diesen Abbauprozessen selbst Wasserstoff erzeugen, regulieren sie sich somit selbst (ATV-FACHAUSSCHUSS, 1994). Aus diesem Grund muss der entstehende Wasserstoff entweder kontinuierlich aus dem System abgezogen werden oder von anderen Bakterien verbraucht werden (RECHTENBACH, 2009). Letzteres geschieht durch den Austausch der Wasserstoffatome zwischen verschiedenen Gruppen von Mikroorganismen. Bei diesem Austauschprozess, auch als „Interspecies Hydrogen Transfer“ bezeichnet, wird der Wasserstoff von den „sekundären Gärern“ auf methanogene Bakterien übertragen, die diesen daraufhin abbauen (ZIELONKA, 2012).

Aus energetischer Sicht findet der Stoffwechsel acetogener Bakterien auf Kosten der methanogenen Bakterien statt, wie ebenfalls aus Abbildung 2-2 hervorgeht. Je niedriger der Wasserstoffpartialdruck, desto weniger Energie kann durch die Methanogenese gewonnen werden und desto mehr Energie wird durch acetogene Reaktionen gewonnen. So muss in der Symbiose der Mikroorganismen ein Kompromiss gefunden werden, der für alle energetisch günstig ist. Der schraffierte Bereich in Abbildung 2-2 zeigt beispielsweise das Fenster, indem Propionsäure unter thermodynamisch günstigen Bedingungen für alle beteiligten Bakterien abgebaut wird (GREPMEIER, 2002). Kommen bei der Vergärung leicht hydrolysierbare und versäuerbare Substrate zum Einsatz, so kann diese Reaktionsphase die geschwindigkeitslimitierende sein. Zurückzuführen ist dies unter anderem auf die hohen Generationszeiten der acetogenen Mikroorganismen, die selbst bei optimalen

Bedingungen zwei bis fünf Tagen betragen (FIEBIG, 1988). Die bedeutenden acetogenen wasserstoffproduzierenden Bakterien stammen aus den Gattungen *Acetobacterium*, *Clostridium* und *Syntrophobacterium* (RECHTENBACH, 2009).

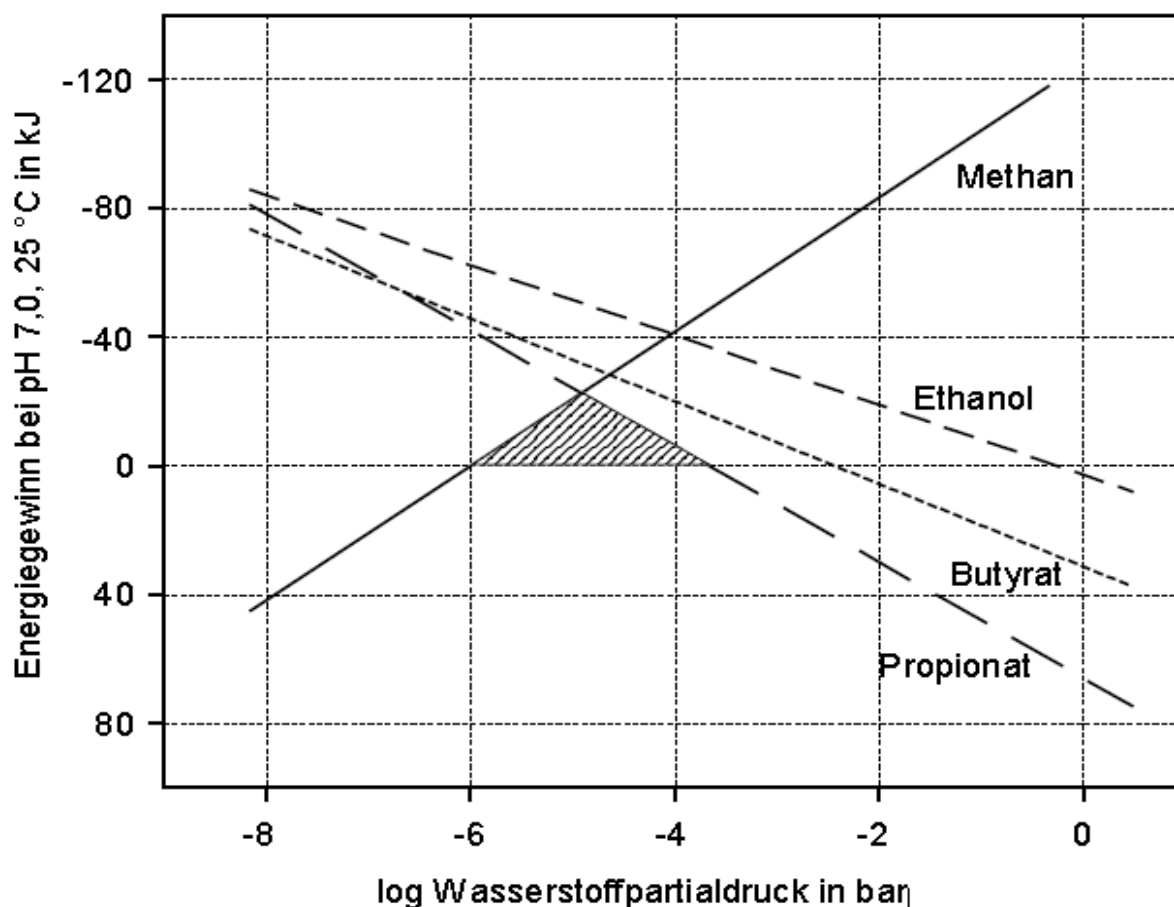


Abbildung 2-2: Abhängigkeit des Energiegewinns acetogener Reaktionen vom Wasserstoffpartialdruck (GREPMEIER, 2002)

Methanogenese (Methanbildung)

Bei der abschließenden Methanogenese werden die in den vorherigen Phasen gebildeten Stoffe wie Essigsäure, Wasserstoff (H_2), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methanol zu konventionellem Biogas umgesetzt. Die dafür verantwortlichen Bakterien wie *Methanobacterium*, *Methanococcus* und *Methanosarcina* gehören zur Gruppe der Archaeen. Sie sind strikte Anaerobier und bedürfen für ihr Wachstum ein Redoxpotential das -300 mV nicht übersteigen darf (GREPMEIER, 2002). Die Archaeen können als Substratspezialisten nur sehr wenige Stoffe umsetzen. Aufteilen lassen sie sich anhand ihrer Stoffwechseledukte in zwei Untergruppen. Die erste Gruppe bildet Methan und Wasser aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid (SCHLEGEL et al., 2007):



mit

H₂ Wasserstoff
 CO₂ Kohlendioxid
 CH₄ Methan
 H₂O Wasser

Die Bakterien der zweiten Untergruppe verwerten in ihrem Stoffwechselfvorgang vor allem Essigsäure und andere Substrate mit Methylgruppen wie etwa Methanol. Im Gegensatz zu den Mikroorganismen der ersten Gruppe, die für ihren Stoffwechsel Wasserstoff verwenden, benötigen die Bakterien der zweiten Untergruppe eine zwei- bis viermal längere Umsatzzeit. Entsprechend geringer ist auch ihre Wachstumsrate (MUNDRACK et KUNST, 2003). Beispielhaft ist der Umsatz von Essigsäure zu Methan und Kohlenstoffdioxid in der folgenden Gleichung dargestellt (SCHLEGEL et al., 2007):

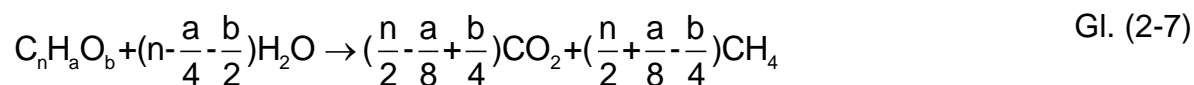


mit

H₃C-COOH Essigsäure
 CH₄ Methan
 CO₂ Kohlendioxid

Während alle methanogenen Spezies dazu im Stande sind Kohlendioxid umzusetzen, ist es nur wenigen Spezies möglich, Essigsäure direkt zu Methan umzusetzen und nur eine einzige Spezies kann Methanol zu Methan abbauen (GREPMEISER, 2002). Ein großer Teil des in dieser Phase entstehenden Methans (ca. 70 %) wird dabei aus der Aufspaltung von Essigsäure und organischen Säuren gewonnen, obwohl der Energiegewinn für die Bakterien bei der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid wesentlich höher ist (KALTSCHMITT et al., 2009).

Die Menge und stöchiometrische Zusammensetzung des entstehenden Biogases lässt sich mit Hilfe einer von BUSWELL und MUELLER 1952 aufgestellten Formel bestimmen. Grundlage für die Abschätzung ist die Zusammensetzung des eingesetzten Substrates:



mit

C Kohlenstoff

H	Wasserstoff
O	Sauerstoff
n/a/b	Anzahl in mol
H ₂ O	Wasser
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CH ₄	Methan

Das gebildete Biogas besteht durchschnittlich aus 50-75 % Methan (CH₄), 25-45 % Kohlenstoffdioxid (CO₂), 2-7 % Wasser (H₂O) und kann Spurengase wie Schwefelwasserstoff (H₂S), Stickstoff (N₂), Sauerstoff (O₂) und Wasserstoff (H₂) enthalten (KALTSCHMITT et al., 2001)

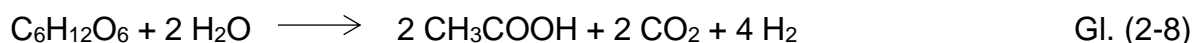
2.2.2 Anaerobe Wasserstofferzeugung (dark fermentation)

Bei der anaeroben Wasserstoffproduktion, auch dark Fermentation genannt, werden die Prozessparameter beim Animpfen und Betrieb des Fermenters dahingehend verändert und eingestellt, dass sie ideal auf die wasserstoffproduzierende, acetogenen Bakterien abgestimmt sind. Bei diesem Verfahren entfällt die Methanogenese als letzter Schritt des Vergärungsprozesses (BRUNSTERMANN, 2010). Gegenüber der konventionelle Biogaserzeugung, bei der Wasserstoff nur als Stoffwechselzwischenprodukt vorkommt, bietet die dark fermentation den Vorteil den Wasserstoff selbst als Energieträger zur Verfügung zu stellen. Es geht keine Energie mehr durch die Umsetzung des Wasserstoffs mit Kohlenstoffdioxid zu Methan verloren. Wasserstoff hat ebenfalls den Vorteil, dass er im Unterschied zu Methan wesentlich effizienter (höherer Wirkungsgrad gegenüber BHKW) und emissionsärmer in Brennstoffzellen umgesetzt werden kann (RECHTENBACH, 2009).

Als Inokulum für das Animpfen des Wasserstoffreaktors können verschiedene Materialien verwendet werden. Generell gilt, dass Rein- ebenso wie Mischkulturen als Inokulum eingesetzt werden können, wobei sich der Einsatz von Reinkulturen positiv auf den Wasserstofftrag auswirken kann (RAFIEENIA et al., 2017). Wird eine Mischkultur verwendet, so kann als Impfmateriale beispielsweise der Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage, Sickerwasser aus Abfallbehandlungsanlagen oder der Abfalldeponierung, Kompostmaterial, Sedimente mit Organikanteil oder biogene Abfälle genutzt werden. Bevor diese Stoffe jedoch als Inokulum verwendet werden können, ist es notwendig die darin enthaltenen methanogenen Bakterien zu inaktivieren, was durch thermische und chemische Vorbehandlung geschehen kann. Die thermische Vorbehandlung findet dabei in Temperaturbereichen zwischen 65 und 120 °C mit unterschiedlichen Zeitdauern statt. Hierbei wird ausgenutzt, dass die wasserstoffbildenden Bakterien bei diesen Temperaturen Sporen bilden können und so im Gegensatz zu den methanogenen nicht für längere Zeit inaktiviert bzw. abgetötet werden. Bei einer chemischen Vorbehandlung wird die Empfindlichkeit der

methanogen Bakterien gegenüber sauren und alkalischen Umgebungsbedingungen ausgenutzt, um diese zu hemmen. Dabei wird der pH-Wert im sauren Milieu auf einen Wert zwischen 2 und 4 abgesenkt bzw. im alkalischen Milieu in einen Bereich von 10 – 12 angehoben (WANG et al., 2017).

Welche maximale Wasserstoffausbeute erreicht werden kann, ist abhängig von den entstehenden Fermentationsprodukten. Entsteht neben Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid ausschließlich Essigsäure als Stoffwechselprodukt, so ist eine theoretische Wasserstoffausbeute von 4 mol H₂ pro mol Glucose möglich (HALLENBECK et BENEMANN, 2002; KRUPP, 2007). Dies entspricht einem maximalen Gasertrag von ca. 746,5 NI/kg Glucose mit einer Wasserstoffkonzentration von ca. 66,6 % im Biogas, was einen Wasserstoffertrag von 498,3 NI H₂/kg Glucose bedeutet (Brunstermann, 2010):



mit

C ₆ H ₁₂ O ₆	Glucose
H ₂ O	Wasser
CH ₃ COOH	Essigsäure
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂	Wasserstoff

Wird hingegen Butter- bzw. Propionsäure als Fermentationsprodukt gebildet, kann nur eine Wasserstoffausbeute von 2,5 bis 1,5 mol H₂ pro mol Glucose erzielt werden (vgl. Gl. 2-9 und Gl. 2-10) (RECHTENBACH, 2009). Wird anstatt der Essigsäure Buttersäure gebildet, verursacht z.B. durch einen erhöhten Wasserstoffpartialdruck, so reduziert sich das erreichbare Biogasvolumen auf ca. 498,38 NI/kg bei einer maximal möglichen Wasserstoffkonzentration von 50 %. Dies entspricht 249,19 NI H₂/kg Glucose (BRUNSTERMANN, 2010):



mit

C ₆ H ₁₂ O ₆	Glucose
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	Buttersäure
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂	Wasserstoff

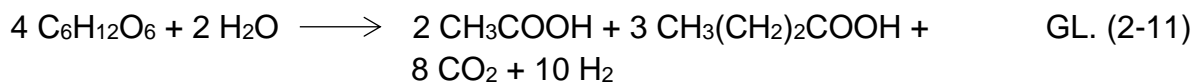
Bei der Bildung von Propionsäure liegt der Wasserstoffertrag bei 186,89 NI/kg Glucose, bei einer Wasserstoffkonzentration vom 50 % im gebildeten Biogas (RECHTENBACH, 2009; BRUNSTERMANN,2010)



mit

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glucose
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Propionsäure
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2	Wasserstoff

In den meisten Fällen jedoch wird sowohl Essig- als auch Buttersäure gebildet, sodass die maximale Wasserstoffausbeute bei etwa 2,5 mol H_2 pro mol Glucose liegt. Der dabei erzielbare Wasserstofftrag beträgt 311,5 NI/kg Glucose, die Wasserstoffkonzentration im Gas erreicht maximal 55,74 % (RECHTENBACH, 2009; Brunstermann, 2010):



Neben Essig- und Buttersäure kann es beim anaeroben Abbau von Glucose auch zur Entstehung von Milchsäure kommen (vgl. Gl. 2-11). Da bei diesem Abbauweg kein Wasserstoff freigesetzt wird, ist Milchsäure bei der fermentativen Wasserstoffherzeugung unerwünscht (NOIKE et al., 2002):



mit

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	Glucose
$\text{H}_3\text{CHOHCOOH}$	Milchsäure

2.2.3 Prozess- und Verfahrensparameter

Bei der Biogasproduktion haben mehrere chemische, physikalische und biologische Parameter Einfluss auf den Ablauf und die Stabilität des Prozesses. Diese Parameter werden im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt und beschrieben:

Durchmischung

Für eine gute und kontinuierliche Biogasproduktion ist es unabdingbar, dass es zu einem intensiven Kontakt zwischen den beteiligten Bakterien und dem Substrat kommt. Von daher beeinflusst die Durchmischung in nicht unerheblichem Maße die Geschwindigkeit und Vollständigkeit des anaeroben Abbaus. Die Durchmischung trägt maßgeblich dazu bei, die Stoffwechselprodukte, die die Zelle um sich herum anreichert, abzutransportieren. Geschieht dies nicht, so können die

Stoffwechselprodukte die Substrataufnahme behindern oder sogar wie z.B. bei Wasserstoff toxisch auf die Zelle wirken. Um dies sicherzustellen, ist eine Durchmischung des Fermenters notwendig (BISCHOFBERGER et al., 2005). Zusätzlich wirkt sich eine gute Durchmischung positiv auf den pH-Wert- und Temperatur-Gradienten innerhalb des Fermenters aus und erleichtert den Übergang des Biogases in die Gasphase (GREPMEIER, 2002). Wird ein Biogasreaktor hingegen nicht durchmischt, so lässt sich nach einiger Zeit eine Entmischung des Fermenterinhalt, bei gleichzeitiger Schichtenbildung beobachten. Dies hängt mit den unterschiedlichen Dichten der jeweiligen Inhaltsstoffe zusammen und wird durch die Gasbildung im Fermenter begünstigt. Bei einer solchen Schichtenbildung sammelt sich die schwere Biomasse meist am Reaktorboden, wohingegen sich das Substrat aufgrund seiner geringen Dichte meist im oberen Teil des Reaktors befindet. Das Substrat kann so nur langsam bis kaum abgebaut werden. Ferner bildet sich meist aus aufschwimmenden Feststoffen eine Schwimmschicht, welche den Gasaustritt stark behindern kann (FNR, 2010).

Ziel bei der Methanproduktion ist es, eine schonende, aber intensive Durchmischung des Fermenterinhalt sicherzustellen, um die Symbiose zwischen den acetogenen und methanogenen Mikroorganismen durch Scherbeanspruchung nicht negativ zu beeinflussen und dennoch einen intensiven Stoffwechsel derselben zu ermöglichen. So ist sichergestellt, dass der Prozess nicht von langsamen Transport- und Diffusionsprozessen abhängig ist. Bei einer zu intensiven Durchmischung kann es zu einer Abnahme der Methanproduktion kommen (BISCHOFBERGER et al., 2005).

Bei der dark fermentation hingegen ist eine starke Durchmischung notwendig, um den sich bildenden Wasserstoff aus der Flüssigphase zu stripfen. Dies ist erforderlich damit der Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} nicht zu stark ansteigen kann und so den Prozess hemmt, denn bei diesem wird der Wasserstoff nicht durch symbiotische Wechselwirkung mit anderen Bakterien abgebaut (RECHTENBACH, 2009).

Hydraulische Verweilzeit (HRT)

Als hydraulische Verweilzeit (HRT) wird im Allgemeinen die Zeitspanne beschrieben, in der der Fermenterinhalt einmal ausgetauscht wird. Berechnet wird die HRT nach der folgenden Formel:

$$HRT = \frac{V}{Q_{Zulauf}} \quad \text{GL. (2-13)}$$

HRT hydraulische Verweilzeit [d]

V Arbeitsvolumen des Fermenters [m³]

Q_{Zulauf} tägliches Zulaufvolumen [m³/d]

Die HRT beeinflusst maßgeblich die Prozessstabilität, hat aber auch Einfluss auf den Abbaugrad des Substrates und die entstehende Gasmenge. Die für die Prozessstabilität notwendige HRT hängt von zahlreichen Faktoren ab (GREPMEIER, 2002):

- Prozesstemperatur
- Substratzusammensetzung und –konzentration
- Konzentration an aktiver Biomasse
- Gewünschter Abbaugrad

Bedingt durch die hohe Generationszeit von methanogenen Bakterien kommt es bei einer zu geringen HRT (unterhalb der Generationszeit) zur Auswaschung der Bakterien und einem Erliegen des Prozesses (KALTSCHMITT et al., 2009).

Organische Raumbelastung (ORB)

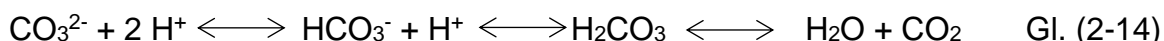
Die organische Raumbelastung ist ein Maß für die Belastung des Biogasreaktors mit Organik. Sie ergibt sich, indem die täglich dem Reaktor zugeführte organische Trockenmasse und das Reaktorvolumen miteinander ins Verhältnis gesetzt werden. Die ORB ist abhängig von der hydraulischen Verweilzeit und der Konzentration von Organik im Substratzulauf. Wird ein Biogasreaktor mit einer hohen ORB betrieben, so stellt dies eine sehr effiziente Nutzung des Reaktorvolumens dar und garantiert meist eine hohe volumenspezifische Gasproduktionsrate. Andererseits steigt mit einer hohen ORB auch immer die Gefahr der Versäuerung des Prozesses. Dabei kommt es durch die Zugabe größerer Mengen an mikrobiell leicht verfügbarem Substrat zu einem schnellen Anstieg der Konzentration der organischen Säuren. Infolgedessen sinkt der pH-Wert innerhalb des Reaktors ab und die am Prozess beteiligten Bakterien werden gehemmt, sodass die organischen Säuren nicht mehr abgebaut werden können (KALTSCHMITT et al., 2009).

pH-Wert

Die verschiedenen Mikroorganismengruppen, die beim anaeroben Abbau mitwirken, besitzen jeweils verschiedene Milieubedingungen, bei denen sie optimal arbeiten. Für den Gesamtprozess lässt sich daher kein optimaler pH-Wert angeben, es handelt sich immer um einen Kompromiss. Hydrolytische und versäuernde Bakterien benötigen einen niederen pH-Wert in einem Bereich zwischen 4,5 und 6,0. Zwar findet auch bei niedrigeren pH-Werten noch eine Versäuerung statt, jedoch kommt es dann zu einer Verschiebung hin zur Milchsäuregärung. Demgegenüber bevorzugen Methanbildner ein neutrales Milieu bei einem pH-Wert, der zwischen 6,8 und 7,4 liegt (GREPMEIER, 2002). Bei einem einstufigen Vergärungsverfahren reguliert sich der pH-Wert meist von alleine. Dies ist hauptsächlich auf eine enge Symbiose der beteiligten Bakterien zurückzuführen. Die von den acidogenen und acetogenen Bakterien gebildeten

organischen Säuren werden zeitnah von methanogenen Bakterien zu Biogas abgebaut. Der pH-Wert stellt sich üblicherweise in einem Bereich von 6,5 – 7,5 ein (KALTSCHMITT et al., 2009).

Zusätzlich wird der pH-Wert innerhalb des Fermenters durch zwei Puffersysteme im neutralen Bereich gehalten. Das erste ist das im leicht sauren Bereich arbeitende Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem. Es wird durch das bei anaerobem Abbau entstehende Kohlenstoffdioxid und dem sich im Substrat befindlichem Hydrogencarbonat gebildet (HECHT, 2008):

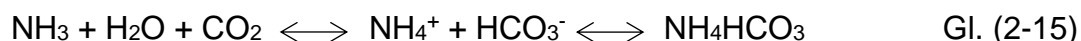


mit

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO ₃ ²⁻	Carbonat-Anion
H ⁺	Hydronium-Kation
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Anion
H ₂ CO ₃	Kohlensäure
H ₂ O	Wasser

Abbildung 2-3 zeigt die Anteile der drei Komponenten in Abhängigkeit des pH-Wertes. Während bei pH-Werten von unter 4 der gesamte anorganische Kohlenstoff als undissoziiertes Kohlenstoffdioxid vorliegt, so liegt er oberhalb eines pH-Wertes von 13 als gelöstes Carbonat vor. Im dazwischenliegenden Bereich wird der pH-Wert durch eine Verschiebung des Gleichgewichtes gepuffert (GREPMEIER, 2002).

Ein weiteres Puffersystem wird durch das beim anaeroben Abbau von Proteinen entstehende Ammoniak (NH₃) gebildet. Dieses verbindet sich mit Wasser und Kohlenstoffdioxid zu Ammonium und Hydrogencarbonat bzw. zu Ammoniumhydrogencarbonat und bildet das Ammoniak-Ammonium-Puffersystem (HECHT, 2008):



mit

CO ₂	Kohlenstoffdioxid
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat-Anion
H ₂ O	Wasser
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium-Kation
NH ₄ HCO ₃	Ammoniumhydrogencarbonat

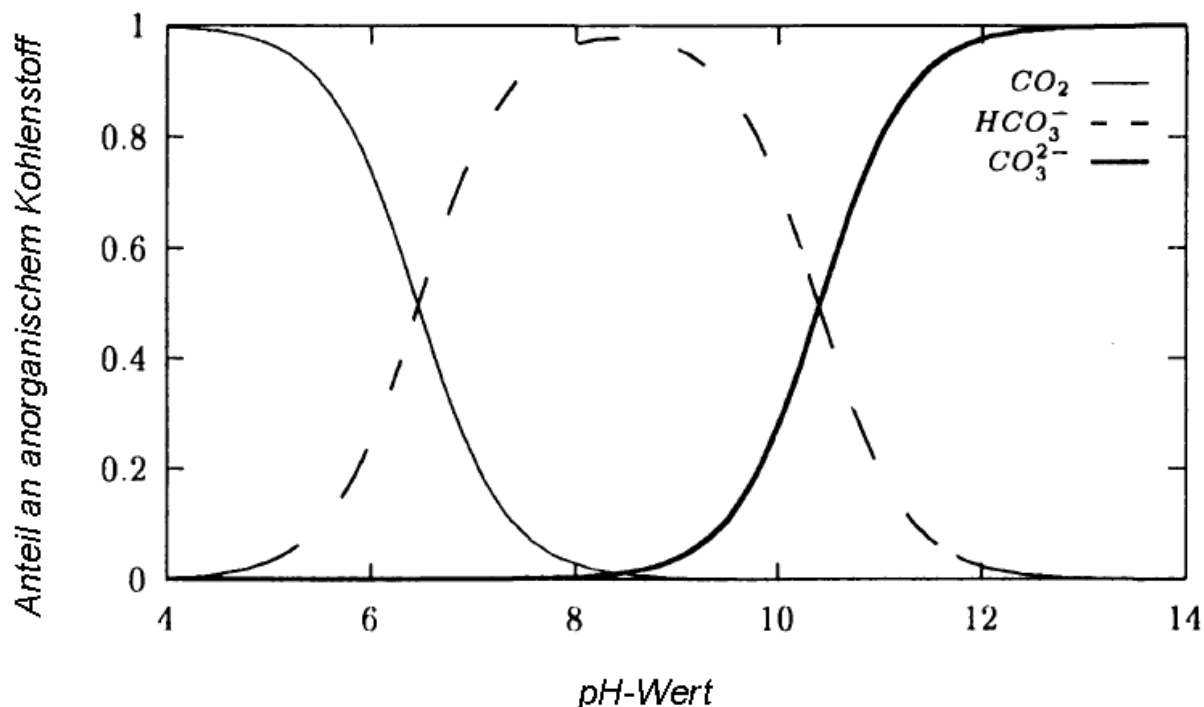


Abbildung 2-3: Anteile des anorganischen Kohlenstoffes im Kohlendioxid-Hydrogencarbonat-Carbonat-Puffersystem in Abhängigkeit vom pH-Wert (KIUPEL, 1997)

Sinkt der pH-Wert ab, so verschiebt sich das Gleichgewicht dieses Puffers auf die Seite des Ammoniums. Bei steigenden pH-Wert bildet sich vermehrt undissoziiertes Ammoniak. Sein Kapazitätsoptimum besitzt dieser Puffer bei einem pH-Wert von 10 (GREPMEIRER, 2002).

Sind wie bei der dark fermentation die ersten drei Prozessphasen von der letzten entkoppelt, so liegt der pH-Wert in der Versäuerungsstufe meist zwischen 5,0 und 6,5. Durch den niedrigen pH-Wert werden methanogene Bakterien in ihrem Stoffwechsel gehemmt, sodass sie hier keinen Wasserstoff mehr mit Kohlenstoffdioxid zu Methan umsetzen können. Wird der Gärrest dann in einer separaten methanogenen Stufe weiter behandelt, so wird der pH-Wert durch die Pufferkapazität des Mediums wieder angehoben. Ein zu starkes Absinken des pH-Wertes kann aber in beiden Prozessstufen zu einer erheblichen Irritation im Stoffwechsel der Bakterien führen. Im ungünstigsten Fall kommt der biologische Prozess im Reaktor zum Erliegen und muss neu angefahren werden. Entgegengewirkt werden kann diesem Problem z.B. durch die Drosselung der Substratzufuhr oder die Zugabe basisch wirkender Stoffe wie Natronlauge (NaOH), Calciumhydroxid (Ca(OH)_2) oder Natriumcarbonat (Na_2CO_3) (KALTSCHMITT et al., 2009).

Substratmenge und -zusammensetzung

Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf die Biogasproduktion stellt die Menge und Zusammensetzung des eingesetzten Substrates dar. Diese bestimmen nicht nur die Menge und Qualität des entstehenden Biogases, sondern beeinflussen auch die Prozessdauer und Prozessstabilität. Je nach Zusammensetzung kann es auch zu negativen Effekten wie starke Versäuerung, hoher Gehalt an Schwefelwasserstoff oder sogar zum Zusammenbruch der Vergärung kommen (SIEBER, 2012). Das Substrat lässt sich grob in die drei Stoffklassen Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette einteilen. BASERGA (1998) ermittelte bei diesen drei Gruppen durchschnittliche Werte für Gasertrag und -qualität:

Tabelle 2-3: Gasausbeute aus den einzelnen Stoffklassen (BASERGA, 1998)

Stoffklasse	Gasausbeute [L/kg*oTS]	Methankonzentration [%]
Kohlenhydrate	790	50
Lipide (Fette)	1.250	68
Proteine	700	71

Aus welchen Stoffklassen sich das eingesetzte Substrat zusammensetzt beeinflusst neben der Gasqualität und –quantität auch den pH-Wert im Fermenter. Der Einsatz eines mikrobiell leicht verfügbaren Substrats kann beispielsweise zu einer schnellen und starken Versäuerung und somit zu einem Absinken des pH-Wertes führen. Ist das Substrat hingegen proteinhaltig, so wird bei Abbau Ammonium gebildet, welches als starke Base zu einem Anstieg des pH-Wertes führt (GREPMEIER, 2002).

Für ihr Wachstum benötigen die Mikroorganismen Nähr- und Spurenstoffe. Stickstoff ist dabei ein Hauptfaktor. Er wird von den Mikroorganismen in Form von Ammonium aufgenommen und er entsteht meist aus Eiweißen während des Abbauprozesses. Weitere wichtige Spurenstoffe sind Phosphor und Schwefel sowie Kobalt, Molybdän, Nickel, Mangan, Eisen und Kupfer (BISCHOFBERGER, 2005). Bei Monovergärungen kann es je nach eingesetztem Substrat zu einem Mangel an Spurenstoffen im Fermenter kommen, sodass diese von außen zugegeben werden müssen (ABDOUN et WEILAND, 2009).

Neben der Einteilung nach Stoffklassen und Inhaltsstoffen lassen sich die Substrate auch nach ihrer mikrobiellen Verfügbarkeit klassifizieren. Diese hängt sowohl von der Stoffklasse und dem daraus resultierenden chemischen Aufbau als auch von der Korngrößenverteilung – sprich der Relation von Oberfläche zu Volumen – des Stoffes ab und lässt sich wie folgt einteilen (KALTSCHMITT et al., 2009):

- leicht verfügbare Stoffe wie Zucker oder Hemizellose
- bedingt verfügbare Stoffe wie Zellulose
- schwer verfügbare Stoffe wie Fette

Die Korngrößenverteilung selbst, die die physikalischen Eigenschaften des Substrates charakterisiert, ist besonders bei der technischen Auslegung einer Vergärungsanlage von Interesse. Denn bei der Bemessung und Dimensionierung von Bauteilen bzw. Förder- und Rührtechnik ist es wichtig zu wissen, ob die Biomasse gelöst, feinbeziehungsweise grobkörnig oder in Faserform vorliegt (KALTSCHMITT, 2009).

Temperatur

Die Temperatur ist bei biologischen, chemischen und physikalischen Prozessen ein entscheidender Einflussfaktor. Grundsätzlich nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen und biochemischen Reaktionen mit steigender Temperatur zu (PIRES, 2009). Bei biologischen Vorgängen trifft dies allerdings nur bedingt zu, da sie durch Enzyme katalysiert werden. Diese Enzyme arbeiten nur in bestimmten Temperaturbereichen und werden bei einer Über- oder Unterschreitung desselben irreversibel geschädigt. Bei biologischen Prozessen führt eine Temperaturzunahme von daher zunächst zu einer Steigerung der mikrobiellen Aktivität. Bei einer weiteren Temperaturzunahme und einer Überschreitung des Temperaturmaximums kommt es jedoch zur Abnahme der Abbauleistung (GREPMEIER, 2002). Biologische Prozesse besitzen demnach ein Temperaturoptimum, bei dem die Abbau- und Umwandlungsprozesse bestmöglich ablaufen. Mikroorganismen lassen sich nach Lage ihrer Temperaturoptima allgemein in drei Gruppen einteilen (PIRES, 2009):

- psychrophile Mikroorganismen (0° C bis 20° C)
- mesophile Mikroorganismen (20° C bis 40° C)
- thermophile Mikroorganismen (40° C und höher)

Die Methangärung kann prinzipiell in allen drei Temperaturbereich stattfinden, von technischer Bedeutung sind allerdings nur der mesophile und der thermophile Bereich. Der psychrophile Temperaturbereich lässt bedingt durch den langsamen Substartumsatz und die daraus resultierende geringe Gasausbeute bei diesen niedrigen Temperaturen keinen wirtschaftlichen Betrieb zu (SCHNEIDER et al., 2010). Die Lage des mesophilen und des thermophilen Temperaturoptima ist in Abbildung 2-4 zu sehen. Das Temperaturoptima der methanogenen Mikroorganismen liegt im mesophilen Bereich zwischen 35 und 37°C, im thermophilen bei 52 bis 55°C. Darüber hinaus existieren auch im sogenannten hochthermophilen Bereich zwischen 65 und 75°C noch einige spezialisierte Methanbildner, die allerdings im Bereich der Verfahrenstechnik keine Rolle spielen (GREPMEIER, 2002). Eine mesophile Betriebsweise weist auch bei Temperaturschwankungen eine hohe Prozessstabilität auf (siehe breite Kurve des Temperaturoptimums). In diesem Bereich haben Temperaturschwankungen kaum Einfluss auf die Gasausbeute.

Demgegenüber bietet die thermophile Betriebsweise zwar den Vorteil eines schnelleren Ablaufs der biochemischen Reaktion und somit der Biogasproduktion, auch kann die hydraulische Verweilzeit verringert, allerdings ist bei hohen Temperaturen auch die Biodiversität geringer, wodurch der Gesamtprozess anfälliger für Temperaturschwankungen wird. Zusätzlich muss auch mehr Energie für das Beheizen des Biogasreaktors aufgewendet werden (SCHNEIDER et al., 2010).

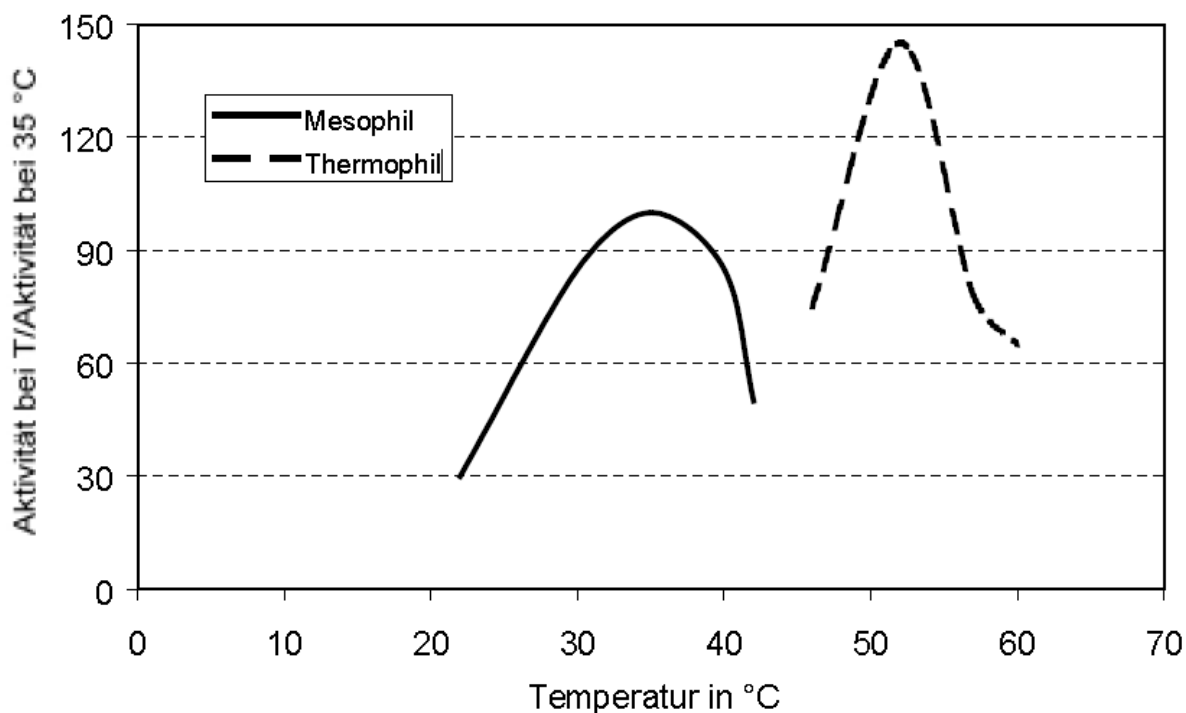


Abbildung 2-4: Abhängigkeit der maximalen Umsatzraten von acetogenen und methanogenen Bakterien von der Temperatur (GREPMEIER, 2002)

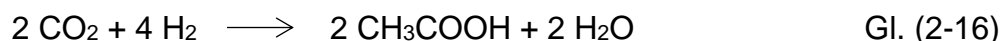
Temperaturveränderungen haben zudem Einfluss auf die Löslichkeit von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen. Dies wirkt sich insbesondere auf das eigentlich gutlösliche Kohlenstoffdioxid, aber auch auf Spurengase wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus. Es ist deshalb im thermophilen Temperaturbereich mit einer schlechteren Gasqualität zu rechnen (THIEL, 2013).

Wasserstoffpartialdruck

Ein hoher Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} wirkt sich negativ auf die fermentative Wasserstofferzeugung aus. Durch hohe Wasserstoffpartialdrücke verschiebt sich bei der dark fermentation das thermodynamische Reaktionsgleichgewicht bei der Vergärung und es kommt verstärkt zur Bildung von langkettigen Carbonsäuren

(Butter-, Propion- und Milchsäure). Hieraus resultiert folglich eine abnehmende Wasserstoffausbeute (RECHTENBACH, 2009).

Bei sehr hohen Wasserstoffpartialdrücken ($p_{H_2} > 9 \text{ Pa}$) kann es sogar dazu kommen, dass einige Mikroorganismen (Homoacetogene) den gebildeten Wasserstoff zusammen mit Kohlenstoffdioxid zu Essigsäure umsetzen (DIEKERT et al., 1994):



mit

CO_2	Kohlenstoffdioxid
CH_3COOH	Essigsäure
H_2	Wasserstoff
H_2O	Wasser

Es ist deshalb erstrebenswert, den Wasserstoffpartialdruck auf einem möglichst niedrigen Niveau zu halten. Dazu ist es bei der dark fermentation sinnvoll, den produzierten Wasserstoff kontinuierlich aus dem System abzuführen. Folgende Maßnahmen können beim Fermentationsprozess unterstützend wirken (KRAEMER et al., 2007):

- Verstärktes Rühren
- Einleiten eines Inertgases (N_2 , CO_2)
- Betrieb bei Unterdruck

Bei der fermentativen Methanerzeugung beeinflusst der Wasserstoffpartialdruck vor allem die Symbiose von acetogenen und methanogenen Mikroorganismen. Die acetogenen Wasserstoffproduzenten sind auf die wasserstoffverbrauchenden methanogenen Mikroorganismen angewiesen, da sie ab einer bestimmten Konzentration durch ihr eigenes Stoffwechselprodukt gehemmt werden. Die Methanbildner hingegen sind auch gegenüber höheren Wasserstoffkonzentrationen unempfindlich. Zudem wird bei hohem Wasserstoffpartialdruck die Bildung von Methan aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff begünstigt (GREPMEIER, 2002).

2.2.4 Anlagentechnik

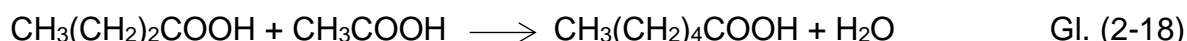
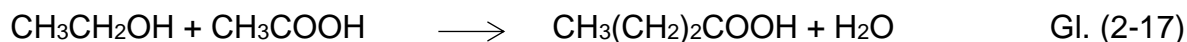
Die existierenden Verfahren, um den biologischen Prozess der anaeroben Fermentation industriell nutzbar zu machen, lassen sich anhand verschiedener Unterscheidungsmerkmale differenzieren. Dazu gehören die bereits oben beschriebenen Faktoren, sowie weitere Kriterien, die eine Einteilung hinsichtlich der Prozessführung sowie der Prozessparameter ermöglichen. In Tabelle 2-4 sind die wichtigsten Einteilungskriterien und Unterscheidungsmerkmale zusammengefasst.

Tabelle 2-4: Einteilung der Verfahren zur Biogasgewinnung (KALTSCHMITT, 2009)

Unterscheidungsmerkmal	Verfahrensoption
Trockensubstanzgehalt des Substrates	<ul style="list-style-type: none"> • Nassvergärung • Trockenvergärung
Art der Beschickung	<ul style="list-style-type: none"> • diskontinuierlich • semikontinuierlich • kontinuierlich
Prozesstemperatur	<ul style="list-style-type: none"> • mesophil • thermophil
Durchmischung des Fermenters	<ul style="list-style-type: none"> • vlldurchmischt • Propfenstromverfahren • nicht durchmischt
Biomasserückhalt	<ul style="list-style-type: none"> • mit Biomasserückhalt • ohne Biomasserückhalt
Anzahl der Prozessfahren	<ul style="list-style-type: none"> • einphasig • zweiphasig

2.3 Carbonsäureverlängerung durch Ethanolreifung

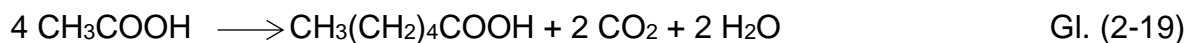
Die bei der dark fermentation und in der acidogenen und acetogenen Phase des vierstufigen Abbaus gebildeten kurzkettigen Carbonsäuren können unter anaeroben Bedingungen nicht nur weiter zu Methan und Kohlenstoffdioxid abgebaut werden, sondern auch zu länger-kettigen Carbonsäuren umgewandelt werden. Dieses Prinzip der Kettenverlängerung von Carbonsäuren durch Reaktion mit Ethanol wurde von BARKER bereits 1945 beschrieben. Das Prinzip dieser Kettenverlängerung ist am Beispiel der Reaktion von Ethanol mit Essigsäure über Butansäure als Zwischenprodukt zur Hexansäure unter Abspaltung von Wasser in den Gleichungen 2-17 und 2-18 dargestellt (THAUER et al., 1967). Diese Reaktion von kurzkettigen Carbonsäuren mit Ethanol, kann auch zur Bildung von Oktansäure führen (STEINBUSCH, 2010)



mit

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Ethanol
CH_3COOH	Essigsäure
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butansäure
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Hexansäure
H_2O	Wasser

Neben Verlängerung der Carbonsäureketten durch die Reaktion mit Ethanol besteht auch die Möglichkeit, dass mehrere Essigsäuremoleküle unter Freisetzung von Kohlenstoffdioxid und Wasser miteinander reagieren und höherwertige Carbonsäuren bilden. Exemplarisch hierfür ist die Reaktion von vier Molekülen Essigsäure zu einem Molekül Hexansäure in Gleichung 2-19 (LEVY et al. 1981).



mit

CH_3COOH	Essigsäure
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Hexansäure
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2O	Wasser

2.4 Flexible Nutzung von Biogas

Sollen Biogasanlagen nicht nur zur kontinuierlichen Biogaserzeugung und – Verstromung eingesetzt werden, sondern auch zur flexiblen, so stellt dies zusätzliche Anforderungen an die Anlagentechnik. Auf diese technischen Anforderungen ins besonders für die Gasspeicher und die BHKWs soll hier kurz eingegangen werden.

2.4.1 Speicherung von Biogas

Werden Biogasanlagen zur flexiblen Stromerzeugung eingesetzt, so sind Gasspeichersysteme, wie sie bereits heute Stand der Technik sind, unerlässlich. Ihre Aufgabe besteht im Grundlastbetrieb darin, Schwankungen der Gasproduktion und – verwertung zu puffern und auszugleichen. Zudem speichern sie bei einer flexiblen Betriebsweise der Anlage Biogas für eine spätere Verstromung. Um diesen Aufgaben hinreichend gerecht zu werden, sollten bei der Auswahl und Bemessung des Gasspeichers die Kombinationsmöglichkeit mehrere Gasspeicher (Verschaltbarkeit) geprüft werden und auch die Genauigkeit der Füllstandüberwachung in die Überlegungen miteinbezogen werden. Für eine wirtschaftliche Vermarktung im Rahmen der flexiblen Stromerzeugung werden Gasspeicherdauern von sechs Stunden und mehr im Allgemeinen als sinnvoll angesehen (HÄRING et al., 2013).

Wird eine bereits bestehende Anlage von einer kontinuierlichen Betriebsweise auf eine flexible umgestellt, so sind einige Punkte zu beachten: Die Gasspeicher werden durch den flexible Betrieb öfter die kritischen Betriebszustände „leer“ und „voll“ erreichen, sodass hieraus eine mögliche Anpassung sowohl der Genehmigung als auch des Sicherheitskonzeptes resultieren kann. Es sollte aber immer gelten, dass nicht der Anlagenfahrplan das notwendige Gasspeichervolumen bestimmt, sondern das

Gasspeichervolumen und die installierte Leistung den Fahrplan bestimmen. Bei vielen Anlagen erfolgt die Speicherung des Biogases direkt in den dazugehörigen Fermentern, sodass ein externer, zusätzlicher Gasspeicher nicht notwendig ist. Bei solchen Systemen spricht man von internen Gasspeichern. Bei zusätzlichen Gasspeichern, die nicht in den Fermenter integriert sind, wird hingegen von externen Gasspeichern gesprochen. Die gängigsten Speichersysteme sind Einfachfolienhauben, stützengetragene Systeme, luftgetragene Doppelmembranspeicher und Foliensäcke (HÄRING et al., 2013). In Tabelle 2-5 sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Gasspeichersysteme aufgeführt.

Tabelle 2-5: Übersicht der verschiedenen Gasspeichersysteme und ihrer Vor- und Nachteile (Biogas Forum Bayer, 2013)

Speichersystem	Vorteile	Nachteile
Einfachfolienhaube aus EPDM	<ul style="list-style-type: none"> • geringe Investitionskosten • direkte Sicht auf die Speichermembran 	<ul style="list-style-type: none"> • Speichermembran direkt der Witterung ausgesetzt • Füllstandüberwachung schwierig • Gasspeichermanagement nicht möglich
Stützgetragene Systeme	<ul style="list-style-type: none"> • Außenmembran schützt vor Witterungseinflüssen 	<ul style="list-style-type: none"> • geringes Lungenvolumen • Füllstandüberwachung und Gasspeichermanagement nur schwer realisierbar
Luftgetragene Doppelmembranspeicher	<ul style="list-style-type: none"> • Außenmembran schützt vor Witterungseinflüssen • effektives Gasspeichermanagement möglich • als externer Speicher große Speichervolumina 	<ul style="list-style-type: none"> • als interner Speicher begrenzt die Unterkonstruktion das Lungenvolumen
Gas- / Foliensäcke	<ul style="list-style-type: none"> • große Speichervolumina • Montage in Gebäuden oder separaten Behältern 	<ul style="list-style-type: none"> • Füllstandmessung nur über Seillängenmesssysteme möglich • nur als reiner Speicher nutzbar

2.4.2 Flexible Biogasverstromung

Die flexible Stromerzeugung aus Biogas wirft auch die Frage auf, welche Betriebsweisen der Stromerzeugungsaggregate für diese in Frage kommen. Bei der zur Biogasverstromung eingesetzten BHKWs sind sowohl deren Betrieb im Teillastbereich als auch das Takten der Aggregate möglich. Bei einem BHKW-Taktbetrieb wechseln sich Betrieb und Stillstand des Aggregates ab. Als ein Takt wird dabei der Betrieb vom Start des Aggregates bis zu seinem Stopp bezeichnet. BHKWs sind als Verbrennungsmotoren für einen Taktbetrieb prinzipiell geeignet und erlauben schnelle Reaktionszeiten. Gegenüber dem Nennlastbetrieb resultieren aus den

häufigeren Starts und Stopps neue Betriebsbedingungen und es ist mit höheren Belastungen für das Aggregat zu rechnen. So kann es zu höherem Verschleiß, höheren Abgasemissionen und einem niedrigeren Wirkungsgrad im Vergleich zum Nennlastbetrieb kommen. Um den entgegenzuwirken ist es wichtig die vorgegebene Mindestlaufzeit des Aggregates einzuhalten und die Wartungsabläufe dem Taktbetrieb anzupassen. Neben dem Taktbetrieb stellt der BHKW-Teillastbetrieb eine weitere Option für die flexible Stromerzeugung dar. Da die meisten Biogas-BHKWs auch mit nur 40 % ihrer Nennleistung betrieben werden können, können so zusätzliche Startvorgänge wie beim Taktbetrieb vermieden werden. Jedoch wirken beim Teillastbetrieb größere Belastungen auf den Motor, da er hier nicht bei seinen optimalen Betriebsbedingungen arbeitet. Hieraus können erhöhter Verschleiß und Schmiermittelverbrauch resultieren. Zudem führt ein Teillastbetrieb, wie aus Abbildung 2-5 ersichtlich ist, zu einer Abnahme des elektrischen Wirkungsgrades. Neben diesem hat der Teillastbetrieb auch negative Auswirkungen auf die Abgasemissionen. Da der Verbrennungsprozess im Teillastbereich nur suboptimal ist, erhöht sich in erster Linie die Abgabe von unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HÄRING et al., 2013).

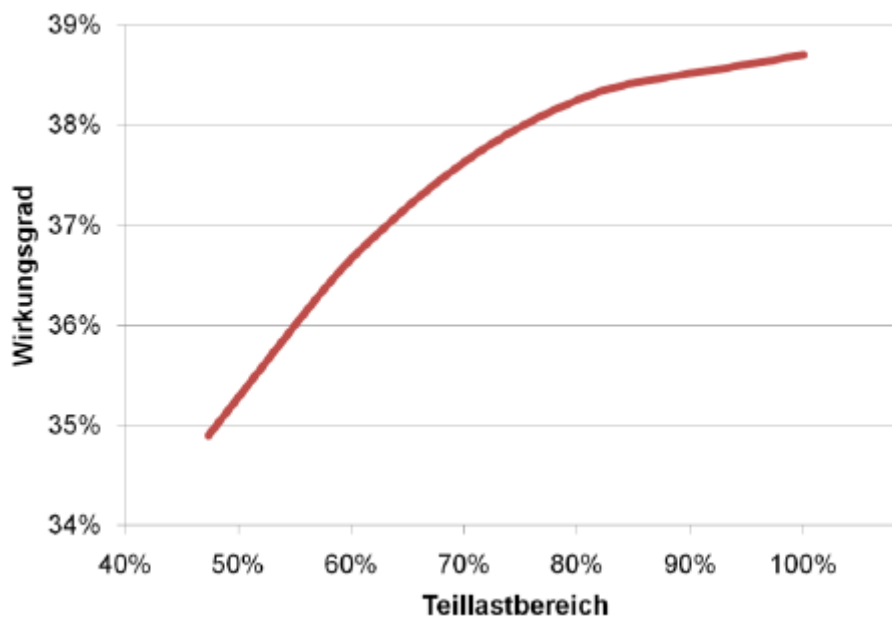


Abbildung 2-5: Abnahme des elektrischen Wirkungsgrades eines BHKW bei Teillastbetrieb (HÄRING et al., 2013)

2.5 Konzept für die flexible Biogaserzeugung mittels kombinierter Wasserstoff- und Methanproduktion auf einer kommunalen Kläranlage

Das dieser Arbeit zugrunde gelegte Konzept zur flexiblen Wasserstoff- und Methanherzeugung wurde von SCHOTH 2019 aufgestellt. Ziel des Konzeptes ist es, durch die flexible Gaserzeugung, die auf einer kommunalen Kläranlage auftretenden Residuallasten kompensieren zu können. Dies geschieht durch die bedarfsgerechte Erzeugung von Wasserstoff bzw. Methan aus der Vergärung von Co-Substrat. Das System, das in Abbildung 2-6 dargestellt ist, baut auf der bereits auf kommunalen Kläranlagen vorhandenen Infrastruktur zur anaeroben Schlammbehandlung auf. Diese besteht aus einem Schlamm Speicher, in dem der anfallende Primär- und Überschussschlamm gemischt und für kurze Zeit zwischengespeichert wird, und einem Faulraum für die anaerobe Stabilisierung des Schlammes. Hinzu kommt die Infrastruktur für die Nutzung des dabei entstehenden Biogases, bestehend aus einem Gasspeicher und einem oder mehreren Blockheizkraftwerken. Der Gasspeicher dient dabei i.d.R. nur zum Ausgleich von Schwankungen in der Gasproduktion, um einen kontinuierlichen Betrieb der BHKWs zu gewährleisten. Hinzu kommt die Aufgabe der kurzzeitigen Gasspeicherung im Falle von Wartungs- und kleineren Reparaturarbeiten an den BHKWs. Für die zusätzliche Wasserstoffproduktion und den flexiblen Betrieb wird das bisherige einstufige Vergärungsverfahren auf ein zweistufiges erweitert. Dazu sind ein Annahmespeicher für das Co-Substrat, ein Wasserstoffreaktor, ein Zwischenspeicher für den Gärrest des Wasserstoffreaktors, Speicher für die entstehende Wasserstoff-Kohlenstoffdioxid-Mischung und eine Brennstoffzelle für die Verstromung des Wasserstoffs zu ergänzen. Der Einsatz der dark fermentation bietet dabei zwei Vorteile: Zum einen kann bedingt durch die geringe hydraulische Verweilzeit des Substrates in der Wasserstoffstufe der Reaktor mit deutlich kleinerem Volumen ausgeführt werden, was Investitionskosten spart. Zum anderen bietet die zusätzliche Wasserstoffstufe einen Schutz für die Methanfaulung, da evtl. im Co-Substrat enthaltene Störstoffe bereits hier identifiziert werden können und nicht in die Klärschlammfaulung gelangen. Somit ist die Klärschlammstabilisierung zu keinem Zeitpunkt gefährdet. (SCHOTH, 2019)

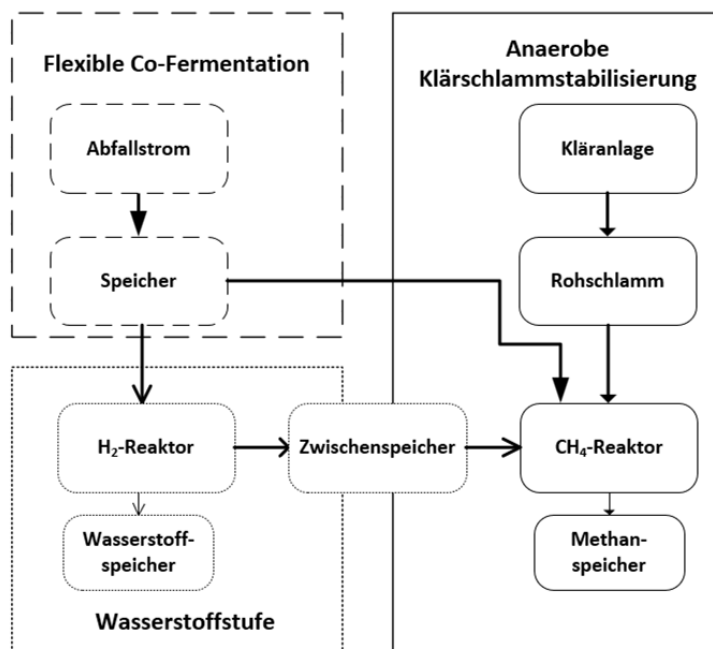


Abbildung 2-6: Konzept zur Umsetzung einer flexiblen kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion auf einer kommunalen Kläranlage (SCHOTH, 2019)

2.5.1 Ergänzung der kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion um die Möglichkeit einer stofflichen Nutzung des Co-Substrates

Nach der Nutzung des Co-Substrates für die biologische Wasserstoffproduktion durch die dark fermentation stellt sich die Frage, welcher weiteren Nutzung der Gärrest der dark fermentation sinnvoll zugeführt werden kann. Neben der schon im vorangegangenen Abschnitt 2.5 vorgestellten Option der energetischen Nutzung, wäre zudem eine weitere stoffliche Nutzung des Gärrestes vorstellbar. Das stoffliche Potential des Gärrestes besteht in der hohen Konzentration der darin enthaltenen organischen Säuren.

- Stoffliche Verwertung durch Verlängerung der enthaltenen Carbonsäuren mittels Ethanolreifung und Extraktion der unpolaren Säuren
- Nutzung als externe Kohlenstoffquelle in der Belebung der Kläranlage

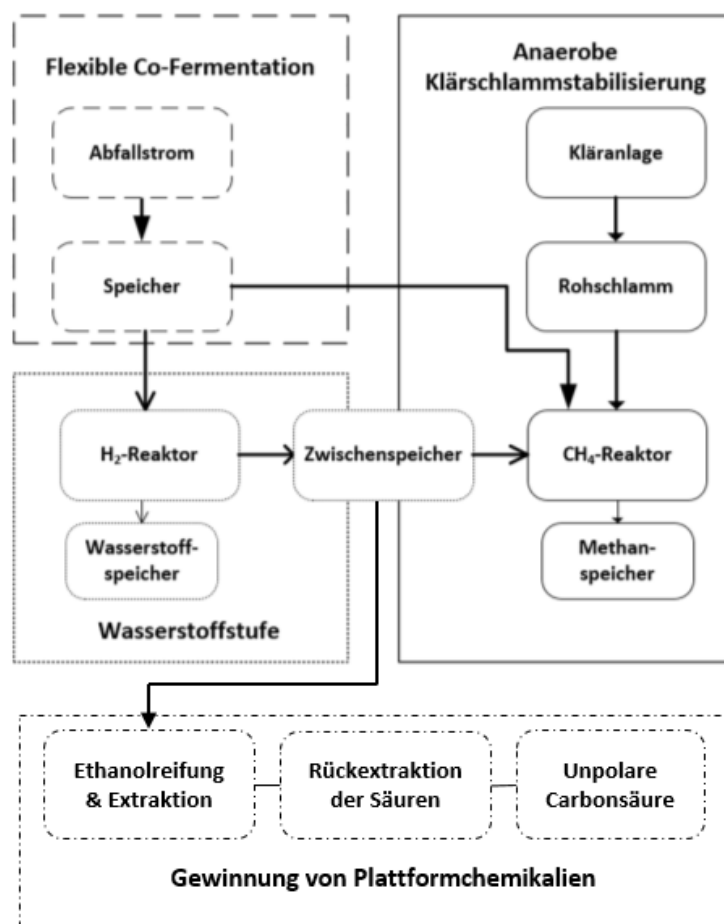


Abbildung 2-7: Konzept zur Umsetzung einer flexiblen kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion mit Option der stofflichen Verwertung des Co-Substrates auf einer kommunalen Kläranlage (verändert nach Schoth, 2019)

2.6 Stand der Forschung

Im Folgenden wird ein Überblick über aktuelle, ausgewählte Forschungsarbeiten zur kombinierten, anaeroben Wasserstoff- und Methanproduktion gegeben. Da weltweit das Interesse an regenerativen Energieträgern und damit auch das Forschungsinteresse an biologischer Wasserstoff- und Methanherzeugung zunimmt, beschäftigt sich eine große Anzahl an Studien mit diesem Themenkomplex. Daher kann diese Übersicht nur einen Teil des Forschungsstandes zu diesem Themenkomplex abbilden und erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Die Zusammenstellung (vgl. Tabelle 2-6) soll dazu dienen, einen Einblick in den aktuellen Stand der Forschung zu geben und die Ergebnisse dieser Arbeit einordnen zu können. Da die anaerobe Methanproduktion schon hinlänglich in Forschungsarbeiten beschrieben wurde, wird im Folgenden auf die dark fermentation eingegangen.

Als Reaktortyp bei kontinuierlich betriebenen Systemen wird häufig ein kontinuierlich durchmischter Reaktor (CSTR; continuously stirred tank reactor) für die dark fermentation eingesetzt. Durch die kontinuierliche Durchmischung des Systems kann der Wasserstoffpartialdruck niedrig gehalten und die Stabilität des biologischen Prozesses gewährleistet werden. Daneben werden aber auch Reaktortypen verwendet, wie z. B. Festbettreaktoren (UASB, upflow anaerobic sludge blanket) (LAY et al., 2019) oder Reaktoren mit diskontinuierlichem Betrieb (ASBR, anaerobic sequencing batch reactor) (MAAROFF et al., 2019). Als Betriebsparameter bei der dark fermentation haben sich vor allem der pH-Wert, die Temperatur sowie die hydraulische Verweilzeit als betriebsrelevant herausgestellt. Da bei der dark fermentation organische Säuren gebildet werden, muss der pH-Wert bei einem kontinuierlichen Reaktorbetrieb reguliert werden. Bei den meisten Versuchsaufbauten wird der pH-Wert durch Zugabe von Natron auf einen Wert zwischen 5,5 und 6,5 gepuffert. Lediglich LAY et al. führten ihre Versuche bei einem pH-Wert unterhalb von 5,0 durch. Bei Batch-Untersuchungen wird der initiale pH-Wert i.d.R. höher eingestellt (6,5-8,5), da dieser im Verlauf des Versuches absinkt. Die Betriebstemperatur für die Versuchsdurchführung der betrachteten Studien lag überwiegend im mesophilen Temperaturbereich, bei 35 – 37 °C. Einige Studien wurden aber auch bei thermophilen Temperaturen von 55 °C durchgeführt und ABREU et al. führten ihre Laborversuche bei 70 °C durch. Die hydraulische Verweilzeit bei den Versuchen variierte zwischen wenigen Stunden (CORONA et al., 2018) und mehreren Tagen.

Bei den erzielten Wasserstoffträgen ist eine große Spannweite zwischen den einzelnen Studien zu erkennen. Diese reicht von 0,33 NI H₂/kg oTR (LAY et al., 2019) bis zu 160,7 NI H₂/kg oTR. Tendenziell höhere Wasserstoffträge können dabei meist mit Substraten erzielt werden, bei denen ein erhöhter Anteil an leicht verfügbaren Kohlenhydraten anzunehmen ist, z.B. Lebensmittelabfälle (BALDI et al., 2019; ABREU et al., 2019; SILVA et al., 2018), Reisabfälle (SUN et al., 2019) und Fruchtemüsli (SCHOTH, 2019).

Tabelle 2-6: Übersicht der Ergebnisse ausgewählter Studien zu anaeroben, kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion

Referenz	Reaktortyp		AV [l]		Substrat	Temperatur [°C]		pH-Wert [-]		HRT [d]		Gaserträge [l/kg oTR]	
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄
Baldi et al. (2019)	CSTR	CSTR	3,0	12,0	Lebensmittelabfall	37	37	5,52	7,43	3	3	12,6	482,1
Lay et al. (2019)	Up-flow Reaktor	Up-flow Reaktor	1,0	1,0	Schweinemist	35	35	4,8	7,14	45	45	0,4	1,29
					Klärschlamm	35	35	4,9	7,19	45	45	0,33	0,94
					Futa	35	35	4,7	7,27	45	45	0,43	0,97
Abreu et al. (2019)	Batch	Batch	0,16	0,6	Garten- und Lebensmittlabfälle	70	3,7	-	7,0-7,2	20	20-24	46 ⁹	682 ⁹
Sun et al. (2019)	Batch	Batch	0,41	0,41	Reisabfälle	35	35	6,5	7,5	0,5-30	0,5-30	40 ¹⁰	204,1 ¹⁰
Schoth et al. (2019)	CSTR	CSTR	21	21	Lebensmittlabfall	37	37	5,5	7,0-7,5	1	21	108	273
Muzhafar Maaroff et al. (2019)	ASBR	-	1,6	-	Abfallöl	55	-	5,5-6,5	-	0,25-4	-	0,37-2,99 ¹	-
					Palmölmühle	37	-	5,5-6,5	-	0,25-4	-	0,19-1,19 ¹	-
					Abfallöl	37-55	-	5,5-6,5	-	0,25-4	-	0,33-2,52 ¹	-
Lavagnolo et al. (2018)	Batch	Batch	0,5	0,5	Siedlungsabfälle (OFMSW)	35	35	5,5-6,0	7,5-8,5	45-60	45-60	12,9-29,8 ²	463-620 ³
	Batch	Batch	0,25	-	Lebensmittlabfälle, Schlamm, Glycerin	35	35	5,5	7	1,5	40	140,2 ¹⁰	342 ¹⁰
Sitthikitpanya et al. (2018)	Batch	Batch	0,3	0,3	Ölpalme	35	35	4,59	7,41	-	-	13,24-58,23 ⁸	6,0-388,5
Corona et al. (2018)	CSTR	UASB	1,0	1,25	Agave tequilana	35	23-25,5	5,5	5,5	10-217	10-217	6 ⁴	6,4 ⁵
Gottardo et al. (2015)	CSTR	CSTR	230	230	Bioabfall	55	55	5	8	3,3	15,0	40	320
Wu et al. (2015)	CSTR	CSTR	1,5-2,0	1,5-2,0	Speisereste	55	35	5,36	7,5	3,0-6,0	12,0-24,0	41,21	446,96
Zhong et al. (2015)	IBR	IBR	60	60	Molkereiabwasser	60	40	4,0-6,0	6,8-7,5	1,0-5,0	8,-20,0	160,7	178,1
Cavinato et al. (2012)	CSTR	CSTR	200	760	Bioabfall	55	55	5,7	8,4	3,3	12,6	65,45	482,5

¹mol H₂/mol_{sugar}²ml H₂/g VS ³ml CH₄/g VS ⁴l H₂/l-d ⁵l CH₄/l-d ⁶COD/l-d ⁷h ⁸ml/g-OPT ⁹l/kg ¹⁰ml/g VS

3 Material und Methoden

3.1 Substrate und Inokula

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene Stoffströme als Substrate und Impfmaterien für Batch-Untersuchungen und Versuche mit kontinuierlichen Versuchsanlagen im Labor- bzw. halbertechnischen Maßstab zum Einsatz. Nachstehend soll ein kurzer Überblick über die verwendeten Materialien gegeben werden und diese anhand der Ergebnisse der erfolgten Eingangsanalytik charakterisiert werden.

3.1.1 Inokula

Bei den Versuchen zur Biogaserzeugung wurde Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage als Impfmaterien eingesetzt. Dieser wurde sowohl bei den Versuchen zur Methan-, als auch bei denen zur Wasserstoffherzeugung verwendet, musste aber bei der Wasserstoffherzeugung einer thermischen und chemischen Vorbehandlung unterzogen werden, um die darin enthaltenen methanogene Bakterien zu hemmen.

3.1.2 Substrate für die biologische Wasserstoffproduktion

In der nachfolgenden Tabelle 3-1 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Substrate mit einer Auswahl ihrer stofflichen Parameter aufgelistet.

Tabelle 3-1: Übersicht der untersuchten Substrate

Substrat	WG [%]	TR [%]	oTR [%-TR]	Org. Säuren [mg HAc-Äq/l]
Bio-Abfall („Braune Tonne“)	51,60	48,40	61,87	-
Abwasser aus der Fleischverarbeitung	95,30	5,04	94,11	521
Abfall aus der Lebensmittelproduktion („Rübenkleinteile“)	98,63	1,46	98,93	-
Abwasser aus der Brauereiindustrie („Heißtrub“)	97,03	2,97	94,59	927
Sickerwasser aus der Kompostierung	99,84	0,16	63,69	21.835
Rohschlamm einer kommunalen Kläranlage	94,57	5,43	63,60	418

3.1.3 Rohschlamm

Da die Methanstufe in den Experimenten die Faulung einer kommunalen Kläranlage abbilden sollte, kam als Substrat auch Rohschlamm einer kommunalen Kläranlage zum Einsatz. Diese Anlage ist ausgebaut für 1.220.000 Einwohnerequivalente, wobei der Großteil des Abwassers von den 740.000 Einwohnern stammt, die im Einzugsgebiet der Kläranlage leben.

3.2 Analytische Methoden

Zunächst sollen die analytischen Methoden, welche im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden, dargestellt werden. Diese werden dabei unterteilt in die Gasanalytik, die Feststoffanalytik sowie die Analyse der in der Flüssigphase vorliegenden gelösten Stoffe. Zudem werden die im Rahmen der Versuchsauswertung verwendeten berechneten Parameter erläutert.

3.2.1 Feststoffanalytik

Trockenrückstand

Die Ermittlung des Trockenrückstands (TR) erfolgte gemäß DIN EN 12880. Die Proben wurden dazu in Quarzglasschalen eingewogen und anschließend in einem Trockenschrank (Modell 800, Memmert GmbH & Co.KG, Schwabach) bei 105 °C bis zur ihrer Gewichtskonstanz getrocknet.

organischer Trockenrückstand

Der organische Trockenrückstand (oTR) wurde gemäß DIN EN 12879 bestimmt. Hierfür wurde die zuvor getrocknete Probe in einen Keramiktiegel ein gewogen und in einem Muffelofen (Modell LE2/11/R6 4081, Nabertherm GmbH, Lillienthal) bei 550 °C bis zur Gewichtskonstanz verascht.

3.2.2 Flüssiganalytik

Die hier beschriebenen Analyseverfahren dienen der Quantifizierung der in der Flüssigphase gelösten Stoffe. Hierunter werden nach DIN EN 1484 Verbindungen verstanden, die einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45µm passieren können. Um Einflüsse der in der Flüssigprobe vorhandenen partikulären Stoffe auf die Analytik ausschließen zu können, wurden alle Proben im Vorfeld über einen 0,45µm Cellulose-Acetat-Filter durch Einsatz von Druckfiltration bei einem Druck von 7,5 bar abfiltriert. Anschließend wurde das so erhaltene Filtrat hinsichtlich der enthaltenen Konzentrationen an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC), der organischen Säuren und des gelösten Stickstoffs (TNb) analysiert. Da einzelne Konzentrationen

der filtrierten Proben deutlich oberhalb des Messbereichs lagen, mussten z.T. filtrierte Proben mit destilliertem Wasser verdünnt werden.

3.2.3 Gasanalytik

Quantitative Gasanalytik

Bei den kontinuierlichen Versuchen im Labor- und Technikumsmaßstab wurden zur quantitativen Gasmessung Trommelgaszähler der Firma Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH & Co. KG (Bochum) eingesetzt. Zur Aufzeichnung der gebildeten Gasvolumina waren diese mit einem elektrischen Impulsgeber (V3.2-200) ausgestattet.

Qualitative Gasanalytik

Für die qualitative Analyse des gebildeten Biogases kamen der Biogasmonitor „BM 5000“ der Firma GasmetsAnsyco und Wärmeleitfähigkeits-(WLD-)Gasanalysator „Conthos 2“ zum Einsatz. Der Biogasmonitor diente der Bestimmung der Volumenanteile an Methan, Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff und Sauerstoff im Biogas, der nachgeschaltete WLD-Gasanalysator wurde zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration genutzt. Die Tabelle 3-2 fasst die Messbereiche der Geräte für die einzelnen Parameter sowie die Messgenauigkeiten zusammen:

Tabelle 3-2: Übersicht über die Eingesetzten Messgeräte zur Gasanalytik

Messgerät	Gasbestandteil	Messbereich [Vol.%]	Messgenauigkeit	Messprinzip
Biogasmonitor „BM 5000“	Methan	0-70 70-100	±0,5 ±1,5	Infrarotabsorption
	Kohlenstoffdioxid	0-60 60-100	±0,5 ±1,5	Infrarotabsorption
	Sauerstoff	0-25	±1,0	elektrochemisch
	Schwefelwasserstoff	0-200 (ppm)	±20 ppm	elektrochemisch
	BAL	0-100	±3,0	Berechnung aus Messergebnis der übrigen Gase
WLD- Gasanalysator „Conthos 2“	Wasserstoff			Wärmeleitfähigkeit
	Kohlenstoffdioxid			Wärmeleitfähigkeit

3.2.4 Berechnete Parameter

Normgasvolumen nach VDI 4630

Zur Auswertung der in den einzelnen Versuchsreihen gemessenen Gasvolumina wurden diese nach DIN 38 414 – Teil 8 mittels Gl 3-1 normiert. Die Ermittlung des Normgasvolumen ist notwendig, um den Einfluss von Temperatur und Luftdruck auf die gemessenen Volumina zu relativieren und diese vergleichbar zu machen:

$$V_N = V \times \frac{(p_L - p_w) \times T_N}{p_N \times T} \quad (\text{Gl.: 3-1})$$

- V_N Volumen des Gases im Normzustand [Nml]
 V gebildetes Gasvolumen [ml]
 p_L Luftdruck zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]
 p_N Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes [hPa]
 T_N Normtemperatur [K]; $T_N = 273$ K
 p_N Normdruck [hPa]; $p_N = 1023$ hPa
 T Temperatur des Biogases bzw. des Umgebenden Raumes [K]

Korrektur der gemessenen und Berechnung der realen Wasserstoffkonzentration

Zur quantitativen Messung der entstandenen Gase wurden als Messgeräte der Biogasmonitor *BIOGAS 5000* der Firma Geotech sowie das *Conthos 2* der Firma LFE GmbH & Co. KG eingesetzt. Um alle relevanten Gaskomponenten (H_2 , CH_4 , CO_2 und O_2) simultan bestimmen zu können, wurde die beiden Messgeräte in Reihe geschaltet. Dadurch konnte auch der Nachteil des *Conthos 2* ausgeglichen werden, welches nur für eine Messung eines reinen Wasserstoff-Kohlenstoffdioxids-Gemisches über die Wärmeleitfähigkeit konzipiert ist. Durch die gleichzeitige Messung der Konzentrationen an Sauerstoff, Methan, Kohlenstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, sowie der Restgase BAL, konnte über die von BRUNSTERMANN (2010) und SCHOTH (2019) aufgestellten Formeln die realen Wasserstoffkonzentration berechnet werden:

$$\lambda_{Cont} = \lambda_{H_2} \times \frac{c_{H_2}}{100} + \lambda_{CO_2} \times \frac{100 - c_{CO_2}}{100} \quad (\text{Gl.: 3-2})$$

$$100 = c_{H_2} + c_{CO_2} \quad (\text{Gl.: 3-3})$$

$$\lambda_K = 2 \times 10^{-9} \times \lambda_{Cont}^4 - 6,2373 \times 10^{-6} \times \lambda_{Cont}^3 + 6,993 \times 10^{-3} \times \lambda_{Cont}^2 - 2,1018 \times \lambda_{Cont} + 365,809 \quad (\text{Gl.: 3-4})$$

$$\lambda_K = \lambda_{H_2} \times \left(\frac{c_{H_2}}{100}\right) + \lambda_{CO_2} \times \left(\frac{c_{CO_2}}{100}\right) + \lambda_{CH_4} \times \left(\frac{c_{CH_4}}{100}\right) + \lambda_{N_2, O_2} \times \left(\frac{(c_{BAL} + c_{O_2}) - c_{H_2}}{100}\right) \quad (\text{Gl.: 3-5})$$

λ_{Cont}	gemessene Wärmeleitfähigkeit des Messgerätes Conthos 2 [$\mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$]
λ_{K}	Korrigierte Wärmeleitfähigkeit (nach BRUNSTERMANN) [$\mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$]
λ_{H_2}	Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff, $\lambda_{\text{H}_2} = 1810 \mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$
c_{H_2}	gemessene Konzentration an Wasserstoff [%]
λ_{CO_2}	Wärmeleitfähigkeit von Kohlenstoffdioxid, $\lambda_{\text{CO}_2} = 164 \mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$
c_{CO_2}	gemessene Konzentration an Kohlenstoffdioxid [%]
λ_{CH_4}	Wärmeleitfähigkeit von Methan, $\lambda_{\text{CH}_4} = 338,9 \mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$
c_{CH_4}	gemessene Konzentration an Methan [%]
$\lambda_{\text{N}_2,\text{O}_2}$	Wärmeleitfähigkeit von Stickstoff und Sauerstoff, $\lambda_{\text{N}_2,\text{O}_2} = 259 \mu\text{W}/\text{cm} \times \text{K}$
c_{BAL}	gemessene Restgasmenge BIOGAS 5000 [%]
c_{O_2}	gemessene Konzentration an Sauerstoff [%]

3.3 Versuchsanlagen

3.3.1 Batch-Versuche

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Batch-Versuche wurden in Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 bzw. an die DIN 38 414 – Teil 8 durchgeführt und ausgewertet, allerdings für das Verfahren der kombinierten Wasserstoff- und Methanerzeugung modifiziert (vgl. SCHOTH, 2019; GIRODANO et al., 2011). Der dabei zum Einsatz gekommene Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

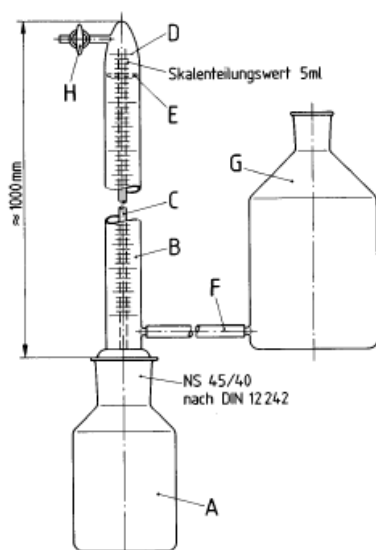


Abbildung 3-1: Schema der Versuchsanlage zur Bestimmung des Faulverhaltens (DIN 38414-8)

Die Ziele der Versuche waren die Ermittlung des Gasbildungspotentials für die Wasserstoff- und Methanproduktion, die Evaluierung der Möglichkeiten zur Optimierung der Carbonsäurebildung durch die dark fermentation und die Abschätzung des Abbaugrads für verschiedene Abfall- und Abwasserströme.

Dazu wurden die Versuchsreihen in zwei Stufen unterteilt: Die Untersuchung der Wasserstoff- und Carbonsäureproduktion und die Ermittlung des Potentials für die Methanerzeugung. Für den ersten Versuchsteil wurde zunächst 1 g oTR der zu untersuchenden Probe und 1 g oTR des vorbehandelten Impfmateri als in die Standflasche (A) eingewogen und mit Leitungswasser bis auf ein Volumen von 300 ml aufgefüllt. Von dem in der VDI 4630 vorgeschlagenen Mischungsverhältnis $\text{oTR}_{\text{Substrat}}/\text{oTR}_{\text{Impfmateri al}} \leq 0,5$ wurde hier verzichtet, da bereits in der Vergangenheit am Fachgebiet durchgeführte Versuche gezeigt haben, dass hier ein höheres Verhältnis gewählt werden sollte, aufgrund der Probencharakteristika der zu untersuchenden Substrate (vgl. OCHS, 2005). Da es während der einzelnen Versuchsschritte keine Möglichkeit zur Prozesskontrolle und -steuerung gab, wurde der pH-Wert zu Beginn der Versuchsreihe mittels Salzsäure (HCl) bzw. Natriumhydroxid (NaOH) angepasst. Der eingestellte pH-Wert für die Wasserstoff- und Carbonsäureproduktion lag dabei höher als der in der Literatur empfohlene pH-Wert für die dark fermentation, wodurch verhindert werden sollte, dass der biologische Prozess durch die aus dem Substrat gebildeten Carbonsäuren zum Erliegen kommt. Die Versuchsdauer der ersten Stufe betrug in Abhängigkeit vom untersuchten Substrat zwischen fünf und sieben Tagen.

Nach Durchlaufen der ersten Versuchsstufe wurden 20 ml der Probenflüssigkeit aus der Standflasche entnommen und der Flüssiganalytik zugeführt. Zu Beginn der zweiten Versuchsstufe wurde die restliche Probe mit 1 g oTR unvorbehandeltem Impfmateri al versetzt und der pH-Wert auf 7,5 eingestellt, um die Methanbildung zu initialisieren. Die Versuchsdauer für die zweite Stufe lag zwischen 23 und 25 Tage.

Für beiden Stufen des Versuchs und über die gesamte Versuchsdauer, waren die Versuchsa pp araturen in einer Klimakammer aufgebaut, sodass die Versuche bei mesophilen Temperaturen ($37^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$) durchgeführt werden konnten. Vor Beginn der einzelnen Versuchsstufen wurden die Eudiometer mit Stickstoff (N_2) gespült um Sauerstoff (O_2) aus der Gasphase des Versuchsaufbaus zu entfernen. Die Erfassung der gebildeten Gasvolumina erfolgte durch manuelle tägliche Ablesung, wobei auch Luftdruck und -temperatur protokolliert wurden. Um die Probe zu durchmischen und der Bildung einer Schwimmschicht entgegenzuwirken, wurden die Proben zudem einmal täglich geschwenkt. Das gebildete Gas wurde der Gasanalytik zugeführt.

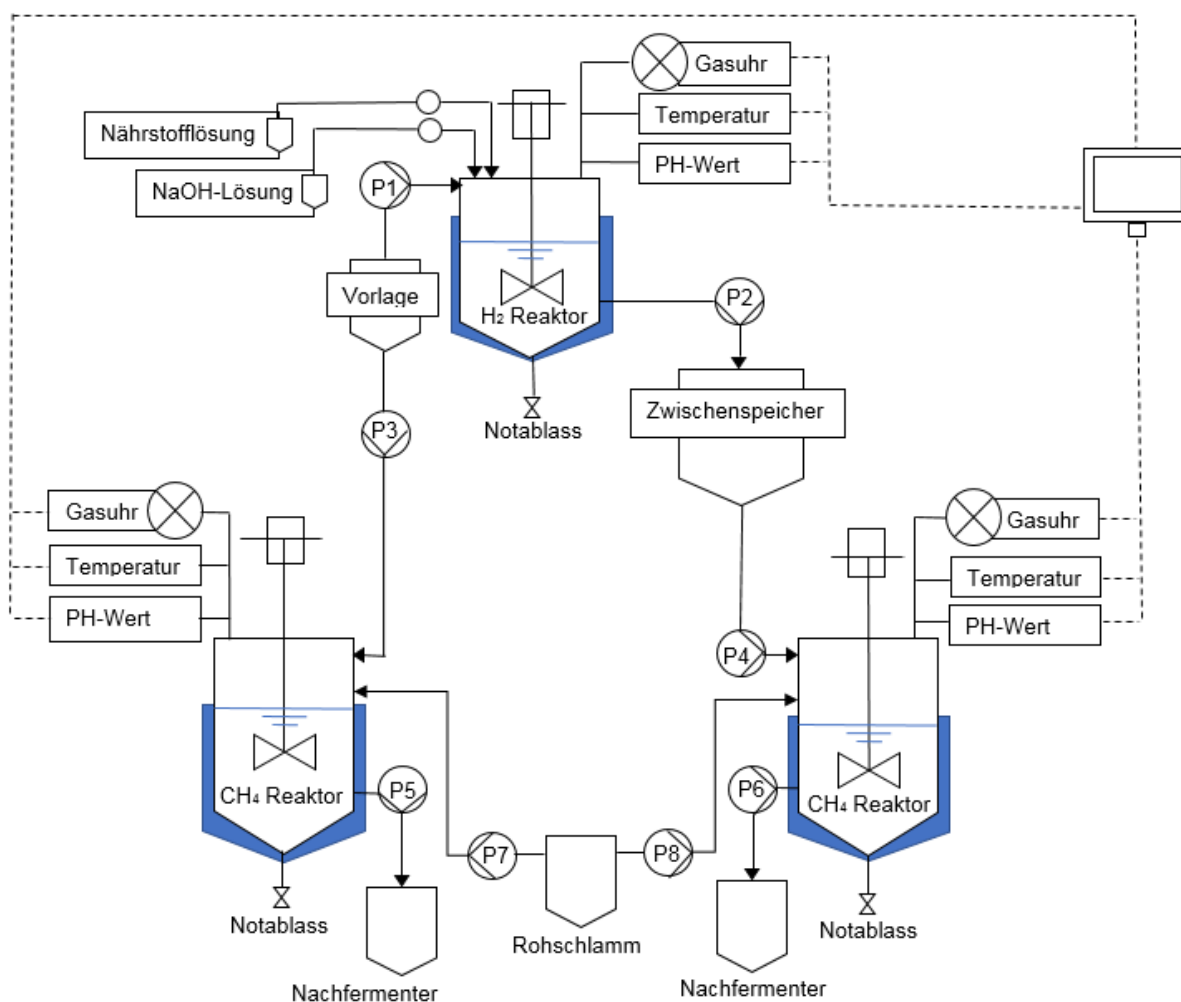
3.3.2 Versuche zur Wasserstoff- und Methanerzeugung im Labormaßstab

Für die Durchführung von kontinuierlichen Laborversuchen standen doppelwandige Plexiglasreaktoren (Eigenbau, Universität Duisburg-Essen) zur Verfügung. Die Regelung der Reaktorinnentemperatur erfolgte über ein Heizwasserkühlsystem. Hierzu wurden die integrierten Mantelheizungen der Reaktoren in Reihe geschaltet und über ein Laborthermostat des Typs F12-ED (Julabo GmbH, Seelbach) mit Warmwasser versorgt. Die Zieltemperatur im Reaktor für den Versuch betrug 37°C und liegt somit im mesophilen Bereich. Die Aufzeichnung der Temperatur sowie des pH-Wertes während der Versuchszeit erfolgte mittels Sensoren des Typs IKS 1001 (pH-Wert) und IKS (Temperatur) durch eine Aquaristiksteuerung (IKS Aquastar, IKS Computersysteme GmbH, Karlsbad). Die Temperatur- und pH-Werte wurden dabei in einem 5-minütigen Intervall aufgezeichnet. Zudem wurde über die Aquaristiksteuerung ggf. die Regulierung des pH-Wertes und die Zugabe von Nährlösung gesteuert. Die im Fall des Wasserstoffreaktors notwendige Zugabe von Natronlauge (NaOH) bzw. Nährlösung erfolgte jeweils über Dosierpumpen vom Typ IKS Aquastar 4 Pro. Für die Erfassung der Raumtemperatur und des Luftdrucks standen zwei externe Messwertgeber der Typen 31104 (T) und 431202 (p) zur Verfügung.

Das Arbeitsvolumen des Wasserstoffreaktors konnte zwischen minimal 10 l und maximal 25 l variiert werden, wobei das minimale Arbeitsvolumen nach unten hin durch die Einbaupositionen der pH- und der Temperatursonde begrenzt wurde. Das Arbeitsvolumen der Methanreaktoren konnte zwischen 10 und 45 l variiert werden. Da für die biologische Wasserstoffproduktion ausschließlich Monosubstrate eingesetzt wurden, wurde dem Prozess zusätzlich zum Substrat eine Nährlösung zugegeben, um die Versorgung der Biozönose mit ausreichend Nährstoffen sicher zu stellen. Genutzt wurde hierzu die Nährlösung nach HUSSY et al. (2003) im Verhältnis von 5 ml Nährlösung pro 1 l Substrat. Diese Dosierung beruht zum einen auf Berechnungen des Nährstoffbedarfs, und hat sich zum anderen in früheren Versuchen von BRUNSTERMANN (2010), BRINKMANN (2015) sowie SCHOTH (2019) bewährt. Durch den Einsatz der Nährlösung kann eine ausreichende Versorgung der Biozönose mit Stickstoff und Phosphor sichergestellt werden (vgl. Tabelle 3-3). Eine Übersicht über die einzelnen Bestandteile der Nährlösung findet sich im Anhang.

Tabelle 3-3: Berechnung zur benötigten Nährlösung (BRUNSTERMANN, 2010; BRINKMANN, 2015)

Nährstoff	C	N	P
Optimales Verhältnis der Elemente (nach BISCHOFBERGER et al. (2005); LOLL (2002))	800	5	1
Nährstoffbedarf	4.000 mg/l	25 mg/l	5 mg/l
Nährstoffgehalt der Nährlösung nach HUSSY et al. (2003)	0	6.823 mg/l	1.012 mg/l
Dossierung bei einer Zulaufkonzentration von 10g_{Glucose}/l	0	3,66 mg/l	4,93 mg/l

**Abbildung 3-2:** Schematische Abbildung der Laboranlage

3.3.3 Versuche zur Wasserstoff- und Methanerzeugung im halbtechnischen Maßstab

Auf dem Technikumsgelände des Klärwerkes Emschermündung in Dinslaken wurde eine zweistufige Versuchsanlage aufgebaut, um das in Laborversuchen erprobte Verfahren auf den halbtechnischen Maßstab zu übertragen.

Die erste Stufe der Versuchsanlage, dient der biologischen Wasserstoffproduktion und wurde in einem freistehenden Anlagencontainer installiert. Als Reaktorgefäß dient ein einwandiger, zylindrischer Edelstahlbehälter mit angeflanschter Deckel- und Bodenplatte mit einem Nettovolumen von 100 l. Zur Durchmischung des Reaktorinhalts und zur Gewährleistung eines hohen Gasaustrags kommt ein Rührwerk der Fa. Planetroll® - GmbH mit einem Außendurchmesser von 210 mm zum Einsatz. Um während der Versuche eine mesophile Prozesstemperatur zu gewährleisten, war der Reaktor mit einer Schlauchmantelheizung in Kombination mit einer 20mm starken Dämmung ausgestattet. Für die Warmwasserversorgung wurde ein Laborthermostat der Universität Duisburg-Essen (Eigenbau) genutzt. Zur Prozessüberwachung wurden mittels Sonden die Temperatur, der pH-Wert (Sensolyt 650-7 WTW GmbH, Weilheim), der Druck (PLX 265x, ifm electronic GmbH, Essen) sowie der Füllstand (LR3000, ifm electronic GmbH, Essen) erfasst. Als Zu- und Ablaufpumpen werden zwei Schlauchpumpen vom Modell APEX 20 der Firma Bredel verwendet. Der Zu- und Abfluss an Substrat bzw. Gärrest wurde mittels magnetisch-induktiver Durchflussmesser (Promag 55S, Endress & Hauser Messtechnik GmbH & Co.KG, Hamburg) geregelt. Ferner kommen zwei Dosierpumpen der Fa. Iwaki zur Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung zur pH-Wertstabilisierung bzw. für die Zugabe einer Spurenelemente-Lösung nach Hussy (Hussy, 2003) zum Einsatz. Als Steuerhardware wird die Siemens Simatic S7-1200, eine SPS der Firma Siemens, verwendet. Als Vor- bzw. Ablaufbehälter werden zwei Intermediate Bulk Container (IBC) verwendet die jeweils ein maximales Fassungsvermögen von 1000 l besitzen. Der Vorlage-IBC war zudem mit einem Rührwerk (SRT GMK/0,75-195, Schwarzer Rührtechnik GmbH, Delmenhorst) ausgestattet, um eine kontinuierliche Durchmischung des eingesetzten Substrates zu gewährleisten.



Abbildung 3-3: Halbtechnische Versuchsanlage mit Wasserstoffreaktor (links) und Methanreaktor (rechts)

Für die 2. Stufe der Versuchsanlage wurden zwei pilotmaßstäblicher Fermenter mit einem Arbeitsvolumen von etwa 500 l verwendet. Die Fermenter verfügt über eine elektrische Heizung, über die eine konstante Temperatur eingestellt werden kann. Die Beschickung erfolgt quasi-kontinuierlich über eine Pumpe aus einem Vorlagebehälter. Das während der Beschickung verdrängte (ausgefaltete) Substrat verlässt den Reaktor über einen Überlauf. Die Gasproduktion wird über eine Gasuhr erfasst.

Einer der beiden Fermenter diente während der Versuchszeit als Referenz und wurde ausschließlich mit Rohschlamm als Substrat betrieben. Der zweite Fermenter wurde mit Rohschlamm und dem Gärrest der Wasserstoffstufe als Co-Substrat betrieben.

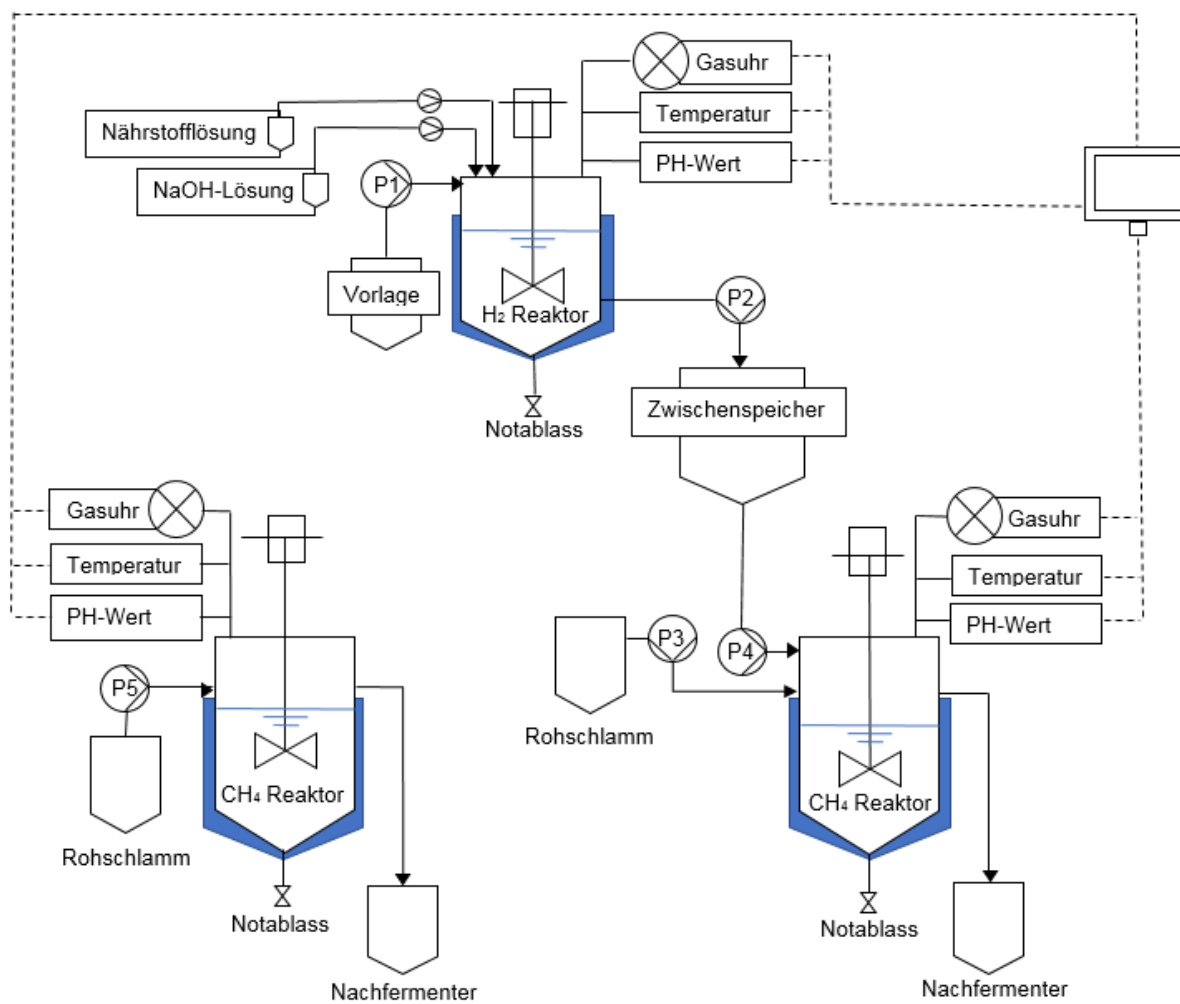


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der halbtechnischen Versuchsanlage

3.3.4 Versuche zur Faulschlammwässerung

Um das Entwässerungsverhalten des Faulschlammes aus der Methan-Stufe der halbtechnischen Versuchsanlage zu untersuchen, wurde eine labormaßstäbliche Kammerfilterpresse bestehend aus einer Kammer mit etwa 1.400 cm² Filterfläche und einem Volumen von 2.100 cm³ eingesetzt. Der anfallende Faulschlamm wurde hierzu mit einem polymeren Flockungsmittel vermischt, wobei die ideale Polymerdosis zuvor in Laborversuchen ermittelt wurde. Die Beschickung der Filterpresse mit dem Polymer-/Faulschlammgemisch erfolgt dann über eine Exzentrerschneckenpumpe mit einem finalen Druck von 8 bar.



Abbildung 3-5: Versuchskammerfilterpresse (EGLV)

3.3.5 Versuche zur Kettenverlängerung und Carbonsäureextraktion

Als Reaktor für die Versuche zur Kettenverlängerung und Extraktion von Carbonsäuren dient ein Intermediate Bulk Container (IBC) mit einem maximalen Fassungsvermögen von 1.000 l. Um den Reaktor zu beheizen, wurde ein IBC-Containerheizmantel mit zwei Heizbereichen (heatXpert GmbH & Co KG, Lüdenscheid) eingesetzt, der bis zu 90 °C aufheizen kann.

4 Ergebnisse der Batchversuche

Die durchgeführten Batch-Untersuchungen dienten dazu, die Abwasser- und Abfallströme zunächst auf ihr Potential für die anaerobe Wasserstoffstufe hin zu untersuchen. Im Anschluss daran wurde zudem betrachtet, welche Auswirkung diese vorgeschaltete dark fermentation im zweistufigen Verfahren auf die spätere Nutzung des Substrates zur Methanproduktion hat und inwieweit die dark fermentation zur Anreicherung von Carbonsäuren im Substrat geeignet ist. Dazu wurden mit den verfügbaren Substrate Batch-Untersuchungen in Anlehnung an die VDI 4630 (vgl. Kapitel 3.3.1) über einen Zeitraum von ca. einem Monat durchgeführt.

In einer ersten Versuchsphase wurde zunächst das Potential der Substrate für die anaerobe Wasserstoffproduktion ermittelt. Dabei konnten bei den verschiedenen Substraten große Unterschiede hinsichtlich der Wasserstoffproduktion festgestellt werden, wie Abbildung 4-1 zeigt.

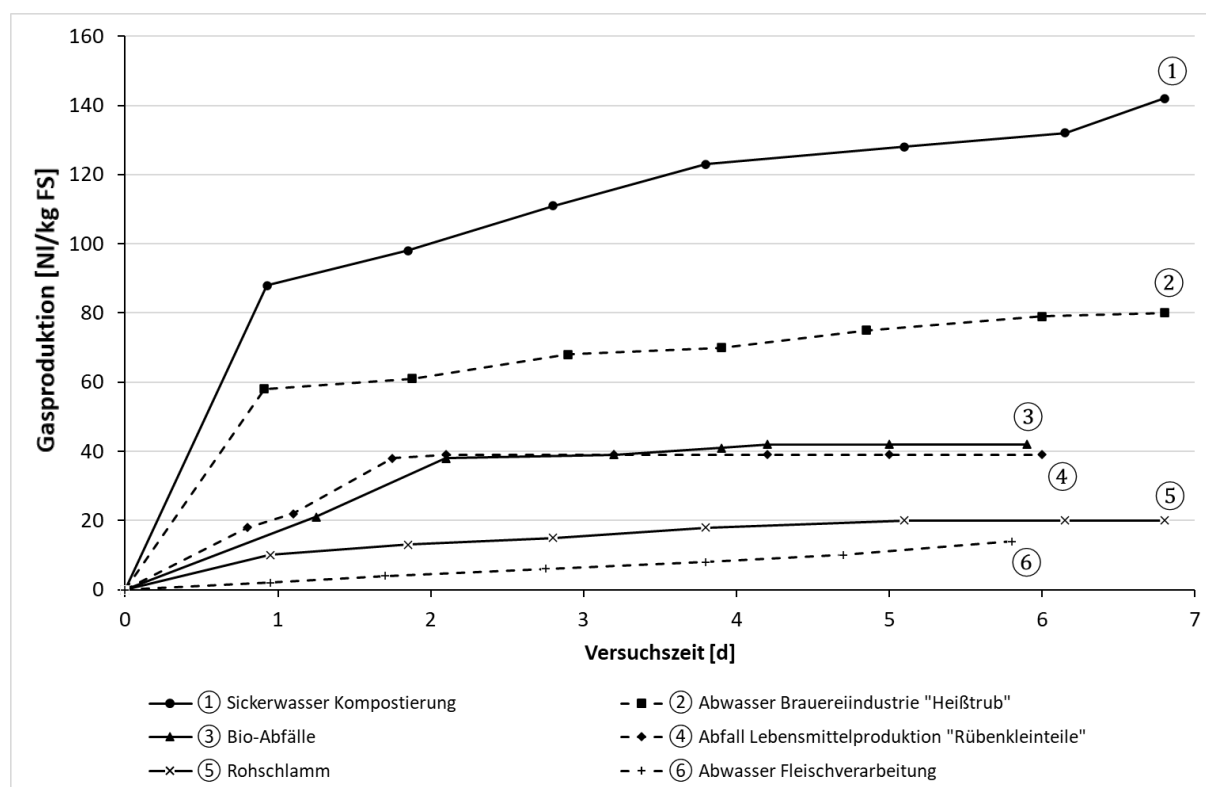


Abbildung 4-1: Gassummenkurven der Wasserstoffproduktion während der Batch-Untersuchungen (Mittelwerte der Dreifachansätze)

Die größte Wasserstoffproduktion konnte 142,4 NI H₂/kg FS mit beim Sickerwasser aus einem Kompostwerk festgestellt werden. Dahinter folgte das Abwasser aus der Brauereiindustrie mit 79,39 NI H₂/kg FS. Dies war auch im Vorfeld der Versuche zu erwarten, da der Wasserstofftrag maßgeblich vom Gehalt der mikrobiell leicht verfügbaren Kohlenhydrate im Substrat abhängig ist, wohingegen der Gehalt an Proteinen und Lipasen einen geringen Einfluss hat (vgl. ALIBARDI et al., 2015; SCHOTH et al., 2018). Dies zeigt sich auch, im Abwasser aus der Fleischindustrie, dessen Organikfraktion hauptsächlich aus Proteinen und Lipiden besteht, was nur zu einem geringen Wasserstofftrag von 11,3 NI H₂/kg FS. Ebenfalls ein geringes Wasserstoffpotential wies der untersuchte Rohschlamm einer kommunalen Kläranlage mit 20,01 NI H₂/kg FS auf. Das Wasserstoffpotential der Bio-Abfälle und des Abfalls liegt mit 33,28 bzw. 37,61 NI H₂/kg FS im mittleren Bereich der erzielten Ergebnisse. Bei den Bioabfällen aus der Haushaltssammlung kann dies auf die Zusammensetzung des Abfalls zurückgeführt werden. So enthält der Abfall neben leicht verfügbaren Kohlenhydraten auch viele mittel bis schwer verfügbare Kohlenhydrate, die vor allem aus Garten- und Grünschnitt stammen. Beim Abfall aus der Lebensmittelproduktion handelte es sich um Rübenkleinteile aus der Zuckerherstellung. Hier kann angenommen werden, dass der große Teil der leicht verfügbaren Kohlenhydrate bereits im Zuge der Zuckerherstellung aus den Rübenanteilen entfernt wurde, sodass in den zu entsorgenden Rübenkleinteilen nur mittel bis schwer verfügbare Organik verbleibt. Neben den Wasserstoffpotentialen, wurde am Ende der ersten Versuchsphase die Konzentration der organischen Säuren gemessen, um zu ermitteln, ob die Substrate für die Gewinnung von biobasierten Produkten infrage kommen. Die Ergebnisse der ersten Versuchsphase der Batch-Untersuchungen sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Wasserstoffproduktion (Mittelwerte der Dreifachansätze)

Substrat	Gasertrag [NI/kg FS]	Wasserstofftrag [NI H ₂ /kg FS]	Organische Säuren [mg HAC-Äq/l]
Bio-Abfall („Braune Tonne“)	98,75	33,28	1.234
Abwasser aus der Fleischverarbeitung	25,63	11,30	743
Abfall aus der Lebensmittelproduktion („Rübenkleinteile“)	69,63	37,61	956
Abwasser aus der Brauereiindustrie („Heißstrub“)	132,31	79,39	1.873
Sickerwasser aus der Kompostierung	268,68	142,44	34.840
Rohschlamm einer kommunalen Kläranlage	49,07	20,12	1.035

Ergebnisse der Batchversuche

Dabei zeigte sich, dass durch die dark fermentation die Säurekonzentration bei allen Substraten im Vergleich zu Ausgangskonzentration (vgl. Kapitel 3.1.2) gesteigert werden konnte. Die größte Konzentration an organischen Säuren konnte im Anschluss an den Versuch mit 34.840 mg HAc-Äq./l beim Sickerwasser aus der Kompostierung festgestellt werden. Bei den übrigen Substraten bewegte sich die Konzentration an organischen Säuren in einem Bereich zwischen 743 und 1.873 mg HAc-Äq/l.

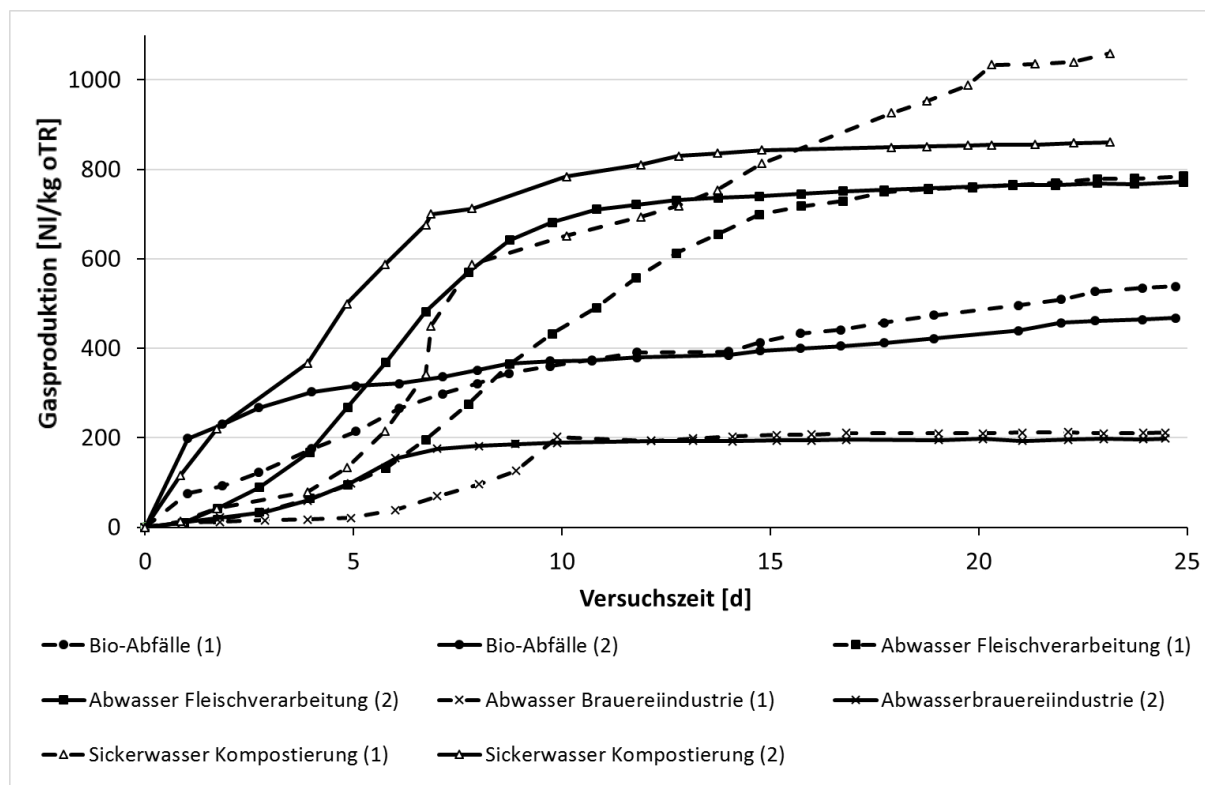


Abbildung 4-2: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Methanproduktion (Mittelwerte der Dreifachansätze)

In der zweiten Versuchsphase der Batch-Versuche wurde das Potential für der Substrate für die Methanproduktion ermittelt (vgl. Abbildung 2-1). Hierzu wurde sowohl das Methanpotential in einem einstufigen System (1) als auch in einem zweistufigen System (2) mit einer vorgeschalteten Wasserstoffstufe betrachtet. Wie bereits in den Batch-Untersuchung zum Wasserstoffpotential konnte das größte Gasbildungspotential mit auch hier beim Sickerwasser aus der Kompostierung ermittelt werden. Beim einstufigen Verfahren lag es bei 1059,3 NI/kg oTR; beim zweistufigen konnten 860,57 NI/ kg oTR ermittelt werden. Ebenfalls eine im Vergleich hohe Gasproduktion konnte mit 792,12 bzw. 775,59 NI/kg oTR beim Abwasser aus der Fleischverarbeitung beobachtet werden, aus dem ein der ersten Versuchsphase im Vergleich wenig Wasserstoff gewonnen werden konnte. Hier kann die hohe Gasproduktion auf die im Abwasser enthaltenen Proteine und Lipide zurückgeführt werden, die in der Wasserstoffstufe nicht abgebaut werden konnten. Die Gasproduktion

der übrigen Substrate lag in einem Bereich zwischen 600 und 200 NI/kg oTR. Die Ergebnisse der einzelnen Substrate sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Batch-Untersuchungen zur Methanproduktion (Mittelwert der Dreifachansätze)

Substrat	Einstufiges Verfahren		zweistufiges Verfahren	
	Gasertrag [NI/kg oTR]	Methan- konzentration [%]	Gasertrag [NI/kg oTR]	Methan- konzentration [%]
Bio-Abfall („Braune Tonne“)	538,2	59,4	467,3	58,6
Abwasser aus der Fleischverarbeitung	792,1	63,4	775,6	65,2
Abwasser aus der Brauereindustrie („Heißtrub“)	211,3	67,9	198,2	64,2
Sickerwasser aus der Kompostierung	1059,3	63,4	860,57	62,7

Bei allen Substraten konnten zwei Unterschiede zwischen einer einstufigen Methanfaulung und einer zweistufigen mit vorgeschalteter Wasserstoffstufe beobachtet werden. Zum einen zeigen die Substrate bei einem zweistufigen System zu Beginn des Versuchs eine höhere Gasproduktionsrate als in einem einstufigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Substrate eine teilweise Hydrolyse und Versauerung bereits in der Wasserstoffstufe erfahren haben. Zum anderen liegen die erreichten Gassummen bei einem einstufigen System oberhalb derer in einem zweistufigen. Hier fehlt der Teil des Biogaspotentials, der bereits in der Wasserstoffstufe umgesetzt wurde. Dieser Effekt bei konnten auch von SCHOTH (2019) beobachtet werden.

5 Kontinuierliche Wasserstoff- und Methanproduktion im Labormaßstab

5.1 Wasserstoffproduktion aus Brauereiabwasser im Labormaßstab

Nachdem das Brauereiabwasser in den Batch-Untersuchungen Potential für die anaerobe Wasserstoffproduktion gezeigt hatte, wurde es als Substrat in einem kontinuierlichen Versuch in Laborreaktor 1 eingesetzt. Auf Basis der Batch-Untersuchungen wurde für die Versuchsreihe eine HRT von 1,5 d bei einem Arbeitsvolumen von 21 l angestrebt, woraus sich eine organische Raumbelast des Reaktors von 18,73 kg oTR/(m³ · d) ergibt. Insgesamt umfasste die Versuchsreihe 43 Betriebstage, in denen sich über die gesamte Zeit hinweg eine unetige Gasproduktion einstellte. Diese schwankte zwischen minimal 0,40 NI/d und 42,27 NI/d in der Spitze. Gründe dafür waren zum einen technische Probleme, die den kontinuierlichen Fermenterbetrieb behinderten, zum anderen etablierte sich während des Versuches kein stabiler biochemischer Prozess.

Zu technischen Störungen kam es an den Versuchstagen 15 bis 18 als aufgrund einer defekten Pumpe keine Beschickung des Reaktors mit frischem Substrat erfolgte, sowie an den Versuchstagen 38 bis 40 als das Rührwerk ausfiel. In beiden Fällen wirkten sich diese technischen Störungen negativ auf die Gasproduktion aus. Im ersten Fall kam es durch den Ausfall der Beschickung zu einem Substratmangel, sodass die Mikroorganismen keinen Stoffwechsel mehr betreiben konnten. Im zweiten Fall führte der Ausfall des Rührwerkes dazu, dass das gebildete Biogas nicht mehr in ausreichendem Maße aus der Flüssigphase ausgetrieben werden konnte. Doch diese technischen Störungen erklären nur einen Teil der auftretenden Schwankungen in der täglichen Gasproduktion. So sank beispielsweise die Gasproduktion im Fermenter bereits in den ersten Versuchstagen von anfänglich 35,31 NI/d mit einer Wasserstoffkonzentration von 55,6 % auf 7,52 NI/d ab, die nur noch 16,8 % Wasserstoff enthielten. Der Rückgang der Gasproduktion und die Verringerung der Wasserstoffkonzentration im gebildeten Biogas, sowie der damit einhergehende Anstieg der Konzentration an Kohlenstoffdioxid, deuten darauf hin, dass es innerhalb des biologischen Prozesses im Fermenter zu Veränderungen gekommen ist. Die im Vergleich hohe organische Raumbelastung kann zu einem hohen Wasserstoffpartialdruck führen, in dessen Folge sich der Stoffwechsel der Bakterienpopulation umstellt. Gegen eine Einstellung des mikrobiellen Stoffwechsels oder ein Ausspülen der Fermenterbiologie spricht, dass auch in den Zeiträumen mit geringer Gasproduktion organische Säuren im Reaktor gebildet wurden. So lag die Konzentration an organischen Säuren über den Versuchszeitraum hinweg zwischen 6.168 und 12.616 mg HAc-Äq./l. Dies zeigt zudem, dass auch bei ausbleibender Wasserstoffproduktion eine Vorbehandlung des Materials für eine spätere Nutzung

durch eine Versäuerung stattfindet. Dies könnte sich auch auf eine Veränderung der Stoffwechselreaktion der Mikroorganismen weg von der Bildung von Essig-, -Propion- und Buttersäure hin zur Milchsäuregärung zurückführen lassen.

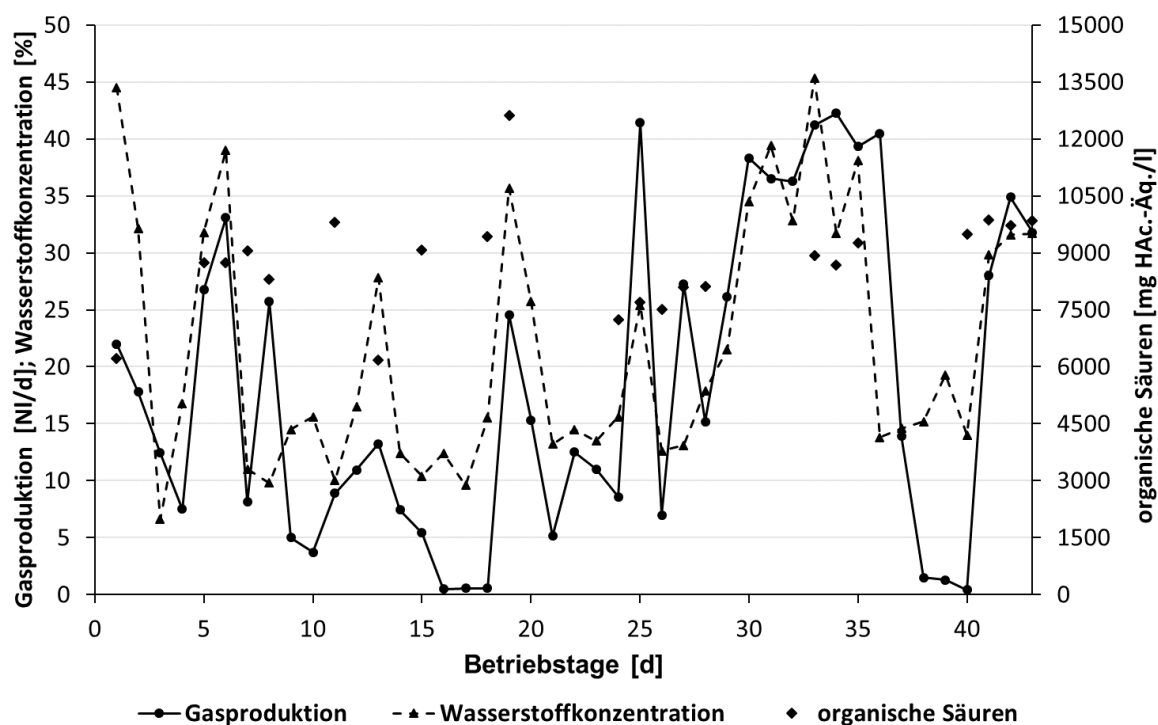


Abbildung 5-1: Tägliche Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration bei den Laborversuchen zur Wasserstoffproduktion aus Brauereiabwasser

Um das vermutete Problem des zu hohen Wasserstoffpartialdrucks zu lösen und das Gleichgewicht des biologischen Prozesses wieder hin zur Essigsäuregärung und Wasserstoffproduktion zu verschieben, wurde der Reaktor an den Versuchstagen 3, 7, 10, 11, 16 bis 18, 26 und 38 bis 40 in einen Batchbetrieb geschaltet. Durch die Unterbrechung der kontinuierlichen Substratzufuhr in Kombination mit einer erhöhten Durchmischung des Reaktorinhaltes sollte der Wasserstoffpartialdruck innerhalb des Fermenters gesenkt werden. Im Anschluss an den Batch-Betrieb wurde der kontinuierliche Reaktorbetrieb wieder aufgenommen. Allerdings zeigte sich auch im weiter Versuchsverlauf, dass keine kontinuierliche Wasserstoffproduktion im Fermenter etabliert werden konnte. Lediglich im Zeitraum von Versuchstag 27 bis 36 konnte über längere Zeit Biogas mit Wasserstoffkonzentrationen zwischen 21,5 und 45,3 % produziert werden. Die maximale Wasserstofferzeugung konnte an Versuchstag 33 mit 18,67 NI Wasserstoff erzielt werden. Bezogen auf das zugegebene Substrat ergab sich damit eine spezifische Gasproduktion von 47,57 NI H₂/kg oTR. Dies entspricht ca. 60% des in den vorherigen Batchversuchen ermittelten Wasserstoffpotentials des Substrates.

5.2 Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im Labormaßstab

Zur Überprüfung, ob sich das Brauereiabwasser neben der biologischen Wasserstoffproduktion, auch für die kombinierte Produktion von Wasserstoff und Methan auf einer Kläranlage eignet, wurden parallel zum Wasserstoffreaktor 1 die zwei Reaktoren 2 und 3 betrieben, die Faulbehälter einer kommunalen Kläranlage mit freien Kapazitäten abbilden sollten. Beschickt wurden die beiden Reaktoren mit dem Rohschlamm einer kommunalen Kläranlage als Grundsubstrat. Als Co-Substrat wurde für Reaktor 2 der Output des Wasserstoffreaktors 1 verwendet. Bei Reaktor 3 wurde das unbehandelte Brauereiabwasser als Co-Substrat für die Stoßbelastungen eingesetzt, um die Auswirkung der Vorbehandlung des Abwassers mit der dark fermentation auf die Co-Fermentation untersuchen zu können. Die Versuchsreihe teilte sich insgesamt auf drei Versuchsphasen auf (vgl. Tabelle 5-1): Eine Einfahrphase, in der die Reaktoren ausschließlich mit Rohschlamm beschickt wurden, eine Phase, in der zweimal wöchentlich eine Menge Co-Substrat zugegeben wurde, die 10% des Arbeitsvolumens entsprach und eine abschließende Phase, in der diese Menge auf 20% des Arbeitsvolumens erhöht wurde.

Tabelle 5-1: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser in den Laborreaktoren 2 und 3

Versuchsphase	I Einfahrphase	II 10%- Stoßbelastung	III 20%- Stoßbelastung
Versuchstag [d]	1-14	15-59	60-102

Der für die Versuchsreihe verwendete Rohschlamm stammte von einer kommunalen Kläranlage, auf der die für den Versuchsbetrieb benötigte Substratmenge einmal wöchentlich aus der Rohschlammvorlage der Faulbehälter entnommen wurde. Die Lagerung des Rohschlammes erfolgte im Labor und im Vorlagebehälter der Versuchsanlage bei 5 °C, um einen vorherigen Rohschlammabbau zu verhindern. Die nachstehende Tabelle 5-2 zeigt einen Vergleich der erhobenen stofflichen Parameter der in dieser Versuchsreihe eingesetzten Substrate:

Tabelle 5-2: Stoffliche Parameter der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im Labormaßstab

Substrat	TR [%]	oTR [%-TR]	pH-Wert [-]
Rohschlamm	5,10	59,70	6,21
Gärrest (Output) Wasserstoffreaktor	2,69	99,19	5,48
Brauereiabwasser (Heißtrub)	3,36	95,10	5,76

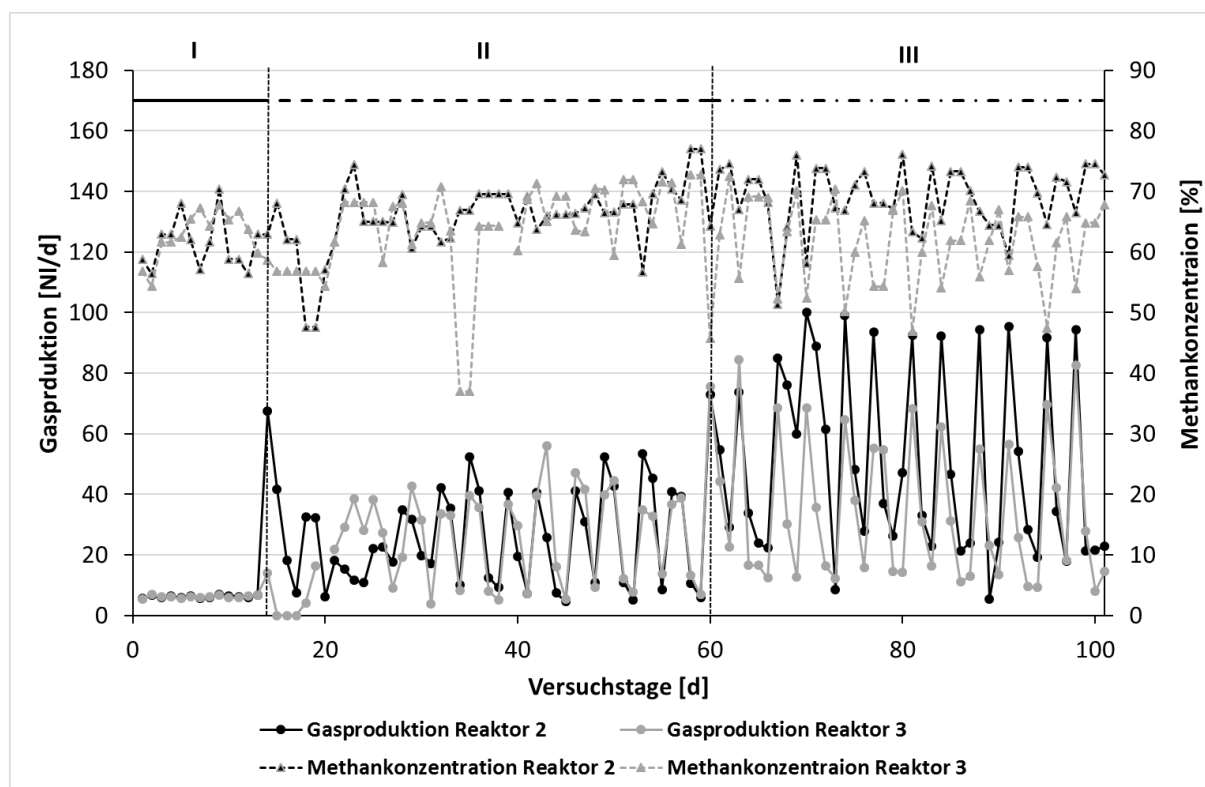


Abbildung 5-2: Gasproduktion und Methankonzentration bei den kontinuierlichen Laborversuchen

Abbildung 5-2 zeigt die Veränderung der Gasproduktion und des Methangehaltes im Biogas über die einzelnen Versuchsphasen hinweg. In der Einfahrphase wurden die Reaktoren zunächst mit einer hydraulischen Verweilzeit von 21 Tagen bei einem Arbeitsvolumen von 21 Litern betrieben. Aus der ausschließlichen Beschickung mit Rohschlamm in dieser Phase, die dreimal täglich automatisch durchgeführt wurde, ergab sich in dieser Zeit eine organische Raumbelastung von $1,45 \text{ kg oTR}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$. Der TR-Gehalt des Rohschlammes lag in dieser Zeit durchschnittlich bei 5,2 %-FS, der oTR-Gehalt bei 60,1 %-TR. Aus dem Rohschlammabbau ergab sich in Reaktor 1 eine durchschnittliche Gasproduktion von 6,23 NI/d mit einer mittleren Methankonzentration von 61,33 %, bei Reaktor 2 lagen diese Werte bei 6,19 NI/d und 66,6 % Methan. Die spezifische Gasproduktion aus Rohschlamm betrug somit 203,96 NI/kg oTR, die reaktorspezifische Gasausbeute lag bei $0,30 \text{ NI}/(\text{l}_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d})$.

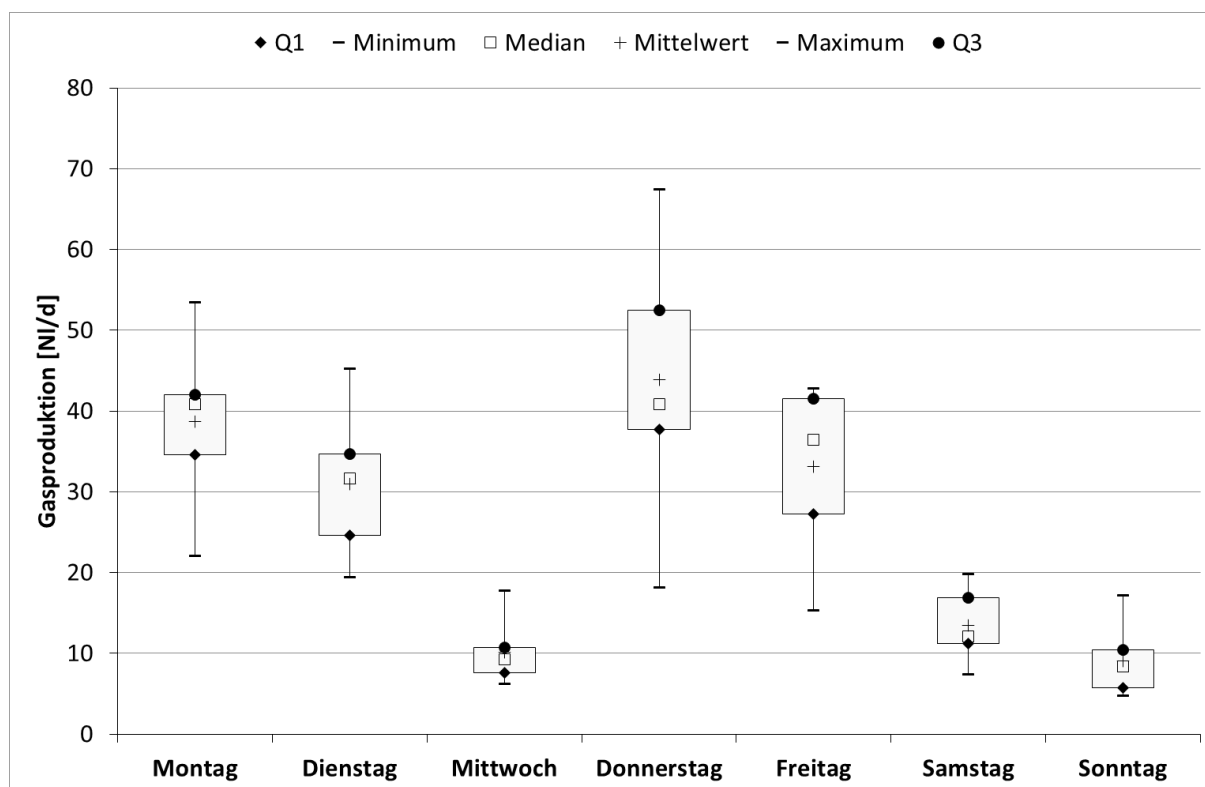


Abbildung 5-3: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Gärrest der dark fermentation als Co-Substrat in Reaktor 2

Um die Gasproduktion zu flexibilisieren, wurden die Arbeitsvolumina an zwei Tagen in der Woche (montags und donnerstags) manuell zunächst um 10 % durch die Zugabe von Co-Substrat erhöht. Durch diese Zugabe konnte, wie in Abbildung 5-3 zu sehen, die Gasproduktion am Tag der Zugabe selbst aber auch am Folgetag erhöht werden.

Die Gasproduktion konnte innerhalb von 24 h nach Zugabe des Co-Substrates bei Nutzung des Gärrestes der dark fermentation in Reaktor 2 im Mittel auf 41,26 NI/d gesteigert werden, am Folgetag lag sie noch bei 32,03 NI/d. Dies entspricht einer Steigerung der produzierten Gasmenge um 278,28 % im Vergleich zu den Betriebstagen Mittwoch, Samstag und Sonntag. Die Gasverdrängung in Folge der Co-Substratzugabe ist dabei nicht mit eingerechnet. An diesen drei Tagen lag die Gasproduktion durchschnittlich bei 9,9 NI/d. Dies ist deutlich geringer als an den übrigen vier Wochentagen, liegt aber deutlich über den in der Einfahrphase allein aus Rohschlamm gewonnenen Gaserträgen. Die Ursache hierfür könnte im Anteil der schweren und somit langsam abbaubaren Organik des Co-Substrates liegen. Diese kann sich über den Versuchszeitraum im Fermenter anreichern und führt dadurch langfristig zu einer höheren Gasproduktion als bei der reinen Rohschlammvergärung. Die Gasproduktion konnte durch die Co-Substrat-Zugabe gegenüber der Einfahrphase montags und donnerstags um 564,41 % gesteigert werden, dienstags und freitags konnte eine Steigerung um 415,78 % erzielt werden (vgl. Abbildung 5-3). Die

spezifische Gasproduktion betrug montags und donnerstags 477,28 NI/kg oTR. Die reaktorspezifische Gasproduktion konnte im Vergleich zur Einfahrphase deutlich auf 1,79 NI/Reaktor · d gesteigert werden. Bei Reaktor 3 kam das Brauereiabwasser ohne Vorbehandlung als Co-Substrat zum Einsatz und es wurde montags und donnerstags im Durchschnitt 31,30 NI/d Biogas gebildet (vgl. Abbildung 5-4), an den Folgetagen waren es 32,43 N/d. Dies entspricht im Vergleich zu den Gaserträgen, die in der Einfahrphase erzielt wurden, eine Steigerung um 404,03 % bzw. 422,22 %. Zudem lag der Gasertrag im Zeitraum 24 bis 48 h nach der Co-Substrat-Zugabe leicht über dem in den ersten 24 h direkt nach der Zugabe des Co-Substrates. Im Vergleich zu Reaktor 2 zeigt sich, dass die Gaserträge nach der Co-Substrat-Zugabe montags und donnerstags niedriger sind; an den Folgetag liegen sie auf einem gleichen Niveau. Dies spricht dafür, dass durch die Nutzung des vorbehandelten Co-Substrats, die enthaltene Organik aufgeschlossen und teilweise schon in Form von methanogenen Substanzen dem Fermenter zur Verfügung gestellt werden kann und somit ein schneller und besserer Abbau möglich wird.

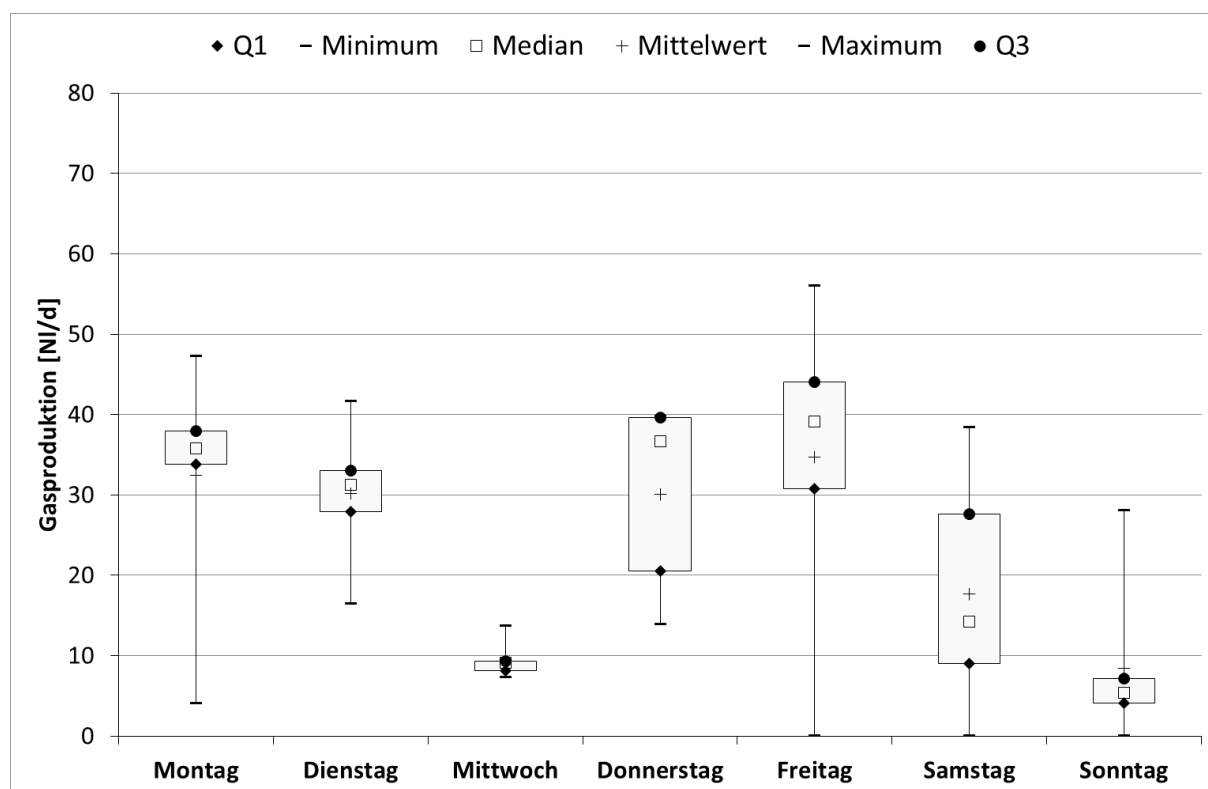


Abbildung 5-4: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3

Die reaktorspezifischen Gaserträge bei Reaktor 3 lagen in der Spitze bei 1,40 NI/Reaktor · d. Dieser Wert liegt nicht nur unter dem erzielten Wert von Reaktor 2, sondern wurde auch erst im Zeitraum von 24 bis 48 Stunden nach Zugabe des Co-

Substrates erzielt. Dies zeigt abermals, den Vorteil einer Vorbehandlung des Co-Substrates durch eine Wasserstoffstufe, wenn in der Methanfaulung eine zeitnahe Steigerung der Methanproduktion angestrebt wird.

Neben der quantitativen Menge an Biogas spielt für die Energiebereitstellung die Methankonzentration im Biogas eine wichtige Rolle, da diese den Energiegehalt des Biogases bestimmt. Bei Reaktor 2 lag die Methankonzentration in der Versuchsphase mit 10%-iger Co-Substrat-Zugabe zwischen 56,4 % und 77,0 %, im Mittel lag sie bei 65,57% und damit um etwa 3,5 Prozentpunkte unterhalb der Methankonzentration in der Einfahrphase. In dieser Versuchsphase konnte im Biogas von Reaktor 3 durchschnittlich eine Methankonzentration von 59,22 % gemessen werden, was 6,35 Prozentpunkte niedriger war als die Konzentration bei Reaktor 2. Die Methankonzentration bewegte sich dabei in einer Spanne zwischen 54,4 % und 72,7 %. Die sich aus der gemessenen Konzentration ergebenden produzierten Methanmengen an den einzelnen Versuchstagen zeigt Abbildung 5-5.

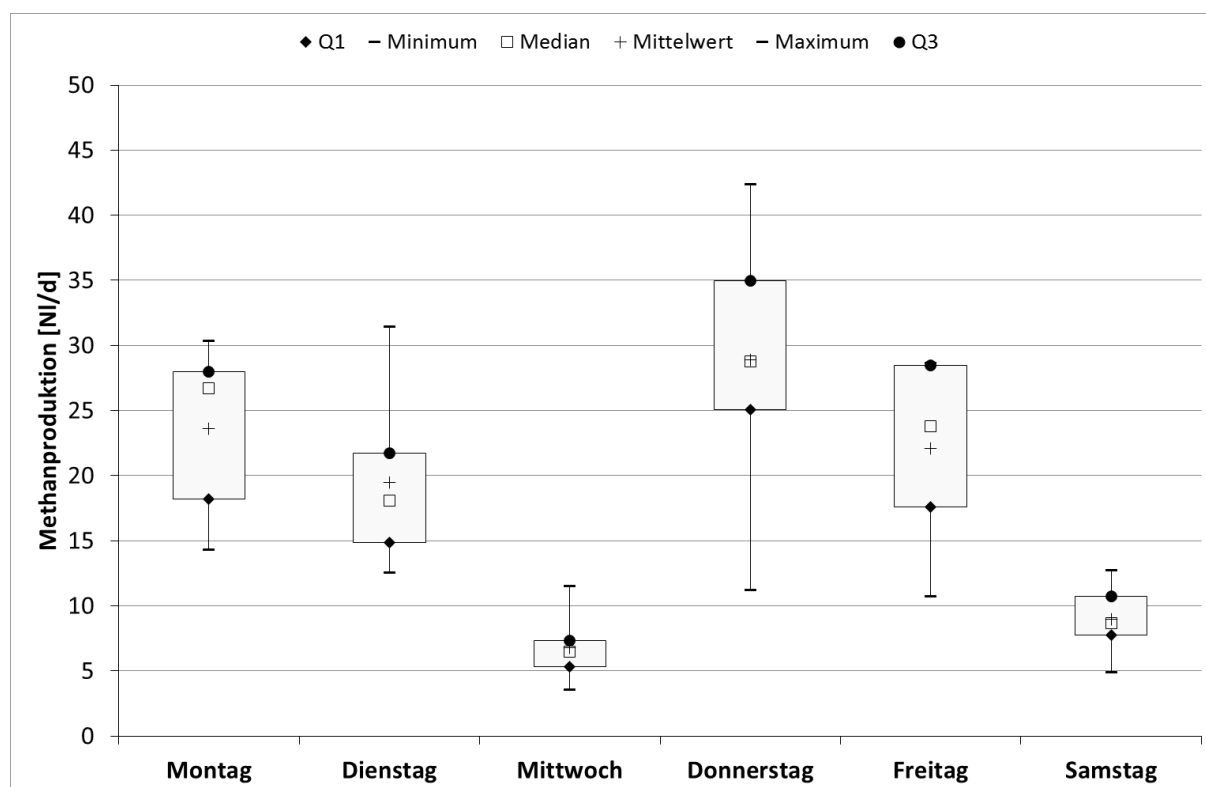


Abbildung 5-5: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Gärrest der dark fermentation in Reaktor 2

Die Methanproduktion von Reaktor 2 betrug montags und donnerstags im Mittel 26,28 NI/d, was gegenüber der täglichen Methanbereitstellung in der Einfahrphase einer Steigerung von 561,59 % entspricht. Damit fällt die prozentuale Steigerung hier

etwas geringer aus als bei der Betrachtung des Gesamtgasertrags. Dies ist auf die unterdurchschnittlichen Methankonzentration an diesen Tagen zurückzuführen. Diese lag montags bei 60,83 % und damit etwa fünf Prozentpunkte niedriger als im gesamten Mittel. An Donnerstagen hingegen entsprach die Methankonzentration mit 65,94% dem arithmetischen Mittel. Reaktor 3 produzierte montags und donnerstags 20,90 NI/d (vgl. Abbildung 5-6) Methan, was einer Steigerung um 426,15 % entspricht.

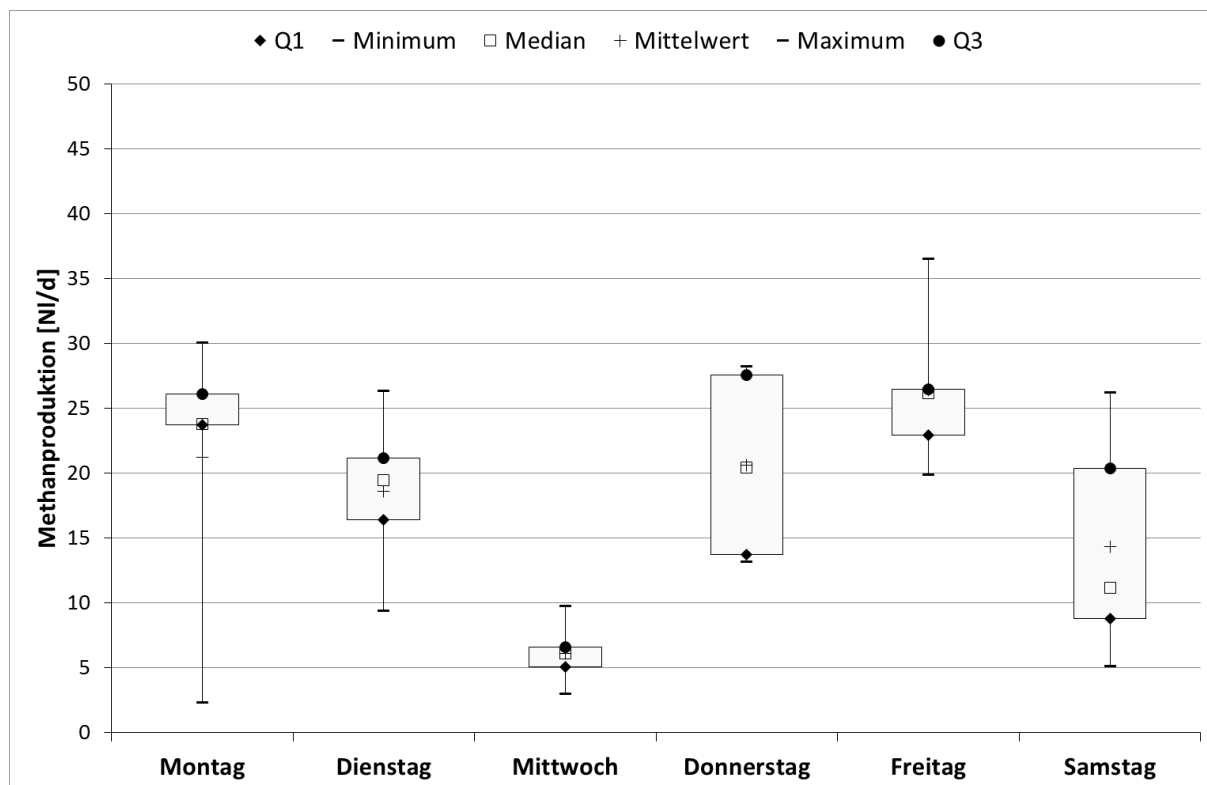


Abbildung 5-6: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 10%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3

Im Anschluss an die Versuchsphase II wurde in der abschließenden Versuchsphase III die Menge an Co-Substrat, die montags und donnerstags zugegeben wurde auf 20 % des Arbeitsvolumens erhöht. Die sich aus dieser betriebsweise ergebende tägliche Gasproduktion ist für Reaktor 2 in Abbildung 5-7 dargestellt. Die Gasproduktion im Anschluss an die Co-Substrat-Zugabe stieg nochmals auf 90,36 NI/d an. Im Vergleich mit der Einfahrphase entspricht dies einer Steigerung der täglichen Gasproduktion um 1355,07 %. Die reaktorspezifische Gasausbeute konnte auf 3,59 NI/Reaktor · d gesteigert werden. Auch zeigte sich hier der schon in der vorherigen Versuchsphase beobachtete Effekt, dass auch die Gasproduktion am Folgetag der Co-Substrat-Zugabe noch deutlich erhöht war. Diese betrug bei Reaktor 2 dienstags und freitags 44,47 NI/d in dieser Versuchsphase. Dass die große Menge an Organik, die mit der Stoßbelastung in den Fermenter gegeben wurde, trotz Vorbehandlung nicht

mehr zeitnah vollständig abgebaut werden kann, lässt sich auch an den täglichen Gasproduktionen der Tage Mittwoch, Samstag und Sonntag erkennen. Hier liegt die Gasproduktion mit durchschnittlich 28,27 NI/d mehr als viermal höher als während der Einfahrphase des Reaktors.

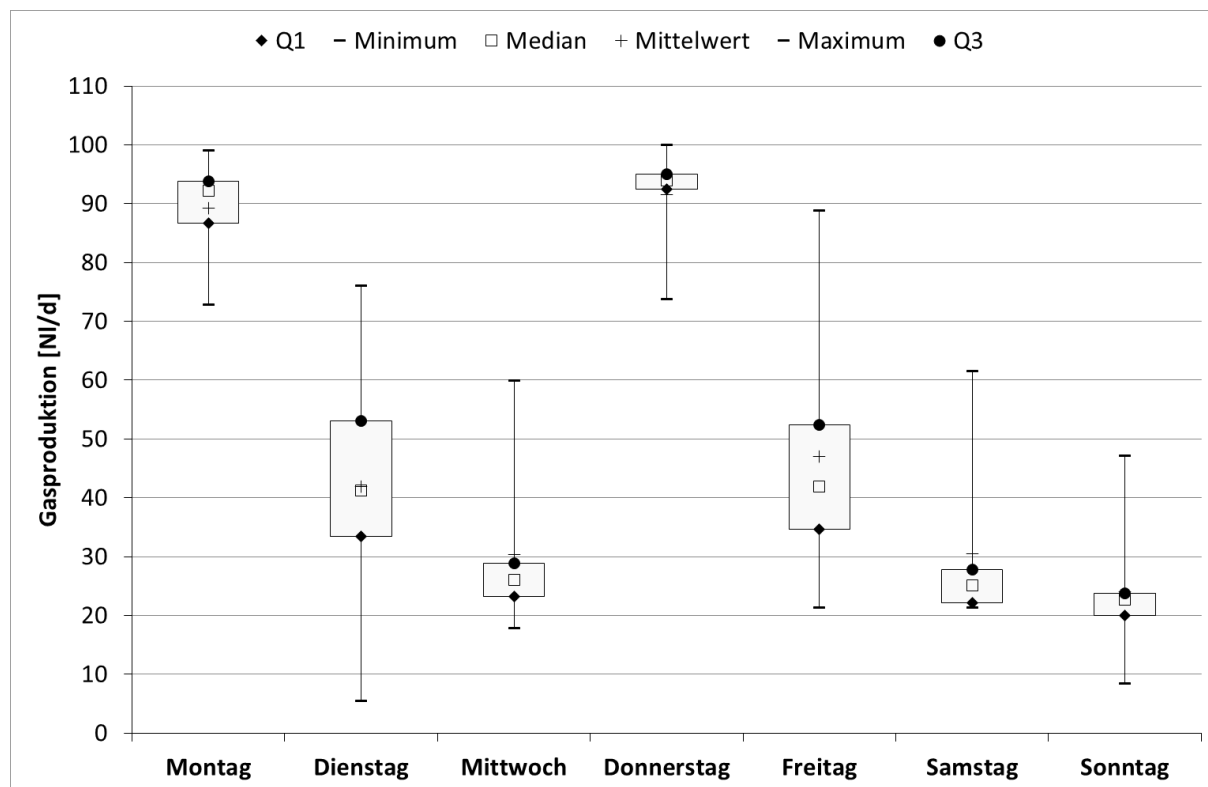


Abbildung 5-7: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit vorbehandeltem Brauereiabwasser in Reaktor 2

Im Vergleich zu Reaktor 2 zeigen sich bei Reaktor 3 deutliche Unterschiede in der täglichen Gasproduktion (vgl. Abbildung 5-8). Diese betragen montags und donnerstags im Mittel nur 67,60 NI/d und fallen damit um ca. 23 NI niedriger aus. Auch die prozentuale Steigerung im Vergleich mit der täglichen Gasproduktion der Einfahrphase fällt mit 988,57 % dementsprechend geringer aus. Ein Grund dafür könnte darin liegen, dass das für die Stoßbelastung eingesetzt Substrat im Fall von Reaktor 3 keine Vorbehandlung durchlaufen hat. Nach den Erfahrungen aus Versuchsphase II wäre es erwartbar gewesen, dass die geringere Gasproduktion am Tag der Co-Substrat-Zugabe durch eine höhere Gasproduktion in den nachfolgenden Tagen zumindest teilweise kompensiert wird. Jedoch liegt die Gasproduktion auch an diesen Tagen deutlich unter der bei Reaktor 2 erzielten Gasmengen. Dienstags und freitags lag sie durchschnittlich bei 33,41 NI/d; mittwochs, samstags und sonntags lag sie bei 13,96 NI/d. Dies deutet darauf hin, dass die zugegebene Organik nicht mehr vollständig im Fermenter verstoffwechselt werden kann und somit Biogaspotential

ungenutzt bleibt. Auch könnte sich ein Teil der nicht abgebauten Organik über längere Zeit im Fermenter akkumulieren. Hierdurch kann es auf längere Sicht zu einer Gefahr für einen biologischen Prozess durch eine schleichende Übersäuerung des Fermenters kommen.

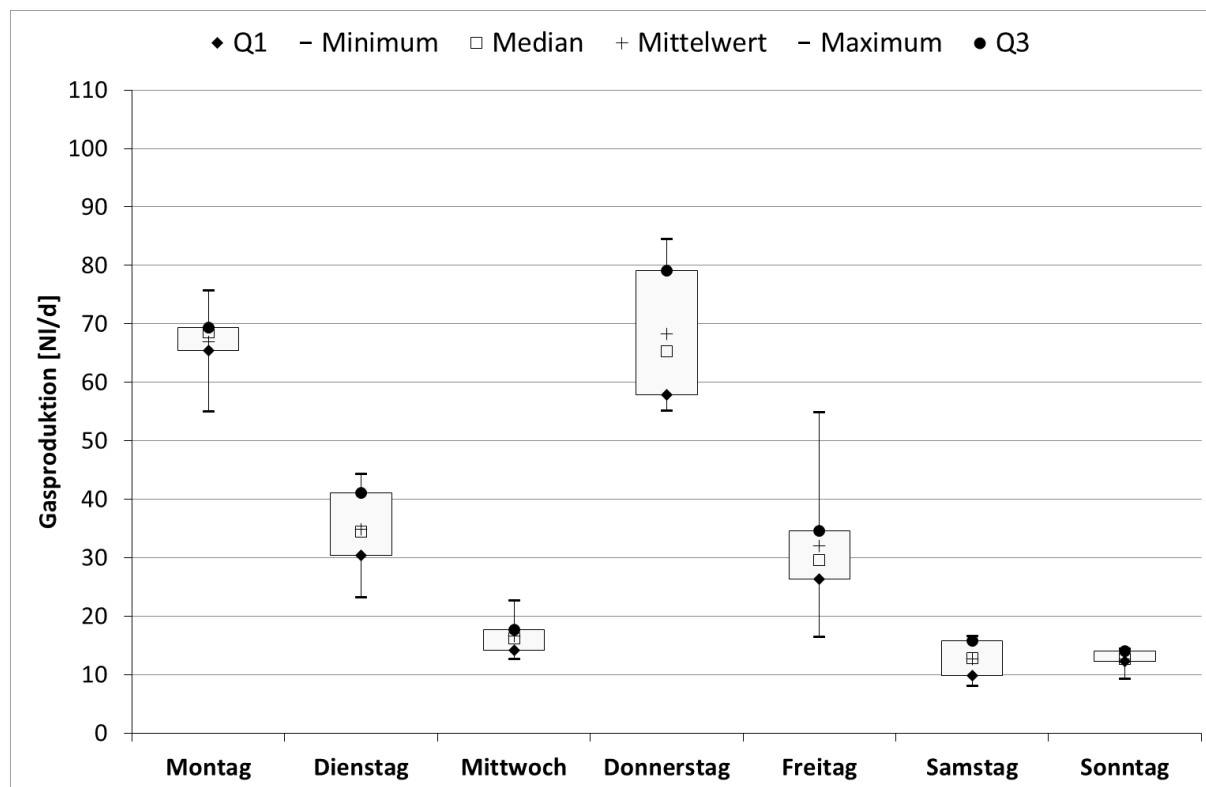


Abbildung 5-8: Gasproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3

Zusätzlich zur täglich gebildeten Menge an Biogas wurde, wie auch bei der zweiten Versuchsphase, zusätzlich die Menge an gebildetem Methan betrachtet (vgl. Abbildung 5-9). Im Biogas von Reaktor 2 variierte Methangehalt im Biogas in Versuchsphase III zwischen 51,99 und 76,10 %. Im Durchschnitt betrug sie 68,99 %. Damit bewegt sich die Methankonzentration in einem ähnlichen Bereich, wie er auch in der vorangegangenen Versuchsphase zu beobachten war, im Durchschnitt lag sie sogar 3 Prozentpunkte darüber. Die höchsten Methankonzentrationen wurden dabei nicht am Tag der Stoßbelastung gemessen, sondern in den darauffolgenden Tagen. Sie lag mittwochs, freitags und samstags mit durchschnittlich 72,47 % um mehr als sieben Prozentpunkten über der Methankonzentration, die montags und donnerstags im Mittel bei 64,95 % lag. Die Methanproduktion an den beiden Tagen mit Stoßbelastung lag bei durchschnittlichen 64,95 NI/d. Damit konnte in der Spitze die tägliche Methanproduktion im Vergleich mit der Einfahrphase um 1536,02 % gesteigert werden. Die Steigerung der Methanproduktion fiel damit größer aus als die Steigerung

der Gasproduktion insgesamt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zugabe von Co-Substrat sich nicht nur positiv auf die gebildete Gasmenge auswirkt, sondern auch zu einer durchschnittlich höheren Methanproduktion im gebildeten Biogas beiträgt.

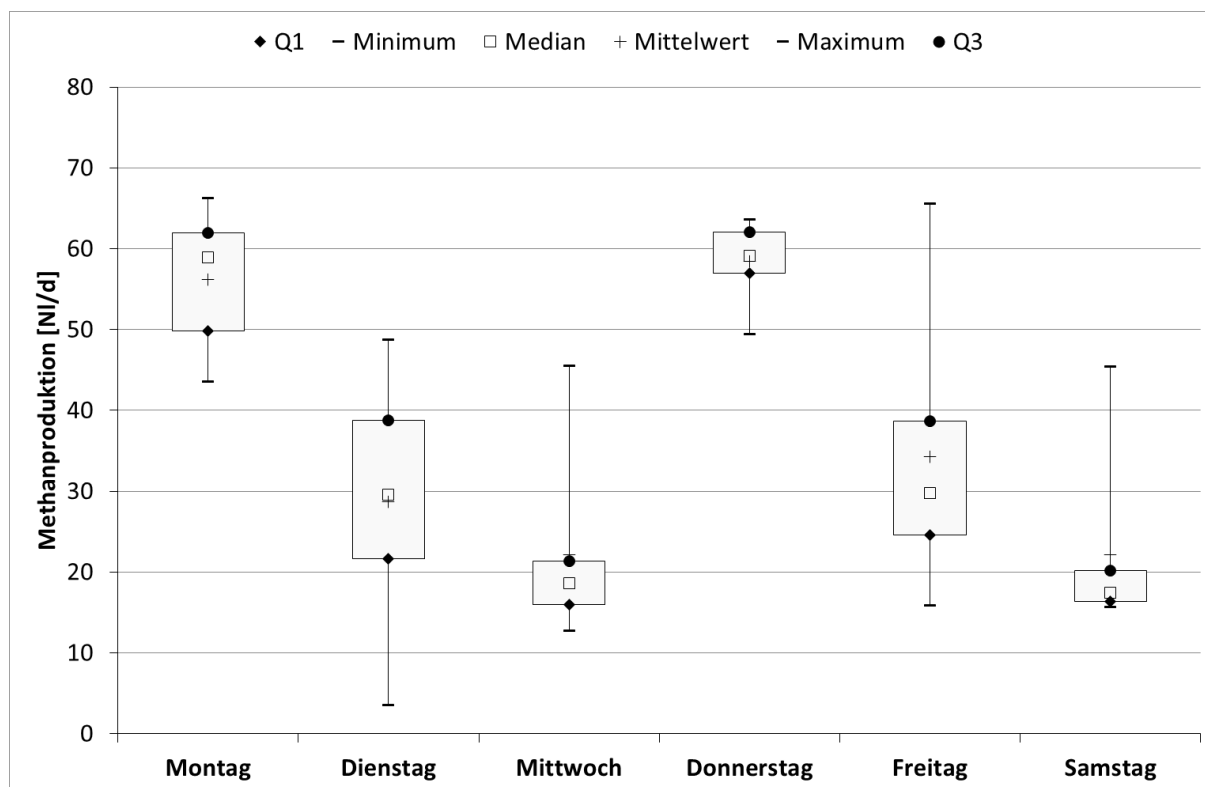


Abbildung 5-9: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 2

Wie auch bei der Gasproduktion insgesamt ist auch die Methankonzentration und demzufolge auch die Methanproduktion von Reaktor 3 in dieser Versuchsphase geringer als bei Reaktor 2. Die durchschnittliche Methankonzentration von Reaktor 3 lag in dieser Versuchsphase lediglich bei 61,46 % und damit 7,5 Prozentpunkte unterhalb der von Reaktor 2. Die Methanproduktion an den Tagen der Co-Substrat-Zugabe lag mit 35,15 NI/d niedriger. Auch konnte montags und donnerstags im Anschluss an die Stoßbelastung einer Verringerung der Methankonzentration im Biogas festgestellt werden. Diese betrug an diesen Tagen durchschnittlich nur 52,14 %. Dies kann ein Zeichen sein, dass die Zugabe von unbehandeltem Co-Substrat in dieser Größenordnung einen negativen Einfluss auf den biologischen Prozess hat.

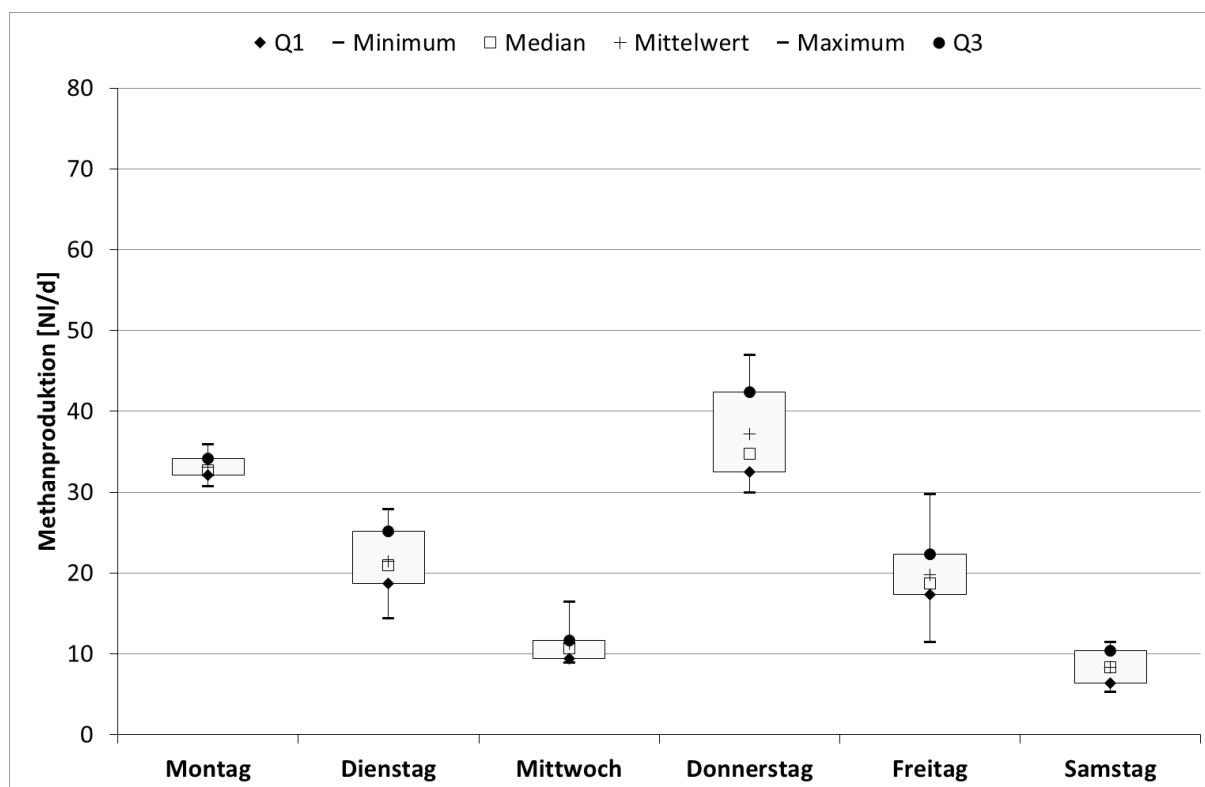


Abbildung 5-10: Methanproduktion aus Rohschlamm bei 20%-iger Stoßbelastung mit Brauereiabwasser in Reaktor 3

Ein wichtiger Faktor für eine stabilen Methanbildung ist ein neutraler pH-Wert im Fermenter, sodass die methanogenen Bakterien nicht gehemmt werden. In der Einfahrphase lag der pH-Wert in Reaktor 2 bei 7,34 ($\pm 0,09$) und in Reaktor 3 bei 7,40 ($\pm 0,11$) und somit im erwartbaren neutralen Bereich. In der zweiten und dritten Versuchsphase war der pH-Wert starken Schwankungen unterworfen. Diese wurden durch die Zugabe des Co-Substrates verursacht, da dieses eine hohe Konzentration organische Säuren und selbst einen niedrigen pH-Wert aufwies (vgl. Tabelle 5-2). Im Durchschnitt lag der pH-Wert in der zweiten Versuchsphase in Reaktor 2 bei 7,71 und damit um 0,37 höher als in der Einfahrphase. Der Grund dafür könnte sein, dass über das Co-Substrat auch ein Teil, der im Wasserstoffreaktor eingesetzten Nährlösung in den Reaktor gelangt ist. Das darin enthaltene Ammonium, Hydrogen- und Dihydrogenphosphat könnte die Lage des pH-Wertes im System verändert haben. In Reaktor 3 lag der Wert in dieser Phase im Mittel bei 7,47, was in etwa dem der Einfahrphase entsprach. In Abbildung 5-11 ist exemplarisch die Veränderung des pH-Wertes nach einer 10%-igen Füllstandserhöhung dargestellt. Die pH-Wert-Absenkung in Reaktor 2 bewegte sich dabei in einem Bereich zwischen 0,21 und 0,27, im Mittel betrug sie nach der Co-Substrat-Zugabe 0,25. Die Dauer bis zum Wiedererreichen des ursprünglichen pH-Wertes betrug zwischen 15 und 20 Stunden. In Reaktor 3 führte die Zugabe des Co-Substrates zu einem Absinken des pH-Wertes zwischen 0,37 und

0,73. Die Dauer bis sich auch hier der pH-Wert wieder auf dem Ausgangsniveau befand betrug im Durchschnitt 24 h. Die Zeit erhöht sich im Vergleich zu der in Reaktor 2 somit um bis zu 25%. Somit fällt sowohl das Absinken des pH-Wertes als auch die Regenerationszeit des Systems beim einstufigen Verfahren größer aus als beim zweistufigen. Zurückführen lassen sich diese Unterschiede darauf, dass das Co-Substrat für Reaktor 2 zuvor schon eine Hydrolyse und Versauerung durch die dark fermentation durchlaufen hat. Hierdurch ist die enthaltene Organik teilweise schon aufgeschlossen worden bzw. schon zu organischen Säuren abgebaut worden, was eine schnelle Umsetzung zu Biogas begünstigt. Dass das Co-Substrat für den Reaktor keine Vorbehandlung durchlaufen hat, ist in Abbildung 5-11 in der zweiten 10 %-igen Co-Substrat-Zugabe zu erkennen. Hier kommt es nach dem ersten Abfall des pH-Wertes kurze Zeit später zu einem zweiten, wenn auch die noch nicht hydrolysierte, leicht verfügbare Organik im Co-Substrat innerhalb kurzer Zeit zu organischen Säuren abgebaut wird. Bei Reaktor 2 konnte dies nicht beobachtet werden.

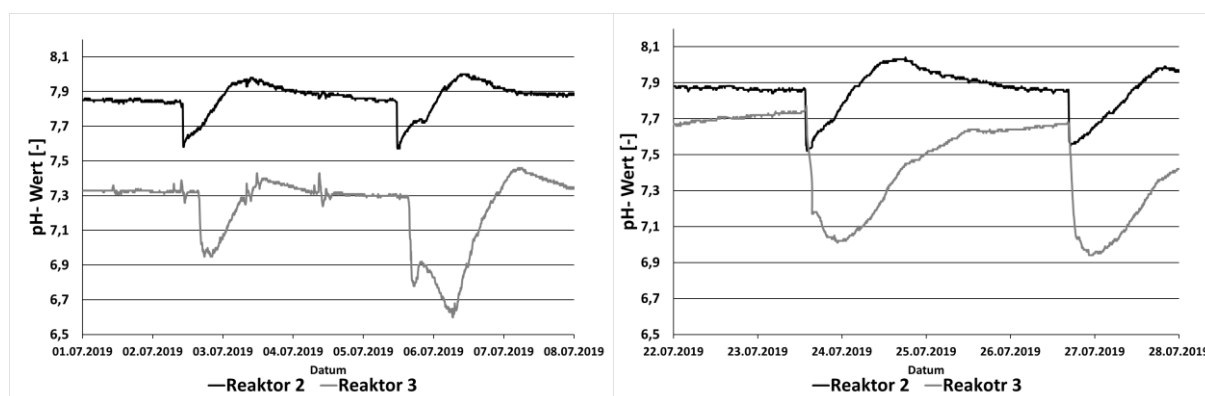


Abbildung 5-11: Veränderung des pH-Wertes der Laborreaktoren in einer Versuchswoche mit 10 %-iger Stoßbelastung (links) und mit 20 %-iger Stoßbelastung (rechts)

In der Versuchsphase mit 20 %-iger Co-Substrat-Zugabe betrug der Abfall des pH-Wertes bei Reaktor 2 im Mittel bei 0,31. Bei Reaktor 3 war das Absinken des pH-Wertes durch die Zugabe des nicht vorbehandelten Co-Substrates deutlich größer und lag durchschnittlich bei 0,73. Die Zeitdauer bis zum Erreichen des ursprünglichen pH-Wertes betrug bei Reaktor 2 durchschnittlich ca. 14 Stunden, bei Reaktor 3 wurde das ursprüngliche Niveau des pH-Wertes frühestens 48 h nach Zugabe des Co-Substrates wieder erreicht. Dies spricht dafür, dass die Vorbehandlung des Co-Substrates in einer Wasserstoffstufe nachhaltig zu einem stabilen biologischen Prozess in der Methanstufe beitragen kann.

6 Kontinuierliche flexible Wasserstoff- und Methanproduktion im halbertechnischen Maßstab

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der kontinuierlichen, flexiblen Wasserstoffproduktion aus Abwässern der Zucker- und Brauereindustrie dargestellt. Anschließend werden die Resultate zur Nutzung des dabei anfallenden Gärrestes zur Flexibilisierung der Methanproduktion einer Rohschlammfäulung erläutert.

6.1 Flexibilisierte Wasserstoffproduktion

Die Versuche zur Wasserstoffproduktion wurden in zwei Versuchsreihen durchgeführt, die sich jeweils in vier Versuchsphasen unterteilen lassen: Den Grundlastbetrieb und den flexiblen Betrieb durch Veränderung des Arbeitsvolumens. Im Grundlastbetrieb wurde der Versuchsreaktor mit einem Arbeitsvolumen von 60 L betrieben, im späteren Versuchsverlauf wurde der flexible Betrieb mittels einer Erhöhung des Arbeitsvolumens in unterschiedlichen Größenordnungen untersucht. Eine Übersicht über die einzelnen Versuchsreihen und -phasen zeigt die nachstehende Tabelle:

Tabelle 6-1: Übersicht der Versuchsreihen zur kontinuierlichen, flexiblen Wasserstoffproduktion im halbertechnischen Maßstab

Versuchsreihe	Versuchsphase	Substrat	Betriebsmodus	Arbeitsvolumen [L]	Versuchstage [d]
Reaktor 4 Versuchsreihe1	1.1	Abwasser Zuckerindustrie	Grundlastbetrieb	60	7
	1.2		flexible Betriebsweise	60+6	21
	1.3			60+12	21
	1.4			60+18	12
Reaktor 4 Versuchsreihe2	2.1	Abwasser Brauereindustrie	Grundlastbetrieb	60	7
	2.2		flexible Betriebsweise	60+6	21
	2.3			60+12	21
	2.4			60+18	21

6.1.1 Flexible Wasserstoffproduktion aus einem kohlenhydratreichen Abwasserstrom aus der Zuckerindustrie

Für die erste Versuchsreihe wurde ein schwachbelasteter, kohlenhydrathaltiger Abwasserstrom aus der Zuckerindustrie verwendet, der schon bei früheren Versuchen am Fachgebiet eingesetzt wurde, um auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen aufzubauen. BRINKMANN zeigte 2015, dass mit diesem Abwasserstrom der stabile Betrieb eines anaeroben Wasserstoffreaktors im halbertechnischen Maßstab gelingen kann und SCHOTH erprobte 2019 die Flexibilisierung des Reaktorbetriebs in Laborversuchen.

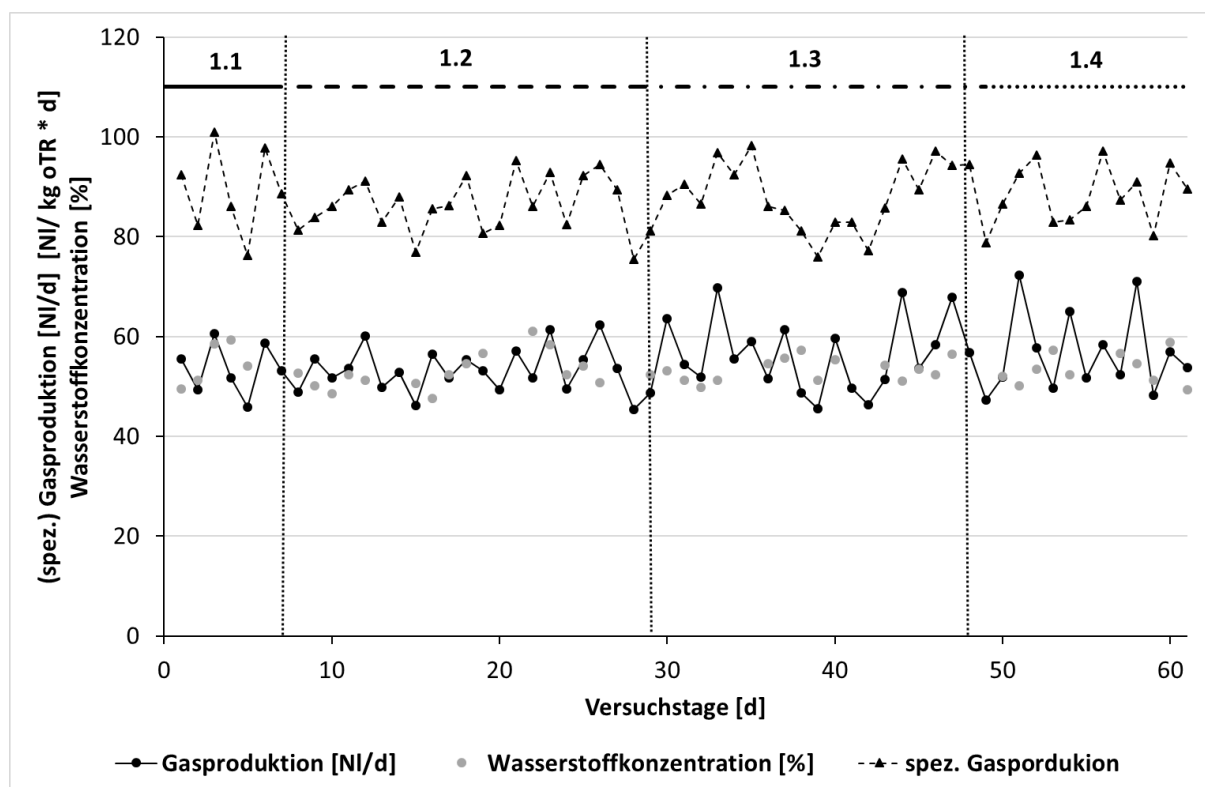


Abbildung 6-1: (spez.) Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration von Reaktor 4 während Versuchsreihe 1

Bei dieser Versuchsreihe, die unter mesophilen Temperaturbedingungen (37°C) und bei einem pH-Wert von 5,5 durchgeführt wurde, war der Betrieb des Reaktors mit einer theoretischen hydraulischen Verweilzeit von einem Tag geplant. Aus der Organikkonzentration im Abwasser von $10 \text{ g oTR/l}_{\text{Substrat}}$ ergab sich somit im Grundbetrieb mit einem Arbeitsvolumen von 60 l eine rechnerische organische Raumbelastung von $10 \text{ kg oTR/m}^3\cdot\text{d}$. Die reale Verweilzeit und Raumbelastung sind hingegen durch den flexiblen Anlagenbetrieb mit Erhöhung und Absenkung Schwankungen unterworfen. Die Gasproduktion des Reaktors, die erzielten Wasserstoffkonzentrationen, sowie die spezifische Gasproduktion sind in Abbildung 6-1 dargestellt.

Im Grundlastbetrieb betrug die Gasproduktion im Mittel $53,37 \text{ NI/d}$. Dies entspricht einem Gasertrag von $89,59 \text{ NI/kg oTR}$. Dabei wurde eine durchschnittliche Wasserstoffkonzentration von $53,2 \%$ ermittelt.

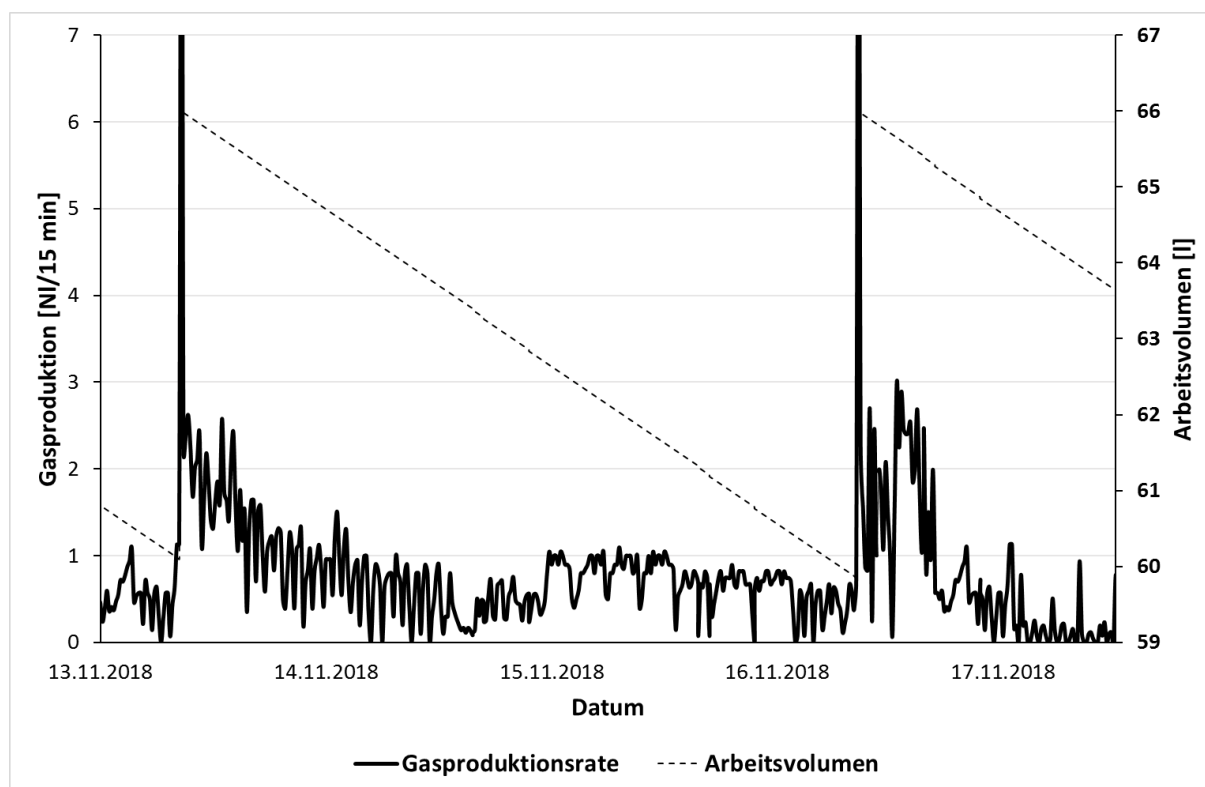


Abbildung 6-2: Beispielhafte Veränderung der Gasproduktionsrate nach einer 10%-igen Füllstandserhöhung in Reaktor 4

Für die flexible Betriebsweise des Reaktors wurde zweimal wöchentlich manuell eine Füllstandserhöhung vorgenommen. Dies ist in Abbildung 6-2 exemplarisch für eine Versuchswoche, an denen solche Füllstandserhöhungen durchgeführt wurden, dargestellt. Zu sehen sind die Gasproduktionsrate in NI/15 min-Intervallen, sowie das Arbeitsvolumen des Reaktors. Zu erkennen ist die Verdrängung aus der Gasphase des Reaktors durch die Anhebung des Arbeitsvolumens. Diese betrug am 13. November 2018 5,9 l und am 16. November 2018 6,1 l. Erkennbar ist der Zeitraum der Füllstandserhöhung an einem starken Anstieg der Gasproduktionsrate in diesem Bereich. Neben dem Effekt, dass durch die Gasverdrängung kurzfristig Gas bereitgestellt werden kann, ist auch eine erhöhte Gasproduktion im Zeitraum nach der Füllstandserhöhung zu beobachten. In dieser Zeit wird das zusätzlich in den Reaktor gegebene frische Substrat durch die Bakterien in Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und organische Säuren umgesetzt. Bei der ersten Füllstandserhöhung konnte so die Gasproduktionsrate im Mittel auf 1,31 NI/15 min gesteigert werden für einen Zeitraum von ca. 8 Stunden. Im Vergleich zur am Tag davor erzielten Gasproduktionsrate von durchschnittlich 0,63 NI/15 min entspricht das einer Steigerung um 108 %. Auch bei der zweiten Füllstandserhöhung am 16. November 2018 um 6,1 l ist eine Veränderung im Profil der Gasproduktionsrate sichtbar. Hier konnte die Gasproduktionsrate über einen Zeitraum von 8,5 Stunden im

Mittel auf 1,59 NI/15 min erhöht werden. Wird diese ins Verhältnis mit der Gasproduktionsrate des 15. Novembers 2018 von 0,69 NI/15 min gesetzt, so ergibt sich eine Steigerung um 130 %.

In Tabelle 6-2 sind die Daten der weiteren durchgeführten Füllstandserhöhungen zusammengefasst. Über alle Füllstandserhöhungen um 10 % des Arbeitsvolumens hinweg konnte die Gasproduktionsrate im Mittel auf 1,29 NI/15 min gesteigert werden, wobei die Raten zwischen maximal 1,59 NI/15 min und 1,09 NI/15 min schwanken. Auch die Dauer der erhöhten Gasproduktionsrate variierte zwischen 6,5 und 9 Stunden, durchschnittlich betrug sie 8 Stunden. Bei einer Erhöhung des Füllstandes um 12 l, was 20 % des Arbeitsvolumens entspricht, ist zu beobachten, dass die Gasproduktionsrate im Anschluss an die Substratzugabe mit durchschnittlich 1,91 NI/15 min zwar höher ausfällt als bei einer Substratzugabe von 6 l sich aber im Vergleich nicht verdoppelt. Die Gasproduktionsrate bewegte sich an den Tagen mit 20 %-iger Füllstandserhöhung in Bereichen zwischen 1,71 und 2,26 NI/15 min, bei einer Dauer der erhöhten Gasproduktion von 8,5 bis 12 Stunden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Biozönose im Fermenter nicht in der Lage ist, die größere Menge an frischem Substrat zu verstoffwechseln, da sich die Bakteriendichte an die regelmäßigen, gleichmäßigen Substratzugaben angepasst hat. Da das Substrat nicht zeitnah abgebaut werden kann, ist dementsprechend auch eine längere Zeitspanne zu beobachten, in der dann das Substrat verstoffwechselt wird. Da auch in der Zeit nach einer Füllstandserhöhung die kontinuierliche Grundlastbeschickung des Reaktors mit Substrat fortgesetzt wurde, ist zudem damit zu rechnen, dass ein Teil des Substrates aus der Füllstandserhöhung nicht oder nur teilweise abgebaut mit dem Gärrest den Reaktor verlässt. Das in dieser Stufe dann ungenutzt gebliebene Potential kann jedoch im nachfolgenden Behandlungsschritt zum Teil entweder in der Methanproduktion oder in der stofflichen Verwertung weiter genutzt werden.

In einer dritten Versuchsphase wurde das Arbeitsvolumen von 60 l im Grundlastbetrieb um 30 % auf 78 l erhöht. Dies führte, wie auch aus beiden vorherigen Versuchsreihen bekannt, in diesem Zeitraum zu einer Steigerung der Gasproduktion. Durch die Füllstandserhöhung um 30 % des Arbeitsvolumens konnte die Gasproduktionsrate durchschnittlich von 0,56 NI/15min auf 1,93 NI/15min gesteigert werden. Der Wasserstoff-Anteil im gebildeten Biogas variiert über den gesamten Versuchszeitraum in einem Bereich zwischen 43 %-H₂ und 55 %-H₂. Es wurde zudem klar, dass die Gasproduktionsrate bei einer Füllstandserhöhung um 30%-AV gegenüber 20%-AV nur unwesentlich auf 1,93 NI/15min gegenüber 1,91 NI/15min gesteigert werden konnte. Im Gegenzug konnte dafür die Zeit, in welcher die erhöhte Gasproduktion zu verzeichnen war, verlängert werden.

Tabelle 6-2: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten in den Versuchsreihen 1.2 bis 1.4

Versuchstag	Substrat Menge [l]	Gasproduktion [NI/d]	GPR nach Co-Substrat Zugabe [NI/15 min]	Dauer erhöhter Gasproduktion [h]
9	6,1	55,48	1,09	9,0
12	5,9	60,05	1,35	7,5
16	6,0	56,46	1,24	6,5
19	6,0	53,21	1,13	8,5
23	5,9	61,32	1,31	8,0
26	6,1	62,32	1,59	8,5
30	12,0	63,55	1,80	11,5
33	12,1	69,74	2,04	10,5
37	12,0	61,35	1,89	12,0
40	12,0	59,67	2,26	8,5
44	11,9	68,84	1,78	11,0
47	12,0	67,94	1,71	11,0
51	18,1	72,34	2,15	12,5
54	18,0	65,04	1,86	13,0
58	18,1	70,97	1,79	12,0

In Tabelle 6-3 sind die in dieser Versuchsphase erzielten Ergebnisse zusammengefasst und zur Einordnung mit Ergebnissen des Jahres 2018 aufgeführt.

Tabelle 6-3: Übersicht über die flexible biologische Wasserstoffproduktion aus schwachbelastetem kohlenhydrathaltigem Abwasser in Reaktor 4 (Versuchsreihe 1)

Versuchsphase	Parameter	Ergebnis		
Grundlastbetrieb	AV [l]	60,0		
	HRT [d]	1,0		
	ORB [kg _{oTR} /(m ³ · d)]	10		
	Gasproduktion [NI/d]	53,37		
	Gasproduktionsrate [NI/(l _{Reaktor} · d)]	0,89		
	Gasproduktionsrate [NI/15min]	0,56		
	durchschnittliche Wasserstoffkonzentration [%]	53,2		
Flexible Betriebsweise	Füllstandserhöhung [%]	10,0	20,0	30,0
	Füllstandserhöhung [l]	6,0	12,0	18,0
	Gasproduktion [NI/d]	58,01	65,19	69,39
	Gasproduktionsrate [NI/l _{Reaktor} *d]	0,88	0,91	0,89
	Gasproduktionsrate nach VE [NI/15min]	1,29	1,91	1,93
	Ø Wasserstoffkonzentration [%]	52,4	53,6	53,1

6.1.2 Flexible Wasserstoffproduktion aus einem kohlenhydratreichem Abwasserstrom aus der Brauereiindustrie

Im weiteren Versuchsverlauf wurde das bisher genutzte Substrat der Wasserstoffstufe durch ein von einer Brauerei bereitgestelltes Abwasser ausgetauscht. Bei diesem Substrat handelte es sich um Heißtrub, ein Abwasserstrom, der beim Brauprozess entsteht, wenn aus der Würze nicht gelöste Hopfenbestandteile, ausgefallenen Eiweiße und Treberreste abgeschieden werden. Dieses Abwasser wies einen niedrigen Feststoffgehalt von 2,97% auf, was aber im Vergleich mit dem zuerst genutzten Abwasser aus der Zuckerindustrie eine Verdreifachung der Feststofffracht entspricht. Entsprechend des hohen Organikanteils an den Feststoffen von durchschnittlich 83,32 %-TR wurde auch die organische Raumbelastung des Wasserstoffreaktors gesteigert.

Um die mit dem Brauereiabwasser erzielten Ergebnisse mit denen zuvor ermittelten vergleichen zu können, wurde nach einer Einfahrphase im Grundlastbetrieb ebenfalls für die flexible Betriebsweise Füllstandserhöhungen um 10, 20 und 30 % vorgenommen. Lediglich die HRT mit der der Reaktor im Grundlastbetrieb gefahren wird, wurde von 1,0 auf 1,5 d leicht erhöht. Ausschlaggebend für diese Entscheidung waren zuvor durchgeführte Batch-Versuche (vgl. Kapitel 4), die auf eine längere Verweilzeit beim Substratabbau schließen ließen. Der Grund dafür dürfte in der komplexeren Substratstruktur zu finden sein. Während das Substrat aus der Zuckerindustrie überwiegend einfach gebaute Kohlenhydrate enthielt, sind im Heißtrub daneben noch komplexere Kohlenhydrate sowie Eiweiße vorhanden, deren Hydrolyse und Abbau mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Zunächst wurde die Versuchsanlage nach der Substratumstellung im Grundlastbetrieb gefahren, um die Leistungsfähigkeit der Modellanlage ohne Einfluss der flexiblen Betriebsweise als Referenz zu ermitteln. Hierbei wurde der Reaktor mit einem Arbeitsvolumen von 60 l bei einem pH-Wert von 5,5 betrieben und es ergab sich eine organische Raumbelastung von 18,75 kg oTR/ (m³ · d) im Mittel. Bei diesen Parametern konnte durchschnittlich pro Tag 76,2 NI Biogas erzeugt werden, dies entspricht einer Gasproduktionsrate von 1,27 NI/ (l_{Reaktor} · d). Die mittlere Wasserstoffkonzentration in dieser Phase betrug 51,2 %. Damit ergab sich in der Einfahrphase ein spezifischer Wasserstofftrag von 34,74 NI H₂/kg oTR. Damit liegt der erzielte Wasserstofftrag unterhalb der in den Batch- und Laboruntersuchungen erreichten Erträgen. Dafür gelang es im Gegensatz zum Laborversuch im halbertechnischen Maßstab eine stabile Wasserstoffproduktion im Fermenter zu etablieren. Exemplarisch ist die tägliche Gasproduktion über einen Zeitraum von 14 Tagen aus diesem Versuchsabschnitt in Abbildung 6-3 dargestellt.

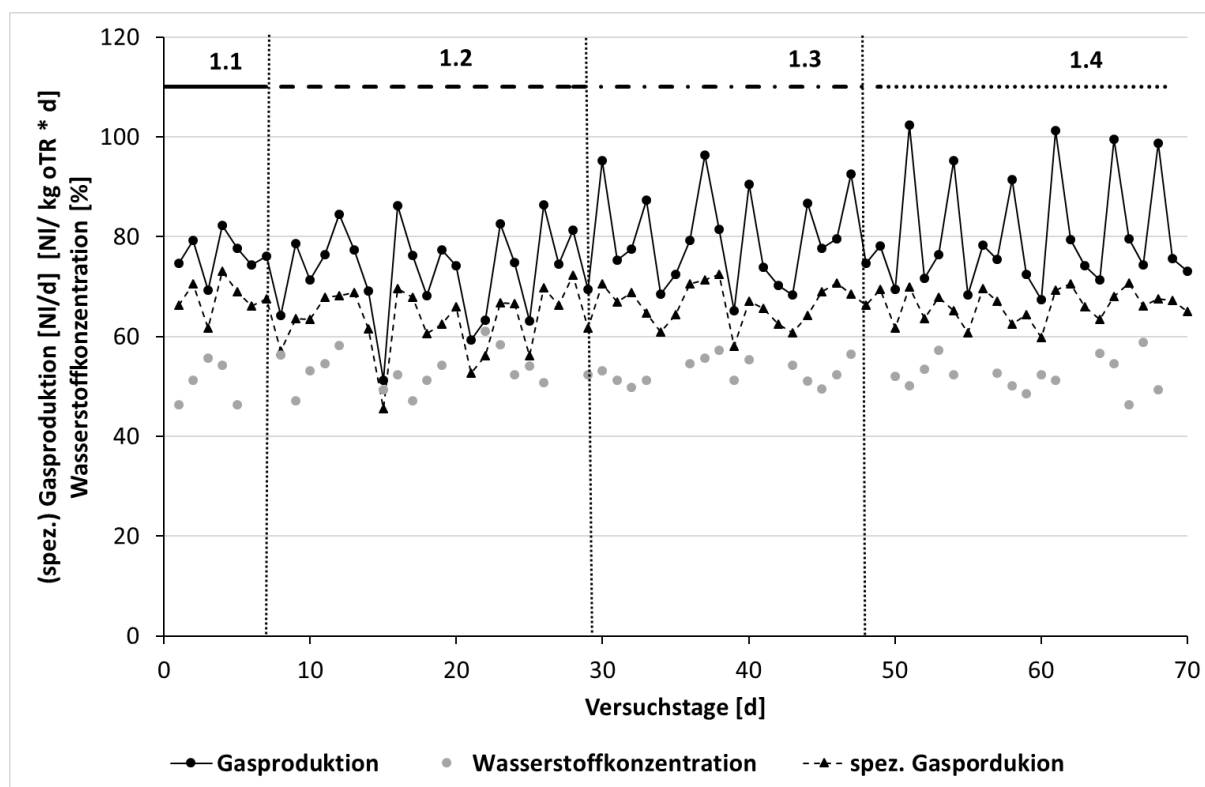


Abbildung 6-3: (spez.) Gasproduktion und Wasserstoffkonzentration von Reaktor 4 während Versuchsreihe 2

In den sich anschließenden Phasen der flexiblen Betriebsführung traten dieselben Effekte auf, die auch bereits bei den vorherigen Versuchen mit Zuckerwasser beobachtet werden konnten. Zum einen kommt es durch die Erhöhung des Füllstands zu einer Verdrängung der Gasphase innerhalb des Reaktors, was unmittelbar zu einem starken aber nur punktuellen Anstieg der Gasbereitstellung führt. Zum anderen bewirkt das mit der Füllstanderhöhung hinzugegebene frische Substrat eine erhöhte Gasproduktionsrate. Die Daten der einzelnen Füllstanderhöhungen mit den Gasproduktionsraten und der Dauer erhöhter Gasproduktion sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst. Im Mittel konnte durch eine Füllstanderhöhung um 10 % des Arbeitsvolumens die Gasproduktionsrate auf 1,43 NI/15 min erhöht werden. Damit konnte die Gasproduktionsrate im Vergleich mit der Einfahrphase beinahe verdoppelt werden. Für die Dauer der erhöhten Gasproduktion konnten Zeiten im Bereich zwischen 7,0 bis 9,5 h gemessen werden. Bei den weiteren Versuchsphasen zeigte sich ebenso wie in der vorangegangenen, dass zwar die Gasproduktionsrate nochmals gesteigert werden konnte, dies aber nicht proportional zur zugegebenen Substratmenge. In der dritten Versuchsphase mit einer Erhöhung des Arbeitsvolumens steigt die Gasproduktionsrate auf 2,13 NI/15 min, was gegenüber der ersten Versuchsphase eine nochmalige Steigerung von 48,95 % bedeutet. Die Dauer der erhöhten Gasproduktion betrug in dieser Versuchsphase zwischen 11,5 und 14,5 h.

Bei der abschließenden vierten Versuchsphase wurde das Arbeitsvolumen um 30 % gesteigert. Hierdurch konnte allerdings keine Steigerung der Gasproduktionsrate mehr erreicht werden. Lediglich die Zeitspanne mit einer höheren Gasproduktionsrate konnte nochmals verlängert werden und steig auf Zeiten zwischen 15,5 und 18,0 h.

Bei der Wasserstoffkonzentrationen im Biogas konnten keine Veränderung durch die flexible Betriebsweise des Fermenters festgestellt werden. Sowohl zwischen den einzelnen Versuchsphase als auch zwischen den Tagen mit und ohne Füllstandserhöhungen konnten keine größeren Schwankungen der Wasserstoffkonzentration festgestellt werden. Die durchschnittliche Wasserstoffkonzentration in der zweiten Versuchsphase betrug 50,8 %, in der dritten 51,6 % und in der vierten 51,3 %.

Tabelle 6-4: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten in den Versuchsreihen 2.2 bis 2.4

Versuchstag	Co-Substrat Menge [l]	Gasproduktion [NI/d]	GPR nach Co-Substrat Zugabe [NI/15min]	Dauer erhöhter Gasproduktion
9	6,1	78,64	0,92	7,0
12	6,0	84,45	1,63	9,5
16	6,0	86,21	1,84	8,5
19	5,9	77,42	0,81	7,0
23	6,0	82,64	1,54	9,0
26	6,1	86,34	1,87	8,0
30	12,1	95,32	2,36	14,5
33	12,0	87,41	1,93	12,0
37	11,9	96,43	2,34	14,5
40	12,1	90,58	2,43	11,5
44	12,0	86,74	1,86	12,5
47	12,0	92,56	1,91	11,5
51	17,9	102,31	2,32	16,0
54	18,0	95,32	1,96	18,0
58	18,1	91,42	2,03	15,5
61	18,1	101,32	2,18	16,5
65	18,0	99,54	2,23	17,5
68	18,0	98,74	2,18	16,5

In Tabelle 6-5 sind Ergebnisse, die mit Brauereiabwasser als Substrat in der Wasserstoffstufe erzielt wurden zusammengefasst:

Tabelle 6-5: Übersicht über die flexible biologische Wasserstoffproduktion aus schwachbelastetem Brauereiabwasser in Reaktor 4 (Versuchsreihe 2)

Versuchsphase	Parameter			
Grundlastbetrieb	AV [l]	60,0		
	HRT [d]	1,5		
	ORB [$\text{kg}_{\text{OTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$]	18,75		
	Gasproduktion [NI/d]	76,2		
	Gasproduktionsrate [$\text{NI}/I_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}$]	1,27		
	Gasproduktionsrate [NI/15min]	0,79		
	durchschn. Wasserstoffkonzentration [%]	51,2		
Flexible Betriebsweise	Füllstanderhöhung [%]	10,0	20,0	30,0
	Füllstanderhöhung [l]	6,0	12,0	18,0
	Gasproduktion [NI/d]	83,51	91,51	98,1
	Gasproduktionsrate [$\text{NI}/I_{\text{Reaktor}} \cdot \text{d}$]	1,26	1,27	1,25
	Gasproduktionsrate nach VE [NI/15min]	1,43	2,13	2,15
	durchschn. Wasserstoffkonzentration [%]	50,8	51,6	51,3

Da sich bei der flexiblen Betriebsweise des Wasserstoffreaktors bereits in den Laborversuchen zeigte, dass der Prozess sich durch zu hohe Organikbelastung von der Wasserstoffproduktion in Richtung der Milchsäure verschieben kann (vgl. Kapitel 5.1), wurden zur besseren Prozessüberwachung bei dieser Versuchsreihe auch Säurespektren der Reaktorproben erstellt (Abbildung 6-4). Dabei zeigte sich, dass vor allem Essig-, Propion- und Buttersäure in den Proben enthalten waren, zudem eine größere Menge Ethanol. Bei den Säuren zeigte sich, dass die Essigsäure zwar die Säure war, die vorrangig von den Mikroorganismen gebildet wurde, aber auch Propion- und Buttersäure in größeren Mengen entstanden sind. Dass neben Essig-, auch Propion- und Buttersäure gebildet wurden, kann auch erklären, dass die spezifische Wasserstoffproduktion unterhalb der Erwartungen geblieben ist. Denn bei der Bildung von Propion- und Buttersäure, wird weniger Wasserstoff freigesetzt als bei der reinen Bildung von Essigsäure.

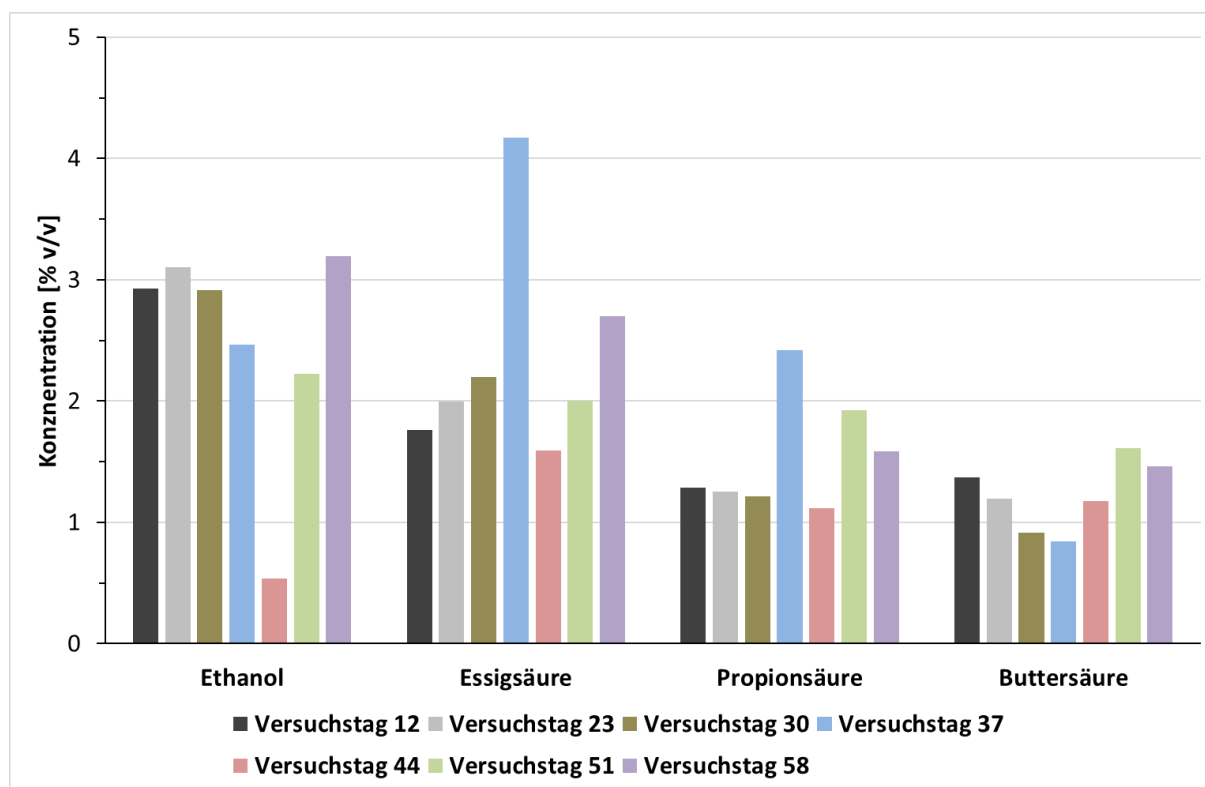


Abbildung 6-4: Säurespektren von Proben des Reaktors 4 während Versuchsreihe 2

6.2 Flexibilisierung der Methanproduktion durch Co-Substratzugabe

Parallel zu den beiden in Kapitel 6.1 beschriebenen Versuchsreihen wurden Versuche zur Flexibilisierung der Rohschlammfäulung mittels Nutzung des Gärrestes des Wasserstoffreaktors als Co-Substrat durchgeführt. Hierzu wurden zwei identische Versuchsreaktoren (s. Kapitel 3.3.3) zur halbertechnischen Rohschlammfäulung (Reaktor 5 und 6) betrieben. Beide Reaktoren mit einem Arbeitsvolumen von 480 l wurden parallel betrieben, wobei Reaktor 6 ausschließlich als Referenz diente und ausschließlich mit Rohschlamm beschickt wurde. Reaktor 5 wurde zweimal wöchentlich (dienstags und freitags) zusätzlich Co-Substrat als Stoßbelastung zugegeben, um die Methanproduktion zu flexibilisieren. Tabelle 6-6 zeigt einen Überblick über die durchgeführten Versuchsreihen.

Tabelle 6-6: Übersicht der Versuchsreihen zur kontinuierliche, flexiblen Methanproduktion im halbtechnischen Maßstab

Versuchsreihe	Versuchsphase	(Grund-)Substrat + Co-Substrat	Betriebsmodus	Arbeitsvolumen [L]	Versuchstage [d]
Reaktor 5 Versuchsreihe1	1.1	Rohschlamm	Einfahrphase	480	14
	1.2	Rohschlamm + Gärrest der dark fermentation (Abwasser aus der Zuckerindustrie)	Stoßbelastung mit 5 % Co-Substrat	480	84
	1.3	Rohschlamm + Gärrest der dark fermentation (Abwasser aus der Zuckerindustrie)	Stoßbelastung mit 10 % Co-Substrat	480	33
Reaktor 6 Versuchsreihe1	1.1	Rohschlamm	Referenz Rohschlammfäulung	480	131
Reaktor 5 Versuchsreihe2	2.1	Rohschlamm	Einfahrphase	480	19
	2.2	Rohschlamm + Gärrest der dark fermentation (Abwasser aus der Brauereiindustrie)	Stoßbelastung mit 2,5 % Co-Substrat	480	35
	2.3	Rohschlamm + Gärrest der dark fermentation (Abwasser aus der Brauereiindustrie)	Stoßbelastung mit 5,0 % Co-Substrat	480	28
Reaktor 6 Versuchsreihe1	2.1	Rohschlamm	Referenz Rohschlammfäulung	480	82

6.2.1 Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und kohlenhydratreichem Abwasser

In einer ersten Versuchsreihe wurde zur Flexibilisierung der Rohschlammfäulung der Gärrest verwendet, der bei der Wasserstoffproduktion aus Abwasser der Zuckerindustrie entstanden war. Als Grundsubstrat wurden bei beiden Reaktoren 5 und 6 Rohschlamm verwendet. Die sich aus der reinen Rohschlammfäulung ergebende HRT lag bei 25 d, sodass hier noch freie Kapazität für die Co-Fermentation bestand. Aus der Beschickung mit Rohschlamm ergab sich für die Reaktoren eine organische Raumbelastung zwischen 0,92 und 2,75 kg oTR/ (m³ · d). Die Schwankung der ORB im Versuchsverlauf ist aus den stofflichen Veränderungen des Rohschlammes über die Versuchszeit zu erklären. So schwankt der TR-Gehalt des Rohschlammes zwischen 4,29 und 6,70 %, der oTR-Gehalt lag in einem Bereich zwischen 58,78 und 70,12 %-TR. Die durchschnittlichen Substratparameter sind in Tabelle 6-8 zusammengefasst.

Tabelle 6-7: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Abwasser aus der Zuckerindustrie im halbertechnischen Maßstab

Versuchsphase	1.1 Einfahrphase	1.2 2,5%- Co-Substrat Zugabe	1.3 5%- Co-Substrat Zugabe
Versuchstag [d]	1-21	22-51	51-81

Tabelle 6-8: Stoffliche Parameter (Durchschnitt) der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Co-Substrat (Versuchsreihen 1.1 bis 1.3) in Reaktor 5

Substrat	TR [%]	oTR [%-TR]	pH-Wert [-]	Organische Säuren [mg/L]
Rohschlamm	5,42	68,72	6,47	1.510
Gärrest (Wasserstoff-) Reaktor 4 (Versuchsreihe 1)	2,69	99,19	5,43	2.248

In der Einfahrphase lag die durchschnittliche, tägliche Gasproduktion von Reaktor 5 bei 214,93 NI/d und bewegte dabei in einem Bereich zwischen 177,32 NI/d und 255,74 NI/d. Bei Reaktor 6 betrug die maximale Gasproduktion in der Einfahrphase 244,94 NI/d, das Minimum lag bei 167,27 NI/d. Im Mittel wurden 203,93 NI/d Biogas produziert.

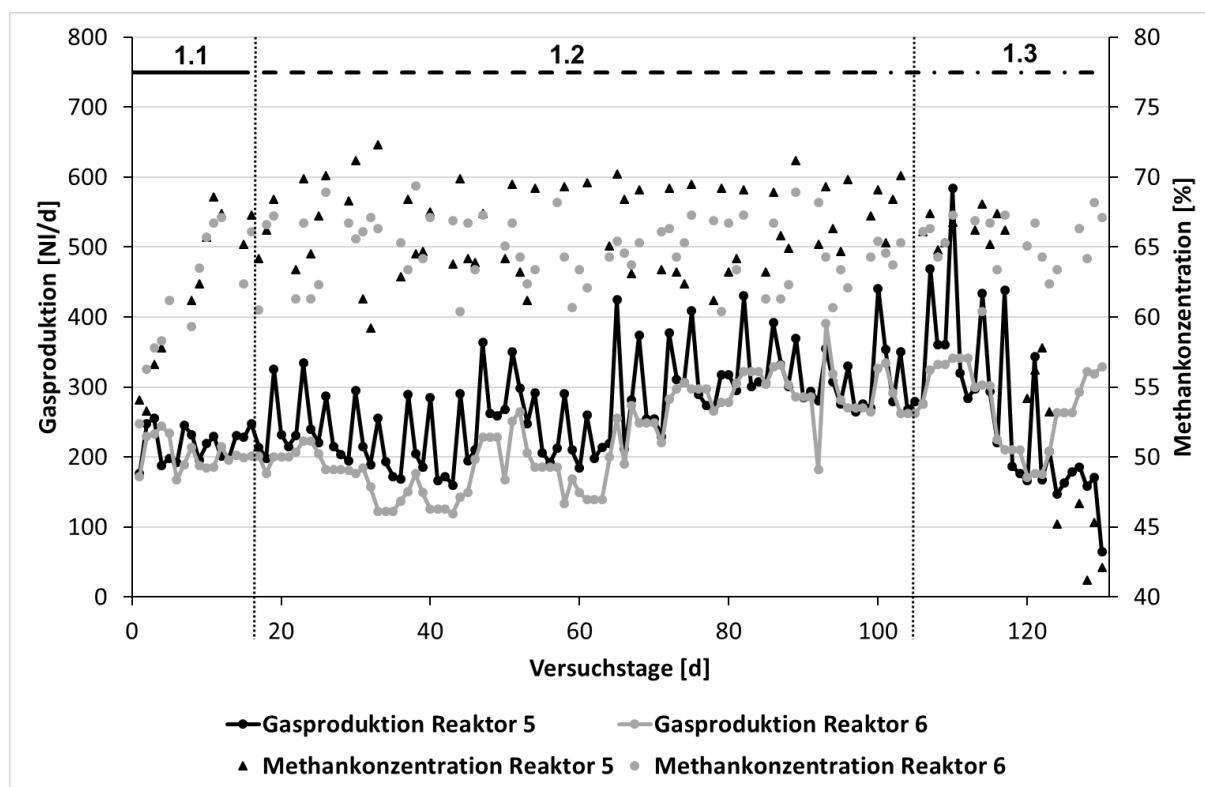


Abbildung 6-5: Gasproduktion und Methankonzentration der Reaktoren 5 und 6 bei den Technikumsversuchen zur flexiblen Methanbereitstellung (Versuchsreihe 1)

Im Anschluss an die 14-tägige Einfahrphase wurde damit begonnen Reaktor 5 dienstags und freitags 24 l Co-Substrat als Stoßbelastung zugegeben. Dadurch konnte die Gasproduktion von Reaktor 5 an diesen Tagen deutlich gesteigert werden. Im Durchschnitt lag sie an diesen beiden Tagen im Zeitraum von 24 h nach der Co-Substrat-Zugabe bei 331,13 NI/d. Die maximale Gasproduktion in dieser Versuchsphase konnte an Versuchstag 82 mit 430,21 NI verzeichnet werden. Die minimale Gasproduktion nach Co-Substrat-Zugabe wurde am 16. Versuchstag mit 248,64 NI verzeichnet. An den übrigen Wochentagen betrug die durchschnittliche Gasproduktion 240,00 NI/d. Somit konnte die Gasproduktion durch den Einsatz von Co-Substrat dienstags und freitags durchschnittlich um 37,9 % gesteigert werden. Im Gegensatz zu den durchgeführten Laborversuchen zu flexiblen Methanbildung blieb die erhöhte Gasproduktion in dieser Versuchsreihe auf den Zeitraum von 24 h nach der Stoßbelastung begrenzt (vgl. Kapitel 5.2). Ein Grund dafür dürfte darin liegen, dass das hier eingesetzte Substrat aus der Zuckerindustrie stammt und sehr leicht biologisch verfügbar ist. Die Dauer der erhöhten Gasproduktion betrug zwischen 8 und 12 Stunden. Die Gasproduktionsrate konnte in diesem Zeitraum im Mittel auf 5,3 NI / 15 min gesteigert werden. Im Vergleich mit der Einfahrphase, wo die Gasproduktionsrate bei 2,12 NI / 15 min lag, entspricht dies einer Steigerung um 150 %. Zudem konnte keine Verschlechterung der Gasqualität an den Tagen mit

Stoßbelastung festgestellt werden. Die Methankonzentration im Biogas betrug dienstags und freitags durchschnittlich 69,3 % und lag damit ca. 3,5 Prozentpunkte über dem Mittel der übrigen Werkzeuge der bei 65,6 % lag.

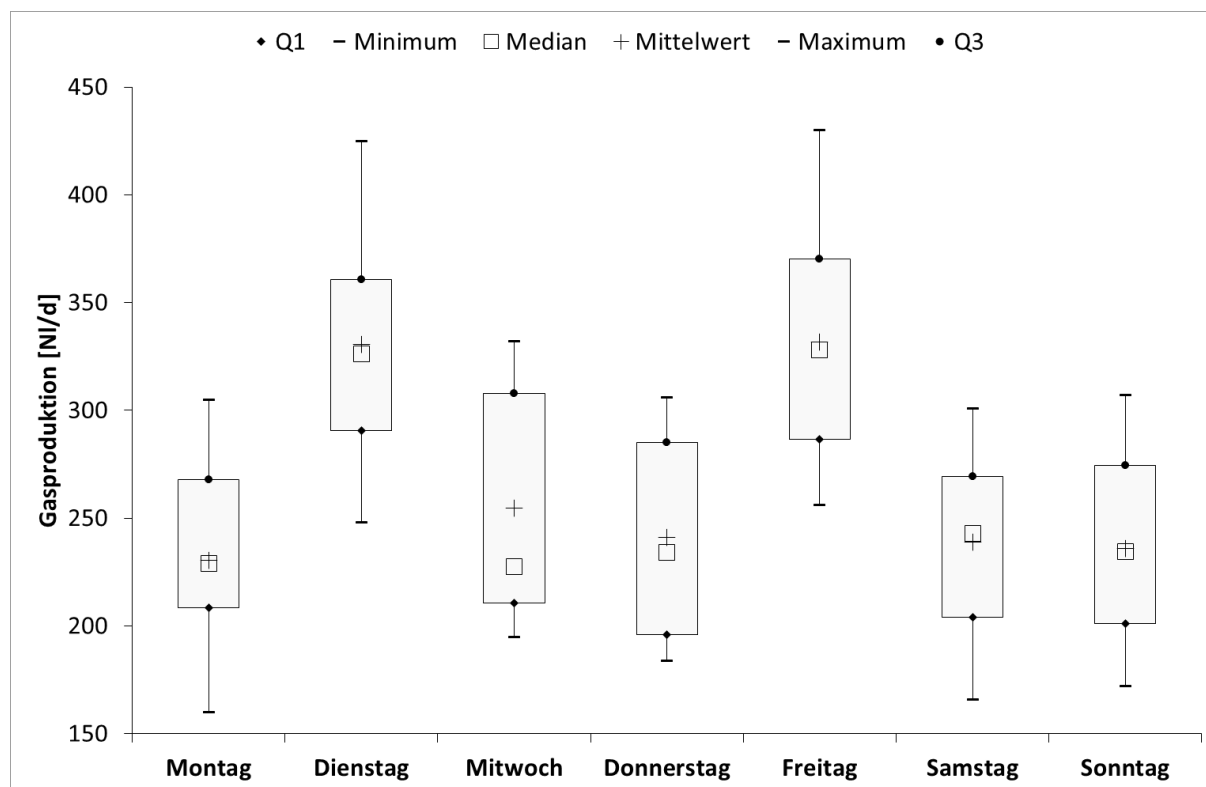


Abbildung 6-6: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 24 l Co-Substrat zweimal wöchentlich

Nachdem erfolgreich gezeigt wurde, dass eine Stoßbelastung an Co-Substrat, die 5 % des Arbeitsvolumens des Fermenters ausmacht, keine negativen Einflüsse auf die Biogasqualität und die Stabilität des biologischen Prozesses zu haben schien, wurde die Menge an Co-Substrat für die Stoßbelastungen ab dem 100. Versuchstag auf 48 l verdoppelt. Wie nach der ersten Versuchsphase zu erwarten war, konnte hierdurch die Gasproduktion an den Tagen der Stoßbelastung nochmal gesteigert werden. Sie betrug zwischen den Versuchstagen 100 und 117 dienstags und freitags im Mittel 452,67 NI/d. Dies entspricht einer Steigerung um 52,41% gegenüber den Tagen ohne Stoßbelastung, an denen im Durchschnitt 297,08 NI produziert wurden. Es fällt auf, dass die Gasproduktion nicht nur im 24-h-Zeitraum nach Zugabe des Co-Substrates erhöht ist, sondern, dass sich der Zeitraum erhöhter Gasproduktion zusätzlich auf den nachfolgenden Tag ausdehnt. Dies spricht dafür, dass die große Menge an Substrat, trotz einer Vorbehandlung im Wasserstoffreaktor, nicht zeitnah abgebaut werden kann. An den Versuchstagen 118 bis 130 konnte beobachtet werden, dass die Gasproduktion von Reaktor 5 sukzessive auf zum Schluss 65 NI/d zurückging. Dies spricht dafür, dass die hier gewählte Menge an Co-Substrat negativen Einfluss auf die

Fermenterbiologie hatte, da sich Organik und auch organische Säuren im Reaktor akkumulierten. Diese konnten dann nicht mehr im ausreichenden Maße von den Mikroorganismen abgebaut werden, was zu einem Absinken des pH-Wertes im Fermenter und infolgedessen zu einer Hemmung der methanogenen Bakterien und zu einer rückläufigen Gasproduktion führte. Bei Beendigung des Versuchs an Versuchstag 131 wurde ein pH-Wert von 5,8 und eine Konzentration an organischen Säuren von 1.806 mg HAc-Äq./l im Fermenter gemessen .

Tabelle 6-9: Übersicht über die durchgeführten Füllstanderhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten

Versuchstag	Co-Substrat Menge [l]	Gasproduktion [NI/d]	GPR nach Co-Substrat Zugabe [NI/15min]	Dauer erhöhter Gasproduktion [h]
16	21,1	248,47	4,88	8,0
19	23,8	326,94	5,01	9,5
23	26,0	334,24	4,98	9,5
26	24,3	287,94	5,24	8,0
30	24,5	295,78	5,78	8,0
33	24,1	256,37	5,67	8,0
37	23,9	289,15	5,21	8,5
40	24,2	285,91	5,38	8,5
44	23,8	290,61	5,67	8,5
47	24,5	364,97	5,21	10,0
51	24,1	350,36	5,04	10,0
54	23,5	292,74	5,37	9,0
58	23,8	291,15	5,62	9,0
61	24,5	260,91	5,41	8,5
65	24,7	425,37	5,56	12,0
68	24,6	374,39	5,41	10,5
72	24,2	378,72	5,29	10,0
75	24,40	409,91	5,34	11,0
79	24,10	318,18	4,97	9,5
82	24,30	430,27	5,45	12,0
86	24,2	392,98	5,21	11,0
89	24,4	369,37	5,17	11,0
93	23,0	355,91	5,08	11,0
96	24,7	330,53	5,13	11,0

6.2.2 Flexible Methanproduktion aus Rohschlamm und vorbehandeltem Brauereiabwasser

In dieser Versuchsreihe wurde die Methanproduktion in Reaktor 5 durch die Nutzung des Gärrestes der Wasserstoffversuche aus Kapitel 6.1.2 flexibilisiert. Reaktor 6 diente dabei wie in der vorangegangenen Versuchsreihe 6.2.1 als Referenz, um die Auswirkung der Co-Substrat-Zugabe auf die anaerobe Rohschlammstabilisierung beurteilen zu können. Der für diesen Versuch verwendete Rohschlamm hatte im Mittel einen TR-Gehalt von 5,75 % und einen oTR-Gehalt von 66,18 %-TR (vgl. Tabelle 6-11). Wie auch die vorangegangenen Versuchsreihen setzte sich diese aus drei Versuchsphasen zusammen: Einer Einfahrphase, in der ausschließlich der auf der Kläranlage anfallende Rohschlamm als Substrat eingesetzt wurde, gefolgt von zwei Versuchsphasen, in denen dem Fermenter zweimal wöchentlich Co-Substrat als Stoßbelastung zugegeben wurde (vgl. Tabelle 6-10). Die Menge dieser Stoßbelastungen betrug in dieser Versuchsreihe zunächst 2,5% des Arbeitsvolumens des Reaktors und damit 12 l, später 5,0 % des Arbeitsvolumens und damit 24 l. Die geringere Menge an Co-Substrat im Vergleich zur Versuchsreihe 6.2.1 ist der Tatsache geschuldet, dass das in dieser Versuchsreihe eingesetzte Co-Substrat mit 2,69 % einen höheren TR-Gehalt aufweist als das zuvor eingesetzte, bei dem der TR-Gehalt mit < 1% sehr gering war. Durch die geringere Menge an Co-Substrat sollte eine Überfrachtung des Reaktors verhindert werden.

Tabelle 6-10: Versuchsphasen der kontinuierlichen Versuche zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und Brauereiabwasser im halbertechnischen Maßstab

Versuchsphase	2.1 Einfahrphase	2.2 2,5%- Co-Substrat Zugabe	2.3 5%- Co-Substrat Zugabe
Versuchstag [d]	1-21	22-51	51-81

Tabelle 6-11: Stoffliche Parameter der Substrate zur flexiblen Methanproduktion aus Rohschlamm und vorbehandeltem Brauereiabwasser im halbertechnischen Maßstab

Substrat	TR [%]	oTR [%-TR]	pH-Wert [-]	Organische Säuren [mg/L]
Rohschlamm	5,75	66,18	6,55	1.770
Gärrest (Output) Wasserstoffreaktor	2,69	98,35	5,45	10.373

Während der Einfahrphase wurde der Reaktor mit einer hydraulischen Verweilzeit von 25 Tagen betrieben, bei einer organischen Raumbelastung von 1,52 kg oTR/m³ · d. Die durchschnittliche Gasproduktion in der Einfahrphase betrug bei Reaktor 5 196,25 NI/d, bei einer minimalen Gasproduktion von 178,81 NI/d und einer maximalen von 212,79 NI/d. Bei Reaktor 6 lag die Gasproduktion in einem Bereich zwischen 177,15 NI/d und 224,17 NI/d. Im Durchschnitt betrug diese 204,35 NI/d. Daraus ergibt sich aus

der reinen Rohschlamm Vergärung im Mittel eine spezifische Gasproduktion von 274,15 NI/kg oTR und eine Gasausbeute von 0,42 NI/(I_{Reaktor} · d).

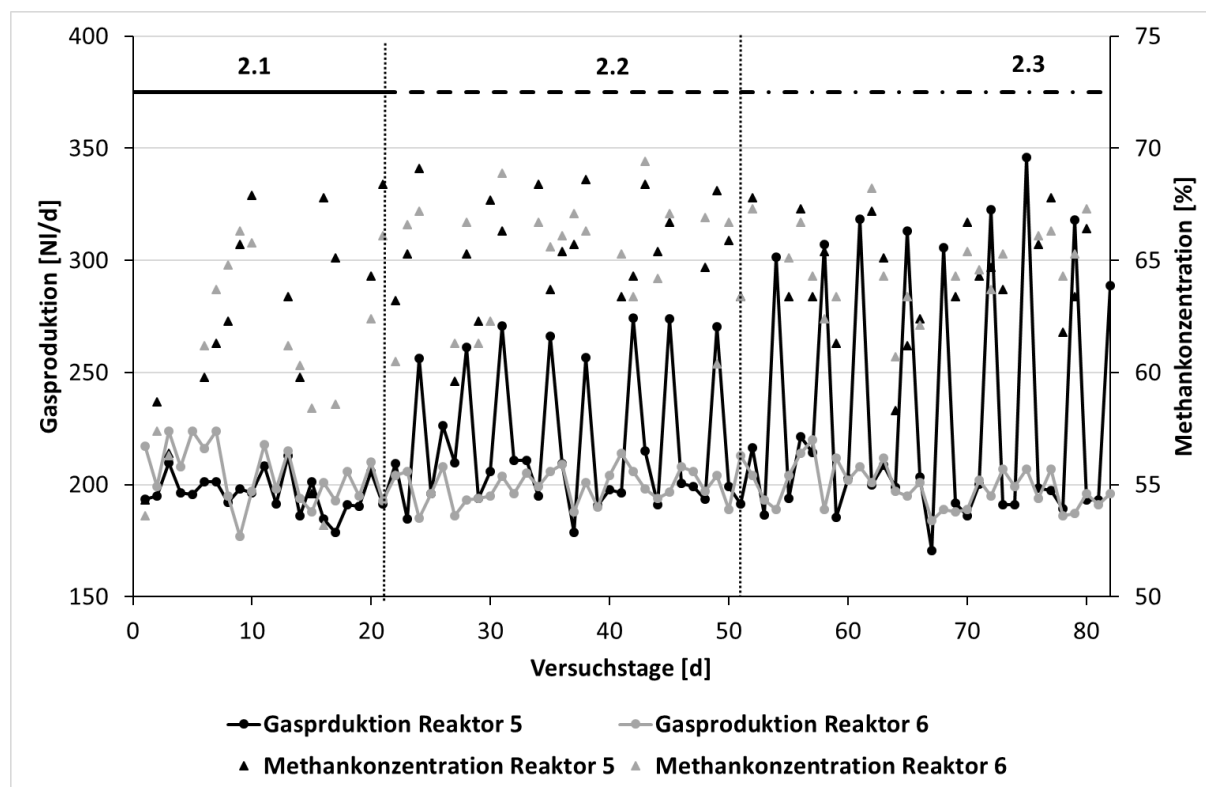


Abbildung 6-7: Gasproduktion und Methankonzentration der Reaktoren 5 und 6 bei den Technikumsversuchen zur flexiblen Methanbereitstellung (Versuchsreihe 2)

Durch die Zugabe von 12 l Co-Substrat in Reaktor 5, was 2,5 % des Arbeitsvolumens entspricht, konnte die Gasproduktion innerhalb eines Tages durchschnittlich auf 266,71 NI/d gesteigert werden (vgl. Abbildung 6-8). Dies entspricht einer Steigerung der Gasbereitstellung an diesem Tag um 35,90 % im Vergleich zur Einfahrphase des Reaktors. Die reaktorspezifische Gasausbeute an diesen Tagen stieg auf 0,56 NI/(I_{Reaktor} · d). Die maximale Gasproduktion an einem Tag mit Stoßbelastung wurde an Versuchstag 42 mit 274,39 NI/d gemessen, die geringste wurde mit 256,39 NI/d am 24. Versuchstag festgestellt. Die Gasproduktionsrate konnte im Anschluss an die Stoßbelastung durchschnittlich auf 4,15 NI/15 min gesteigert werden, gegenüber 2,07 NI/15 min in der Einfahrphase des Reaktors. Der Zeitraum der höheren Gasproduktion betrug zwischen sechs und acht Stunden. Eine Übersicht über die Gasproduktionsraten und Zeitdauern nach jeder durchgeführten Stoßbelastung gibt Tabelle 6-12. Der bei den Laborversuchen mit Rohschlamm und Brauereiabwasser aufgetretene Effekt, dass sich die Phase erhöhter Gasproduktion auch auf den Tag nach der Stoßbelastung erstreckt, konnte hier nicht beobachtet werden. Dies kann auf

die anteilmäßig kleine Menge an Co-Substrat zurückgeführt werden, die hier zum Einsatz kam. Wie auch bereits bei der ersten Versuchsreihe, die mit Reaktor 5 durchgeführt wurde, konnte auch bei der Nutzung des Brauereiabwasser als Co-Substrat keine Verschlechterung der Biogasqualität beobachtet werden. Die Methankonzentration im gebildeten Gas lag in dieser Versuchsphase im Mittel bei 67,4 %, was in etwa der Gaskonzentration in der Einfahrphase entsprach, die bei 66,7 % lag.

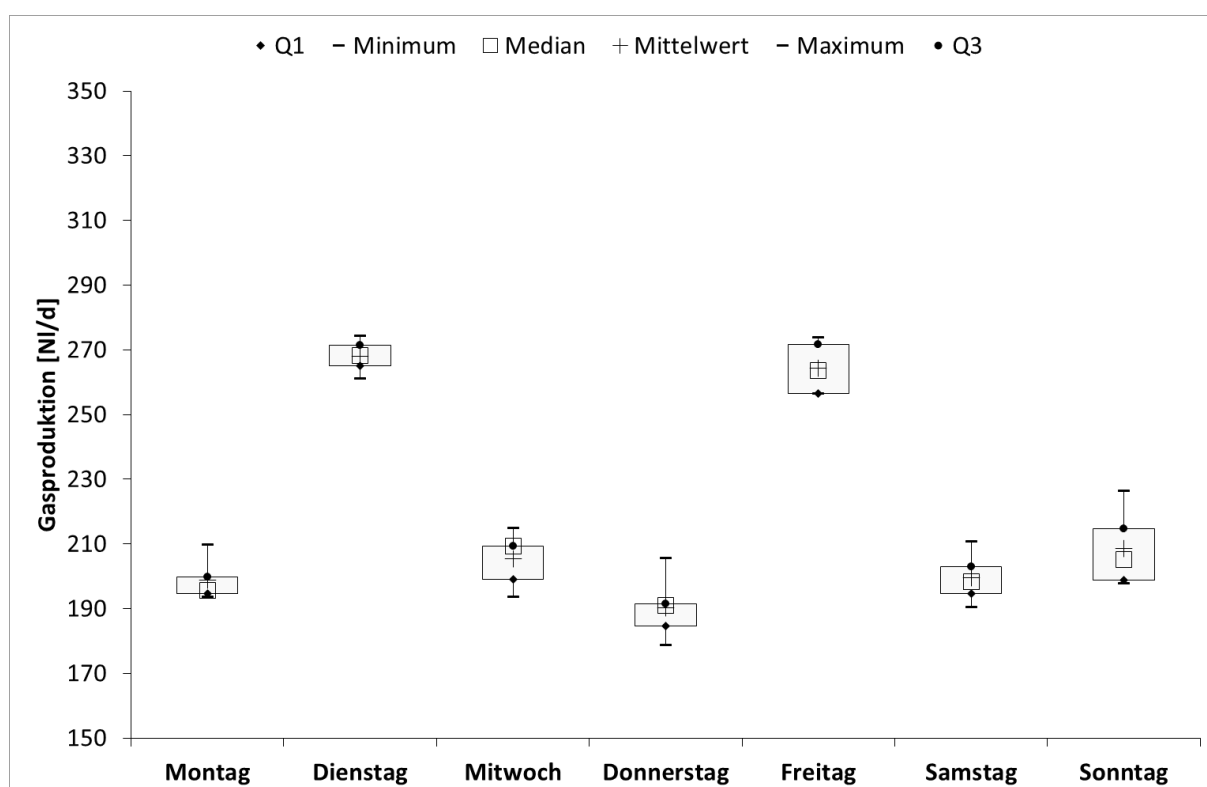


Abbildung 6-8: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 6 l Co-Substrat zweimal wöchentlich

Da durch die Zugabe von 6 l Co-Substrat weder eine Verschlechterung der Biogasqualität noch eine Beeinträchtigung der Fermenterbiologie ausgelöst wurde, wurde in einem nächsten Schritt die Co-Substrat Mengen auf 12 l, bei Beibehaltung der zweimal-wöchentlichen Zugabe verdoppelt. Die dabei erreichte Gasproduktion ist in der folgenden Abbildung 6-9 dargestellt. Bei dieser dritten Versuchsphase konnte festgestellt werden, dass dienstags und freitags – den Tagen der Co-Substrat-Zugabe – die Gasproduktion auf durchschnittlich 313,71 NI/d gesteigert werden konnte. Im Vergleich zu den übrigen Wochentagen konnte die Gasproduktion somit um bis zu 60 % gesteigert werden. Die Werte der erhöhten Gasproduktion liegen dabei zwischen minimal 288,76 NI/d und maximal 345,82 NI/d. Die im Vergleich den vorangegangenen Versuchsreihen größeren Schwankungen können dabei in der wechselnden Beschaffenheit des Co-Substrates liegen, die je nach Betriebsweise der

Wasserstoffstufe unterschiedliche Konzentrationen der organischen Säuren und des gelösten organischen Kohlenstoffs aufwies. Die Konzentration der organischen Säuren im Co-Substrat variierte in dieser Versuchsphase zwischen 6.823 und 12.457 mg HAc-Äq./l. Bezogen auf das Reaktorvolumen konnten die Gasproduktion in dieser Versuchsphase auf 0,65 NI/(l_{Reaktor} · d) gesteigert werden. Die Gasproduktionsrate stieg nach der Stoßbelastung auf 4,59 NI/15 min an. Diese erhöhte Gasproduktion hielt durchschnittlich über 11,5 Stunden an, wobei die einzelnen Zeitspannen zwischen 10 und 13 Stunden betrugen (vgl. Tabelle 6-12). Die durchschnittliche Methankonzentration in dieser Versuchsphase lag für Reaktor 5 bei 64,2 %, beim Referenzreaktor 6 betrug sie 64,5 %.

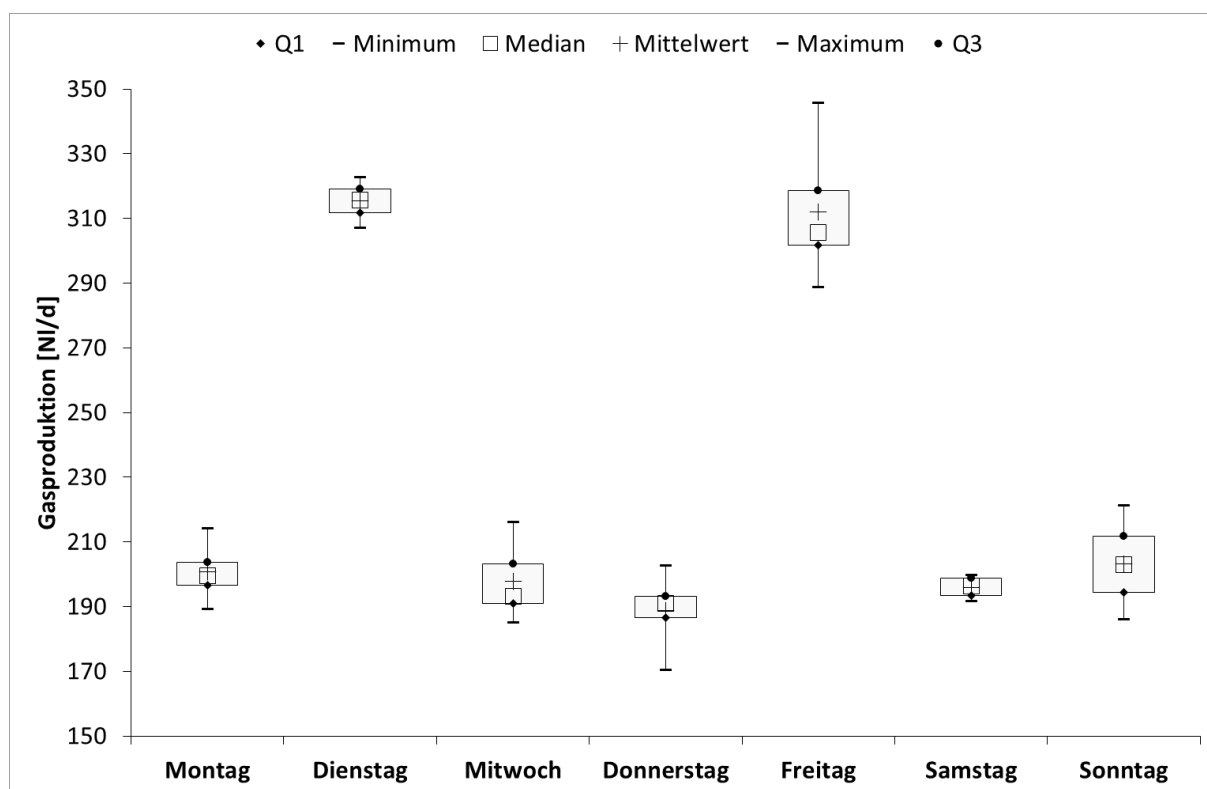


Abbildung 6-9: Gasproduktion in der Methanstufe bei Zugabe von 12 l Co-Substrat zweimal wöchentlich

Tabelle 6-12: Übersicht über die durchgeführten Füllstandserhöhungen und den daraus resultierenden Gasproduktionsraten

Versuchstag	Co-Substrat Menge [l]	Gasproduktion [NI/d]	GPR nach Co-Substrat Zugabe [NI/15min]	Dauer erhöhter Gasproduktion [h]
24	11,8	256,39	4,33	6,0
28	12,1	261,14	3,94	6,5
31	11,9	270,79	4,11	8,0
35	12,0	266,22	4,21	7,5
38	12,1	256,50	4,32	7,0
42	11,9	274,40	4,08	8,0
45	12,1	273,94	4,18	7,5
49	12,0	270,28	3,99	7,0
52	24,1	301,64	4,71	10,0
56	23,9	307,22	4,83	11,5
59	24,1	318,58	4,38	12,0
63	24,0	313,20	4,28	11,0
66	24,1	305,76	4,63	12,0
70	23,9	322,82	4,52	14,0
73	24,0	345,82	4,89	1,5
77	24,1	317,98	4,53	11,0
80	24,1	288,76	4,49	10,5

6.2.3 Auswirkung der flexiblen Betriebsweise auf das Entwässerungsverhalten des Faulschlammes

Die Durchführungen der Stoßbelastungen mit Co-Substrat wirken sich nicht nur auf den biologischen Prozess und die Gasbildung des Fermenters aus, sondern verändern auch die Eigenschaften des ausgefaulten Schlammes. Für eine spätere Umsetzung des Verfahrens in einem größeren Maßstab ist es daher aus energetischer und ökonomischer Sicht notwendig zu untersuchen, inwiefern sich das Verfahren auf die bisherige Verwertung des Faulschlammes auswirkt. Um dies bewerten zu können wurden während der beiden Versuchsreihen Schlammproben der Reaktoren genommen und hinsichtlich ihrer Entwässerungseigenschaften untersucht.

Im Zeitraum der ersten Versuchsreihe wurden drei Pressversuche durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Entwässerbarkeit des Faulschlammes aus Reaktor 5 mit 2,5 bis 3,0 Prozentpunkten leicht unterhalb der Entwässerbarkeit des Referenzschlammes aus Reaktor 6 liegt (vgl. Abbildung 6-10).

In der Versuchsreihe zwei, in der das vorbehandelte Brauereiabwasser als Co-Substrat genutzt wurde, fanden insgesamt sieben Pressversuchen statt, bei denen sich ein ähnliches Bild wie bei der zuvor durchgeführten Versuchsreihe zeigte. Die Entwässerbarkeit des Faulschlammes von Reaktor 6 lag leicht oberhalb der von Reaktor 5. So konnte dem Entwässern des Schlammes aus Reaktor 5 ein durchschnittlicher Feststoffgehalt von 21,59 %-FS erzielt werden, bei Reaktor 6 waren es 22,48 %-FS. Die Unterschiede bei der Entwässerbarkeit des Schlammes waren damit in der zweiten Versuchsreihe geringer als in der ersten und betragen in den einzelnen Entwässerungsversuchen zwischen 0,5 und 1,5 Prozentpunkten.

Erfahrungsgemäß ist dieses Ergebnis in seiner Tendenz auch in die Großtechnik übertragbar. Die etwas schlechtere Entwässerbarkeit könnte zu höheren Entsorgungskosten führen, wobei diese wiederum durch ggf. höhere Abbaugrade und verringerte Schlammengen kompensiert werden könnten.

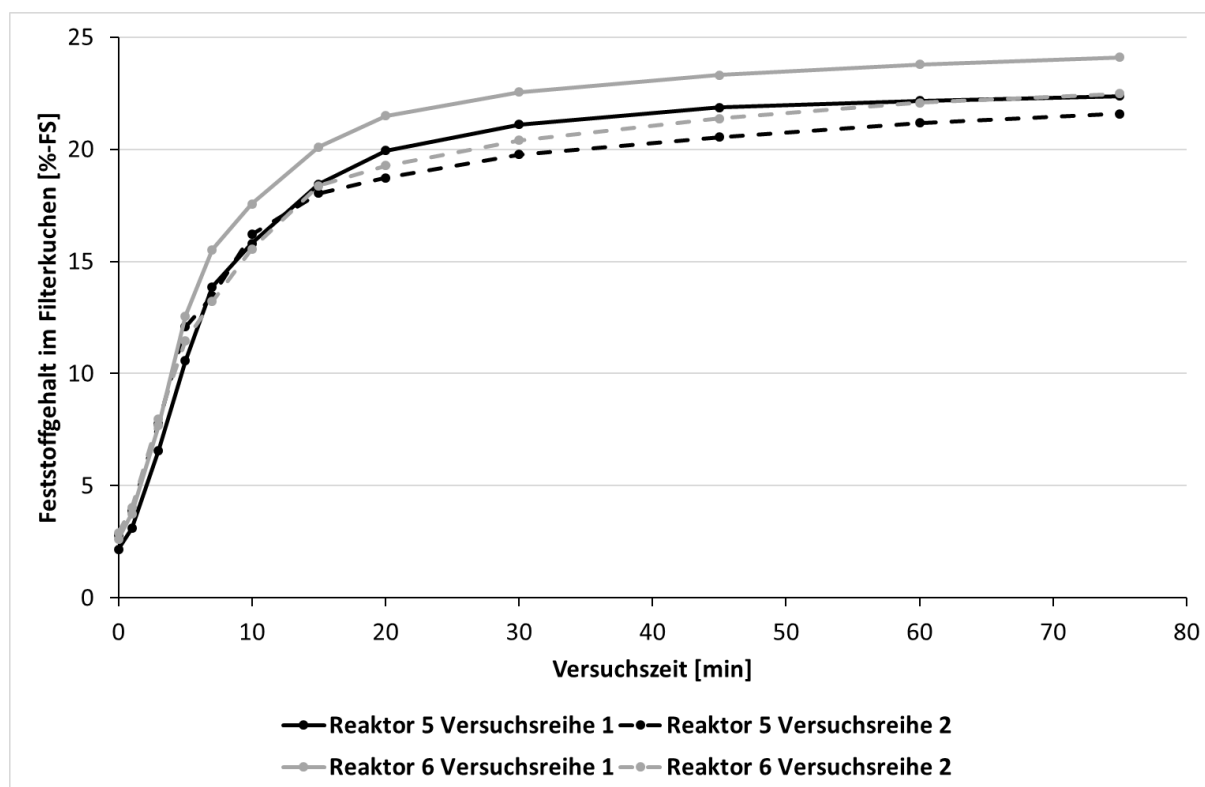


Abbildung 6-10: Ergebnisse der durchgeführten Entwässerungsversuche (Mittelwerte)

7 Kettenverlängerung und Extraktion der Carbonsäuren zur Bereitstellung von Plattformchemikalien

Für die Versuche zur Kettenverlängerung und Extraktion wurde das Sickerwasser aus der Kompostierung als Substrat gewählt, da dieses bereits bei der Eingangsanalytik und den Batch-Untersuchungen die höchste Konzentration an organischen Säuren aufwies. Insgesamt wurden zwei Versuchsreihen mit dem Sickerwasser durchgeführt. Die Zeiträume der einzelnen Versuchsreihen sind in Tabelle 7-1 aufgeführt:

Tabelle 7-1: Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen zur Ethanolreifung und Carbonsäureextraktion

Versuchsreihe	Zeitraum	Versuchstage [d]
1	19.04.2021 – 21.06.2021	71
2	08.06.2021 – 26.07.2021	59

Dabei folgten die beiden Versuchsreihen grundsätzlich demselben Ablauf: Zunächst wurde das verwendete Substrat bei 70 °C für 24 h hygienisiert, um unerwünschte methanogene Bakterien zu inaktivieren. Anschließend wurde der pH-Wert des Substrates unter Verwendung von Natriumhydroxid angehoben bis er in einem Bereich zwischen 6 und 6,5 lag, um optimale Bedingungen für die nachfolgende Ethanolreifung zu schaffen. Der Initialisierung der Ethanolreifung, die unter mesophilen Temperaturbedingungen (35 – 37 °C) durchgeführt wurde, erfolgte durch die Zugabe von 10 g Ethanol je Liter Substrat. Nach einer Woche Ethanolreifung wurde dem Substrat Methyloleat (Verhältnis 1:10) als Extraktionsmittel zugegeben. Zur Quantifizierung des Prozesses wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen und u.a. der pH-Wert, die Säurekonzentration als Essigsäureäquivalent und der Alkoholgehalt bestimmt. Zudem wurde das Säurespektrum ausgewählter Proben bestimmt.

Für die erste Versuchsreihe ist die Veränderung des Säurespektrums während der Ethanolreifung und der sich anschließenden Extraktionsphase in Abbildung 7-1 dargestellt. Zu Beginn des Versuchs ist die Essigsäure mit 1.807 mg/l die vorherrschende Carbonsäure, daneben finden sich noch Propion- und Buttersäure mit 483,37 bzw. 493,21 mg/l. Langkettige Carbonsäuren (C5 bis C7) finden sich nur in geringen Mengen. Zu erkennen ist, dass nach der Zugabe von Ethanol ein Anstieg der organischen Säuren insgesamt zu beobachten ist. So steigt die Menge an Carbonsäuren von zu Versuchsbeginn 3.204,96 mg/l auf 7.989,93 mg/l am Ende der Ethanolreifung an. Der Anstieg der kurzkettigen Säuren, vor allem an Essigsäure von 1807 mg/l im unbehandelten Substrat auf 4314 mg/l in der Spitze, zum Teil auch von Propion- und Buttersäure, kann dabei auf hydrolysierende und versauernde Bakterien im Sickerwasser zurückgeführt werden, die die noch enthaltene Organik weiter

abbauen. Der Anstieg der langkettigen Säuren, insbesondere der Hexansäure, von 149,50 mg/l auf 1.380,38 mg/l, lässt auf eine Kettenverlängerung von Essigsäure über Butter- hin zur Hexansäure schließen, die im Zuge der Ethanolreifung stattfand. Daneben steigt auch die Menge an Valeriansäure von 90,99 mg/l auf 374,91 mg/l und die von Heptansäure von 65,91 mg/l auf 87,02 mg/l.

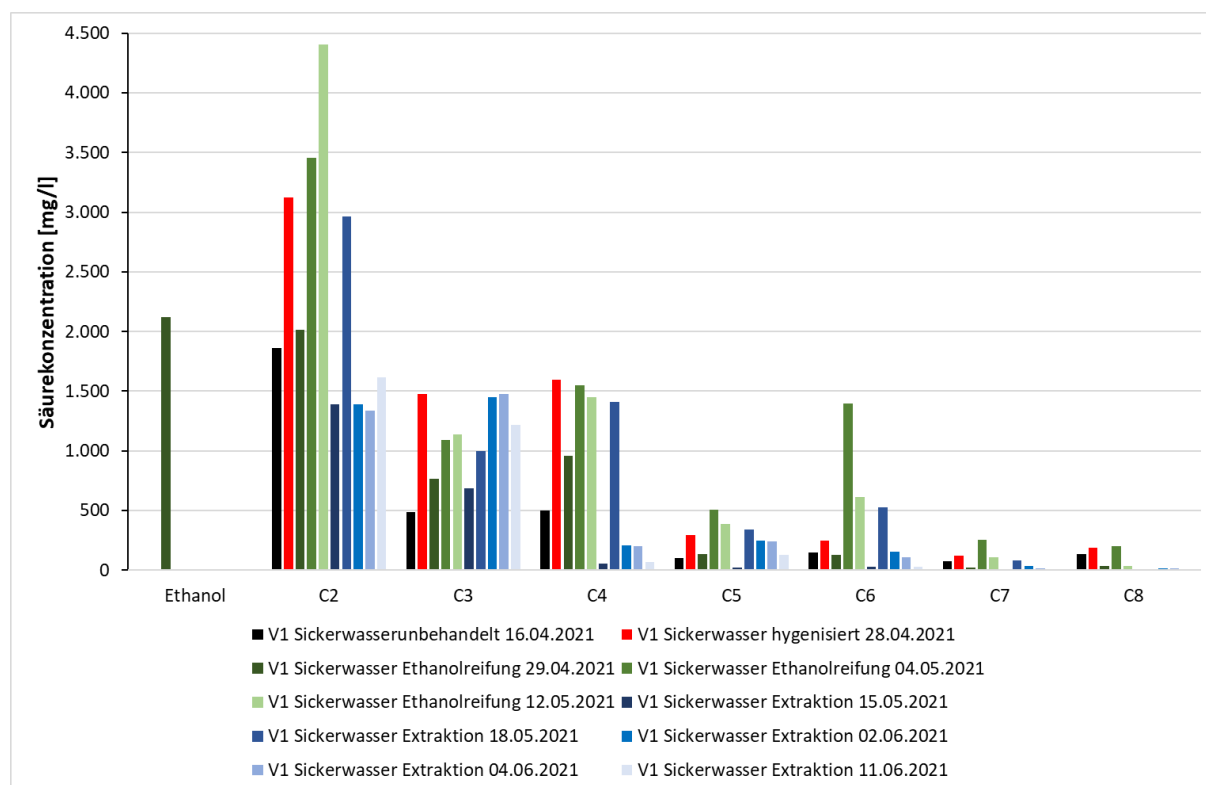


Abbildung 7-1: Entwicklung der organischen Säuren und Ethanol im Sickerwasser während der Versuchsreihe 1

In der zweiten Versuchsphase nach der Ethanolreifung schließt sich die Extraktion der entstandenen Säuren an. In dieser Versuchszeit nahm die Gesamtmenge an Carbonsäuren im Sickerwasser nach Zugabe des Extraktionsmittels zunächst von 7.989,93 mg/l auf 2.242,93 mg/l ab. Dies deutete darauf hin, dass unpolare Carbonsäuren aus dem Sickerwasser in das Extraktionsmittel übergegangen sind. Allerdings konnten im Extraktionsmittel kaum Säuren nachgewiesen werden, wie in Abbildung 7-2 zu sehen ist. Bei vielen Proben konnten keine unpolaren Carbonsäuren oder wenn, dann nur in geringen Konzentrationen (< 200 mg/l) gemessen werden. Als einzige Säure konnte Hexansäure am 15.05.2021 mit 889,18 mg/l in höherer Konzentration gemessen werden. Allerdings nimmt auch die Konzentration an Hexansäure im weiteren Versuchsverlauf ab, bis sie nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Insgesamt konnten im Extraktionszeitraum vom 12.05. bis 11.06.2021 lediglich 40 – 1.557 mg unpolaren Carbonsäuren (C 4 – C 10) in einen Liter Extraktionsmittel überführt werden. Ursachen dafür könnten

in mikrobiologischen Abbauprozessen liegen, bei denen die Carbonsäuren verstoffwechselt werden. Um eine Biogasbildung während des Versuchszeitraumes im Reaktor auszuschließen, wurde die Gasphase regelmäßig im Zuge einer Gasmessung analysiert. Dabei konnten weder Methan noch Kohlendioxid detektiert werden. Des Weiteren kann auch ein Fehler bei der Lagerung der Proben, ihrem Transport oder ihrer Analytik nicht ausgeschlossen werden.

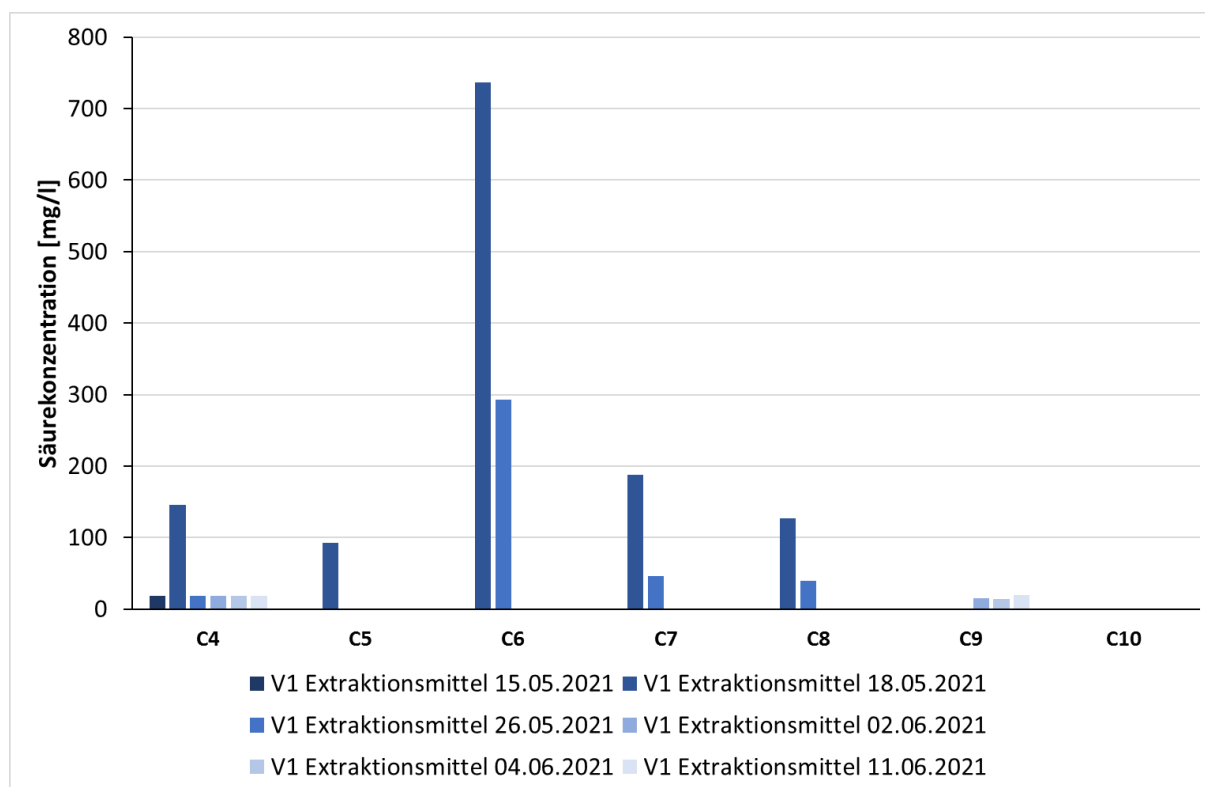


Abbildung 7-2: Entwicklung der organischen Säuren im Extraktionsmittel während der Versuchsreihe 1

Die zweite Versuchsreihe wurde im Zeitraum vom 08. Juni bis 26. Juli 2021 durchgeführt. Im Gegensatz zu Versuchsreihe 1, in der nur eine einmalige Ethanolzugabe zu Beginn der Ethanolreifung stattfand, wurde hier auch im späteren Versuchsverlauf (30. Juni 2021) noch einmal Ethanol zugegeben. Dadurch sollte untersucht werden, ob so zusätzlich unpolare Säuren gebildet werden können. Über die gesamte Versuchsreihe hinweg konnten bei allen Carbonsäuren höhere Konzentrationen über den Versuchszeitraum festgestellt werden, als dies in der ersten Versuchsreihe der Fall war (vgl. Abbildung 7-3). Bereits zu Versuchsbeginn enthielt das eingesetzte Sickerwasser 13.645,80 mg/l an Carbonsäuren. Den größten Anteil machte wiederum die Essigsäure mit 5.911,06 mg/l aus, aber auch Propionsäure (2.324,34 mg/l), Buttersäure (3.641,88 mg/l) und Valeriansäure (1.015,16 mg/l) lagen zu Versuchsbeginn bereits in höheren Konzentrationen vor. Im Versuchsverlauf konnte die Konzentration an Essigsäure auf 8148 mg/l gesteigert werden. Im Vergleich mit

Versuchsreihe eins ist dies eine Steigerung der Konzentration um über 80 %. Zudem kann eine Steigerung bei den Konzentrationen im Bereich der langkettigen Carbonsäuren festgestellt werden. Die Konzentration an Hexansäure stieg von 609,75 mg/l auf 1.599,62 mg/l, die an Heptansäure von 110,32 mg/l auf 464,38 mg/l und die an Oktansäure von 33,29 mg/l auf 211,97 mg/l.

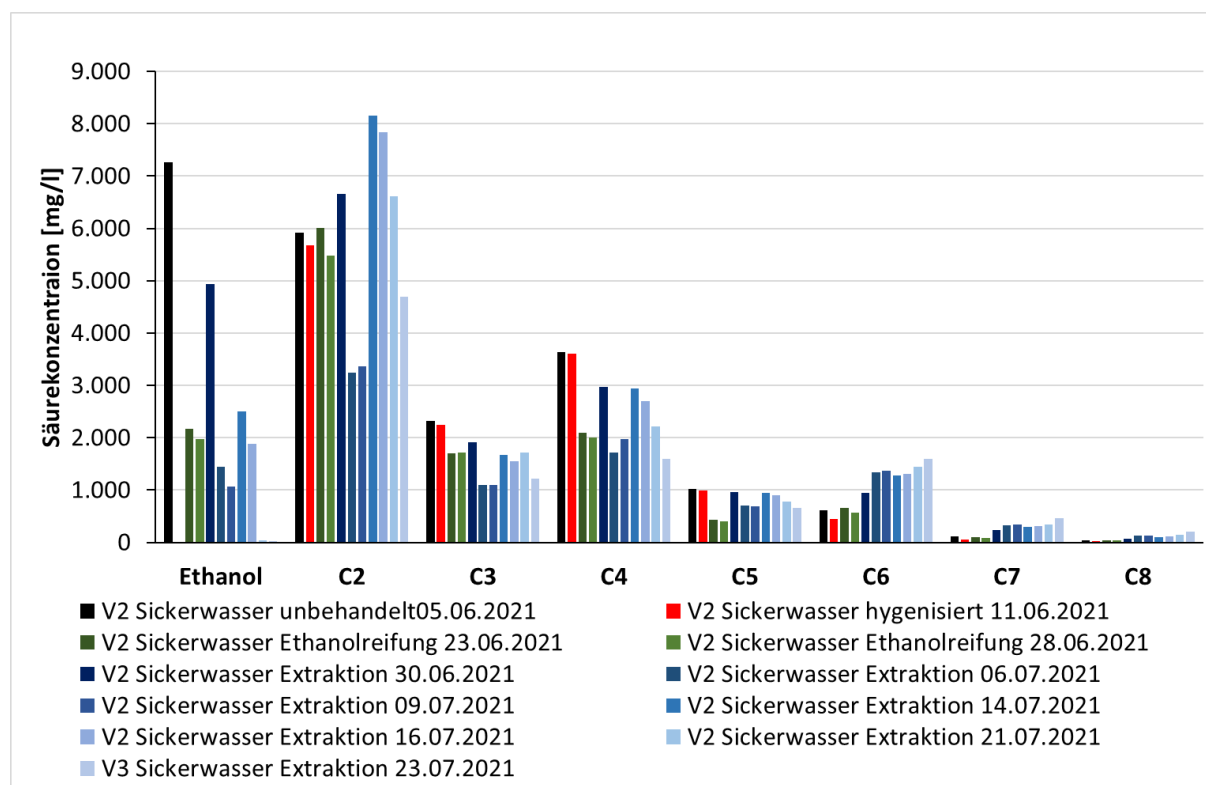


Abbildung 7-3: Entwicklung der organischen Säuren durch die Zugabe von Ethanol und der anschließenden Extraktion mittels Methyloleat im Zeitraum vom 06.05.2021 bis 26.07.2021

Auch konnten bei dieser Versuchsreihe unpolare Carbonsäuren im Extraktionsmittel gemessen werden. In der Abbildung 7-4 ist der Verlauf der Carbonsäurekonzentrationen im Extraktionsmittel vom 30.06. bis 23.07.2021 dargestellt. Insgesamt konnten im Verlauf der Extraktionsphase 3.681,30 mg/l an Carbonsäuren in das Extraktionsmittel überführt werden. Den größten Anteil daran hat Hexansäure mit 1.748,34 mg/l. Danach folgen Heptansäure mit 766,62 mg/l und Oktansäure mit 535,55 mg/l. Zudem konnten Buttersäure (276,97 mg/l) und Valeriansäure (307,09 mg/l) sowie Spuren von Nonansäure mit 46,73 mg/l nachgewiesen werden.

Kettenverlängerung und Extraktion der Carbonsäuren zur Bereitstellung von Plattformchemikalien

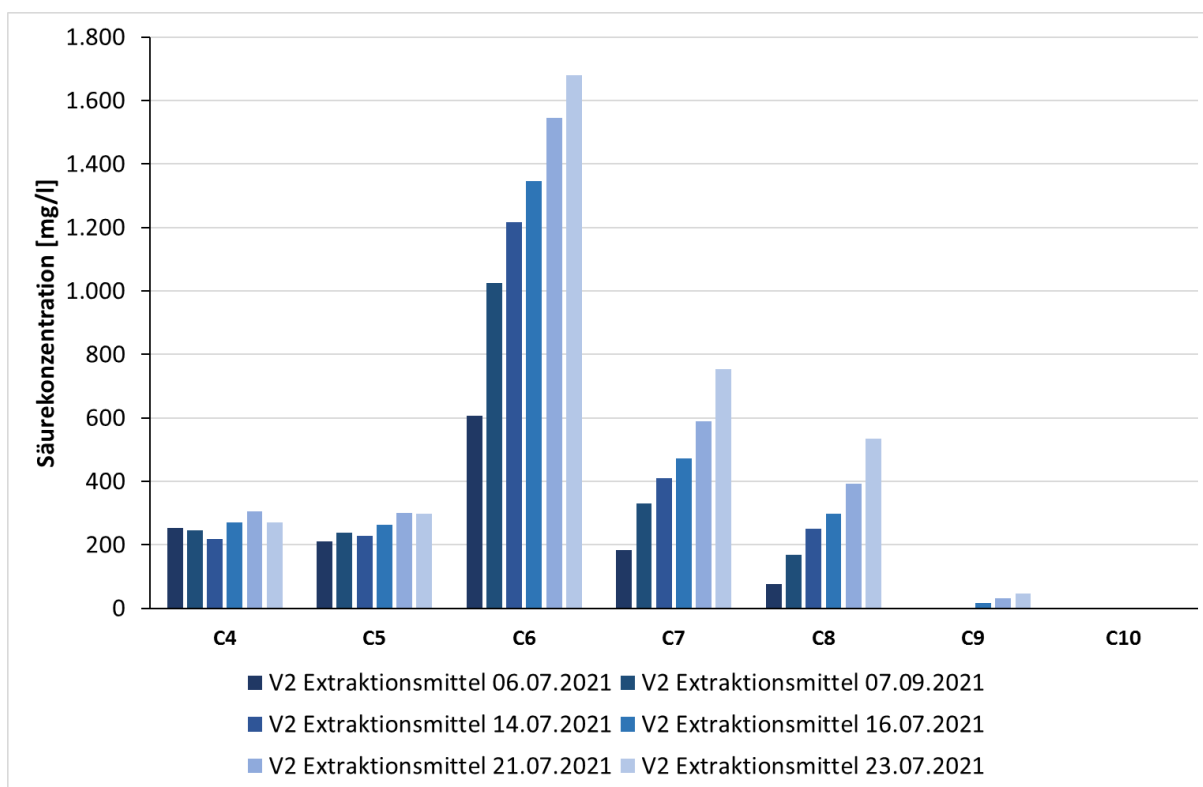


Abbildung 7-4: Entwicklung der organischen Säuren im Extraktionsmittel während der Versuchsreihe 2

8 Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

Unter Einbeziehung der in Kapitel 6 erzielten Ergebnisse wurde eine Machbarkeitsbetrachtung durchgeführt, in deren Mittelpunkt die technische Realisierbarkeit der einzelnen Systemkomponenten betrachtet wurde. Dabei wurden die einzelnen Systemkomponenten – neben den beiden biologischen Stufen - auch die für den Betrieb notwendigen Zwischenprodukt- und Substratspeicher, unter dem Aspekt der technischen Ausführbarkeit unter Berücksichtigung der Prozessparameter und den Vorteilen hinsichtlich Ökonomie und Ökologie bewertet. Hierzu wurde ein mögliches Anlagenkonzept für eine kommunale Kläranlage erdacht und die einzelnen Komponenten schrittweise evaluiert.

8.1 Betrachtetes Anlagenmodell

Als Beispiel für die Machbarkeitsbetrachtung dient eine kommunale Kläranlage mit einer Ausbaugröße von 70.000 EW und einem durchschnittlichen Rohschlammanfall von 200 m³. Die anaerobe Stabilisierung des entstehenden Rohschlamm erfolgt in einem Faulbehälter mit einem Arbeitsvolumen von 5.400 m³, hinzu kommt ein Gasspeicher mit einem Volumen von 600 m³. Unter der Annahme von einer Faulzeit von 20 d für den Rohschlamm ergibt sich eine freie Kapazität von 1.400 m³ im Faulbehälter, die grundsätzlich für eine Co-Vergärung genutzt werden kann. Bei der Bestimmung der freien Kapazität wurde bewusst die obere Grenze der empfohlenen Faulzeit von 20 d verwendet (vgl. Tabelle 8-1), um einen stabileren Faulprozess zu erzielen, der auch bei flexibler Betriebsweise die Stabilisierung des anfallenden Rohschlammes gewährleisten kann.

Tabelle 8-1: Kennwerte einer anaeroben Stabilisierung für Klärschlamm (MUNLV, 2001)

Anlagengröße [EW]	<50.000	50.000-100.000	>100.000
Faulzeit [d]	20-30	15-20	15-18
Organische Raumbelastung [kg oTR / m ³ · d]	1,5	3,0	4,5
Organische Säuren (HAC-Äq.) [mg/l]	< 300 im täglichen Betrieb		

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

Da die Energieautarkie der Kläranlage durch die reine Vergärung des Rohschlammes nicht erreicht werden kann, ist die Einbindung von weiteren erneuerbaren Energieträgern notwendig. Die erste Erweiterung im betrachteten Anlagenmodell stellt die Integrierung einer Anlage zur kombinierten Wasserstoff- und Methanproduktion aus Co-Substrat dar. Hierzu werden ein Speicher zur Annahme und Zwischenspeicherung des Co-Substrates, ein Wasserstoffreaktor, ein Zwischenspeicher für den Gärrest, ein Gasspeicher und einer Brennstoffzelle benötigt. Zudem wird als weitere erneuerbare Energiequelle eine Windkraftanlage auf dem Gelände der Kläranlage errichtet. Das so erweiterte Anlagenschema ist in Abbildung 8-1 dargestellt.

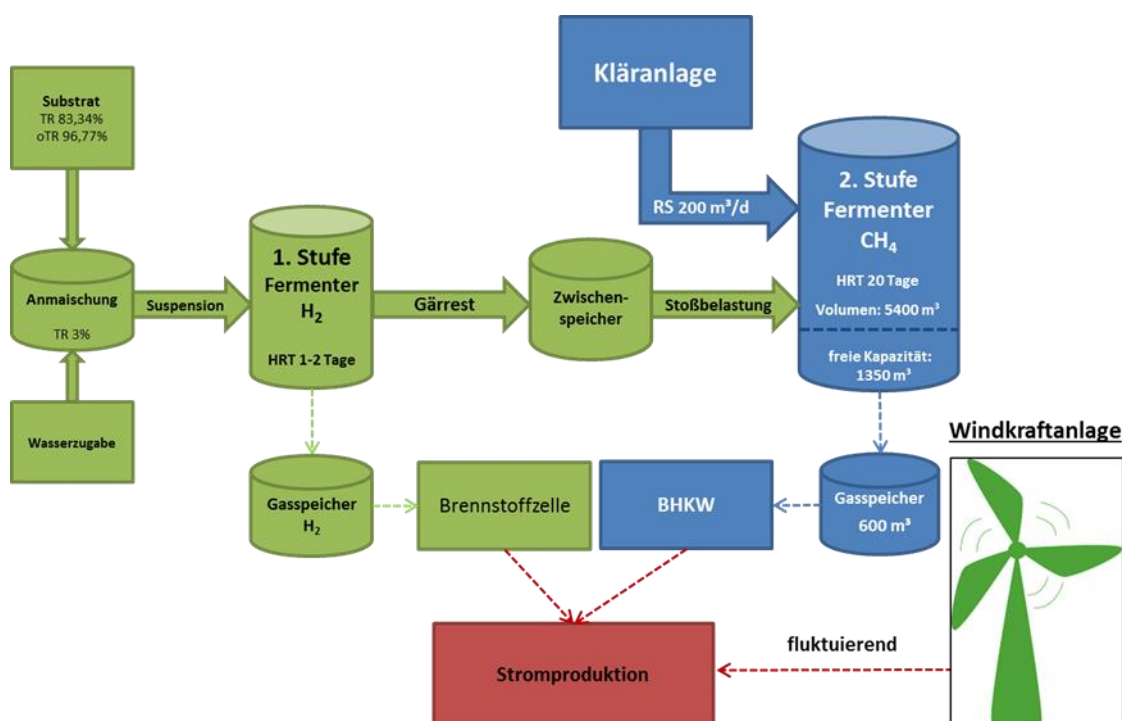


Abbildung 8-1: Übersicht über das betrachtete Konzept für die energieautarke Kläranlage (SPEIKER, 2018)

Da sich bei den Versuchen zur flexiblen anaeroben Wasserstoffproduktion (vgl. Kapitel 5.1 und 6.1) sowohl Probleme bei der Stabilität des biologischen Prozesses als auch eine unbeständige Gasproduktion zeigten, wird in dieser Betrachtung nur der Betrieb der Methanproduktion flexibilisiert. Die Wasserstoffstufe dient lediglich zur kontinuierlich Wasserstoffproduktion und zur Vorbehandlung des Co-Substrates, trägt aber nicht zur Kompensation von Residuallasten bei.

8.2 Energieverbrauch und auftretende Residuallasten

Die betrachtete Kläranlage hatte im Jahr 2014 einen Bedarf von 1,08 GWh an elektrischer Energie. Zur besseren Einordnung ist der Gesamtstromverbrauch in Abbildung 8-2 statistisch als Stromverbrauch pro 15-Minuten-Intervall ausgewertet worden. Im Diagramm ist zu erkennen, dass der Strombedarf im Mittel 119,67 kWh/15 min beträgt, sowie dass sich 90% des Strombedarfs in einer Größenordnung zwischen 79 und 154 kWh/15 min bewegt. Nur in 1% der über das Jahr betrachteten 35040 15-Minuten-Intervallen ist der Strombedarf geringer als 79 kWh. Dagegen liegt er bei 10 % dieser Intervalle über 154 kWh/15 min und erreichte 2014 in der Spitze einen Maximalwert von 247,67 kWh/15 min.

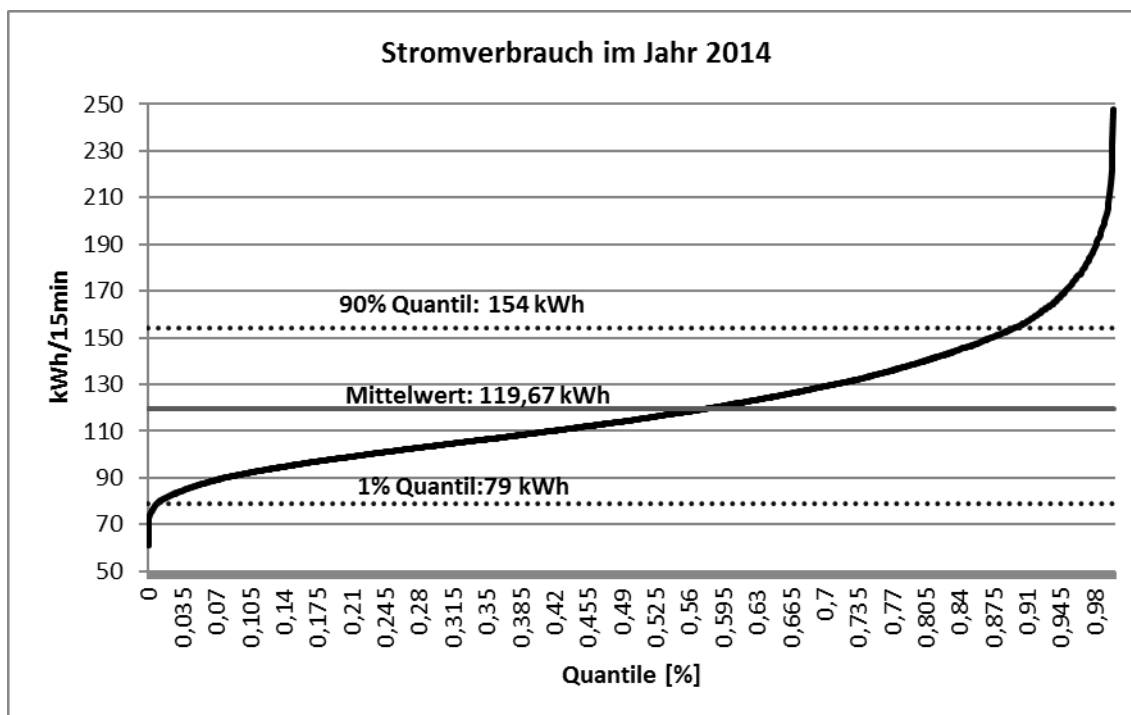


Abbildung 8-2: Statistik des Stromverbrauchs im Jahr 2014 (SPIEKER, 2018)

Neben der statistischen Auswertung wurde auch der Lastverlauf im zeitlichen Verlauf betrachtet, um typische Lastverläufe identifizieren zu können. Ein solcher typischer Lastverlauf ist in Abbildung 8-3 für eine Woche beispielhaft dargestellt. Zu erkennen ist, dass der Stromverbrauch an den einzelnen Tagen sich häufig stark ähnelt, z.B. am 11., 12. und 13. April. An diesen Tagen bewegt sich der Stromverbrauch in der zuvor beschriebenen Größenordnung zwischen 79 und 154 kWh/15 min, die durch die beiden Quartile begrenzt ist. Deutlich zu erkennen ist auch der erhöhte Strombedarf zwischen 6:00 und 20:00 Uhr. Eine Erklärung für den erhöhten Bedarf in diesem Zeitfenster könnte sein, dass zu diesen Zeiten die Bevölkerung wach ist und vermehrt Tätigkeiten

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

nachgeht, als dies in den Nachtstunden der Fall ist. Dadurch wird tagsüber eine höhere Abwassermenge produziert, die dann in der Kläranlage behandelt werden muss. Zudem ist in diesen Zeiten auch das Betriebspersonal der Kläranlage im Dienst und Aggregate, wie z.B. Kammerfilterpressen in Betrieb sind, die nachts nicht betrieben werden. Neben diesen typischen Lastverläufen treten auch unregelmäßig Lastspitzen wie beispielsweise am 14. April auf, bei denen der Strombedarf auf 160 bis 180 kWh/15 min ansteigt. Anhand des beispielhaften Lastverlaufes ist bereits abschätzbar, dass für einen energieautarken Betrieb Regelenergie kurzfristig verfügbar sein muss.

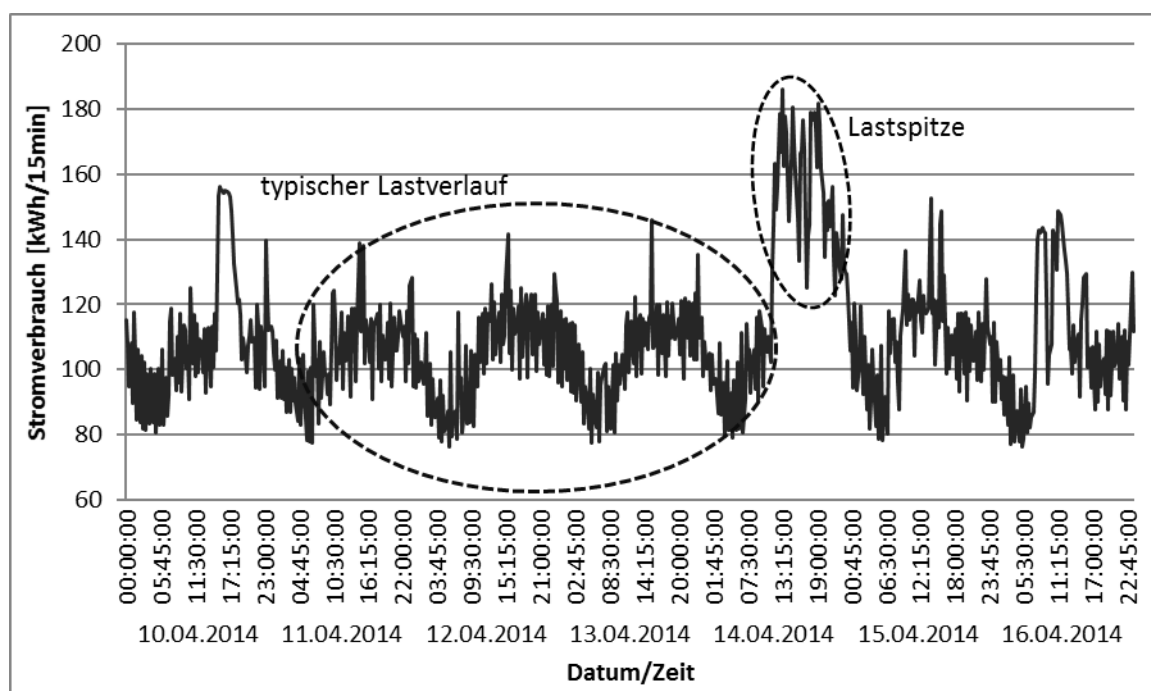


Abbildung 8-3: Strombedarf der Kläranlage im Wochenverlauf vom 10. bis 16. April 2014 (SPIEKER, 2018)

Nach Betrachtung des Energieverbrauchs der Kläranlage wurde in einem nächsten Schritt bestimmt, welche Energie durch die Rohschlammfäulung der Kläranlage zur Verfügung gestellt werden kann. Dies geschah anhand von Gleichung 8-1. Auf Grundlage der Betriebsdaten der Kläranlage wurde für die Gasproduktionsrate aus der Rohschlammfäulung $0,00198 \text{ NI}/(15\text{min} \cdot I_{\text{Reaktor}})$ bei einer Methankonzentration im Biogas von 58 % angenommen. Das installierte BHKW verfügte über einen elektrischen Wirkungsgrad von 35 %.

$$E_{BHKW} = GPR_{CH_4} * V_F * \eta_{BHKW,el.} * H_{U,Methan} * C_{CH_4} \quad \text{Gl. (8-1)}$$

mit

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

E_{BHKW}	Stromerzeugung des BHKW aus der Rohschlammfäulung [kWh/15 min]
GPR_{CH_4}	Gasproduktionsrate aus Rohschlammfäulung [NI/(15min · m ³ _{Reaktor})]
V_F	Volumen Faulraum [m ³]
$\eta_{BHKW,el.}$	elektrischer Wirkungsgrad des BHKW [%]
$H_{U,Methan}$	Heizwert Methan [kWh/m ³]
c_{CH_4}	Methankonzentration im Biogas [%]

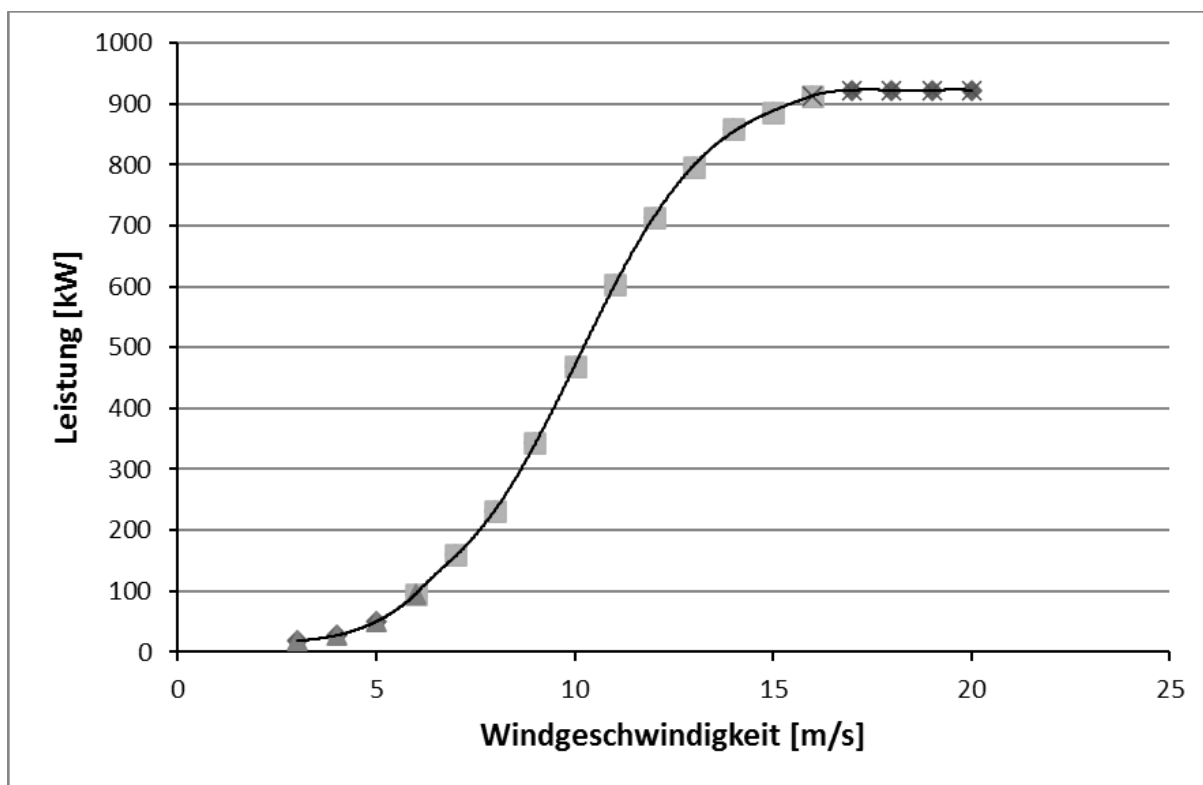


Abbildung 8-4: Leistungskennlinie einer 900 kW Windkraftanlage (SPIEKER, 2018)

Die Kläranlage erzeugt mit den zuvor beschriebenen Randbedingungen im Grundlastbetrieb 21,7 kWh elektrischen Strom pro 15 min. Die durch flexible Methanproduktion abzudeckenden Residuallasten wurden nach Gleichung 8-2 berechnet. Dabei wurde vom Strombedarf der Kläranlage, die zum jeweiligen Zeitpunkt vorherrschende Strombereitstellung durch das BHKW über die Rohschlammfäulung durch die Brennstoffzelle aus der Wasserstoffproduktion und die Windkraftanlage subtrahiert.

$$E_{Res} = E_{Verbrauch} - E_{BHKW} - E_{BZ} - E_{WKA}$$

Gl. (8-2)

mit

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

E_{Res}	zu kompensierende Residuallast [kWh/15 min]
$E_{\text{Verbrauch}}$	Bedarf der Kläranlage an elektrischer Energie [kWh/15 min]
E_{BHKW}	elektrische Energie aus der Rohschlammfäulung [kWh/15 min]
E_{BZ}	elektrische Energie aus der Wasserstoffproduktion [kWh/15 min]
E_{WKA}	elektrische Energie von der Windkraftanlage [kWh/15 min]

Für die Berechnung der Strombereitstellung der Windkraftanlage wurden Wetterdaten des Deutschen Wetterdienstes zur den Windgeschwindigkeiten im Jahr 2014 sowie die in Abbildung 8-4 dargestellte Leistungskennlinie einer 900-kW-Windkraftanlage, die 2018 von SCHOTH erstellt wurde, genutzt. Es ist zu erkennen, dass die gewählte Windkraftanlage erst ab einer minimalen Windgeschwindigkeit von 3 m/s Leistung bereitstellt. Die maximale Leistung von 900 kW wird bei einer Windgeschwindigkeit von 15 m/s erreicht. Höhere Windgeschwindigkeiten bewirken keine weitere Steigerung der Anlagenleistung.

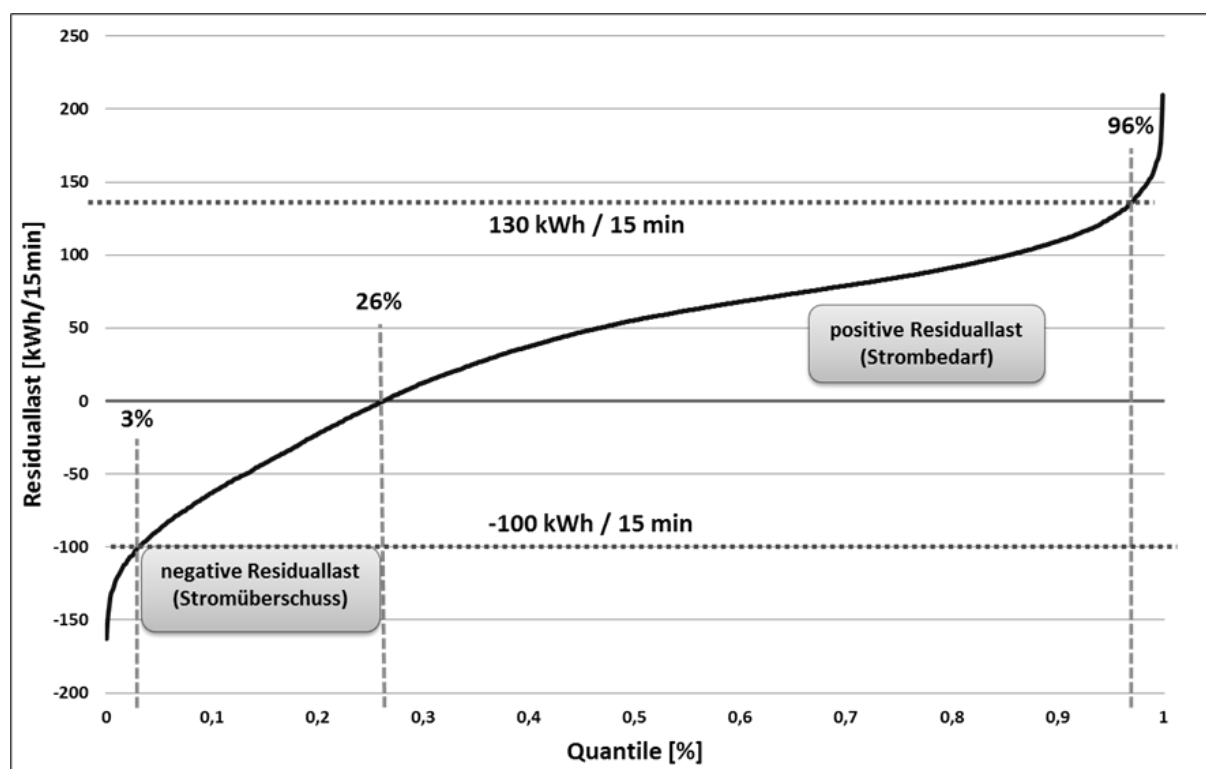


Abbildung 8-5: Statistische Auswertung der Residuallasten der Kläranlage bei Nutzung der Brennstoffzelle, der Windkraftanlage und des BHKWS bei ausschließlicher Rohschlammfäulung zur Methanbereitstellung (SPIEKER, 2018)

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

Die sich ergebenden Residuallasten bei Nutzung des Rohschlammes zur Methanbereitstellung, des Brauereiabwassers zur Wasserstoffbereitstellung und der Windkraftanlage sind in Abbildung 8-5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl positive wie auch negative Residuallasten im Jahresverlauf auftreten. Liegt eine positive Residuallast vor, so bedeutet dies, dass der Stromverbrauch der Kläranlage höher ist als die Summe der Stromerzeugung durch das BHKW, der Brennstoffzelle und der Windkraftanlage. Ist der Stromverbrauch der Kläranlage jedoch geringer als die Strombereitstellung, so ist die Residuallast negativ. Die überschüssige elektrische Energie könnte dann beispielsweise ins Stromnetz eingespeist werden. Zu erkennen ist, dass 26% der auftretenden Residuallastwerte negativ sind und demnach einen Stromüberschuss darstellen. Im Gegensatz dazu sind 74% der Werte positiv und zeigen einen Strombedarf an, der durch flexible Biogasbereitstellung gedeckt werden soll. Von diesen positiven Residuallasten liegt der überwiegende Teil in einer Größenordnung bis 130 kWh/15 min. Nur in 4% der Fälle sind die positiven Residuallasten größer als 130 kWh/15 min und erreichen Lastspitzen mit mehr als 200 kWh/15 min.

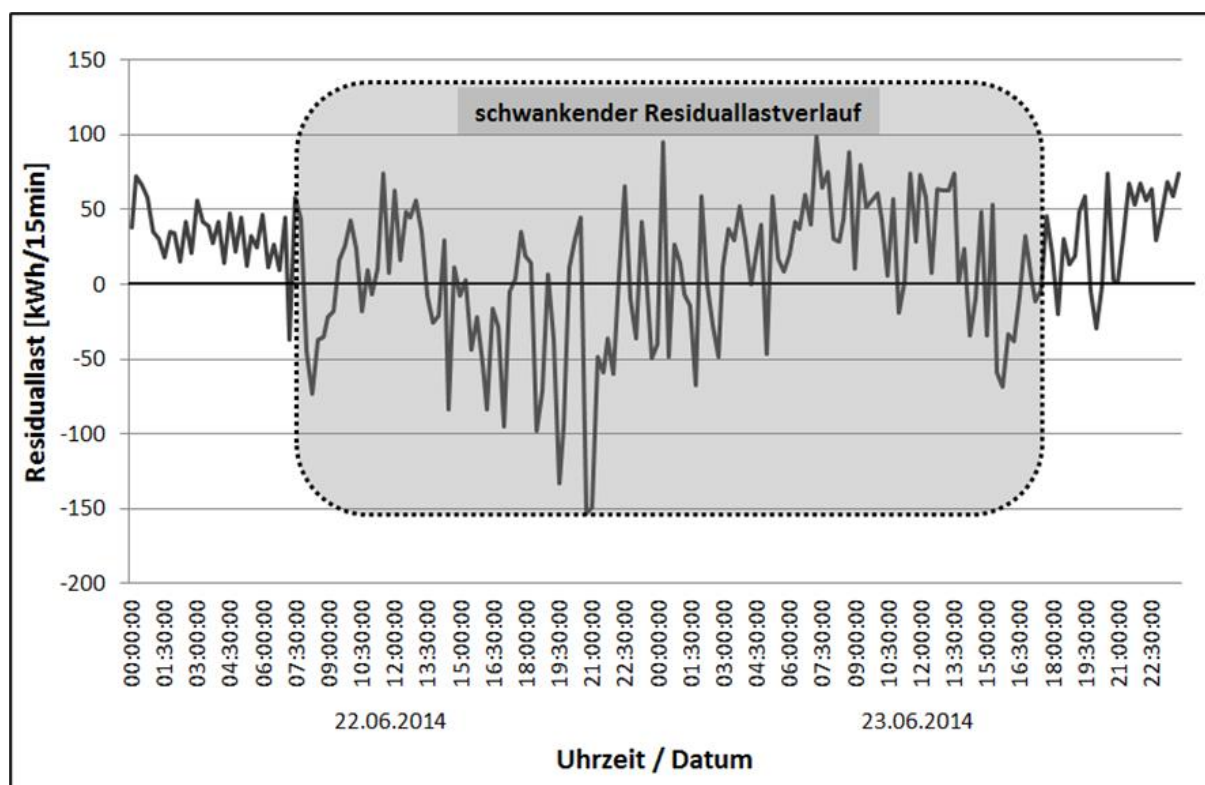


Abbildung 8-6: Exemplarische Darstellung des schwankenden Residuallastverlaufs am 22. und 23. Juni 2014 (SPIEKER, 2018)

Neben den Größen der auftretenden Residuallasten muss auch der Zeitraum betrachtet werden, in dem sie ausgeglichen werden müssen. Wird die Veränderung der Residuallasten im Tagesverlauf betrachtet, so ist zu erkennen, dass positive und negative Residuallasten oftmals nur in kurzen Zeitfenster auftreten und einander abwechseln. Exemplarisch ist dies für den 22. und 23. Juni 2014 in Abbildung 8-6 dargestellt. Zum Teil ist die Zeitspanne einer auftretenden positiven Residuallast kleiner als eine Stunde. Für den Ausgleich dieser Residuallasten soll in erster Linie das im Gasspeicher gespeicherte Biogas in Verbindung mit dem BHKW genutzt werden. Ein Ausgleich über eine flexible Co-Substrat-Zugabe wäre hier nicht zielführend, da sich die zusätzliche Biogasbildung dann vsf. in einen Zeitraum mit negativer Residuallast verschieben würde und die zusätzliche Energie dann in einer Zeit zur Verfügung steht, in denen bereits ausreichend Energie bereitgestellt wird. Daher wurden die auftretenden positiven Residuallasten in zeitliche Kategorien anhand ihrer Zeitspanne eingeteilt. Insgesamt wurden sie in sieben Kategorien mit Zeitdauern von 10 bis 70 Stunden Dauer eingeteilt. Die Quartile über die Zeitspanne der positiven Residuallasten zeigt Abbildung 8-7. Wie zu erkennen ist, treten 60% der positiven Residuallasten mit einer Zeitspanne von unter 1,25 h auf. Bei 80% der auftretenden positiven Residuallasten beträgt die Zeitspanne 10 h oder weniger. Fast alle positiven Residuallasten (98%) bleiben mit ihrer Zeitspanne unter 70 h Dauer. Die maximale Zeitdauer einer positiver Residuallast betrug 223,75 h und fällt in den Zeitraum vom 16. bis 28. September 2014.

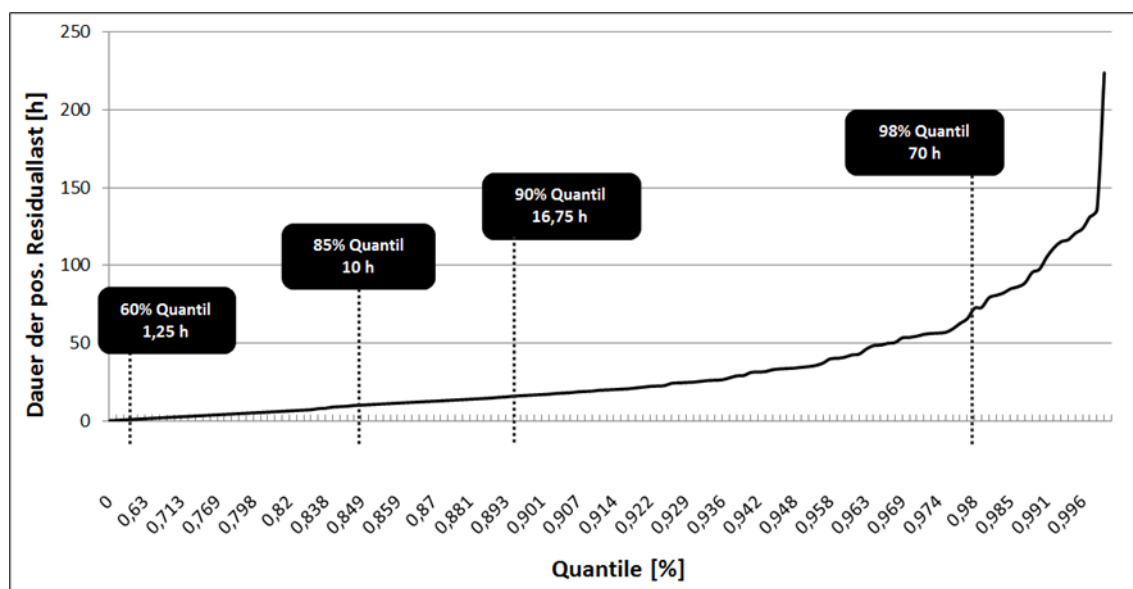


Abbildung 8-7: Darstellung der Zeitspanne der positive Residuallasten über die Quartile (SPIEKER, 2018)

8.3 Berechnung der notwendigen Mengen an Co-Substrat

Nach der Auswertung der auftretenden positiven Residuallasten hinsichtlich Größe und Zeitdauer wurden die Residuallasten in sieben Kategorien eingeteilt, die sich in erster Linie nach der Dauer der auftretenden positiven Residuallast richten. Jeder Kategorie wurde auf Grundlage der Versuchsergebnisse aus Kapitel 6.2 eine bestimmte Menge an Co-Substrat zugeordnet, die als Stoßbelastung in den Faulraum gegeben wird, um die auftretende Residuallast in der Folge durch eine verstärkte Methanbereitstellung auszugleichen. Die für diese Berechnung angenommenen Gasproduktionsraten sind in Abbildung 8-8 abgebildet. Zu erkennen sind die Gasproduktionsraten in $[\text{Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot 15\text{min})]$ über die jeweilige Höhe der Stoßbelastung in $[\%]$ des Arbeitsvolumens (AV) als Minimal- sowie Maximalfunktion. Für die Grundlastphase wird eine Gasproduktionsrate von $0,00198 \text{ Nm}^3/(\text{m}^3 \cdot 15\text{min})$ angenommen.

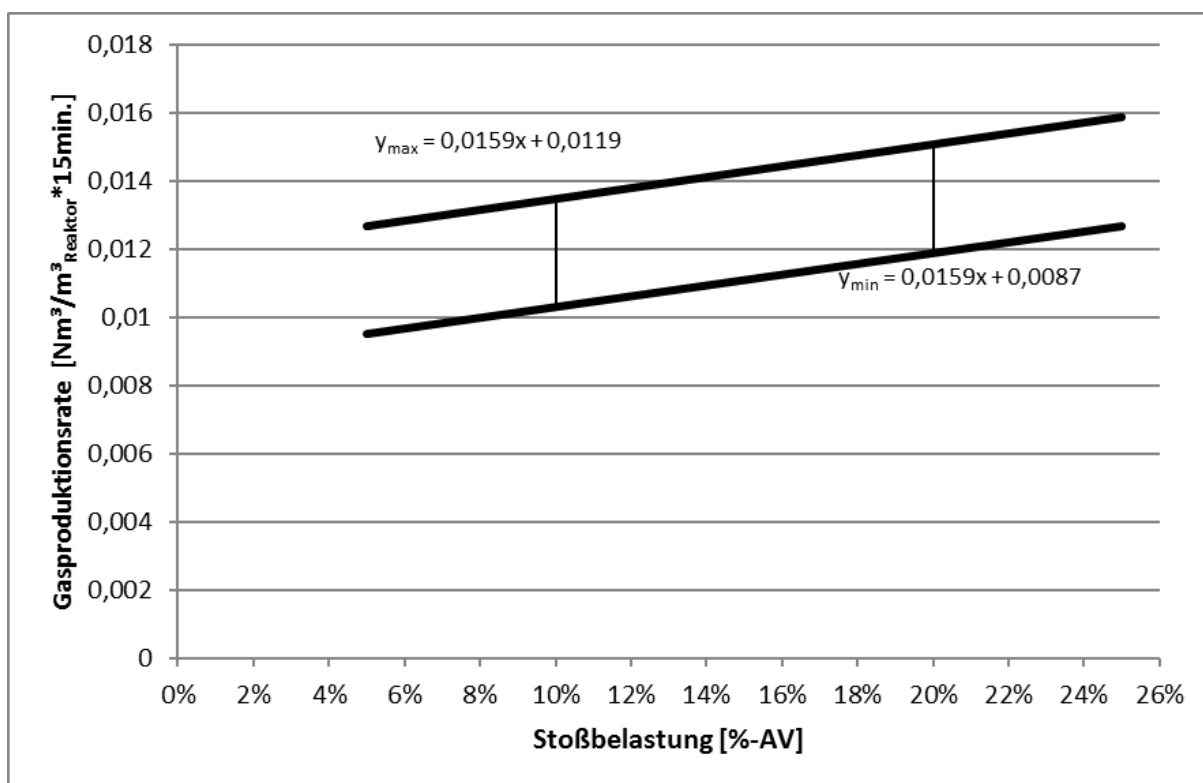


Abbildung 8-8: Entwicklung der Gasproduktionsrate in Abhängigkeit von der Co-Substrat-Menge (SPIEKER, 2018)

Auch die Dauer der jeweiligen erhöhten Gasproduktion infolge Stoßbelastung konnte anhand der Versuchsergebnisse als Funktion dargestellt werden. In Abbildung 8-9 ist sie in $[\text{h}]$ über die Höhe der Stoßbelastung in $[\% \text{ des AV}]$ - ebenfalls als Minimal- sowie Maximalfunktion – einsehbar. Zu beachten ist, dass die Werte für Mengen, die

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

oberhalb der in den Versuchen eingesetzten Mengen durch Extrapolation ermittelt wurden.

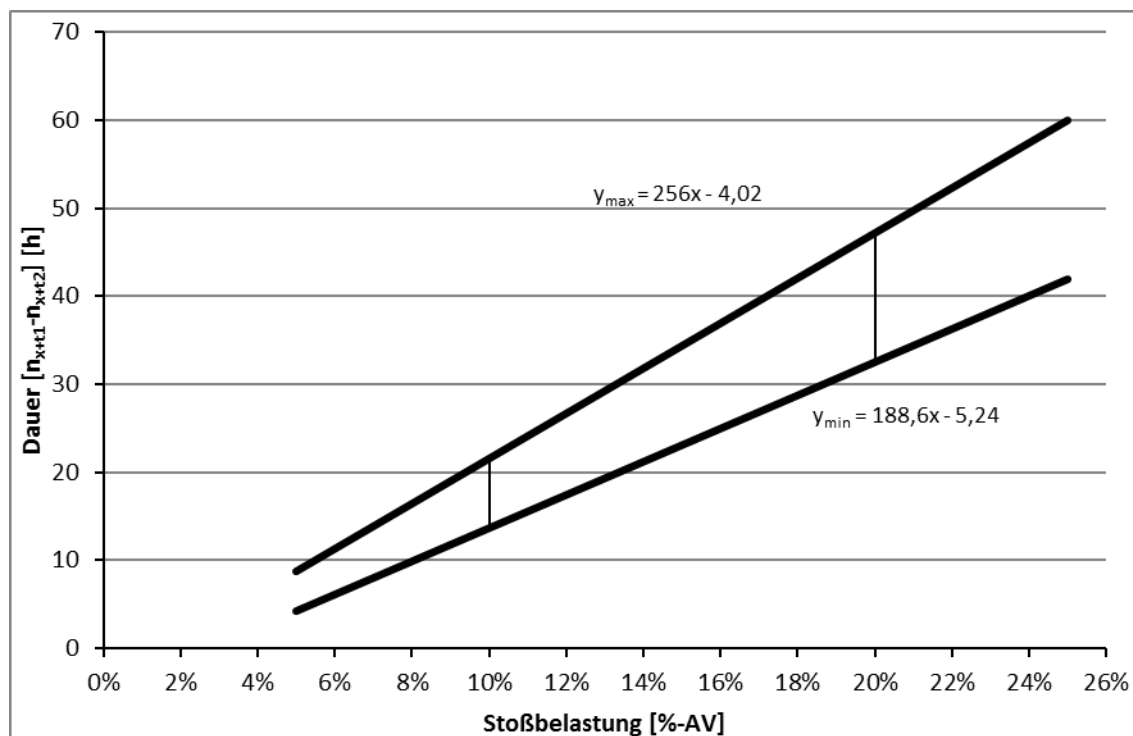


Abbildung 8-9: Entwicklung der Dauer erhöhter Gasproduktion in Abhängigkeit von der Co-Substrat-Menge (SPIEKER, 2018)

Anhand der ermittelten Gasproduktionsraten und ihrer Zeitdauern wurden den jeweiligen Residuallastkategorien unterschiedlich hohe Co-Substratmengen zugeordnet. Die Co-Substrat-Mengen für die Stoßbelastung sind für die einzelnen Kategorien in **Tabelle 8-2** aufgeführt.

Tabelle 8-2: Übersicht der Kategorien an Residuallasten und Stoßbelastungen

Dauer der positiven Residuallast [h]	Co-Substrat-Zugabe [%-AV]	Menge an Co-Substrat [m ³]	Stromerzeugung [kWh/15 min]
10	7	283	135,89
20	11	445	143,47
30	16	648	152,93
40	20	810	160,51
50	25	1012	169,97
60	29	1174	177,55
70	33	1349	185,75

8.4 Ergebnisbetrachtung

Anhand der in Kapitel 8.2 ermittelten Residuallasten und der in Kapitel 8.3 zusammengestellten Daten zu den Stoßbelastungen wurde berechnet in welcher Häufigkeit und in welcher Größenordnung Stoßbelastungen des Methanreaktors mit Co-Substrat notwendig sind, um einen energieautarken Betrieb der Kläranlage über den Jahresverlauf hinweg zu gewährleisten. Zudem wurde auch die Dimensionierung der dafür notwendigen Anlagenteile betrachtet.

In Tabelle 8-3 sind die Anzahl und Größenordnungen der Stoßbelastungen, die im Jahr 2014 für einen energieautarken Betrieb der Kläranlage notwendig gewesen wären, zusammengefasst. Insgesamt hätte es 152 Stoßbelastungen an Co-Substrat bedurft, von denen etwa die Hälfte (62) eine Größe von 7 % des Arbeitsvolumens des Fermenters ausmachen. Ca. 20 % der Stoßbelastungen haben eine Größe von 11 % des Fermentervolumen. Auffällig ist der große Anteil von Stoßbelastungen in einer Größe von 33 % des Arbeitsvolumens mit 19-mal. Dabei ist zu bedenken, dass bei einer solch großen Menge an Co-Substrat die Stabilität des biologischen Prozesses innerhalb des Fermenters gefährdet sein kann. Bei den durchgeführten Versuchen war dies bereits bei geringen Mengen an Co-Substrat der Fall (vgl. Kapitel 6.2.1).

Tabelle 8-3: Anzahl der notwendigen Stoßbelastungen und ihrer kumulierten Dauer zum energieautarken Betrieb der Kläranlage (verändert nach SPIEKER, 2018)

	1. Quartal	2. Quartal	3. Quartal	4. Quartal	Summe
Anzahl Stoßbelastungen insgesamt	38	46	44	24	152
Kumulierte Dauer erhöhter Gasproduktion durch Stoßbelastung [h]	783	1.266	1.400	729	4.178
Anzahl Stoßbelastung [7%]	18	13	19	12	62
Anzahl Stoßbelastung [11%]	8	6	10	8	32
Anzahl Stoßbelastung [16%]	5	3	6	3	15
Anzahl Stoßbelastung [20%]	2	3	1	6	12
Anzahl Stoßbelastung [25%]	2	4	3	1	10
Anzahl Stoßbelastung [29%]	0	1	0	1	2
Anzahl Stoßbelastung [33%]	3	4	8	4	19

Die Ergebnisse der Berechnung mit der Darstellung der einzelnen Stoßbelastungen, der Residuallasten, der Energiebereitstellung und dem Füllstand der Gasspeicher über den zeitlichen Verlauf sind für alle vier Quartale des Jahres 2014 im Anhang dieser Arbeit abgebildet.

Im Folgenden sollen exemplarisch zwei Wochen aus diesen Verläufen betrachtet werden, die beispielhaft für verschiedene Situationen im Jahresverlauf sind.

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

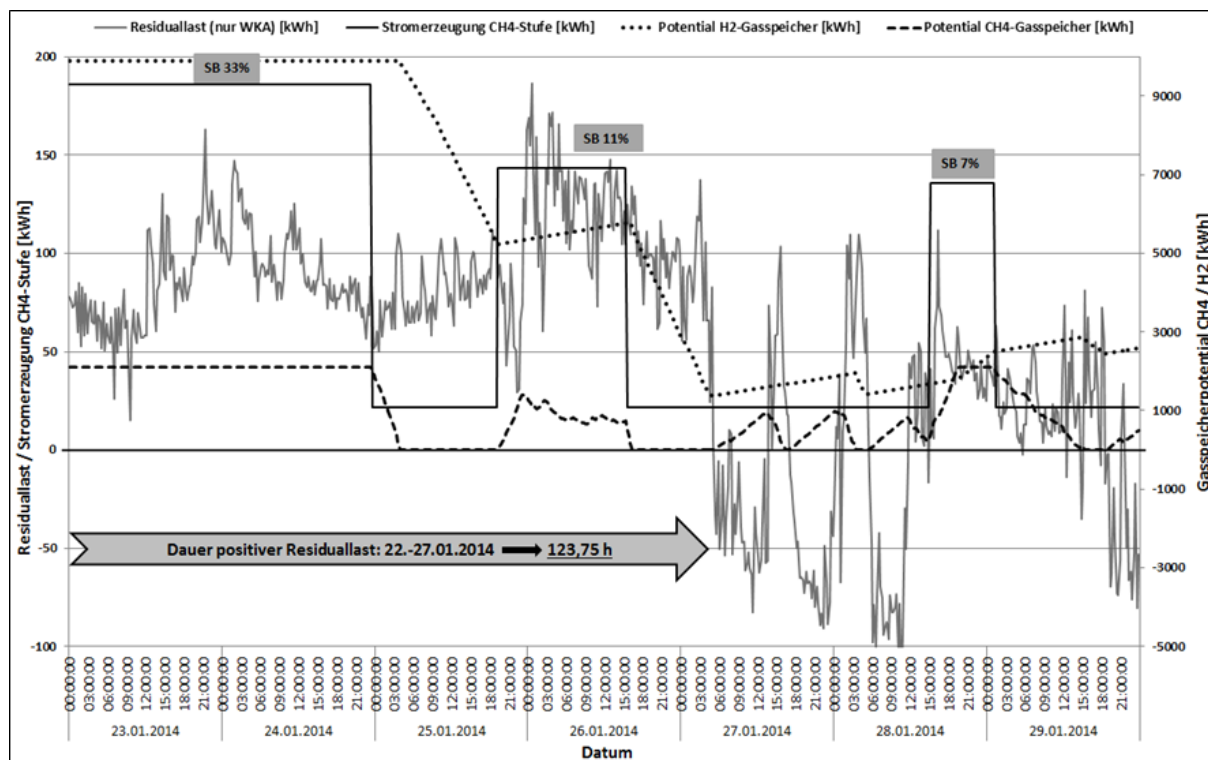


Abbildung 8-10: Wochenverlauf vom 23. bis 29. Januar 2014 (SPIEKER, 2018)

In Abbildung 8-10 ist beispielhaft die Woche vom 23. bis 29. Januar 2014 dargestellt, in der über einen Zeitraum 123,75 h zu Wochenbeginn eine positive Residuallast vorliegt. Daher erfolgte bereits zu Beginn der Woche eine Stoßbelastung in einer Größenordnung von 33 %, um den Energiebedarf der Kläranlage über diesen Zeitraum decken zu können. Zudem wird zur Deckung dieser Residuallast auch Gas aus dem Gasspeicher eingesetzt. In den darauffolgenden Tagen am 27. und 28. Januar 2014 wechseln sich negative und positive Residuallastbereiche ab. Die kurzen Zeitintervalle von ca. 4 h können dabei durch eine erhöhte Stromerzeugung über den Gasspeicher ausgeglichen werden, sodass keine Stoßbelastung des Fermenters mit Co-Substrat notwendig ist.

Der Wochenverlauf vom 4. bis 10. Februar 2014 ist in Abbildung 8-11 dargestellt. In dieser Woche variierte die Dauer der Residuallasten zwischen 12 und 37 h. Zu erkennen ist, dass diese erhöhte Gasproduktion infolge der Stoßbelastungen nicht vollständig zur Kompensation der auftretenden Residuallasten benötigt wird. Daher füllt der Gasüberschuss den Gasspeicher auf. Über dieses gespeicherte Gas können dann die kurzen Zeiten mit positiver Residuallast zwischen den einzelnen Stoßbelastungen ausgeglichen werden.

Machbarkeitsbetrachtung einer flexiblen Biogasbereitstellung zur Kompensation von Residuallasten auf einer kommunalen Kläranlage

Es ist zudem zu erkennen, dass die Stromerzeugung in der Methanstufe durch die dann einsetzende erhöhte Gasproduktion mit 185,75 kWh pro 15 min-Intervall deutlich über dem Energiebedarf liegt, der zum Ausgleich der Residuallast erforderlich wäre. Der überschüssige Strom könnte dann ins öffentliche Stromnetz eingespeist werden.

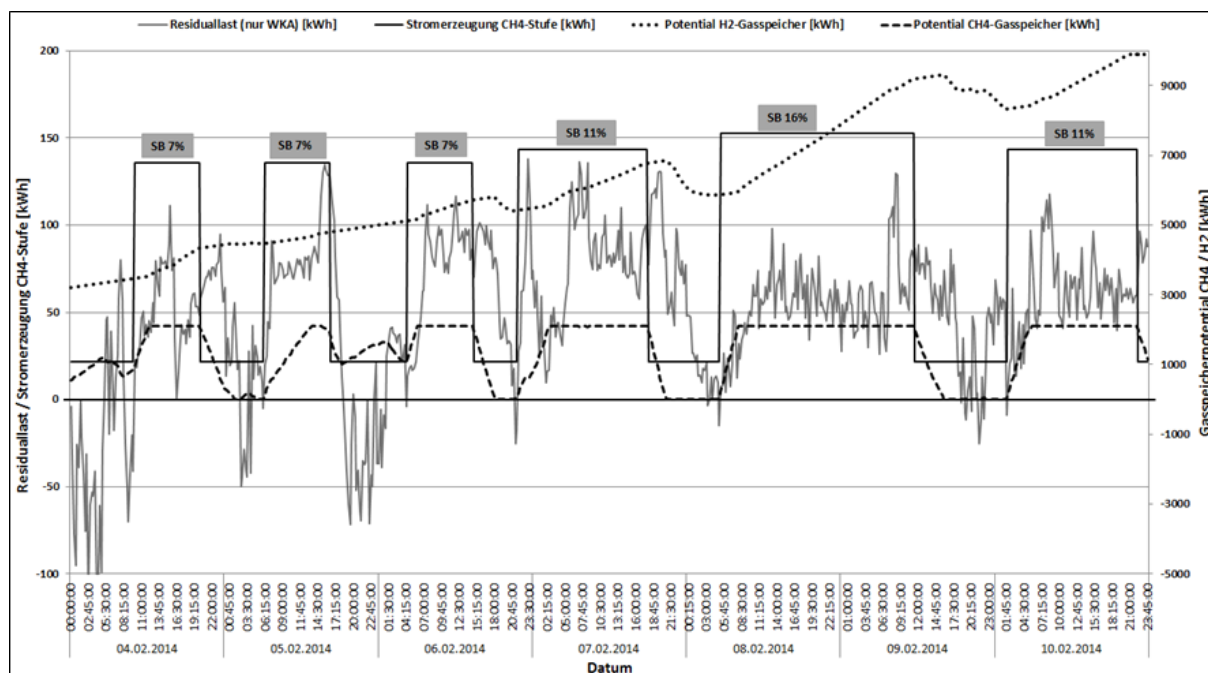


Abbildung 8-11: Wochenverlauf vom 4. bis 10. Februar 2014 (SPIEKER, 2018)

Aufgrund der Berechnungsergebnisse erfolgte abschließend eine überschlägige Dimensionierung der einzelnen Anlagenbestandteile, die für einen energieautarken Betrieb der Kläranlage notwendig wären. Hierbei wurde auch betrachtet, wie sich eine Veränderung hinsichtlich der Nennleistung der Windkraftanlage auswirken würde. Die Ergebnisse der Dimensionierung sind Tabelle 8-4 zu entnehmen.

Tabelle 8-4: Vergleich der Anlagenbestandteile bei unterschiedlichen Windkraftanlagen

Windkraftanlage	900 kW	500 kW	4,2 MW
Anzahl der Stoßbelastungen	152	154	39
kumulierte Dauer erhöhter Gasproduktion durch SB [h]	4.178	4.502	430
Anzahl max. SB von 33%	19	20	0 (max. 20% SB)
Volumen H ₂ -Reaktor [m ³]	700	700	700
Dimensionierung Zwischenspeicher [m ³]	3.000	5.000	1.000
Dimensionierung H ₂ -Gasspeicher [m ³]	6.000	9.500	4.500

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist es erfolgreich gelungen, die Energiebereitstellung durch die kombinierte Wasserstoff- und Methanproduktion zu flexibilisieren und aus dem Labormaßstab in den praxisnahen halbtechnischen Maßstab zu überführen. In der Wasserstoffstufe konnte die Flexibilisierung der Wasserstoffbereitstellung über eine Erhöhung des Arbeitsvolumens des Fermenters realisiert werden. Dabei kann über zwei Effekte zusätzlicher Wasserstoff bereitgestellt werden. Zum einen wird durch das Anheben des Füllstandes Gas aus der Gasphase des Reaktors verfügbar, das sofort für die Energiebereitstellung genutzt werden kann. Zum anderen führt das zusätzliche Substrat für eine begrenzte Zeit zu einer erhöhten Gasproduktion im Fermenter. In den durchgeführten Versuchen wurde das Arbeitsvolumen des Wasserstofffermenters um bis zu 30 % durch Zugabe frischen Substrats erhöht, ohne den biologischen Prozess maßgeblich zu stören. Es zeigte sich allerdings, dass die Gasproduktionsrate des Fermenters nicht beliebig durch zusätzliche Substratzufuhr gesteigert werden kann. Limitiert wird dies durch die Stoffwechselgeschwindigkeit der Mikroorganismen und ihre Anzahl im Fermenter. In den durchgeführten Versuchen mit dem Abwasser aus der Zuckerindustrie konnte die Gasproduktionsrate des Wasserstoffreaktors von 0,59 NI/15 min auf 1,91 NI/15 min gesteigert werden. Bei den Versuchen mit Brauereiabwasser gelang eine Steigerung von 0,78 NI/15 min auf 2,14 NI/15 min. Eine weitere Steigerung der Substratzufuhr nach Erreichen der maximalen Gasproduktionsrate führte zu einer Verlängerung der Zeitspanne, in der eine erhöhte Gasproduktionsrate nachgewiesen werden konnte. Die Nutzung eines Wasserstofffermenters als Vorstufe einer Methanproduktion bietet dabei einige Vorteile: Der gebildete Wasserstoff kann in einer Brennstoffzelle mit einem höheren Wirkungsgrad genutzt werden als dies in einem Blockheizkraftwerk möglich wäre. Zudem wird durch die geringe hydraulische Verweilzeit – in den durchgeführten Versuchen lag sie bei 1,0 bis 1,5 Tagen – nur ein geringes Fermentervolumen benötigt, um Abfall- und Abwasserströme zu behandeln. Zusätzlich dient die Wasserstoffstufe als Vorbehandlung und Schutz für die nachfolgenden Methanproduktion. Die Nachteile der biologischen Wasserstoffproduktion liegen vor allem in der Stabilität des biologischen Prozesses, insbesondere bei einer hohen organischen Raumbelastung wie sie mit über 18 kg oTR/(m³ · d) in den Laborversuchen und den halbtechnischen Versuchen mit Brauereiabwasser vorherrschte. In den Laborversuchen verursachte diese Raumbelastung einen erhöhten Wasserstoffpartialdruck im Fermenter, was eine stabile, kontinuierliche Wasserstoffproduktion nicht möglich machte, da es zu einer Stoffwechselumstellung der Biozönose führte. Dieses Problem konnte in den halbtechnischen Versuchen durch eine höhere Rührgeschwindigkeit und günstigere Abmessungen des Reaktors eingedämmt werden. Dies stellt allerdings für eine großtechnische Umsetzung eines Wasserstofffermenters keine nachhaltige Lösung des Problems dar, da diese intensivere Durchmischung des Fermenters auch mit steigendem Energieraufwand einhergeht. Daher bedarf es in Zukunft noch weiterer

Forschung, wie der Wasserstoffpartialdruck im Reaktor mit geringem Energieaufwand so reguliert werden kann, dass eine stabile Wasserstoffproduktion möglich ist. In den halbertechnischen Versuchen zeigte sich zudem, dass bei einer erhöhten Raumbelastung nur ein Teil des Wasserstoffpotentials des Substrates von ca. 60 % genutzt werden konnte.

Bei der flexiblen Methanproduktion konnte durch die gezielte Co-Substrat-Zugabe die Gasproduktion an einzelnen Tagen gezielt signifikant gesteigert werden. In den Laborversuchen gelang eine Steigerung der Gasproduktion um 1355 %, durch eine Erhöhung des Arbeitsvolumens um 20 % mit Co-Substrat. Zudem konnte hier gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung des Co-Substrates sich sowohl auf die Stabilität des biologischen Prozesses als auch auf die Methankonzentration auswirkt. In den Halbertechnischen Versuchen wurden demgegenüber auch die Grenzen einer flexiblen Betriebsweise von Methanreaktoren deutlich. Hier konnte durch die Nutzung von vorbehandeltem Abwasser aus der Zuckerindustrie die Gasproduktion durch Stoßbelastung um bis zu 150 % gesteigert werden, bei Nutzung von vorbehandeltem Brauereiabwasser betrug die maximale Steigerung 60%. Allerdings konnten ab einer Stoßbelastung in Größe von 10 % des Arbeitsvolumens des Reaktors auch bereits negative Einflüsse auf die Fermenterbiologie festgestellt werden. Hier wird es eine zukünftige Aufgabe sein, Parameter zu identifizieren, die Aufschluss darüber geben, welche Menge an Co-Substrat einem Fermenter zu einem gewählten Zeitpunkt zugegeben werden kann, ohne die Fermenterbiologie nachhaltig zu schädigen. Dazu könnten eine untere pH-Wert-Grenze, aber auch eine feste Regenerationszeit für die Fermenterbiologie zwischen zwei Stoßbelastungen evaluiert werden. Vor dem Hintergrund der Versuchsergebnisse ist auch die durchgeführte Machbarkeitsbetrachtung kritisch zu bewerten. Insbesondere die Kompensation langer Zeiträume mit positiver Residuallast durch flexible Methanproduktion dürfte in der Praxis schwer umsetzbar sein. Allerdings zeigte sich auch, dass der überwiegende Teil der auftretenden Residuallasten durch Stoßbelastungen mit einer Größe von unter 12% in Kombination mit einem Gasspeicher ausgeglichen werden kann.

Bei den Untersuchungen zur Gewinnung von Carbonsäuren aus dem Gärrest der Wasserstoffstufe konnten maximal 3.681,30 mg/l in das Extraktionsmittel überführt werden. Diese Säuren könnten bei einer erfolgreichen Rückextraktion als Basis für verschiedene Produkte dienen, z.B. als Carbonsäure Mix C6-C8, als Basis für die Herstellung von Waschbenzin oder als Ersatzprodukt für Schmiermittel. Somit bietet die dark fermentation nicht nur ein Potential zur energetischen Nutzung von biogenen Abfall- und Abwasserströmen, sondern auch für eine stoffliche Verwertung. Auch dieser Ansatz sollte zukünftig weiterverfolgt werden, denn auf dem Weg zu einer nachhaltigen Gesellschaft ist es notwendig, sowohl bei der Energiebereitstellung als auch bei Rohstoffen für die Industrie von fossilen Energieträgern unabhängig zu werden.

10 Literaturverzeichnis

ABDOUN, E.; WEILAND, P. (2009): Optimierung der Monovergärung von Nachwachsenden Rohstoffen durch die Zugabe von Spurenelementen; Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 68, Potsdam

ABREU, A. A.; TAVARES, F.; ALVES, M. M.; CAVALEIRO, A.J., PEREIRA, M. A. (2019): Garden and food waste co-fermentation for biohydrogen and biomethane production in a two-step hyperthermophilic-mesophilic process, Bioresource Technology, Volume 278, April 2019, pages 180-186

ALIBARDI, L.; COSSU, R. (2015): Effects of carbohydrate, protein and lipid content of organic waste on hydrogen production and fermentation products, Waste Management 47 (2016) 69-77

ATV-Fachausschuss (1994): Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim anaeroben Abbau von organischen Verbindungen in Abwässern, 3. Arbeitsbericht des ATV-Fachausschusses 7.5: Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrieabwässern. In Korrespondenz Abwasser 41 (1994), Nr. 1, S. 101 – 107

BALDI, F.; PECORINI, I.; IANNELLI, R. (2019): Comparison of single-stage and two-stage anaerobic co-digestion of food waste and activated sludge for hydrogen and methane production, Renewable Energy, Volume 143, December 2019, Pages 1755-1765

BASERGA, U. (1998): Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen, FAT-Berichte Nr. 512, Schweiz

BATSTONE, D.J.; KELLER, J.; et al.: Anaerobic Digestion Model No.1, Scientific and Technical Report No. 13; London, JWA Publishing

BARKER, H. A.; KAMEN, M. D.; BORNSTEIN, B. T. (1945): The Synthesis of Butyric and Caproic Acids from Ethanol and Acetic Acid by Clostridium Kluveri, Proceedings of the National Academy of Sciences, Volume 31, Number 12 (1945) page 373-381

BISCHOFBERGER, W.; DICHTL, N.; ROSENWINKEL, K. H.; SEYFRIED, C. F.; BÖHNKE, B. (2005): Anaerobtechnik. 2., vollst. überarb. Aufl. Berlin: Springer

BIOGAS FORUM BAYERN (2013): Technische Anforderungen an Biogasanlagen für die flexible Stromerzeugung

BRINKMANN, B. (2016): Kombinierte Wasserstoff- und Methanproduktion zur Nutzung von Abfallströmen auf kommunalen Kläranlagen. Aachen: Shaker Verlag, (2016). Bd. 45. Dissertation

BRUNSTERMANN, R. (2010): Entwicklung eines zweistufigen anaeroben Verfahrens zur kontinuierlichen Wasserstoff- und Methanerzeugung aus organischen Abfällen und Abwässern. Aachen: Shaker Verlag, (2010). Bd. 36. Dissertation

BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU) (2010): Erneuerbare Energien in Zahlen- Nationale und internationale Entwicklung, Berlin

BUNDESVERBAND WINDENERGIE (BWE) (2017): <https://www.windenergie.de/infocenter/statistiken/deutschland/installierte-windenergieleistung-deutschland>, aufgerufen am 11.01.2017

CAVINATO, C.; GIULIANO, A.; BOLZONELLA, D.; PAVAN, P.; CECCHI, F. (2012): Bio-hythane production from food waste by dark fermentation coupled with anaerobic digestion process: A long-term pilot scale experience, International Journal of Hydrogen Energy, volume 37, issue 15, August 2012, pages 11549-11555

CORONA, V. M.; RANZO-FLORES, E. (2018): Continuous hydrogen and methane production from Agave tequilana bagasse hydrolysate by sequential process to maximize energy recovery efficiency, Bioresource Technology, Volume 249, February 2018, Pages 334-341

DIEKMANN, B.; ROSENTHAL, E. (2014): Energie - Physikalische Grundlagen ihrer Erzeugung, Umwandlung und Nutzung, Wiesbaden, 2014

DORNACK, CH. (2001): Thermophile Vergärung von Mischsubstrat, Dresdner Berichte 18, Institut für Siedlungs- und Industrierwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden

EDELMANN, W. (2001): Biogaserzeugung und -nutzung. In: Kaltschmitt M., Hartmann, H. (Hrsg.) Energie aus Biomasse. Springer Verlag, Berlin Heidelberg

FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE (FNR) (2010): Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung, Gülzow

FIEBIG, R. (1988): Versuche zur ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung von Rübenmelasseschlempe, Technische Universität Berlin, Institut für Fermentation und Brauwesen, Dissertation

DIN 38 414-8 (1985): Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-untersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung des Faulverhaltens (S8)

DIN EN 12879 (2001): Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse

DIN EN 12880 (2001): Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts

DIN EN 1484 (1997): Wasseranalytik –Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR SOLARE ENERGIESYSTEME ISE (2017): Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland, Freiburg

GARRITANO, A. N.; DE OLIVEIRA FABER, M.; DE SA, L. R. V. FERREIRA-LEITAO, V. S. (2018): Palm oil mill effluent (POME) as raw material for biohydrogen and methane production via dark fermentation, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 92, September 2018, Pages 676-684

GOTTARDO, M.; MICOLUCCI, F.; MATTIOLI, A., FAGGIAN, S.; CAVINATO, C.; PAVAN, P. (2015): Hydrogen and Methane Production from Biowaste and Sewage Sludge by Two Phases Anaerobic Codigestion, Chemical Engineering Transactions VOL. 43, 2015, ISBN 978-88-95608-34, 1

GREPMEIER, M. (2002): Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial, Technische Universität München, Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Dissertation

HALLENBECK, P. C.; BENEMANN, J. R. (2002): Biological hydrogen production; fundamentals and limiting process, International Journal of Hydrogen Energy, 27(11-12), 1185-1193

HAUSER, E.; BAUR, F. NOLL, F. (2017): Beitrag der Bioenergie zur Energiewende, Endbericht, Institut für Zukunfts Energie Systeme

HECHT, M. (2008): Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Bonn, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Landwirtschaftlichen Fakultät, Dissertation

HÄRING, G.; SONNLEITNER, M.; WIEDEMANN, L.; ZÖRNER, W.; ASCHMANN, V. (2013): Technische Anforderungen an Biogasanlagen für die flexible Stromerzeugung, Biogas Forum Bayern

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H.; HOFBAUERH. (Hrsg.) (2009): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. 2., neu bearb. und erw. Auf., Heidelberg, Dordrecht, London, New York, Springer-Verlag

KIUPEL, N. (1997): Fuzzy-Logik-basierte Fehlerdiagnose am Beispiel eines anaeroben Abwasserreinigungsprozesses, Düsseldorf, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 8, Nr. 627., VDI Verlag

KOCH, M.; BAUKNECHT, D. (2011): Modellgestützte Analyse der Integration von erneuerbarer und dezentraler Stromerzeugung in Deutschland, Öko-Institut e.V, Freiburg

KRUPP, M. (2007): Biohydrogen production from organic waste and wastewater by dark fermentation – a promising module for renewable energy production, Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft Universität Duisburg-Essen, Aachen, Shaker-Verlag, Heft 30

KRZIKALLA, N.; ACHNER, S.; BRÜHL, S. (2013): Möglichkeiten zum Ausgleich fluktuierender Einspeisungen aus erneuerbaren Energien, Studie im Auftrag des Bundesverbandes Erneuerbare Energie, Aachen

LAVAGNOLO, M. C.; GIROTTO, F.; RAFIEENIA, DABIELI, L.; ALIBARDI, L. (2018): Two-stage anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste – Effects of process conditions during batch tests, Renewable Energy, Volume 126, October 2018, Pages 14-20

LAY, C.-H.; VO, T.-P.; LIN, P.-Y.; ABDUL, P. M.; LIU, C.-M.; LIN, C.-Y. (2019): Anaerobic hydrogen and methane production from low-strength beverage wastewater, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 28, 31 May 2019, Pages 14351-14361

MAAROFF, R. M.; JAHIM, J. M.; AZAHAR, A. M.; ABDUL, P. M.; MASDAR, M. S.; NORDIN, D.; NASIR, M.A. A. (2019): Biohydrogen production from palm oil mill effluent (POME) by two stage anaerobic sequencing batch reactor (ASBR) system for better utilization of carbon sources in POME, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 44, Issue 6, 4 February 2019, Pages 3395-3406

MCINERNEY, M.J. (1988): Anaerobis hydrolysis and fermentation of fats and proteins. In: ZEHNDER, A. J. B. (Hrsg.): Biology of Anaerobic Microorganisms. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons

MINISTERIUM FÜR UMWELT UND NATURSCHUTZ, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ DES LANDES NORDRHEIN-WESTFALEN (2001): Co-Fermentation von biogenen Abfällen in Faulbehältern von Kläranlagen, Düsseldorf

MUDRACK, K.; KUNST, S. (2003): Biologie der Abwasserreinigung. 5., vollständig überarb. Und erw. Aufl., unveränd. Nachdr. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl.

NOIKE, T.; TAKABATAKE, H.; MIZUNO, O.; OHBA, M. (2002): Inhibition of hydrogen fermentation of organic wastes by lactic acid bacteria, *Int. J. Hydrogen Energy*

RAFIEENA, R.; LAVAGNOLO, M. C.; PIVATO, A. (2017): Pre-treatment technologies for dark fermentative hydrogen production: Current advances and future directions, *Waste Management* 71 (2018) 734–748

RECHTENBACH, D. (2009): Fermentative Erzeugung von Biowasserstoff aus biogenen Roh- und Reststoffen, Hamburg, Technischen Universität Hamburg-Harburg, Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft, Dissertation

ROSENWINKEL, K.H.; KROISS, H.; DICHTL, N.; SEYFRIES, C.F.; WEILAND, P. (2015): Anaerobtechnik Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung, 3. neu bearbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg

SCHIEDER, D.; GRONAUER, A.; LEBUHN, M.; BAYER, K.; BECK, J.; HIEPP, G.; BINDER, S. (2010): Prozessmodell Biogas

SCHLEGEL, H.; FUCHS, G.; HEIDER, J.; KEMPER, B.; KOTHE, E.; SCHINK, B.; SCHNEIDER, E.; UNDEN, G., FUCHS, G. (Hrsg.) (2007): Allgemeine Mikrobiologie. 8., vollst.überarb. und erw. Aufl. Stuttgart: Thieme

SCHOTH, J.; KÜPPERS, M.; KLEIN, D.; BRUNSTERMANN, R. (2018): BioHyMethControl-Netzstabilisierung durch biogene Abfallströme, *Fachzeitschrift für Abfall- und Ressourcenwirtschaft (Müll und Abfall)*, Ausgabe 02/2018

SCHOTH, J. (2019): Steuerung von Vergärungsanlagen zur Kompensation von Residuallasten, Essen (2019), Dissertation

SIEBER, M. (2012): Grundlegende Untersuchungen zu einem neuentwickelten zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahren, Cottbus, Brandenburgische Technische Universität, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, Dissertation

SILVA, F. M.; MAHLER C. F.; OLIVEIRA, L. B.; BASSIN, J. P. (2018): Hydrogen and methane production in a two-stage anaerobic digestion system by co-digestion of food waste, sewage sludge and glycerol, *Waste Management*, Volume 76, Juni 2018, pages 339-349

SITTHIKITPANYA, S.; REUNGSANG, A.; PRASERTSAN, P. (2018): Two-stage thermophilic bio-hydrogen and methane production from lime-pretreated oil palm trunk

by simultaneous saccharification and fermentation, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 43, Issue 9, 1 March 2018, Pages 4284-4293

SPIEKER, B. (2018): Bemessung einer Anlage zur kombinierten Wasserstoff- und methanproduktion mit dem Ziel der Energieautarkie einer kommunalen Kläranlage, Master-Thesis (unveröffentlicht), Universität Duisburg-Essen

STEINBUSCH, K. J. J. (2010): Liquid biofuel production from volatile fatty acids. Wageningen, Netherlands. ISBN 978-90-8585-558-3

SUN, C.; XIA, A.; FU, Q. (2019): Effects of pre-treatment and biological acidification on fermentative hydrogen and methane co-production, Energy Conversion and Management, Volume 185, 1 April 2019, Pages 431-441

THAUER, R.; JUNGERMANN, K.; HENNINGER, H.; WENNING, J.; DECKER, K. (1967): The Energy Metabolism of Clostridium Kluveri. European Journal of Biochemistry 4 1967, S. 173–180

THIEL, T.: Intermediäre Belüftung zur Optimierung der Biogasqualität und –quantität, Braunschweig, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, Dissertation

VAN GINKEL, S.; SUNG, S.; LOGAN, B. (2001): Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration, Environmental science and technology

VDI 4630 (2014): Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probennahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche; Berlin; Beuth Verlag GmbH

WANG, X.; YIN, Y. (2017): Biohydrogen Production from Organic Wastes, Green Energy and technology, Springer Nature Singapore Pte Ltd, ISBN 978-981-10-4674-2

WU, L. J.; KOBAYASHI, T., LI, Y. Y.; XU, K.-Q. (2015): Comparison of single-stage and temperature-phased two-stage anaerobic digestion of oily food waste, Energy Conversion and Management, volume 106, pages 1174–1182

ZHONG, J.; STEVENS, D. H.; HANSEN, S. L. (2015): Optimization of anaerobic hydrogen and methane production from dairy processing waste using a two-stage digestion in induced bed reactors (IBR), International Journal of hydrogen Energy, volume 40, pages 15470-15476

ZIELONKA, S. (2012): Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung von Grassilage, Hohenheim, Universität, Landesanstalt für Agrartechnik und Bioenergie, Dissertation

Anhang

Tabelle A-1: Nährlösung nach HUSSY et al. (2003)

Komponente	Chemische Formel	Konzentration [mg/l]	10-fache Konzentration [mg/l]
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	2.600	26.000
Kaliumdihydrogenphosphat	KH_2PO_4	250	2.500
Dikaliumhydrogenphosphat	K_2HPO_4	250	2.500
Magnesiumchlorid Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	320	3.200
Calciumchlorid Hexahydrat	$\text{CaCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	98	980
Eisensulfat Heptahydrat	$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$	86	860
Cobaltchlorid Hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$	15	150
Manganchlorid Tetrahydrat	$\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$	15	150
Ammoniumheptamolybdat Tetrahydrat	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4 \text{ H}_2\text{O}$	14	140
Natriumtetraborat Decahydrat	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$	12	120
Nickel(II)chlorid	Ni(II)Cl_2	27	270
Zinkchlorid	ZnCl_2	21	210
Kupfer(II)chlorid Dihydrat	$\text{Cu(II)Cl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$	10	100

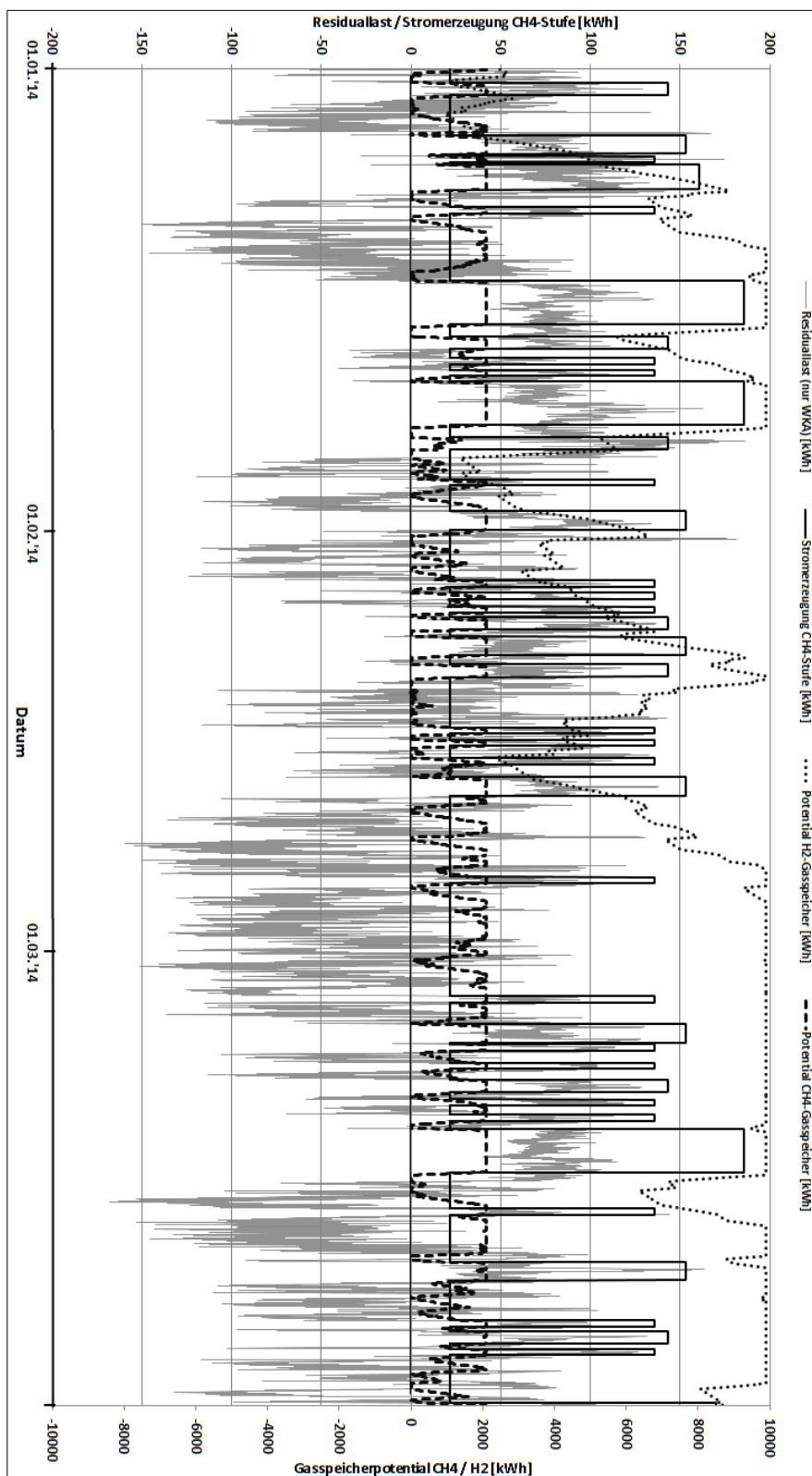


Abbildung A-1: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 1. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)

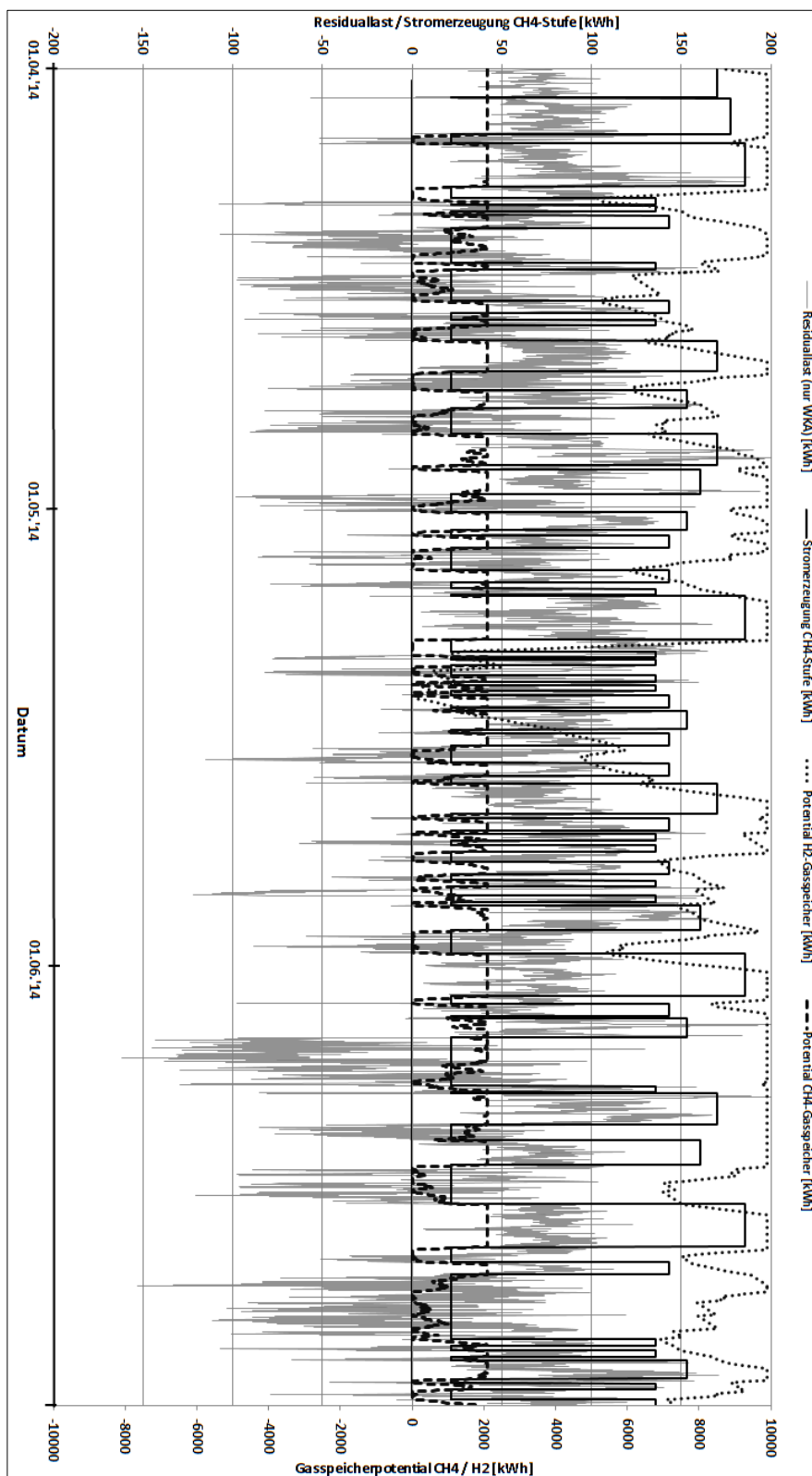


Abbildung A-2: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 2. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)

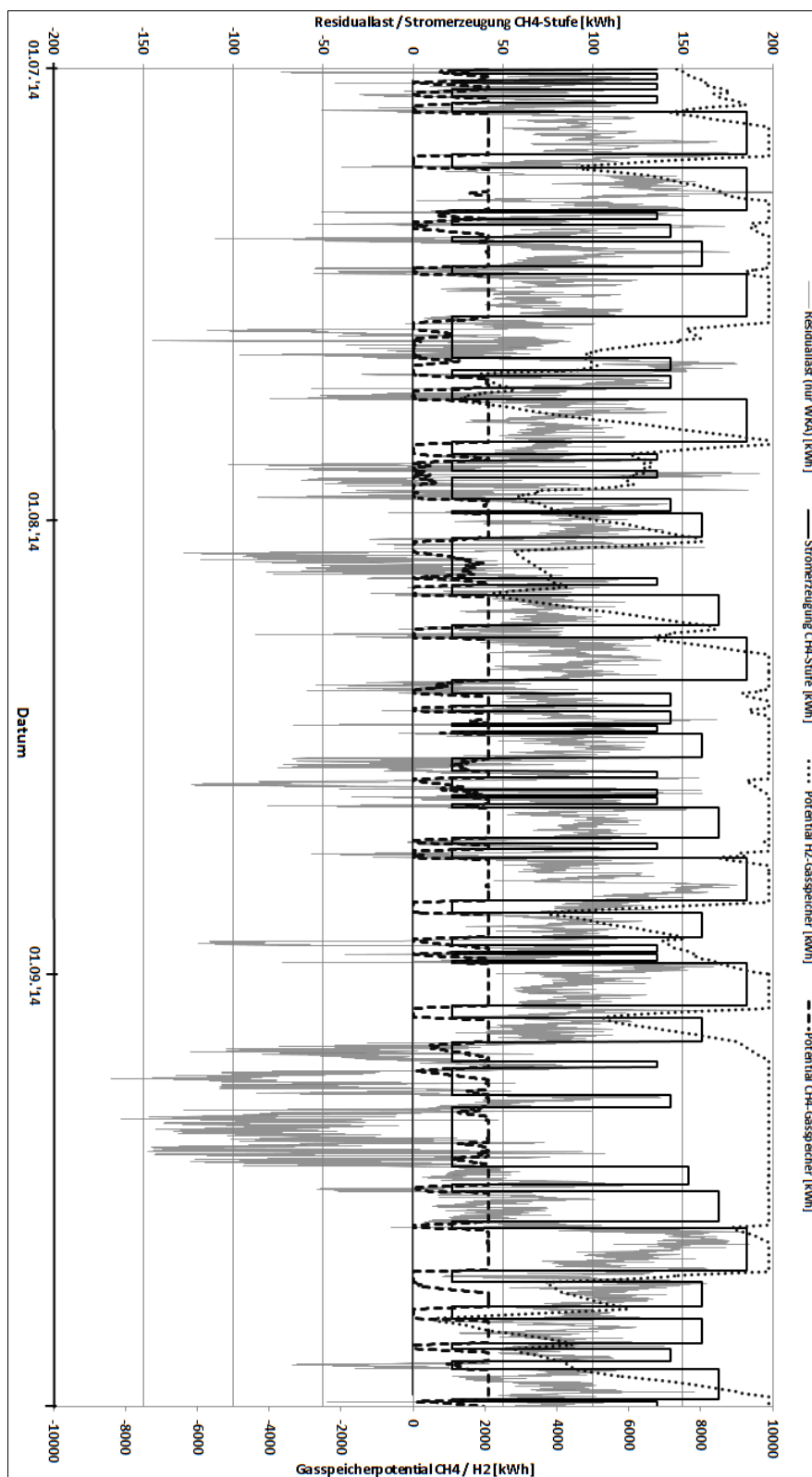


Abbildung A-3: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 3. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)

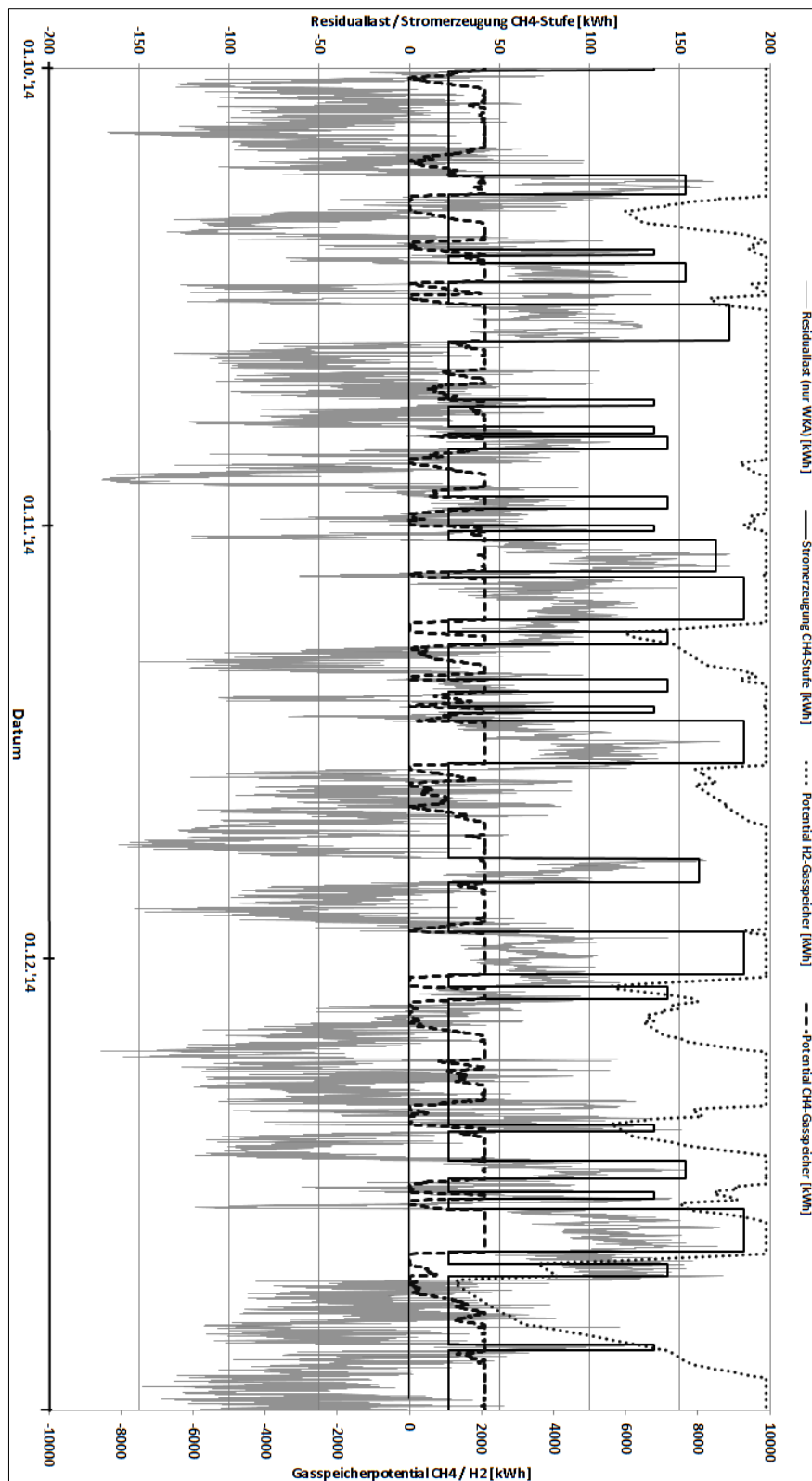


Abbildung A-4: Übersicht der Residuallasten, Stoßbelastungen und Energiespeicher 4. Quartal 2014 (SPIEKER, 2018)