

# **Erhöhung der Leistungsfähigkeit von Feststoffvergärungen in zweistufigen-zweiphasigen Systemen**

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik  
der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg  
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieurin  
Jeannette Buschmann  
aus Cottbus

Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Günter Busch
Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Ay
Tag der mündlichen Prüfung:	21. April 2015



## Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als akademische Mitarbeiterin am Lehrstuhl Abfallwirtschaft der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg. Die ermittelten und dargestellten Ergebnisse und Zusammenhänge beruhen vorrangig auf Untersuchungen, die im Rahmen der Verbundprojekte „Biogas Crops Network“ und „Biogas Plus Project“ unter finanzieller Förderung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung durchgeführt wurden.

Ganz besonders danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. G. Busch für die Betreuung und Begutachtung dieser Arbeit, die vielen konstruktiven Gespräche und die mir gegebene Freiheit zum Forschen und zum Erstellen der Dissertation. Ich danke Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. P. Ay für das Interesse und die Begutachtung der Dissertation. Herrn Prof. Dr. iur. E. Albrecht, Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. M. Martiensen und Herrn Dr.-Ing. M. Burkhardt danke ich für ihre Mitwirkung bei der mündlichen Prüfung.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Lehrstuhl Abfallwirtschaft danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, für Ihre fachliche Unterstützung und Motivation. Insbesondere danke ich allen Mitarbeiterinnen im Labor des Lehrstuhls Abfallwirtschaft für die stets zuverlässige Durchführung sämtlicher chemischer Analysen unter Leitung von Frau R. Nickel. Herrn U. Klopsch danke ich für die konstruktive und praktische Unterstützung beim Aufbau von Versuchsständen.

Desweiteren danke ich allen im Rahmen von Studien- und Abschlussarbeiten beteiligten Studierenden sowie studentischen und wissenschaftlichen Hilfskräften für Ihre Mitarbeit, insbesondere J. Fietzke, T. Balzer und C. Herrmann.

Mein herzlichster Dank gilt meinem Partner und meiner Tochter, die mir durch viele Stunden der Entbehrung ausreichend „Freizeit“ eingeräumt haben, meinen Eltern für Ihre liebevolle Unterstützung in jeder Hinsicht, meiner Schwester sowie meinen Freunden, die für ausreichend Ablenkung, Ruhe und Spaß gesorgt haben, die mich durch das Korrekturlesen der Arbeit und mit vielen wertvollen Ratschlägen besonders unterstützt haben und mir durch motivierende Gespräche immer beiseite standen.

Jeannette Buschmann

---

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	i
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....	iv
1 Einleitung .....	1
2 Zielstellung .....	3
3 Theoretische Grundlagen .....	4
3.1 Anaerober Abbau von Biomasse .....	4
3.2 Mikrobiologie im Vergärungsprozess .....	6
3.2.1 Feststoffdegradation im zweistufigen Vergärungsprozess .....	7
3.2.2 Biofilme und Granules .....	8
3.3 Prozessbeeinflussende Faktoren .....	11
3.3.1 Wassergehalt .....	11
3.3.2 Sauerstoff .....	12
3.3.3 Temperatur .....	12
3.3.4 pH-Wert .....	13
3.3.5 Flüchtige organische Säuren .....	14
3.3.6 Puffersysteme .....	15
3.3.7 Nähr- und Spurenstoffe .....	17
3.3.8 Hemmstoffe .....	18
3.4 Pflanzliche Biomasse .....	20
4 Verfahrensgrundlagen .....	23
4.1 Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR-System) .....	23
4.2 Zweistufige-zweiphasige Flüssigvergärung (ASBR/ASBR-System) .....	26
5 Aufgabenstellung und Methodik .....	30
5.1 Untersuchungen zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit von Feststoffvergärungen in zweistufigen-zweiphasigen Systemen .....	31
5.2 Untersuchungen zur Prozesscharakterisierung .....	32
5.3 Versuchsübersicht .....	35
6 Versuchsdurchführung und Datenauswertung .....	37
6.1 Versuchsaufbau .....	37
6.2 Versuchsdurchführung .....	41
6.3 Analytik .....	45
6.4 Charakteristik der verwendeten Substrate .....	48

---

6.5	Auswertung experimenteller Daten – Berechnungsgrundlagen .....	50
6.5.1	Berechnung prozess- und leistungscharakterisierender Parameter.....	50
6.5.2	Parameterberechnungen über Modellfunktionen .....	56
7	Ergebnisse und Diskussion .....	63
7.1	Leistungscharakteristik der zweistufigen-zweiphasigen Systeme in der Monovergärung von Maissilage .....	63
7.1.1	Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung im Perkulations-Festbett-System: aerober und anaerober Betrieb der Perkulationshydrolyse .....	63
7.1.2	Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung im Perkulations-Festbett-System: mesophiler und thermophiler Betrieb der Perkulationshydrolyse .....	68
7.1.3	Zweistufige-zweiphasige Flüssigvergärung im ASBR/ASBR-System: anaerober, thermophiler Betrieb der Hydrolysestufe.....	72
7.1.4	Methanisierung und Potenzialnutzung im PE/FBR- und ASBR/ASBR-System	74
7.1.5	Stoffbilanz im PE/FBR-System und ASBR/ASBR-System .....	78
7.2	Charakterisierung des Hydrolyseprozesses in der Monovergärung von Maissilage im Perkulations- und ASBR-Verfahren .....	86
7.2.1	Feststoffdegradation und Produktbildung .....	86
7.2.2	Charakterisierung des Feststoffabbaus in der Perkolation und ASBR-Hydrolyse .....	90
7.2.2.1	Feststoffabbaugrad und Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse .....	90
7.2.2.2	Reduzierung der Feststoffverweilzeit durch Substratvorbehandlungen ....	91
7.2.2.3	Lagerungszustand in der Feststoffhydrolyse .....	96
7.2.2.4	Wasserhaushalt im Hydrolysesystem.....	97
7.2.3	Charakterisierung der Intermediate aus der Perkolation und ASBR-Hydrolyse .....	103
7.2.3.1	Konzentrationen an gelösten Produkten im Hydrolysat .....	103
7.2.3.2	Feststoffbestandteile im Hydrolysat.....	105
7.2.4	Methanbildung in der Hydrolyse .....	114
7.2.4.1	Relation der Hydrolysegasproduktion zur Feststoffdegradation.....	114
7.2.4.2	Temperatur- und pH-Abhängigkeit .....	116
7.2.4.3	Einfluss der Rezirkulation .....	121
7.2.4.4	Verminderung von Methanproduktionen in der Hydrolyse .....	126
8	Schlussfolgerungen und Empfehlungen .....	133
9	Zusammenfassung.....	137

---

Literaturverzeichnis .....	139
Abbildungsverzeichnis.....	148
Tabellenverzeichnis.....	152
Anhang.....	I-LIX

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

### Abkürzungen und Symbole

$\delta$	Bilanzlücke
$\lambda$	H <sub>2</sub> O-Bindungskonstante
AC äquiv.	Essigsäure-Äquivalent
ADF	Säure-Detergenzienfaser
ADL	Säure-Detergenzienlignin
A <sub>G,FK</sub>	Grundfläche des Feststoffkörpers
ASBR	Anaerobic Sequencing Batch Reactor
B <sub>R</sub>	Raumbeladung
C	Cellulose
c	Konzentration
C/N	Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
EE	Erneuerbare Energien
FBR	Festbett-Reaktor
FK	Feststoffkörper
FM	Frischmasse
FOS	Flüchtige organische Säuren
HC	Hemicellulosen
H <sub>N</sub>	Höhe des aktiven Reaktionsraumes, nutzbare Reaktorhöhe
H <sub>N,max</sub>	maximal nutzbare Reaktorhöhe
HY	Hydrolyse
KA	Kurvenanpassung
KBE	koloniebildende Einheit
k <sub>H</sub>	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k <sub>pH</sub>	pH-Anstiegs-Koeffizient
L	Lignin
m, $\dot{m}$	Masse, Massestrom
ME	Methanisierung
m <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	sorbierte Wassermasse
m <sub>H<sub>2</sub>O,0</sub>	initial gebundene Wassermasse
m <sub>H<sub>2</sub>O,max</sub>	maximal sorbierte Wassermasse
MS	Maissilage
MW	Messwert
$\eta$	Abbaugrad
$\eta_{CH_4}$	CH <sub>4</sub> -Ertragsgrad (Gesamtprozess)
$\eta_{CH_4,HY}$	CH <sub>4</sub> -Ertragsgrad der Hydrolyse
$\eta_{CH_4,ME}$	CH <sub>4</sub> -Ertragsgrad der Methanisierung

---

NDF	Neutral-Detergenzienfaser
oTR	organischer Trockenrückstand
$P_{CH_4}$	CH <sub>4</sub> -Produktivität
PE	Perkolator, Perkolation
PnS	Probenahmestelle
PW	Prozesswasser
q	Gasbildungsrate
RE	Rezirkulat
RL	Rücklauftrate
SGV	Standardgärverfahren
SP	Speicher
t	Zeit
TAC	Anorganischer Gesamtkohlenstoff (total anorganic carbon)
TC	Gesamtkohlenstoff (total carbon)
$t_h$	hydraulische Verweilzeit
$t_{heiz}$	Erhitzungszeit
$t_{HY}$	Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse
TKN	Organisch gebundener Gesamtstickstoff
$t_{laa}$	Verzögerungszeit
TB	Thermische Behandlung
TOC	Organischer Gesamtkohlenstoff (total organic carbon)
TR	Trockenrückstand
TS	Trockensubstanz
$t_w$	Zeit im Funktionswendepunkt
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket-Reactor
V, $\dot{V}$	Volumen, Volumenstrom
$V_R$	aktives Reaktionsvolumen
$V_S$	Sedimentationsvolumen
$w_{H_2O}$	spezifisches Wasserbindevermögen
WK	Wasserkapazität
$Y_{CH_4}$	Methanausbeute (Gesamtprozess)
$y_{CH_4}$	Methanbildungsrate
$Y_{CH_4,max}$	maximale Methanausbeute
$Y_{CH_4,Pot}$	Methangaspotenzial
$Y_{CH_4,theor}$	theoretische Methanausbeute
$Y_{CSB}$	CSB-Ausbeute
ZI	Zellinhaltsstoffe
$\rho_{HY}$	Hydrolysatdichte
$\rho_L$	Lagerungsdichte
$\rho_{Sch}$	Dichte der Substratschüttung
$\omega$	H <sub>2</sub> O-Bindungsgrad



Indizes

0	Start-, Eingangswert
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
degr	abgebaut (degraded)
degr.able	abbaubar (degradeable)
FK	Feststoffkörper
FM	Frischmasse
G	gasförmig (gaseous)
HY	Hydrolyse, Hydrolysat
in	Input
K	Keimzahl
L	flüssig (liquid)
max	Maximum
ME	Methanisierung
MW	Messwert
nondegr.able	nicht abbaubar (non-degradeable)
notdegr	nicht abgebaut (not degraded)
oTR	Organischer Trockenrückstand
out	Output
Pot	Potenzial
prod	produziert
PW	Prozesswasser
R	Reaktor
RL	Rücklauf/Rezirkulation
RS	Reststoff
S	fest (solid)
SL	Schlamm
SP	Speicher
T	Temperatur
theor	theoretisch
TM	Trockenmasse
TOC	Organischer Gesamtkohlenstoff
TR	Trockenrückstand
trans	transportiert
VD	Verdunstung
X	Zellbiomasse

## 1 Einleitung

Die Sicherstellung einer zuverlässigen, wirtschaftlichen sowie nachhaltigen Energieversorgung unter dem Schutz der Umwelt und des Klimas stellt eine globale Herausforderung dar. Der stetig wachsende Energiebedarf, die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Ressourcen sowie der Einfluss anthropogener Emissionen auf das Klima erfordern einen Umstieg auf alternative Energiequellen. Die Strategie für die zukünftige Energieversorgung liegt in der schrittweisen Substitution konventioneller Energieträger durch eine weiter wachsende Nutzung erneuerbarer Energien, mit dem nationalen Ziel einen EE-Anteil von 60 % am Bruttoendenergieverbrauch bis zum Jahr 2050 zu erreichen (BMW, BMU 2010). Im angestrebten Ausbau der erneuerbaren Energien und der Erreichung der nationalen und internationalen Klimaschutzziele kommt u.a. der Nutzung von Biomasse eine zentrale Rolle zu. Eine Möglichkeit in der Nutzung der energetischen Potenziale in Biomassen liegt in der Vergärung geeigneter Materialien. Biogas leistet bereits heute, mit einem Anteil von 18,3 % an der Strom- und 8,9 % an der Wärmebereitstellung aus erneuerbaren Energien im Jahr 2013, einen bedeutenden Beitrag an der Energieerzeugung aus regenerativen Quellen (BMW 2014). Zukünftig wird ein weiterer Ausbau der Biogasnutzung im Strom-, Wärme- und Kraftstoffsektor angestrebt. Eine nachhaltige und effiziente Nutzung von Biomasse gilt in der künftigen alternativen Energieerzeugung als Voraussetzung und Pflicht (BMW, BMU 2010).

Technologien zur Biogaserzeugung sollten ein breites Substratspektrum berücksichtigen und eine möglichst effektive Substratnutzung unter Ausschöpfung der vorliegenden Energiepotenziale gewährleisten. Aus wirtschaftlicher Sicht sind zudem Biogasverfahren zu bevorzugen, die die Bedingungen für hohe Stoffdurchsätze und geringe Verweilzeiten erfüllen. Neben den konventionellen Substraten wie Wirtschaftsdüngern nehmen pflanzliche Biomassen eine wichtige Stellung unter den Substraten zur Biogaserzeugung ein. Mit der Novellierung des EEG im Jahr 2004 wurden Anreize für den Einsatz von Feststoffvergärungen gesetzt, womit ein hohes Interesse an innovativen Technologien, die einen effizienten Stoffumsatz komplexer fester Materialien (insbesondere NawaRos) gewährleisten, bestand. Vor diesem Hintergrund wurde am Lehrstuhl Abfallwirtschaft der BTU Cottbus ein zweistufiges Fest-Flüssig-Verfahren zur Vergärung fester Biomassen entwickelt, welches als GICON-Verfahren industrielle Anwendung findet. Das Verfahren kombiniert die Behandlung stapelbarer, strukturreicher Substrate in einer aeroben Perkolationshydrolyse mit der Aufreinigung des gewonnenen Extrakts in einer Festbettmethanisierung. Das Verfahren erlaubt die Anwendung eines breiten Substratspektrums und zeichnet sich durch eine hohe Prozessstabilität sowie einen steuerbaren bedarfsgerechten Betrieb der Methanisierung aus.

Feststoffvergärungsanlagen werden bisher fast ausschließlich mit nachwachsenden Rohstoffen betrieben, unter denen Maissilage mit 73 %<sup>1</sup> vorrangig verwendet wird (FNR 2013). Vergärungen lignocellulosereicher, pflanzlicher Biomassen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen erfolgen jedoch häufig unvollständig und unter geringer Geschwindigkeit, und sind durch entsprechend hohe Gärrestaufkommen an faserhaltigen Stoffen charakterisiert

---

<sup>1</sup> Massebezogener Substrateinsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen 2012

---

(Schiefer et al. 2009). Im Hinblick auf bestehende Flächen- und Nutzungskonkurrenzen ist jedoch in der Verwendung von Energiepflanzen zur Biogaserzeugung eine zureichende vertretbare Potenzialnutzung im Vergärungsprozess unabdingbar.

Grundlegend wird eine höhere Prozessstabilität sowie Effizienz im anaeroben Abbau unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Milieuanprüche fermentativer und methanogener Mikroorganismen, durch eine Separierung der Hydrolyse/Acidogenese von der Acetogenese/Methanogenese in einer zweistufigen Verfahrensführung ermöglicht (Pohland, Ghosh 1971). Eine besonders hohe Bedeutung in der Effizienzsteigerung von Feststoffvergärungen kommt dabei der Hydrolyse der komplexen Substrate, als bestimmenden Degradationsschritt im Hinblick auf die Gesamtprozessgeschwindigkeit und Substratausnutzung, zu (Noike et al. 1985). Zusätzlich bedingt eine zweistufige Prozessführung teilweise eine Fraktionierung des Biogases, wodurch in der Methanisierungsstufe ein hochqualitatives Gas mit Methananteilen von über 80 Vol.-% gewonnen werden kann (Hahn et al. 2012). Unter Gewährleistung einer hohen Substratausnutzung wird jedoch eine strikte Trennung der Teilprozesse in zweistufigen Verfahren vielfach nicht realisiert, so dass in Abhängigkeit von den vorliegenden Milieubedingungen methanogene Prozesse bereits in der ersten Prozessstufe auftreten. Nutzungen des minderqualitativen Hydrolysegases sind oftmals nicht vorgesehen, womit entsprechende Energieverluste und verminderte Wirkungsgrade im Anlagenbetrieb resultieren (Oechsner et al. 2009).

## 2 Zielstellung

Hinsichtlich der aufgezeigten Defizite in Feststoffvergärungen bestand das vorrangige Ziel dieser Arbeit darin, eine effiziente Nutzung pflanzlicher Biomassen bzw. allgemein fester komplexer Materialien durch leistungsfähige Vergärungstechnologien und optimierte Prozessfahrweisen zu ermöglichen. Die Erreichung des Ziels setzte ein breites Prozessverständnis und eine entsprechend detaillierte Prozessanalyse voraus.

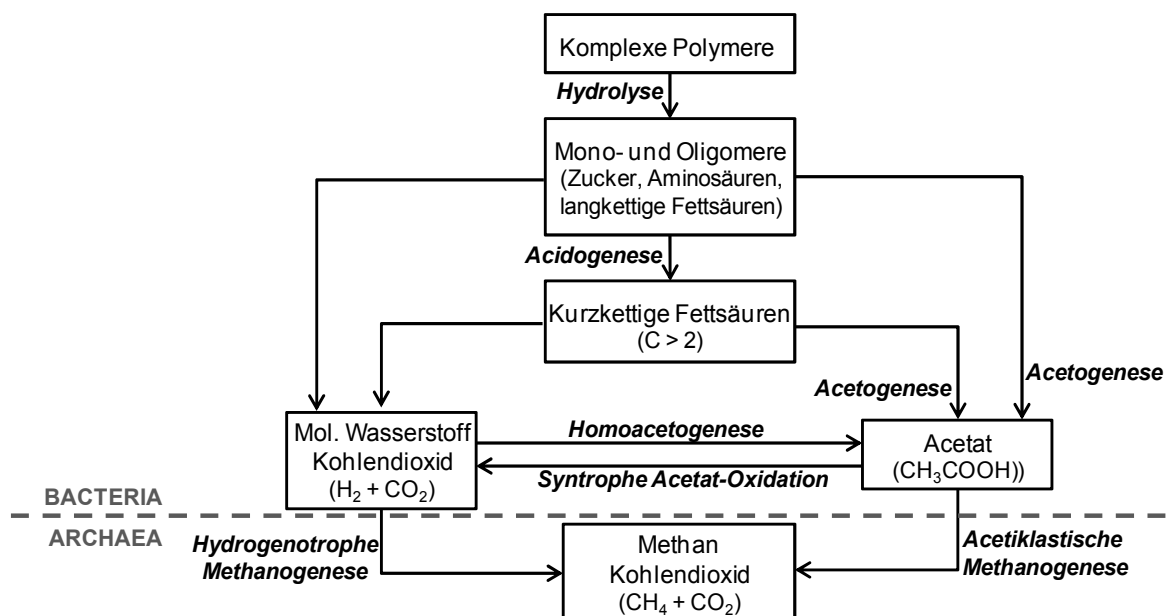
Die Grundvoraussetzung in der Gewährleistung eines hocheffizienten Biogasprozesses besteht in der möglichst vollständigen Nutzung der vorliegenden Energieinhalte in den Substraten. Das setzt eine maximale Substratausnutzung über einen entsprechenden Hydrolysierungsgrad der Feststoffkomponenten sowie eine optimale Metabolisierung der Intermediate durch die beteiligten Mikroorganismengruppen voraus. Gleichzeitig sollten hohe Umsatzraten und dementsprechend geringe Feststoffverweilzeiten im System realisiert werden. Die Herausforderung liegt dabei in der Komplexität pflanzlicher Biomassen, die oftmals die potenziell hohe Leistungsfähigkeit zweistufiger Verfahren limitiert.

In der Zielerreichung dienten experimentelle Untersuchungen im kleintechnischen Maßstab zur zweistufigen-zweiphasigen Feststoffvergärung der Ermittlung, Analyse und Optimierung leistungs- und prozessbestimmender Parameter und Zusammenhänge. Im Vordergrund der Untersuchungen stand dabei die erste Prozessstufe, da insbesondere die Hydrolyse komplexer Substrate als limitierend für den Gesamtprozess gilt. Die Folgerungen zur Verfahrenseffizienz im Feststoffeinsatz und zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von Feststoffvergärungen basieren auf einer vergleichenden Analyse zweier zweistufiger-zweiphasiger Technologien zur Vergärung fester Einsatzstoffe. Ausgehend von der am Lehrstuhl Abfallwirtschaft der BTU Cottbus entwickelten zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärungstechnologie mit offener Perkulationshydrolyse und Festbettmethanisierung bildeten zunächst prinzipielle Untersuchungen zu einer optimalen Prozessfahrweise der Hydrolysestufe die Grundlage der vergleichenden prozess- und leistungscharakterisierenden Analyse der zweistufigen-zweiphasigen Vergärungsverfahren. Das Ziel der Gegenüberstellung der Zweistufen-Technologien zur Feststoffvergärung in einem Perkulations-/Festbett-System und einem ASBR/ASBR-System bestand in dem prinzipiellen Nachweis der Leistungsfähigkeit beider Verfahren und der Ermittlung von Similaritäten und Differenzen über leistungsdefinierende Parameter. Für bestehende Defizite wurden Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt und die Wirkung auf den Prozess anhand einer Methode eingehend untersucht. Über eine vergleichende umfassende Prozessanalyse wurden relevante Prozessspezifika sowie Einflussfaktoren ermittelt und Schlussfolgerungen zur jeweiligen leistungsbestimmenden Charakteristik getroffen. Über die gewonnenen Erkenntnisse wurden schließlich Empfehlungen für eine leistungsfähige Prozessführung für beide Vergärungsverfahren im Einsatz fester pflanzlicher Biomassen abgeleitet.

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Anaerober Abbau von Biomasse

Die mikrobielle, anaerobe Konversion von Biomasse erfolgt in der schrittweisen Degradation enthaltener bzw. gebildeter Verbindungen über sauerstofffreie Oxidation (anaerobe Atmung) und Gärungsprozesse unter kontinuierlicher Reduzierung der Energieinhalte (Kunst 2005; Scherer 2001). Die freigesetzte Energie kann im Bau- und Energiestoffwechsel der Mikroorganismen genutzt werden (Klocke et al. 2009). Die Erzeugung von Biogas auf Grundlage dieses Prinzips erfolgt über vier Prozessstufen (Abb. 1), an denen verschiedene Gruppen an Mikroorganismen beteiligt sind, die teilweise in syntropher Wechselbeziehung stehen und hinsichtlich ihrer Milieubedingungen zum Teil sehr unterschiedliche Ansprüche aufweisen (Weiland 2001).



**Abb. 1: Mikrobieller anaerober Abbau von Biomasse (verändert nach Klocke et al. 2009; Ahring 2003)**

Die Acidogenese durch fermentative Bakterien wird durch die Hydrolyse wasserunlöslicher, hochmolekularer Polymere in oligomere und monomere Verbindungen, durch meist extrazelluläre Enzyme eingeleitet. Die Freisetzung der extrazellulären Enzyme erfolgt dabei meist ebenfalls durch die fermentativ wirksamen Mikroorganismen. In der Acidogenese werden in verschiedenen bakteriellen Gärungsprozessen (Tab. 1: Gl. 1-3) kurzkettige Fettsäuren (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>), Milchsäure, Alkohole sowie Kohlendioxid und Wasserstoff gebildet. Ablaufende Stoffwechselwege und somit die Art der Gärungsprodukte unterliegen dabei dem Einfluss der Konzentration des intermediär gebildeten Wasserstoffs, so dass unter höheren Wasserstoffpartialdrücken die Produktion an reduzierten Verbindungen, wie Essigsäure, sehr gering ist (Weiland 2001).

**Tab. 1: mögliche Reaktionen in den Prozessstufen des anaeroben Abbaus (Madigan, Martinko 2006; Fuchs 2007; Batstone et al. 2002)**

Gl.	Reaktionstyp	Reaktion	$\Delta G^0$ [kJ/mol]
1	Acidogenese Propionatgärung	$3\text{H}_3\text{C-CHOH-COOH} \rightarrow 2\text{H}_5\text{C}_2\text{-COOH} + \text{H}_3\text{C-COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-162
2	Acidogenese Butyratgärung	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_7\text{C}_3\text{-COOH} + 2\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	-247
3	Acetogenese Acetatgärung	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{C-COOH} + 4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$	-199
4	Acetogenese aus $\text{CO}_2$ und $\text{H}_2$	$4\text{H}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{C-COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$	-111
5	Acetogenese aus Buttersäure	$\text{H}_7\text{C}_3\text{-COOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{C-COOH} + 2\text{H}_2$	-26
6	Methanogenese hydrogenotroph	$4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-131
7	Methanogenese acetiklastisch	$\text{H}_3\text{C-COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-27,5

Aus den Produkten der Gärungen wird in dem weiteren Prozessschritt, der Acetogenese, Acetat gebildet. Die Acetatproduktion kann über die Acetatgärung (Tab. 1: Gl. 3) sowie die Carbonatatmung und der dementsprechend direkten Metabolisierung der Gärungsprodukte  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  durch strikt anaerobe, acetogene Bakterien erfolgen (Homoacetogenese, Tab. 1: Gl. 4). Weiterhin wird Acetat durch Oxidation kurzkettiger Fettsäuren gebildet (z.B. nach Tab. 1: Gl. 5). Der exergone Ablauf dieser Oxidationsreaktionen ist nur unter sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen möglich (Abb. 2). Die Absenkung des  $\text{H}_2$ -Partialdrucks erfolgt durch enge syntrophe Assoziation der Acetogenen mit Wasserstoff-konsumierenden methanogenen Mikroorganismen. Die Methanbildung durch methanogene Archaea durch Metabolisierung der Gärungsendprodukte  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , Acetat und zum Teil auch methylierter, kurzkettiger Verbindungen erfolgt durch zwei physiologische Untergruppen, die durch unterschiedliche Stoffwechselwege und verschiedene, wirkende Enzyme charakterisiert sind (Schlegel 1992). Die symbiotische Gemeinschaft mit gärenden Bakterien ermöglicht über den Interspecies-Wasserstoff-Transfer die Wasserstoffverwertung in der hydrogenotrophen Methanogenese (Tab. 1: Gl. 6) sowie die Versorgung mit Acetat für den acetiklastischen Metabolismus (Tab. 1: Gl. 7). Im Gegensatz zur Acetogenese durch Fettsäureoxidation erfordert die hydrogenotrophe Methanogenese ausreichend hohe  $\text{H}_2$ -Konzentrationen, womit der exergone Ablauf der Gesamtreaktion auf ein relativ schmales thermodynamisches Fenster begrenzt wird (Abb. 2).

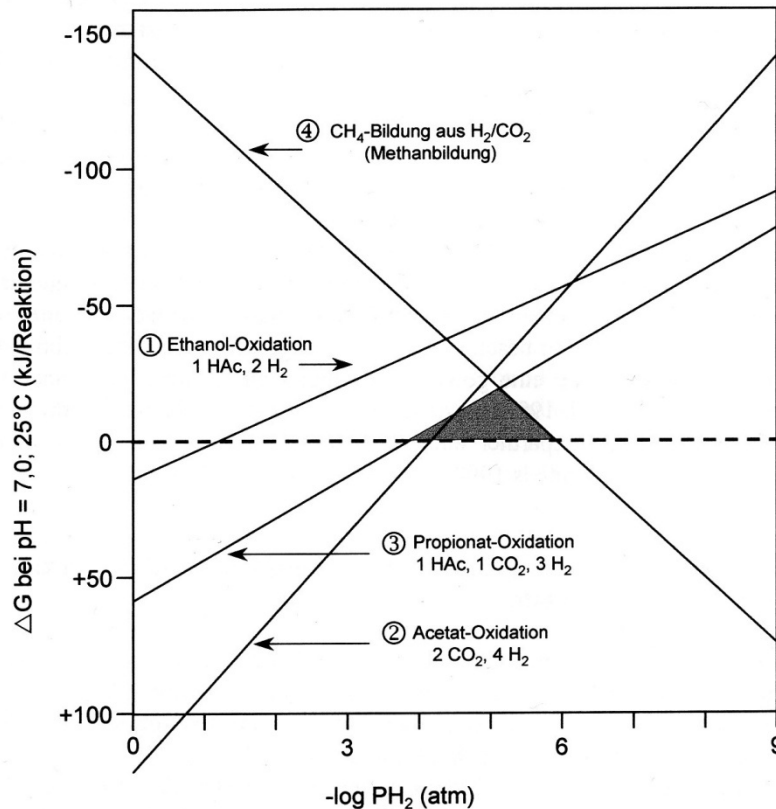


Abb. 2: Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes  $P_{H_2}$  auf die Energetik mikrobieller Umsetzungen (Scherer 2001)

### 3.2 Mikrobiologie im Vergärungsprozess

Der beschriebene komplexe, anaerobe Abbau organischer Substanz über die einzelnen Prozessstufen erfordert die Aktivität und teilweise syntrophe Vergesellschaftung unterschiedlicher Gruppen an Mikroorganismen. An den einzelnen Prozessphasen sind hydrolytisch aktive, fermentative und acetogene Bakterien sowie hydrogenotrophe und acetiklastische Methanogene beteiligt. Die fermentativen und methanogenen Mikroorganismen unterscheiden sich erheblich bezüglich ihrer Physiologie, Wachstumscharakteristik, Nährstoffansprüche und Sensitivität gegenüber Umweltbedingungen (Pohland, Ghosh 1971). Aufgrund des relativ geringen Energiegewinns innerhalb ihres Metabolismus sind methanogene Archaea u.a. durch geringere Wachstumsraten gegenüber den fermentativ wirksamen Bakterien charakterisiert (Tab. 2). Entsprechend nehmen verschiedene Faktoren wie die Substratzusammensetzung, die Betriebsbedingungen sowie das Reaktordesign erheblichen Einfluss auf die mikrobielle Selektion in Vergärungssystemen (McHugh et al. 2003).

**Tab. 2: Wachstumskonstanten anaerober Mikroorganismen/-gruppen**

Organismus/ Organismengruppe	max. spez. Wachstumsrate $\mu_{\max}$ [d <sup>-1</sup> ]	Ertragskoeffizient $Y_{X,\max}$ [kg <sub>oTS</sub> / kg <sub>CSB</sub> ] <sup>(1)</sup> [kg <sub>oTS</sub> / kg <sub>Glucose</sub> ]	Temperatur [°C]	Quelle
Fermentative Bakterien, Mischkultur	2,0	0,15	mesophil, 35°C	Henze, Harremoës (1983)
Clostridium sp.		0,3-0,37 <sup>(1)</sup>	mesophil, 35°C	Liu et al. (2011)
Clostridium thermocellum	7,2	0,11 <sup>(1)</sup>	thermophil, 65°C	Zentgraf (1992)
Methanogene, Mischkultur	0,4	0,03	mesophil, 35°C	Henze, Harremoës (1983)
Methanosarcina	0,5-0,7	0,03-0,04	mesophil, 36°C	Smith, Mah (1978)
Methanosaeta	0,1-0,7		mesophil, 37°C	Oude Elferink (1998)
Methanobacterium sp.	0,26	0,01	mesophil, 30°C	Cappenberg (1975)

### 3.2.1 Feststoffdegradation im zweistufigen Vergärungsprozess

In der Vergärung pflanzlicher Biomassen, welche zu einem hohen Anteil durch die polymeren Verbindungen des Lignocellulosekomplexes charakterisiert sind, kommt dem mikrobiellen Abbau von Cellulose eine besonders hohe Bedeutung zu. Die Hydrolyse schwer abbaubarer Komponenten, wie der Cellulose, bestimmt die Abbaurate im Anaerobprozess und somit die Gesamtprozessgeschwindigkeit (Noike et al. 1985). Bisher sind nur wenige Bakterien bekannt, die kristalline (natürlich vorkommende) Cellulose abbauen (Schwarz 2013). Unter anaeroben Bedingungen erfolgt die enzymatische Spaltung der Cellulose weitgehend über eine Oberflächenbesiedlung partikulärer Substanz durch entsprechend befähigte Bakterien (O'Sullivan et al. 2005). Hochspezialisierte anaerobe, celluloseabbauende Bakterien verfügen im Allgemeinen über ein extrazelluläres multienzymatisches cellulytisches System, ein Cellulosom (Shoham et al. 1999). Das Cellulosom unterstützt einerseits die Adhäsion der Zellen an die Cellulosefaser und ermöglicht andererseits die Zersetzung der Cellulose in lösliche Saccharide durch das komplexe Wirken verschiedenster Cellulasen (Bayer et al. 1998). Vorherrschend in der Feststoffbesiedlung in Vergärungssystemen und somit im hydrolytischen und fermentativen Celluloseabbau pflanzlicher Substanz sind Bakterien der Klasse



*Clostridia* und der Familie der *Bacteroidetes* (Rademacher et al. 2012; Wang et al. 2010). Die Clostridien zählen dabei zu den Wichtigsten der effizient celluloseabbauenden anaeroben Bakterien (Schwarz 2013).

Gegenüber Feststoffoberflächen in Hydrolysesystemen zeigt das Prozesswasser von Perkolationshydrolysen eine höhere mikrobielle Diversität (Wang et al. 2010). Neben den benannten bakteriellen Klassen bestimmten Wang et al. (2010) im Perkolat einer zweistufigen mesophilen Vergärung von Grassilage außerdem eine Anreicherung von Bakterien der Familie der *Proteobacteria*. In der zweistufigen Vergärung von Roggensilage ermittelten Klocke et al. (2009) zusätzlich Vertreter der Klasse *Spirochaetes*. Die methanogene Archaea-Gemeinschaft in landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird häufig durch Vertreter der *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales* sowie *Methanobacteriales* bestimmt (Klocke et al. 2009), wobei einzelne Biogasanlagen durch hydrogenotrophe *Methanomicrobiales* dominiert werden (Nettmann et al. 2010). In der Monofermentation von Maissilage in einstufigen Systemen ermittelten Gronauer et al. (2009), neben einer höheren mikrobiellen Diversität unter mesophilen Bedingungen, eine Dominanz von Vertretern der Familie der acetiklastischen *Methanosarcinales*, während bei thermophiler Prozessführung Vertreter der hydrogenotrophen *Methanobacteriales* als vorherrschend analysiert wurden. Generell bedingt der Einsatz komplexer Substrate, wie pflanzlicher Biomassen, eine höhere Diversität in der vorliegenden mikrobiellen Gemeinschaft im Vergleich zu Substraten mit geringer Komponentenvielfalt (McHugh et al. 2003, 2004). Untersuchungen von Wang et al. (2010) zur Gemeinschaft der Archaea in der Hydrolyse zweistufiger Systeme zeigten im Prozesswasser ausschließlich ein Vorkommen hydrogenotropher Methanogener sowie die Besiedlung der Feststoffoberflächen durch acetiklastische *Methanosarcina*. Ähnliche Ergebnisse ermittelten Shimada et al. (2011) und Xiao et al. (2013) mit einer Dominanz hydrogenotropher Methanogener (*Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales*) in der hydrolytisch/acidogenen Phase zweiphasiger Vergärungssysteme. Dieser Zusammenhang und dementsprechend der Effekt der zunehmenden Dominanz des hydrogenotrophen Stoffwechsels mit steigender Raumbeladung im Reaktor (Gronauer et al. 2009) resultiert aus der höheren Toleranz hydrogenotropher Methanogener gegenüber Säuren (Kim et al. 2004).

### 3.2.2 Biofilme und Granules

In der mikrobiellen Besiedlung anaerober Systeme spielt das adhäsive Verhalten von Zellen in der Anheftung an festen, weitgehend inerten Oberflächen eine bedeutende Rolle. Die mikrobielle Adsorption und Ausbildung von Mikrokolonien an Oberflächen ist hauptsächlich auf höhere Nährstoffkonzentrationen in der Mikroumgebung von Oberflächen zurückzuführen (Madigan, Martinko 2006). Mikrobielle Aggregate in Form von Biofilmen an immobilen Oberflächen bzw. in Form von selbst-immobilisierenden Granules, deren Formation durch Anlagerung an schwimmende partikuläre Substanz und Bindung weiterer Mikroorganismen bedingt ist, sind durch eine höhere metabolische Aktivität charakterisiert. Diese ist hauptsächlich auf die um ein Vielfaches höhere Biomassekonzentration gegenüber Flüssigphasen (Cohen 2001) sowie auf die effiziente, syntrophe Metabolisierung von Stoffwechselprodukten

zurückzuführen (Batstone et al. 2004). Weiterhin werden im Biofilm partikuläre Bestandteile, suspendierte Stoffe und somit auch Nähr- und Spurenstoffe eingelagert, so dass hohe ausgeglichene Nährstoffkonzentrationen das mikrobielle Wachstum begünstigen und so eine hohe metabolische Aktivität zusätzlich fördern (Cohen 2001). Die extrazelluläre polymere Substanz (EPS), die die Formation und Stabilität von Biofilmen gewährleistet und einen Großteil des Volumens bestimmt, erhöht gleichzeitig die Resistenz gegenüber toxischen Einflüssen (Lazarova, Manem 1995). Die Immobilisierung und Vergesellschaftung mikrobieller Biomasse in Biofilmen dient somit gleichzeitig als Schutzmechanismus gegenüber Umwelteinflüssen. Die Struktur und Zusammensetzung der extrazellulären polymeren Substanz in Biofilmen variiert in Abhängigkeit von den Milieubedingungen sowie vorherrschenden mikrobiellen Spezies. Im Allgemeinen wird die EPS durch einen überwiegenden Anteil an Polysacchariden (bis zu 65 %), Proteinen (10 – 15 %) sowie weiteren Komponenten wie Fetten und Nukleinsäuren bestimmt (Lazarova, Manem 1995).

In Flüssigreaktoren (z.B. UASB, ASBR) ist die Ausbildung von mikrobiellen Aggregaten (Granules) und dementsprechende Förderung der Autoimmobilisation von Mikroorganismen ein bedeutender Faktor um einen effizienten Abbau organischer Substanz zu ermöglichen (Wang et al. 2012). Die häufig beschriebene Granulesformation in UASB-Reaktoren erlaubt eine enorme Steigerung von Beladungsraten gegenüber konventionellen Schlammbedreaktoren (CSTR), so dass Reaktorgrößen erheblich reduziert und folglich Investitions- und Betriebskosten gesenkt werden können (Hulshoff Pol et al. 2004).

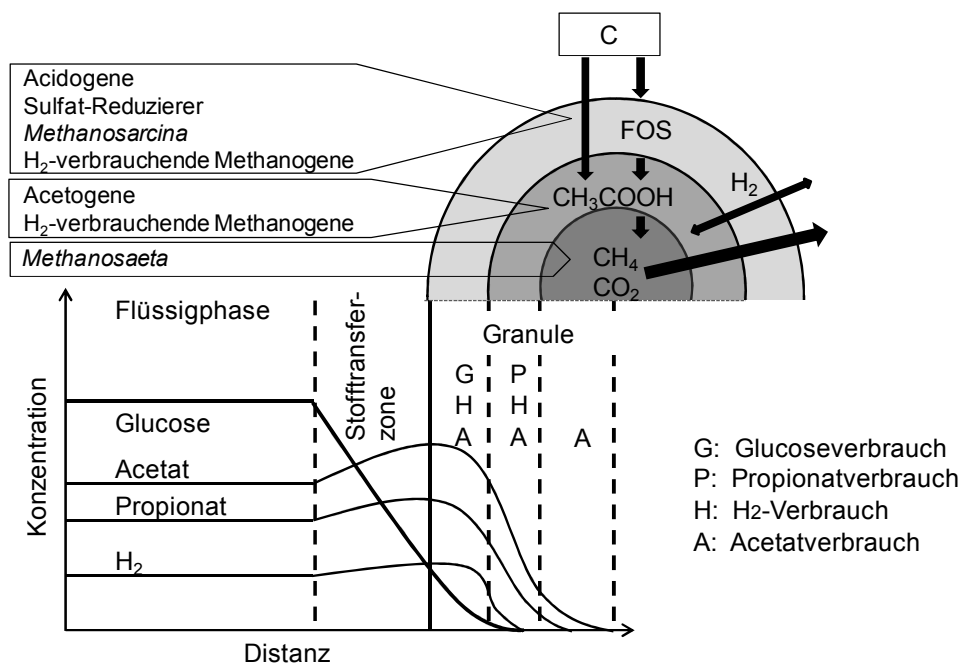
Voraussetzungen für den optimalen Betrieb entsprechender Bioreaktoren sind die Ausbildung einer hohen physikalischen Festigkeit sowie das Erreichen hoher Absetzgeschwindigkeiten der Granules (Batstone et al. 2004). Geringe hydraulische Verweilzeiten, mit nahezu vollständiger Entkopplung der Biomasseverweilzeit, können aufgrund des Sedimentationsverhaltens der mikrobiellen Aggregate und der resultierenden, effektiven Fest-Flüssig-Separation realisiert werden (Schmidt, Ahring 1996). Mit einer hohen physikalischen Festigkeit der mikrobiellen Aggregate werden hohe Scherraten ohne strukturelle Beeinflussung toleriert (Pereboom 1997). Die Formation mikrobieller Granules wird durch die Sekretion von EPS durch befähigte Spezies und die Einbindung von Mikroorganismen in diese Matrix ermöglicht (Wu et al. 1996). Charakteristika der mikrobiellen Aggregate wie die Oberflächenbeschaffenheit, Adsorptionsfähigkeit und Stabilität werden substantziell durch die EPS beeinflusst (Wang et al. 2012). Eine Schlüsselrolle in der Granulesformation nehmen methanogene Spezies, insbesondere *Methanosaeta* und *Methanosarcina* ein (Hulshoff Pol et al. 2004; Wu et al. 1996), was die Eignung dieses Selbst-Immobilisationsmechanismus in Methanisierungssystemen begründet. Die Formation mikrobieller Aggregate ist auch aus hydrolytisch/acidogenen Systemen bekannt. Bakterielle Granules in hydrolytisch/acidogenen Reaktoren entstehen bereits unter sehr geringen Verweilzeiten und sind durch geringe physikalische Festigkeiten charakterisiert (Hulshoff Pol et al. 1983). Die deutlich stabileren mikrobiellen Aggregate in anaeroben, methanogenen Systemen sind durch syntrophe Mikrokolonien, bestehend aus acetogenen und methanogenen Spezies, charakterisiert (Wu et al. 1996). Gegenüber Schlammflocken weisen mikrobielle, methanogene Granules ebenfalls eine höhere Dichte sowie Festigkeit auf und können als kugelförmiger Biofilm betrachtet

werden, da die Formationsprozesse und strukturellen Eigenschaften Ähnlichkeiten aufweisen.

Hinsichtlich der Ausbildung eines Biofilms bzw. eines Granules existieren unterschiedliche Theorien, wobei als initialer Schritt konsensuell die Adhäsion der Zellen gesehen wird (Hulshoff Pol et al. 2004). Schmidt und Ahring (1996) beschreiben den Prozess der Biofilm- und Granuleformation über ein vierstufiges Modell:

- (I) Transport der Zelle zur Inert- oder Substratoberfläche (konvektiv, diffusiv, aktiv)
- (II) Initiale, reversible Adsorption durch physikalisch-chemische Bindungskräfte
- (III) Irreversible Zelladhäsion, vorwiegend über sekretierte EPS
- (IV) Zellvermehrung und Wachstum des mikrobiellen Aggregates

Biofilme bzw. Granules sind strukturell durch eine räumliche, mehrschichtige Anordnung der Mikroorganismen charakterisiert (Sekiguchi et al. 1999). Mikrobielle Aggregate in der einstufigen Vergärung vorrangig kohlenhydratreicher Substrate werden von verschiedenen Autoren über eine Drei-Schicht-Struktur beschrieben (Abb. 3), die einen stabilen anaeroben Metabolismus ermöglicht und günstige Bedingungen für die verschiedenen, eingebundenen Mikroorganismengruppen schafft (Guiot et al. 1992).



**Abb. 3: Struktur eines Granules, in Verbindung mit einem Substrat- (Glucose) und Produkt-Diffusions-Modell (nach Guiot et al. 1992)**

Die innere Schicht bzw. der Kern eines Granules wird durch Methanogene, vorwiegend mit acetiklastischem Stoffwechsel, dominiert. Über diffusiven Stofftransport gelangen die Stoffwechselprodukte vom äußeren Bereich, welcher durch eine heterogene Population vorwiegend fermentativer Bakterien bestimmt ist, über die Zwischenschicht, welche durch syntrophe Mikroorganismen charakterisiert ist, in den Kern (McCarty, Smith 1986; Guiot et al. 1992). Die Bewegung des Substrates in der Flüssigphase des Reaktors zur Oberfläche des mikrobiellen Aggregates erfolgt dabei durch konvektiven oder aktiven Stofftransport. In

der äußeren Schicht des Biofilms werden über hydrolytische/acidogene Stoffwechselwege vorrangig flüchtige organische Säuren sowie Wasserstoff produziert, die in Abhängigkeit vom vorliegenden Gradienten teilweise wieder in die Flüssigphase diffundieren. Entsprechend liegt in der äußeren Schicht ein erhöhter  $H_2$ -Partialdruck vor, der mit der Tiefe des Biofilms unterhalb des  $H_2$ -Niveaus der Flüssigphase absinkt (McCarty, Smith 1986; Guiot et al. 1992). Die dichte Struktur und räumliche Nähe der  $H_2$ -Produzenten und  $H_2$ -Konsumenten ermöglicht einen optimalen Wasserstofftransfer sowie die Aufrechterhaltung des thermodynamischen Gleichgewichts. Somit bedingt die räumliche Organisation der verschiedenen, im Anaerobprozess beteiligten, Mikroorganismen in Biofilmen bzw. mikrobiellen Granules eine hohe spezifische Aktivität und folglich einen effizienten anaeroben Stoffumsatz. Neben der mikrobiellen Differenzierung sind die Granule- bzw. Biofilmschichten durch Disparitäten in der Hydrophobie zu unterscheiden (Daffonchio et al. 1995). Daffonchio et al. (1995) ermittelten eine hydrophobe Charakteristik aus UASB-Granules isolierter acetogener und methanogener Zellen und eine entsprechende Hydrophobie der inneren Granuleschichten. Acidogene Bakterien, welche die äußere Schicht mikrobieller Aggregate bilden und funktionell dem Schutz gegenüber physikalischen und chemischen Einflüssen dienen, weisen hydrophile Eigenschaften auf (Thaveesri et al. 1995), wodurch ein geringes Flotationsvermögen gegeben ist und dementsprechend die autoimmobilisierende Charakteristik der Granules bedingt wird.

Neben den Schicht-Struktur-Modellen sind des Weiteren Untersuchungsergebnisse bekannt, die mikrobielle Granules bzw. Biofilme morphologisch über eine heterogene Clusterstruktur beschreiben (Gonzalez-Gil et al. 2001; Rittmann et al. 1999). Dichte mikrobielle Cluster bilden in Kombination mit zellfreier Matrix aktive Aggregate, wobei die zellfreien Bereiche und Kanäle vorrangig dem diffusiven Stofftransport dienen und somit Nährstofflimitierungen und Bereichsinaktivierungen in dicken Biofilmen entgegen wirken (Gonzalez-Gil et al. 2001). Als entscheidender Faktor in der Ausbildung mikrobieller Granules gilt das Verhältnis zwischen Substrat und Mikroorganismen (S:M) im Reaktor, wobei geringe S:M-Verhältnisse den Prozess der Granuleformation begünstigen (Sung, Dague 1995).

### **3.3 Prozessbeeinflussende Faktoren**

#### **3.3.1 Wassergehalt**

Wasser ist als Hauptbestandteil mikrobieller Zellen (ca. 70 %) eine essentielle Verbindung, die das Wachstum von Mikroorganismen und somit den Abbau organischer Substanz beeinflusst (Madigan, Martinko 2006). Wasser dient als Lösungsmittel für Nährstoffe, die ausschließlich in gelöster Form durch Mikroorganismen aufgenommen und assimiliert werden können. Innerhalb des anaeroben Abbaus polymerer Moleküle wird zudem Wasser verbraucht. Wasser ermöglicht somit im anaeroben Abbau den Stofftransport, auch durch poröse Feststoffkörper, so dass die Bereitstellung, die Verfügung und der Konsum von Edukten und Stoffwechselprodukten gewährleistet werden. Wasser dient weiterhin als Transportmedium für die Mikroorganismen und erlaubt somit die Oberflächenbesiedlung von Partikeln

(Pommier et al. 2007). Unzureichende Wassergehalte, insbesondere in hochbeladenen Feststofffermentationen, bewirken Stofftransportlimitierungen, welche einen geringen Substratumsatz, Substratversäuerungen sowie eine Inhibierung der Mikroflora zur Folge haben können. Im Anaerobprozess dienen höhere Wassergehalte, neben dem verbesserten Stofftransport, der Verdünnung von potenziell inhibierend wirkenden Stoffwechselprodukten wie flüchtigen Fettsäuren und wirken somit begünstigend auf das pH-Milieu (Lay et al. 1997). Lay et al. (1997) beschreiben auch in der Flüssigvergärung einen starken Einfluss des Wassergehalts auf die mikrobielle Aktivität, und ermittelten unter optimalen pH-Bedingungen eine Abnahme der Methanproduktion auf 53 % mit Reduzierung des Wassergehaltes von 96 % auf 90 %. Fujishima et al. (2000) ermittelten weiterhin einen Effekt eines reduzierten Wassergehaltes auf hydrolytische/acidogene Prozesse in der Verminderung des Kohlenhydratabbaus von 71 % auf 28 % bei Verminderung des Wasseranteils von 97 % auf 89 %.

### 3.3.2 Sauerstoff

Sauerstoff ist in der Steuerung von Bereichen des Energiestoffwechsels für einen Großteil der Mikroorganismen essentiell (Fuchs 2007). Hydrolytische und acidogene Prozesse werden durch fakultative Anaerobier dominiert. Mit deren Befähigung zum aeroben sowie anaeroben Stoffwechsel erlaubt eine zweistufige Prozessführung in der Vergärung eine Substrat-hydrolyse sowohl unter Zutritt als auch unter Ausschluss von Sauerstoff (Deublein, Steinhäuser 2008).

Auf die strikt anaeroben, methanogenen Organismen können bereits geringe Konzentrationen an Sauerstoff toxisch wirken und zu einem Absterben aktiver Zellen führen. Molekularer Sauerstoff hemmt das Wachstum Methanogener sowie deren Stoffwechsel über die irreversible Inaktivierung verschiedener Enzyme (Chae et al. 2010). Reinkulturen von Methanogenen, wie *Methanosarcina barkeri*, *Methanococcus vannielly* und *Methanococcus voltae*, zeigen keine Toleranz gegenüber Sauerstoffexpositionen, wohingegen Stämme von beispielsweise *Methanobrevibacter thermoautotrophicum* unter Lufteinwirkung für Stunden überleben (Kiener, Leisinger 1983).

### 3.3.3 Temperatur

Die Temperatur des Milieus beeinflusst maßgeblich das Wachstum von Mikroorganismen sowie die Geschwindigkeit intra- und extrazellulärer chemischer und enzymatischer Reaktionen. Reaktionen in mikrobiellen Zellen laufen mit steigender Temperatur mit höherer Geschwindigkeit ab (Madigan, Martinko 2006). Desweiteren nimmt die Permeabilität von Zellmembranen mit steigender Temperatur und somit mit Erhöhung der mikrobiellen Stoffwechselrate zu (Infantes et al. 2011). In anaeroben Prozessen bedingen diese Zusammenhänge die in der Literatur (Zhang et al. 2009; Kim et al. 2002) mehrfach beschriebenen Effekte der Verminderung von Verweilzeiten sowie der Steigerung der Effizienz in der Degradation der organischen Substanz. Somit werden unter Anhebung der mesophilen Prozesstemperatur in

den thermophilen Bereich die Produktbildungsraten gesteigert und mitunter erhöhte Produktausbeuten erzielt. Erhöhte Hydrolyse- und Säurenproduktionsraten begünstigen jedoch bei entsprechenden Beladungsraten die pH-Senkung im System und somit die Inhibierung mikrobieller Prozesse. Unter weiterer Erhöhung der Prozesstemperatur (Hydrolysetemperatur) in den hyperthermophilen Bereich (70 – 75 °C) ermittelten Schönberg und Linke (2012) einen verminderten Organikumsatz und eine entsprechend reduzierte Produktbildung. Die Prozesstemperatur nimmt zudem einen hohen Einfluss auf die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft im System. Temperaturerhöhungen im anaeroben System vom mesophilen in den thermophilen bzw. vom thermophilen in den hyperthermophilen Bereich führen zu einer wesentlichen Änderung in der Struktur der mikrobiellen Gemeinschaft (Leven et al. 2007; Ward et al. 2008; Rademacher et al. 2012). Im Allgemeinen bedingen thermophile Betriebstemperaturen eine geringere methanogene Diversität (Leven et al. 2007; Karakashev et al. 2005). Mesophile Mikroorganismen besitzen eine höhere Temperaturtoleranz und ein höheres Adaptionsvermögen an geänderte Temperaturbedingungen (Weiland 2010), wodurch die geringere Sensitivität mesophiler Systeme bestimmt wird (Golkowska, Greger 2013).

#### 3.3.4 pH-Wert

Das Wachstum von Mikroorganismen erfordert einen bestimmten pH-Bereich, der in Abhängigkeit vom Organismus unterschiedliche Toleranzweiten einnehmen kann. Die Mehrheit der Mikroorganismen ist neutrophil, benötigt für das Zellwachstum pH-Werte zwischen pH 6 und pH 8, womit ein Aufrechterhalten des intrazellulären pH-Wertes im neutralen Bereich gewährleistet werden kann (Madigan, Martinko 2006). Enzymatische Reaktionen sind pH-abhängig, womit die enzymatische bzw. mikrobielle Aktivität maßgeblich durch den pH-Wert des Milieus beeinflusst wird. Bedingt durch ihre Stoffwechselprodukte besitzen die verschiedenen, im Anaerobprozess beteiligten Mikroorganismen teilweise unterschiedliche pH-Optima sowie Toleranzbereiche. Hydrolytisch sowie acidogen wirksame Bakterien besitzen eine relativ hohe Säuretoleranz, wobei deren pH-Optima oftmals im schwach sauren bis neutralen pH-Bereich liegen (Scherer 2001). Zoetemeyer et al. (1982) beschreiben in der acidogenen Dissimilation von Glucose, anhand spezifischer Wachstumsraten, gebildeter Produkte sowie Produktformationsraten, ein pH-Optimum im Bereich zwischen pH 5,7 und 6,0. In der Hydrolyse von Cellulose aus Maissilage wurde ein hoher cellulolytischer Abbau im neutralen Bereich, bei pH-Werten um 7,0 bestimmt (Zverlov et al. 2010). Eine pH-Untergrenze für die aktive Hydrolyse von Cellulose ermittelte Schwarz (2013) bei pH 5,7. Daraus werden bereits die Differenzen im Hinblick auf die mikrobiellen pH-Ansprüche in hydrolytischen und acidogenen Prozessen deutlich, die durch eine hohe bakterielle Diversität und den separaten Hydrolyse-/Acidogenese-Betrieb bei einer zweistufigen Prozessführung erfüllt werden können.

Acetogene und methanogene Stoffwechselprozesse sind auf einen relativ engen pH-Bereich von etwa pH 6,0 bis pH 8,5 begrenzt (Angelidaki et al. 2003). Verschiedene Studien von Lay et al. (1997), Visser et al. (1993) und Hao et al. (2012) zeigen Abhängigkeiten der pH-Optima

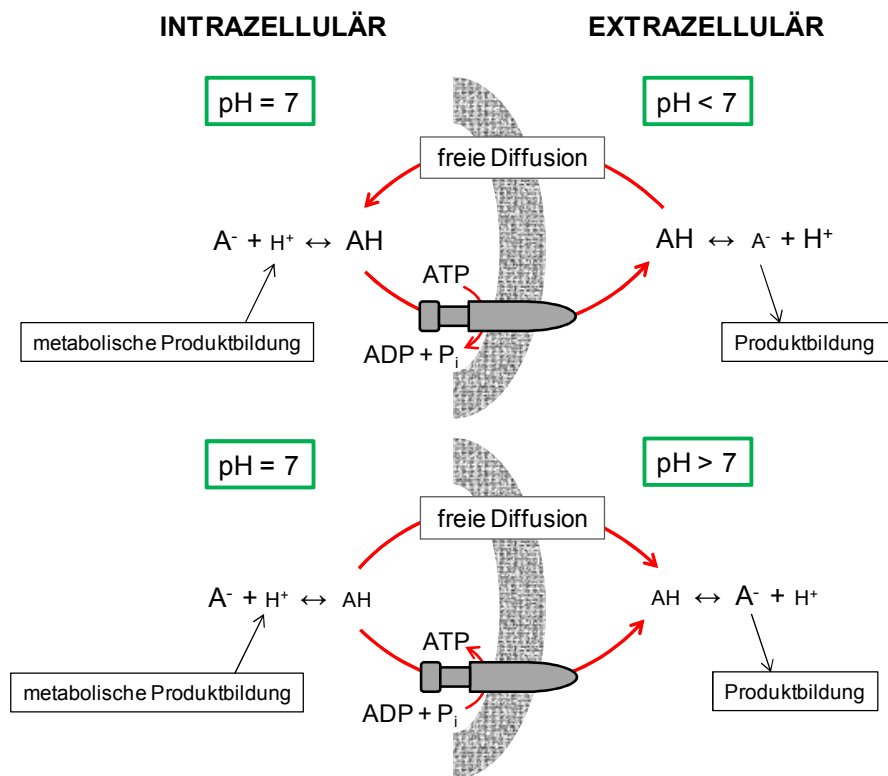
für methanogene Aktivitäten in Vergärungsprozessen von Prozessführungen und Substraten, und begrenzen pH-Optima auf den Bereich zwischen pH 6,8 und 7,4. Geringe pH-Werte führen zunächst zu einer Unterdrückung der acetiklastischen Methanogenen, womit Methanbildungen in geringen pH-Bereichen auf den hydrogenotrophen Metabolismus begrenzt werden (Kim et al. 2004; Gronauer et al. 2009). Methanproduktionen im sauren Bereich, durch die ausschließliche Aktivität wasserstoffverwertender Methanogener wurden durch Kim et al. (2004) bis zu pH-Werten von 5,0 ermittelt. Verminderte CH<sub>4</sub>-Produktionsraten (um 20 %) in einstufigen Systemen beschreiben Lay et al. (1997) bei pH-Werten ab 6,1. Die verminderte mikrobielle Aktivität sowie zunehmende Inhibierung hydrolytisch und acidogen wirksamer Mikroorganismen mit sinkendem pH-Wert im System beruht auf der Erhöhung des Anteils an undissoziierten Säuren, welche frei in die Zelle diffundieren, den Energiestoffwechsel negativ beeinflussen und in der Folge zu einer vollständigen Inaktivierung führen können.

### 3.3.5 Flüchtige organische Säuren

Flüchtige organische Säuren gehen als Produkt aus Säuregärungen acidogener Bakterien hervor und stellen ein wichtiges Zwischenprodukt des anaeroben Abbauprozesses dar. Ein stabiler Vergärungsprozess ist durch ein Gleichgewicht zwischen Säurenproduktion und Säurenabbau charakterisiert (Koch 2010), so dass eine Akkumulation organischer Säuren als Indikator für Prozessinstabilitäten dient, die initial zunächst den acetogenen und methanogenen Stoffwechsel betreffen. Hemmwirkungen durch organische Säuren werden durch undissoziierte Anteile hervorgerufen. Mit der Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom pH-Wert besteht mit sinkendem pH-Wert eine zunehmende mikrobielle Inhibierung, da die organischen Säuren zunehmend undissoziiert im System vorliegen und ein Passieren der biologischen Membran durch freie Diffusion ermöglicht wird (Rodriguez et al. 2006).

Eine zunehmende Konzentration undissoziierter Säuren bedingt einen geringeren extrazellulären pH-Wert und resultiert in einem erhöhten Energieaufwand zur Aufrechterhaltung des intrazellulären pH-Milieus durch Ausschleusung diffundierter Substanzen entgegen des Konzentrationsgradienten (Infantes et al. 2011). Ausgeschleuste, deprotonierte Säurenmoleküle werden wieder in die undissoziierte Form überführt und können wieder frei in die Zelle diffundieren, so dass ein energiekonsumierender Zyklus mit geringer Produktbildung die Folge ist (Abb. 4). Entsprechend wird mit sinkendem pH-Wert im System die Anzahl produzierter Säurenmoleküle durch Erhöhung der Produktion längerer, flüchtiger Säuren, wie Propionsäure und Buttersäure, reduziert (Rodriguez et al. 2006). Der Energiebedarf für diesen aktiven Stofftransport limitiert somit den eigentlichen Zellmetabolismus (Rodriguez et al. 2006), so dass die Acetatbildungsrate herabgesetzt wird und eine Anreicherung längerer Säuren (>C<sub>2</sub>) die Folge ist. Das Umschalten von Acetat- auf Butyratgärung wird durch hohe H<sub>2</sub>-Partialdrücke induziert, die mit der verminderten Wasserstoffbildung während der Butyratproduktion herabgesetzt werden. Eine Säureninhibierung acetogener und methanogener Mikroorganismen führt zunächst zu einem Anstieg der Propionsäurekonzentration im System, aufgrund der verminderten Energiefreisetzung während des Stoffwechsels gegenüber der Metabolisierung von Essigsäure oder auch Buttersäu-

re (Koch 2010). Die Abbauraten der Intermediate zu Essigsäure und im weiteren zu Methan folgen der Reihe: Essigsäure > Ethanol > Buttersäure > Propionsäure (Wang et al. 2009).



**Abb. 4:** schematische Darstellung der Transportprozesse durch die Zellmembran für hohe und geringe extrazelluläre pH-Werte (verändert nach Rodriguez et al. 2006)

Weiterhin werden acidogene und acetogene Prozesse sowie die hydrogenotrophe Methanogenese und dementsprechend die Produktbildung maßgeblich durch die Konzentration intermediär gebildeten Wasserstoffs beeinflusst. Thermodynamisch wirken hohe Wasserstoffpartialdrücke auf oxidative Reaktionen während des Anaerobprozesses eher nachteilig und können unter bestimmten Bedingungen Reaktionen vollständig unterbinden. Die exergone Reaktion der mikrobiellen Oxidation von Propionat sowie Acetat erfordert sehr geringe Wasserstoffpartialdrücke von  $\leq 10^{-4}$  atm (vgl. Abb. 2), das außerdem die Akkumulation von Propionsäure in bereits gehemmten Systemen begünstigt. Thermodynamisch betrachtet erfolgt der acetogene und methanogene Abbau weiterer relevanter Intermediate wie Butyrat und Ethanol in weiteren  $H_2$ -Partialdruckbereichen und wirkt dementsprechend weniger prozesslimitierend. Bedeutend in der Vergärung siliierter Substrate ist die potentielle Oxidation bereits enthaltener Milchsäureanteile zu Propionsäure durch acidogene Bakterien, beispielsweise der Gattung *Clostridium* (Wang et al. 2009).

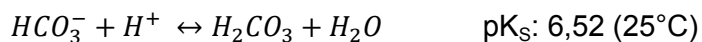
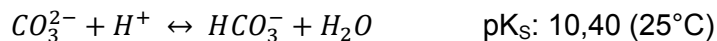
### 3.3.6 Puffersysteme

Die Prozessstabilität wird wesentlich durch Puffersysteme sowie die Gesamtpufferkapazität des anaeroben Systems bestimmt. Puffersysteme bewirken nur geringfügige pH-Senkungen

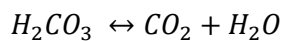


bei hoher  $H^+$ -Anlieferung. Die Pufferung umfasst somit verschiedene chemische Reaktionen, bei denen  $H^+$ -Ionen reversibel oder irreversibel in eine undissoziierte Form überführt werden.

Kohlenstoffdioxid geht als ein Hauptbestandteil des Biogases aus dem anaeroben Abbauprozess hervor. Hydrogencarbonat-/Carbonatpuffer kommen daher eine entsprechende Bedeutung in der Aufrechterhaltung erforderlicher pH-Bedingungen in Vergärungssystemen zu. Carbonatpuffer wirken über pH-abhängige Gleichgewichtsreaktionen zwischen Carbonat ( $CO_3^{2-}$ ) und Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ ) sowie Hydrogencarbonat und Kohlensäure ( $H_2CO_3$ ) zweifach protonenbindend (Hecht 2008):

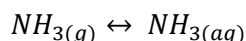
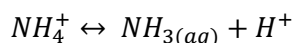


Kohlensäure liegt im wässrigen Medium zu 99 % in Form von Kohlenstoffdioxid und Wasser vor:

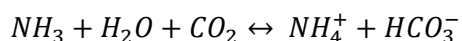


Der Hauptpufferbereich von Carbonat liegt oberhalb von pH 8. Anaerobe Systeme sind in der Regel durch pH-Werte  $< 8$  charakterisiert, so dass Carbonate in sehr geringen Konzentrationen gelöst vorliegen und somit als Puffersubstanz in Anaerobprozessen nicht relevant sind. In der Vergärung, deren Teilprozesse im neutralen bis sauren pH-Bereich ablaufen, kommt der Pufferung über  $HCO_3^-/H_2CO_3$  (bzw.  $CO_2$ ) eine wesentlich höhere Bedeutung zu (Georgacakis et al. 1982).

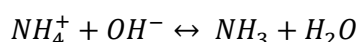
In der Vergärung stickstoffreicher Substrate ist das bestehende Gleichgewicht zwischen Ammoniumionen  $NH_4^+$  und gelöstem Ammoniak  $NH_{3(aq)}$  sowie dem Ammoniak in der Gasphase  $NH_{3(g)}$  des anaeroben Systems relevant (Liu, Sung 2002):



Bei pH-Werten oberhalb von pH 6 kommt den vorliegenden  $NH_4^+/NH_3$ -Konzentrationen eine hohe Bedeutung als Puffersystem zu (Hecht 2008). Im anaeroben Stoffwechsel entsteht beim Abbau von Proteinen über Aminosäuren Ammoniak ( $NH_3$ ), welches mit Wasser und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) zu Ammonium ( $NH_4^+$ ) und Hydrogencarbonat ( $HCO_3^-$ ) reagiert:

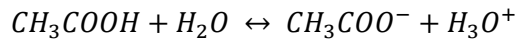


Das pH-abhängige Gleichgewicht zwischen  $NH_4^+$  und  $NH_3$  ( $pK_S: 9,25$ ) verschiebt sich mit sinkendem pH-Wert auf die Seite des  $NH_4^+$  unter Freisetzung von Hydroxidionen (Hecht 2008):



Steigende pH-Werte bedingen eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des toxisch wirkenden Ammoniaks. PH-Werte  $> 8$  haben unter hohen Stickstoffkonzentrationen im System verstärkt Prozessinstabilitäten zur Folge und können zum vollständigen Erliegen der anaeroben Prozesskette führen.

Desweiteren werden durch die Säurendissoziation spezifische Puffersubstanzen geschaffen, an denen pH-abhängige Pufferreaktionen wie am Beispiel Essigsäure/Acetat ablaufen:



Unter neutralen pH-Bedingungen, die für einen optimalen Prozessbetrieb anzustreben sind, liegen die flüchtigen organischen Säuren hauptsächlich deprotoniert vor, so dass diese Puffersysteme in einstufigen Prozessen keine relevante Rolle hinsichtlich der Prozessstabilität einnehmen. In zweistufigen Prozessen, in denen differente Milieubedingungen in Hydrolyse- und Methanisierungsstufe angestrebt werden, können Säure/Salz-Puffer mitunter von Bedeutung sein.

### 3.3.7 Nähr- und Spurenstoffe

Für die Bildung von Zellbiomasse benötigen Mikroorganismen neben Wasser Nährstoffe und Spurenelemente. Der essentielle Elementbedarf sowie der jeweilige Anteil an der Zellsubstanz sind für verschiedene Spezies relativ ähnlich (Schink 2007), so dass mit der Einstellung günstiger Nährstoffverhältnisse für den anaeroben Stoffwechsel eine hohe Leistungsfähigkeit sowie Prozessstabilität erzielt werden kann. Für einen stabilen anaeroben Prozess ist ein Nährstoffverhältnis C:N:P:S von 600:15:5:3 bereits ausreichend, wobei ein optimales Zellwachstum höherer Stickstoffkonzentrationen und entsprechend einem C:N-Verhältnis zwischen 20:1 und 30:1 bedarf (Weiland 2001). Neben C, N, P, S sind Kalzium, Magnesium, Eisen und Natrium essentielle Nährstoffe im mikrobiellen Stoffwechsel.

In der enzyminduzierten, mikrobiellen Hydrolyse komplexer Substrate sind unterschiedlichste Enzyme erforderlich, die Metalle wie Cobalt, Eisen, Nickel, Zink, Molybdän und Wolfram enthalten, womit ein Mangel an diesen Elementen hydrolytische Degradationsprozesse erheblich beeinflusst (Osuna et al. 2002). Der anaerobe Abbau wird jedoch insbesondere durch eine mangelnde Verfügbarkeit an Spurenelementen für den methanogenen Stoffwechsel beeinträchtigt. Der Bedarf in der Methanogenese besteht insbesondere in den Elementen Cobalt, Molybdän, Nickel, Zink und Selen, als essentielle Komponenten von beteiligten Enzymen und Co-Faktoren (Scherer, Sahn 1981; Hinken et al. 2008; Gronauer et al. 2009).

Mit einer hohen Substratdiversität in der Mono- oder Co-Vergärung durch wechselnde Substrate oder heterogene Mischsubstrate wird eine Vielfalt an Nähr- und Spurenstoffen für den anaeroben Stoffwechsel bereitgestellt, womit dauerhaft ein stabiler Prozessbetrieb gewährleistet werden kann. In der Vergärung von Monosubstraten, wie beispielsweise Energiepflanzen in Form von Mais- und Grassilagen, ist der Langzeitbetrieb durch eine abnehmende Leistungsfähigkeit und zunehmende Prozessinstabilität durch Inhibierung der Methanogenese infolge von Nährstofflimitierungen charakterisiert (Preißler et al. 2007; Lebuhn et al. 2008; Hinken et al. 2008; Gronauer et al. 2009). In der Nawaro-Monovergärung sind langfristig insbesondere die Elemente Cobalt, Molybdän, Selen und Nickel limitierend (Lebuhn et al. 2008; Gronauer et al. 2009). Im Langzeitbetrieb der Vergärung relativ homogener Mischsubstrate, wie Speiseabfälle, wurden von Zhang und Jahng (2012) ebenfalls Spurenstofflimitierungen insbesondere an den Elementen Cobalt, Molybdän, Eisen und Ni-

ckel ermittelt. Für die Gewährleistung eines stabilen Prozessbetriebes sowie hoher Produktausbeuten ist zumindest in Monovergärungsprozessen, z.B. von Energiepflanzen, der Einsatz entsprechender Supplemente zwingend erforderlich (Abdoun, Weiland 2009). Neben einer zureichenden Bereitstellung an Nähr- und Spurenstoffen muss zudem die mikrobielle Verfügbarkeit der Elemente sichergestellt werden. In einer zweistufigen Vergärung kann die Re-/Mobilisierung von Schwermetallen mit Gewährleistung eines sauren pH-Milieus (pH 4,5 – pH 5,5) in der Hydrolysestufe für längere Perioden begünstigt und somit die mikrobielle Verfügbarkeit an essentiellen Spurenstoffen erhöht werden (Lethomäki, Björnsson 2006; Selling et al. 2008).

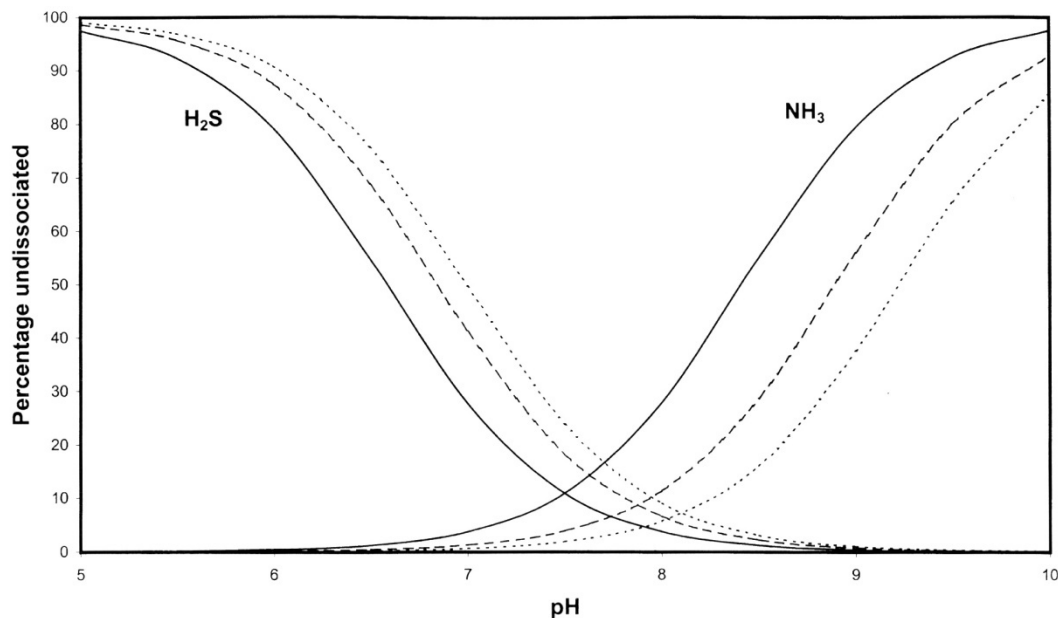
### 3.3.8 Hemmstoffe

Der anaerobe Abbau kann durch verschiedene Hemmstoffe beeinträchtigt werden, die einerseits dem Prozess direkt zugeführt werden können oder während der anaeroben Stoffwechselprozesse gebildet werden. Hemmende Substanzen sind oftmals die Ursache reversibler oder irreversibler Reaktorstörungen, insbesondere wenn zugeführte Substrate über hohe Konzentrationen an potentiell inhibierend wirkenden Komponenten verfügen (Chen et al. 2008). Hemmstoffe wirken auf das mikrobielle Wachstum und bedingen oftmals eine Änderung in der mikrobiellen Population (Chen et al. 2008).

Wie bereits in Abs. 3.3.2 beschrieben, nimmt Sauerstoff, dessen Eintrag in das System oftmals durch Beschickungsvorgänge und stark belüftete Substrate sowie Undichtigkeiten an den Reaktoren und deren Peripherie bedingt wird (Stams et al. 2003), auf obligate Anaerobier eine toxische Wirkung. Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens des Sauerstoffs liegt unter Sauerstoffeintrag in einstufigen Prozessen i.d.R. ein geringer Einfluss auf die anaeroben Mikroorganismen vor, da die geringen gelösten  $O_2$ -Anteile direkt durch fakultative Anaerobier gebunden und metabolisiert werden (Kato et al. 1993). Zudem ist die Sensitivität Methanogener in mikrobiellen Aggregaten (Granules, Biofilmen) gegenüber Sauerstoff deutlich reduziert, aufgrund der schützenden Wirkung der im peripheren Bereich angesiedelten  $O_2$ -konsumierenden, fakultativ anaeroben, fermentativen Bakterien (Kato et al. 1993). Um potentielle Inhibierungen im Abbauprozess zu vermeiden, ist jedoch generell ein Kontakt der Biozönose mit Sauerstoff in der Methanisierung zu unterbinden (Kroiss, Svardal 2005). Eine Hemmung methanogener Zellen unter Sauerstoffexposition kann bereits bei Konzentrationen  $> 0,1 \text{ mg}_{O_2}/\text{l}$  auftreten (Weiland 2001).

Aus der mikrobiellen Degradation und Mineralisierung stickstoffreicher Substanzen gehen als mikrobiell verfügbare, anorganische Stickstoffverbindungen Ammonium ( $NH_4^+$ ) und Ammoniak ( $NH_3$ ) hervor. Stickstoffinduzierte, mikrobielle Inhibierungen werden hauptsächlich durch Ammoniak ausgelöst, da Ammoniakmoleküle Zellmembranen durch freie Diffusion passieren und eine Störung des Protonengleichgewichts in der Zelle verursachen (Gallert et al. 1998). Aufgrund des erforderlichen mikrobiellen Stickstoffbedarfs wirken geringe  $NH_3$ -Konzentrationen ( $< 200 \text{ mg}/\text{l}$ ) begünstigend im anaeroben Abbauprozess (Liu, Sung 2002). Hemmungen der mikrobiellen Flora durch Ammoniak stehen in Abhängigkeit zu den vorlie-

genden Prozessbedingungen wie pH-Wert und Temperatur und können durch adaptionsfähige Mikroorganismen bzw. die Gewährleistung von Adaptionsphasen in gewissem Maß unterbunden werden (Chen et al. 2008). Dementsprechend sind Hemmkonzentrationen an Ammoniak grundsätzlich systemspezifisch. In der Vergärung stickstoffreicher Substrate wird die inhibierende Wirkung mit zunehmendem pH-Wert und steigender Temperatur, infolge der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{NH}_3$  zugunsten des  $\text{NH}_3$ , verstärkt (Abb. 5, vgl. Abs. 3.3.6). Eine besonders hohe Sensitivität gegenüber Ammoniak besitzen acetiklastische Methanogene (Angelidaki, Ahring 1993), so dass  $\text{NH}_3$ -bedingte Prozessinstabilitäten zudem zu einer Akkumulation an flüchtigen Fettsäuren führen. Diese senken den pH-Wert im System und dementsprechend die Konzentration an Ammoniak, so dass aufgrund dieser beschriebenen Wechselbeziehungen ein stabiler Prozessbetrieb resultieren kann, jedoch unter verminderten Stoffwechseleleistungen und entsprechend reduzierten Produktausbeuten (Angelidaki, Ahring 1993).



**Abb. 5:** Dissoziation von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur: ... 25°C; --- 37°C; — 60°C (Stams et al. 2003)

Im anaeroben mikrobiellen Abbau von Proteinen sowie in der mikrobiellen Reduktion von Sulfat entsteht toxisch wirkender Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Die Toxizität der reduzierten Verbindung ist durch das freie, diffusive Passieren von Zellmembranen bedingt. Innerhalb der Zelle bewirkt  $\text{H}_2\text{S}$  die Denaturierung nativer Proteine durch Ausbildung von Sulfidverbindungen zwischen den Polypeptidketten. Das Vorliegen undissozierten Sulfids und somit der Grad der Toxizität ist pH- und temperaturabhängig, wobei unter geringen pH-Werten und geringen Temperaturen das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten des  $\text{H}_2\text{S}$  verschoben wird.

Wie bereits in Abs. 3.3.5 beschrieben, wirken höhere Konzentrationen an flüchtigen organischen Säuren in ihrer undissoziierten Form ebenfalls inhibierend auf den mikrobiellen Stoffwechsel. Aufgrund der bestehenden Abhängigkeit des Dissoziationsgrades vom pH-Wert werden säurenbedingte mikrobielle Inhibierungen mit abnehmendem pH-Wert begünstigt.

### 3.4 Pflanzliche Biomasse

Neben leichtlöslichen Komponenten, wie Sacchariden, Stärke, Proteinen, bestehen pflanzliche Biomassen im Hauptteil aus den Polymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin, welche als komplexes, strukturbildendes Gefüge pflanzliche Zellwände bilden. In der Feststoffvergärung kommt der effektiven, mikrobiellen Nutzung von Cellulose als Hauptkomponente in pflanzlicher Biomasse eine hohe Bedeutung zu. Die Zusammensetzung des Lignocellulosekomplexes hinsichtlich der Polymeranteile variiert in Abhängigkeit vom Zelltyp sowie Pflanzenalter und bedingt mit zunehmender Stabilität verminderte Nutzungsgrade sowie verminderte Reaktionsgeschwindigkeiten im mikrobiellen Abbau (Lynd et al. 2002).

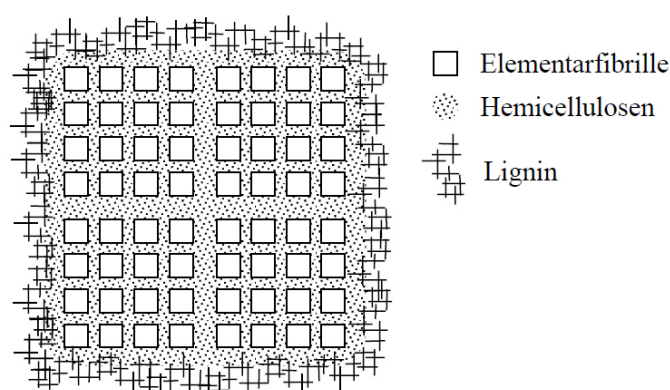
Cellulose ist ein Polysaccharid, bestehend aus  $\beta$ -1,4-Glucosemolekülen, die eine Kettenstruktur bilden. Das strukturbildende Element der Cellulose ist das Glucose-Dimer Cellobiose. Die Celluloseketten bilden in paralleler Anordnung Mikrofibrillen, die lateral durch Wasserstoffbrücken verbunden sind und somit hochstabile Bereiche kristalliner Ordnung ausbilden sowie im Verbund mit dem Lignin die äußerste Resistenz gegenüber mikrobiellen Abbauprozessen bedingen (Lynd et al. 2002). Mehrere Mikrofibrillen bilden die Fibrillen der pflanzlichen Zellwand. Die intermolekularen Wasserstoffbrücken bilden die dreidimensionale Kristallstruktur der Cellulose (Lynd et al. 2002). Diese bedingen gleichzeitig die Ausbildung amorpher Stellen (Lynd et al. 2002; Kumar et al. 2008), so dass native Cellulose als semikristallin angesehen wird, in der Bereiche hoher Kristallinität (von durchschnittlich 200 Glucoseeinheiten) durch amorphe Bereiche getrennt werden (Mosier et al. 1999).

Ein effizienter, enzymatischer Abbau der Cellulose ist eine der Grundvoraussetzungen in der mikrobiellen Degradation lignocellulosereicher Biomassen. Der Abbau von Cellulose erfordert das komplexe Zusammenspiel verschiedener Enzyme. Dieses Cellulase-Enzym-System beinhaltet drei Hauptkomponenten in Form von Endoglucanasen, Exoglucanasen und  $\beta$ -Glucosidasen (Ladisich et al. 1983; Medve et al. 1998). In dem initialen Schritt der Hydrolyse bewirken die cellulolytischen Enzyme, in der Produktion unlöslicher kurzer Faserstücke physikalische Änderungen des Substrates, ohne Auftreten einer ausgeprägten Degradation in lösliche Produkte (Marsh 1957; Halliwell 1966). Halliwell (1966) beschreibt diese Intermediatbildung an kurzen Fasern in der Hydrolyse von Baumwollfasern massenmäßig mit einem Anteil von bis 50 Ma.-% in Relation zum Originalsubstrat. In der weiteren Hydrolyse reduzieren Endoglucanasen den Polymerisationsgrad der Cellulose bzw. Cellulosefragmente durch Angriff an den Kettenenden sowie in den amorphen Molekülbereichen unter Bildung von Celluloligosacchariden unterschiedlicher Moleküllänge (Lynd et al. 2002). Im weiteren Abbau der gebildeten, oligosacchariden Verbindungen wirken Exoglucanasen an den nicht-reduzierenden Kettenenden unter Produktion von löslicher Cellobiose und Cellodextrin, die schließlich durch  $\beta$ -Glucosidasen zu Glucose hydrolysiert werden (Mosier et al. 1999).

Aufgrund der wasserunlöslichen Charakteristik der Cellulose erfordert eine effiziente Hydrolyse zunächst eine Adsorption der Cellulasen an der Oberfläche der Cellulosefibrillen. Diese setzt einen Transfer der freien, in Lösung vorliegenden Enzyme zum festen, unlöslichen Substrat voraus (Henrissat 1994). Beldman et al. (1987) ermittelten Differenzen im Adsorpti-

onsvermögen sekretierter Endo- und Exoglucanasen und bestimmten die höchste Hydrolysierungsrates durch fest bindende Enzyme. Die Bindungskapazität der Cellulasen wird dabei über deren Struktur und das Verfügen über Module, die eine Bindung an den Cellulosestrang, sogenannte Cellulose Binding Module, ermöglichen, bestimmt (Medve et al. 1998). Bothwell et al. (1997) und Beldman et al. (1987) ermittelten allgemein geringe Bindungskapazitäten, so dass Cellulasen häufig im Überschuss vorliegen während eine Sättigung der Cellulose mit Cellulasen gegeben ist (Medve et al. 1998), und somit die so gegebene geringe Verfügbarkeit des Substrates die Hydrolyse limitiert. Die Adsorption der Cellulasen an den Celluloseketten ist teilweise irreversibel (Beldman et al. 1987), so dass mit der Cellulosehydrolyse ein Enzymverbrauch besteht und eine Enzymrückgewinnung über die Flüssigphase entsprechend limitiert ist. Weiterhin ist bekannt, dass hohe Produktkonzentrationen an Cellobiose und Glucose inhibierend auf die Cellulasen wirken und somit eine Reduzierung der Enzymaktivität die Folge ist (Andrić et al. 2010; Mosier et al. 1999). Die Produkt hemmung liegt im diffusiven Stofftransport und einem Ungleichgewicht zwischen An- und Abtransport der Substrate und Reaktionsprodukte zum bzw. aus dem aktiven Zentrum der Cellulasen und der Folge von Produktakkumulationen an den Grenzschichten der Cellulosefasern begründet (Ladisich et al. 1983).

Hemicellulosen (Polyosen), als zweithäufigster Bestandteil pflanzlicher Biomassen, sind heterogene, polymere Saccharide bestehend aus Pentosen (z.B. Xylose, Arabinose), Hexosen (z.B. Glucose, Galactose) und Zuckersäuren (Kumar et al. 2008). Hemicellulosen besitzen eine amorphe Struktur und weisen im Gegensatz zur Cellulose ein geringes Molekulargewicht sowie eine hydrophile Charakteristik auf. Sie bilden Molekülketten, im Allgemeinen mit kurzen Verzweigungen, die im Lignocellulosekomplex an Cellulosefasern angelagert sind und diese miteinander verbinden (Hartmann 2001). Entsprechend ihrer Heterogenität erfordert der mikrobielle Abbau der Hemicellulosen eine Vielzahl an unterschiedlichen Enzymen.



**Abb. 6: Anordnung der Lignocellulosebestandteile in der pflanzlichen Zellwand (Fengel, Wegener 2003)**

Lignin ist eine amorphe, vernetzte, aromatische Polymerverbindung bestehend aus Phenylpropan-Einheiten (Hartmann 2001). Innerhalb der Synthese pflanzlicher Biomasse erfolgt die Lignifizierung zeitlich verzögert, so dass das Lignin über kovalente Bindungen an die Hemicellulosen als äußere Hülle die Mikrofibrillen umgibt (Abb. 6) (Zhang, Lynd 2004). Auf-

grund der chemischen Struktur und der versteifenden Wirkung dient das Lignin dem Schutz der Pflanzenzelle gegenüber physikalischen, chemischen und enzymatischen Einwirkungen.

Pflanzliche Zellwände sind je nach Pflanzenart und Pflanzenalter aus verschiedenen Schichten unterschiedlicher Dicke, der Mittellamelle, Primärwand, den Sekundärwänden ( $S_1$  und  $S_2$ ) und der Tertiärwand, aufgebaut. Der Hauptteil der Cellulose ist in der  $S_2$ -Wand eingelagert (bis zu 80 Ma.-% des Gesamtfaseranteils). Neben der Cellulose enthält die  $S_2$ -Wand auch den größten Teil des Lignins und der Hemicellulosen (Fengel, Wegener 2003).

Ein Charakteristikum faserreicher Materialien ist das Wasserabsorptionsvermögen. Die Wasseraufnahme findet hauptsächlich in den amorphen Bereichen der Cellulose und in geringeren Anteilen im Polyose-Lignin-Gel sowie über die Zellwandporen statt. Mit zunehmender Wasserbindung werden die amorphen Strukturen aufgeweitet und die Faserflexibilität erhöht. Die Quellung der Fasern wird dabei durch das versteifend wirkende Lignin in den Faserwänden begrenzt. Die Faserquellung wird durch verschiedene Faktoren, wie beispielsweise die Temperatur oder die gezielte chemische Behandlung des Materials beeinflusst (Eriksson et al. 1991). Untersuchungen von Eriksson et al. (1991) zeigen ein Aufweichen des Lignins im thermophilen Temperaturbereich ( $T > 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ), mit der Folge einer erhöhten Wasseraufnahme durch das Fasermaterial sowie einer entsprechend erhöhten Faserquellung. Im hyperthermophilen Bereich, bei Temperaturen oberhalb von  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , wird das Lignin bereits verstärkt aus der Faserwand gelöst, so dass die Faserquellung noch weiter begünstigt wird (Eriksson et al. 1991).

## 4 Verfahrensgrundlagen

Die Diversität der am anaeroben Abbau beteiligten Mikroflora und insbesondere die zum Teil ganz unterschiedlichen Milieuansprüche der Mikroorganismengruppen begründen eine höhere Leistungsfähigkeit sowie Prozessstabilität zweistufiger Vergärungsverfahren gegenüber den klassischen einstufigen Verfahren. Die Unterteilung des Anaerobprozesses in die Teilprozesse Hydrolyse/Acidogenese und Acetogenese/Methanogenese ermöglicht durch Separierung der fermentativen, säuretolerierenden Bakterien von den strikt neutrophilen, methanogenen Archaea hohe Raumbeladungen und Substratumsätze in der Hydrolysestufe sowie im Gesamtprozess durch die Möglichkeit der dosierten Beschickung der Methanisierung und dem Einsatz hochleistungsfähiger Methanreaktoren. In einstufigen Systemen besteht bei höheren Raumbeladungen die Gefahr der Ausbildung eines Ungleichgewichtes zwischen Säureproduktion und Säureabbau, das zu verminderten Produktausbeuten sowie zum vollständigen Erliegen des Prozesses führen kann. Zweistufige Verfahren werden für verschiedenste Substrate eingesetzt, häufig jedoch für Festsubstrate, die durch Komplexität und Diversität an Bestandteilen oftmals durch eine hohe Inhomogenität und differente Charakteristik hinsichtlich der Hydrolysierbarkeit gekennzeichnet sind. Der optimale Verlauf der Feststoffvergärung im zweistufigen-zweiphasigen Prozess erfordert maximale Produktbildungen durch fermentative Organismen in der Hydrolysestufe sowie die vollständige Verwertung der Intermediate durch Methanogene, so dass optimale Stoffübergänge vom Festsubstrat zur Methanphase Voraussetzung sind. In der zweistufigen Konfiguration des Anaerobprozesses kann die Biogasproduktivität zudem durch die Realisierung hoher Raumbeladungen sowie Umsatzraten in beiden Prozessstufen erheblich gesteigert werden, was durch die Verwendung von Batch-Reaktoren und geeigneten Prozessen in Hydrolysestufen und die Kombination mit hochleistungsfähigen Methanreaktoren ermöglicht wird (Lehtomäki et al. 2008). Die Untersuchungen zur Feststoffvergärung im Rahmen dieser Arbeit bezogen sich auf ein zweistufiges Fest-Flüssig-Verfahren sowie ein zweistufiges-zweiphasiges Flüssigverfahren.

### 4.1 Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR-System)

Die Hydrolysestufe der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung wird als Perkulationsprozess (oder Leach-Bed-Prozess) ausgeführt, dessen Anwendung in der Vergärung fester pflanzlicher Biomassen, aufgrund deren hohen Anteils an Lignocellulose als strukturgebenden Substratkomplex, als vorteilhaft und geeignet gilt und häufig Anwendung in der Monofermentation von Energiepflanzen findet (Weiland 2010).

Das grundlegende Prinzip des Perkulationsprozesses beruht auf der periodischen Berieselung und abwärtsgerichteten Durchströmung der Festsubstratschüttung mit Prozesswasser, wodurch eine Inokulation mit prozessrelevanten Mikroorganismen sowie ein Herauslösen und Abtransport der Fermentationsprodukte sichergestellt wird. Aufgrund der Filterwirkung der Feststoffschüttung bedingt der Perkulationsprozess die Produktion eines nahezu fest-



stofffreien Flüssigextrakts. Hinsichtlich der Substratanimpfung mit adaptierter Mikroflora ist eine Nutzung von Prozesswasser aus der Reihenschaltung von Perkolatoren mit unterschiedlichem Prozessalter vorteilhaft (O'Keefe, Chynoweth 2000), das in der Populationsdynamik während der Hydrolyse der verschiedenen Feststoffkomponenten und der für einen effizienten Substratabbau erforderlichen hohen mikrobiellen Diversität begründet liegt (Wang et al. 2010). Als effektiv in der Inokulation von Festsubstraten in Perkulationsprozessen gilt weiterhin die Zumischung von festen Gärresten (Kusch et al. 2008), wodurch jedoch die Produktivität der Hydrolysestufe entsprechend vermindert wird. Eine hohe fermentative Produktformation setzt einen ungehinderten diffusiven Stofftransfer voraus, der in Perkulationshydrolysen aufgrund drainierender Bedingungen und unzureichender Wassergehalte jedoch oftmals nicht gewährleistet wird (O'Keefe, Chynoweth 2000). Hohe Raumbeladungen, hohe Verdichtungsgrade der Feststoffschüttungen sowie unzureichende Anteile strukturgebender Komponenten limitieren zusätzlich den Stofftransport. Gleichzeitig begünstigen verminderte Produktbildungen in Perkulationshydrolysen die Milieubedingungen für das Wachstum methanogener Archaea, so dass eine effektive Trennung der Prozessstufen kaum erzielt werden kann (O'Keefe, Chynoweth 2000). Entsprechend ist die Nutzung von Perkulationsprozessen zur Feststoffvergärung häufig durch stark reduzierte Biogaserträge im Vergleich zu Flüssigvergärungsprozessen gekennzeichnet (Deublein, Steinhauser 2008).

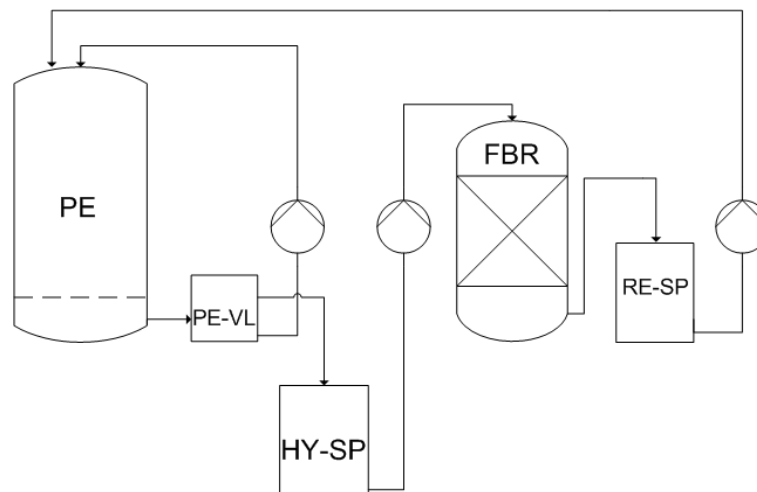
Die Vorteile in der Anwendung des Perkulationsverfahrens in der Hydrolysestufe sind insbesondere durch die Realisierung hoher Raumbeladungen, den batchweisen Betrieb der Reaktoren, einen geringen Wasserbedarf sowie einfache Reaktorkonstruktionen und entsprechend geringere Investitions- sowie Betriebskosten durch den Verzicht auf Technik zur Durchmischung und (quasi)kontinuierlichen Beschickung gegeben (Busch et al. 2008; Cysneiros et al. 2012).

Für einen effizienten Stoffumsatz in zweistufigen Systemen setzen hohe Raumbeladungen in der Hydrolysestufe eine leistungsfähige Methanstufe voraus. Somit werden Perkulationshydrolysen häufig mit Festbett-Methanisierungen (oder Anaerobfiltern) kombiniert (Cysneiros et al. 2012; Busch, Buschmann 2009; Schönberg, Linke 2009; Zielonka 2013), die aufgrund der immobilisierten Mikroflora über eine sehr hohe Leistungsfähigkeit verfügen und für die Behandlung hochbelasteter Hydrolysate mit sehr geringen Feststoffanteilen geeignet sind (Lehtomäki et al. 2008).

In Festbettreaktoren werden inerte Trägermaterialien mit sehr hohen spezifischen Oberflächen eingesetzt, um das natürliche Adsorptionsvermögen von Mikroorganismen und die Ausbildung von Biofilmen zu nutzen (Singh, Prerna 2009). Während der Durchströmung des Festbettes mit dem organisch beladenen Hydrolysat erfolgt zunächst die Adsorption der Bestandteile am fixierten Biofilm, im Weiteren der Transport gelöster Komponenten durch molekulare Diffusion in den Biofilm (Larsen, Harremoës 1994) sowie deren Metabolisierung zu den Endprodukten der anaeroben Prozesskette. Je nach zu behandelndem Substrat und den Anforderungen an die Abbauresistenz, die mechanische Festigkeit sowie Oberflächencharakteristik kann das Festbett aus diversen Materialien anorganischer und synthetischer Natur, wie beispielsweise Keramik und Kunststoff sowie Organik (z.B. Holzhackschnitzel) bestehen (Cohen 2001). Die Bereitstellung großer Besiedlungsoberflächen und die Vermeidung

hoher Auswaschraten an aktiven Mikroorganismen in Festbettreaktoren bedingen hohe Biomassekonzentrationen, welche im Wesentlichen die Hochleistungsfähigkeit entsprechender Reaktoren bestimmen. Die hohe Stabilität von Festbettreaktoren liegt in den leistungsbedingenden Faktoren sowie im strukturellen Aufbau mikrobieller Filme begründet.

Die Kombination der Perkolationshydrolyse und Festbettmethanisierung ermöglicht unter optimalem Betrieb beider Prozessstufen einen hocheffizienten Gesamtprozess in der Vergärung fester Biomassen unter Sicherstellung eines hohen Stoffdurchsatzes sowie hoher spezifischer Produktausbeuten. Das am Lehrstuhl Abfallwirtschaft entwickelte und innerhalb der Untersuchungen zur zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung genutzte Verfahren mit Perkolationshydrolyse und Festbettmethanisierung ist schematisch in Abb. 7 verdeutlicht. Die prinzipielle Leistungsfähigkeit des aufgezeigten Verfahrens wurde bereits in mehreren Arbeiten beschrieben (Busch et al. 2008; Busch, Buschmann 2009; Sieber 2012).



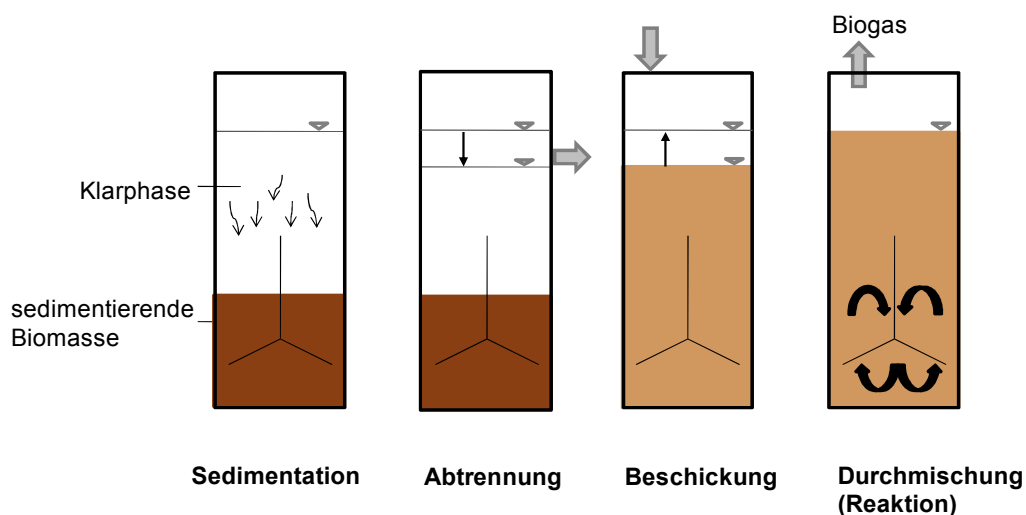
**Abb. 7: Verfahrensprinzip (schematisch) der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung**

In der Hydrolysestufe ermöglicht der Rückhalt eines geringen Prozesswasservolumens zur Perkolation (PE-VL) die Zirkulation eines aufkonzentrierten Hydrolysats, das die Rückführung und ausreichende Kontaktzeit von in der Flüssigphase mitgeführten Bakterien und Enzymen in den Substratkörper sicher stellt und insbesondere zu Prozessbeginn zusätzlich eine säurebedingte Hydrolyse begünstigt. Ein Teil des gewonnenen Hydrolysats wird periodisch, mit Eintrag des Rezirkulats aus der Perkolationshydrolyse ausgetragen und als Substrat für die Methanisierung in einem Zwischenspeicher bereitgestellt. Die Zwischenspeicherung des Hydrolyseprodukts ermöglicht eine geregelte Zufuhr in die Methanisierung, gewährleistet Stabilität und Konstanz in der Methanbildung sowie eine bedarfsgerechte  $\text{CH}_4$ -Produktion. Mit der Rezykulation des aufgereinigten Methanisierungsablaufs wird der Anfall eines flüssigen Abprodukts aus dem Prozessbetrieb unterbunden, ein Einsatz von Frischwasser weitgehend vermieden sowie eine Rückführung und Anreicherung essentieller Nähr- und Spurenstoffe sichergestellt.

## 4.2 Zweistufige-zweiphasige Flüssigvergärung (ASBR/ASBR-System)

Die Untersuchungen zur Feststoffvergärung in einem Flüssigsystem erfolgen unter Anwendung von Anaerobic Sequencing Batch Reaktoren (ASBR) und dem zugrunde liegenden Verfahrensprinzip in beiden Prozessstufen. Die prinzipiellen Vorteile der ASBR-Technologie gegenüber anderen Reaktorsystemen liegen in dem relativ einfachen Betrieb, der Flexibilität, einem hohen Biomasserückhalt und der entsprechend bedingten hohen Effizienz sowie einem geringen Investitionsaufwand bei einstufiger Prozessführung durch Realisierung eines sequentiellen Ablaufs verschiedener Prozesse in einem Reaktor (Fernandes et al. 1993; Ratusznei et al. 2001). Das ASBR-Verfahren birgt desweiteren das Potenzial der Revitalisierbarkeit des Prozesses bei vorliegenden Störungen infolge einer Überlastung des Reaktors.

Da der Feststoffanteil (TR) an Maissilage in der Hydrolysestufe unterhalb 15 Ma.-% liegt, ist die angewandte ASBR-Hydrolyse als zweiphasiger Flüssigfermentationsprozess einzustufen. Die Einstellung der Feststoffkonzentration in der ersten Prozessstufe sowie die Inokulation des Hydrolyseprozesses erfolgen über das rezirkulierte Prozesswasser.



**Abb. 8: Stufenprinzip des Anaerobic Sequencing Batch Reaktors (verändert nach Dague et al. 1992)**

Das in Abb. 8 dargestellte Prinzip des ASBR basiert nach Dague et al. (1992) auf vier Stufen: Sedimentation, Abtrennung, Beschickung und Reaktion (Durchmischung). Die Trennung fester Biomasse von der Flüssigphase wird über das Sedimentationsverhalten partikulärer Bestandteile, die Flokkulation von Suspensionsstoffen sowie die Ausbildung mikrobieller Aggregate (Granules) in anaeroben Systemen reguliert. Somit wird unter Anwendung des Verfahrens eine hohe Biomassekonzentration und entsprechend hohe mikrobielle Aktivität im Reaktor durch Rückhalt der Flocken gewährleistet. Neben dem effizienten Umsatz hydrolysierter und gelöst vorliegender Substrate wird im ASBR ein effektiver Rückhalt fester, sedimentierbarer Substratbestandteile sichergestellt. Differenzierte Verweilzeiten entsprechend der Substratspezifität ermöglichen den nahezu vollständigen Abbau zugeführter Organik. In der Literatur beschriebene Anwendungen für ASBR-Systeme liegen insbesondere

in der Behandlung hochbelasteter flüssiger Substrate wie Abwässer und Deponiesickerwässer (Welper et al. 1997; Zaiat et al. 2001).

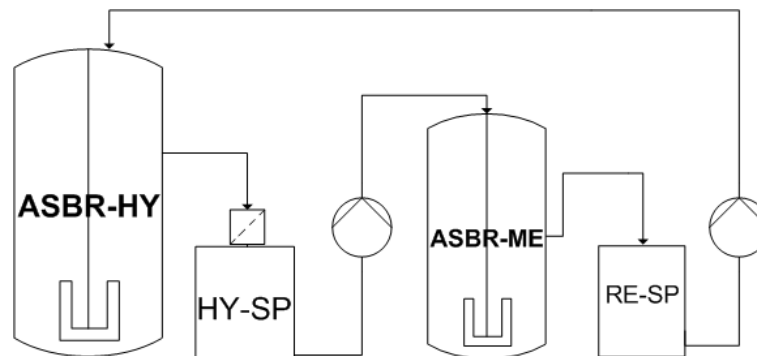
Die Formation mikrobieller Granules in mesophilen sowie thermophilen ASBR-Systemen wurde von Sung und Dague (1995) und Welper et al. (1997) beschrieben und gleichzeitig eine selektive Tendenz für autoimmobilisierende, mikrobielle Aggregate in ASB-Reaktoren nachgewiesen. Mikrobielle Granules sind, aufgrund ihrer dichten Struktur und schichtweisen Anordnung der verschiedenen im Anaerobprozess beteiligten Mikroorganismengruppen und dem so möglichen hocheffizienten Transfer der Intermediate (vgl. Abs. 3.2.2), durch eine höhere spezifische Aktivität im Vergleich zu einzelnen Zellen bzw. kleinen Biomasseflocken charakterisiert. Mit Ausbildung mikrobieller Granules können somit sehr hohe Beladungsraten in Anaerobic Sequencing Batch Reaktoren realisiert werden unter gleichzeitiger Gewährleistung einer hohen Prozessstabilität (Sung, Dague 1995; Wirtz, Dague 1996). Wesentliche Faktoren, die die Gesamtleistung des ASBR-Systems bestimmen, sind das Verhältnis zwischen Substrat und Mikroorganismen (S/M), die geometrische Reaktorkonfiguration, die Durchmischung des Systems sowie die Beschickungsstrategie (Zaiat et al. 2001).

Die Durchmischung im ASBR kann gemäß der Entwicklung durch Dague et al. (1992) über die Rezirkulation eines Teilstroms des produzierten Gases sichergestellt werden. Kurzzeitige, intermittierende Durchmischungsphasen von 2 – 5 min/h begünstigen die Gas-Flüssig-Trennung (Sung, Dague 1995). Eine intensive Durchmischung nimmt einen negativen Einfluss auf die Sedimentationscharakteristik und kann zudem ein Zerreißen der Granules bewirken (Sung, Dague 1995). Die Eignung mechanischer Systeme zur Durchmischung der Reaktorinhalte wird in ASBR-Anwendungen durch Dugba, Zhang (1999) und Timur, Öztürk (1999) ebenfalls bestätigt.

Einen elementaren Einfluss auf die Granuleformation nimmt das S/M-Verhältnis im System, welches für eine optimale Granulation möglichst gering, bei ca. 0,5, gehalten werden sollte (Sung, Dague 1995). Im ASBR wirkt die periodische Fluktuation des Verhältnisses durch den zyklischen Betrieb förderlich. Nach jedem Beschickungsvorgang liegt ein hohes S/M-Verhältnis, das eine hohe mikrobielle Aktivität und Produktbildung im Reaktionsraum sicherstellt, vor, welches auf ein Minimum bis zum Ende der Reaktionsphase absinkt (Sung, Dague 1995; Dague et al. 1992). Ein effektiver Biomasserückhalt kann über die Reaktorgeometrie, durch ein hohes Verhältnis zwischen Reaktorhöhe und -durchmesser von mindestens 1,83, gewährleistet werden (Sung, Dague 1995).

Die Neuheit in der hier genutzten ASBR-Technologie (vgl. Verfahrensprinzip in Abb. 9) liegt in der Zweistufigkeit sowie der prinzipiellen Verfahrensführung. Gegenüber den bisherigen in der Literatur, u.a. von Timur, Öztürk (1999), Welper et al. (1997), Zaiat et al. (2001) beschriebenen Anwendungen zur Behandlung flüssiger Substrate erlaubt die Ausführung als zweistufiges ASBR-System mit Batch-Hydrolyse den direkten Einsatz komplexer Festsubstrate. Die zeitweise Durchmischung des Reaktorinhalts und nachfolgende Sedimentation der partikulären Substanz begünstigen die mikrobielle Oberflächenbesiedlung sowie den Rückhalt aktiver Biomasse und fördern somit die Degradation der festen Substrate. Defizite

in Feststoffvergärungen, die häufig aus einem unzureichenden Substratabbau resultieren, sollten mittels dieser zweistufigen ASBR-Technologie somit effektiv reduziert werden.



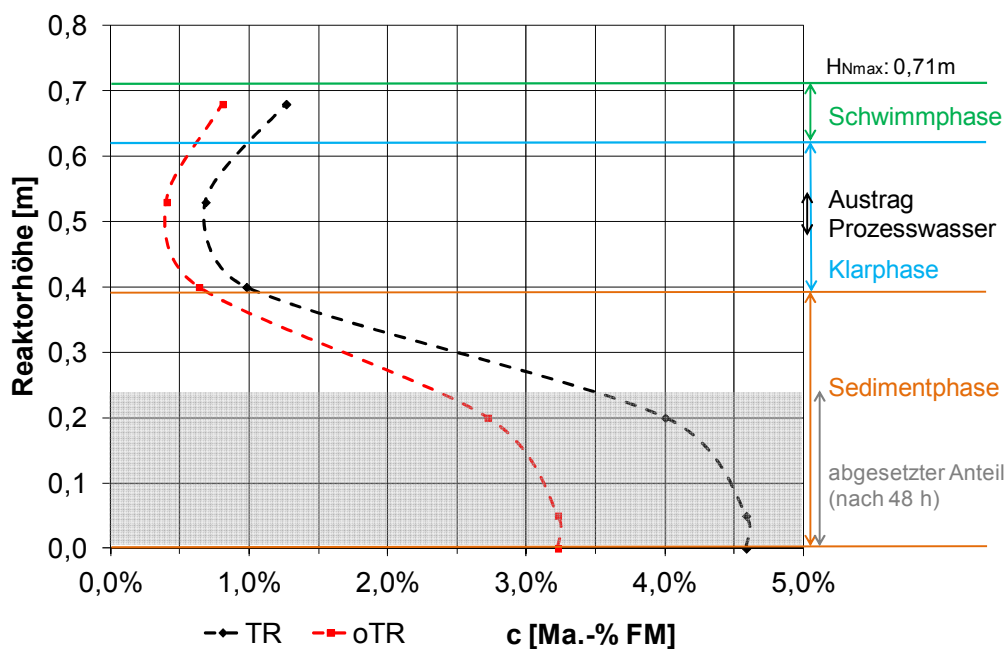
**Abb. 9: Verfahrensprinzip (schematisch) der zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung**

In dem Verfahren erfolgt die Beschickung der ASBR-Hydrolyse batchweise, wohingegen das ursprüngliche Prinzip in dem sequentiellen Ablauf und der periodischen Beschickung einen kontinuierlichen Reaktorbetrieb beschreibt. In der modifizierten Batch-ASBR-Hydrolyse liegt das Substrat als Festphase im System vor und wird kontinuierlich durch den sequentiellen Substratabbau, welcher auf der Diversität der Feststoffkomponenten und deren Hydrolysierbarkeit basiert, in die Flüssigphase überführt. Die Beschickung in der ASBR-Hydrolyse im beschriebenen sequentiellen Ablauf dient dem quasi-kontinuierlichen Austrag der Intermediate und dementsprechend der Substratbereitstellung für die Methanisierung und wird über die Zufuhr unbelasteter Prozessflüssigkeit (Rezirkulat) in den Hydrolysereaktor ermöglicht. Mit der Rezirkulation der Prozessflüssigkeit werden konzentrationsbedingte Inhibierungen in der Hydrolysestufe vermieden und gleichzeitig der Anfall eines flüssigen Gärrestes unterbunden. Die Voraussetzung für die zweistufige ASBR-Prozessführung ist der effektive Rückhalt des Festsubstrates und somit auch der hydrolytisch/acidogenen Mikroflora in der Hydrolysestufe, durch Nutzung des Sedimentationsvermögens und möglichst ausschließlichen Abzug des Flüssigextrakts.

Der Austrag von aktiver Biomasse mit dem Abzug der Klarphase aus dem Hydrolysereaktor ist auf freischwimmende einzelne Zellen bzw. auf Flocken mit geringer Größe und entsprechend geringem Sedimentationsvermögen begrenzt. Die abgetrennte Klarphase enthält im Wesentlichen gelöste Substanz sowie Schwebstoffanteile und bildet als abgeführtes Produkt der Hydrolysestufe ein organikreiches Extrakt, das als Substrat periodisch der Methanisierung zugeführt wird. Die Verfahrensführung ermöglicht eine Anpassung an das vorliegende, durch die Substratkomplexität gegebene, breite Verweilzeitspektrum. Die Realisierung komponentenspezifischer Verweilzeiten in der Hydrolyse und der Austrag gelöster sowie feindisperser Substanz schaffen die Voraussetzung für einen maximalen Feststoffabbau und entsprechend hohe Produktausbeuten in der Methanisierung.

Abweichend vom oben beschriebenen ASBR-Prinzip (Abb. 8) stellt in dem angewandten zweistufigen Verfahren der Austrag von Prozesswasser aus der Methanisierung keine separate Prozessphase dar, sondern erfolgt durch Überlauf und ist somit direkt an den Beschi-

ckungsvorgang gekoppelt (vgl. Verfahrensprinzip in Abb. 9). Auf Grundlage des ermittelten TR- bzw. oTR-Konzentrationsprofils im ASBR-Methanreaktor (Abb. 10) liegt unter der gegebenen Reaktorgeometrie (vgl. Abs. 6.1) und der gewählten Nutzhöhe die optimale Austragshöhe für die klare Prozesswasserphase im Methanreaktor im Bereich zwischen 60 % und 70 % der maximalen Nutzhöhe. Entsprechend wurde die Prozesswasserabführung in der Methanisierung bei  $0,7 \cdot H_{N,max}$  festgelegt.



**Abb. 10: Konzentrationsprofil (TR, oTR) des ASBR-Methanreaktors nach ca. 70 Wochen Betriebszeit, Phasencharakterisierung**

Wie dem Konzentrationsprofil in Abb. 10 zu entnehmen, können, auch nach einer Betriebszeit des Methanreaktors von ca. 70 Wochen, unmittelbar nach dem Beschickungsvorgang geringe TR- sowie oTR-Konzentrationen in der definierten Austragshöhe gewährleistet werden. Die Definition der in Abb. 10 dargestellten Sediment-, Klar- und Schwimmphase erfolgt über den TR-Gehalt folgendermaßen:

- Sedimentphase: TR > 1,0 Ma.-%  
vorwiegend partikuläre, absetzbare Substanz,  
oTR-Anteil in der Sedimentphase:  $\approx 70$  Ma.-% TR
- Klarphase: TR < 1,0 Ma.-%  
partikuläre/suspendierte, kolloidale und gelöste Substanz,  
oTR-Anteil in der Klarphase:  $\approx 63$  Ma.-% TR
- Schwimmphase: TR > 1,0 Ma.-%  
partikuläre, nicht absetzbare Substanz sowie suspendierte, kolloidale  
und gelöste Substanz  
oTR-Anteil in der Schwimmphase:  $\approx 65$  Ma.-% TR

## 5 Aufgabenstellung und Methodik

Unter der Zielstellung die Effizienz von Feststoffvergärungen zu erhöhen, gilt es Vergärungsverfahren zu entwickeln bzw. soweit zu modifizieren, dass optimale Bedingungen für die einzelnen Prozessschritte im mikrobiellen anaeroben Abbau sowie für die gesamte Prozesskette gewährleistet werden. Ziel ist es, das energetische Potenzial komplexer Festsubstrate im Vergärungsprozess vollständig zu nutzen. Das setzt zunächst einen hohen Hydrolysierungsgrad der Komponenten voraus, der in Vergärungen von Festsubstraten, insbesondere faserreichen, pflanzlichen Materialien, jedoch häufig limitiert ist und folglich zu geringen Produktausbeuten führt. Ein effizienter Prozessablauf in der Vergärung komplexer Feststoffe erfordert zwingend eine zweistufige Verfahrensweise, aufgrund der bestehenden Limitierung der Prozessgeschwindigkeit durch den initialen Schritt der mikrobiellen Hydrolyse sowie der unterschiedlichen Milieuanprüche der fermentativen und acetogenen/methanogenen Mikroorganismen. Um eine hochleistungsfähige Feststoffvergärung in zweistufigen-zweiphasigen Systemen zu garantieren, sind in der Prozesskonfiguration und Prozessfahrweise grundsätzlich folgende Voraussetzungen zu erfüllen:

- Kompatibilität des Hydrolyse- und Methanisierungsverfahrens
- Vermeidung von Totbereichen in beiden Reaktionsstufen
- Sicherstellung hoher mikrobieller Aktivitäten sowie Biomassekonzentrationen in beiden Reaktionsstufen: Berücksichtigung der mikrobiellen Einflussfaktoren wie Wassergehalt, Temperatur, pH-Wert, Nährstoffe
- Vermeidung von Inhibitoren in beiden Reaktionsstufen
- Gewährleistung einer zureichenden Inokulation des Festsubstrates
- Sicherstellung günstiger Raumbeladungen in beiden Reaktionsstufen
- Abtransport der löslichen Substratbestandteile sowie der hydrolytischen und fermentativen Produkte aus dem Hydrolysereaktor
- Zwingende Separation der Teilprozesse

Die Arbeitsaufgabe bestand einerseits in der umfassenden Prozessanalyse der Vergärung pflanzlicher Biomassen in zweistufigen-zweiphasigen Systemen, mit dem Ziel durch das gewonnene Prozessverständnis bestehende Defizite in der Feststoffvergärung zu reduzieren und optimierte Verfahrensweisen für die anaerobe Behandlung entsprechender Einsatzstoffe aufzuzeigen. Die experimentellen Untersuchungen zur Prozessanalyse erfolgten in einer vergleichenden Betrachtung der Feststoffvergärung in einem PE/FBR-System und einem ASBR/ASBR-System und richteten sich dabei vorrangig auf die Hydrolysestufe. Eine Teilaufgabe in der Prozessanalyse bestand in der Klärung der höheren Leistungsfähigkeit des zweistufigen ASBR-Verfahrens in der Feststoffvergärung gegenüber dem PE/FBR-Verfahren. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und entsprechend ermittelter Defizite lag eine weitere Arbeitsaufgabe in der Ermittlung von geeigneten Möglichkeiten zur Prozessoptimierung im Hinblick auf eine Erhöhung der Leistungsfähigkeit unter maximalen Substratausnutzungen. Die Untersuchungen wurden anhand von Maissilage durchgeführt, welche als breit angewendetes Substrat in der Biogaserzeugung, neben der Praxisrelevanz, den Vorteil einer

relativen Homogenität besitzt sowie eine hohe Similarität in der fraktionellen Zusammensetzung mit weiteren pflanzlichen Biomassen aufweist.

## 5.1 Untersuchungen zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit von Feststoffvergärungen in zweistufigen-zweiphasigen Systemen

Die Untersuchungen zur Leistungscharakterisierung von Feststoffvergärungen in zweistufigen-zweiphasigen Verfahren wurden vergleichend in einem PE/FBR-System sowie einem ASBR/ASBR-System durchgeführt. Grundlage dieser vergleichenden Leistungscharakterisierung bildete zunächst die Ermittlung des Einflusses der Hydrolysetemperatur und eines stetigen Sauerstoffzutritts in die Hydrolysestufe im PE/FBR-Vergärungssystem im Hinblick auf die Feststoffdegradation, Umsatzraten und Produktausbeuten. Im Anschluss wurden auf Grundlage der im Perkolationsverfahren ermittelten leistungssteigernden Prozessbedingungen die Leistungsfähigkeit beider Systeme sowie spezifischen Effekte der zweistufigen Vergärung unter dem Einsatz von Maissilage ermittelt. Der Vergleich der Verfahren erfolgte bezüglich leistungsdefinierender Parameter, wie dem  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad und der Substratausnutzung in der Hydrolyse sowie prozessspezifischer Charakteristika. Die Relevanz der Prozessparameter Temperatur und Sauerstoffverfügbarkeit in einer offenen Perkolationsfahrweise in der Steigerung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems liegt dabei in folgenden Zusammenhängen und Annahmen begründet:

- Mikrobielle Abbauprozesse sowie die Komposition der mikrobiellen Gemeinschaft werden maßgeblich durch die Prozessstemperatur beeinflusst. Stoffwechselfvorgänge in mikrobiellen Zellen sowie enzymatische Prozesse erfolgen mit steigender Temperatur unter höherer Geschwindigkeit (vgl. Abs. 3.3.3). Dementsprechend kann die Reaktionsgeschwindigkeit in der Hydrolyse, die als limitierend für den Gesamtprozess im anaeroben Abbau komplexer Substrate gilt, über die Prozessstemperatur positiv beeinflusst werden und Feststoffverweilzeiten entsprechend reduziert werden.
- Im Vergleich zum mesophilen Betrieb sind thermophile Prozesse häufig durch eine geringere mikrobielle Diversität sowie eine verminderte Prozessstabilität charakterisiert, die u.a. aus einer höheren Sensitivität der Mikroorganismen gegenüber Temperaturschwankungen und längeren Adaptionsphasen unter thermophilen Bedingungen hervorgeht (vgl. Abs. 3.3.3). Methanogene weisen eine besonders hohe Sensitivität gegenüber ungünstigen bzw. verändernden Bedingungen auf (Chae et al. 2010). Somit ist anzunehmen, dass der Betrieb der Prozessstufen in unterschiedlichen Temperaturbereichen bzw. bei abweichenden Temperaturen innerhalb des mesophilen Bereichs (Hydrolysestufe 30 °C, Methanisierung 38 °C) dem ungehemmten Wachstum Methanogener in der Hydrolyse entgegenwirkt, wodurch Methanproduktionen in der ersten Prozessstufe gering gehalten werden können.
- Ein periodischer Eintrag von (Luft)Sauerstoff in den Hydrolysefermenter mit der Feststoffperkolations fördert die Inhibierung obligat anaerober Methanogener, so dass  $\text{CH}_4$ -



Produktionen in der Hydrolyse weitgehend vermieden werden können (vgl. Abs. 3.3.2/3.3.8).

- Begünstigend in der mikrobiellen Feststoffhydrolyse im Hinblick auf den Abbaugrad und die Abbaugeschwindigkeit wirkt eine erhöhte Substratzugänglichkeit, die über einen Substrataufschluss durch Vorbehandlung gewährleistet werden kann. Innerhalb der pflanzlichen Zelle dient insbesondere das Lignin dem Schutz gegenüber äußeren Einwirkungen. Ein Aufweichen und Herauslösen des Lignins wird im thermophilen bzw. hyperthermophilen Temperaturbereich ermöglicht, die Faserquellung erhöht (Eriksson et al. 1991) und die enzymatische Hydrolyse der komplexen Zellwandstruktur begünstigt (vgl. Abs. 3.4). Entsprechend wird mit einer thermischen Vorbehandlung des pflanzlichen Substrates die Substratdegradation im Vergärungsprozess hinsichtlich des Degradationsgrades sowie der -geschwindigkeit verbessert.

## 5.2 Untersuchungen zur Prozesscharakterisierung

Das Potenzial zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von Feststoffvergärungen in zweistufigen-zweiphasigen Systemen liegt vordergründig in der Hydrolysestufe und dementsprechend in den Prozessen Feststoffdegradation und Stofftransfer in die Flüssigphase. Im Weiteren nimmt eine effiziente Metabolisierung des Intermediats in der Methanisierung Einfluss. Im Fokus der Prozesscharakterisierung stand somit die Hydrolysestufe mit dem Ziel der Erhöhung des Prozessverständnisses sowie der Klärung der höheren Leistungsfähigkeit des zweistufigen ASBR-Systems in der Vergärung von Maissilage. Die Untersuchungen zur Charakterisierung der Hydrolysestufe im Perkulations- und ASBR-Verfahren basierten dabei auf folgenden Annahmen:

- Die Eignung des Perkulationsverfahrens zur Feststoffhydrolyse wird über die Substratcharakteristik sowie über den Lagerungszustand der Feststoffschüttung bestimmt. In der PE-HY werden mit der periodischen Berieselung und Perkulation des Feststoffkörpers eine Durchfeuchtung und Inokulation des Substrates erzielt und somit mikrobielle Abbauprozesse initiiert. Hohe mikrobielle Aktivitäten sind bei den meisten Bakterien an hohe Wassergehalte gebunden (vgl. Abs. 3.3.1), die in der ASBR-Hydrolyse durch geringe Feststoffgehalte von  $0,05 - 0,10 \text{ kg}_{\text{OTR}}/\text{kg}_{\text{PW}}$  grundsätzlich gewährleistet werden. In der Perkulation sind günstige  $\text{H}_2\text{O}$ -Bedingungen im Prozessverlauf über eine maximale  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption durch das Substrat und entsprechende Perkulationsraten und Prozesswasserbereitstellungen zu schaffen.
- In der Perkulationshydrolyse sind hohe Berieselungs- und Perkulationraten sowie die Erfassung des gesamten Feststoffkörpers mit dem Perkolatstrom wesentliche Voraussetzungen für die möglichst vollständige Auswaschung von Hydrolyseprodukten und löslichen Substratbestandteilen und somit für die Überführung in die intermediäre Phase und die weitere Metabolisierung in der Methanisierung. Anderenfalls bedingen unzureichende Durchströmungen des Feststoffkörpers Aufkonzentrationen von Fermentationsprodukten, die in der Folge inhibierend auf die hydrolytisch/fermentative Flora wirken können. In der

ASBR-Hydrolyse werden mit dem Abbau der festen, organischen Substanz lösliche Hydrolyseprodukte in der Flüssigphase angereichert. Die periodische Durchmischung des Fermenterinhalt verhindert die Ausbildung von Konzentrationsschichtungen und bedingte lokale Inhibierungen der aktiven fermentativen Mikroflora.

- Als vorteilhaft in der Hydrolyse faserreicher Festsubstrate im ASBR-Verfahren gegenüber kompakten Festbettschüttungen kann zudem die Verteilung der Partikel in der Flüssigphase gesehen werden, die eine optimale Besiedlung der Oberflächen ermöglicht, so dass mikrobielle Totbereiche auszuschließen und vergleichsweise hohe Feststoffabbaugrade zu erwarten sind.
- Die Nutzung der Sedimentation im ASBR zum Rückhalt der festen, partikulären Substanz verhindert eine vollständige Phasentrennung. Suspensionsstoffe werden in der intermediären Phase erfasst und entsprechend der Methanisierung zugeführt.
- Eine ständige Zufuhr fester Bestandteile mit dem Hydrolysatstrom in die ASBR-Methanisierung fördert vermutlich das Wachstum und die Coexistenz hydrolytisch und fermentativ aktiver Mikroorganismen in der Methanstufe. Der Feststoffabbau wird dementsprechend durch den Austrag von Suspensionsstoffen und deren Umsatz in der Methanisierung zusätzlich begünstigt.
- Feststoffe im Hydrolysat der Perkolation werden im FBR nicht oder nur langsam hydrolysiert. Die Feststoffzufuhr fördert das Zusetzen des FBR und dementsprechend eine verminderte Leistungsfähigkeit.
- Aufgrund der hohen Sensitivität Methanogener können diese gezielt, über relevante prozessbeeinflussende Faktoren wie Temperatur und pH-Wert, inhibiert werden und somit unter Reduzierung bzw. Vermeidung von methanogenen Stoffwechselprozessen ein weitgehend kontrollierter Hydrolyseprozess erzielt werden.
- Die Rezirkulation von Methanisierungsablauf in zweistufigen Prozessen fördert den pH-Anstieg in der ersten Prozessstufe und wirkt in Abhängigkeit vom Substrat und der bestehenden pH-Abhängigkeit von Enzymaktivitäten (vgl. Abs. 3.3.4), insbesondere beim Einsatz gut abbaubarer Substrate und auftretender produktinduzierter Inhibierungen, milieubegünstigend. Gleichzeitig fördert ein neutrales pH-Milieu die methanogene Aktivität in der Hydrolysestufe, so dass eine klare Separation der Teilprozesse nicht gegeben ist und verminderte Produktausbeuten in der Methanisierung die Folge sind. Wesentlich in der Nutzung energetischer Potenziale ist ein möglichst vollständiger mikrobieller Substratabbau, der die Nutzung der Lignocellulose als bedeutenden Bestandteil pflanzlicher Biomassen beinhaltet und somit die Spaltung des Lignocellulosekomplexes und die Hydrolyse der Cellulose voraussetzt, die effektiv bei pH-Werten oberhalb von 6,5 erfolgt (Zverlov et al. 2010). Vor diesem Zusammenhang sind pH-induzierte Maßnahmen zur Inhibierung Methanogener in der Hydrolysestufe als nicht effektiv anzunehmen.
- Eine effektive Reduzierung methanogener Aktivitäten ohne Einflussnahme auf hydrolytisch/fermentative Abbauvorgänge kann durch die Vermeidung des Eintrags aktiver, methanogener Zellen mit der Rezirkulation sichergestellt werden.

---

Basierend auf diesen prozessbestimmenden Annahmen wurde die Charakterisierung der Hydrolyseprozesse sowie die ursächliche Klärung der ermittelten Differenzen im Feststoffabbau und in der Produktbildung über folgende Teilaufgaben ermöglicht:

- Ermittlung der Feststoffabbaucharakteristik (Degradationsgrad und Feststoffverweilzeit) in der Perkulations- und ASBR-Hydrolyse
- Beschreibung des Wasserhaushalts in der Hydrolyse
- Ermittlung der Intermediatcharakteristik sowie des Metabolisierungspotenzials in der Methanisierung, Bestimmung des Einflusses der Hydrolysecharakteristik auf die Leistungsfähigkeit des Prozesses
- Analyse auftretender Produktbildungen an  $\text{CH}_4$  in der Hydrolyse, Ermittlung von Abhängigkeiten und entsprechend beeinflussenden Faktoren

Hinsichtlich der analysierten Defizite, wie mögliche Energieverluste infolge von Methanproduktionen in der Hydrolysestufe sowie hohe erforderliche Feststoffverweilzeiten, wurden Optimierungsmöglichkeiten benannt und deren Wirksamkeit bei Anwendung im zweistufigen Prozess nachgewiesen. Die Methoden zur Prozessoptimierung wurden dabei zunächst in Untersuchungen im Standardgärverfahren ermittelt.

Im Ergebnis wurden aus der Prozessanalyse und Prozessoptimierung die verfahrenstechnischen Bedingungen, die einen hochleistungsfähigen Betrieb des Hydrolyse- sowie Gesamtprozesses ermöglichen, aufgezeigt sowie Empfehlungen für den Betrieb von Perkulations- und ASBR-Hydrolysen im Einsatz fester, komplexer Substrate in zweistufigen-zweiphasigen Vergärungssystemen gegeben.

### 5.3 Versuchsübersicht

Unter der beschriebenen Ziel- und Aufgabenstellung wurden im Einzelnen folgende Untersuchungen in den zweistufigen-zweiphasigen Systemen durchgeführt:

**Tab. 3: Versuchsübersicht: Untersuchungen zur Leistungs- und Prozessanalyse sowie Prozessoptimierung**

Untersuchungsziel	PE/FBR-System	ASBR/ASBR-System
	Hydrolyseparameter	Hydrolyseparameter
<b>Leistungscharakterisierung</b>		
<i>Prozessoptimierung (Hydrolyse)</i>		
Einfluss O <sub>2</sub> -Gehalt	T: 30 °C aerob/anaerob	/
Einfluss Temperatur	T: 30 °C/54 °C anaerob	/
<i>Funktions- und Leistungsnachweis der zweistufigen-zweiphasigen Verfahren</i>		
CH <sub>4</sub> -Produktivität (ME) CH <sub>4</sub> -Ertragsgrad	T: 54 °C anaerob	T: 54 °C anaerob
<b>Prozesscharakterisierung</b>		
<i>Charakterisierung des Feststoffabbaus</i>		
Abbaukinetik Feststoff	T: 30 °C/54 °C anaerob	T: 54 °C anaerob
Charakteristik Feststoffkörper	T: 54 °C anaerob	/
H <sub>2</sub> O-Bindung im Hydrolysesystem	T: 54 °C anaerob	/
<i>Charakterisierung der intermediären Phase (Hydrolysat)</i>		
Produktbildung (CSB) in der Hydrolyse, B <sub>R</sub> -Abhängigkeit	T: 54 °C anaerob B <sub>R</sub> : 1,6 – 2,8 kg <sub>oTR</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)	T: 54 °C anaerob B <sub>R</sub> : 1,2 – 2,8 kg <sub>oTR</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)
Sedimentationsanteile Hydrolysatdichte	T: 54 °C anaerob	T: 54 °C anaerob
<i>Charakterisierung der Gasproduktionen in der Hydrolysestufe</i>		
Hydrolysegaszusammensetzung CH <sub>4</sub> -Produktion: pH-, T- Abhängigkeit	T: 30 °C/54 °C anaerob	T: 54 °C anaerob
<b>Prozessoptimierung</b>		
Reduzierung der Feststoffverweilzeit: thermische Substratvorbehandlung bei 90 °C für 1 h	T: 54 °C anaerob	T: 54 °C anaerob
Reduzierung der CH <sub>4</sub> -Produktion in der Hydrolyse: thermische Rezirkulatbehandlung bei 85 °C	T: 30 °C anaerob	T: 54 °C anaerob

Weitere Einstellungen relevanter Betriebsparameter sowie die Angaben zum ASBR-Regime sind Abs. 6.2 zu entnehmen. Zur Klärung einzelner Effekte sowie zur Methodenentwicklung in der Prozessoptimierung wurden ergänzend folgende Versuche in einstufigen Batch-Systemen durchgeführt:

**Tab. 4: Versuchsübersicht: ergänzende Untersuchungen (einstufige Prozessführung)**

Untersuchungsziel	Parametervariation
Einfluss der Inokulation auf die Produktbildung/-ausbeute [SGV, VDI 4630] <ul style="list-style-type: none"> <li>- Substratspezifische Inokulation</li> <li>- Inokulationspotenzial der Prozesswässer</li> </ul>	Inokulum: Standard Inokulum: substratadaptiert  Inokulum: Standard Inokulum: ASBR (ME) Inokulum: FBR (ME) Inokulum: PW (PE) + FBR (ME)
Einfluss einer Substratvorbehandlung auf die Produktbildung/-ausbeute [SGV, VDI 4630]	Substrat: unbehandelt Substrat: thermisch vorbehandelt: 90 °C / 1 h
Einfluss einer thermischen Inokulabehandlung auf die Produktbildung/-ausbeute und Zellzahl [SGV, VDI 4630]	Inokulum: unbehandelt Inokulum: thermisch behandelt: 60 – 100 °C
CH <sub>4</sub> -Produktion in der Hydrolyse: Charakterisierung pH-wirksamer, prozessrelevanter Faktoren	Rücklauftrate: 5 – 20 l/(kg <sub>oTR</sub> · d) c <sub>TAC</sub> : 1,7 g/l ; 3,2 g/l ; 6,0 g/l

## 6 Versuchsdurchführung und Datenauswertung

### 6.1 Versuchsaufbau

#### Versuchsanlagen zur zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR-System)

Die Systeme bestehen in der ersten Prozessstufe zur Hydrolyse und Versäuerung des Festsubstrats aus zwei Perkolatoren. Die erste Prozessstufe kann optional mit nur einem Perkolator betrieben werden. Zur Methanisierung des gewonnenen Hydrolysat wurden Festbett-Methanreaktoren genutzt.

Die Versuchsanlage zur Durchführung von Untersuchungen im thermophilen Temperaturbereich besteht im Kern aus zylinderförmigen, doppelwandigen, aus Edelstahl (V4A, 2,0 mm) gefertigten Reaktoren. Die Untersuchungen im mesophilen Temperaturbereich erfolgten in einem zweiten System, bestehend aus kupferrohrummantelten PE-Reaktoren. Die Temperierung der Reaktorinhalte erfolgte über einen Heizwasserkreislauf, durch kontinuierliche Temperaturerfassung mittels Pt-1000 Sensoren und Temperaturregelung. Der prinzipielle Versuchsaufbau ist Abb. 11 zu entnehmen.

Tab. 5: Reaktoren/Behälter der PE/FBR-Vergärungsanlagen

Versuchsanlage	Bezeichnung Behälter/Reaktoren	Nennvolumen [l]	Arbeitsvolumen [l]
thermophil/ mesophil	Perkolator (PE)	126	100
	Festbett-Methanreaktor (FBR)	65	43
	Perkolationsvorlagebehälter	30	20
	Zwischenspeicher Hydrolysat	120	120
	Zwischenspeicher	120	120
mesophil/mesophil	Perkolator (PE)	120	100
	Festbett-Methanreaktor (FBR)	120/60	80/40
	Perkolationsvorlagebehälter	20	14
	Zwischenspeicher Hydrolysat	120	120
	Zwischenspeicher	120	120

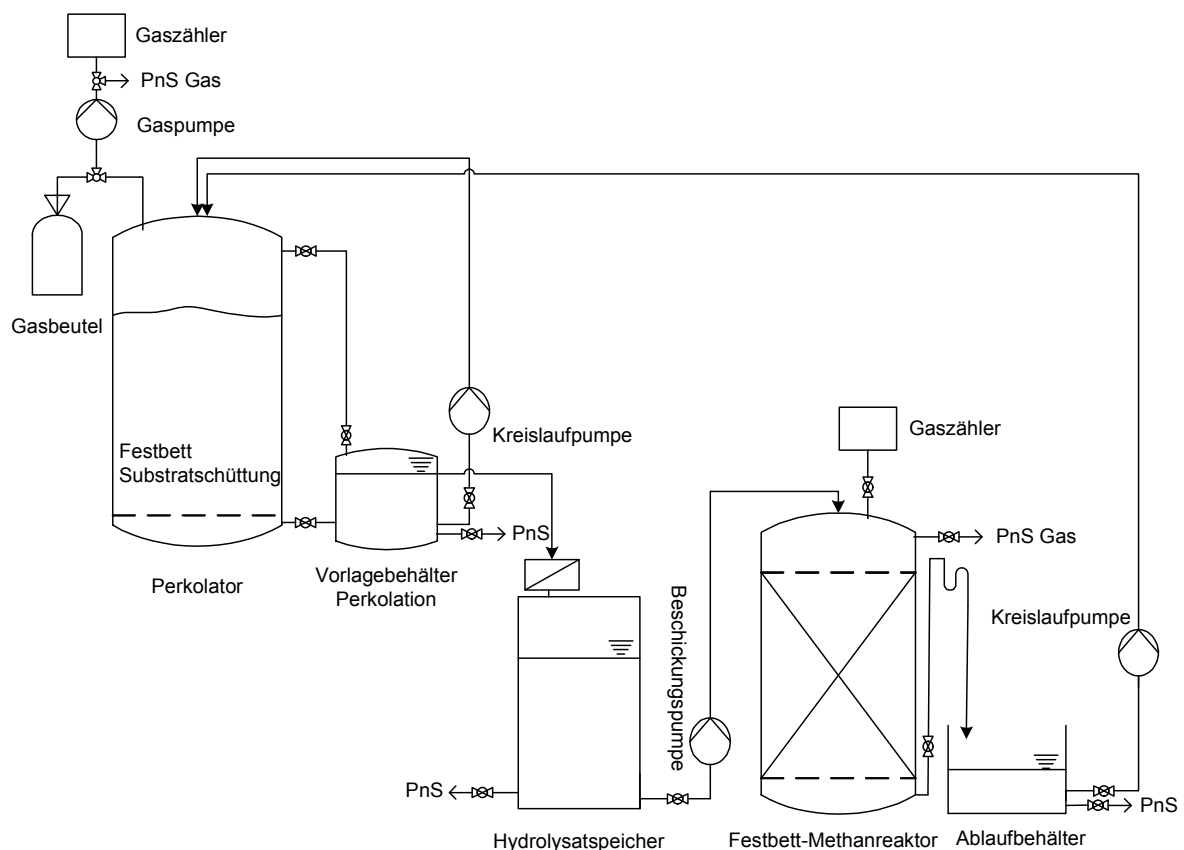
#### Perkolatoren (PE)

Die je Versuchsanlage baugleichen Perkolatoren sind zur Substratauflage mit einem Edelstahl-Siebboden ausgestattet (Lochgröße: 5,0 mm), der eine Separation der Fest- und Flüssigphase ermöglicht und den Austrag grober Substratbestandteile in die Flüssigphase verhindert. Zur Speicherung und Bereitstellung eines ausreichend hohen Prozesswasservolumens zur Perkolations sind den Perkolatoren jeweils Vorlagebehälter angeschlossen, so dass je PE-Einheit, inklusive Perkolatorsumpf, ein Prozesswasservolumen von 37 l (mesophiles System) bzw. 38 l (thermophiles/mesophiles System) zurückgehalten wurde und für die Perkolations zur Verfügung stand. Die Vorlagebehälter zur Perkolations wurden zur Temperierung

mit Heizschlangen aus Kupferrohr ummantelt, welche mit Heizwasser durchströmt wurden. Für die Kreislaufführung des Perkolats wurde eine druckluftbetriebene Membranpumpe der Firma Wilden eingesetzt. Der Überlauf wurde in einen Hydrolysatwischenspeicher geleitet und als Substrat für die Methanisierung bereitgestellt. Die volumetrische Erfassung und Analyse des produzierten Gases erfolgte, nach Zwischenspeicherung in jeweils angeschlossenen Gasbeuteln, durch Förderung des Gases mittels einer Membranpumpe des Typs NMP 850 der Firma KNF über einen TG05-Gasvolumenzähler (Fa. Ritter).

### **Festbett – Methanreaktor (FBR)**

In der Festbettschüttung, zur Immobilisierung der methanogenen Mikroflora, wurden Polyethylen-Füllkörper des Typs Bioflow 40 der Firma Rauschert, mit einer spezifischen Oberfläche von  $0,305 \text{ m}^2/\text{l}$ , verwendet. Die Fixierung des Festbettes im Reaktor wurde über Edelstahllochplatten realisiert. Die Durchströmung des Festbettes erfolgte im Downflow. Nach Passieren des Festbettes wurde das aufgereinigte Prozesswasser aus dem Reaktorsumpf über einen Syphon in einen Zwischenspeicher ausgetragen, und somit zur Rezirkulation bereit gestellt. Über einen Gasausgang am Reaktorkopf erfolgte die Ableitung und Volumensmessung des produzierten Biogases über einen TG05-Gasvolumenzähler der Firma Ritter. Für die Beschickung des Methanreaktors sowie die Rezirkulation von Methanisierungsablauf wurden Peristaltik-Dosierpumpen des Typs PD5201 der Firma Heidolph genutzt.



**Abb. 11: Prinzipieller Versuchsaufbau zur zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR-System)**

### Versuchsanlage zur zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung (ASBR/ASBR-System)

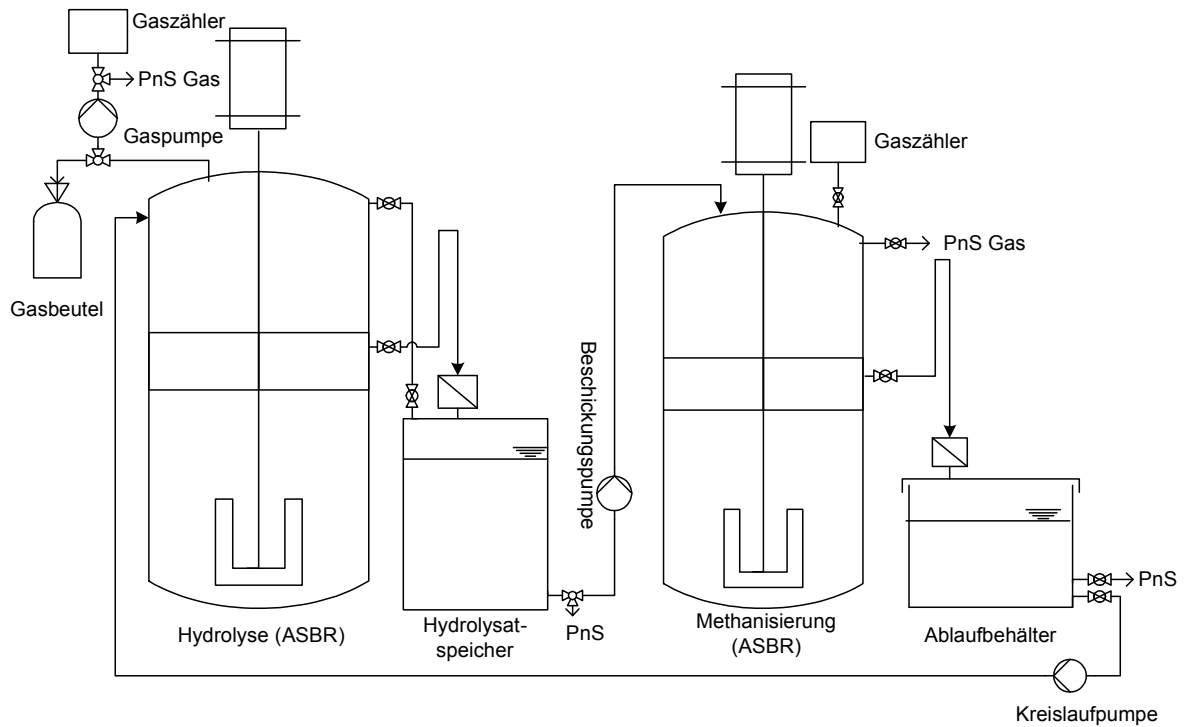
Die Versuchsanlage besteht in beiden Prozessstufen aus jeweils einem Anaerobic Sequencing Batch Reactor (ASBR) unterschiedlicher Volumina. Zur Temperierung der Reaktorinhalte wurden die zylinderförmigen Edelstahl-Reaktoren (V4A, 2,0 mm) doppelwandig ausgeführt. Die kontinuierliche Erfassung der Reaktortemperaturen erfolgte dabei mittels Pt-1000 Sensoren. Für die periodische Durchmischung der Reaktorinhalte, mit einer Rotationszahl von 10 U/min, wurden Schrägblattrührer eingesetzt, so dass die Strömungsrichtung während der Rührvorgänge als vorwiegend axial angenommen werden konnte.

**Tab. 6: Reaktoren/Behälter der ASBR/ASBR-Vergärungsanlage**

Bezeichnung Behälter/Reaktoren	Nennvolumen [l]	Arbeitsvolumen [l]
ASBR-Hydrolyse (ASBR-HY)	138	80 - 90
ASBR-Methanreaktor (ASBR-ME)	96	68
Zwischenspeicher Hydrolysat	60	60
Zwischenspeicher Methanisierungsablauf	120	120

Unter dem benannten Arbeitsvolumen im Methanreaktor wurde, mit einem Reaktorhöhe/Reaktordurchmesser-Verhältnis von 2,03 ( $H_N$ : 0,71 m, D: 0,35 m) das empfohlene Verhältnis für einen effektiven Biomasserückhalt von  $\geq 1,83$  gewährleistet (vgl. Abs. 4.2). Zum Rückhalt grober, partikulärer Substanz wurden die abgeführten Flüssigphasen jeweils über Filter mit einer Maschenweite von 1,0 mm in die Zwischenspeicher geführt. Die Durchströmung des Methanreaktors wurde im Downflow realisiert, wobei der Austrag der gereinigten Klarphase in der Reaktorhöhe von 0,7 in Relation zur aktiven Gesamthöhe erfolgte (basierend auf dem ermittelten Konzentrationsprofil: s. Abb. 10, Abs. 4.2). Der Abzug der klaren Flüssigphase aus dem Hydrolysefermenter wurde in Höhe  $\approx 0,6 \cdot H_{N,max}$  realisiert. Die volumetrische Erfassung des produzierten Biogases erfolgte in der Methanisierung direkt über einen TG05-Gasvolumenzähler (Fa. Ritter). Das im Hydrolysefermenter produzierte Biogas wurde über einen Gasausgang am Reaktorkopf in einen Gasbeutel geführt. Die Bestimmung des Gasvolumens erfolgte bei Entleerung des Gasbeutels über einen TG05-Gasvolumenzähler mittels einer Membranpumpe (Typ NMP 850, Fa. KNF). Für die Beschickung der Methanisierung sowie die Rezirkulation von Prozesswasser wurden ebenfalls Peristaltikpumpen des Typs PD5201 (Fa. Heidolph) verwendet. Der prinzipielle Versuchsaufbau des zweistufigen ASBR-Systems ist in Abb. 12 dargestellt.

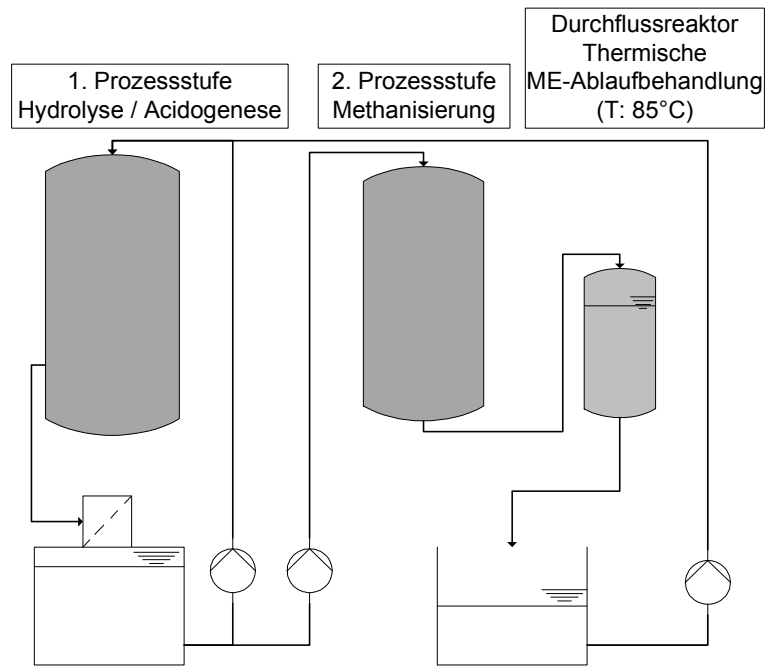




**Abb. 12: Prinzipieller Versuchsaufbau zur zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung (ASBR/ASBR-System)**

### Versuchsanlagen zur zweistufigen-zweiphasigen Feststoffvergärung mit integrierter Rezirkulatbehandlung

Für die Untersuchungen zur Reduzierung von Methanproduktionen in der Hydrolysestufe wurden die beschriebenen Systeme um einen Durchflussreaktor zur thermischen Behandlung des Methanisierungsablaufs erweitert. Die Prozessflüssigkeit wurde mit Austritt aus der Methanisierungsstufe einer thermischen Behandlung im Durchflussverfahren bei 85 °C zugeführt. Der behandelte Ablauf wurde über einen Zwischenspeicher zur Rezirkulation bereitgestellt (Abb. 13). Als Durchflussreaktor kam ein doppelwandiger Edelstahlreaktor mit einem Nennvolumen von 30 l zum Einsatz. Die hydraulische Verweilzeit wurde auf 60 min eingestellt.



**Abb. 13: Verfahrensprinzip: zweistufiges Vergärungssystem mit integrierter thermischer Rezirkulatbehandlung**

### Apparaturen zur begleitenden Durchführung von Vergärungsversuchen im Standardverfahren

Die Bestimmung des Biogas- und Methangaspotenzials der eingesetzten Maissilagen als Referenzwert zu den Ertragsdaten der zweistufigen Prozessführungen sowie die grundlegenden Untersuchungen für die vorgeschlagenen weiteren Optimierungsansätze erfolgten im Standardverfahren nach den Vorgaben der VDI 4630 zur „Vergärung organischer Stoffe“. In der Durchführung der Standardgärtests wurden 500 ml-Gärflaschen, kombiniert mit Eudiometerrohren zur Gasvolumenbestimmung<sup>2</sup> verwendet. Die Temperierung der Reaktionsgefäße und Inhalte für die mesophile ( $37,0 \pm 0,5 \text{ °C}$ ) sowie ggf. thermophile ( $54,0 \pm 0,5 \text{ °C}$ ) Prozessführung erfolgte in Wasserbädern.

## 6.2 Versuchsdurchführung

Vor Beginn der Versuchsdurchführungen erfolgten die Animpfung, das Einfahren und die Überprüfung der Funktions- und Leistungsfähigkeit der Methanreaktoren bzw. der Gesamtsysteme. Zur Inbetriebnahme der Festbett- und ASBR-Methanisierungsstufen wurden die Reaktoren zur Gewährleistung einer möglichst hohen mikrobiellen Diversität mit einer Mischung verschiedener Inokula (Umwälzschlamm, Ablauf verschiedener Methansysteme) sowie einem Anteil Wasser (30 Vol.-%) befüllt. Nach Erwärmung der Inhalte auf mesophile Betriebstemperatur ( $38 \text{ °C}$ ) und einer initialen Prozesswasserzirkulation erfolgte ab dem 3. Tag eine Zudosierung von Maishydrolysat als Substrat unter langsamer, stufenweiser Be-

<sup>2</sup> Eudiometerapparatur zur Bestimmung des Faulverhaltens nach DIN 38414-8

lastungssteigerung. Im initialen Betrieb der Prozessstufen im gleichen Temperaturbereich war ein Animpfen und Einfahren der Hydrolysestufe nicht erforderlich, da eine zureichende Inokulation mit fermentativen Bakterien durch die Rezirkulation des Methanisierungsablaufs erreicht wurde. Im thermophilen/mesophilen Betrieb der PE/FBR-Vergärung wurde anfänglich keine ausreichende Inokulation mit hydrolytisch/acidogen wirksamen Bakterien durch das Rezirkulat erzielt, so dass in dieser Phase entsprechend geringe Produktausbeuten der Hydrolysestufe vorlagen. Eine hohe Leistungsfähigkeit der Hydrolyse und eine zureichende Inokulation von Frischsubstrat über das Rezirkulat konnte jedoch nach einer dreimonatigen Einfahrphase des thermophil/mesophil betriebenen Fest-Flüssig-Systems gewährleistet werden. Im thermophil/mesophil betriebenen zweistufigen ASBR-System erfolgte initial eine Animpfung des Hydrolyseprozesses mit Prozesswasser der thermophilen Perkolation. In Folgeversuchen wurden zu Inokulationszwecken jeweils mit Beschickung der ASBR-Hydrolyse ca. 20 Vol.-% des erforderlichen Prozesswasservolumens durch Resthydrolysat ersetzt.

Um Wachstumslimitierungen und reduzierten Umsatzraten insbesondere in der Methanisierung durch einen Mangel an essentiellen Nähr- und Spurenstoffen bzw. durch unausgeglichene Nährstoffverhältnisse durch den Monosubstrateinsatz vorzubeugen, wurde im Untersuchungszeitraum eine komplexe Elementlösung<sup>3</sup>, jeweils mit Start eines Hydrolysedurchlaufes, zudosiert (Dosierung: siehe Tab. -A 1).

### **Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung im PE/FBR-System**

Die Durchführung der Feststoffvergärung im PE/FBR-System erfolgte unter der batchweisen Beschickung der Perkolationshydrolyse, womit durch die Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse die Versuchsdauer definiert wurde und eine klare Abgrenzung in der Edukt- und Produktanalyse gegenüber Folgeversuchen gegeben war. Die Feststoffverweilzeiten in der Hydrolyse lagen zwischen 21 und 42 Tagen. Die differenten Feststoffverweilzeiten lagen in der Variation der Parametereinstellungen in den Untersuchungen zur Prozessoptimierung begründet bzw. ergaben sich in Abhängigkeit vom Untersuchungsziel. Die Untersuchungen zur Perkolationshydrolyse erfolgten im mesophilen und thermophilen Temperaturbereich.

Die Bemessung der Rezirkulationsrate erfolgte in Anlehnung an Untersuchungsergebnisse von Sieber (2012), die maximale Feststoffabbaugrade in der Hydrolyse unter Rezirkulationsraten von  $\geq 7,0 \text{ l}/(\text{kg}_{\text{oTR,in}} \cdot \text{d})$  aufzeigen. Die Festlegung der Perkulationsrate von  $100 \text{ l}/(\text{kg}_{\text{oTR,in}} \cdot \text{d})$  basierte auf eigenen Untersuchungsergebnissen zur mesophilen, offenen Hydrolysefahrweise (Buschmann, Busch 2009). Eine Übersicht zu den Einstellungen wesentlicher Prozessparameter in der Vergärung von Maissilage im PE/FBR-System gibt Tab. 7.

---

<sup>3</sup> Methanomex, Agraferm Technologies AG

**Tab. 7: PE/FBR-System: Übersicht der Prozessparameter (vgl. Tab. -A 48)**

Reaktor	Prozessparameter/-einstellung	
PE	Feststoffverweilzeit $t_{HY}$ [d]	21 - 42
	Raumbeladung initial $B_R$ [ $kg_{OTR}/(m^3_R \cdot d)$ ]	1,2 – 2,8
	Perkolationsrate [ $l/(kg_{OTR,in} \cdot d)$ ]	100
	Perkolationsfrequenz [ $d^{-1}$ ]	48
	Rezirkulationsrate [ $l/(kg_{OTR,in} \cdot d)$ ]	6,0 – 9,0
	Rezirkulationsfrequenz [ $d^{-1}$ ]	4
	Betriebstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	30, 54
FBR	Hydraulische Verweilzeit $t_h$ [d]	0,9 – 2,0
	Betriebstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	38

### Zweistufige-zweiphasige Flüssigvergärung im ASBR/ASBR-System

Die Durchführung der thermophilen ASBR-Hydrolyse erfolgte im Batch-Betrieb. In Abhängigkeit vom Untersuchungsziel wurden die Feststoffverweilzeit sowie die Raumbeladung in der Hydrolyse variiert. In den Untersuchungen gewährleisteten u.a. die Einstellungen relevanter Betriebsparameter die Vergleichbarkeit der zweistufigen Verfahren (Tab. 8).

**Tab. 8: ASBR/ASBR-System: Übersicht der Prozessparameter (vgl. Tab. -A 48)**

Reaktor	Prozessparameter/-einstellung	
ASBR-HY	Feststoffverweilzeit $t_{HY}$ [d]	21 - 39
	Hydraulische Verweilzeit $t_h$ [d]	2,0 – 4,9
	Raumbeladung initial $B_R$ [ $kg_{OTR}/(m^3_R \cdot d)$ ]	1,2 – 2,8
	Rezirkulationsrate [ $l/(kg_{OTR,in} \cdot d)$ ]	6,0 – 9,0
	Rezirkulationsfrequenz [ $d^{-1}$ ]	1
	Betriebstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	54
ASBR-ME	Hydraulische Verweilzeit $t_h$ [d]	1,8 – 2,3
	Betriebstemperatur [ $^{\circ}C$ ]	38

Der Betrieb der ASBR erfolgte unter folgender zeitlicher Auslegung der einzelnen Prozessphasen:

**Tab. 9: ASBR-Regime: Methan- und Hydrolysereaktor**

<b>ASBR-ME</b>		
105 min	Sedimentation	Zyklus: 6x tgl.
15 min	Substratzugabe / Prozesswasseraustrag	
60 min	Reaktion (Sedimentation)	
60 min	Reaktion (Durchmischung)	

<b>ASBR-HY</b>		
295 min	Sedimentation	Zyklus: 1x tgl.
10 min	Prozesswasserzugabe	
10 min	Hydrolysataustrag	
60 min	Reaktion (Durchmischung)	Zyklus: 3x tgl.
295 min	Sedimentation	
60 min	Reaktion (Durchmischung)	

Die Überwachung und Analyse des Prozessverlaufs erfolgte über die tägliche Beprobung der Prozessflüssigkeiten sowie die tägliche Bestimmung der produzierten Gasvolumina und deren qualitative Zusammensetzungen. Für die Vor-Ort-Analyse der Gasphase wurde ein Gasmonitor BM2000 der Fa. Ansyco GmbH verwendet. Die qualitative Zusammensetzung des Hydrolysegases wurde gaschromatographisch (GC-2010, Fa. Shimadzu) ermittelt, insbesondere um die Miterfassung der Wasserstoffanteile zu gewährleisten. Desweiteren erfolgten Feststoffbeprobungen vom Ein- und Ausgangsmaterial.

### **Vergärung im Standardverfahren**

Die Bestimmung des Methangaspotenzials der eingesetzten Substrate erfolgte über eine Vergärung im Standardverfahren nach den Vorgaben der VDI 4630 zur „Vergärung organischer Stoffe“. Als Standardinokulum in den einstufigen Batch-Ansätzen wurde eine Mischung aus Umwälzschlamm, Prozessflüssigkeiten verschiedener Vergärungsanlagen sowie einem Teil an substratadaptiertem Inokulum aus entsprechenden ausgegorenen Batch-Standardansätzen verwendet. Die Teilanimpfung mit substratadaptierter Mikroflora nimmt einen wesentlichen Einfluss auf den Gärverlauf sowie den Biogasertrag, so dass in der Gaspotenzialbestimmung die Anwendung eines entsprechenden Inokulums zu empfehlen ist (vgl. Abb. A 2).

Die Untersuchungen zur Wirksamkeit der Inokulation der Hydrolyse über das Rezirkulat, die grundlegenden Untersuchungen zur Ermittlung einer Zellinaktivierungsmethode sowie die Ermittlung einer Substratvorbehandlungsmethode erfolgten ebenfalls im Standardverfahren.

Abweichend von den VDI-Vorgaben wurden für diese Versuche die Inokula in Abhängigkeit vom jeweiligen Untersuchungsziel gewählt.

Neben der täglichen Volumenbestimmung des produzierten Biogases wurde regelmäßig die Gaszusammensetzung hinsichtlich der Anteile an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  analysiert. Angegebene Methanausbeuten bzw. -potenziale entsprechen dem arithmetischen Mittel aus Zweifachansätzen. In der Festlegung der Versuchsdauer wurde das in der VDI 4630 definierte Abbruchkriterium, einer täglichen Biogasproduktion von unter 1 % des gebildeten Gesamtgasvolumens, zugrunde gelegt. Die Berechnung des Methanpotenzials erfolgte über die Anpassung eines geeigneten Modells an die ermittelte kumulative Ertragskurve (vgl. Abs. 6.5.2).

### **Hydrolyse in Batchansätzen**

Für die Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses der Rezirkulation von Methanisierungsablauf auf den Hydrolyseprozess wurden Batch-Ansätze ( $V_N$ : 500 ml) genutzt. Die Maissilage wurde weitgehend  $\text{H}_2\text{O}$ -gesättigt ( $\text{H}_2\text{O}$ -Zugabe: 2,24 kg/kg<sub>OTR</sub>), mit Rezirkulat aus dem zweistufigen PE/FBR-System versetzt. Einmal täglich wurde das Hydrolysat ausgetragen und Rezirkulat zugeführt. Die Untersuchungen erfolgten im mesophilen Temperaturbereich bei 30 °C.

## **6.3 Analytik**

Die Charakterisierung der festen Ein- und Ausgangssubstrate sowie der Prozesswässer erfolgte entsprechend der folgenden physikalischen und chemischen sowie biologischen Parameter und Methoden. Die Konzentrationsermittlung bei Zwei- und Mehrfachanalysen erfolgt über arithmetische Mittelwertbildung.

### ***pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit***

Das Prinzip der pH-Wert-Analyse beruht auf der Messung der Potentialdifferenz zwischen zwei Elektroden zur Ermittlung der  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration. Die elektrische Leitfähigkeit wird über den Widerstand zwischen zwei Elektroden bestimmt. Die Bestimmung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit erfolgten mittels des Mehrparameter-Messgerätes inoLab 720 (Fa. WTW GmbH).

### ***Dichte***

Die Dichte der Prozessflüssigkeiten wurde unter Temperierung auf 20,0 °C, über die Bestimmung der Masse in einem justierten Pyknometer<sup>4</sup>, ermittelt.

### ***Absetzbarer Volumenanteil***

Die Bestimmung des Volumenanteils an absetzbaren Stoffen im Prozesswasser erfolgte in Anlehnung an die DIN 38409-9. In der Volumenermittlung kommen konische

---

<sup>4</sup> Volumen Pyknometer: 24,982 cm<sup>3</sup>

Sedimentiergläser für ein Probevolumen von 1 l zum Einsatz. Die Bestimmung erfolgte in jeweils einfacher Durchführung.

### ***Chemischer Sauerstoffbedarf, CSB***

Zur Beurteilung der organischen Belastung der Prozessflüssigkeiten wurde der chemische Sauerstoffbedarf als Summenparameter herangezogen. Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wurde im Filtrat (Papierfilter: 10 µm) mittels Küvettentest (Fa. Merck) bestimmt. Das Analyseprinzip beruht auf der Reaktion der enthaltenen gesamten oxidierbaren Substanz mit dem durch Kaliumdichromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) zugesetzten Sauerstoff unter Temperaturwirkung. Die Messung des CSB erfolgte photometrisch<sup>5</sup> bei einer Wellenlänge von 605 nm.

### ***Flüchtige organische Säuren, FOS [DIN 38414-19]***

Die Bestimmung der flüchtigen, kurzkettigen Gesamt-Fettsäuren erfolgte nach Zugabe 85%iger Phosphorsäure durch Extraktion mittels Wasserdampfdestillation und anschließender Titration mit NaOH. Im Destillat gelöst vorliegende Gase wurden vor dem Titrieren durch Kochen ausgetrieben. Die ermittelte Säurenkonzentration wurde als Essigsäureäquivalent angegeben.

Das Säurespektrum ( $C_1 - C_6$ ) wurde mittels Gaschromatographie (GC-2010, Fa. Shimadzu) in der 0,45 µm filtrierte Probe bestimmt. In der Messung wurden ausschließlich die undissoziiert vorliegenden Säuren berücksichtigt.

### ***FOS/TAC***

Für die Bewertung vorliegender Konzentrationen an flüchtigen organischen Fettsäuren (FOS) wurde zum Teil das Verhältnis zur vorliegenden Konzentration an Puffersubstanz, angegeben durch die Konzentration an gesamten anorganischen Kohlenstoff (TAC) als Calciumcarbonat, herangezogen. Basierend auf dem Verfahren zur Bestimmung der Säurekapazität von Wässern (DIN 38409-7) erfolgte die Ermittlung des FOS-TAC-Verhältnisses über eine zweistufige Titration. In der Bestimmung der TAC-Konzentration wurde die jeweilige Prozessflüssigkeit unter Zugabe von HCl (0,1 mol/l) zunächst auf einen pH-Wert von 5,0 titriert. In der weiteren Titration mit HCl (0,1 mol/l) unter Absenkung des pH-Wertes auf pH 4,4 wurde die FOS-Konzentration ermittelt. In der analytischen Bestimmung des FOS/TAC-Verhältnisses wurde ein DL15 Titrator (Fa. Mettler Toledo) eingesetzt.

### ***Trockenrückstand (TR), organischer Trockenrückstand (oTR) [DIN 38414]***

Der Trockenrückstand wurde durch Probentrocknung bei 105 °C für 24 h aus der resultierenden Gewichts Differenz zur Frischmasse bestimmt. Die Ermittlung des organischen Trockenrückstands oTR erfolgte durch Veraschung von Trockenrückstand bei 550 °C im Muffelofen. Die Differenz zwischen dem TR und dem Glührückstand (= Asche) entspricht dem oTR. Analysen des TR und oTR erfolgten in Dreifachbestimmung.

---

<sup>5</sup> WTW PhotoLabSpektral

### **Organischer Kohlenstoff, TOC**

Der organische Gesamtkohlenstoff (total organic carbon, TOC) wurde mittels IR-Spektroskopie (Micro N/C-Spektrometer) bestimmt. In einem Hochtemperaturofen (ELTRA) erfolgte die Verbrennung der Probe unter vollständiger Oxidation der Kohlenstoffkomponenten zu CO<sub>2</sub> durch konstante Zufuhr von Sauerstoff. Das CO<sub>2</sub> wurde per Infrarotabsorption analytisch erfasst.

Die Bestimmung des TOC von den getrockneten Feststoffen erfolgte indirekt über die Analyse des gesamten Kohlenstoffs (TC) und dem im Glührückstand ermittelbaren anorganischen Kohlenstoff (TIC) und deren Differenzbildung:  $TOC = TC - TIC$ .

In der Prozessflüssigkeit wurde der TOC direkt ermittelt (nach DIN EN 1484). Die Probe wurde filtriert (10 µm, Papierfilter) und mit Phosphorsäure (85 %ig) angesäuert. Mit der Abtrennung suspendierter sowie sedimentierender Stoffe ( $\geq 10 \mu\text{m}$ ) beschreibt die Analyse im Filtrat den TOC im Eluat (TOC<sub>E</sub>)<sup>6</sup>. Durch die Zufuhr von Sauerstoff wurde der anorganische Kohlenstoff aus der angesäuerten Probe ausgetrieben. Flüchtige organische Substanzen wurden mit diesem Verfahren nicht erfasst, so dass der unter diesen Bedingungen im Prozesswasser ermittelte TOC den nicht flüchtigen organischen Kohlenstoffanteil (non-purgeable organic carbon, NPOC) beschreibt. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte in dreifacher Wiederholung und arithmetischer Mittelwertbildung.

### **Stickstoff, TKN**

Zur Charakterisierung der festen Substrate wurde der Stickstoffgehalt über das Kjeldahl-Verfahren in Anlehnung an die DIN EN 25663 als organisch gebundener Gesamtstickstoff TKN erfasst. Im Kjeldahl-Aufschluss erfolgte die Überführung des gebundenen Stickstoffs in die Ammoniumform mit konzentrierter Schwefelsäure sowie geeigneten Katalysatoren. Der Ammoniumstickstoff wurde nach Alkalisierung und Destillation maßanalytisch erfasst. Die Stickstoffkonzentration wurde jeweils zweifach ermittelt.

### **Stoffgruppenanalytik nach van Soest**

In der Feststoffcharakterisierung erfolgte eine Differenzierung hinsichtlich der Stoffgruppenanteile und deren mikrobieller Abbaubarkeit in die Fraktionen Zellinhalt, Hemicellulosen, Cellulose und Lignin/ Anorganik mittels van Soest-Analyse. Das Analyseverfahren beruht auf einer mehrstufigen Extraktion mit unterschiedlichen Detergenzien sowie einer anschließenden Hydrolyse unter Verwendung von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mit dem schrittweisen, selektiven Herauslösen bestimmter Substratkomponenten wurden über den jeweiligen Rückstand die Fraktionen NDF, ADF und ADL ermittelt. Die Stoffgruppenanalyse erfolgte jeweils einfach.

### **Zellzahl**

Zum Nachweis der mikrobiellen Inaktivierung wurde u.a. die Zellzahl in entsprechenden Prozessflüssigkeiten durch Kultivierung enthaltener Mikroorganismen auf Nährböden im anaer-

<sup>6</sup> DIN 38414-4 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser



roben Milieu bestimmt. Nach zehntägiger Wachstumsphase bei Raumtemperatur erfolgte die Bestimmung vorliegender koloniebildender Einheiten durch Auszählen als KBE/ml.

## 6.4 Charakteristik der verwendeten Substrate

Die Untersuchungen zur zweistufigen Fermentation pflanzlicher Biomassen wurden ausschließlich anhand von Maissilage durchgeführt. In den Versuchsdurchführungen kamen unterschiedliche Maissilagen zum Einsatz, da die vorhandenen Lagerkapazitäten und -bedingungen an der BTU-CS eine Bedarfsdeckung über eine Substratcharge im Gesamtuntersuchungszeitraum nicht ermöglichten. Die Maissilagen wurden von der Agrar GmbH Altdöbern sowie den Biogasanlagen Cottbus der GICON GmbH zur Verfügung gestellt. Das Substrat wurde in 200 l-Containern, bei einer Temperatur von 4 °C, unter Luftabschluss gelagert. Da bei der Temperatur von 4 °C eine vollständige mikrobielle Inaktivität nicht gewährleistet ist, waren Änderungen der stofflichen Eigenschaften während der Lagerung nicht auszuschließen, so dass mit jedem Beschickungsvorgang eine Charakterisierung des Substrates hinsichtlich relevanter physikalischer und chemischer Eigenschaften, nach den in Abs. 6.3 beschriebenen Methoden erfolgte.

**Tab. 10: Charakterisierung der Eingangssubstrate (Mittelwerte der Substratchargen)**

Substrat	TR [Ma.-% FM]	oTR [Ma.-% TR]	TC [Ma.-% TR]	TOC [Ma.-% TR]	TKN [Ma.-% TR]	NDF [Ma.-% TR]	ADF [Ma.-% TR]	ADL [Ma.-% TR]
Maissilage MS 09-6	41,3	93,9	46,8	46,6	1,5	41,4	22,9	3,9
Maissilage MS 09-11	50,2	87,2	50,5	50,3	1,5	46,4	23,8	4,6
Maissilage MS 10-1	37,1	95,4	42,4	42,2	1,1	58,7	26,0	4,2
Maissilage MS 10-9	29,9	97,2	48,3	48,1	0,8	46,5	25,3	4,4
Maissilage MS 11-1	31,2	95,8	42,1	42,0	1,2	54,8	24,0	3,8
Maissilage MS 11-4	30,0	96,9	42,0	41,9	0,9	58,9	24,2	3,7
Maissilage MS 11-5	28,2	95,8	38,3	38,0	1,0	42,1	25,5	4,2
Maissilage MS 11-7	37,4	95,9	38,4	38,4	1,3	49,1	19,2	3,9
Maissilage MS 11-10	36,6	96,3	43,9	42,8	1,1	50,6	19,7	4,2
arithm. Mittel mit Standardabw.	35,8 ± 6,6	94,9 ± 2,9	43,6 ± 4,0	43,4 ± 4,0	1,2 ± 0,2	49,8 ± 6,2	23,4 ± 2,3	4,1 ± 0,3

Die Häcksellängen der verwendeten Maissilagen lagen im Durchschnitt bei 20 mm. Wie aus den mittleren Analysewerten der Eingangssubstrate hervorgeht (Tab. 10), wiesen die Maissilagen zum Teil signifikante Unterschiede in ihrer stofflichen Zusammensetzung auf. Weite Schwankungsbreiten wurden insbesondere in den TR-Anteilen der Maissilagen ermit-

telt, so dass im durchschnittlichen TR-Gehalt der Eingangssubstrate eine Standardabweichung von 19 % zu berücksichtigen ist. Hinsichtlich des Nährstoffverhältnisses C/N lagen ebenfalls qualitative Differenzen vor. Die Maissilagen MS 10-9 und MS 11-4 mit sehr geringen TKN-Gehalten von < 1,0 Ma.-% TR wiesen zudem ungünstige C/N-Verhältnisse von 59:1 und 46:1 auf. Die weiteren Silagen lagen mit C/N-Inhalten zwischen 29:1 und 39:1 in dem von Weiland (2001) für Anaerobprozesse angegebenen Bereich (40:1 bis 15:1), so dass bei diesen Substraten mikrobielle Wachstumshemmungen aufgrund von Stickstoffmangel nicht anzunehmen waren. Wie verschiedenen Literaturquellen (Amon et al. 2004; Eder et al. 2008; Kaiser 2007) zu entnehmen, können die stoffgruppenspezifischen Zusammensetzungen von Maissilagen je nach Sorte und Reifestadium ebenfalls sehr stark variieren. Die ermittelten stofflichen Zusammensetzungen (NDF, ADF, ADL) der verwendeten Maissilagen lagen in den von Kaiser (2007), in verschiedenen Maissorten und Reifezuständen analysierten Bereichen.

Die über die potenziellen Produktausbeuten an Methan definierten Substratqualitäten zeigen ebenfalls starke Differenzen in den verwendeten Maissilagen, zwischen 288 l/kg<sub>oTR</sub> und 355 l/kg<sub>oTR</sub> (Tab. 11). Im Vergleich zum KTBL-Richtwert für Methanerträge aus Maissilagen von 340 l/kg<sub>oTR</sub> kann die Qualität mehrerer der eingesetzten Silagen als gering eingestuft werden. Qualitative Disparitäten von Maissilagen werden von Amon et al. (2002, 2004) in einer breiten Varianz hinsichtlich des spezifischen Methanertrages für verschiedene Sorten, Reifestadien und Standorte mit Werten zwischen 195 l/kg<sub>oTR</sub> und 375 l/kg<sub>oTR</sub> bestätigt. Die ermittelten Hydrolysekonstanten liegen, ausgenommen der MS 10-1 mit stark verzögertem Verlauf (vgl. Abb. A 1), zwischen 0,12 d<sup>-1</sup> und 0,15 d<sup>-1</sup> und zeigen hohe Übereinstimmung mit Untersuchungen von Mähnert (2007), in denen Reaktionsgeschwindigkeiten in der Vergärung von Maissilagen zwischen 0,12 d<sup>-1</sup> und 0,14 d<sup>-1</sup> ermittelt wurden.

**Tab. 11: Ergebnisse der Standardgärtests (VDI 4630) der eingesetzten Maissilagen bei mesophiler Prozessführung (37 °C): Methanausbeute  $Y_{CH_4,(1\%)}$  (nach 1 %-Regel) und Methankonzentrationen  $c_{CH_4}$  sowie mittels exponentieller Kurvenanpassung berechnete Hydrolysekonstanten  $k_H$  und Methanpotenziale  $Y_{CH_4,Pot}$**

Substrat	$Y_{CH_4,(1\%)}$ [l/kg <sub>oTR</sub> ]	$Y_{CH_4,Pot}$ [l/kg <sub>oTR</sub> ]	$c_{CH_4}$ [-]	$k_H$ [d <sup>-1</sup> ]
Maissilage MS 09-6	311,59	335,84	0,475	0,150
Maissilage MS 09-11	329,01	355,14	0,462	0,121
Maissilage MS 10-1	276,16	303,83	0,503	0,087
Maissilage MS 10-9	288,16	314,37	0,475	0,121
Maissilage MS 11-1	286,93	306,48	0,460	0,129
Maissilage MS 11-4	295,91	308,55	0,461	0,126
Maissilage MS 11-5	312,16	339,85	0,494	0,119
Maissilage MS 11-7	295,31	315,68	0,515	0,129
Maissilage MS 11-10	270,35	288,25	0,489	0,152

## 6.5 Auswertung experimenteller Daten – Berechnungsgrundlagen

### 6.5.1 Berechnung prozess- und leistungscharakterisierender Parameter

Zum Nachweis der Funktionalität und Leistungsfähigkeit der zweistufigen Verfahren unter verschiedenen Prozessbedingungen wurden verschiedene Leistungsparameter herangezogen, die gleichzeitig eine Bewertung der Teilprozesse Hydrolyse und Methanisierung sowie des Gesamtprozesses erlauben. Weiterhin wurden in die Versuchsauswertung systemspezifische Beladungsparameter mit einbezogen. Ebenfalls berücksichtigt wurden Parameter zur Substratspezifität, mit teilweiser prozess- bzw. systemspezifischer Charakteristik.

#### Parameter zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems: Gasvolumen, Produktausbeute und qualitative Zusammensetzung des Biogases

Die quantitative Auswertung der Batch-Standardgärtests sowie der quasi-kontinuierlichen Versuche beinhaltet zunächst die Standardisierung der produzierten Biogas- bzw. Methangasmenge unter Berechnung des Normvolumens. Das bei dem umgebenden Luftdruck ermittelte Biogasvolumen wurde dabei auf die Normtemperatur  $T_0$  und den Normdruck  $p_0$  bezogen (VDI 4630).

$$V_0^{\text{tr}} = V_1 \cdot \frac{(p_L - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1} \quad \text{Gl. 1}$$

$V_1$ :	gemessenes Volumen des feuchten Gases [l]
$T_1$ :	Temperatur des Biogases [K]
$p_L$ :	Gasdruck während der Erfassung (= Luftdruck) [hPa]
$p_w$ :	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von $T_1$ [hPa]
$V_0^{\text{tr}}$ :	Volumen des trockenen Gases unter Normbedingungen [l]
$T_0$ :	Normtemperatur: 273,15 K
$p_0$ :	Normdruck: 1013,25 hPa

In Annahme der Sättigung des Biogases mit Wasserdampf erfolgte die Berechnung des Wasserdampfdrucks im Biogas  $p_w$  mithilfe der Magnus-Formel (KTBL 2010):

$$p_w = 6,11213 \cdot e^{\frac{17,5043 \cdot T_1}{241,2 + T_1}} \quad \text{Gl. 2}$$

$T_1$ :	Temperatur des Biogases [°C]
$p_w$ :	Wasserdampfdruck [hPa]

In der Auswertung der Standardgärtests erfolgte, in Abhängigkeit vom Verhältnis des Kopfraumvolumens zum produzierten Biogasvolumen ( $V_K/V_G > 0,05$ ), eine Korrektur der gemessenen Komponentenkonzentrationen nach folgender Gleichung (VDI 4630):

$$c_{i,\text{korr}} = \frac{V_K}{V_G} \cdot (c_{i,t_2} - c_{i,t_1}) + c_{i,t_2} \quad \text{Gl. 3}$$

$c_{i,\text{korr}}$ :	korrigierte Konzentration der Biogaskomponente [Vol.-%]
$c_i$ :	Konzentration der Biogaskomponente zum Zeitpunkt $t$ ( $t_2 > t_1$ ) [Vol.-%]
$V_K$ :	Kopfraumvolumen [ml]
$V_G$ :	produziertes Biogasvolumen [ml]

In Versuchsauswertungen der kontinuierlich betriebenen Reaktoren wurde auf eine Kopfraumkorrektur der gemessenen Konzentrationen der Biogaskomponenten verzichtet, da i.d.R.  $V_G/\Delta t \gg V_K$  gilt.

Aufgrund des Batch-Betriebs der Hydrolyse lagen insbesondere zu Versuchsbeginn Anteile an  $N_2$  und  $O_2$  im Hydrolysegas vor. Die indirekte Erfassung der Gasvolumina und Gaszusammensetzungen nach Zwischenspeicherung des Hydrolysegases ließ zudem einen geringen Eintrag an Luft nicht vollständig vermeiden. In der Bestimmung der vorliegenden Konzentrationen an  $CH_4$ ,  $CO_2$  und  $H_2$  im Hydrolysegas wurden die Anteile an  $N_2$  und  $O_2$  nach Gl. 4 und Gl. 5 berücksichtigt. Spurengase wie  $H_2S$  und  $NH_3$  wurden aufgrund der Substratspezifität vernachlässigt.

$$V_{G,HY} = V_{G,HYg} - (V_{N_2} + V_{O_2}) = V_{CH_4} + V_{CO_2} + V_{H_2} \quad \text{Gl. 4}$$

$$c_{i,\text{korr}} = \frac{V_i}{V_{G,HY}} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 5}$$

$c_{i,\text{korr}}$ :	korrigierte Konzentration der Biogaskomponente [Vol.-%]
$V_i$ :	Volumen der Biogaskomponente [l]
$V_{G,HYg}$ :	gemessenes Hydrolysegasvolumen [l]
$V_{G,HY}$ :	korrigiertes Hydrolysegasvolumen [l]

Die Bewertung der Produktausbeuten der Standardgärtests sowie der zweistufigen quasi-kontinuierlichen Versuche erfolgte anhand des produzierten kumulierten Methangasvolumens. Auf Basis der Berechnungen in Gl. 1 bis Gl. 5 wurde die Methanausbeute  $Y_{CH_4}$  für die Teilprozesse Hydrolyse und Methanisierung sowie als Gesamtausbeute nach folgender Gleichung ermittelt (VDI 4630):

$$Y_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{m_{in} \cdot c_{oTR,in}} \quad \text{Gl. 6}$$

$Y_{CH_4}$ :	Methanausbeute im Versuchszeitraum [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$V_{CH_4}$ :	produziertes Methanvolumen im Versuchszeitraum (Normvolumen des trockenen Gases) [l]
$m_{in}$ :	Frischmasse Input [kg]
$c_{oTR,in}$ :	oTR-Konzentration des Inputmaterials [Ma.-%]

Neben der Bewertung der Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems und der Methanisierung über die Methanausbeute und den  $CH_4$ -Ertragsgrad (vgl. Abs. 6.5.2), wurde die spezifische

Methanbildungsrate  $y_{\text{CH}_4}$  in der Leistungsbeschreibung des Systems herangezogen. Die spezifische Methanbildungsrate definiert die Methanproduktion in Bezug auf die umgesetzte CSB-Fracht:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{V}_{\text{CH}_4}}{m_{\text{CSB,in}} - m_{\text{CSB,out}}} \quad \text{Gl. 7}$$

$y_{\text{CH}_4}$ :	Methanbildungsrate [ $\text{m}^3/(\text{kg}\cdot\text{d})$ ]
$\dot{V}_{\text{CH}_4}$ :	$\text{CH}_4$ -Volumenstrom (Normvolumen des trockenen Gases) [ $\text{m}^3/\text{d}$ ]
$m_{\text{CSB,in}}$ :	Eingangsmasse an CSB [kg]
$m_{\text{CSB,out}}$ :	Ausgangsmasse an CSB [kg]

In der Bewertung der Leistungsfähigkeit der Methanisierung wurde die Produktivität des Reaktionssystems über folgende Parameter herangezogen:

$$q_{\text{TOC}} = \frac{\dot{m}_{\text{TOC,G}}}{V_{\text{R}}} \quad \text{Gl. 8}$$

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{\dot{V}_{\text{CH}_4}}{V_{\text{R}}} \quad \text{Gl. 9}$$

$q_{\text{TOC}}$ :	Biogasproduktivität (TOC) [ $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ]
$\dot{m}_{\text{TOC,G}}$ :	Kohlenstoffmasse im Biogasstrom [kg/d]
$P_{\text{CH}_4}$ :	Produktivität ( $\text{CH}_4$ ) [ $\text{m}^3/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ]
$\dot{V}_{\text{CH}_4}$ :	$\text{CH}_4$ -Volumenstrom (Normvolumen des trockenen Gases) [ $\text{m}^3/\text{d}$ ]
$V_{\text{R}}$ :	Reaktionsvolumen (aktives Reaktorvolumen) [ $\text{m}^3$ ]

### Parameter zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit des Hydrolysesystems: Feststoffabbaugrad, Produktausbeute in der Hydrolyse

In den Untersuchungen wurde die erste Prozessstufe als Batch-Reaktor betrieben. Mit den ermittelten Ein- und Ausgangsmassen an fester Substanz erfolgte anhand des Trockenrückstandes TR, des organischen Trockenrückstandes oTR und des organischen Kohlenstoffs TOC die Bestimmung des Feststoffabbaugrades:

$$\eta_i = \left( 1 - \frac{m_{i,\text{out}}}{m_{i,\text{in}}} \right) \quad \text{Gl. 10}$$

Über die abgebaute Feststoffmasse in der Hydrolyse und die jeweilige Feststoffverweilzeit ergibt sich der mittlere Stoffumsatz in der Hydrolyse:

$$r_i = \frac{m_{i,\text{in}} \cdot \eta_i}{t_{\text{HY}}} \quad \text{Gl. 11}$$

$\eta_i$ :	Abbaugrad der Feststoffkomponente (TR, oTR, TOC) [-]
$m_i$ :	Masse der Feststoffkomponente, eingangs (in) und ausgangs (out) [kg]
$r_i$ :	mittlerer Stoffumsatz [kg/d]

$t_{HY}$ : Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse [d]

Die nahezu vollständige Erfassung der gebildeten intermediären fermentativen Produkte wird über den Summenparameter CSB gewährleistet, so dass in der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_H$  nach Gl. 27 die CSB-Ausbeute herangezogen wurde. Die Berechnung der CSB-Ausbeute als intermediäre Produktausbeute erfolgte nach Gl. 12:

$$Y_{CSB} = \frac{\sum (\dot{V}_{out} \cdot c_{CSB} - \dot{V}_{RL} \cdot c_{CSB,RL})}{m_{in} \cdot c_{oTR,in}} \quad \text{Gl. 12}$$

$Y_{CSB}$ : CSB-Ausbeute zum Zeitpunkt  $t$  [g/kg<sub>oTR</sub>]  
 $\dot{V}_{out}$ : täglich produziertes Hydrolysatsvolumen [l/d]  
 $\dot{V}_{RL}$ : Volumenstrom Rezirkulat [l/d]  
 $c_{CSB}$ : CSB-Konzentration im Hydrolysat [g/l]  
 $c_{CSB,RL}$ : CSB-Konzentration im Rezirkulat [g/l]  
 $m_{in}$ : Substratmasse Input (FM) [kg]  
 $c_{oTR,in}$ : oTR-Konzentration des Inputmaterials [Ma.-%]

### Substrat- und systemspezifische Parameter

#### *Charakterisierung des Feststoffkörpers in der Perkulationshydrolyse*

In der Perkulationshydrolyse liegt eine Feststoffschüttung als Festbett vor, die periodisch mit Prozessflüssigkeit berieselt und durchströmt wird. Der Feststoffkörper als Teil des aktiven Reaktionsraumes in der Perkulationshydrolyse wird zum Zeitpunkt der Beschickung über die Schüttdichte  $\rho_{Sch}$  bzw. initiale Lagerungsdichte  $\rho_{L,0}$  charakterisiert:

$$\rho_{Sch} = \frac{m_{FM}}{V_{Sch}} \quad \text{Gl. 13}$$

$\rho_{Sch}$ : Dichte der Substratschüttung (Schüttdichte) [kg/m<sup>3</sup>]  
 $m_{FM}$ : Masse (FM) des Substrates [kg]  
 $V_{Sch}$ : Volumen der Substratschüttung [m<sup>3</sup>]

Mit Start der Perkulation und Einleitung des Hydrolyseprozesses unterliegt der Lagerungszustand des Feststoffkörpers, infolge der Wasserbindung, Feststoffdegradation und dem Ausstrom von Fermentationsprodukten, einer ständigen Änderung, die im Verlauf des Prozesses über die Lagerungsdichte  $\rho_L$  beschrieben werden kann. Die Lagerungsdichte steht in direkter Abhängigkeit zum Porenanteil im Feststoffkörper.

$$\rho_{L,0} = \frac{m_{TR}}{V_{FK}} \quad \text{Gl. 14}$$

$\rho_L$ : Dichte des Feststoffkörpers (Lagerungsdichte) [kg/m<sup>3</sup>]  
 $\rho_{L,0}$ : Dichte der Substratschüttung zum Zeitpunkt  $t = 0$  (Lagerungsdichte) [kg/m<sup>3</sup>]  
 $m_{TR}$ : Trockenmasse des Substrates [kg]  
 $V_{FK}$ : Volumen des Feststoffkörpers [m<sup>3</sup>]

### **Wasserkapazität und Wassersorption**

Die Bestimmung der Wasserbindung und -kapazität der Maissilagen im Hydrolyseprozess basierte auf der Ermittlung des Wassergehaltes  $c_{H_2O}$  im Feststoff:

$$c_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{FM}} = 1 - \frac{m_{TR}}{m_{FM}} \quad \text{Gl. 15}$$

Um den im Feststoff und damit im Hydrolysesystem gebundenen Wasseranteil während des Hydrolyseprozesses möglichst genau abzubilden, erfolgte die Bestimmung des Wassergehaltes im Feststoff in Anlehnung an den PE-Takt nach einer Abtropfzeit von 30 min. Wie aus dem Abflussverhalten nach Abschalten der PW-Zirkulation hervorgeht (Abb. A 3), liegt nach dieser Zeit bereits eine Reduzierung der spezifischen Abflussrate  $Q_{ab}$  um 80 % vor.

Die Maissilagen enthalten eingangs Wasseranteile von durchschnittlich  $64,2 \pm 6,6$  Ma.-% FM (vgl. Tab. 10). Mit Initiierung der Hydrolyse durch Zufuhr von Prozesswasser erfolgte eine Wasserbindung durch das Substrat, die in der volumetrischen Bemessung der Flüssigkeitszirkulation zu berücksichtigen ist. Die Feststoffpartikel binden einerseits durch Wirkung von Adsorptionskräften Wassermoleküle. Substratbestandteile wie Stärke und Cellulose nehmen verstärkt Wasser über die Bindung der  $H_2O$ -Moleküle an Hydroxylgruppen sowie Sauerstoffatomen auf (Wootton, Bamunuarachchi 1978). Des Weiteren wird die Wassersorption durch das Festsubstrat durch das Wirken von Kapillarkräften mit bestimmt. Die Perkolation von Prozesswasser setzt den überwiegenden Einfluss der Schwerkraft gegenüber den vorliegenden bindenden Kräften voraus.

Die maximale spezifische Wasserbindung durch das Festsubstrat in der Perkolation wurde durch die Wasserkapazität WK beschrieben:

$$WK = \frac{m_{H_2O,in} + m_{H_2O,so,max}}{m_{TR,in}} \quad [kg_{H_2O}/kg_{TR,in}] \quad \text{Gl. 16}$$

Die Wasserkapazität umfasst die Wassermasse im Eingangssubstrat sowie die maximale, während der Hydrolyse, gebundene Wassermasse.

Die  $H_2O$ -Bindung im Hydrolysesystem während des Prozesses wurde über das spezifische  $H_2O$ -Bindevermögen  $w_{H_2O}$  mit Bezug auf die vorliegende TR-Masse angegeben:

$$w_{H_2O} = \frac{m_{H_2O,so} - m_{H_2O,in}}{m_{TR}} \quad [kg_{H_2O}/kg_{TR}] \quad \text{Gl. 17}$$

Die Beschreibung der Wasserbindung und -freisetzung im Perkolationssystem erfolgte in Relation zum Wasseranteil im Eingangssubstrat und wurde über den  $H_2O$ -Bindungsgrad  $\omega$  ausgedrückt,

$$\omega = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{m_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}} \quad [-] \quad \text{Gl. 18}$$

welcher sich unter Kenntnis des H<sub>2</sub>O-Gehaltes und des Feststoffabbaugrades (TR) folgendermaßen ergibt:

$$\omega = \frac{\left(\frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{1 - c_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \cdot (1 - \eta_{\text{TR}})}{\left(\frac{c_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}{1 - c_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}}\right)} - 1 \quad [-] \quad \text{Gl. 19}$$

$\omega > 0$  Wasserbindung im Feststoffkörper bzw. im PE-System

$\omega < 0$  Wasserfreisetzung aus dem Feststoffkörper bzw. aus dem PE-System

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ :	Gesamtwassermasse im Substrat [kg]
$m_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$ :	im Eingangssubstrat gebundene Wassermasse [kg]
$m_{\text{H}_2\text{O},\text{so}}$ :	Masse des sorbierten Wassers [kg]
$m_{\text{H}_2\text{O},\text{so,max}}$ :	maximal, sorbierte Wassermasse [kg]
$m_{\text{TR}}$ :	TR-Masse [kg]
$m_{\text{TR},\text{in}}$ :	TR-Eingangsmasse [kg]
$c_{\text{H}_2\text{O}}$ :	Wassergehalt in der FM [-]
$c_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$ :	Wassergehalt im Eingangssubstrat in der FM [-]
$\eta_{\text{TR}}$ :	Feststoffabbaugrad an TR [-]

Die Beschreibung der H<sub>2</sub>O-Sorption/-Desorption im Perkulationsprozess über die benannten Parameter ist aufgrund der bestehenden Abhängigkeiten zur Reaktorgeometrie, zu zirkulierenden Flüssigkeitsvolumina sowie zur PE-Taktfrequenz system- bzw. prozessspezifisch.

### **Raumbeladung**

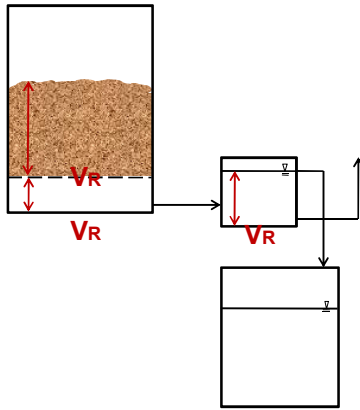
In der Charakterisierung der Leistungsfähigkeit der Hydrolysestufe und Methanisierung bei zweistufiger Prozessführung ist der Bezug zur Raumbeladung der Reaktoren erforderlich. Die Raumbeladung  $B_R$  wurde im Allgemeinen nach Gl. 20 bestimmt:

$$B_R = \frac{\dot{m}_{\text{in}} \cdot c_{\text{in}}}{V_R} \quad \text{Gl. 20}$$

$B_R$ :	Raumbeladung [kg/(m <sup>3</sup> ·d)]
$\dot{m}_{\text{in}}$ :	Massestrom Input [kg/d]
$c_{\text{in}}$ :	Konzentration Input [kg/kg]
$V_R$ :	Reaktionsvolumen (aktives Reaktorvolumen) [m <sup>3</sup> ]

In der Festbett-Methanisierung entspricht das Reaktionsvolumen dem Volumen der Füllkörperschüttung. In der Perkulation ergibt sich das Reaktionsvolumen als Summe aus dem Volumen der Feststoffschüttung und dem Perkolatvolumen im Perkolatorsumpf und der Perkulationsvorlage (Abb. 14). Die mikrobielle Degradation des Feststoffes bedingt eine Änderung des Substratkörpervolumens, der Porosität sowie der Lagerungsdichte, womit im Perkulationsverfahren das Reaktionsvolumen als Berechnungsgrundlage für die Raumbeladung als variable Größe angenommen wurde.





**Abb. 14:** aktives Reaktionsvolumen  $V_R$  in der Perkolation

Im ASBR wurde das gesamte enthaltene Volumen an Schlamm, Flüssigkeit sowie partikulärer Substanz als aktiver Reaktionsraum angesehen. Kurzzeitige Änderungen im Reaktionsvolumen, die aus dem sequentiellen Reaktorbetrieb resultieren, wurden vernachlässigt, womit ein konstantes aktives Reaktionsvolumen im ASBR zugrunde gelegt wurde.

## 6.5.2 Parameterberechnungen über Modellfunktionen

### Feststoffabbau in der Hydrolyse: Abbaukinetik

Als Basis-Modell in der kinetischen Beschreibung des mikrobiellen, anaeroben Abbaus von Biomassen gilt die Reaktion erster Ordnung (Golkowska et al. 2012). In der Beschreibung der anaeroben Teilprozesse bzw. mehrstufiger Vergärungsprozesse findet die Reaktion erster Ordnung häufig Anwendung in der kinetischen Charakterisierung der Substrathydrolyse (Gavala et al. 2003; Batstone et al. 2002).

Entsprechend erfolgte neben der Ermittlung des Abbaugrades (Gl. 10) die Bewertung des Feststoffabbaus anhand kinetischer Parameter und deren Ermittlung über eine Reaktion erster Ordnung. Über den bei Abschluss des Hydrolysedurchlaufs ermittelten Feststoffabbaugrad wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt, welche die Berechnung des Abbaugrades zum Zeitpunkt  $t$  nach folgender Gleichung ermöglichte:

$$\eta_{i,s}(t) = 1 - e^{-k \cdot t}$$

**Gl. 21**

$\eta_{i,s}$ :	Abbaugrad der Feststoffkomponente (TR, oTR, TOC) [-]
$k$ :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [ $d^{-1}$ ]
$t$ :	Zeit [d]

Unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung im anaeroben, gasdichten System durch einen Proportionalitätsfaktor konnte der Gesamt-Biogasertrag (TOC) über den Feststoffabbaugrad (TOC) in linearer Abhängigkeit ermittelt werden:

$$Y_{\text{TOC,G}} = \eta_{\text{TOC,S}} \cdot K_{\text{P,X}} \quad \text{Gl. 22}$$

In der differenzierten Betrachtung der Produktbildung wurde der Hydrolysegasertrag über den Feststoffabbaugrad näherungsweise durch eine Sigmoidfunktion (Gl. 23) und der Gasertrag der Methanisierung im relevanten Degradationsbereich näherungsweise über eine Gauss-Funktion (Gl. 24) bestimmt:

$$Y_{\text{TOC,G,HY}} = Y_{\text{TOC,G,HY,max}} + \frac{(Y_{\text{TOC,G,HY,min}} - Y_{\text{TOC,G,HY,max}})}{1 + e^{(\eta_{\text{TOC,S}} \cdot x_{\text{W}}) / dx}} \quad \text{Gl. 23}$$

$$Y_{\text{TOC,G,ME}} = y + (Y_{\text{TOC,G,ME,max}} - y) \cdot e^{-\frac{(\eta_{\text{TOC,S}} \cdot x_{\text{W}})^2}{2b^2}} \quad \text{Gl. 24}$$

$Y_{\text{TOC,G}}$ :	Gesamt-Biogasertrag an TOC [ $\text{kg}_{\text{TOC,G}}/\text{kg}_{\text{TOC,in}}$ ]
$Y_{\text{TOC,G,HY}}$ :	Biogasertrag in Hydrolyse, minimaler/maximaler (min/max) Biogasertrag in Hydrolyse an TOC [ $\text{kg}_{\text{TOC,G}}/\text{kg}_{\text{TOC,in}}$ ]
$Y_{\text{TOC,G,ME}}$ :	Biogasertrag in Methanisierung, maximaler (max) Biogasertrag in Methanisierung an TOC [ $\text{kg}_{\text{TOC,G}}/\text{kg}_{\text{TOC,in}}$ ]
$\eta_{\text{TOC,S}}$ :	Abbaugrad des Feststoffes an TOC [ $\text{kg}/\text{kg}_{\text{TOC,in}}$ ]
$K_{\text{P,X}}$ :	Proportionalitätskonstante [-]
$x_{\text{W}}$ :	Wendepunkt der Funktion
$y, b$ :	Parameter der Funktion [-]

### Leistungscharakterisierende Parameter: maximale Methanausbeute, Methangaspotenzial, Reaktionsgeschwindigkeit, $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad

Im Idealfall werden die gebildeten intermediären Produkte direkt weiter metabolisiert unter Produktion von Biogas. In einem Batch-System entspricht somit der zum Zeitpunkt  $t$  umgesetzte Substratanteil dem Produktanteil an Biogas. Dementsprechend kann die Kinetik der Produktbildung ebenfalls über die Reaktion erster Ordnung beschrieben werden.

Die Bestimmung des Methangaspotenzials im Standardgärverfahren sowie der Ausbeutemaxima an  $\text{CH}_4$  in der zweistufigen, quasi-kontinuierlichen Vergärung erfolgten über die jeweilige Anpassung eines Modells an den, aus den generierten Daten, ermittelten Kurvenverlauf. Neben der Reaktion erster Ordnung (Gl. 25) ist die Chapman-Funktion<sup>7</sup> in Gl. 26 ein geeignetes Modell zur Bestimmung des Methangaspotenzials  $Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}$  (Mähnert 2007).

$$Y_{\text{CH}_4}(t) = Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}} \cdot (1 - e^{-k_{\text{H}} \cdot t}) \quad \text{Gl. 25}$$

<sup>7</sup> Verwendete Software in der Modellanpassung und in der Berechnung kinetischer Parameter: OriginPro 7.5 (Levenberg-Marquardt-Iteration)

$$Y_{\text{CH}_4}(t) = Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}} \cdot (1 - e^{-b \cdot t})^c$$

GI. 26

$Y_{\text{CH}_4}$ :	Methanausbeute zum Zeitpunkt $t$ [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}$ :	Methangaspotenzial (für $t \rightarrow \infty$ ) [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$t$ :	Zeit [d]
$k_H$ :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [d <sup>-1</sup> ]
$b, c$ :	Koeffizienten der Chapman-Funktion

Eine hohe Genauigkeit in der Kurvenanpassung über die Reaktion erster Ordnung setzt ein unverzögertes Einsetzen sowie einen ungehemmten Verlauf der Methanbildung voraus. Infolge des initialen mikrobiellen Wachstums sowie evtl. Substratadaptionen sind insbesondere Batch-Prozesse zu Versuchsbeginn häufig durch eine geringe Gasbildung und die Ausbildung einer entsprechenden lag-Phase charakterisiert. Standardgärtests erfüllen jedoch, mitunter auch durch Inokulation mit einer substratadaptierten Mikroflora (vgl. Abb. A 2), die Bereitstellung einer zureichend hohen Zellzahl mit dem Inokulationsvorgang und die Gewährleistung optimaler Bedingungen für die prozessbeteiligten Mikroorganismen, und dementsprechend die Voraussetzung für unverzögerte und ungehemmte Produktbildungen, so dass mit der Reaktion erster Ordnung teilweise hohe Anpassungsgenauigkeiten gewährleistet werden. Mit der Chapman-Funktion und der höheren Koeffizientenanzahl werden kurzzeitige lag-Phasen sowie infolge von Prozessinhibierungen auftretende, flache Kurvenanstiege mit berücksichtigt, so dass die Abbildung der Ausbeutekurven über dieses Modell in der Regel mit höherer Genauigkeit erfolgt (Mähnert 2007). Die Ermittlung der maximalen Produktausbeute an CH<sub>4</sub> in der Methanisierung  $Y_{\text{CH}_4,\text{ME,max}}$  bei zweistufiger Prozessführung erfolgte somit ebenfalls über die Chapman-Funktion.

Die kinetische Prozessbeschreibung über die Produktbildung durch die Reaktion erster Ordnung erlaubt gleichzeitig die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_H$  (Gl. 27). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Vergärung komplexer Substrate in einem einstufigen Batch-System kann annähernd der Hydrolysegeschwindigkeit gleichgesetzt werden.

$$k_H = \frac{\ln \left[ \frac{Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}} - Y_{\text{CH}_4}(t)}{Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}} \right]}{-t}$$

GI. 27

Neben der Ermittlung des Methangaspotenzials im Standardgärverfahren erfolgte für die kinetische Beschreibung des Vergärungsprozesses, aus den im Standardverfahren generierten Daten, die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_H$  für die eingesetzten Maissilagen. In der zweistufigen Prozessführung wurde die Reaktionsgeschwindigkeit über die Produktbildung (CSB) in der Hydrolyse ermittelt. In der Bewertung des Hydrolyseprozesses und der Gegenüberstellung der Verfahren wurde die CSB-Ausbeute als Gesamtheit der löslichen Hydrolyseprodukte in Relation zum CSB-Potenzial betrachtet, welches folgendermaßen ermittelt wurde:

$$Y_{\text{CSB,Pot}} = \frac{Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}}{n} \quad \text{Gl. 28}$$

$Y_{\text{CSB,Pot}}$ :	CSB-Potenzial [g/kg <sub>oTR</sub> ]
$Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}$ :	Methangaspotenzial (für $t \rightarrow \infty$ ) [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$n$ :	0,35 (stöchiometrischer Faktor) <sup>8</sup>

Bei einer zweistufigen Prozessführung können temporäre Prozessbedingungen (z.B. T, pH, Hemmstoffe) in der Hydrolyse/Acidogenese zum Teil stark inhibierend auf Methanogene wirken, so dass in der initialen Prozessphase CH<sub>4</sub>-Produktionen in der ersten Prozessstufe nahezu vollständig unterbleiben. Mit zunehmender Prozessdauer nimmt die Konzentration an inhibierend wirkenden Fettsäuren in undissoziierter Form ab, wodurch das Wachstum Methanogener begünstigt sowie deren Aktivität erhöht wird. Folglich treten mit Vorliegen günstiger Bedingungen unerwünschte Produktbildungen an CH<sub>4</sub> in der ersten Prozessstufe auf. Mit dem Substratverbrauch im Batch-Hydrolysesystem kommt die CH<sub>4</sub>-Produktion vollständig zum Erliegen.

Entsprechend dieser beschriebenen Phasen wird in der zweistufigen Vergärung von Maissilage die Methanausbeute der Hydrolysestufe über die Zeit durch einen sigmoiden Kurvenverlauf, mit ausgeprägter lag-, Exponential- und Stationär-Phase, abgebildet. Als geeignetes Modell für die Bestimmung der maximalen Produktausbeute an CH<sub>4</sub> in der Hydrolyse wurde die Gompertz-Funktion<sup>9</sup> (Gl. 29) ermittelt.

$$Y_{\text{CH}_4}(t) = Y_{\text{CH}_4,\text{max}} \cdot e^{-e^{-c \cdot (t - t_w)}} \quad \text{Gl. 29}$$

Die modifizierte Gompertz-Funktion (nach Zwietering et al. 1990) in Gl. 30, zur Beschreibung des mikrobiellen Wachstums erlaubte die Ermittlung der Verzögerungszeit  $t_{\text{lag}}$ .

$$Y_{\text{CH}_4}(t) = Y_{\text{CH}_4,\text{max}} \cdot e^{-e^{\frac{k \cdot e}{Y_{\text{CH}_4,\text{max}}} \cdot (t_{\text{lag}} - t) + 1}} \quad \text{Gl. 30}$$

$Y_{\text{CH}_4}$ :	Methanausbeute (in der Hydrolyse) zum Zeitpunkt t [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$Y_{\text{CH}_4,\text{max}}$ :	maximale Methanausbeute (in der Hydrolyse) (für $t \rightarrow \infty$ ) [l/kg <sub>oTR</sub> ]
$t$ :	Zeit [d]
$t_{\text{lag}}$ :	Verzögerungszeit [d]
$t_w$ :	t im Wendepunkt der Funktion [d]
$k$ :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im Anstiegsbereich der Funktion
$c$ :	Koeffizient der Gompertz-Funktion

Um die erforderliche Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse für die jeweilige Verfahrensführung zu ermitteln, wurde folgendes Abbruchkriterium für die Batch-Hydrolyse definiert:

<sup>8</sup> Stöchiometrie der Methanoxidation ergibt 0,35 l CH<sub>4</sub> je g CSB

<sup>9</sup> Verwendete Software in der Modellanpassung und in der Berechnung kinetischer Parameter: OriginPro 7.5 (Levenberg-Marquardt-Iteration)

$$\frac{Y_{\text{CH}_4}(t)}{Y_{\text{CH}_4,\text{max}}} = 0,90 \quad \text{Gl. 31}$$

Durch Umstellung der Modellfunktionen (Gl. 26, Gl. 29) nach  $t$  und Berücksichtigung des definierten Abbruchkriteriums ergibt sich die erforderliche Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse  $t_{90\%}$  für die Chapman-Funktion:

$$t_{90\%} = \frac{\ln \left[ 1 - \left( \frac{Y_{\text{CH}_4}(t)}{Y_{\text{CH}_4,\text{max}}} \right)^{c-1} \right]}{-b} \quad \text{Gl. 32}$$

und für die Gompertz-Funktion:

$$t_{90\%} = \left( \frac{\ln \left[ -\ln \left( \frac{Y_{\text{CH}_4}(t)}{Y_{\text{CH}_4,\text{max}}} \right) \right]}{-c} \right) + t_w \quad \text{Gl. 33}$$

Um eine Bewertung der Verfahren sowie Prozessfahrweisen im Hinblick auf die Produktausbeute an  $\text{CH}_4$  vornehmen zu können, ist u.a. eine Vergleichbarkeit hinsichtlich der eingesetzten Substrate zu gewährleisten. Da ein Einsatz verschiedener Substratchargen in den Versuchsdurchführungen nicht vermieden werden konnte, erfolgte die Bewertung der ermittelten Methanausbeuten sowie maximalen Methanausbeuten unter Bezugnahme auf das berechnete Methangaspotenzial, über den  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad  $n_{\text{CH}_4}$  bzw.  $n_{\text{CH}_4,\text{max}}$  (Abb. 15).

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{Y_{\text{CH}_4}}{Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}} \quad \text{Gl. 34}$$

$$n_{\text{CH}_4,\text{max}} = \frac{Y_{\text{CH}_4,\text{max}}}{Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}} \quad \text{Gl. 35}$$

$n_{\text{CH}_4}$ :	$\text{CH}_4$ -Ertragsgrad [-]
$n_{\text{CH}_4,\text{max}}$ :	maximaler $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad [-]
$Y_{\text{CH}_4}$ :	Methanausbeute [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{OTR}}$ ]
$Y_{\text{CH}_4,\text{max}}$ :	maximale Methanausbeute [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{OTR}}$ ]
$Y_{\text{CH}_4,\text{Pot}}$ :	Methangaspotenzial [ $\text{l}/\text{kg}_{\text{OTR}}$ ]

Zusätzlich zum ermittelten Gesamt- $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad  $n_{\text{CH}_4}$  erfolgte eine Differenzierung in den  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad der Methanisierung  $n_{\text{CH}_4,\text{ME}}$  und den  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad der Hydrolyse  $n_{\text{CH}_4,\text{HY}}$ . In der Bewertung der Teilprozesse wurde des Weiteren der theoretische  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad herangezogen, der den  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad auf Grundlage der CSB-Ausbeute in der Hydrolyse angibt<sup>10</sup>:

<sup>10</sup> Über die Stöchiometrie der Methanoxidation ergibt sich folgender Zusammenhang:  $0,35 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}}$ . 10 % der umgesetzten CSB-Fracht werden für die Biomasse-Neubildung verbraucht, so dass bei einem vollständigen CSB-Abbau von einer spezifischen  $\text{CH}_4$ -Produktion von  $0,32 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{g}_{\text{CSB}}$  ausgegangen werden kann (nach VDI 4630).

$$n_{CH_4, theor} = \frac{Y_{CSB} \cdot m}{Y_{CH_4, Pot}}$$

Gl. 36

$n_{CH_4, theor}$ : theoretischer CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad [-]  
 $Y_{CSB}$ : CSB-Ausbeute [g/kg<sub>oTR</sub>]  
 $Y_{CH_4, Pot}$ : Methangaspotenzial [l/kg<sub>oTR</sub>]  
 $m$ : 0,32 (stöchiometrischer Faktor)

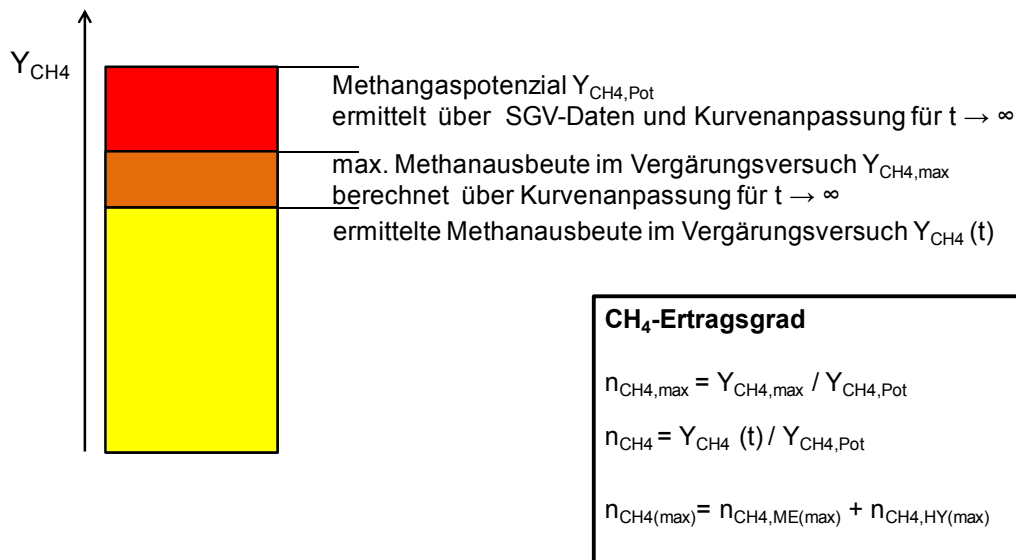


Abb. 15: Zusammenhang zwischen der ermittelten Methanausbeute und dem CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad als Leistungsparameter

**Prozesscharakterisierende Parameter: Methanproduktion in der Hydrolyse**

Methanogene Aktivitäten stehen in Abhängigkeit zum pH-Wert im System. Die Methangasproduktion in der Hydrolysestufe kann über den pH-Wert näherungsweise durch eine Sigmoid-Funktion beschrieben werden. Die Abbildung der Methanbildungsrate in der Hydrolyse als pH-abhängige Funktion erfolgte in Relation zur Gesamt-Methanbildungsrate über das Gompertz-Modell (Gl. 37).

$$\frac{Y_{CH_4, HY}}{Y_{CH_4}} = \left( \frac{Y_{CH_4, HY}}{Y_{CH_4}} \right)_{max} \cdot e^{-e^{-c \cdot (pH - pH_w)}}$$

Gl. 37

Der pH<sub>lag</sub>-Bereich, in dem die CH<sub>4</sub>-Produktionsrate in der Hydrolyse als vernachlässigbar gering angenommen wurde, wurde über folgenden Zusammenhang definiert:

$$\frac{Y_{CH_4, HY}}{Y_{CH_4}} \leq 0,05$$

Gl. 38

und über die ermittelten Parameter der KA durch Umstellung der Modellfunktion (Gl. 37) ermittelt (Gl. 39).

$$pH_{lag} = \left( \frac{\ln \left[ - \ln \left( \frac{y_{CH_4, HY} / y_{CH_4}}{(y_{CH_4, HY} / y_{CH_4})_{max}} \right) \right]}{-c} \right) + pH_w$$

Gl. 39

$y_{CH_4}$ :	Gesamt-Methanbildungsrate [l/kg <sub>oTR</sub> ·d]
$y_{CH_4, HY}$ :	Methanbildungsrate in der Hydrolyse [l/kg <sub>oTR</sub> ·d]
$pH_w$ :	pH im Wendepunkt der Funktion
$c$ :	Koeffizient der Gompertz-Funktion

### Substrat- und systemspezifische Parameter: Wassersorption/Wasserdesorption

Die im Hinblick auf den Wasserhaushalt des Gesamtsystems im Prozessverlauf relevante H<sub>2</sub>O-Bindung sowie -Freisetzung kann über den H<sub>2</sub>O-Bindungsgrad in Abhängigkeit vom Feststoffabbaugrad über einen sigmoiden Funktionsverlauf beschrieben werden. Für die Beschreibung dieses Zusammenhangs wurde für  $\omega$  ( $\eta_{TR}$ ) die Boltzmann-Funktion zugrunde gelegt:

$$\omega = \omega_{min} + \frac{(\omega_{max} - \omega_{min})}{1 + e^{(\eta_{TR} - x_0) / dx}}$$

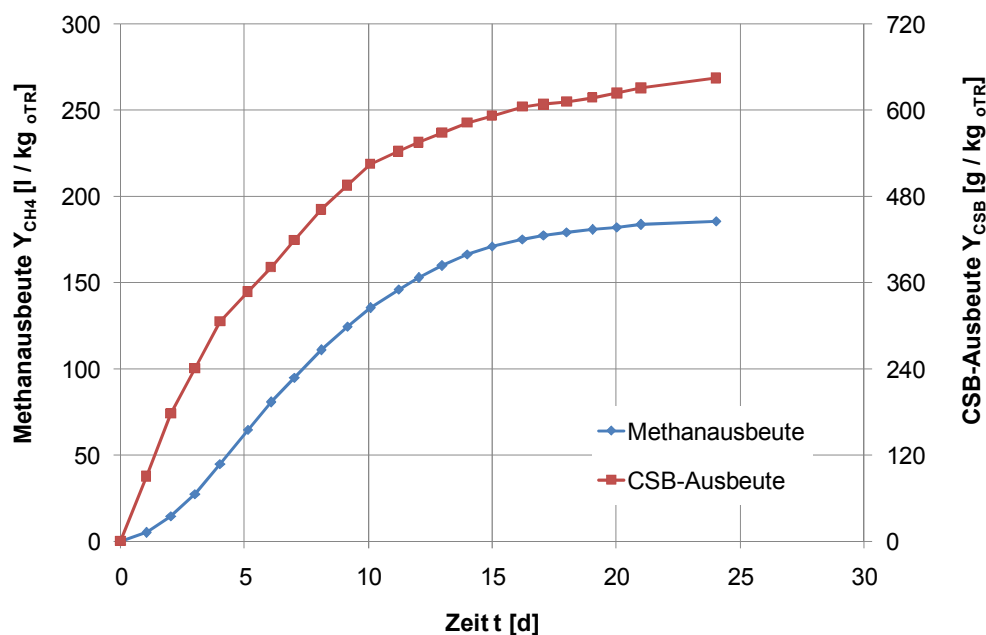
Gl. 40

## 7 Ergebnisse und Diskussion

### 7.1 Leistungscharakteristik der zweistufigen-zweiphasigen Systeme in der Monovergärung von Maissilage

#### 7.1.1 Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung im Perkulations-Festbett-System: aerober und anaerober Betrieb der Perkulationshydrolyse

In einem offenen Hydrolysesystem wird mit der Perkolation des Substrates periodisch Luft-sauerstoff eingetragen und somit ein schwach aerober Hydrolysebetrieb gewährleistet. Einen typischen Verlauf der zweistufigen Vergärung unter aerober, mesophiler Hydrolyse (30 °C) zeigt Abb. 16 anhand der Produktausbeuten in der Hydrolyse (als CSB) und der Methanisierung (als CH<sub>4</sub>). Die CSB-Ausbeutekurve verdeutlichte eine hohe Produktbildung in der ersten Prozessstufe innerhalb der ersten 10 Versuchstage. Die über die Gesamtversuchszeit von 24 d exponentiell abnehmende Produktionsrate an CSB lag zwischen 87 g<sub>CSB</sub>/(kg<sub>oTR</sub>·d) und 4 g<sub>CSB</sub>/(kg<sub>oTR</sub>·d), unter einer Reaktionsgeschwindigkeit in der Hydrolyse von 0,167 d<sup>-1</sup>. Die maximale Methanausbeute (Y<sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>) wurde mit 192 l/kg<sub>oTR</sub> ermittelt, womit ein maximaler CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad von 0,57 vorlag.

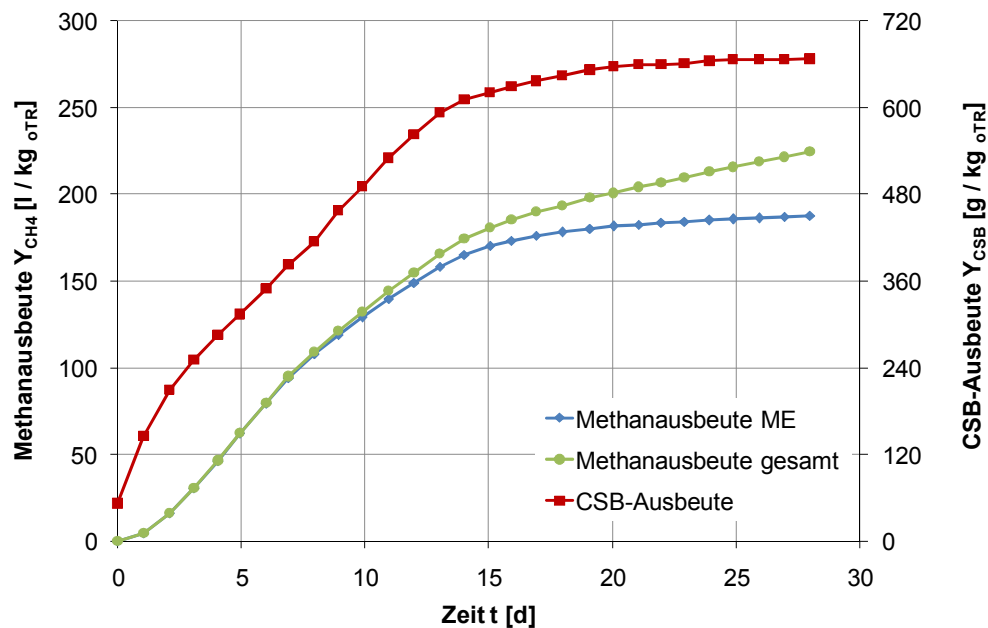


**Abb. 16:** Methanausbeute und CSB-Ausbeute bei aerober, mesophiler Hydrolyse im Perkulationsverfahren (V2)

Unter anaerobem, mesophilem Betrieb der Hydrolyse wurde eine hohe Produktbildung in der Methanisierung innerhalb der ersten 14 Tage ermittelt (Abb. 17). Im weiteren Verlauf ging ein starker Rückgang der Methanproduktion aus dem Erreichen der Plateauphase hervor. Die nach 28 Versuchstagen ermittelte Methanausbeute von 187 l/kg<sub>oTR</sub> entsprach nahezu dem berechneten Maximum von 193 l/kg<sub>oTR</sub> (Y<sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>). Innerhalb der ersten 10 Versuchstage zeigte die Gesamt-Methanausbeute hohe Übereinstimmung mit der Methanausbeute der Methanisierung (Abb. 17). Bedingt durch die zunehmend günstigen pH-Verhältnisse

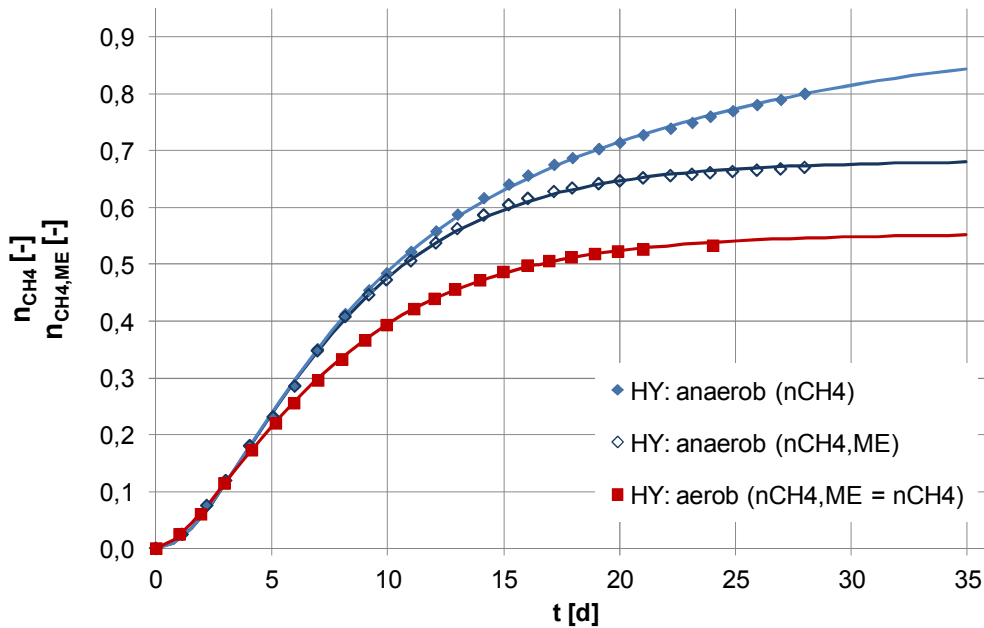


( $\text{pH} \geq 6,8$ ) für das Wachstum methanogener Mikroorganismen setzte nachfolgend eine verstärkte Methanproduktion in der ersten Prozessstufe ein, die im Maximum bei einer spezifischen Rate von  $2,45 \text{ l}_{\text{CH}_4}/(\text{kg}_{\text{oTR}} \cdot \text{d})$  am 26. Versuchstag lag. Somit lag bei Versuchsabbruch eine ertragsrelevante Methanproduktion in der Hydrolyse vor, die unter der Annahme eines sigmoiden Kurvenverlaufs die maximale Produktausbeute von  $246 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{oTR}}$  im zweistufigen System mit bestimmt. Die als CSB gemessene Produktbildung in der Hydrolyse zeigte kumulativ einen Anstieg bis zum 14. Versuchstag. Der weitere Verlauf war durch eine stark verminderte CSB-Produktion charakterisiert, die einen simultanen Rückgang der Produktbildung in der Methanisierung zur Folge hatte.



**Abb. 17: Gesamt-Methanausbeute, Methanausbeute in der Methanisierung und CSB-Ausbeute bei anaerober, mesophiler Hydrolyse im Perkolationsverfahren (V3)**

Vergleichend sind in Abb. 18 die  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade  $n_{\text{CH}_4}$  und  $n_{\text{CH}_4, \text{ME}}$  bei aerober und anaerober Hydrolyse dargestellt. Die Kurvenanpassungen an die ermittelten, kumulativen Methanerträge zeigten mit Bestimmtheitsmaßen  $\geq 0,99$  hohe Übereinstimmungen mit den Modell-Funktionen.



**Abb. 18: CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade im zeitlichen Verlauf bei aerober und anaerober, mesophiler (30 °C) Fahrweise der Hydrolyse (Messwerte + Kurvenanpassungen)**

Der periodische Eintrag von Luftsauerstoff mit der Perkolation bewirkt über den gesamten Prozessverlauf wechselnd aerobe und anaerobe Bedingungen, womit das offene Hydrolysesystem temporär durch Sauerstoffzehrung charakterisiert ist. Ein Teil des Festsubstrates sowie der löslichen Fermentationsprodukte werden aerob verstoffwechselt, das in dem reduzierten CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad bei gleichzeitig erhöhtem Feststoffdegradationsgrad (oTR) gegenüber der anaeroben Fahrweise der Hydrolyse deutlich wurde (Abb. 18, Abb. 19). Die Verringerung des Ertragsgrades  $n_{\text{CH}_4}$  um 0,13 im Vergleich zum gasdichten Hydrolysesystem resultierte zudem aus Verlusten durch das Entweichen des Hydrolysegases sowie leichtflüchtiger, fermentativer Produkte (Alkohole, Fettsäuren). Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten im aeroben Stoffwechsel begünstigen die Feststoffhydrolyse, so dass ein erhöhter Abbaugrad an organischer Substanz im aeroben Hydrolysesystem vorlag. Der konforme Kurvenverlauf in der CH<sub>4</sub>-Produktion bei aerober und anaerober Hydrolyse in den ersten 4 Versuchstagen lag in den identischen initialen, oxischen Bedingungen begründet, womit zunächst aerobe Abbauvorgänge in beiden Hydrolysesystemen unter Produktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O vorherrschten. Mit zunehmendem Sauerstoffmangel im gasdichten System wurden anaerobe Stoffumsätze induziert. Das unverzügliche Umschalten zwischen aerobem und anaerobem Stoffwechsel wird durch fakultativ anaerobe, fermentative Bakterien ermöglicht. Unter anaeroben Bedingungen setzte in Abhängigkeit von den vorliegenden pH-Verhältnissen, etwa ab dem 10. Versuchstag, eine zunehmende Methanbildung in der Hydrolysestufe ein. Unter Betrachtung der Gesamtmethanausbeute in Methanisierung und Hydrolyse lag der Ertragsgrad  $n_{\text{CH}_4}$  im Mittel bei 0,83, so dass eine gesteigerte Potenzialnutzung von 0,27 gegenüber der aeroben Hydrolyse ermöglicht wurde (Abb. 18, Tab. 12).

**Tab. 12: aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima: Methanausbeuten und CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> und ermittelte Werte für t<sub>90%</sub> [Kurvenanpassungen: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz]**

	Parameter	KA	Einheit	HY: aerob, mesophil		HY: anaerob, mesophil	
				Versuch 1 (V1)	Versuch 2 (V2)	Versuch 3 (V3)	Versuch 4 (V4)
ME	Y <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	191,2	192,3	192,5	248,8
	η <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[-]	0,54	0,57	0,67	0,70
	t <sub>90%</sub>	1	[d]	17,1	15,9	16,4	16,4
	R <sup>2</sup>	1	[-]	0,9994	0,9998	0,9995	0,9990
HY	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[l/kg <sub>oTR</sub> ]			53,8	39,7
	η <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[-]			0,19	0,11
	t <sub>90%</sub>	2	[d]			42,4	29,3
	R <sup>2</sup>	2	[-]			0,9983	0,9860
ME + HY	Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	191,2	192,3	246,3	288,5
	η <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[-]	0,54	0,57	0,85	0,81
	t <sub>90%</sub>	1+2	[d]	17,1	15,9	26,6	19,9

Die aus den Kurvenanpassungen ermittelte erforderliche Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse (t<sub>90%</sub>) lag bei ausschließlicher Nutzung des Produkts der Methanisierungsstufe bei aerober und anaerober Hydrolyse bei durchschnittlich 16,5 d und 16,4 d (Abb. 19). Eine Prozessfortführung bei Anwendung einer aeroben Perkolation führt somit bei weiterem Feststoffumsatz zu einer nur noch geringen Produktbildung (Abb. 20). Im weiteren Verlauf (t<sub>HY</sub> > 16,5 d) lag infolge der verbesserten Wachstumsbedingungen für Methanogene durch steigende pH-Werte eine Zunahme der CH<sub>4</sub>-Produktion in der ersten Prozessstufe vor. Eine anaerobe Hydrolysefahrweise ermöglicht die zusätzliche Nutzung der Methananteile im Hydrolysegas. Entsprechend wird der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad im gasdichten System bis zum vollständigen Umsatz der abbaubaren organischen Substanz weiter erhöht.

Die höheren Ertragsgrade unter anaeroben, mesophilen Hydrolysebedingungen erforderten erhöhte Feststoffverweilzeiten in der Hydrolyse von 23,2 d (vgl. Tab. 12). Unter anaeroben Hydrolysebedingungen lag der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad zum Abbruchzeitpunkt bei 0,75 unter einem oTR-Abbau von 62 Ma.-% (Abb. 20). Bei ausschließlicher Betrachtung der Methanisierung (16,4 d) führte eine anaerobe Fahrweise der Perkulationshydrolyse bereits zu einer Erhöhung des maximalen Ertragsgrades von 0,55 auf 0,68. Der geringe oTR-Abbaugrad von 50 Ma.-% zum Zeitpunkt t<sub>90%</sub> unter anaeroben Hydrolysebedingungen (vgl. Abb. 19) verdeutlicht das noch vorliegende Potenzial und die Notwendigkeit einer höheren Feststoffverweilzeit unter gleichzeitiger Nutzung des Hydrolysegases.

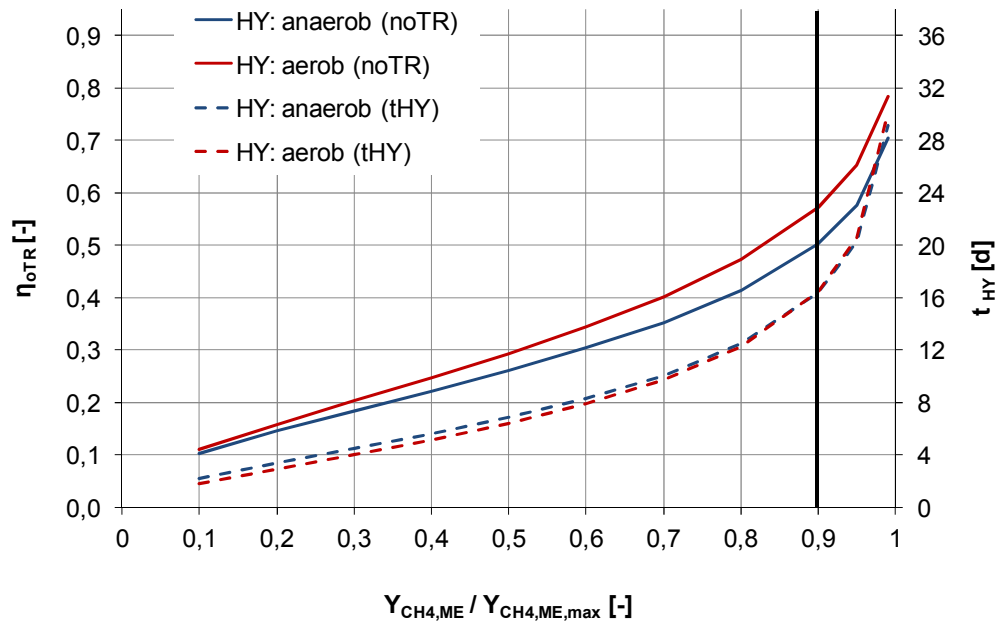


Abb. 19:  $\eta_{\text{oTR}}$ -Abbaugrad ( $\eta_{\text{oTR}}$ ) und Feststoffverweilzeit ( $t_{\text{HY}}$ ) in der Hydrolyse in Abhängigkeit vom Methanausbeutegrad in der Methanisierung

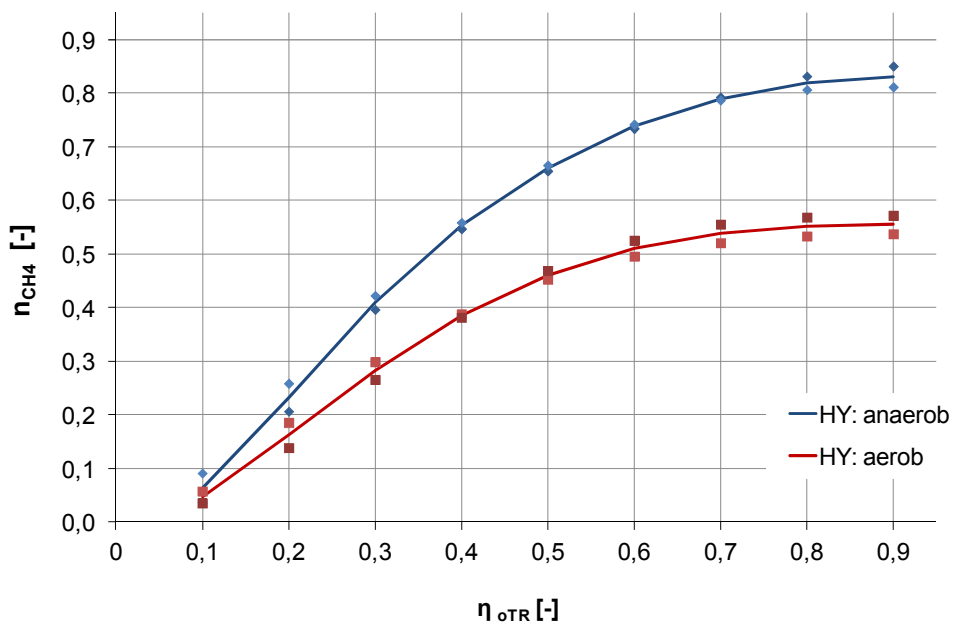
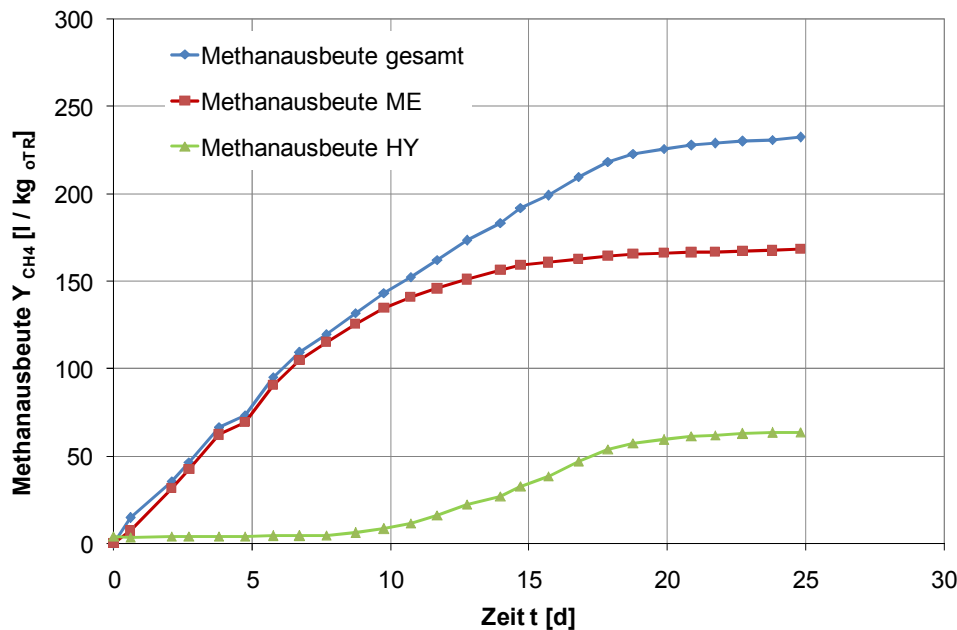


Abb. 20:  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad  $n_{\text{CH}_4}$  in Abhängigkeit vom  $\eta_{\text{oTR}}$ -Abbaugrad  $\eta_{\text{oTR}}$  bei aerober und anaerober Hydrolyse

Als vorteilhaft im aeroben Hydrolysesystem ist, infolge des kontinuierlichen Entweichens des Hydrolysegases, die Produktion eines hochqualitativen Biogases in der Methanisierung, mit  $\text{CH}_4$ -Anteilen zwischen 75 und 80 Vol.-% zu sehen. Weiterhin werden mikrobielle Reduktionen schwefelhaltiger Verbindungen zu toxisch wirkendem  $\text{H}_2\text{S}$  weitgehend unterbunden (Busch et al. 2008). Im gasdichten, mesophilen Hydrolyseprozess liegt das produzierte  $\text{CO}_2$  zu höheren Anteilen in gelöster Form vor, womit die Biogasqualität in der Methanisierung beeinflusst und entsprechend geringere  $\text{CH}_4$ -Anteile von 65 bis 75 Vol.-% bedingt werden.

### 7.1.2 Zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung im Perkolations-Festbett-System: mesophiler und thermophiler Betrieb der Perkolationshydrolyse

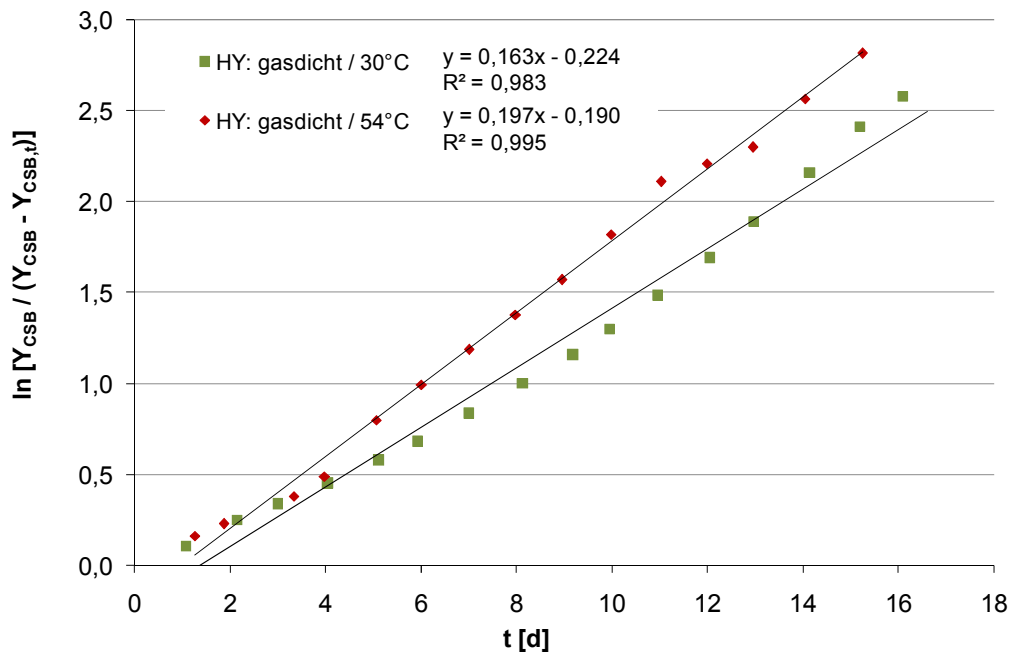
Der typische Verlauf der Methangasbildung im zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärungssystem bei thermophiler Temperaturführung der Hydrolyse ist anhand der kumulativen  $\text{CH}_4$ -Erträge für die Prozessschritte Methanisierung und Hydrolyse sowie als Summe dargestellt (Abb. 21). Die Darstellung und Erläuterungen zum Vergärungsverlauf bei mesophilem Betrieb der Hydrolyse sind Abs. 7.1.1 zu entnehmen.



**Abb. 21: Methanausbeute im PE/FBR-System unter thermophiler Hydrolyseführung (54 °C), untergliedert in Gesamt-Methanausbeute  $Y_{\text{CH}_4}$ , Methanausbeute der Methanisierung  $Y_{\text{CH}_4,\text{ME}}$  und Methanausbeute der Hydrolyse  $Y_{\text{CH}_4,\text{HY}}$  (V6)**

Die Hydrolyse im Perkolationsverfahren unter thermophilen Bedingungen führte in den ersten 10 Tagen zu einer starken Biogas- sowie Methanbildung in der Methanisierung. Charakteristisch im weiteren Verlauf war die zunehmende Biogas- und Methanproduktion in der Hydrolyse, welche eine deutliche Abnahme der Gasproduktion in der Methanisierung zur Folge hatte, so dass diese nach 15 Versuchstagen nahezu dem Maximum entsprach. Ein Einsetzen der Methanbildung in der Hydrolyse trat bei pH-Werten  $\geq 6,6$  auf, wobei die maximale Methanbildungsrate von  $8,3 \text{ l}/(\text{kg}_{\text{0TR}} \cdot \text{d})$  im neutralen Bereich, bei einem pH-Wert von 7,3 am 15. Versuchstag ermittelt wurde. Bei Versuchsabbruch, nach 25 Tagen, lag auch in der ersten Prozessstufe eine nur noch geringe Gasbildungsrate von  $0,3 \text{ l}_{\text{CH}_4}/(\text{kg}_{\text{0TR}} \cdot \text{d})$  vor. Die Gesamt-Methanausbeute innerhalb des Versuchszeitraums lag bei  $233 \text{ l}/\text{kg}_{\text{0TR}}$ . Mittels Kurvenanpassung wurde ein Maximalertrag von  $243 \text{ l}_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{0TR}}$  bestimmt, der einem  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad von 0,84 entsprach. Kennzeichnend für die zweistufige Vergärung von Maissilage unter den zugrunde liegenden Prozessbedingungen ist die Methanproduktion in der Hydrolyse, welche bei Versuchsende 27 Vol.-% der Gesamt-Methanausbeute ausmachte. Entsprechend vermindert ist die Ausnutzung des Methan- und Energiepotenzials bei ausschließlicher Nutzung des Methanisierungsgases.

Im Vergleich zur mesophilen Prozessführung ist im thermophilen Prozess eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit und ein entsprechend erhöhter Substratumsatz in der Hydrolyse charakteristisch (Abb. 22). Für das eingesetzte Substrat lag die Hydrolysegeschwindigkeit unter mesophilem Betrieb (30 °C) bei  $0,16 \text{ d}^{-1}$  und im thermophilen Prozess (54 °C) bei  $0,20 \text{ d}^{-1}$ . Da die Hydrolyse komplexer, partikulärer Substanz geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess ist, wird mit Erhöhung der Hydrolysegeschwindigkeit eine Verringerung der Gesamtprozesslaufzeit ermöglicht.



**Abb. 22: CSB-Produktion in der thermophilen (54 °C) und mesophilen (30 °C) Hydrolyse, linearisierte Darstellung**

Das definierte Abbruchkriterium wurde mit thermophilem Betrieb der Hydrolyse im Mittel nach 19,7 d ( $t_{90\%}$ ) erreicht, womit die Prozesslaufzeit gegenüber der mesophilen Hydrolysefahrweise um 3,5 d reduziert wurde. Die verringerte Prozessdauer ist im Wesentlichen auf eine höhere Methanbildungsrate in der Hydrolyse zurückführbar. Der zeitliche Verlauf zeigte dabei hinsichtlich des Einsetzens einer verstärkten Methanproduktion in der Hydrolyse keine wesentliche Differenz zum mesophilen Betrieb. Unter ausschließlicher Betrachtung der Methanisierung war das Abbruchkriterium, in Übereinstimmung mit der ermittelten Versuchsdauer für den mesophilen Betrieb der Hydrolyse, im Mittel nach 16,4 d ( $t_{90\%}$ ) erreicht (Tab. 12, Tab. 13).

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit im Feststoffabbau wird jedoch insbesondere in der Hydrolyse des schwer abbaubaren Lignozellulosekomplexes deutlich. Mit Einsetzen der  $\text{CH}_4$ -Produktion in der ersten Prozessstufe, nach ca. 10 Versuchstagen, sind leicht abbaubare Substratkomponenten sowie zum Teil die schwerer abbaubaren Hemizellulosen bereits umgesetzt. Die Hydrolyse leicht abbaubarer Polymere, wie Stärke und Proteine erfolgt mit hoher Geschwindigkeit, das wiederum eine hohe Säuren-Produktionsrate zu Prozessbeginn bedingt. Der Verbrauch der schnell umsetzbaren Substanz führt zum Anstieg des pH-Wertes in der Hydrolyse, der im neutralen Bereich die enzymatische Cellulosespaltung begünstigt (vgl.

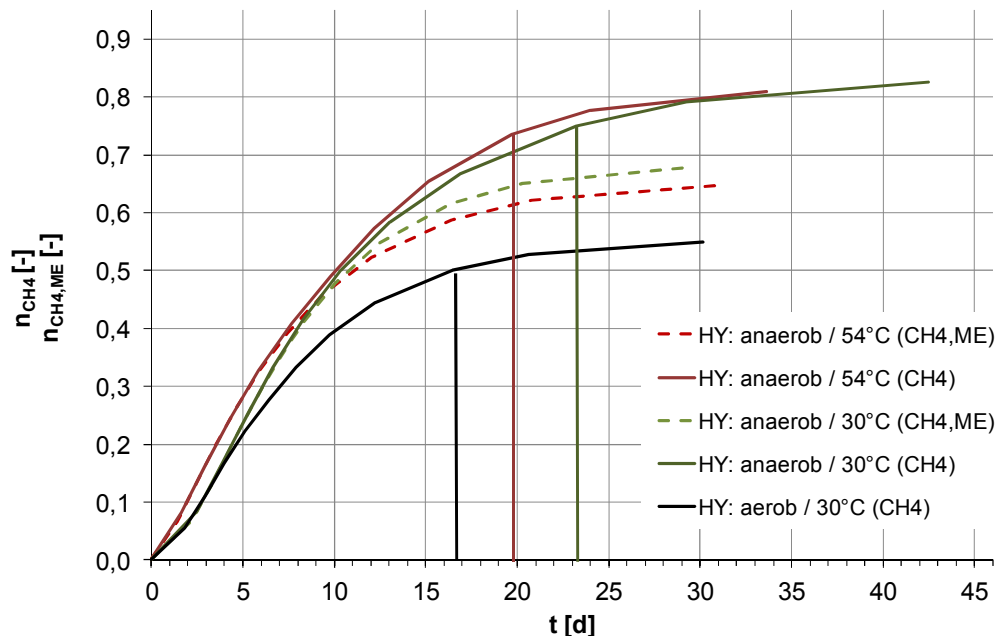
Abs. 3.3.4). Im thermophilen Milieu wirkt nun die höhere Reaktionsgeschwindigkeit begünstigend, mit dem Effekt, dass die CH<sub>4</sub>-Produktion in der Hydrolyse im Mittel nach 25,6 d (t<sub>90%</sub>) weitgehend abgeschlossen ist (vgl. Tab. 13). Unter mesophilen Bedingungen liegt über einen höheren Zeitraum ein Anstieg in der Methanproduktion in der Hydrolyse vor, so dass t<sub>90%</sub> im Mittel erst nach 35,9 d erreicht ist.

**Tab. 13:** aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima bei thermophiler Hydrolyse; Methanausbeuten und CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> und ermittelte Werte für t<sub>90%</sub> [KA: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz]

	Parameter	KA	Einheit	Versuch 5 (V5)	Versuch 6 (V6)
ME	Y <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	218,2	171,5
	n <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[-]	0,71	0,59
	t <sub>90%</sub>	1	[d]	19,1	13,8
	R <sup>2</sup>	1	[-]	0,999	0,999
HY	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	24,9	71,2
	n <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[-]	0,08	0,25
	t <sub>90%</sub>	2	[d]	28,3	23,0
	R <sup>2</sup>	2	[-]	0,985	0,987
ME +	Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	243,1	242,6
	n <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[-]	0,79	0,84
HY	t <sub>90%</sub>	1+2	[d]	20,8	18,6

Die Berechnungen der jeweiligen Maximalerträge erfolgten über die Anpassung an die Modellfunktionen mit sehr hoher Genauigkeit (R<sup>2</sup> ≥ 0,985). Wie Abb. 23 verdeutlicht, nimmt die Prozesstemperatur der Hydrolyse keinen Einfluss auf den maximalen CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad, der im Mittel unter mesophilen und thermophilen Hydrolysebedingungen bei 0,83 und 0,82 lag. Die mesophile Hydrolyse bei 30 °C begünstigt jedoch die Produktbildung in der Methanisierung, das aus dem höheren CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad von 0,68 in der Methanisierung hervorging (vgl. Tab. 12, Tab. 13). Die im mesophilen Bereich mit geringerer Geschwindigkeit ablaufende Prozesskette der Hydrolyse und Acidogenese verhindert, insbesondere zu Prozessbeginn, eine Akkumulation der Fermentationsprodukte (Alkohole, Fettsäuren) und die dadurch bedingte Bildung hochkonzentrierter Hydrolysate. Dementsprechend können Belastungsspitzen in der Methanisierung mit inhibierender Wirkung und der Folge verminderter CH<sub>4</sub>-Produktivitäten vermieden werden (vgl. Abb. 23). Neben der erhöhten mikrobiellen Stoffwechselaktivität im thermophilen Bereich bewirken höhere Temperaturen eine gesteigerte Durchlässigkeit von Zellmembranen, so dass diese, insbesondere bei vorliegenden hohen Konzentrationen an undissoziierten Fettsäuren zu Prozessbeginn, einen vergleichsweise stärkeren Inhibierungseffekt auslösen. Die Aufrechterhaltung des intrazellulären pH-Wertes durch Neutralisation der diffundierenden Säuren erfordert zusätzliche Energie, so dass unter diesen Bedingungen ein erhöhter Substratverbrauch unter verminderter Produkt-

bildung vorliegt (Infantes et al. 2011). Somit ist anzunehmen, dass der annähernd übereinstimmende  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad unter thermophiler und mesophiler, anaerober Hydrolyse und einer um 5 Ma.-% erhöhten mittleren Feststoffdegradation ( $\eta_{\text{OTR}} = 67$  Ma.-% bei  $t_{90\%}$ ) unter thermophilen Bedingungen durch temporäre, produktinduzierte Hemmungen der fermentativen Mikroorganismen im thermophilen System bedingt wurde (vgl. Abb. 23).



**Abb. 23: Vergleich der  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade ( $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{CH}_4,\text{ME}}$ ) bei unterschiedlicher Temperaturführung der Hydrolyse (mesophil/thermophil) sowie bei aerober/anaerober, mesophiler Hydrolyse; Orthogonalen:  $t_{90\%}$ , Kurvendarstellung bis  $t_{99\%}$**

Ein temperaturbedingter positiver Effekt ist über eine Temperaturdiskrepanz zwischen Prozessstufen und Zwischenspeicherung zur Reduzierung von  $\text{CH}_4$ -Produktionen im Hydrolysatspeicher denkbar. Eine Temperierung des Hydrolysatspeichers entsprechend des Hydrolysereaktors wirkt begünstigend auf das Wachstum bereits etablierter thermophiler Methanogener. Eine Abkühlung des Hydrolysats auf Umgebungstemperatur, kann im Perkolationsystem ebenfalls Methanbildungen im Zwischenspeicher begünstigen, aufgrund der bestehenden Adaption Methanogener an umgebende Temperaturbedingungen während der Zwischenspeicherung des Methanisierungsablaufs zur Rezirkulation. Es ist anzunehmen, dass mit der Rezirkulation ein Teil der enthaltenen methanogenen Mikroorganismen mit dem Perkolatstrom direkt in den Hydrolysatspeicher gelangen und die kurzzeitige thermophile Temperaturwirkung keine effektive Inhibierung vegetativer Zellen zur Folge hat. In der thermophilen ASBR-Hydrolyse dient dagegen die Abkühlung auf Umgebungstemperatur im Hydrolysatspeicher effektiv einer Aktivitätsminderung Methanogener, da relativ hohe Verweilzeiten für eingetragene Mikroorganismen im thermophilen System gewährleistet werden. Diese, mittels abrupter Temperatursenkung, erzielte Aktivitätsminderung beschreiben Chae et al. (2010) jedoch als temporären Effekt, so dass nach einigen Batch-Durchläufen ebenfalls von einer vergleichbaren methanogenen Aktivität im Hydrolysefermenter und Hydrolysatspeicher auszugehen ist.

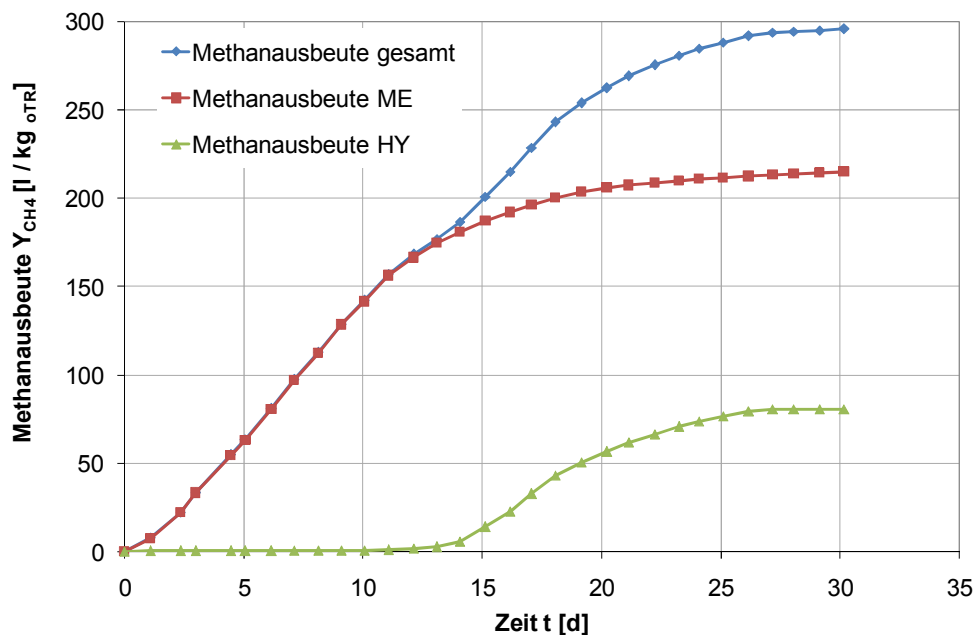


Weiterhin bedingt die Abnahme des Gaslöslichkeitskoeffizienten mit steigender Temperatur einen verminderten Transport des Hydrolysegases  $\text{CO}_2$  in der Flüssigphase, womit unter anaerober, thermophiler Prozessführung der Hydrolyse ein hochqualitatives Produkt aus der Methanisierung, mit  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen bis zu 82 Vol.-% hervorgeht.

### 7.1.3 Zweistufige-zweiphasige Flüssigvergärung im ASBR/ASBR-System: anaerober, thermophiler Betrieb der Hydrolysestufe

Entsprechend der Ergebnisse zur Feststoffvergärung im PE/FBR-System sind hinsichtlich einer Effizienzsteigerung von Feststoffvergärungen Verluste über aerobe sowie anaerobe Stoffwechselprodukte durch offene Hydrolysesysteme zu vermeiden sowie hohe Stoffumsätze in der Feststoffdegradation zu gewährleisten, was generell über einen gasdichten thermophilen Hydrolysebetrieb zu ermöglichen ist und in der Feststoffvergärung im ASBR/ASBR-System somit ausschließlich berücksichtigt wurde.

Der typische Verlauf der Methangasbildung im zweistufigen ASBR-System bei thermophiler Temperaturführung der Hydrolyse ist anhand der kumulativen  $\text{CH}_4$ -Erträge für die Prozessschritte Methanisierung und Hydrolyse sowie als Summe für einen ausgewählten Versuch dargestellt (Abb. 24).



**Abb. 24:** Methanausbeute  $Y_{\text{CH}_4}$  in der zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung, untergliedert in Gesamt-Methanausbeute  $Y_{\text{CH}_4}$ , Methanausbeute der Methanisierung  $Y_{\text{CH}_4,\text{ME}}$  und Methanausbeute der Hydrolyse  $Y_{\text{CH}_4,\text{HY}}$

In der Vergärung von Maissilage im zweistufigen ASBR-Verfahren zeigte sich eine ausschließlich in der Methanisierung vorliegende, hohe Gasproduktion während der ersten 14 Tage als charakteristisch. Mit Einstellung günstiger pH-Bedingungen in der Hydrolyse setzte im weiteren Verlauf eine verstärkte Methanbildung in der Hydrolyse ein, welche im dargestellten Versuch eine maximale Rate von  $10,9 \text{ l/kg}_{\text{oTR}}$  am 18. Tag aufzeigte. Dieser erhöhte

Substratumsatz in der Hydrolysestufe durch Methanogene bewirkte gleichzeitig einen deutlichen Rückgang der Biogas- bzw. Methanbildung in der Methanisierung, so dass die Biogasrate in der Methanisierung bereits nach 21 Tagen unterhalb einem Prozent des Gesamt-Biogasvolumens lag<sup>11</sup>. Der Ertrag der Methanisierungsstufe lag im ermittelten Maximum bei 218,4 I<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>oTR</sub>. Die Methanbildung in der Hydrolyse zeigte auch im weiteren Versuchsverlauf Relevanz für die Gesamt-Methanausbeute von 301,2 I<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>oTR</sub> im berechneten Maximum. Relativ zum Gesamt-Methanertrag lag die Produktion unter Nutzung des zweistufigen ASBR-Vergärungsverfahrens bei thermophiler/mesophiler Fahrweise zu 73 Vol.-% in der Methanisierung. Entsprechend wurden 27 Vol.-% des Methans in der Hydrolysestufe gebildet. Die leistungsbeschreibenden Parameter sind in Tab. 14 zusammengefasst.

**Tab. 14:** aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima bei zweistufiger Vergärung im ASBR-System; Methanausbeuten und CH<sub>4</sub>-Ertragsquotienten (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß R<sup>2</sup> und ermittelte Werte für t<sub>90%</sub> [KA: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz]

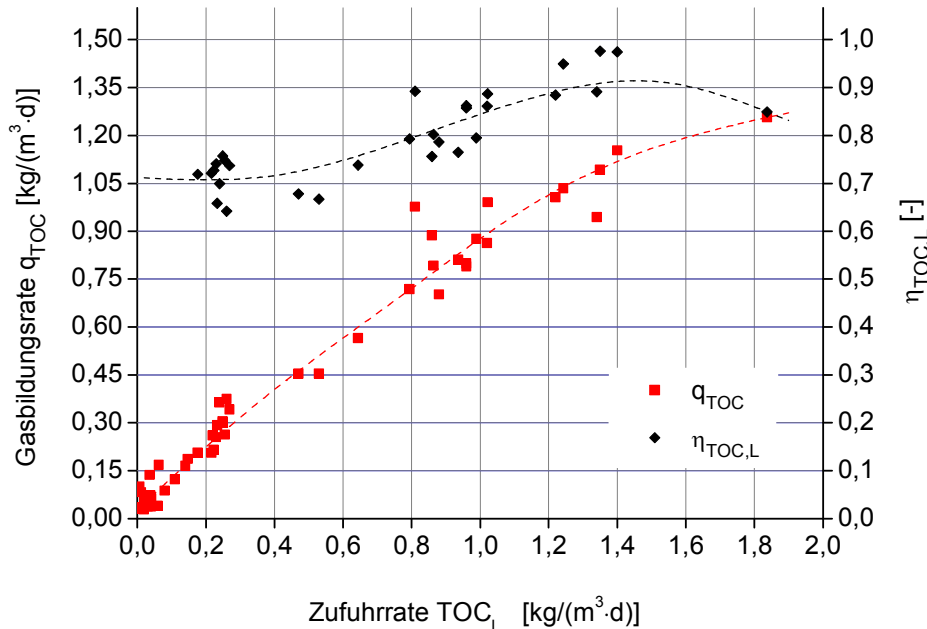
	Parameter	KA	Einheit	Versuch 9 (V9)	Versuch 10 (V10)
ME	Y <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[I/kg <sub>oTR</sub> ]	212,9	218,4
	η <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	1	[-]	0,69	0,69
	t <sub>90%</sub>	1	[d]	19,0	17,5
	R <sup>2</sup>	1	[-]	0,999	0,999
HY	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[I/kg <sub>oTR</sub> ]	97,7	82,8
	η <sub>CH<sub>4</sub>,HY,max</sub>	2	[-]	0,32	0,26
	t <sub>90%</sub>	2	[d]	32,9	24,2
	R <sup>2</sup>	2	[-]	0,997	0,999
ME + HY	Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[I/kg <sub>oTR</sub> ]	310,5	301,2
	η <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	1+2	[-]	1,01	0,95
	t <sub>90%</sub>	1+2	[d]	26,5	21,3

Wie aus Tab. -A 48 hervorgeht, konnte eine hohe Leistungsfähigkeit der ASBR-Hydrolyse über die erzielten hohen Feststoffabbaugrade (η<sub>oTR</sub>: 83 und 87 Ma.-%) nachgewiesen werden, so dass die ermittelten Methanausbeuten und der erzielte maximale CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad zunächst auf die sehr hohe Substratausnutzung in der Hydrolysestufe zurückgeführt wurden.

Desweiteren konnte ein hoher bis maximaler Umsatz der gelöst vorliegenden Intermediate (an TOC) in der ASBR-Methanisierung (η<sub>TOC,L</sub> ≥ 0,9), unter Zufuhrraten zwischen 0,8 kg<sub>TOC</sub>/(m<sup>3</sup>·d) und 1,4 kg<sub>TOC</sub>/(m<sup>3</sup>·d) gewährleistet werden. Eine vollständige Abbildung der abgebauten TOC-Fraktion über die produzierten Gase erfolgte jedoch ausschließlich im geringen Beladungsbereich, bei Zufuhrraten ≤ 0,6 kg<sub>TOC</sub>/(m<sup>3</sup>·d) (Abb. 25). Ein Teil des zugeführten, gelöst vorliegenden TOC wird jedoch im Aufbau von Zellbiomasse genutzt, so dass ein

<sup>11</sup> Abbruchkriterium nach VDI 4630 (tgl. Biogasrate [I/d] ≤ 0,01·Gesamt-Biogasvolumen [I])

Verhältnis zwischen Gasproduktivität (TOC) und TOC-Zufuhr rate von annähernd 1,0 vermutlich aus der Metabolisierung akkumulierter, organischer Substanz resultiert und die Abbaugrade an gelöstem TOC von 0,7 bis 0,8 in diesem Bereich begründet.



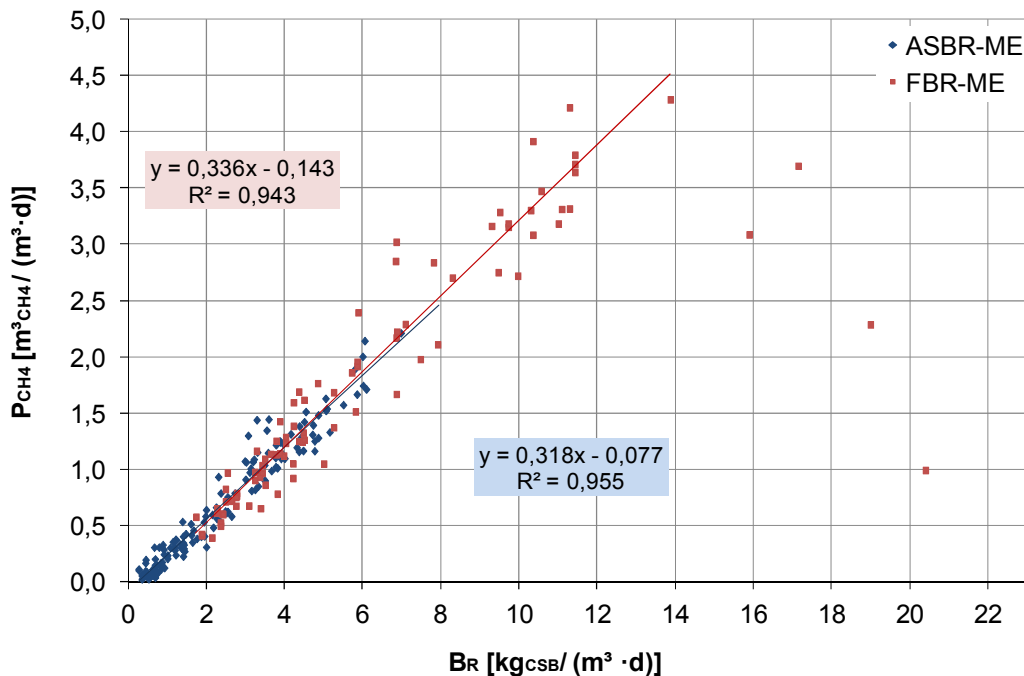
**Abb. 25: Abhängigkeit der Gasbildungsrate sowie des TOC<sub>L</sub>-Abbaus in der ASBR-Methanisierung von der Zufuhr rate an TOC<sub>L</sub>**

Gleichzeitig ist aus dem in Abb. 25 dargestellten Zusammenhang eine Abnahme in der Metabolisierung akkumulierter Organik mit zunehmender Zufuhr an gelöst vorliegendem TOC zu entnehmen. Bei einem nahezu vollständigen Abbau des zugeführten verflüssigten TOC ( $\eta_{\text{TOC,L}} \geq 0,95$ ) lag ein Verhältnis zwischen Gasbildungsrate (TOC) und Zufuhr rate (TOC) von 0,75 - 0,85 vor, womit anzunehmen ist, dass der bestehende Kohlenstoffbedarf für die Biomasseneubildung über die zugeführte TOC<sub>L</sub>-Fracht weitgehend gedeckt werden konnte.

#### 7.1.4 Methanisierung und Potenzialnutzung im PE/FBR- und ASBR/ASBR-System

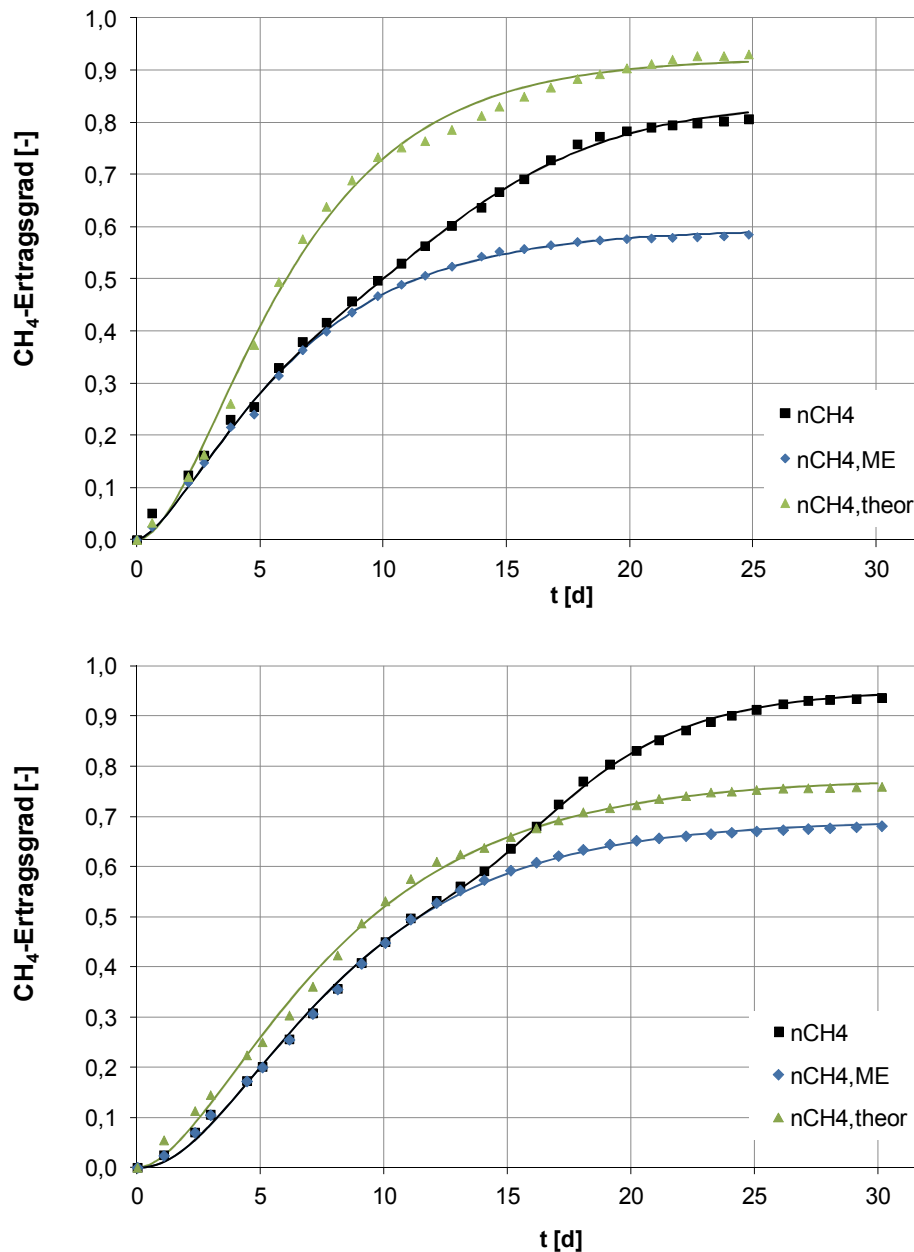
Die Methanisierungsstufen beider Vergärungssysteme wiesen im Beladungsbereich 2 - 10 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup>·d) eine hohe vergleichbare Leistungsfähigkeit auf, welche aus dem Zusammenhang zwischen Methanproduktivität  $P_{\text{CH}_4}$  und Raumbeladung  $B_R$  in der ASBR- und FBR-Methanisierung in Abb. 26 hervorgeht. Die ermittelten linearen Abhängigkeiten verdeutlichten in beiden Methanisierungssystemen spezifische Methanproduktivitäten im theoretischen Bereich, von 0,32 m<sup>3</sup><sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>CSB</sub> im ASBR und 0,34 m<sup>3</sup><sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>CSB</sub> im FBR, aus denen keine signifikante Differenz im Stoffumsatz in der Methanisierung abzuleiten ist. Entsprechend ist die hohe Leistungsfähigkeit des zweistufigen ASBR-Systems nicht über einen verbesserten Umsatz der gelösten Intermediate in der Methanisierung begründbar.

Die ermittelte spezifische  $\text{CH}_4$ -Produktivität wurde im Festbettreaktor bis zu einer Raumbeladung von ca.  $14 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  gewährleistet. Weitere Erhöhungen in der Reaktorbeladung bedingten eine stete Abnahme der spezifischen Methanproduktivität.



**Abb. 26:**  $\text{CH}_4$ -Produktivität  $P_{\text{CH}_4}$  in Abhängigkeit von der Raumbeladung  $B_R$  in der ASBR-Methanisierung und FBR-Methanisierung

Der ermittelte theoretische  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad von 0,92 im PE/FBR-System lag oberhalb des  $\text{CH}_4$ -Gesamt-Ertragsgrades von 0,84.  $\text{CH}_4$ -Produktionen treten im Perkolator aufgrund der periodischen Kreislaufführung und dadurch bedingten Aufkonzentration des Hydrolysats sowie der vergleichsweise verminderten Auswaschung gelöster Substratkomponenten mit entsprechender Verzögerung auf. Mit der Rückführung von Prozesswasser erfolgt der Hydrolysataustrag in den Hydrolysatspeicher unter Anhebung des pH-Wertes des Hydrolyseprodukts aufgrund der Pufferwirkung des Rezirkulats. PH-Werte im Hydrolysatspeicher sind somit durch einen zügigen Anstieg charakterisiert und stets höher als im Perkolationssystem, so dass Methanbildungen in der ersten Prozessstufe im Perkulationsverfahren früher einsetzen als in der ASBR-Hydrolyse (Abb. 27) und zunächst vorrangig während der Zwischenspeicherung erfolgen und entsprechend verzögert direkt in der Perkolation auftreten. Ein hoher Anteil des in der Hydrolyse erzeugten Methans wird folglich zunächst in der Flüssigphase als CSB erfasst. Mit einsetzender Methanproduktion im Perkolator ist eine vollständige Erfassung des theoretischen  $\text{CH}_4$ -Ertrages über das Intermediat (als CSB) nicht mehr gewährleistet, so dass die theoretische Produktausbeute als entsprechend höher anzunehmen ist und demzufolge eine verminderte Produktbildung aus dem hydrolysierten Substrat ermittelt wird.

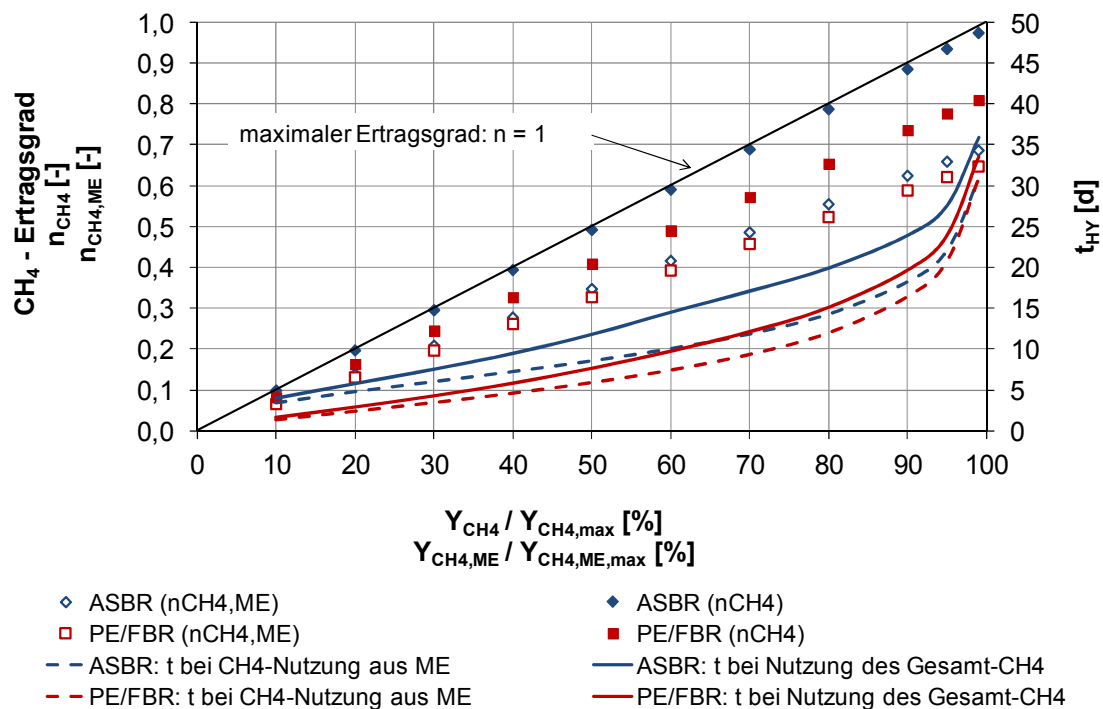


**Abb. 27:** CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad im Versuchsverlauf als Gesamt-Ertragsgrad, Ertragsgrad in der Methanisierung, theoretischer Ertragsgrad; oben: PE/FBR-System (V6), unten: ASBR/ASBR-System (V10)

Abweichend lag im ASBR-System zum Abbruchzeitpunkt der gemessene CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad der Methanisierung um 0,09 über dem ermittelten theoretischen Wert (Abb. 27). Dieser Mehrertrag ist wahrscheinlich auf die Hydrolysecharakteristik und die Metabolisierung akkumulierter Biomasse in der Methanisierung zurückzuführen (vgl. Abs. 7.2.3).

Die zweistufige Vergärung von Maissilage im ASBR-System ermöglichte eine optimale Nutzung des vorliegenden CH<sub>4</sub>-Potenzials. Der potentiell erzielbare, sehr hohe Feststoffabbau erforderte jedoch, aufgrund der vorliegenden Lignocelluloseanteile, entsprechend hohe Verweilzeiten in der Hydrolyse. Bei ausschließlicher Nutzung des Produkts der Methanisierungsstufe war in der ASBR-Hydrolyse eine Feststoffverweilzeit  $t_{90\%}$  von 18,2 d und in der Perkolationhydrolyse von 16,4 d ( $t_{90\%}$ ) erforderlich. Mit der zweistufigen Fest-

Flüssigvergärung wurde unter vergleichbaren Bedingungen im Maximum eine Potenzialnutzung von 0,82 ermöglicht (Abb. 28).

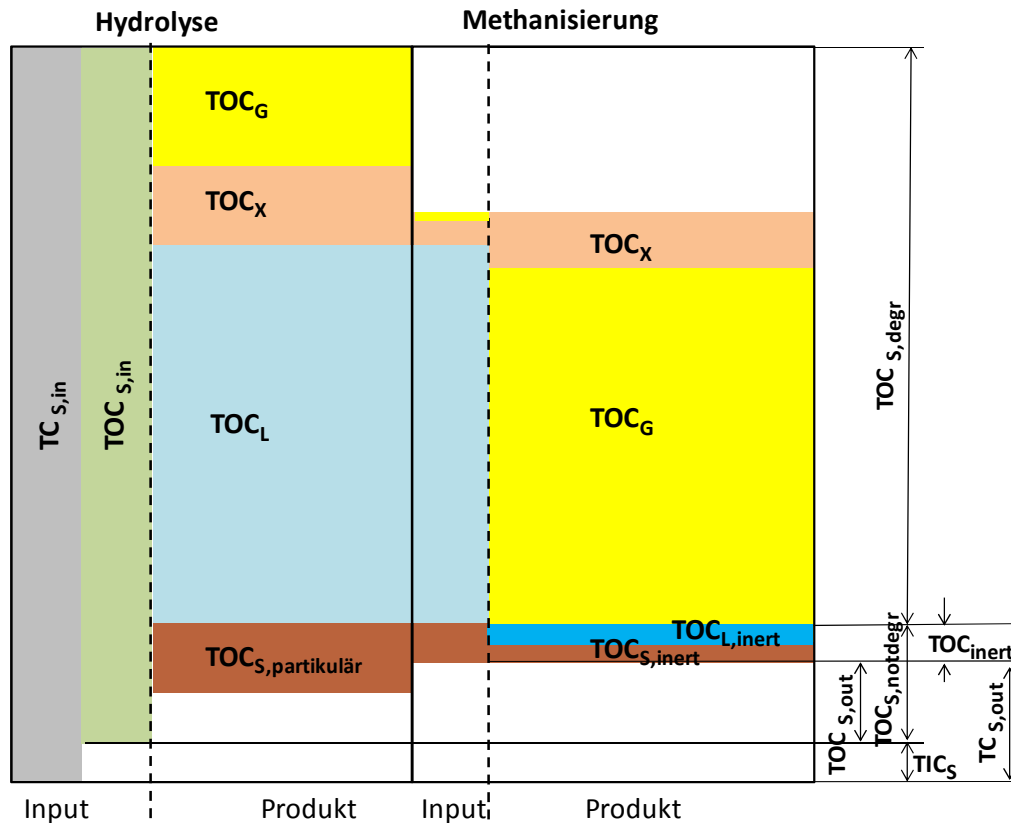


**Abb. 28:** CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad (gesamt und in der Methanisierung) in Abhängigkeit vom CH<sub>4</sub>-Ertragsanteil am Maximalertrag sowie entsprechende erforderliche Hydrolyseverweilzeit in der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR) und zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung (ASBR/ASBR)

Der verminderte Substratabbau im PE/FBR-System erforderte geringere Prozesslaufzeiten, die unter Betrachtung der Gesamt-CH<sub>4</sub>-Ausbeute zum Abbruchzeitpunkt  $t_{90\%}$  um 4,2 d reduziert waren (Abb. 28). Wie aus Abb. 28 zu entnehmen, war der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad (= 0,74) gegenüber der zweistufigen ASBR-Vergärung zum Zeitpunkt  $t_{90\%}$  (= 19,7 d) um 0,15 reduziert. Im ASBR-System lag ein CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad von 0,74 durchschnittlich bereits nach 18,3 d vor. Unter einer Feststoffverweilzeit von 23,9 d ( $t_{90\%}$ ) wurde im ASBR-System ein CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad von 0,89 und im Maximum ein CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad von 0,98 gewährleistet. Die Verteilung der Produktbildung an CH<sub>4</sub> in Prozessstufe 1 und 2 war in beiden Systemen vergleichbar. In der Vergärung im PE/FBR-System lag die CH<sub>4</sub>-Produktion zu 71 Vol.-%, im ASBR-System zu 72 Vol.-% in der Methanisierung.

### 7.1.5 Stoffbilanz im PE/FBR-System und ASBR/ASBR-System

Grundlegend kann die anaerobe mikrobielle Konversion von fester Biomasse für zweistufige Vergärungsprozesse entsprechend des Schemas in Abb. 29, über den Kohlenstoff und die resultierende Fraktionierung abgebildet werden.



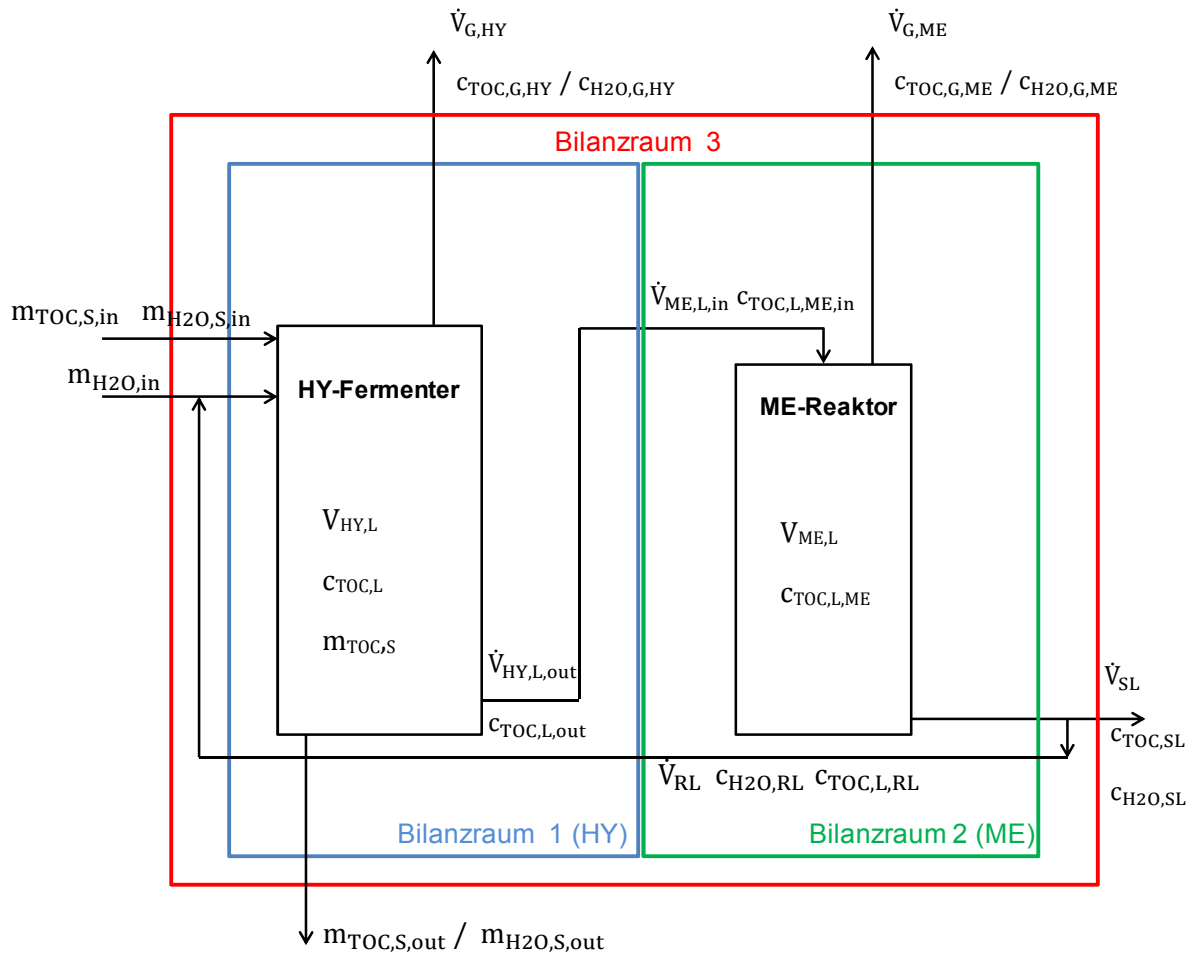
**Abb. 29:** Kohlenstoff-Konversion und -Fraktionierung in der zweistufigen Vergärung (TOC-Bilanz)

Die Stoffbilanz um ein zweistufiges Vergärungssystem (Abb. 30, Bilanzraum 3) wird anhand der TOC-Masse folgendermaßen formuliert:

$$\frac{dm_{TOC}}{dt} \approx \frac{\Delta m_{TOC}}{\Delta t} = \dot{m}_{TOC,S,in} - \dot{m}_{TOC,S,out} - \dot{m}_{TOC,G} - \dot{m}_{TOC,SL} \quad \text{Gl. 41}$$

Die innerhalb der Prozesslaufzeit umgesetzte und kumulierte Feststoffmasse an TOC in einem zweistufigen System entspricht der Summe an TOC-Masse im produzierten Biogas und gebildeter Biomasse. Die Änderung der Festsubstratmasse innerhalb der Prozesslaufzeit wird jedoch, entsprechend Gl. 42, zusätzlich durch die transportierte, akkumulierte, inerte Partikulärschubstanz und dem gebildeten Inertanteil an TOC in der Gelöstfraktion bestimmt (vgl. Abb. 29).

$$\Delta m_{TOC,S} = m_{TOC,S,in} - m_{TOC,S,out} = m_{TOC,G} + m_{TOC,X} + m_{TOC,S,inert} + m_{TOC,L,inert} \quad \text{Gl. 42}$$



$m_{\text{TOC,S}}$	TOC-Feststoffmasse: im Fermenter, Input (in), Output (out) [kg]
$m_{\text{H}_2\text{O,S}}$	substratgebundene $\text{H}_2\text{O}$ -Masse im Input (in), im Output (out) [kg]
$m_{\text{H}_2\text{O,in}}$	Zufuhr Frischwasser [kg]
$V_{\text{HY,L}}$	ungebundenes Prozesswasservolumen im Hydrolyse-Fermenter [l]
$V_{\text{ME,L}}$	Prozesswasser-, Schlammvolumen (=Reaktionsvolumen) im Methanreaktor [l]
$\dot{V}_{\text{SL}}$	Schlamm-Austrag [l/d]
$\dot{V}_{\text{RL}}$	Rezirkulat-Volumenstrom [l/d]
$\dot{V}_{\text{HY,L,out}}$	Prozesswasseraustrag, Volumenstrom aus der Hydrolyse in die Methanisierung [l/d]
$\dot{V}_{\text{ME,L,in}}$	Zufuhr Methanisierung [l/d] ( $\dot{V}_{\text{ME,L,in}} = \dot{V}_{\text{HY,L,out}} = \dot{V}_{\text{RL}}$ )
$\dot{V}_{\text{G}}$	Biogasaustrag, Volumenstrom aus Hydrolyse (HY) und Methanisierung (ME) [l/d]
$C_{\text{TOC,L}}$	TOC-Konzentration des Prozesswassers im Fermenter [g/l]
$C_{\text{TOC,L,ME}}$	TOC-Konzentration im Methanreaktor (Flüssigphase) [g/l]
$C_{\text{TOC,L,out}}$	TOC-Konzentration des Prozesswassers am Fermenterausgang [g/l]
$C_{\text{TOC,L,ME,in}}$	TOC-Konzentration des Hydrolysats am Methanisierungseingang [g/l]
$C_{\text{TOC,L,RL}}$	TOC-Konzentration des Rezirkulats [g/l]
$C_{\text{TOC,SL}}$	TOC-Konzentration des ausgetragenen Schlammes [g/l]
$C_{\text{TOC,G}}$	TOC-Konzentration des produzierten Biogases [Vol.-%]
$C_{\text{H}_2\text{O,G}}$	$\text{H}_2\text{O}$ -Anteil im produzierten Biogas [Vol.-%]
$C_{\text{H}_2\text{O,RL}}$	$\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im Rezirkulat [g/l]
$C_{\text{H}_2\text{O,SL}}$	$\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration im ausgetragenen Schlamm [g/l]

**Abb. 30:** zweistufige-zweiphasige Vergärung, Darstellung des Bilanzsystems



In der Leistungscharakterisierung der zweistufigen-zweiphasigen Systeme wurde eine Massenbilanz (TOC) herangezogen. Die Bilanzierung erfolgte für jeweils zwei Prozessdurchläufe unter folgenden Randbedingungen:

- Definition der zeitlichen Grenzen über die Aufenthaltsdauer des Festsubstrates in der Batch-Hydrolyse
- Schlammaustrag wurde vernachlässigt, Schlammanreicherung in der Methanisierung bzw. im Ablaufspeicher durch transportierte, inerte Feststoffbestandteile sowie (in)aktive Biomasse ist innerhalb eines Prozessdurchlaufes vernachlässigbar gering

Die Massenbilanzen berücksichtigen eine differenzierte Betrachtung des Gesamtprozesses. In der Batch-Hydrolyse (Abb. 30: Bilanzraum 1) wird die zeitabhängige, differentielle Änderung der Festsubstratkonzentration über folgenden Zusammenhang beschrieben:

$$\frac{dc_{\text{TOC},S}}{dt} = \frac{dm_{\text{TOC},S}}{dt} \cdot \frac{1}{V_{\text{HY},L}} = \frac{dc_{\text{TOC},L,\text{RL}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},L,\text{out}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},G,\text{HY}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},S,\text{trans}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},X,\text{HY}}}{dt} \quad \text{Gl. 43}$$

Mit Bezug auf das jeweilige Volumen und der Kumulation über die Prozesslaufzeit ergibt sich die Bilanz in der Hydrolyse um die massenmäßige Änderung der festen Substratmasse zu:

$$\Delta m_{\text{TOC},S} = m_{\text{TOC},S,\text{in}} - m_{\text{TOC},S,\text{out}} = -m_{\text{TOC},L,\text{RL}} + m_{\text{TOC},L,\text{out}} + m_{\text{TOC},G,\text{HY}} + m_{\text{TOC},X,\text{HY}} + m_{\text{TOC},S,\text{trans}} \quad \text{Gl. 44}$$

In der zweiten Prozessstufe, der Methanisierung (Abb. 30: Bilanzraum 2), wird die differentielle Änderung der TOC-Konzentration über Gl. 45 formuliert:

$$\begin{aligned} \frac{dc_{\text{TOC},\text{ME}}}{dt} &= \frac{dc_{\text{TOC},L,\text{in}}}{dt} + \frac{dc_{\text{TOC},S,\text{trans}}}{dt} + \frac{dc_{\text{TOC},X,\text{HYin}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},G,\text{Me}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},L,\text{RL}}}{dt} - \frac{dc_{\text{TOC},\text{SL}}}{dt} \\ &= \frac{dc_{\text{TOC},X,\text{Me}}}{dt} + \frac{dc_{\text{TOC},S,\text{inert}}}{dt} + \frac{dc_{\text{TOC},L,\text{inert}}}{dt} \end{aligned} \quad \text{Gl. 45}$$

Die der Methanisierung zugeführte, über die Prozesslaufzeit kumulierte TOC-Fracht ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned} &m_{\text{TOC},L,\text{in}} - m_{\text{TOC},L,\text{RL}} + m_{\text{TOC},S,\text{trans}} + m_{\text{TOC},X,\text{HYin}} \\ &= m_{\text{TOC},G,\text{ME}} + m_{\text{TOC},X,\text{ME}} + m_{\text{TOC},S,\text{inert}} + m_{\text{TOC},L,\text{inert}} \end{aligned} \quad \text{Gl. 46}$$

Für das Gesamtsystem wird die Änderung der festen Substratmasse in der Hydrolyse, kumuliert über die Prozesslaufzeit, durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt:

$$\Delta m_{\text{TOC},S} = m_{\text{TOC},G,\text{ME}} + m_{\text{TOC},G,\text{HY}} + m_{\text{TOC},X,\text{ME}} + m_{\text{TOC},X,\text{HY}} + m_{\text{TOC},S,\text{inert}} + m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}} + m_{\text{TOC},L,\text{inert}} \quad \text{Gl. 47}$$

Mit Abschluss des Degradationsprozesses kommt die TOC,L- und TOC,G-Produktion zum Erliegen, womit von einem vollständigen Umsatz der im System vorliegenden, abbaubaren Gelöstfraktion ( $m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}}$ ) auszugehen ist und somit die Änderung der Festsubstratmasse vereinfacht, über Gl. 42, ausgedrückt wird.

In der Perkolationshydrolyse bedingt die Filterwirkung des Feststoffkörpers einen Rückhalt partikulärer Substanz und einen entsprechend reduzierten Feststofftransport in der Flüssigphase. Die ermittelten, sehr geringen Anteile an partikulärer, sedimentierbarer Substanz im Hydrolysat der Maisperkolations erlauben eine Vernachlässigung eines Feststoffaustrags mit dem Hydrolysatstrom im PE/FBR-System (vgl. Abs. 7.2.3.2):

$$m_{\text{TOC,S,trans}} = m_{\text{TOC,S,inert}} \approx 0 \quad \text{Gl. 48}$$

Womit folgende Zusammenhänge für die PE-Hydrolyse:

$$\Delta m_{\text{TOC,S}} = m_{\text{TOC,L,out}} - m_{\text{TOC,L,RL}} + m_{\text{TOC,G,HY}} + m_{\text{TOC,X,HY}} \quad \text{Gl. 49}$$

und FBR-Methanisierung:

$$\Delta m_{\text{TOC,ME}} = m_{\text{TOC,L,in}} - m_{\text{TOC,L,RL}} + m_{\text{TOC,X,HYin}} = m_{\text{TOC,G,ME}} + m_{\text{TOC,X,ME}} + m_{\text{TOC,L,inert}} \quad \text{Gl. 50}$$

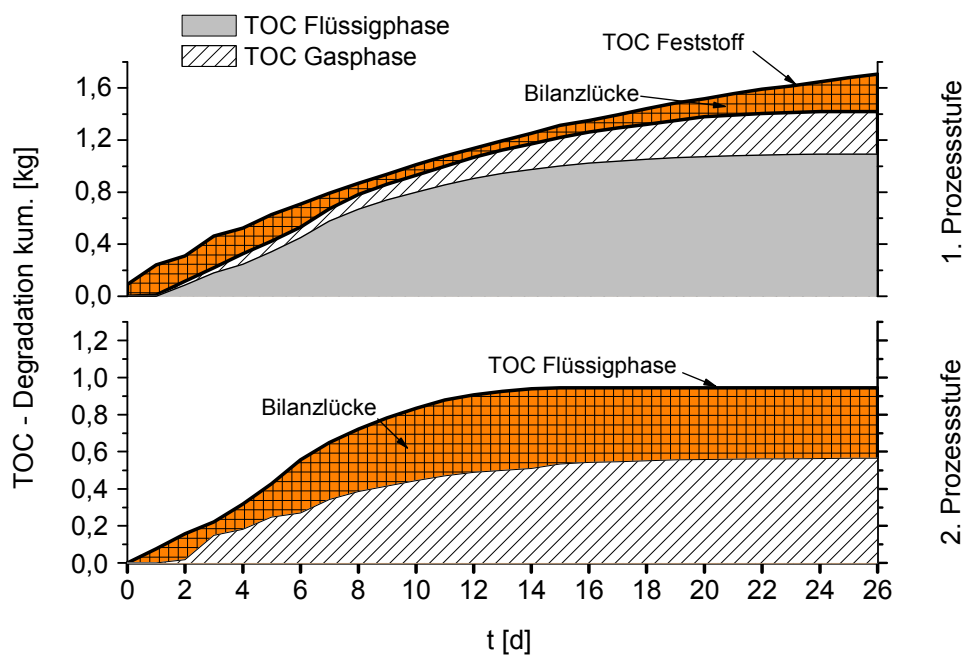
sowie das Gesamtsystem:

$$\Delta m_{\text{TOC,S}} = m_{\text{TOC,G,ME}} + m_{\text{TOC,G,HY}} + m_{\text{TOC,X,ME}} + m_{\text{TOC,X,HY}} + m_{\text{TOC,L,inert}} (+ m_{\text{TOC,L,HYsp}}) \quad \text{Gl. 51}$$

gelten.

Die Darstellung der kumulierten Massen an TOC in beiden Prozessstufen erfolgt über die degradierte Feststoffmasse und die Produktmassen in der Flüssig- und Gasphase. Die weiteren Massefraktionen werden als Summe über die Bilanzlücke  $\delta$  (Biomasseneubildung, Stofftransport und -akkumulation) zusammengefasst. Die Bilanzlücke ergibt sich für die erste Prozessstufe aus der Differenz zwischen dem umgesetzten Feststoff und den Produkten in der Flüssig- und Gasphase ( $\delta_{\text{HY}} = m_{\text{TOC,S,degr}} - m_{\text{TOC,L,prod}} - m_{\text{TOC,G,HY}}$ ). In der zweiten Prozessstufe wird die Bilanzlücke über die Differenz zwischen dem umgesetzten TOC in der Flüssigphase und dem Produkt-TOC in der Gasphase definiert ( $\delta_{\text{ME}} = m_{\text{TOC,L,degr}} - m_{\text{TOC,G,ME}}$ ).

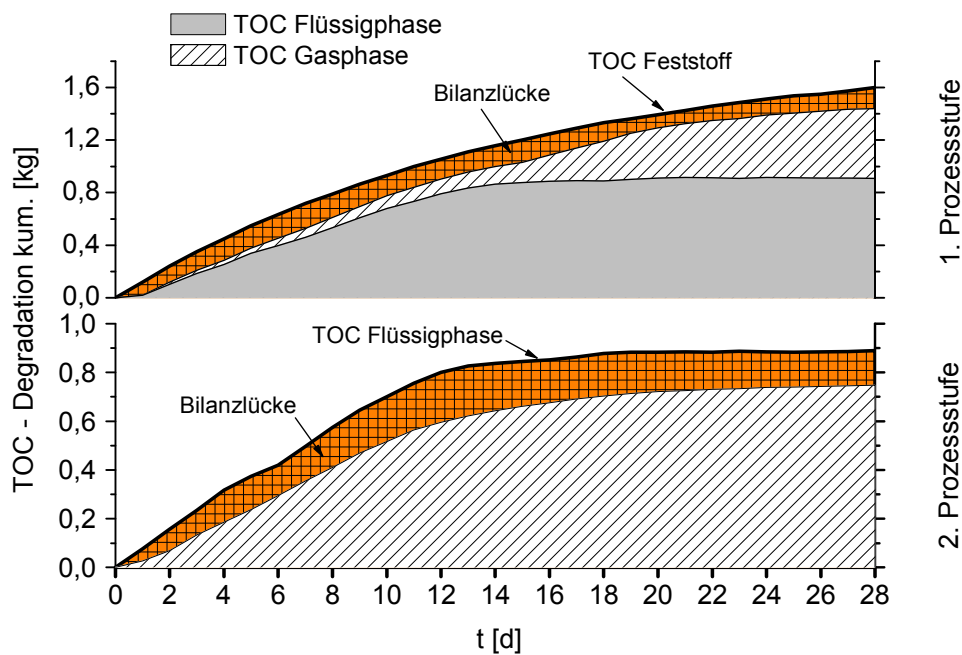
In der ersten Prozessstufe zeigte der TOC der Produkte in der Flüssig- und Gasphase allgemein hohe Übereinstimmung mit der degradierten TOC-Masse im Feststoff (Abb. 31, Abb. 32). In der Perkolationshydrolyse lag eine höhere Produktbildung an  $\text{TOC}_L$ , in der ASBR-Hydrolyse eine höhere Produktbildung an Biogas ( $\text{TOC}_G$ ) in Relation zum degradierten Feststoff vor. Im Perkolationsverfahren wird ein Austrag partikulärer Substanz aus dem Substratkörper weitgehend unterbunden (vgl. Abs. 7.2.3), wodurch das Produktspektrum der Feststoffhydrolyse weitgehend auf lösliche Verbindungen begrenzt ist, die entsprechend über den gelösten TOC in der Flüssigphase sowie über weitere Stoffwechselprodukte in der Gasphase erfasst wurden.



**Abb. 31: kumulative TOC-Degradation ( $\Delta m_{\text{TOC}}$ ) in der Perkolatation (54°C) und Festbett-Methanisierung (38°C) sowie Kohlenstoffbilanz der Edukt- und Produktfraktionen in beiden Prozessstufen**

Das Produkt der Feststoffhydrolyse, die löslichen TOC-Verbindungen, wurden zu ca. 40 % durch flüchtige Fettsäuren bestimmt. Der Großteil des in der Hydrolysestufe produzierten gelösten TOC (ca. 58 %) in der Flüssigphase lag dagegen in unbekannt Substanzen vor (Abb. A 4). Somit ist anzunehmen, dass weitere fermentative Stoffwechselprozesse unter Produktion von Fettsäuren und Alkoholen zum Teil in der zweiten Prozessstufe stattfinden. Orientierende Analysen zum Substanznachweis im Hydrolysat wurden hinsichtlich monomere Saccharidverbindungen durchgeführt. Glucoseanteile im Hydrolysat konnten bis zum 6. Versuchstag, mit Konzentrationen zwischen 2,7 g/l und 0,3 g/l (entspricht TOC von 1,1 g/l bis 0,1 g/l), nachgewiesen werden. Dementsprechend ist anzunehmen, dass weitere mono-, di- und oligomere Saccharide in der Hydrolysatzusammensetzung zu berücksichtigen sind.

In der ASBR-Hydrolyse wurden mit dem Hydrolysatstrom ausgetragene Partikulärbestandteile (vgl. Abs. 7.2.3) in der degradierten Feststoff-Fraktion berücksichtigt und über die Bilanzlücke als Hydrolyseprodukt wiedergegeben. Abweichungen bestanden zudem im Umsatz der gelösten TOC-Fraktion zu den Produktgasen  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  in der Methanisierung, welcher im Festbettreaktor durch einen TOC-Anteil in der Gasphase von 59,8 % und im ASBR von 83,8 % an der Gelöst-TOC-Fraktion bestimmt wurde. Die im bilanzierten Zeitraum ermittelte höhere Effizienz der Vergärung im ASBR-System konnte somit vorrangig auf den höheren Hydrolysegrad in der ersten Prozessstufe sowie die Metabolisierung transportierter, partikulärer Stoffe zurückgeführt werden.

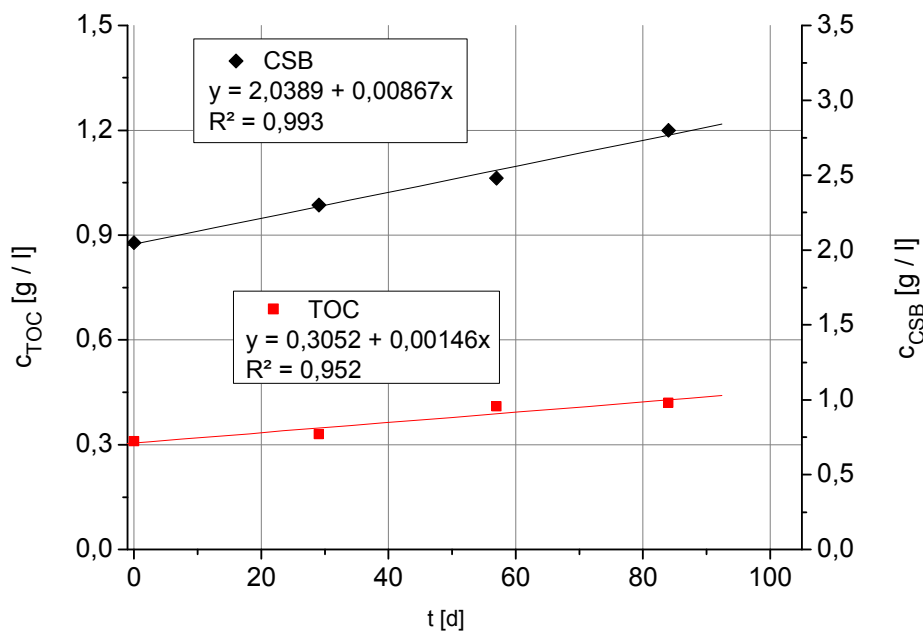


**Abb. 32: kumulative TOC-Degradation ( $\Delta m_{\text{TOC}}$ ) in der ASBR-Hydrolyse (54°C) und ASBR-Methanisierung (38°C) sowie Kohlenstoffbilanz der Edukt- und Produktfraktion in beiden Prozessstufen**

Eine Verwendung thermisch vorbehandelten Substrates bewirkte in beiden Hydrolysesystemen eine weitere Steigerung des Hydrolysegrades ( $(\Delta m_{\text{TOC,L}} + \Delta m_{\text{TOC,G,HY}}) / \Delta m_{\text{TOC,S}}$ ) auf annähernd 100 % (Tab. -A 3, Tab. -A 4).

In der Analyse der Bilanzlücke wurden hinsichtlich der TOC-Einbindung in Zellbiomasse sowie der TOC-Anreicherung im System Koeffizienten ermittelt. Im stationären Prozess eines zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärungssystem zeigte sich, aufgrund der Rezirkulation von Prozesswasser, eine Anreicherung schwer abbaubarer bzw. inerte, gelöster Stoffe, die einen steten Konzentrationsanstieg im Methanisierungsablauf bedingen.

Im kontinuierlichen Betrieb des PE/FBR-Systems ging aus den Konzentrationsentwicklungen im Rezirkulat eine Akkumulation oxidierbarer, gelöster Substanz, welche zum Teil durch organische Kohlenstoffverbindungen bestimmt war, hervor (Abb. 33). Über die Anstiegsdaten der Linearanpassungen wurde eine Akkumulationsrate an TOC von  $\varphi_{\text{TOC,L, inert}}: 1,46 \text{ mg}/(l_{\text{PW}} \cdot \text{d})$  ermittelt. Die deutlich höhere Akkumulationsrate CSB-relevanter Substanzen ( $\varphi_{\text{CSB,L}} = 8,67 \text{ mg}/(l_{\text{PW}} \cdot \text{d})$ ) zeigte, dass die Anreicherung verstärkt auf anorganische, oxidierbare Verbindungen, wie beispielsweise reduzierte Schwefel- und Stickstoffverbindungen (Sulfit, Nitrit) sowie Metallverbindungen zurückgeht.

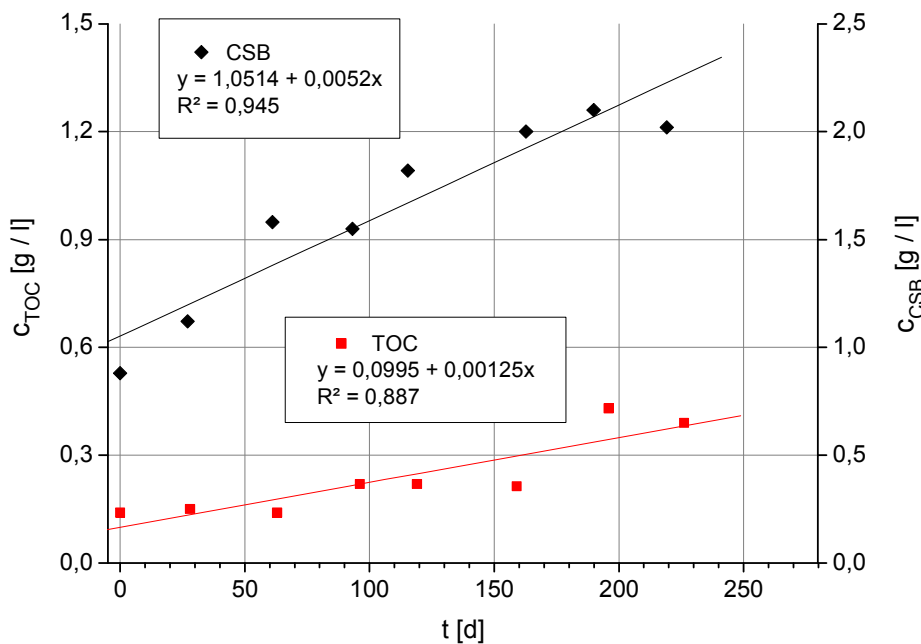


**Abb. 33:** Anreicherung gelöster Substratkomponenten im PE/FBR-System (im kontinuierlichen, stationären Prozess), dargestellt als zeitabhängige Funktionen über die Konzentrationen an CSB und TOC im Rezirkulat

Die zeitabhängige Akkumulation gelöster Substratkomponenten im ASBR-System konnte analog zum Fest-Flüssig-System beschrieben werden (Abb. 34). Über die ermittelten Linearfunktionen in der Konzentrationsentwicklung ergab sich eine Akkumulation an CSB ( $\varphi_{L,CSB}$ ) von 5,20 mg/( $l_{PW} \cdot d$ ) bzw. an TOC ( $\varphi_{L,TOC}$ ) von 1,25 mg/( $l_{PW} \cdot d$ ) im Methanisierungsablauf. Gegenüber der Vergärung im PE/FBR-System wies das ASBR-System geringere Akkumulationsraten an gelöst vorliegenden, organischen Substratkomponenten auf, was vermutlich auf die im Gesamtsystem bestehenden, günstigeren, mikrobiellen Bedingungen zurückzuführen ist.

In der Kalkulation der Biomasseneubildung wurden aus der Literatur bekannte Ertragskoeffizienten zugrunde gelegt. Die Ermittlung der Fraktion der Zellbiomasse in der ersten Prozessstufe basierte auf dem von Henze und Harremoës (1983) für fermentative Mischkulturen angegebenen mittleren, maximalen Ertragskoeffizienten von 0,15 kg Zelltrockenmasse je kg konsumiertem CSB (vgl. Tab. 2). Der Anteil an Kohlenstoff an der Zelltrockenmasse beträgt im Mittel 48 Ma.-% (Fuchs 2007). Die verwendeten Maissilagen enthielten durchschnittlich  $0,386 \pm 0,022$  kg TOC je kg CSB ( $n = 25$ ). In der Kohlenstoffbilanz wurde somit unter Berücksichtigung der Substratcharakteristik für den Aufbau von fermentativ aktiver Zellbiomasse ein maximaler Ertragskoeffizient von 0,389 kg Zelltrockenmasse je kg TOC angenommen, das einem Bedarf an Kohlenstoff für den Aufbau von Zellbiomasse von 0,187 kg je kg abgebautem TOC entspricht. Das produzierte, feststofffreie Hydrolysat der Maissilage, das als Substrat für Methanogene dient, wies spezifische TOC-Anteile von durchschnittlich  $0,344 \pm 0,036$  kg<sub>TOC</sub>/kg<sub>CSB</sub> ( $n = 101$ ) auf. Auf Basis eines maximalen Ertragskoeffizienten für Methanogene von 0,03 kg Zelltrockenmasse je kg konsumiertem CSB (vgl. Tab. 2) ergab sich, unter Berücksichtigung der Kohlenstoffinhalte des Substrats, ein Biomasseertrag von

0,087 kg Zelltrockenmasse je kg TOC, das einer Einbindung von Kohlenstoff in methanogene Zellmasse von 0,042 kg/kg<sub>TOC</sub> entspricht.



**Abb. 34:** Anreicherung gelöster Substratkomponenten im zweistufigen ASBR-System (im kontinuierlichen, stationären Prozess), dargestellt als zeitabhängige Funktionen über die Konzentrationen an CSB und TOC im Rezirkulat

Die Methanisierung im FBR wies gegenüber dem ASBR eine deutlich höhere Bilanzlücke von durchschnittlich 32 % auf, die jedoch in beiden Methanisierungssystemen über die Neubildung methanogener Zellbiomasse und die Akkumulation schwer abbaubarer oder inerer Stoffe nicht ausgeglichen wurde. Somit kann angenommen werden, dass ein deutlich höherer Kohlenstoffbedarf für die Produktion von Zellbiomasse in der Methanisierung besteht, und dementsprechend die Produktion fermentativer Zellbiomasse in der Methanisierung ebenfalls berücksichtigt werden sollte. In der Hydrolysestufe glichen dagegen in beiden Systemen der spezifisch höhere Kohlenstoffbedarf für den Aufbau fermentativ aktiver Zellbiomasse sowie der Transfer an Festsubstanz im ASBR-System die Bilanzlücke annähernd aus (vgl. Tab. -A 3, Tab. -A 4).

## 7.2 Charakterisierung des Hydrolyseprozesses in der Monovergärung von Maissilage im Perkolations- und ASBR-Verfahren

### 7.2.1 Feststoffdegradation und Produktbildung

In der Beschreibung der anaeroben Degradation komplexer, fester Substrate kann nach Pavlostathis, Giraldo-Gomez (1991); Vavilin et al. (1996); Sanders et al. (2000) eine Reaktion erster Ordnung zugrunde gelegt werden, womit sich für den Feststoffabbau an TOC in der Batchhydrolyse folgender Zusammenhang ergibt:

$$-\frac{dm_{\text{TOC},S}}{dt} = k \cdot m_{\text{TOC},S} \quad \text{Gl. 52}$$

Umstellung und Integration:

$$\int_{m_{\text{TOC},S,0}}^{m_{\text{TOC},S}} \frac{dm_{\text{TOC},S}}{m_{\text{TOC},S}} = -k \cdot \int_0^t dt \quad \text{Gl. 53}$$

$$\ln \left[ \frac{m_{\text{TOC},S}}{m_{\text{TOC},S,0}} \right] = -k \cdot t \quad \text{Gl. 54}$$

Umstellung und Delogarithmieren:

$$m_{\text{TOC},S} = m_{\text{TOC},S,0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad \text{Gl. 55}$$

Aus dem ermittelten Massen/Zeitgesetz für den in der Hydrolyse vorliegenden Feststoff-TOC kann die Bildung der Gesamtheit der Produkte  $m_{\text{TOC},P}$  hergeleitet werden. Nach Gl. 47 kann die degradierte Festsubstratmasse an TOC in der Hydrolyse einer zweistufigen Vergärung, innerhalb des Prozessverlaufes über die Summe der Teilprodukte im Gesamtsystem an Biogas ( $m_{\text{TOC},G}$ ), mikrobieller Biomasse ( $m_{\text{TOC},X}$ ), im Hydrolysesystem vorliegender, abbaubarer Gelöstsubstanz ( $m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}}$ ), inerte Gelöstsubstanz ( $m_{\text{TOC},L,\text{inert}}$ ) und ausgetragener, in der Methanisierung akkumulierter Festsubstanz ( $m_{\text{TOC},S,\text{trans}}$ ) ausgedrückt werden:

$$m_{\text{TOC},P} = m_{\text{TOC},G} + m_{\text{TOC},X} + m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}} + m_{\text{TOC},L,\text{inert}} + m_{\text{TOC},S,\text{trans}} \quad \text{Gl. 56}$$

In der Vergärung von Maissilage im PE/FBR-System kann ein Feststoffaustrag ( $m_{\text{TOC},S,\text{trans}} \approx 0,1335 \cdot 10^{-3} \text{ kg/kg}_{\text{TOC},\text{in}}$ ) bzw. eine Feststoffakkumulation in der Methanisierungsstufe vernachlässigt werden. Die ermittelte, sehr geringe, spezifische Akkumulation an gelöstem TOC in der Flüssigphase von  $0,6915 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{TOC}}/\text{kg}_{\text{TOC},\text{in}}$  ( $m_{\text{TOC},L,\text{inert}}$ ) kann innerhalb eines Batchdurchlaufs in der Kalkulation ebenfalls vernachlässigt werden. Im PE/FBR-System kann somit die Gesamtheit der Produkte auf die Teilprodukte Biogas, mikrobielle Biomasse und die im Hydrolysesystem vorliegende, abbaubare Gelöstsubstanz  $m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}}$  reduziert werden:

$$m_{\text{TOC},P} = m_{\text{TOC},G} + m_{\text{TOC},X} + m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}} \quad \text{Gl. 57}$$

Unter der vorliegenden Randbedingung

$$m_{\text{TOC},S,0} = m_{\text{TOC},S} + m_{\text{TOC},P} \quad \text{Gl. 58}$$

ergibt sich das Massen/Zeitgesetz für die Bildung der Gesamtheit der Produkte im PE/FBR-System:

$$m_{\text{TOC},P} = m_{\text{TOC},S,0} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Gl. 59}$$

Für die Produktbildung an Biogas im Gesamtsystem ergibt sich mit:

$$m_{\text{TOC},X} = m_{\text{TOC},S,0} \cdot \eta_{\text{TOC},S} \cdot Y_X \quad \text{Gl. 60}$$

$$m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}} = -m_{\text{TOC},S,0} \cdot (e^{-k \cdot t} - e^{-k \cdot t_{t-1}}) \cdot \left(1 - \frac{\text{RL} \cdot (t - t_{t-1})}{V_{\text{HY},L}}\right) \quad \text{Gl. 61}$$

sowie unter Berücksichtigung einer initialen Verzögerungszeit  $t_{\text{lag},\text{HY}}$  ( $t_{0,\text{ME}} \neq t_{0,\text{HY}}$  z.B. bei Vorhydrolyse) folgender Zusammenhang für ein zweistufiges System:

$$m_{\text{TOC},G} = m_{\text{TOC},S,0} \cdot (1 - e^{-k \cdot (t - t_{\text{lag},\text{HY}})}) \cdot (1 - y_X) + m_{\text{TOC},S,0} \cdot (e^{-k \cdot t} - e^{-k \cdot t_{t-1}}) \cdot \left(1 - \frac{\text{RL} \cdot (t - t_{t-1})}{V_{\text{HY},L}}\right) \quad \text{Gl. 62}$$

$$Y_{\text{TOC},G} = \frac{m_{\text{TOC},G}}{m_{\text{TOC},S,0}} = (1 - e^{-k \cdot (t - t_{\text{lag},\text{HY}})}) \cdot (1 - y_X) + (e^{-k \cdot t} - e^{-k \cdot t_{t-1}}) \cdot \left(1 - \frac{\text{RL} \cdot (t - t_{t-1})}{V_{\text{HY},L}}\right) \quad \text{Gl. 63}$$

Der ermittelte Zusammenhang zwischen der Feststoffdegradation und der Produktbildung im zweistufigen Vergärungssystem ist unter Berücksichtigung der benannten Teilproduktfraktionen sowie einer initialen Verzögerungszeit anhand der Modellfunktion in Abb. 35 dargestellt.

Die im System vorliegende, abbaubare Gelöstfraktion ( $m_{\text{TOC},L,\text{HYSP}}$ ) wird in der Kumulation, unter abnehmender Feststoffdegradationsrate und steigendem Feststoffabbaugrad bzw. mit steigendem Methanisierungsgrad in der ersten Prozessstufe zunehmend vernachlässigbar, womit der Biogasertrag im Gesamtsystem näherungsweise über Gl. 64 ermittelt bzw. unter Nichtvorliegen einer initialen Verzögerungszeit  $t_{\text{lag},\text{HY}}$  durch Gl. 65 bestimmt werden kann (Abb. 35). Der Biomassertrag als Teilprodukt wird über die Proportionalitätskonstante  $K_{P,X}$  berücksichtigt.

$$Y_{\text{TOC},G} = (1 - e^{-k \cdot (t - t_{\text{lag},\text{HY}})}) \cdot K_{P,X} \quad \text{Gl. 64}$$

$$Y_{\text{TOC},G} = \eta_{\text{TOC},S} \cdot K_{P,X} \quad \text{Gl. 65}$$



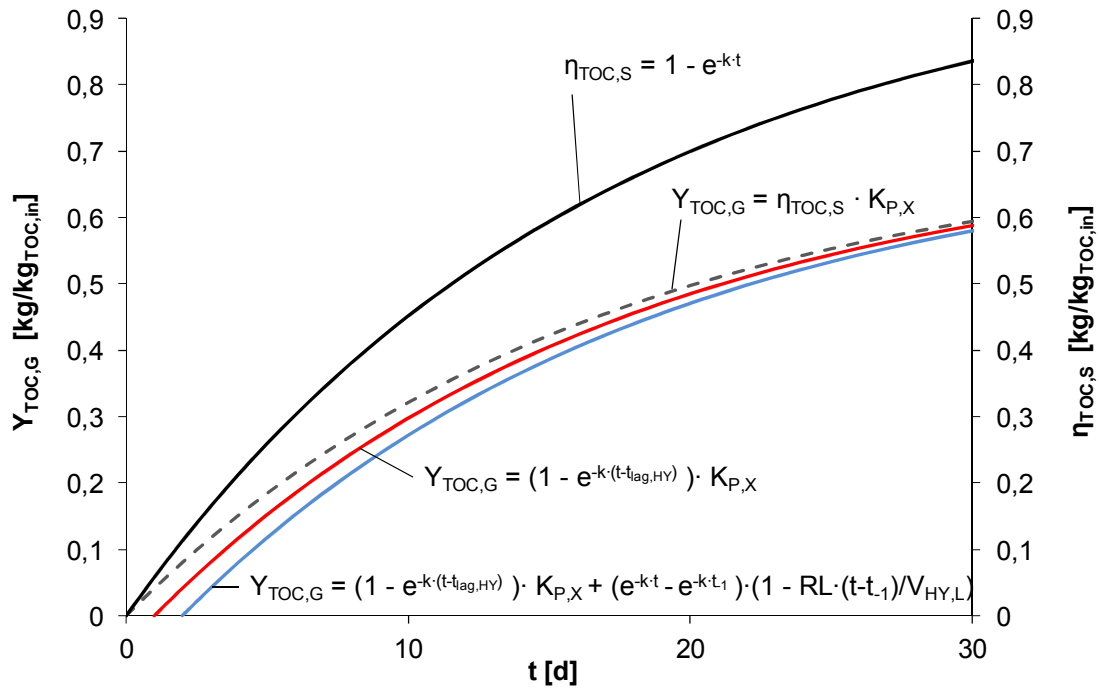


Abb. 35: Feststoffdegradation und Produktbildung im zweistufigen Vergärungsprozess

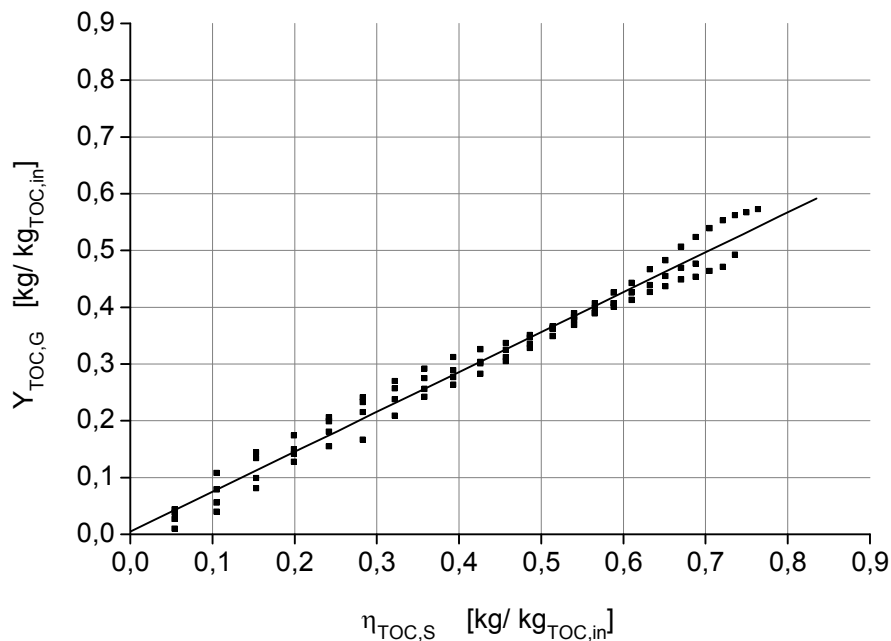


Abb. 36: ermittelte lineare Abhängigkeit des Gesamt-Biogasertrages vom Feststoffabbaugrad (PE/FBR-System, thermophile Hydrolyse)

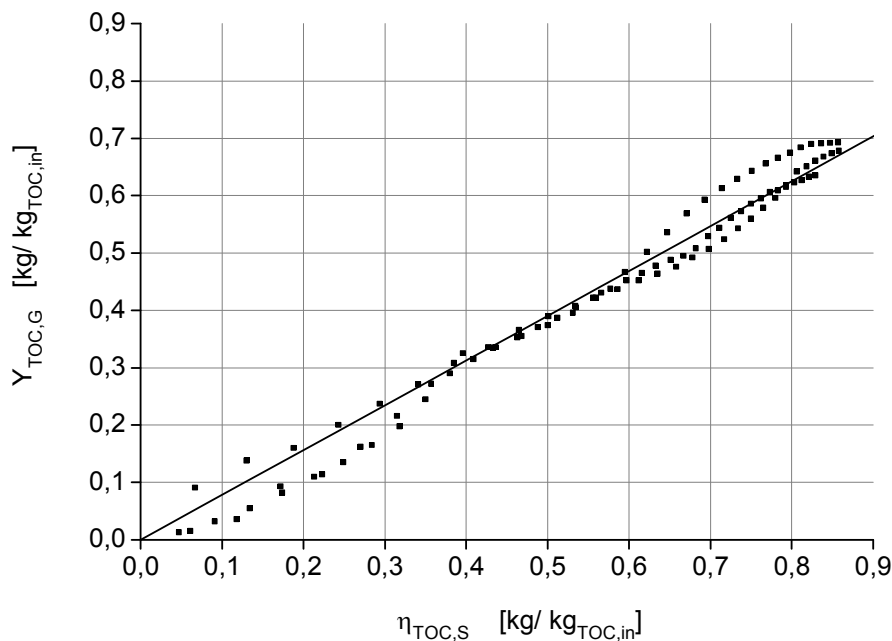
Abb. 36 zeigt den ermittelten linearen Zusammenhang zwischen dem Feststoffabbaugrad in der thermophilen Perkolations- und dem Biogasertrag im Gesamtsystem, der mit hoher Genauigkeit ( $R^2: 0,977$ ) über Gl. 65 ausgedrückt werden kann. Die Proportionalitätskonstante ergab

sich zu  $K_{P,X} = 0,712$ , womit im PE/FBR-System eine mittlere spezifische Masse von  $0,288 \text{ kg/kg}_{\text{TOC,in}}$  in mikrobieller Biomasse gebunden wurde.

Die Produktbildung an Biogas im ASBR-Gesamtsystem kann ausgehend von Gl. 56 und Gl. 63 folgendermaßen formuliert werden:

$$Y_{\text{TOC,G}} = \frac{m_{\text{TOC,G}}}{m_{\text{TOC,S,0}}} = (1 - e^{-k \cdot (t - t_{\text{lag,HY}})}) \cdot (1 - y_X) + (e^{-k \cdot t} - e^{-k \cdot t_{t-1}}) \cdot \left(1 - \frac{RL \cdot (t - t_{t-1})}{V_{\text{HY,L}}}\right) \cdot X_{\text{S,trans}} \quad \text{Gl. 66}$$

Die hohe Leistungsfähigkeit des zweistufigen ASBR-Systems lässt jedoch eine Degradation der eingetragenen Festsubstanz in der Methanisierung vermuten, womit die Erfassung der transportierten Feststoffe über die kumulierten Produktmassen an Biogas und Zellbiomasse angenommen werden kann. Im kontinuierlichen Anlagenbetrieb kann somit der Biogasertrag vereinfacht, entsprechend des PE/FBR-Systems, über den in Gl. 65 benannten Zusammenhang und die ermittelte Proportionalitätskonstante  $K_{P,X} = 0,781$  ( $R^2: 0,991$ ) bestimmt werden (Abb. 37).

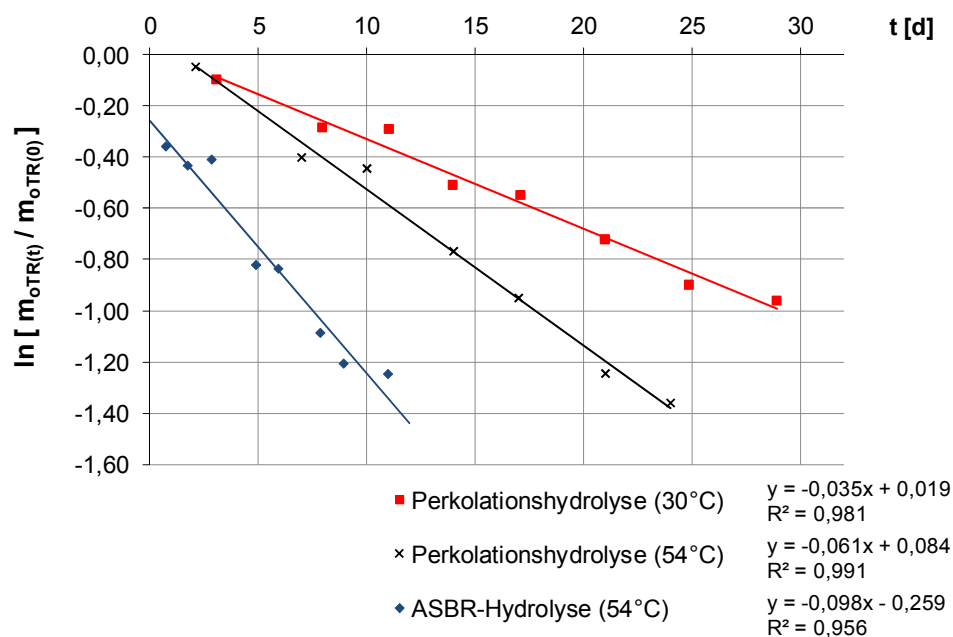


**Abb. 37: ermittelte lineare Abhängigkeit des Gesamt-Biogasertrages vom Feststoffabbaugrad (ASBR/ASBR-System, thermophile Hydrolyse)**

## 7.2.2 Charakterisierung des Feststoffabbaus in der Perkolation und ASBR-Hydrolyse

### 7.2.2.1 Feststoffabbaugrad und Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse

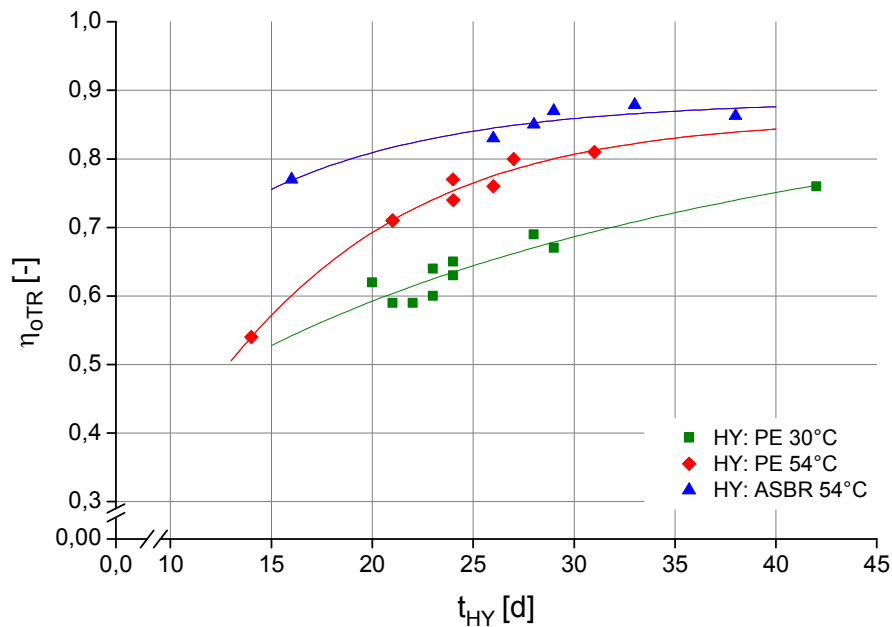
Auf Grundlage des in Abs. 7.2.1 beschriebenen Zusammenhangs sowie der ermittelten zeitabhängigen, exponentiellen Abnahme der Festsubstratmasse im Hydrolysesystem wurde zur Beschreibung der Kinetik der Feststoffhydrolyse in der Perkolation und im ASBR eine Reaktion erster Ordnung zugrunde gelegt. Die linearisierten Darstellungen und ermittelten Funktionen in Abb. 38 belegen eine ausreichend hohe Übereinstimmung der Degradationsverläufe mit der Modellfunktion in beiden Hydrolysesystemen.



**Abb. 38: Verhältnis der oTR-Masse im System zur oTR-Eingangsmasse im zeitlichen Verlauf, in der Perkolationshydrolyse und ASBR-Hydrolyse (linearisierte Darstellung)**

Die Steigerung des CH<sub>4</sub>-Ertragsgrades um 0,16 in der zweistufigen ASBR-Vergärung gegenüber der Fest-Flüssig-Vergärung liegt einerseits in einem erhöhten Abbau der organischen Festsubstanz und dementsprechend in der verbesserten Nutzung des vorliegenden Substrates in der Hydrolysestufe begründet. Wie aus den Ergebnissen mehrerer Hydrolysedurchläufe im ASBR-Verfahren und der Perkolation hinsichtlich des oTR-Abbaugrades bei unterschiedlichen Feststoffverweilzeiten hervorging, ist die ASBR-Hydrolyse gegenüber der Perkolation bei gleicher Temperaturführung durch eine höhere Prozessgeschwindigkeit charakterisiert (Abb. 38, Abb. 39). Der in Abb. 39 aufgezeigte Zusammenhang zwischen Feststoffabbau und der Feststoffverweilzeit im System verdeutlicht im Funktionsverlauf für die ASBR-Hydrolyse nach einer Feststoffverweilzeit von 19 d einen oTR-Abbaugrad von 80 Ma.-%, der bereits zu 90 % dem ermittelten maximalen oTR-Abbaugrad von 89 Ma.-% entspricht (vgl. Tab. -A 2). In der thermophilen Perkolationshydrolyse liegt ein oTR-Abbaugrad von 80 Ma.-% nach einer Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse von 28 d vor. Nach einer Feststoffverweilzeit von 42 d in der mesophilen Perkolationshydro-

lyse (30 °C) wird ein oTR-Abbaugrad von 76 Ma.-% erzielt, womit unter der Zielstellung der Gewährleistung hoher Umsatzraten bei einer gleichzeitig hohen Substratausnutzung die Anforderung der thermophilen Prozessführung der Hydrolyse beim Einsatz pflanzlicher Biomassen deutlich wird.



**Abb. 39: Feststoffabbaugrad (oTR) in Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Perkolationshydrolyse (30 °C und 54 °C) und ASBR-Hydrolyse (54 °C)**

Unter Berücksichtigung der  $CH_4$ -Ertragskurven der FBR-Methanisierung und PE-Hydrolyse (Abb. 21) wird in der weitgehenden Ertragskonstanz zu Versuchsabbruch ein Abschluss der Produktbildung ersichtlich, so dass keine signifikante Erhöhung des oTR-Abbaugrades durch Anpassung der Feststoffverweilzeit an das ASBR-System zu erwarten ist. Entsprechend liegt im Perkolationsverfahren ein geringeres Abbaupotenzial vor, das sowohl die leichter abbaubaren Substratfraktionen der Zellinhaltsstoffe und Hemicellulosen als auch die schwer umsetzbare Cellulosefraktion betrifft (vgl. Abb. A 5). Im Hinblick auf die höhere Potenzialnutzung unter gleichzeitig erhöhten Umsatzraten ist daher die ASBR-Hydrolyse gegenüber der Perkolationshydrolyse in der Vergärung von Maissilage zu bevorzugen.

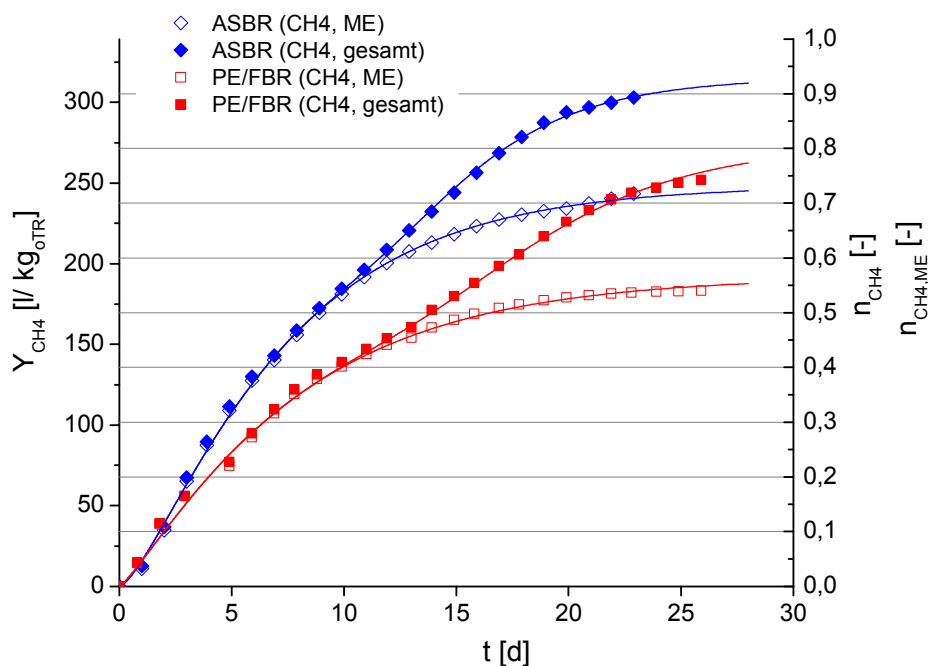
### 7.2.2.2 Reduzierung der Feststoffverweilzeit durch Substratvorbehandlungen

Weiteres Potenzial für Effizienzsteigerungen von Feststoffvergärungen liegt somit in einer signifikanten Reduzierung erforderlicher Feststoffverweilzeiten über eine Erhöhung der Stoffumsatzrate in der Hydrolyse und der Realisierung einer maximalen Substratausnutzung. Eine weitere Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in der Hydrolyse kann über die Prozessbedingungen, wie z.B. die Hydrolysetemperatur (vgl. Schönberg, Linke 2012), als auch

über die Substratcharakteristik und eine verbesserte Substratzugänglichkeit erzielt werden (vgl. Abs. 3.4).

Potenzielle Aufschlussverfahren für Gärsubstrate wurden in Untersuchungen von Balzer (2011) im standardisierten Gärverfahren erprobt und anhand der Produktausbeute und der Reaktionsgeschwindigkeit in der Hydrolyse bewertet. Auf Grundlage dieser Untersuchungsergebnisse wurde ein Substrataufschluss zur Erhöhung der mikrobiellen Verfügbarkeit über eine thermische Substratvorbehandlung eingesetzt. Im Standardverfahren bewirkte eine thermische Vorbehandlung von Maissilage (T: 90 °C, Einwirkdauer: 1 h) eine Erhöhung der Produktausbeute um 6 % sowie eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit von  $0,122 \text{ d}^{-1}$  auf  $0,146 \text{ d}^{-1}$  (Abb. A 6).

Im Einsatz von entsprechend vorbehandeltem Substrat im zweistufigen Prozess wurde der Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in der Hydrolyse bestätigt. Ein starker Effekt wurde mit der thermischen Substratvorbehandlung in der ASBR-Hydrolyse, mit einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von  $0,16 \text{ d}^{-1}$  auf  $0,24 \text{ d}^{-1}$  erreicht, wohingegen in der Perkolationshydrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit geringfügig, von  $0,15 \text{ d}^{-1}$  auf  $0,17 \text{ d}^{-1}$ , gesteigert wurde.



**Abb. 40: Methanausbeute und  $CH_4$ -Ertragsgrad (gesamt und in der Methanisierung) im PE/FBR-System (V8) und ASBR-System (V11) bei Nutzung thermisch vorbehandelter Maissilage**

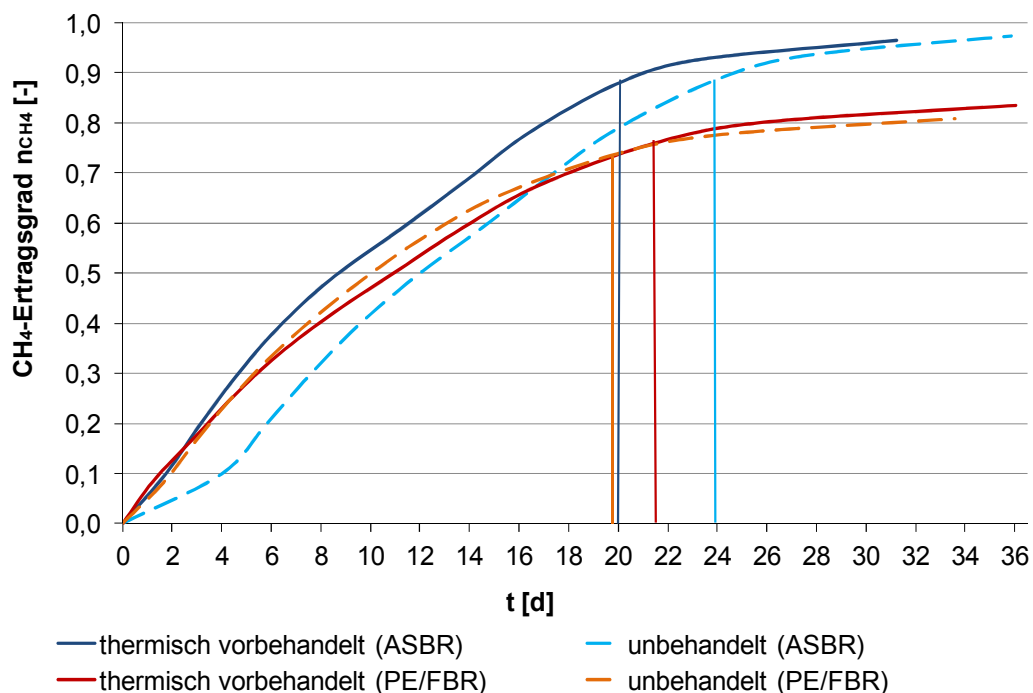
Erhöhte Produktbildungsrate und Konzentrationen an Fermentationsprodukten fördern die Inhibition Methanogener in der Hydrolyse, so dass ein verzögertes Einsetzen der  $CH_4$ -Produktion in der ersten Prozessstufe im Vergleich zum unbehandelten Substrat auftrat. Die temporäre Unterbindung methanogener Prozesse und folglich reduzierte Produktbildung an

CH<sub>4</sub> in der Hydrolyse (Tab. 15) kann dabei als positiver Nebeneffekt in der zweistufigen Vergärung thermisch vorbehandelter Substrate gewertet werden.

**Tab. 15: Maximalerträge sowie CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade bei zweistufiger-zweiphasiger Vergärung vorbehandelter Maissilage [ermittelt aus KA: <sup>1</sup>Chapman, <sup>2</sup>Gompertz]**

Parameter	Einheit	KA	PE/FBR		ASBR/ASBR	
			V7	V8	V11	V12
Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	1+2	285,3	271,5	319,0	312,2
R <sup>2</sup>	[-]	1+2	0,996	0,988	0,992	0,992
η <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	[-]	1+2	0,84	0,80	0,94	0,92
Y <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	1	180,2	192,2	248,4	236,9
R <sup>2</sup>	[-]	1	0,999	0,996	0,999	1,000
η <sub>CH<sub>4</sub>,ME,max</sub>	[-]	1	0,53	0,57	0,73	0,70
Y <sub>CH<sub>4</sub>,theor,max</sub>	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	1	272,9	314,1	276,8	285,1
R <sup>2</sup>	[-]	1	0,990	0,997	0,999	0,999
η <sub>CH<sub>4</sub>,theor,max</sub>	[-]	1	0,80	0,93	0,82	0,84

Der Effekt einer thermischen Substratvorbehandlung hinsichtlich der Substratausnutzung und entsprechender Erhöhung des CH<sub>4</sub>-Ertragsgrades war vernachlässigbar gering. Die mittleren maximalen CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade, von 0,93 im ASBR-System und 0,82 im PE/FBR-System, zeigten keine signifikante Änderung zum unbehandelten Substrat (Abb. 41).

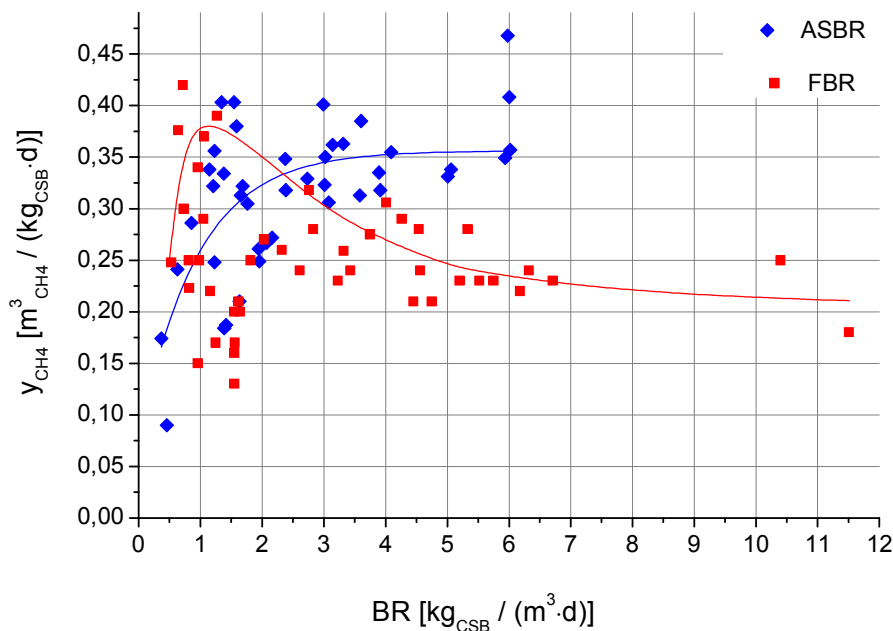


**Abb. 41: Vergleich der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade (Bezug auf das CH<sub>4</sub>-Potenzial der unbehandelten MS) bei der Vergärung von un behandelter und thermisch vorbehandelter Maissilage im PE/FBR- und ASBR/ASBR-System [Orthogonalen: t<sub>90%</sub>, Kurvendarstellung bis t<sub>99%</sub>]**

Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse thermisch vorbehandelten Substrates ermöglichte jedoch eine Reduzierung der Gesamtprozessdauer, so dass die erforderliche Feststoffverweilzeit ( $t_{90\%}$ ) im ASBR-System gegenüber der Anwendung unbehandelten Substrates um durchschnittlich 4,0 d vermindert werden konnte (Abb. 41).

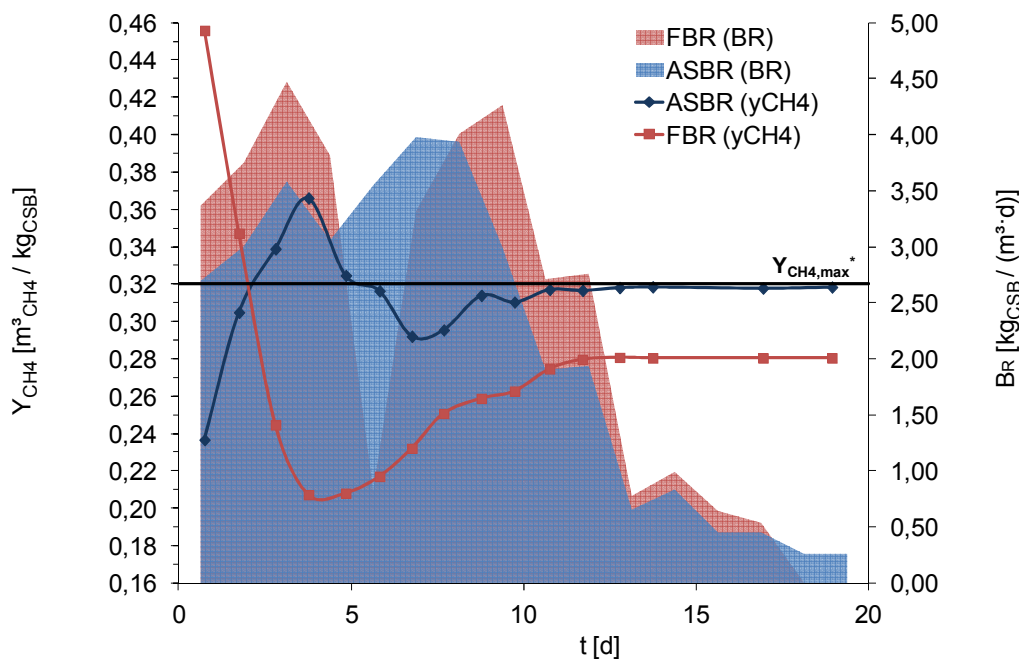
Gegenüber dem ASBR-System lag im PE/FBR-System unter Verwendung thermisch vorbehandelten Substrates eine verminderte Gasbildungsrate an  $\text{CH}_4$  (Abb. 40), um 50 % bis 22 % zwischen dem 3. und 5. Versuchstag, sowie eine durchschnittliche Erhöhung der Prozessdauer um 1,7 d (Abb. 41) vor. Dieser, in Bezug auf die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit widersprüchliche Effekt war auf einen verminderten Substratumsatz in der Festbett-Methanisierung ( $n_{\text{CH}_4, \text{ME}}: 0,57$ ) und auf das verzögerte Einsetzen der  $\text{CH}_4$ -Produktion in der Hydrolysestufe zurückführbar.

Die verminderte Leistungsfähigkeit der Festbettmethanisierung zeigte eine starke Abhängigkeit von der Raumbeladung des Systems (Abb. 42). Unter geringer Raumbeladung ( $< 1,5 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ) lagen, ähnlich dem ASBR, Methanbildungsraten in einem breiten Spektrum von maximal  $0,42 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$  je  $\text{kg}$  umgesetzten CSB vor. Die Erhöhung der Raumbeladung hatte eine abnehmende Leistungsfähigkeit der Festbettmethanisierung zur Folge, so dass unter einer Raumbeladung von  $6 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  die Produktbildung bereits auf  $0,23 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  reduziert war. In der ASBR-Methanisierung lag tendenziell ein Anstieg der Methanbildungsrate mit steigender Raumbeladung vor. Raumbeladungen zwischen  $3 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  und  $6 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  führten zu einer maximalen Produktbildung entsprechend des zu erwartenden theoretischen Wertes von  $0,35 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  (Abb. 42).



**Abb. 42:** spezifische Methanbildungsrate der FBR- und ASBR- Methanisierung in Abhängigkeit von der Raumbeladung beim Einsatz vorbehandelter, im Perkulations- bzw. ASBR-Fermenter hydrolysierter Maissilage

Der Behandlungsprozess bewirkt einen Aufschluss der pflanzlichen Zellwände durch ein Aufweichen und z.T. Herauslösen des Lignins (Eriksson et al. 1991). Die Wasseraufnahme durch die Cellulose und die Faserquellung werden erhöht und ein enzymatischer Angriff der Moleküle wird begünstigt (Eriksson et al. 1991). Im Zusammenspiel mit der mikrobiellen Degradation innerhalb des Vergärungsprozesses resultiert die thermische Substratvorbehandlung in einer erhöhten Freisetzung löslicher Bestandteile sowie unlöslicher Substratbruchstücke in der Hydrolysestufe und einer entsprechend veränderten Hydrolysatcharakteristik gegenüber dem Einsatz unbehandelten Substrates. Die Überführung des vorbehandelten Substrates sowie der für den Vorbehandlungsprozess genutzten Prozessflüssigkeit in den Hydrolysereaktor resultierte auch im PE/FBR-System in der Produktion eines feststoffbeladenen Hydrolysats, durch welches die Leistungsfähigkeit des FBR, infolge des Zutzens des aktiven Festbettes und Minderung der fermentativen Aktivität, herabgesetzt wurde (vgl. Abs. 7.2.3.2) und ein reduzierter  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad in der Methanisierung die Folge war.



**Abb. 43: spezifische Methanausbeute und Raumbeladung der ASBR- und FBR-Methanisierung unter dem Einsatz vorbehandelter, im ASBR-Fermenter hydrolysierter Maissilage [Horizontalmarkierung  $Y_{\text{CH}_4, \text{max}} = 0,32 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{CSB}}$  entspricht der stöchiometrisch maximalen Methanausbeute unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung, nach VDI 4630]**

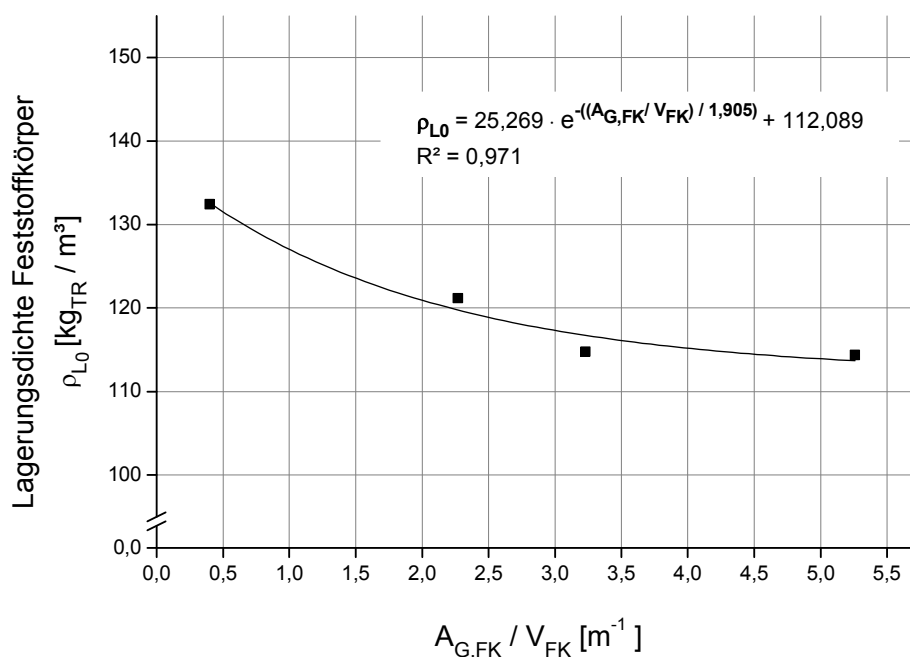
Dieser enorme Einfluss der Hydrolysatcharakteristik auf die Leistungsfähigkeit der Methanisierung wurde im direkten Vergleich der ASBR- und FBR-Methanisierung bei Nutzung eines identischen, im ASBR-Fermenter hydrolysierten, vorbehandelten Substrats deutlich (Abb. 43). Das eingesetzte Hydrolysat bewirkte einen gegensätzlichen Verlauf in der Produktbildungsrate an  $\text{CH}_4$  in beiden Reaktorsystemen. Die Steigerung der Raumbeladung im FBR auf  $4,5 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  verursachte eine starke Abnahme der  $\text{CH}_4$ -Produktion auf  $0,21 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$ . Unter Reduzierung der Raumbeladung wurde im weiteren Verlauf ein Anstieg der Methanausbeute auf  $0,28 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  ermittelt. Im ASBR bewirkte die Steigerung der Raumbeladung zunächst eine Erhöhung der Methanbildungsrate auf maximal



$0,37 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$ . Mit einer Beladungssteigerung auf  $4,0 \text{ kg}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  lag im ASBR kurzzeitig eine reduzierte Produktbildung von  $0,29 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  vor, gefolgt von einem Anstieg auf den unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung stöchiometrischen Maximalwert von  $0,32 \text{ m}^3_{\text{CH}_4}/\text{kg}_{\text{CSB}}$  (Abb. 43).

### 7.2.2.3 Lagerungszustand in der Feststoffhydrolyse

In der Perkulationshydrolyse wird das aktive Reaktionsvolumen zum Zeitpunkt der Beschickung über die Schüttdichte bzw. Lagerungsdichte des Festsubstrates bestimmt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Lagerungsdichte und somit auch auf die Eignung des Perkulationsverfahrens zur Feststoffhydrolyse nimmt die morphologische und strukturelle Substratcharakteristik. Des Weiteren wird die Lagerungsdichte über die Reaktorgeometrie beeinflusst. Die Verdichtung des Maissilage-Schüttkörpers wird maßgeblich durch Wirkung der Auflast (Eigengewicht der Aufschüttung, inkl. sorbierter  $\text{H}_2\text{O}$ -Masse) bestimmt, womit eine Abhängigkeit der Lagerungsdichte zur Raumbeladung im Perkolator sowie zum Fläche-Volumen-Verhältnis des Substratkörpers besteht. Die Abhängigkeit der Lagerungsdichte des Feststoffkörpers vom Verhältnis der Grundfläche zum Volumen lässt sich für Maissilage, zum Beschickungszeitpunkt  $t_0$ , annähernd über eine Exponentialfunktion beschreiben.



**Abb. 44:** Lagerungsdichte der Maissilage (Häcksellänge 20 mm) im Perkolator als abhängige Funktion vom Grundfläche/Volumen-Verhältnis des Feststoffkörpers zum Zeitpunkt der Beschickung ( $t_0$ )

Für Maissilagen mit Häcksellängen von 20 mm in zylinderförmigen Perkolatoren wird die Lagerungsdichte  $\rho_L$  über die o.g. Funktion (Abb. 44), mit einem Maximum von  $137,36 \text{ kg}_{\text{TR}}/\text{m}^3$  und dem Minimum von  $112,09 \text{ kg}_{\text{TR}}/\text{m}^3$  (für  $x \rightarrow \infty$ ), näherungsweise be-

stimmt. Die Lagerungsdichte und dementsprechend das Perkulationsvermögen des Festsubstrates wird maßgeblich durch das Feststoffkörpergefüge bestimmt. Strukturbestimmend ist dabei einerseits die stoffliche Zusammensetzung des Substrates hinsichtlich strukturgebender Komponenten, insbesondere der Lignocellulose, sowie die Form, Größe und Verteilung der partikulären Substratbestandteile. Maissilagen weisen durch die Diversität enthaltener Partikel eine relativ hohe strukturelle Inhomogenität auf, die im Schüttkörper die texturbestimmende unregelmäßige Anordnung bedingt. Die Stabilität der Lignocellulose verhindert stärkere Kompressionen des Substratkörpers, so dass zwischenpartikuläre Poren ebenso texturbestimmend sind und maßgeblich zum Perkolatfluss beitragen.

Um eine optimale Infiltration und Perkolation des Substratkörpers in Perkulationshydrolysen zu gewährleisten, sind hohe Lagerungsdichten über die Substratauswahl sowie die Reaktor-geometrie und Schüttkörperhöhe zu vermeiden. Infolge hoher Lagerungsdichten in der Perkolation sind aufstauendes Prozesswasser, lokale Aufkonzentrationen von Fermentationsprodukten und produktinduzierte Inhibierungen der fermentativen Flora, Totzonen im Substratkörper sowie entsprechend verminderte Degradationsgrade zu erwarten.

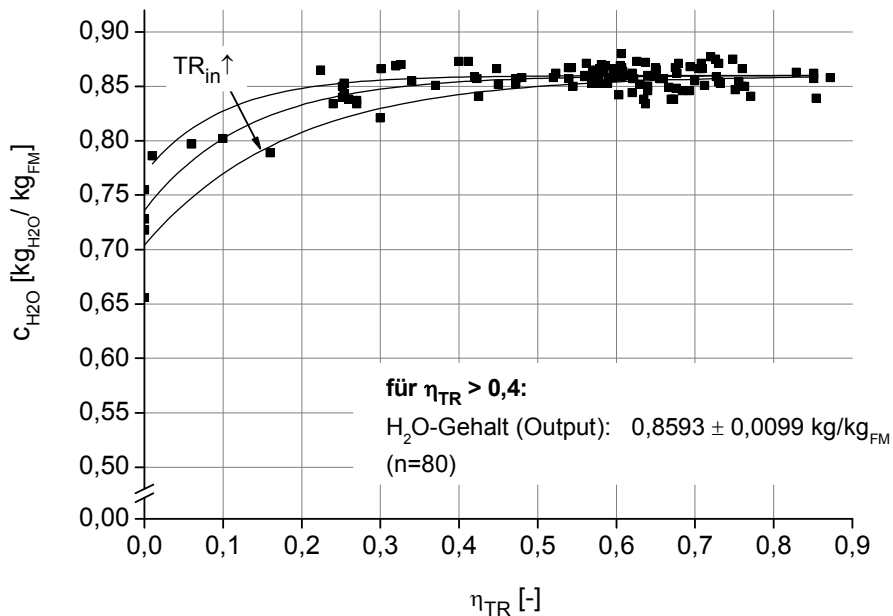
In der ASBR-Hydrolyse unterliegt die Lagerung des Feststoffes dem Einfluss der periodischen Abfolge der Betriebsstufen. Alternierend liegen eine Verteilung der Partikel in der Flüssigphase und in Abhängigkeit von der Feststoff-/Partikelcharakteristik eine Lagerung einer Teilfraktion in der Sedimentationsschicht vor. Zusätzlich limitieren Auftriebskräfte die Lagerungsdichte des temporär vorliegenden Sedimentkörpers.

#### **7.2.2.4 Wasserhaushalt im Hydrolysesystem**

Die Hydrolyse fester pflanzlicher Biomassen ist zunächst durch eine Wassersorption und mit zunehmender Degradation der Substanz durch eine Wasserdesorption geprägt. Die Wasserbindung durch das Festsubstrat beruht einerseits auf Grenzflächeneffekten (Kohäsions-, Adhäsions-, Kapillarkräfte) und andererseits auf chemischen H<sub>2</sub>O-Bindungen in Molekülen. Stärke und Lignocellulose als Bestandteile von Maissilagen weisen hohe Wasserbindekapazitäten auf. Im Prozessverlauf unterliegen zunächst die leicht abbaubaren Substratbestandteile und Zellinhaltsstoffe der Hydrolyse und weiteren fermentativen Degradation. Diese Komponenten, wie beispielsweise kurzkettige Saccharide, sind größtenteils durch ein sehr hohes Löslichkeitsvermögen in Wasser und entsprechend geringes Wasserbindevermögen charakterisiert, so dass während der Degradation dieser Bestandteile eine Freisetzung von Wasser nur untergeordnet erfolgt. Eine Ausnahme in der leicht hydrolysierbaren Fraktion bildet die Stärke, die nach Angaben von Wootton und Bamunuarachchi (1978) eine ausgeprägte Wasserbindekapazität von ca. 0,25 g<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/g<sub>TR</sub> aufweist und in Maissilagen in Abhängigkeit von Sorte und Reifegrad mitbestimmender Bestandteil, von bis zu 32 % der TS, sein kann (Eder et al. 2008).

In der Perkulationshydrolyse ist mit Einsetzen der Degradation der Lignocellulose als wasserbindenden und strukturgebenden Substratkomplex eine Freisetzung und somit erhöhte Verfügbarkeit von Prozessflüssigkeit anzunehmen, die das innerhalb des Prozesses

sorbierte H<sub>2</sub>O-Volumen mit zunehmendem Abbaugrad und Strukturverlust übersteigt. Zur Beschreibung des bestehenden Zusammenhangs zwischen H<sub>2</sub>O-Sorption/-Desorption im Perkolationssystem und dem Feststoffabbaugrad wurde der H<sub>2</sub>O-Bindungsgrad  $\omega$  herangezogen. Basierend auf den benannten Annahmen wurde für  $\omega$  als Funktion von  $\eta_{TR}$  (Def.bereich:  $0 \leq \eta_{TR} < 1$ ) ein sigmoider Verlauf zugrunde gelegt.



**Abb. 45: H<sub>2</sub>O-Gehalt  $c_{H_2O}$  des PE-Outputs in Abhängigkeit vom TR-Abbaugrad**

Der Wassergehalt im perkolierten Feststoff folgte in Abhängigkeit vom Feststoff-Abbaugrad (TR) einer Sättigungsfunktion (Abb. 45). Der maximale H<sub>2</sub>O-Gehalt im Feststoff  $c_{H_2O,max}$  lag im beschriebenen System bei  $0,8593 \pm 0,0099$  kg/kg<sub>FM</sub>.

Aus den ermittelten,  $\eta_{TR}$ -abhängigen Funktionen zum H<sub>2</sub>O-Gehalt im Substratkörper der Perkolation (Tab. -A 5, Abb. 45) konnte eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Wasseranteil im Feststoff nach initialer Perkolation<sup>12</sup>  $c_{H_2O,0}$  (für  $\eta_{TR} = 0$ ) und dem TR-Gehalt im Eingangssubstrat abgeleitet werden (Abb. 46). Für die H<sub>2</sub>O-Bindungskonstante  $\lambda$  wurde ein exponentieller Zusammenhang zum TR-Gehalt im Input zugrunde gelegt (vgl. Fkt. in Abb. 46, Tab. -A 5).

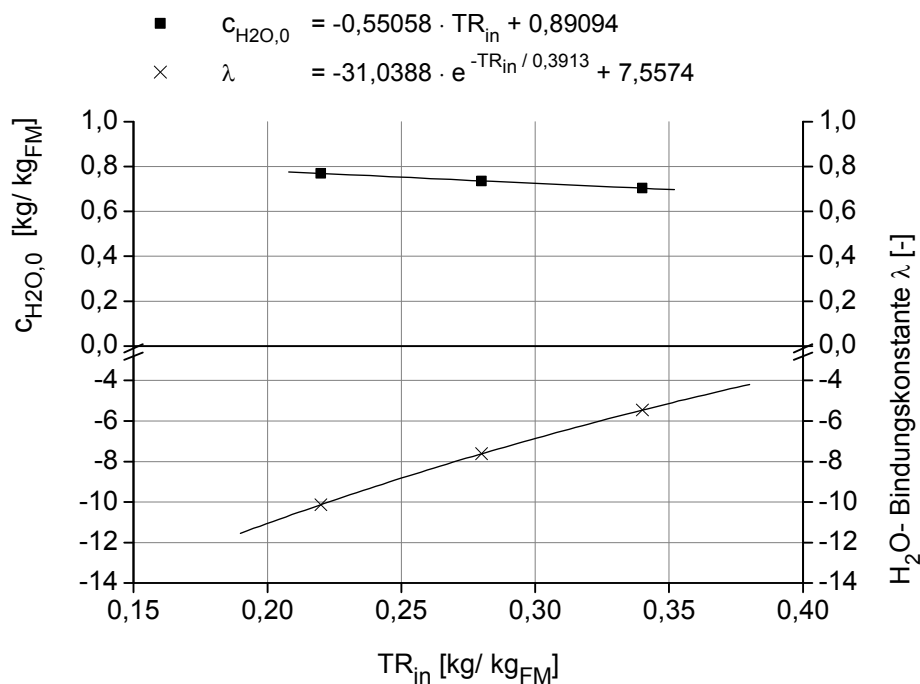
Somit wurde der Wassergehalt im Feststoff in der Perkolation über Kenntnis des Trockenmasseanteils im Eingangssubstrat für sämtliche Abbaugrade  $\eta_{TR}$  ermittelt (Gl. 67):

<sup>12</sup> Prozessinitiierung erfolgt nach Beschickung des Perkolators mit Zuschalten der Prozesswasserrezirkulation und -zirkulation: initiale Perkolation = erster Rezirkulationsdurchlauf (1,5 – 2,0 l/kg<sub>oTR,in</sub>) + Perkulationsdurchlauf (2,1 l/kg<sub>oTR,in</sub>)

$$c_{H_2O} = c_{H_2O,max} + (c_{H_2O,0} - c_{H_2O,max}) \cdot e^{-\eta_{TR} \cdot \lambda}$$

Gl. 67

Für den sigmoiden Verlauf von  $\omega$  ( $\eta_{TR}$ ) wurde die Boltzmann-Funktion zugrunde gelegt. Unter Einsetzen von Gl. 67 in Gl. 19 wurde im Bereich  $\eta_{TR}$ : 0 - 0,4 der maximale  $H_2O$ -Bindungsgrad  $\omega_{max}$  ermittelt. Über die berechneten  $H_2O$ -Bindungsgrade für  $\eta_{TR} = 0,9$  wurde eine annähernde Konstanz in der Amplitude von  $\Delta\omega = 1,194$  ermittelt, das die Bestimmung von  $\omega_{min}$  für den jeweiligen Funktionsverlauf erlaubte.



**Abb. 46:** ermittelter Zusammenhang zwischen dem TR-Gehalt im Eingangssubstrat und dem  $H_2O$ -Gehalt nach initialer Perkolations ( $\eta_{TR} = 0$ ) sowie zwischen dem TR-Gehalt im Eingangssubstrat und der  $H_2O$ -Bindungskonstante  $\lambda$

Im Bereich  $0,5 < \eta_{TR} \leq \eta_{TR,max}$  konnte der maximale  $H_2O$ -Gehalt im Feststoff von 0,8593 kg/kg<sub>FM</sub> bzw. 6,1073 kg/kg<sub>TS</sub> angenommen werden und der  $H_2O$ -Bindungsgrad  $\omega$  im Linearbereich der Funktion bestimmt werden. Über den linearen Funktionsbereich wurde im Schnittpunkt mit der x-Achse der erforderliche Feststoffabbaugrad  $\eta_{TR,eff}$  für eine vollständige Freisetzung des innerhalb des PE-Prozesses gebundenen Wassers ( $\omega = 0$ ) ermittelt.

Mit Umstellung und Linearisierung der Funktion (Gl. 40):

$$\ln \left[ \frac{\omega_{max} - \omega_{min}}{\omega - \omega_{min}} - 1 \right] = \frac{\eta_{TR} \cdot x_0}{dx}$$

Gl. 68

wurde  $dx$  ermittelt (Anstieg  $m = dx^{-1}$ ).

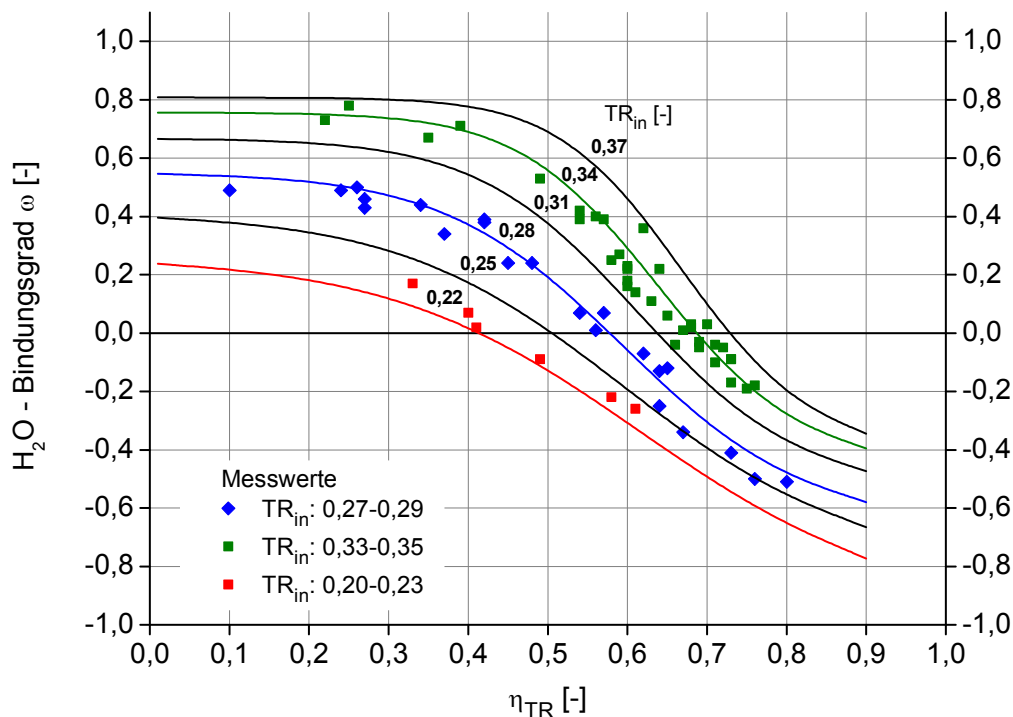
Im Punkt  $\omega = 0$  und dem entsprechenden ermittelten  $\eta_{TR,eff}$  konnte nun der Wendepunkt der Funktion  $x_0$  über die Gleichung

$$x_0 = \eta_{TR} - dx \cdot \ln \left[ \frac{-\omega_{\max} - \omega_{\min}}{\omega_{\min}} + 1 \right]$$

Gl. 69

ermittelt und  $\omega$  nach Gl. 40 berechnet werden.

Die so ermittelten Funktionsverläufe bilden den H<sub>2</sub>O-Bindungsgrad von Maissilagen unterschiedlicher Eingangsqualitäten ( $TR_{in}$ : 0,22 - 0,37 kg<sub>TR</sub>/kg<sub>FM</sub>) in der Perkolationshydrolyse in Abhängigkeit vom Feststoffabbaugrad ab. Die experimentell ermittelten Werte zeigten dabei hohe Übereinstimmung zu den berechneten Funktionen (Abb. 47).



**Abb. 47: Abhängigkeit des H<sub>2</sub>O-Bindungsgrades in der Perkolationshydrolyse vom Feststoffabbaugrad sowie Einfluss des Trockenmasseanteils im Eingangssubstrat auf die H<sub>2</sub>O-Bindung im Feststoff (berechnete Funktionen + Messwerte)**

Mit Beginn der PW-Zirkulation im Perkolationsprozess erfolgt eine Wassersorption durch den Feststoff/-körper unter Annäherung an die Asymptote  $\omega_{\max}$ , gefolgt von einem annähernd asymptotischen Verlauf im geringen  $\eta_{TR}$ -Bereich. Mit einsetzender Feststoffdegradation ist eine H<sub>2</sub>O-Desorption aus dem Substratkomplex anzunehmen, so dass die annähernde Konstanz im H<sub>2</sub>O-Bindungsgrad im geringen  $\eta_{TR}$ -Bereich einen Gleichgewichtszustand zwischen H<sub>2</sub>O-Sorption und -Desorption beschreibt. Die Degradationsprozesse bedingen stetige Änderungen im Festkörpergefüge, womit die Sorptionscharakteristik des Feststoffkörpers durch Freisetzung wasserbindender Komponenten, veränderte Porenräume/-volumina und veränderte Bindekapazitäten ebenfalls einer kontinuierlichen Modifikation unterliegt.

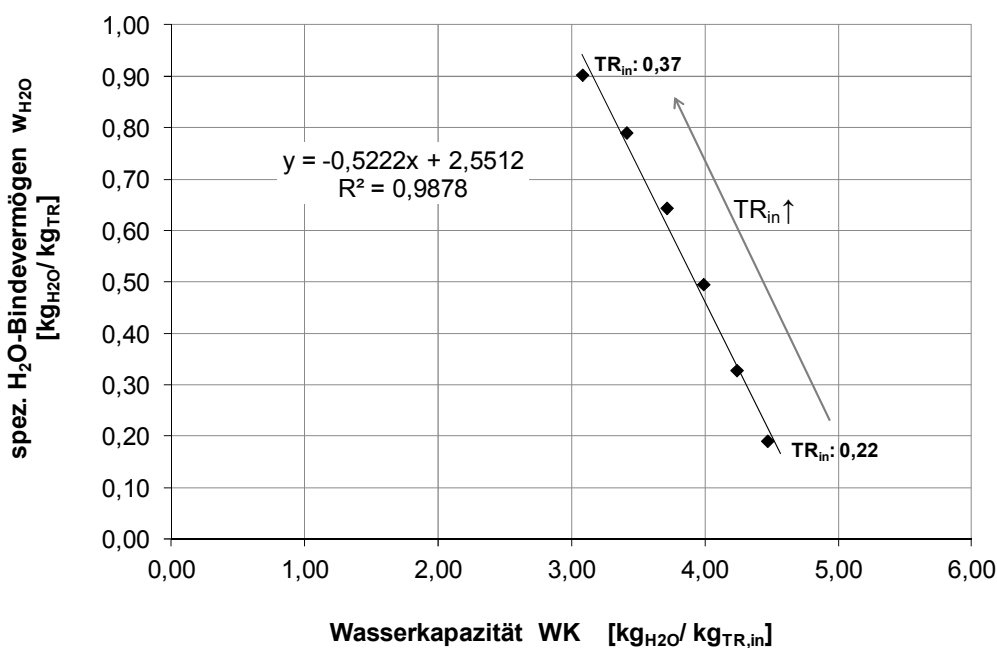
Aufgrund der bestehenden Abhängigkeit des spezifischen H<sub>2</sub>O-Bindevermögens vom TR-/H<sub>2</sub>O-Gehalt im Eingangssubstrat wird in der Perkolationshydrolyse von Substraten mit

höherem H<sub>2</sub>O-Input schneller eine Sättigung und dementsprechend eine H<sub>2</sub>O-Freisetzung aus dem PE-System erreicht (Abb. 48). Mit steigendem TR-Anteil im Eingangssubstrat liegt eine lineare Erhöhung (R<sup>2</sup>: 0,997) des maximalen spezifischen H<sub>2</sub>O-Bindevermögens in der Perkolation vor:

$$w_{\text{H}_2\text{O}} = 4,855 \cdot \text{TR}_{\text{in}} - 0,874$$

Gl. 70

Der entsprechend reduzierte H<sub>2</sub>O-Anteil im Eingangssubstrat wird über die Perkolation und vorliegende H<sub>2</sub>O-Bindung nicht ausgeglichen, so dass das Substrat mit steigendem spezifischem H<sub>2</sub>O-Bindevermögen durch eine abnehmende maximale Wasserkapazität charakterisiert ist (Abb. 48).



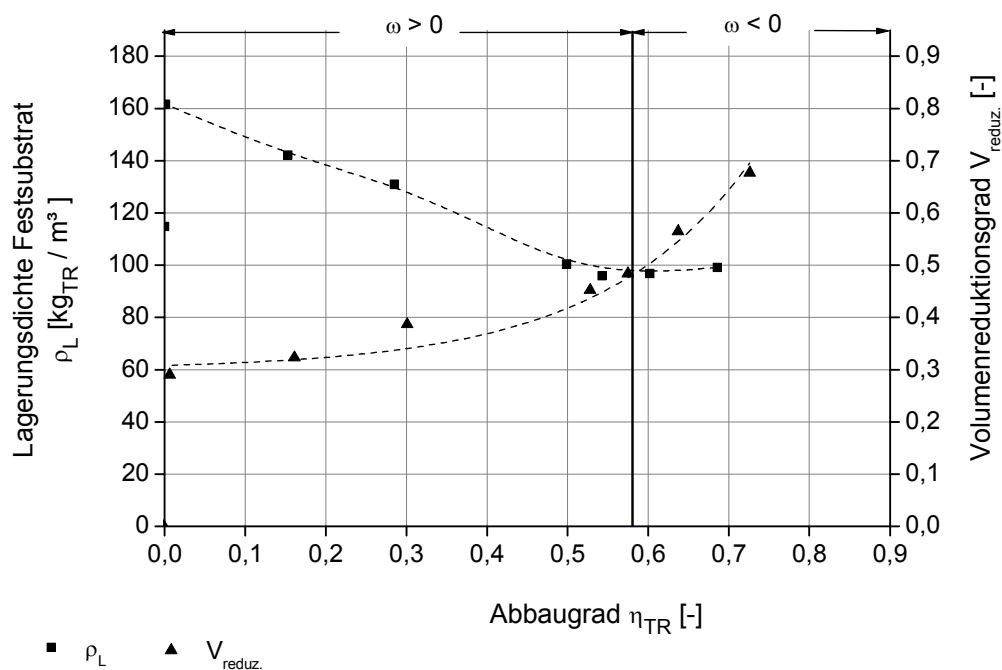
**Abb. 48: Zusammenhang zwischen der maximalen Wasserkapazität des Substrates und dem maximalen spezifischen H<sub>2</sub>O-Bindevermögen im Perkulationsprozess**

Eine starke H<sub>2</sub>O-Desorption setzt, entsprechend der benannten Abhängigkeiten, in einem weiten  $\eta_{\text{TR}}$ -Bereich ( $\eta_{\text{TR}}$ : 0,3 - 0,5) ein (Abb. 47). Die H<sub>2</sub>O-Freisetzung bedingt eine lineare Abnahme des H<sub>2</sub>O-Bindungsgrades mit weiter steigendem Degradationsgrad bis in den negativen Bereich. Die vollständige Freisetzung des innerhalb der Perkolation gebundenen Prozesswassers ( $\omega = 0$ ) wird mit abnehmendem H<sub>2</sub>O-Gehalt im Eingangssubstrat und entsprechend höherem spezifischen Wasserbindevermögen unter steigenden Feststoffabbau-graden gewährleistet. Um eine negative Wasserbilanz über den Prozessverlauf im Gesamtsystem zu vermeiden und einen entsprechenden Zusatz an Frischwasser ( $m_{\text{H}_2\text{O},\text{in}}$ ) zu unterbinden, ist der Austrag an H<sub>2</sub>O über den Reststoff gering zu halten und der erforderliche Feststoffabbau-grad für  $\omega = 0$  ( $\eta_{\text{TR},\text{eff}}$ ) mindestens zu gewährleisten. Weitere Wasserausträge aus dem Vergärungssystem über die Gasströme ( $m_{\text{H}_2\text{O},\text{G}}$ ), Abzug von Schlamm ( $m_{\text{H}_2\text{O},\text{SL}}$ ) sowie eventuelle Verdunstungen ( $m_{\text{H}_2\text{O},\text{VD}}$ ) und sind in der Wasserbilanz ebenfalls zu berücksichtigen (Gl. 71, vgl. Abb. 30).

$$m_{\text{H}_2\text{O},\text{S},\text{in}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{RL}} + m_{\text{H}_2\text{O},\text{in}} - m_{\text{H}_2\text{O},\text{S},\text{out}} - m_{\text{H}_2\text{O},\text{G}} - m_{\text{H}_2\text{O},\text{SL}} - m_{\text{H}_2\text{O},\text{VD}} = 0$$

GI. 71

Die Wasserbindung durch das Substrat in der initialen Perkolationsphase bewirkte vor dem Einsetzen der Feststoffhydrolyse eine Reduzierung des Feststoffvolumens um 29 % und dementsprechend eine Erhöhung der Lagerungsdichte von  $115 \text{ kg}_{\text{TR}}/\text{m}^3$  auf  $162 \text{ kg}_{\text{TR}}/\text{m}^3$ . Während des Feststoffabbaus innerhalb der wasserbindenden Phase wurde die Lagerungsdichte bis zu einem Abbaugrad von 0,5, linear um 38 % reduziert und unter Verminderung des Feststoffvolumens um weitere 26 % (Abb. 49, Abb. A 8). Diese Verminderung an TR-Masse unter verhältnismäßig geringer Volumenreduzierung lässt auf eine geringe mikrobielle Degradation gefügebester Bestandteile schließen und resultierte somit aus dem vorrangigen Abbau leicht löslicher Komponenten. In der folgenden, stark wasserdesorbierenden Phase ( $\eta_{\text{TR}}$ : 0,50 - 0,65) bewirkte der mikrobielle Angriff der strukturgebenden Substanz neben der  $\text{H}_2\text{O}$ -Freisetzung eine Änderung des Festkörpergefüges und eine Reduzierung des Feststoffvolumens um 30 % (vgl. Abb. 49). Unter gleichzeitiger Verminderung der TR-Masse blieb die Lagerungsdichte in dieser Phase sowie im weiteren Verlauf nahezu konstant.



**Abb. 49: Lagerungsdichte der Maissilage ( $\text{TR}_{\text{in}}$ : 0,28) und Volumenreduktionsgrad des Feststoffkörpers in der thermophilen Perkolationshydrolyse in Abhängigkeit vom TR-Abbaugrad**

In der Perkolationshydrolyse war die degradationsbedingte Reduzierung des Festkörpervolumens an eine Verringerung des aktiven Reaktionsvolumens gekoppelt (Abb. A 8). Die vorliegende stete Reduzierung des aktiven Reaktionsraumes während der Perkolationshydrolyse bedingte, nach initialer  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme durch das Substrat, eine annähernde Konstanz in der Raumbeladung im Bereich  $\omega > 0$  ( $\eta_{\text{TR}}$ : 0 - 0,58).

In der ASBR-Hydrolyse erfolgt mit der Feststoffbeschickung die Einstellung des aktiven Reaktionsvolumens  $V_R$  und dementsprechend der Feststoffkonzentration durch Zugabe von Prozessflüssigkeit. Die hohe spezifische Prozesswasserbereitstellung von durchschnittlich  $0,0196 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{TR,in}}$  stellt während des Hydrolyseprozesses eine Wassersättigung des Festsubstrates sowie ein hohes Volumen an frei verfügbarem Prozesswasser in dem Zweiphasensystem sicher. Somit bleiben die Beschickung der Methanisierung sowie die Rezirkulation von Prozesswasser unbeeinflusst von der stattfindenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Sorption durch das Festsubstrat, so dass entgegen der Perkolation auf entsprechende  $\text{H}_2\text{O}$ -Zusätze während des Hydrolysebetriebs verzichtet werden kann. Ein zuverlässiger, leistungsfähiger Betrieb der ASBR-Hydrolyse setzt eine hohe initiale Prozesswasserbereitstellung in der Feststoffvergärung voraus. Wasserbindungen durch das Festsubstrat werden ohne relevante Wirkungen auf den Prozess ausgeglichen, womit dem Sorptionsverhalten des Feststoffes im ASBR-System nur untergeordnet Bedeutung zukommt. Um den initialen Prozesswasserbedarf in der Fermenterbeschickung zu decken, sind hohe Feststoffabbaugrade zur Erhöhung des frei verfügbaren Prozesswasservolumens zu gewährleisten sowie entsprechende Speicherkapazitäten vorzusehen.

### 7.2.3 Charakterisierung der Intermediate aus der Perkolation und ASBR-Hydrolyse

#### 7.2.3.1 Konzentrationen an gelösten Produkten im Hydrolysat

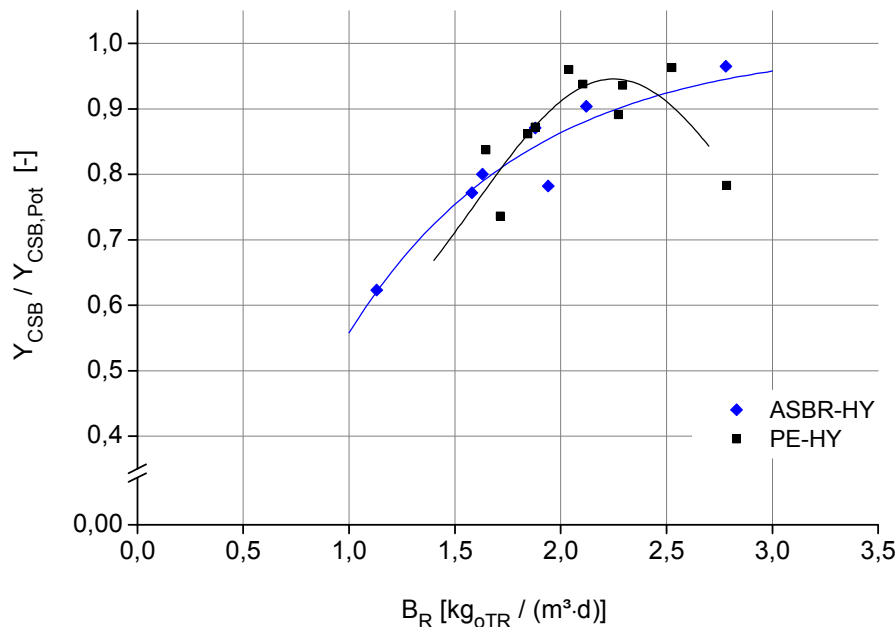
Die Effizienz der Hydrolyse bzw. der einzelnen ablaufenden Reaktionen in der ersten Prozessstufe steht in Abhängigkeit zur Raumbeladung im System (Abb. 50). Ein optimaler Feststoffumsatz in der Perkulationshydrolyse setzt eine ideale Durchströmung des porösen Festbettes voraus, womit eine maximale Perkulationsrate bzw. ein maximaler Perkolatfluss durch den Substratkörper, ein hoher Inokulationsgrad sowie ein optimaler Abtransport der produzierten löslichen Intermediate gewährleistet werden.

In der Perkulationshydrolyse wurde innerhalb des Untersuchungsbereiches  $B_R$   $1,6 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  bis  $B_R$   $2,8 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  eine Steigerung der CSB-Ausbeute mit Erhöhung der Raumbeladung von  $1,6 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  auf  $2,0 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ermittelt. Maximale Produktbildungen an CSB ( $Y_{\text{CSB}}/Y_{\text{CSB,Pot}} \geq 0,95$ ) lagen unter Raumbeladungen von  $2,0 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  bis  $2,5 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  vor (Abb. 50). In der weiteren Erhöhung der Raumbeladung auf  $2,8 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  war bereits eine Abnahme in der Intermediatproduktion zu verzeichnen. Das ermittelte  $B_R$ -Optimum zwischen  $2,0 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  und  $2,5 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  ist aufgrund der bestehenden Abhängigkeiten zur Reaktorgeometrie und dem resultierenden  $A_{\text{G,FK}}/V_{\text{FK}}$ -Verhältnis (vgl. Abb. 44) zur Lagerungsdichte, zu zirkulierenden PW-Volumina sowie zu geschwindigkeitsbeeinflussenden Prozessgrößen, wie der Betriebstemperatur, systemspezifisch.

Maximale Intermediatausbeuten ( $Y_{\text{CSB}}/Y_{\text{CSB,Pot}} \geq 0,95$ ) durch optimalen Feststoffumsatz in der ASBR-Hydrolyse wurden unter Raumbeladungen zwischen  $2,6 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  und  $3,3 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  erzielt. Unter weiteren Beladungssteigerungen ( $B_R \rightarrow \infty$ ) ist jedoch eine Angleichung an die Asymptote, entsprechend einer Sättigungsfunktion, nicht zu erwarten. Mit steigender Raumbeladung auftretende höhere Konzentrationen an potenziell inhibierend



wirkenden Intermediaten limitieren die Leistungsfähigkeit der hydrolytischen und fermentativen Bakterien, das in verminderten Intermediat- und Produktausbeuten resultiert. Unter Raumbeladungen oberhalb des Optimums ( $> 3,3 \text{ kg}_{\text{oTR}}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ ) sind somit abnehmende Intermediatausbeuten, entsprechend der Perkulationshydrolyse, zu erwarten.



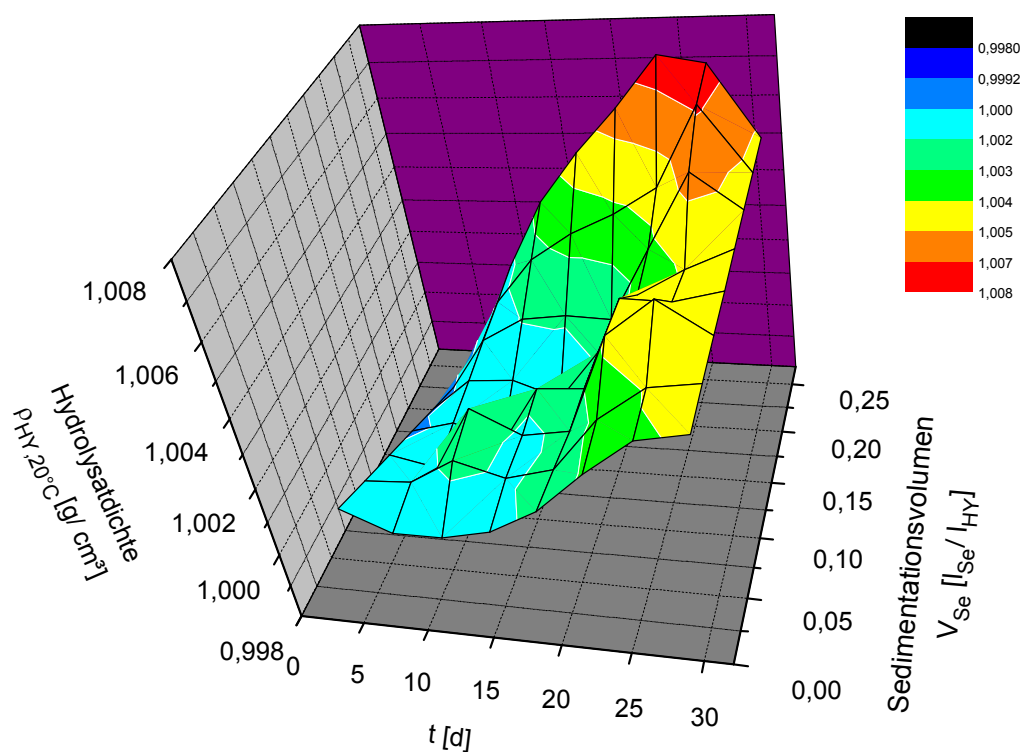
**Abb. 50: Abhängigkeit der Intermediatausbeute  $Y_{\text{CSB}}$  (in Relation zum CSB-Potenzial) von der Raumbeladung  $B_R$  in der thermophilen Perkulations- und ASBR-Hydrolyse**

Die Erträge und die Produktionsraten an intermediären löslichen Verbindungen (gemessen als CSB) im Hydrolysat des Perkulations- und ASBR-Systems zeigten keine signifikante Differenz (Abb. A 9). In der ASBR-Hydrolyse wirkt die periodische Durchmischung und Verteilung der partikulären Substanz in der Flüssigphase einer Ausbildung mikrobiell inaktiver Bereiche entgegen und fördert die mikrobielle Oberflächenbesiedlung von Feststoffen. Gleichzeitig stellt das ASBR-Prinzip den aktiven bzw. diffusiven Stofftransport der Metabolite in die Flüssigphase bei weitgehender Vermeidung inhibierender Konzentrationen sicher. Über die ermittelte vergleichbare Intermediatproduktion in der Perkulationshydrolyse kann auf einen optimalen Stofftransport löslicher Produkte mit dem Perkolatstrom unter den benannten Bedingungen (PE-/RL-Rate) geschlossen werden. Um eventuelle initiale Inhibierungen der hydrolytischen/fermentativen Mikroorganismen durch lösliche Silierungsprodukte in der Perkulation zu vermeiden, ist ein rascher Austrag entsprechender Bestandteile durch eine kurzzeitige Substratanmischung oder Vorhydrolyse zusätzlich zu empfehlen.

### 7.2.3.2 Feststoffbestandteile im Hydrolysat

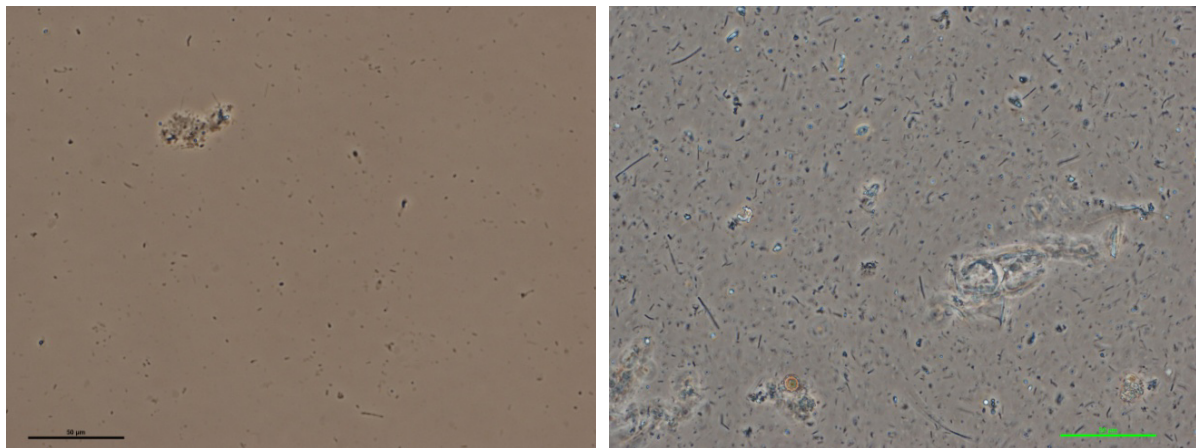
Als Hydrolyseprodukt aus der Perkolatation von Maissilage geht ein Flüssigextrakt stark hydrolysierter Verbindungen hervor. Dieses Intermediat wurde mit Anteilen an partikulärer sedimentierbarer Substanz von  $\leq 0,12$  Vol.-% und vernachlässigbar geringen, sichtbaren Schwebstoffanteilen als nahezu feststofffrei angenommen (Abb. A 11). Partikuläre Bestandteile werden nahezu vollständig im Feststoffkörper zurückgehalten. Die bestehende starke Filterwirkung des Festbettes setzt eine vollständige Degradation komplexer Komponenten zu niedermolekularen, löslichen Verbindungen innerhalb des Substratgefüges voraus. In der Substratperkolatation durch zirkulierendes Prozesswasser ist somit die Erfassung sämtlicher Gefügeelemente für einen möglichst homogenen und hohen Durchfeuchtungs- sowie Inokulationsgrad mit fermentativ aktiven Bakterien als Voraussetzung für eine effektive Feststoffdegradation sicherzustellen.

Das Flüssigextrakt der ASBR-Hydrolyse wies während der initialen Hydrolysephase ähnlich geringe Sedimentationsanteile von  $\leq 0,5$  Vol.-% auf. Charakteristisch für die ASBR-Hydrolyse war der steigende Anteil partikulärer, sedimentierbarer Bestandteile im Hydrolysat im weiteren Prozessverlauf (insbesondere Tag 15 - Tag 28) (Abb. A 11, Abb. 51) sowie die starke Abnahme der Feststoffbestandteile im Hydrolysat unter hohen Degradationsgraden.



**Abb. 51:** Zusammenhang zwischen der Hydrolysatdichte und dem Volumenanteil an sedimentierbarer Substanz im Hydrolysat sowie Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse (thermophile Hydrolyse von Maissilage im ASBR-Verfahren)

Diese ermittelte, differente Charakteristik hinsichtlich sedimentierbarer Partikulärschubstanz wurde für die Gesamtheit der Feststoffe (nicht-/sedimentierbare Partikel, Suspensionsstoffe) im Hydrolysat im mikroskopischen Nachweis (Abb. 52) und über die Hydrolysatdichte bestätigt. Die Feststoffe im Hydrolysat erhöhen die Dichte der Flüssigphase und dementsprechend die bereitgestellte Organikkonzentration für die Methanisierung (Abb. 51). Das Hydrolysat aus der Perkolation wies aufgrund der geringen Feststoffanteile über den gesamten Degradationsverlauf eine annähernd konstante Dichte von durchschnittlich 1,0023 g/cm<sup>3</sup> auf. Im ASBR-Hydrolysat waren Änderungen in der Dichte zwischen 1,0010 g/cm<sup>3</sup> und 1,0068 g/cm<sup>3</sup> innerhalb eines Hydrolysedurchlaufs zu verzeichnen (Abb. 51, Abb. A 12).



**Abb. 52: Faserbestandteile und mikrobielle Aggregate im Maishydrolysat der Perkolationshydrolyse (links) und der ASBR-Hydrolyse (rechts), 40fache Vergrößerung, Größenskalen: 50 µm**

Die Freisetzung partikulärer Substanz aus dem Substratkomplex in der ASBR-Hydrolyse (Abb. 51) ließ über den zeitlichen Verlauf und dem vorliegenden Degradationsfortschritt auf eine Abhängigkeit von der zu degradierenden Substratfraktion schließen. Mikrobiell leicht zugängliche sowie lösliche Substratbestandteile, wie Zucker, Stärke, Proteine (Helfer, Merrettig-Bruns 2001), werden unter hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bereits in den ersten Tagen hydrolysiert und metabolisiert. Im weiteren Schritt werden zunehmend Hemicellulosen aus dem Komplex gelöst, die aufgrund ihrer Struktur eine relativ hohe Zugänglichkeit für Exoenzyme aufweisen und zudem über eine gute Wasserlöslichkeit verfügen (Fuchs 2007). Der erhöhte Anteil an partikulären, absetzbaren und suspendierten Stoffen zwischen dem 20. und 30. Tag konnte somit als Effekt der Hydrolyse der schwerer abbaubaren Cellulose gewertet werden.

Eine vollständige Hydrolyse der Cellulose zu Glucose basiert auf der komplexen Wirkung verschiedener Cellulasen, die als Exoenzyme in der Prozessflüssigkeit vorliegen sowie bei einigen Bakterienspezies zellgebundener Bestandteil des Cellulosoms sind (vgl. Abs. 3.2.1). Wie von Marsh (1957) und Halliwell (1966) beschrieben, erfolgt als initialer Schritt in der Cellulosehydrolyse eine physikalische Modifikation des Substrates, die sich in der Produktion unlöslicher kurzer Faserstücke zeigt. In der weiteren Hydrolyse werden die Celluloseketten an den amorphen Bereichen durch Endoglucanasen gespalten unter Generierung von Oligosacchariden unterschiedlichster Kettenlänge (vgl. Abs. 3.4). Es ist somit anzunehmen,

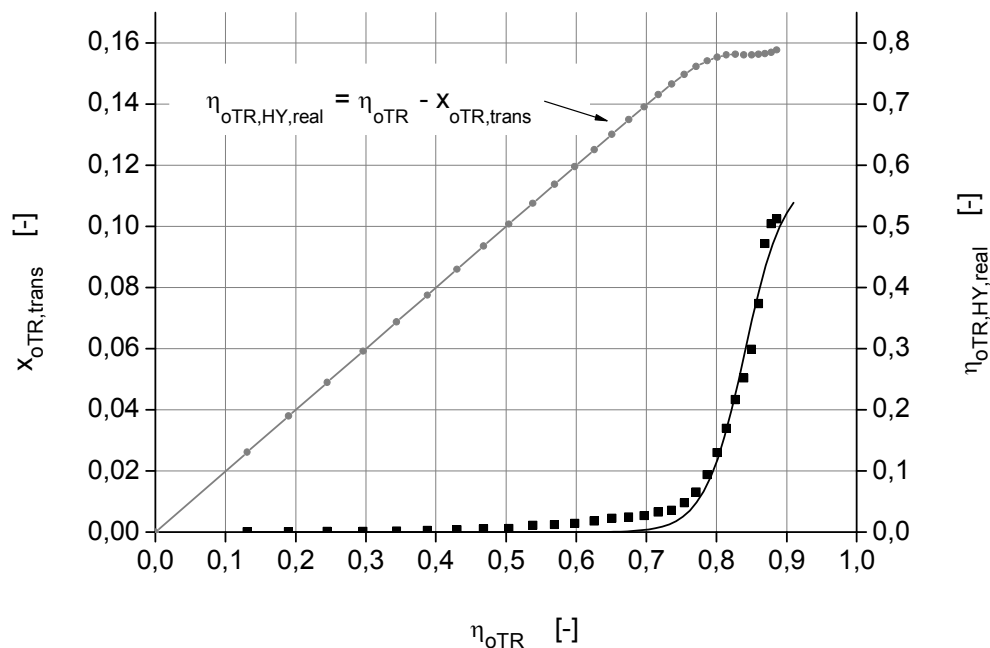
dass insbesondere die Bildung unlöslicher Faserbruchstücke in der Cellulosedegradation die Partikulär- und Schwebstoffanteile und dementsprechend die erhöhte Dichte des ASBR-Hydrolysats bedingt.

Die in der Flüssigphase mitgeführten, partikulären Intermediate werden mit Beschickung der Methanisierung in die zweite Prozessstufe transportiert und in Abhängigkeit vom Sedimentationsvermögen zurückgehalten und z.T. metabolisiert. Die Überführung partikulärer Substanz und anhaftender hydrolytisch aktiver Mikroorganismen in die Methanisierung verhindert die strikte Trennung der fermentativen und methanogenen Prozesse. Der fermentative Abbau wird teilweise in die zweite Prozessstufe verlagert. Entsprechend der Ausführungen in Abs. 7.2.1 wird der in der ASBR-Hydrolyse ermittelte Feststoffabbaugrad annähernd über die Massensumme der Produkte im ASBR-System, an Biogas, Biomasse, ausgetragener, sedimentierbarer Partikulärschubstanz, im Hydrolysesystem vorliegender, abbaubarer Gelöstschubstanz und inerten gelösten Bestandteilen, in Relation zur Feststoffeingangsmasse wiedergegeben:

$$\frac{m_p}{m_{S,0}} = \eta_S = 1 - e^{-k \cdot t} \quad \text{Gl. 72}$$

In der Ermittlung des realen Feststoffabbaus in der ASBR-Hydrolyse ist eine Korrektur des Feststoffabbaugrades um den ausgetragenen Feststoffanteil vorzunehmen (vgl. Gl. 66):

$$\eta_{S,HY,real} = \eta_S - X_{S,trans} \quad \text{Gl. 73}$$



**Abb. 53:** Zusammenhang zwischen dem Feststoffabbaugrad (an oTR) in der Hydrolyse und dem Anteil an ausgetragener, sedimentierbarer Substanz ( $x_{oTR,trans}$ )

Für die oTR-Feststoffmasse im System kann der massenmäßige Anteil an ausgetragener, sedimentierbarer Substanz  $x_{\text{oTR,trans}}$  über den Feststoffabbaugrad  $\eta_{\text{oTR}}$  durch folgenden Zusammenhang beschrieben werden (Abb. 53):

$$x_{\text{oTR,trans}} = 0,1159 \cdot \left( \frac{1}{1 + e^{-(\eta_{\text{oTR}} - 0,83934)/0,02809}} \right) \quad \text{Gl. 74}$$

Für den Wertebereich  $0 \leq x_{\text{oTR,trans}} \leq 0,001$  wird der Feststofftransport aus der Hydrolyse sowie die Beeinflussung des Systems als vernachlässigbar gering angesehen, womit für diesen Wertebereich  $x_{\text{oTR,trans}} \approx 0 \rightarrow \eta_{\text{oTR}} \approx \eta_{\text{oTR,HY,real}}$  (für  $0 \leq \eta_{\text{oTR}} \leq 0,71$ ) gilt. Mit höheren Feststoffabbaugraden ( $\eta_{\text{oTR}} > 0,71$ ) ergibt sich eine zunehmende Abweichung der in der ersten Prozessstufe real vorliegenden Feststoffdegradation ( $\eta_{\text{oTR,HY,real}}$ ) zum ermittelten oTR-Abbaugrad  $\eta_{\text{oTR}}$  (vgl. Abb. 53).

Die Metabolisierung eingetragener, partikulärer Substanz zu gasförmigen Produkten in der ASBR-Methanisierung geht aus dem Zusammenhang zwischen dem  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad  $\eta_{\text{CH}_4}$  und dem Feststoffabbaugrad in der Hydrolyse  $\eta_{\text{oTR,HY,real}}$  hervor (Abb. 54). Im PE/FBR-System kann der Feststofftransport mit dem Hydrolysatstrom und somit die Verlagerung hydrolytischer Prozesse in die Methanisierung als vernachlässigbar gering angesehen werden (vgl. Abs. 7.2.1, Abb. A 11), womit gilt:

$$\eta_{\text{S}} = \eta_{\text{S,HY,real}} \quad \text{Gl. 75}$$

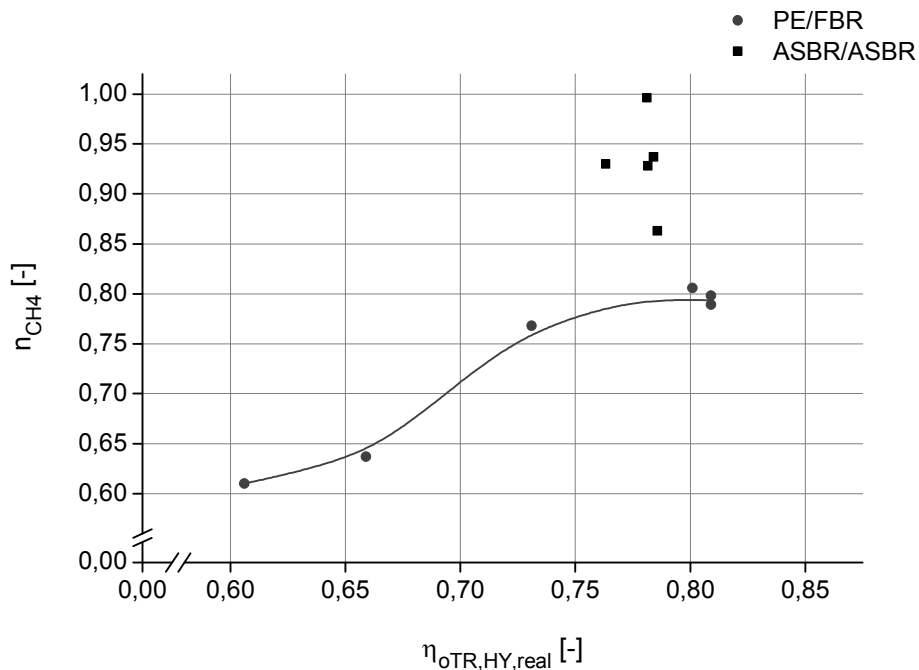
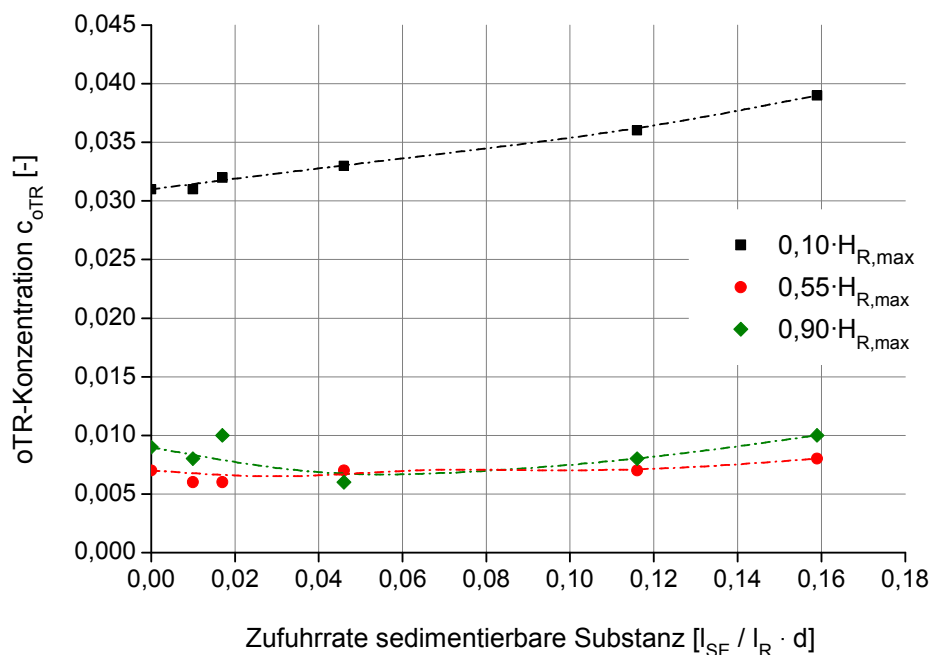


Abb. 54: Zusammenhang zwischen dem Feststoffabbaugrad in der Hydrolyse und dem  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad (gesamt) im zweistufigen System

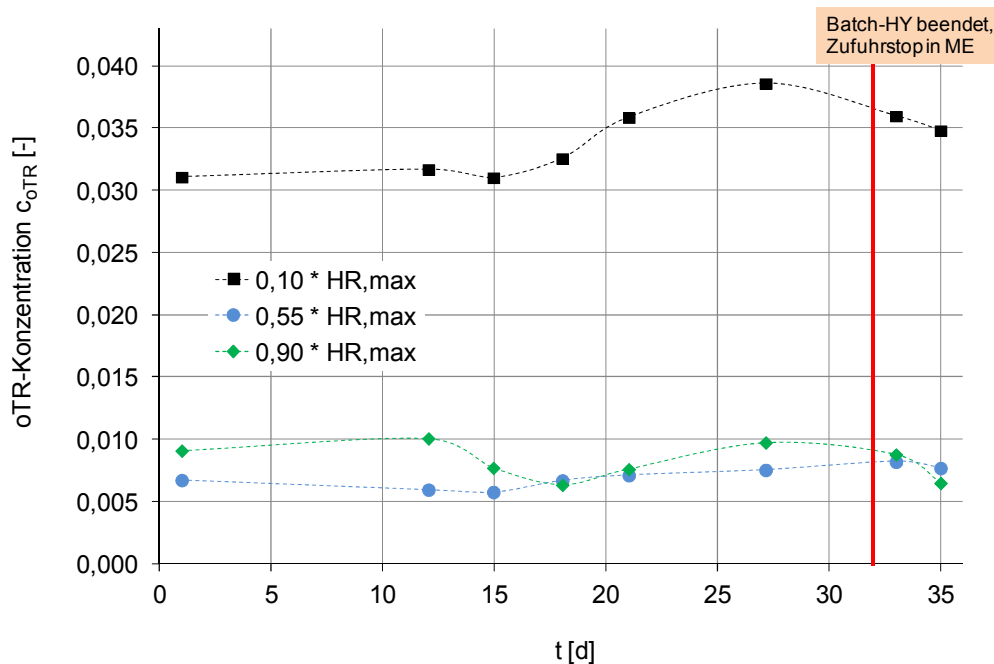
Der methanogene Umsatz der vorwiegend gelösten Hydrolyseprodukte im PE/FBR-System zeigte einen maximalen  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad von 0,81 unter einem Feststoffabbaugrad ( $\eta_{\text{oTR,HY,real}}$ ) von 0,80. Im ASBR-System ließe ein ausschließlicher Umsatz der intermediären Gelöstfraktion (entspricht  $\eta_{\text{oTR,HY,real}}$ : 0,76 – 0,79) in der Methanisierung vergleichbare Korrelationswerte für  $n_{\text{CH}_4}$  erwarten. Entsprechend lassen die deutlich höheren  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade ( $n_{\text{CH}_4}$ : 0,86 - 1,00) im ASBR-System auf eine zusätzliche Feststoffdegradation in der ASBR-Methanisierung schließen (Abb. 54).

Die Metabolisierung eingetragener, partikulärer Substanz in der ASBR-Methanisierung wird durch den Feststoffrückhalt und die bestehende Separierung der hydraulischen Verweilzeit von der Feststoffverweilzeit über die Sedimentationsphasen ermöglicht. Mit der periodischen Durchmischung des Reaktorinhalts wird die Flokkulation von Suspensionsstoffen gefördert und das Sedimentationsvermögen der Stoffe entsprechend erhöht, womit eine temporäre Akkumulation der Suspensionsbestandteile begünstigt wird. Die Akkumulation eingetragener Feststoffbestandteile im ASBR-ME ging aus der linearen Erhöhung der oTR-Konzentration in der sedimentierten Schlammphase ( $H_R$ :  $0,10 \cdot H_{R,\text{max}}$ ) mit steigender Feststoffzufuhr hervor (Abb. 55). Im Klarphasen- ( $H_R$ :  $0,55 \cdot H_{R,\text{max}}$ ) und insbesondere Schwimmphasenbereich ( $H_R$ :  $0,90 \cdot H_{R,\text{max}}$ ) der ASBR-Methanisierung war mit Anstieg des Sedimentationsanteils im zugeführten Hydrolysat auf  $0,04 \text{ l}_{\text{Se}}/\text{l}_{\text{HY}}$  zunächst eine abnehmende oTR-Konzentration zu verzeichnen, was auf die sofortige Sedimentation der eingetragenen Feststoffe zurückgeführt werden konnte und somit ausschließlich in der Organikanreicherung der Sedimentphase ersichtlich wurde (Abb. 55).



**Abb. 55:** Abhängigkeit der oTR-Konzentrationen im ASBR-Methanreaktor von der Zufuhr rate an sedimentierbarer Substanz (Sedimentationsphase: 1,5 h)

Höhere Feststoffzufuhraten (Sedimentationsanteile: 5 - 25 Vol.-%) führten aufgrund höherer Suspensionsstoffanteile im Hydrolysat auch zu einer Erhöhung der oTR-Konzentration in der Klar- und Schwimmphase. Die Metabolisierung eingetragener, akkumulierter Festsubstanz in der ASBR-Methanisierung ging aus der rückläufigen Entwicklung der oTR-Konzentration gegen Ende des Hydrolyseprozesses hervor (Abb. 56). Nach Neubeschickung der ASBR-Hydrolyse im quasi-kontinuierlichen Betrieb und dem initial vorliegenden geringen Partikulär- und Suspensionsstofftransport im Hydrolysat wurden Feststoffanreicherungen im Methanreaktor weiter reduziert.

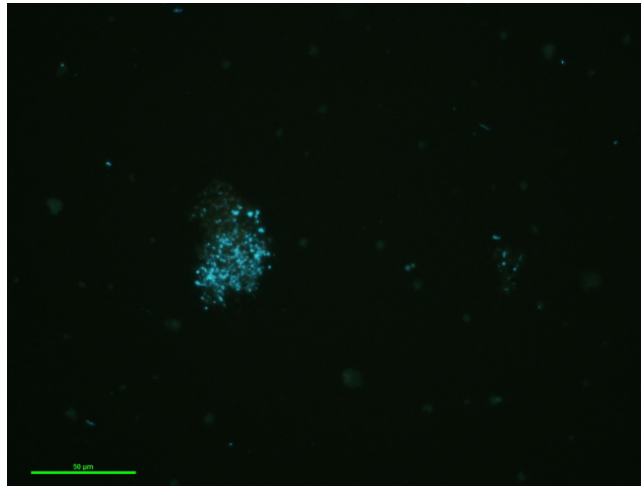


**Abb. 56:** oTR-Konzentrationen in unterschiedlichen Höhen des ASBR-Methanreaktors im zeitlichen Verlauf eines Hydrolysedurchgangs (Sedimentationsphase: 1,5 h)

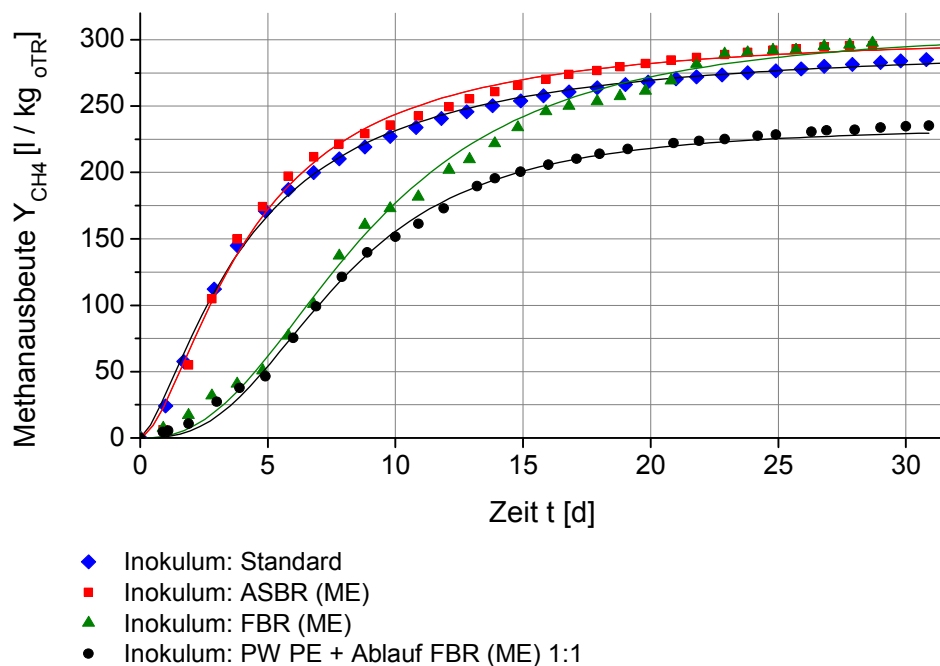
Die Feststoffhydrolyse im ASBR-ME setzt zusätzlich die Etablierung hydrolytisch aktiver und fermentativer Bakterien in der Methanisierungsstufe voraus, womit der sequentielle Ablauf der gesamten anaeroben Prozesskette im Methanreaktor ermöglicht wird. In der Ausbildung der komplexen, mikrobiellen Gemeinschaft im ASBR-ME wirken u.a. das Verfahrensprinzip, die Prozesscharakteristik, Substratspezifitäten und die Hydrolysatbeschaffenheit begünstigend. Die hohe Diversität sowie vorliegende Adaption der mikrobiellen Gemeinschaft in der ASBR-Methanisierung an die gesamte Anaerob-Prozesskette wurde über das Inokulationsvermögen der Reaktorflüssigkeit im Vergleich zu weiteren Inokulationsmedien ermittelt. Die Vergärung von Maissilage im einstufigen Batch-System<sup>13</sup> unter Verwendung eines Standardinokulums und unter Verwendung des Methanisierungsablauf aus dem ASBR-System als Inokulationsmedium zeigte hohe Übereinstimmung in den Methanbildungsraten in der initialen Phase sowie im gesamten Verlauf (Abb. A 10). Der ausgeprägte Anstieg der Methanproduktion in den ersten beiden Versuchstagen resultierte aus dem unverzögerten Einsetzen hydrolytischer und acidogener Prozesse, das eine hohe mikrobielle Diversität so-

<sup>13</sup> Eudiometerapparatur, Vergärung in Anlehnung an VDI 4630

wie starke mikrobielle Adaptionen an Substratspezifitäten voraussetzt. Im Vergleich führten die Inokulationen mit Ablauf einer Festbettmethanisierung bzw. mit gemischten Prozesswässern einer PE/FBR-Vergärung zu Verzögerungen in der Produktbildung an Methan. Die lag-Phase ist vermutlich auf die Anpassung und das Wachstum hydrolytisch aktiver und fermentativer Bakterien zurückzuführen, da mit der Inokulation durch Ablauf einer Festbettmethanisierung von einem zureichenden Eintrag aktiver methanogener und acetogener Zellen ausgegangen werden kann (Abb. 57, Abb. 58).



**Abb. 57:** Maishydrolysat aus dem Perkolationsystem: mikrobielle Aggregate (40fache Vergrößerung); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm, Größenbalken: 50 µm

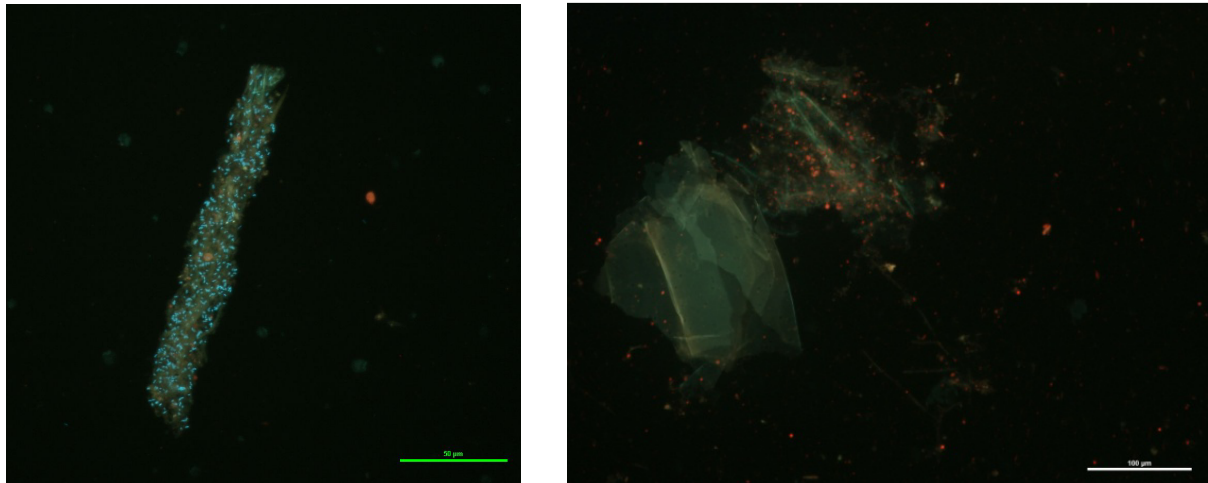


**Abb. 58:** Methanausbeuten einer Maissilage im zeitlichen Verlauf bei Verwendung unterschiedlicher Inokula, ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630



Das zur Inokulation genutzte Prozesswasser aus der Perkolation wurde zu Prozessende entnommen, so dass enthaltene hydrolytische und fermentative Bakterien vermutlich vorrangig auf die Degradation schwer abbaubarer Substratbestandteile spezialisiert sind. Diese bestehende Dynamik in der bakteriellen Gemeinschaft innerhalb eines Batch-Versuchsverlaufs wurde u.a. von Rademacher et al. (2012) und O'Sullivan et al. (2005) für hydrolytisch und acidogen wirksame Bakterien im Celluloseabbau beschrieben.

Insbesondere der Abbau von Cellulose bzw. Lignocellulose erfolgt über die Oberflächenbesiedlung durch adhärenente Zellen und hauptsächlich zellgebundene, hydrolytische Enzymkomplexe (Song et al. 2005; Schwarz 2001), so dass mit erhöhtem Partikulär- und Suspensionsstofftransport im zweistufigen ASBR-System ebenfalls eine hohe Austragsrate an adhärenenten, cellulosedegradierenden sowie allgemein hydrolytisch/fermentativen Mikroorganismen in die Methanisierung besteht. Entsprechend ist neben den Methanogenen ein relativ hoher Anteil fermentativ wirksamer Mikroorganismen im Rezirkulat anzunehmen, welcher die Inokulation des Hydrolysesystems zu Prozessbeginn begünstigt (Abb. 59).

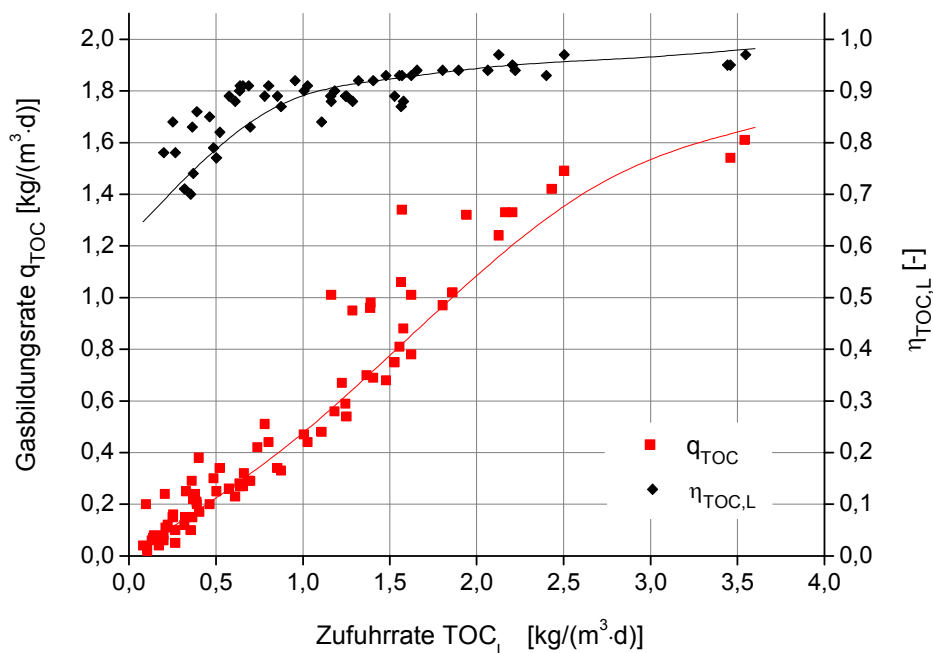


**Abb. 59: Prozessflüssigkeiten im ASBR-System; links: besiedelter Feststoff im Rezirkulat (40fache Vergrößerung, Größenbalken 50 µm), rechts: Hydrolysat, mikrobielle Besiedlung von Substratbestandteilen (20fache Vergrößerung, Größenbalken: 100 µm); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm**

Die mikrobielle Oberflächenbesiedlung des Substrats bedingt in der Perkolation eine verstärkte Bindung hydrolytischer und fermentativer Bakterien im Substratkörper, die durch die ausgeprägte Filterwirkung der Maissilage und den somit bedingten starken Rückhalt von Substratbruchstücken (vgl. Abb. A 11) weiter begünstigt wird. Der Transport adhärenenter, hydrolytisch und fermentativ wirksamer Zellen im nahezu feststofffreien Hydrolysat der Perkolation ist somit gegenüber dem ASBR-System stark limitiert. In der Folge wird das Potenzial für den Ablauf der gesamten anaeroben Prozesskette in der Methanisierungsstufe herabgesetzt, worin die geringe Eignung des FBR-Ablaufs (ME) sowie der gemischten Prozesswässer der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR) als Inokulationsmedien für die Gesamtprozesskette begründet liegt (Abb. 58). Entsprechend ist auch anzunehmen, dass die Initialphase in der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung mit Perkulationshydrolyse und rezirkulatinduzierter Inokulation nicht optimal verläuft. Im quasi-kontinuierlichen Anla-

genbetrieb wird die Inokulation des Festsubstrates zusätzlich durch die mikrobielle Besiedlung der Behälteroberflächen und anhaftenden Reststoffe begünstigt. Zur Vermeidung von Prozessverzögerungen können inokulationsfördernde Maßnahmen in Perkulationshydrolysen, wie Reststoffbeimischungen bzw. Vorhydrolysen mit Substrateinstau, mit berücksichtigt werden.

Das Zusammenwirken der Prozessstufen im ASBR-System hinsichtlich der Feststoff-Intermediate und des Metabolisierungspotenzials des ASBR-ME verdeutlicht den Einfluss der Kompatibilität des Hydrolyse- und Methanisierungsverfahrens auf die Leistungsfähigkeit des Anaerobprozesses. Die Kompatibilität der Teilprozesse in zweiphasigen Feststoffvergärungen wird wesentlich über das Hydrolysat als intermediäre Phase und dessen Charakteristik bestimmt. Gegenüber dem ASBR wird in Festbettmethanreaktoren eine langfristig hohe Leistungsfähigkeit über die Aufreinigung feststofffreier Prozessflüssigkeiten gewährleistet, was die Kombination von Perkulationshydrolyse und FBR-Methanisierung begründet. Eine langzeitlich hocheffiziente FBR-Methanisierung setzt eine vollständige Feststoffhydrolyse in der ersten Prozessstufe sowie den Rückhalt an Partikulärsubstanz voraus.



**Abb. 60: Abhängigkeit der Gasbildungsrate sowie TOC-Elimination in der Festbett-Methanisierung von der Zufuhr rate an TOC**

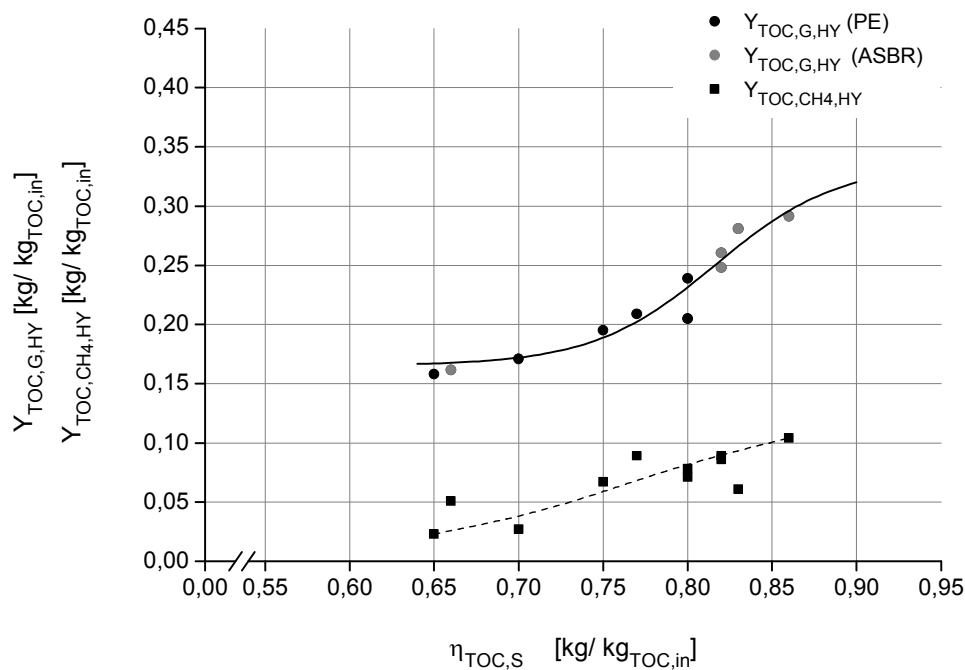
Partikel und Suspensionsstoffe in der Prozessflüssigkeit fördern das Zuwachsen des aktiven Festbettes und die Filterwirkung des FBR durch den Rückhalt und die An- bzw. Einlagerung der festen Stoffe in den Biofilm. Eine stetig abnehmende aktive Oberfläche, ein reduzierter Stofftransfer, die Ausbildung von Kanälen und strömungsfreien Bereichen sowie die Reduzierung der hydraulischen Verweilzeit setzen die Produktivität des Methanisierungssystems fortlaufend herab. Der Zusammenhang zwischen der TOC-Zufuhr rate und der Gasbildungsrate an TOC im FBR (Abb. 60) verdeutlichte die aus dem Langzeitbetrieb resultierende, re-

duzierte Leistungsfähigkeit des FBR. Als charakteristisch zeigte sich der Effekt der abnehmenden Produktbildungsrate mit steigender Zufuhr rate.

## **7.2.4 Methanbildung in der Hydrolyse**

### **7.2.4.1 Relation der Hydrolysegasproduktion zur Feststoffdegradation**

In der Hydrolysestufe erfolgt zunächst die Polymerspaltung in niedermolekulare Verbindungen durch extrazelluläre Enzyme. Der weitere Umsatz der gebildeten Mono-, Di- und Oligomere durch fermentierende Bakterien führt neben der Produktion von kurzkettigen, flüchtigen Fettsäuren und Alkoholen zur Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ . Die Produktion sowie qualitative Zusammensetzung des Hydrolysegas wird durch verschiedene Faktoren wie das Substrat, die etablierte Mikroflora sowie vorherrschende Milieubedingungen im Fermenter, hinsichtlich der Prozessparameter Temperatur und pH-Wert bestimmt (Infantes et al. 2011). Wie bereits aus den vorangestellten Abschnitten hervorgeht, erlaubt die Vergärung in zweistufigen Prozessen unter Gewährleistung hoher Substratausnutzungen keine strikte Trennung der Teilprozesse Hydrolyse/Acidogenese und Acetogenese/Methanogenese. Die Verknüpfung der Prozessstufen über den Intermediattransport und die Prozesswasserzirkulation bedingt einen ständigen Transfer fermentativer, acetogener und methanogener Mikroorganismen zwischen dem Hydrolyse- und Methanisierungssystem, womit das Potenzial für den Gesamtanaerobmetabolismus in beiden Prozessstufen gegeben ist. Infolgedessen treten, in Abhängigkeit von den vorliegenden Milieubedingungen, meist unerwünschte Produktbildungen an  $\text{CH}_4$  in der Hydrolysestufe auf, die mitunter hohe Anteile am Hydrolysegas sowie Methanertrag ausmachen können.



**Abb. 61: Zusammenhang zwischen dem Feststoff-Abbaugrad (TOC) und dem Biogasertrag in der Hydrolyse (= gasgebundener TOC)**

Der Hydrolysegasertrag (an TOC) kann in Abhängigkeit vom Feststoff-Abbaugrad  $\eta_{\text{TOC,S}}$  für den relevanten Degradationsbereich von 0,65 kg<sub>TOC</sub>/kg<sub>TOC,in</sub> bis 0,87 kg<sub>TOC</sub>/kg<sub>TOC,in</sub>, für beide Hydrolysesysteme über eine sigmoide Funktion (vgl. Gl. 23) mit ausreichender Genauigkeit ( $R^2$ : 0,940) beschrieben werden (Abb. 61):

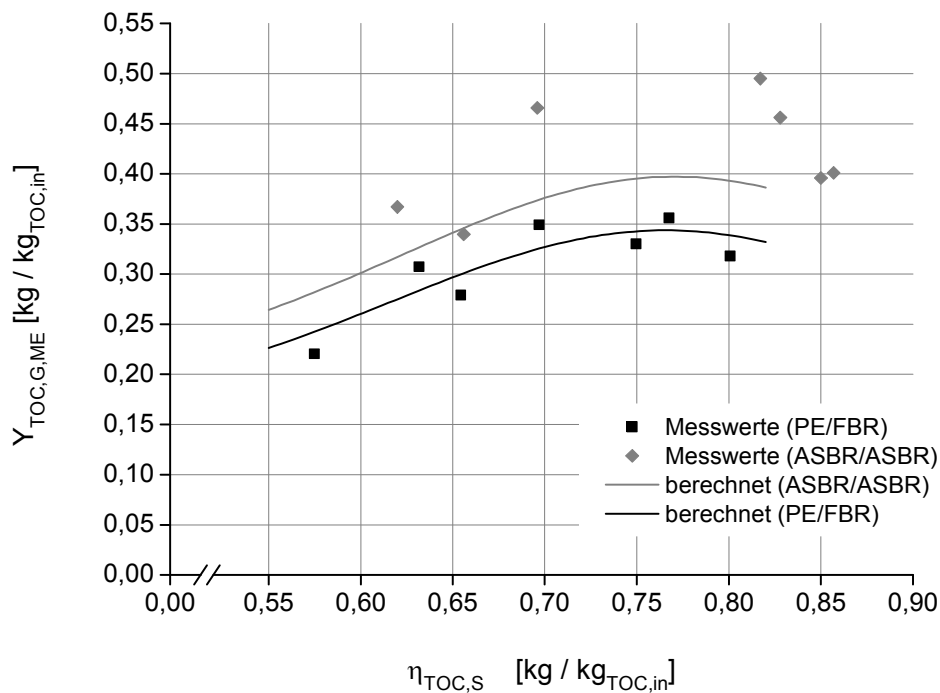
$$Y_{\text{TOC,G,HY}} = 0,33555 + \frac{0,16543 - 0,33555}{1 + e^{(\eta_{\text{TOC,S}} - 0,81660) / 0,03628}} \quad \text{Gl. 76}$$

Der Hydrolysegasertrag an CH<sub>4</sub>-gebundenem TOC zeigte indessen in dem Anstieg mit zunehmendem Degradationsgrad (TOC) keinen klaren Funktionsverlauf, das aus der Abhängigkeit der methanogenen Aktivität vom pH-Wert resultierte.

Über den ermittelten Feststoff-Abbaugrad (TOC) in der Hydrolyse und der ermittelten Relation zur TOC-Masse im Hydrolysegas, konnte, unter Berücksichtigung der ermittelten Proportionalitätskonstanten  $K_{\text{P,X}}$  (vgl. Abs. 7.2.1), der biogasegebundene TOC-Ertrag der Methanisierung berechnet werden:

$$Y_{\text{TOC,G,ME}} = \eta_{\text{TOC,S}} \cdot K_{\text{P,X}} - Y_{\text{TOC,G,HY}} \quad \text{Gl. 77}$$

Die ermittelten Funktionsverläufe erlaubten im Def.bereich  $0,55 \leq \eta_{\text{TOC,S}} \leq 0,82$  für beide Vergärungssysteme Anpassungen an das Gauss-Modell (Gl. 24) mit sehr hoher Genauigkeit (vgl. Tab. -A 8, Abb. 62).

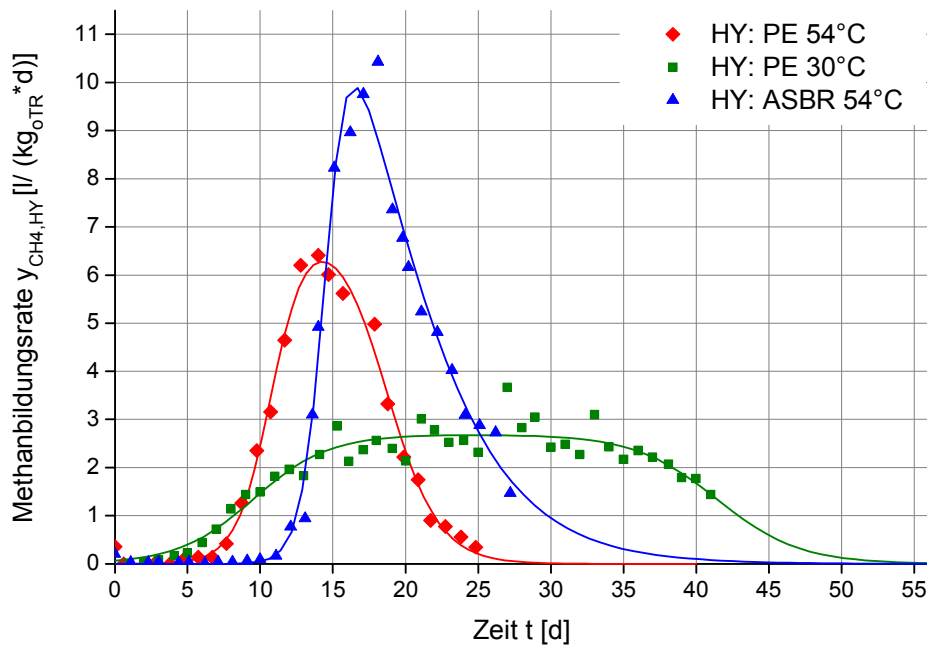


**Abb. 62: Zusammenhang zwischen dem Feststoff-Abbaugrad (TOC) und der gasgebundenen, spezifischen TOC-Masse im Methanisierungsprodukt**

Wie aus Abb. 62 hervorgeht, zeigt die ermittelte Modellfunktion für das PE/FBR-System eine gute Näherung an die messtechnisch generierten Daten. Im ASBR-System lagen die Messwerte deutlich oberhalb der Kalkulation, was in der Metabolisierung zusätzlicher Festsubstanz in der Methanisierung begründet liegt. Dieser Effekt könnte, entgegen der Darstellungen in Abb. 55 und Abb. 56, aus einer temporären Anreicherung der eingetragenen Festsubstanzen und einer entsprechend verzögerten Degradation resultieren.

#### 7.2.4.2 Temperatur- und pH-Abhängigkeit

Der Einfluss der Hydrolysetemperatur auf  $\text{CH}_4$ -Produktionen in der Hydrolyse ist im zeitlichen Verlauf der Methanbildungsraten in der mesophilen und thermophilen Perkolations bei abweichender Temperierung der Methanisierung im mesophilen Bereich ersichtlich (Abb. 63). Die Methanbildungsrate der Hydrolyse im zeitlichen Verlauf folgte näherungsweise einer Gauß-Funktion. Um die zum Teil vorliegende Asymmetrie im Kurvenverlauf zu berücksichtigen und eine hohe Übereinstimmung mit den Messdaten zu gewährleisten, erfolgte die Anpassung mittels doppelt sigmoidaler Funktion (s. Tab. -A 10).



**Abb. 63: Spezifische Methanbildungsrate in der Hydrolysestufe im zeitlichen Verlauf bei mesophiler und thermophiler Hydrolyse im Perkolationsverfahren sowie thermophiler ASBR-Hydrolyse**

Die Methanproduktion in der thermophilen Perkolation bei Anwendung einer mesophilen Methanisierung lag in den ersten 7 Tagen unterhalb  $0,3 I_{\text{CH}_4}/(\text{kg}_{\text{oTR}} \cdot \text{d})$  und war als lag-Phase im Kurvenverlauf der Methanbildungsrate somit vernachlässigbar gering. Bei differenter, mesophiler Prozessführung der Teilprozesse war im Kurvenverlauf bereits ab dem 5. Tag ein Anstieg in der Methanproduktion in der Perkolation erkennbar. Die Methanbildungsrate lag nach 7 Tagen bereits bei  $0,7 I_{\text{CH}_4}/(\text{kg}_{\text{oTR}} \cdot \text{d})$ . Geringe pH-Werte durch Auswaschung und Hydrolyse leicht abbaubarer Komponenten bewirkten die initiale Inhibierung methanogener Mikroorganismen in der Hydrolyse. Nach 5 bis 7 Tagen lagen in der mesophilen und thermophilen Perkolation ähnliche pH-Verhältnisse (pH 5,7 - 6,3) vor, so dass anzunehmen ist, dass die lag-Phase in der thermophilen Perkolation zudem durch Adaption der mesophilen methanogenen Mikroflora an thermophile Bedingungen bestimmt wurde. Die höhere Hydrolysegeschwindigkeit im thermophilen Bereich führte in der Perkolation zu einem steilen Anstieg der  $\text{CH}_4$ -Produktionsrate auf  $6,3 I_{\text{CH}_4}/(\text{kg}_{\text{oTR}} \cdot \text{d})$  zwischen Tag 8 und Tag 15. Im weiteren Verlauf war die  $\text{CH}_4$ -Produktionsrate in der Hydrolyse rückläufig und mit Übergang in den asymptotischen Verlauf nahezu abgeschlossen. Im Vergleich der Methanproduktion in der Perkolations- und ASBR-Hydrolyse wurde der Abbruchzeitpunkt für die Hydrolyse  $t_{\text{HY},0,1}$  über die ermittelten Modellfunktionen mit Erreichen des Kriteriums

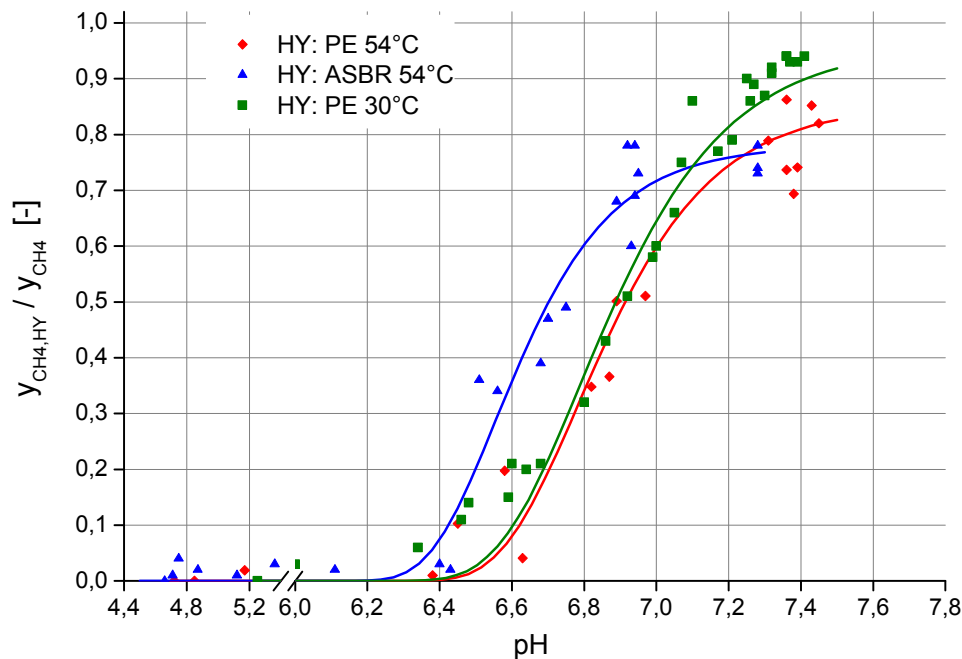
$$\frac{y_{\text{CH}_4, \text{HY}}}{Y_{\text{CH}_4, \text{HY}}} \leq 0,1 \%$$

**Gl. 78**

festgelegt (vgl. Tab. -A 9, Abb. 63).

In der thermophilen Perkolation (54 °C) war der Abbruchzeitpunkt  $t_{HY0,1}$  nach 27,2 d erreicht. Abweichend zeigte sich die Entwicklung der  $CH_4$ -Produktionsrate über der Zeit in der mesophilen Perkolation (30 °C), die im Kurvenverlauf durch einen flachen Anstieg und eine ausgeprägte Plateauphase über ca. 20 Tage charakterisiert war. Die nahezu konstante, geringe Methanbildungsrate von maximal  $2,7 I_{CH_4}/(kg_{OTR} \cdot d)$  zwischen dem 15. und 35. Tag lag in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse polymerer Substratbestandteile unter mesophilen Bedingungen begründet. Hohe Nutzungsgrade in der Vergärung von Maissilage bzw. allgemein pflanzlicher Substrate gehen somit in der mesophilen Hydrolyse mit hohen Feststoffverweilzeiten einher. Die  $CH_4$ -Produktion in der mesophilen Perkolation war nach 50,5 d ( $t_{HY0,1}$ ) annähernd abgeschlossen. Die Methanbildungsrate in der thermophilen ASBR-Hydrolyse zeigte einen abweichenden Verlauf zur thermophilen Perkolation, insbesondere hinsichtlich der höheren Steilheit im Kurvenanstieg sowie der ausgeprägten Amplitude mit einer maximalen Produktionsrate von  $9,9 I_{CH_4}/(kg_{OTR} \cdot d)$  am 17. Tag. Die geringere Geschwindigkeit im Absinken der  $CH_4$ -Produktionsrate geht aus dem asymmetrischen Kurvenverlauf hervor und resultierte im Vergleich zur Perkolation in einer höheren Feststoffverweilzeit von 40,3 d ( $t_{HY0,1}$ ). Die vergleichsweise höhere lag-Phase in der methanogenen Aktivität in der ASBR-Hydrolyse wurde durch geringere pH-Werte, welche aus der verbesserten Lösung und Anreicherung der produzierten Säuren im Prozesswasser resultierten, bedingt.

Der rasche Anstieg auf hohe  $CH_4$ -Produktionsraten in der thermophilen ASBR-Hydrolyse im Vergleich zur Perkulationshydrolyse verdeutlichte eine höhere methanogene Aktivität bei geringeren pH-Werten. Um den Einfluss des pH-Wertes in der Hydrolyse auf die Produktbildung an  $CH_4$  in dieser ersten Prozessstufe zu klären, wurde der Zusammenhang zwischen der Produktbildungsrate an  $CH_4$  in der Hydrolyse in Relation zur Gesamt- $CH_4$ -Produktbildungsrate und dem pH-Wert in der Hydrolysestufe ermittelt und über eine Modellfunktion (Gl. 37) beschrieben (Abb. 64).



**Abb. 64:** Verhältnis der Methanbildungsrate in der Hydrolyse ( $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}$ ) zur Gesamt-Methanbildungsrate ( $y_{\text{CH}_4}$ ) in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Hydrolyse

Die initialen Methanproduktionen zeigten in Abhängigkeit von den pH-Bedingungen in der Perkolationshydrolyse mit unterschiedlicher Temperaturführung kaum Differenz. Eine Wachstums- bzw. Aktivitätshemmung methanogener Mikroorganismen lag in der mesophilen und thermophilen Perkolationshydrolyse bei pH-Werten  $< 6,6$  ( $\text{pH}_{\text{Iag}}$ ) vor. In der ASBR-Hydrolyse traten bereits Produktbildungen an  $\text{CH}_4$  bei pH-Werten von  $\geq 6,4$  auf.

**Tab. 16:** Verhältnis der Methanbildungsrate in der Hydrolyse ( $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}$ ) zur Gesamt-Methanbildungsrate ( $y_{\text{CH}_4}$ ) als pH-abhängige Funktion (Abb. 64), Parameter der Kurvenanpassung und berechneter  $\text{pH}_{\text{Iag}}$  (vgl. Tab. -A 11/Tab. -A 12)

Hydrolyse	$(y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4})_{\text{max}}$ [-]	$\text{pH}_{\text{Iag}}$	pH (Wendepunkt)	$R^2$ [-]
ASBR 54 °C	0,78	$\leq 6,37$	6,56	0,970
PE 54 °C	0,85	$\leq 6,56$	6,78	0,951
PE 30 °C	0,96	$\leq 6,54$	6,79	0,978

Liegen die pH-Werte in der Hydrolyse im  $\text{pH}_{\text{Iag}}$ -Bereich wird die Zusammensetzung des Hydrolysegases im Wesentlichen durch die Komponenten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  bestimmt (Abb. A 14, Abb. A 15), die als Produkte aus den verschiedenen Säuregärungen sowie der alkoholischen Gärung hervorgehen.  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Produktionen in der Hydrolyse sind somit an die Toleranz vorherrschender fermentativer Mikroorganismen gegenüber eigenen Stoffwechselprodukten (Alkohole, Säuren) sowie an jeweilige Optima hinsichtlich pH-Wert, Temperatur und weiterer beeinflussender Parameter geknüpft.  $\text{H}_2$ -Anreicherungen im Hydrolysegas sind an die Inhibierung  $\text{H}_2$ -verwertender Mikroorganismen, wie hauptsächlich hydrogenotrophe



Methanogene und homoacetogene Bakterien gebunden (Valdez-Vazquez, Poggi-Varaldo 2009). Stoffwechselwege acidogener Mikroorganismen sowie dementsprechend Produktbildungen an Säuren und  $H_2$  werden durch pH-Werte in der Hydrolysestufe beeinflusst. Desweiteren nimmt der pH-Wert Einfluss auf die Hydrogenase-Aktivität, die die Oxidation von Wasserstoff mit bestimmt (Wang, Wan 2009).

$H_2$ -Produktionen während des hydrolytisch-fermentativen Abbaus zeigten neben dem pH-Einfluss eine starke Temperaturabhängigkeit (Abb. A 14, Abb. A 15). Unter mesophilen ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ) Bedingungen in der Perkulationshydrolyse war die vergleichsweise geringe  $H_2$ -Produktion von  $11,7\text{ l/kg}_{\text{OTR}}$  auf die ersten 72 Stunden und pH-Werte von 5,2 bis 5,3 begrenzt (Tab. -A 47). Die maximale  $H_2$ -Konzentration im Hydrolysegas betrug 29 Vol.-%. Diese ermittelte pH-Abhängigkeit der  $H_2$ -Produktion in der Hydrolyse bestätigte Literaturangaben von Infantes et al. (2011), die in Untersuchungen zur pH- und Temperaturbeeinflussung acidogener Prozesse im mesophilen Bereich maximale  $H_2$ -Produktionen bei pH 5,4 und  $26\text{ }^\circ\text{C}$  beschreiben. PH-Werte zwischen 4 und 5 führten zu deutlich verminderten  $H_2$ -Produktionen, die auf Inhibierungseffekte der acidogenen Mikroflora durch hohe Konzentrationen an undissoziierten organischen Säuren zurückführbar sind. Im pH-Bereich zwischen 5,3 und 6,6 entstand in der mesophilen Hydrolyse bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$  im wesentlichen  $\text{CO}_2$  ( $> 90\text{ Vol.-%}$ ). Mit steigendem  $\text{CH}_4$ -Anteil am Hydrolysegas auf maximal 80 Vol.-% im pH-Bereich zwischen 6,6 und 7,4 nahm die  $\text{CO}_2$ -Konzentration gegenläufig ab. Unter thermophilen Bedingungen war das Hydrolysegas mit Ausbeuten von  $36,9\text{ l}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{OTR}}$  durch höhere Anteile an  $H_2$  charakterisiert, was Ergebnisse aus der Literatur von Valdez-Vazquez et al. (2005) bestätigte, die eine Steigerung der  $H_2$ -Ausbeute von über 100 % in der thermophilen Vergärung fester organischer Abfallstoffe gegenüber der mesophilen Fahrweise beschreiben. Diese ermittelte erhöhte  $H_2$ -Produktion bzw. differente Produktbildung kann über abweichende Stoffwechselwege bei mesophilem und thermophilem Betrieb begründet werden (Valdez-Vazquez et al. 2005).

Sehr hohe  $H_2$ -Konzentrationen von  $> 50\text{ Vol.-%}$  wurden in der ASBR-Hydrolyse bei einem pH-Wert von 5,0 erzielt. Ein pH-Anstieg auf 5,2 bis 5,4 führte bereits zu deutlich reduzierten  $H_2$ -Anteilen im Hydrolysegas (Tab. -A 37). In der thermophilen Perkulation waren  $H_2$ -Produktionen innerhalb der ersten 10 Versuchstage, im pH-Bereich zwischen 5,2 und 6,6 messbar. Maximale  $H_2$ -Produktionen zwischen 7,7 und  $9,7\text{ l}/(\text{kg}_{\text{OTR}}\cdot\text{d})$  ( $c_{\text{H}_2,\text{max}}$ : 41 Vol.-%) traten bei einem pH-Wert in der Hydrolyse von 5,2 auf (Tab. -A 29). Die mit Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit auftretende erhöhte Säurenproduktion im thermophilen Milieu bedingt in der Perkulation ein starkes Absinken des pH-Wertes, das am 5. und 6. Tag eine Inhibierung der hydrolytischen bzw. acidogenen Bakterien zur Folge hatte und in einem vollständigen Erliegen der Gasproduktion in der Hydrolyse ersichtlich wurde. Die höhere Verdünnungsrate in der ASBR-Hydrolyse verhinderte eine ausgeprägte Systemversäuerung ( $\text{pH} > 4,9$ ), so dass ein inhibierender Effekt auf die fermentative Mikroflora und bedingte Verzögerungen im Substratabbau vermieden werden konnten. Geringere Säureproduktionsraten in der mesophilen Hydrolyse verhinderten ebenfalls ein Absinken der pH-Werte in kritische Bereiche.

Die Etablierung einer acetogenen/methanogenen Flora, die abnehmenden Hydrolyseraten sowie die vergleichsweise höheren Reaktionsgeschwindigkeiten im acidogenen, acetogenen und methanogenen Metabolismus können in Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse, der Betriebstemperatur und den pH-Bedingungen den Anaerobprozess im PE/FBR-System nahezu vollständig auf die Hydrolysestufe begrenzen:

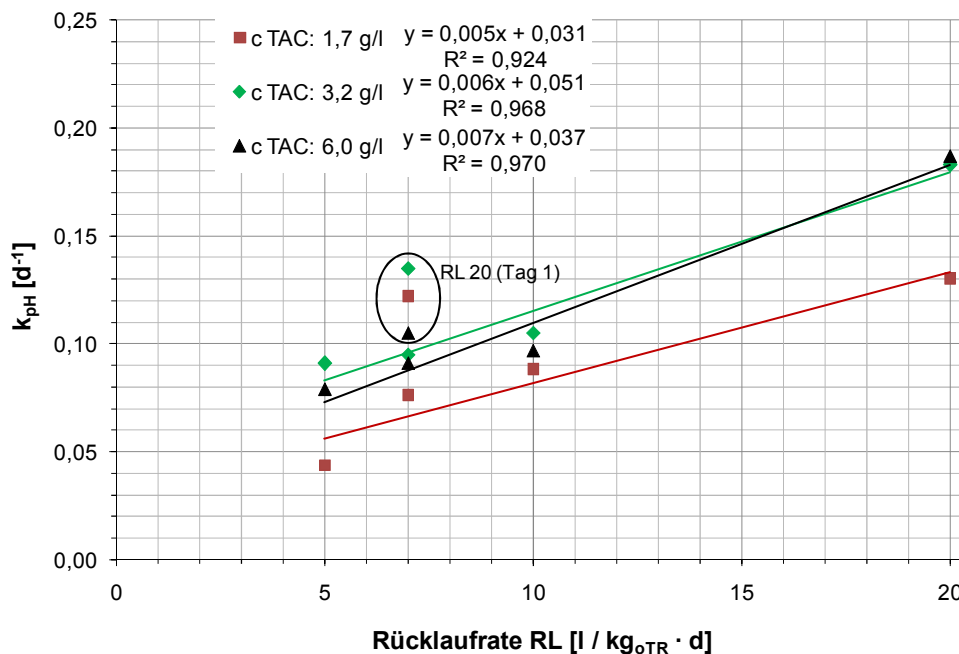
$$\text{PE [T = 30°C, } t_{\text{HY}} > 40 \text{ d]}: \quad (y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4}) \approx (y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4})_{\text{max}} = 0,96$$

Der abweichende Verlauf des Verhältnisses der Methanbildungsrate in der ASBR-Hydrolyse zur Gesamt-Methanbildungsrate in pH-Abhängigkeit resultierte in einem geringeren Maximalanteil von  $(y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4})_{\text{max}} = 0,78$ . Als wesentliche Einflussfaktoren für dieses differente, maximale Verhältnis im ASBR-System können die beschriebene Hydrolysatcharakteristik (vgl. 7.2.3.2) und Teilhydrolysierung im Methanreaktor, welche eine vollständige Verlagerung der Gesamtanaerobprozesskette in die Hydrolyse ausschließt, angenommen werden. Maximale  $\text{CH}_4$ -Produktbildungsrate traten in der Perkulationshydrolyse unabhängig von der Temperaturführung in pH-Bereichen zwischen 7,1 und 7,4, in der ASBR-Hydrolyse bereits unter pH-Werten von 6,9 bis 7,0 auf (Abb. 64). In Perkulationshydrolysen können unzureichende Perkulationsraten einen unvollständigen bzw. verzögerten Abtransport von Fermentationsprodukten bedingen und somit differente Konzentrationen und pH-Werte im Substratkörper und Hydrolysat bewirken. Vor diesem Hintergrund sind  $\text{CH}_4$ -Produktionen in der Perkulation bereits bei geringeren pH-Werten, entsprechend der ASBR-Hydrolyse anzunehmen. Eine weitere Ursache des pH-verzögerten Einsetzens der  $\text{CH}_4$ -Produktion in der Perkulation könnte in der, im Vergleich zur ASBR-Methanisierung, geringeren Austragsrate der vorwiegend immobilisierten Mikroorganismen aus dem FBR liegen.

### 7.2.4.3 Einfluss der Rezirkulation

Wie in Abs. 7.2.4.2 beschrieben, werden in der Hydrolysestufe ablaufende Stoffwechselwege und dementsprechend Produktbildungen maßgeblich durch den pH-Wert bestimmt, dessen Regulation in zweistufigen Systemen über die Rezirkulation von Prozesswasser erfolgt. In Abhängigkeit von Rezirkulationsraten und Pufferkonzentrationen rückgeführter Methanisierungsabläufe können inhibierende Säurewirkungen in der Acidogenese als auch rasche pH-Anhebungen in den neutralen Bereich mitunter vermieden werden (vgl. Abs. 3.3.6). In der Hydrolyse von Maissilage werden zunächst enthaltene Silierungsprodukte gelöst, was zu einem raschen Absinken des pH-Wertes im Prozesswasser führt. Mit Einsetzen der Feststoffhydrolyse und acidogener Prozesse sinkt der pH-Wert in der Prozessflüssigkeit weiter ab, das insbesondere auf den initialen Abbau leicht umsetzbarer Bestandteile in der Maissilage (z.B. Saccharide, Stärke) zurückzuführen ist (vgl. pH-Verlauf: Abb. A 17 bis Abb. A 19). Die Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit mit zunehmender Degradation, die stetige Verdünnung extrahierter Hydrolyseprodukte und der Eintrag puffernder Substanzen mit der Rezirkulation führen im weiteren Prozessverlauf zu einem pH-Anstieg in der Hydrolysestufe. Der Anstieg des pH-Wertes in der Perkulations- und ASBR-Hydrolyse in Zeitabhängigkeit gleicht annähernd einer Sättigungsfunktion mit Näherung an den pH-Wert

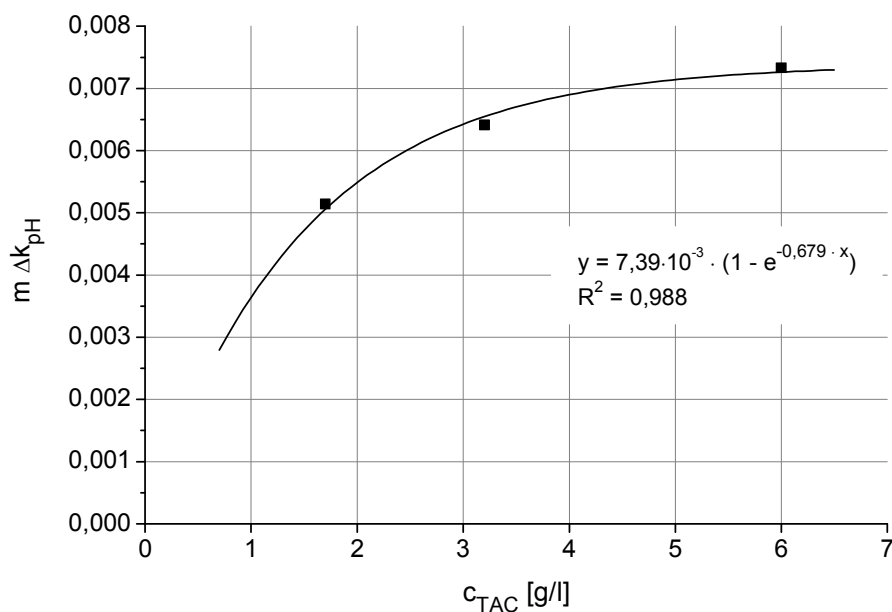
des Rezirkulats (vgl. Abb. A 16). Die Abhängigkeit des pH-Wertes von der Produktbildung (insbesondere Säurenproduktion) in der Hydrolysestufe und somit von der Feststoffhydrolyse erlaubt die Beschreibung der Kinetik des pH-Anstiegs über eine Reaktion erster Ordnung. Die Bestimmung des Einflusses der Rezirkulationsvolumina sowie enthaltener Puffersubstanzen auf die pH-Entwicklung in der Hydrolysestufe erfolgte über die Ermittlung des pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  als kinetischen Parameter, für die mesophile Hydrolyse (30 °C) von Maissilage unter Betrachtung verschiedener Rücklaufzeiten zwischen 5 und 20 l/(kg<sub>oTR</sub>·d) und Pufferkonzentrationen (TAC) von 1,7 g/l, 3,2 g/l und 6,0 g/l (Abb. A 17 bis Abb. A 19). In der Vergärung von Maissilage erfolgt die H<sup>+</sup>-Neutralisation im Prozesswasser hauptsächlich über das Hydrogencarbonat (vgl. Abs. 3.3.6). Die Einstellung der TAC-Konzentration von 6,0 g/l erfolgte über eine Additivgabe an CaCO<sub>3</sub>, so dass in diesem Prozesswasser Carbonat sowie Hydrogencarbonat als TAC-relevante Puffersubstanzen wirkten.



**Abb. 65: Abhängigkeit der Geschwindigkeit im pH-Anstieg in der mesophilen Hydrolyse (30 °C) von der Rücklaufrate und Pufferkapazität ( $c_{\text{TAC}}$ ) des Rezirkulats**

Zwischen dem pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  in der Hydrolyse und der Rücklaufrate wurde ein linearer Zusammenhang ermittelt. Wie aus den Anstiegsdaten der ermittelten Funktionen in Abb. 65 hervorgeht, wird die Erhöhung des pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  mit zunehmender Rücklaufrate von der Pufferkonzentration des Rezirkulats beeinflusst (vgl. Tab. -A 13). Die höheren pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  unter höheren Rücklaufzeiten sind neben der verstärkten Pufferwirkung durch die zunehmende Verdünnung des Hydrolysats begründet. Die abweichenden pH-Anstiegs-Koeffizienten unter RL 7 l/(kg<sub>oTR</sub>·d) resultierten aus einer initial erhöhten Rücklaufrate (Tag 1) von 20 l/(kg<sub>oTR</sub>·d) und wurden entsprechend in den Funktionsermittlungen nicht berücksichtigt. Eine initial erhöhte Rücklaufrate begünstigt die rasche Auswaschung der Silierungsprodukte und reduziert deren Wirkung über den Puffereintrag, wodurch mögliche säurebedingte Prozessinhibierungen vermieden werden und der Ablauf fermentativer Prozesse gefördert wird.

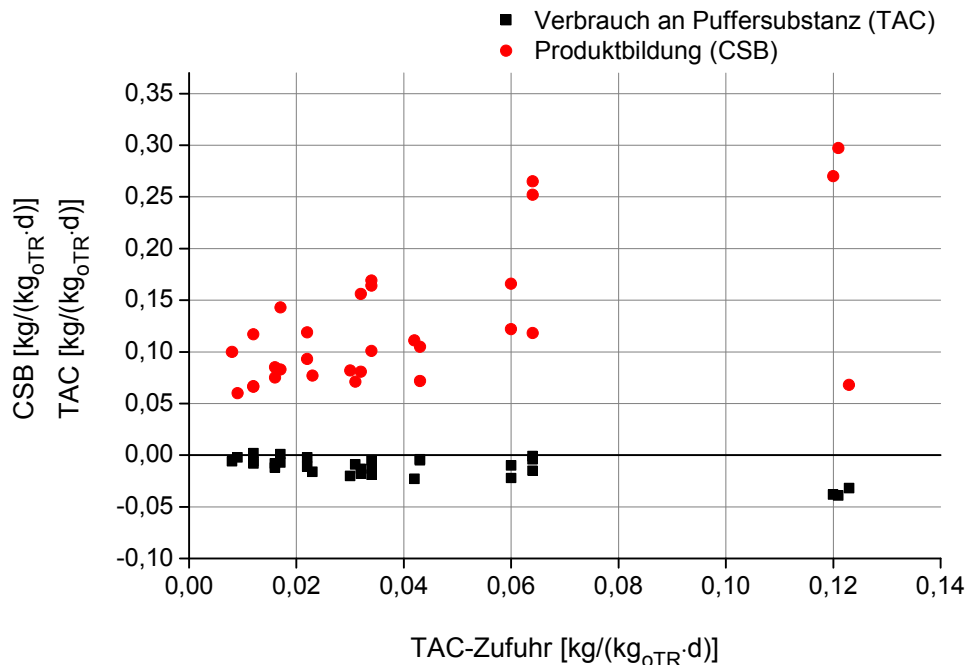
Die geringe Löslichkeit von  $\text{CaCO}_3$  im neutralen Milieu verhindert Pufferwirkungen in entsprechenden pH-Bereichen, so dass mit dem  $\text{CaCO}_3$ -versetzten Prozesswasser unter hohen Rücklaufzeiten kein pH-Effekt auftrat. Unter Rücklaufzeiten von 5 – 10 l/(kg<sub>oTR</sub>·d) erfolgte zu Prozessbeginn eine pH-Senkung in saure Bereiche (Abb. A 19), womit das Carbonat vorwiegend gelöst vorlag und neutralisierend wirkte und somit zu einer Anhebung der pH-Minima gegenüber dem Prozesswasser mit einem TAC-Gehalt von 3,2 g/l führte. Der erhöhte Puffereffekt im sauren pH-Bereich bedingte nur geringe Änderungen im pH-Wert, so dass im Rücklaufbereich 5 – 10 l/(kg<sub>oTR</sub>·d) geringere pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  als im Rezirkulat mit geringerer Pufferkapazität ( $c_{\text{TAC}}$ : 3,2 g/l) ermittelt wurden. Wie aus Abb. A 20 hervorgeht, ist unter Vorliegen von Hydrogencarbonat in entsprechenden Konzentrationen, aufgrund der Pufferwirkung in breiten pH-Bereichen, ein pH-Effekt sowie eine weitere Steigerung der  $k_{\text{pH}}$  im gesamten Rücklaufbereich zu erwarten. Der pH-Effekt der genutzten Puffersubstanzen ist gegenläufig und ist über  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  steigend mit zunehmender Rücklaufzeit. Die Anhebung der TAC-Konzentration über  $\text{CaCO}_3$  zeigte dagegen eine abnehmende pH-Wirkung mit Erhöhung der Rücklaufzeit.



**Abb. 66: Einfluss der Pufferkonzentration (an TAC) im Rezirkulat auf die Änderung des pH-Anstiegs-Koeffizienten  $m\Delta k_{\text{pH}}$  mit zunehmender Rücklaufzeit**

Mit sinkender Pufferkonzentration im Rezirkulat nimmt die Änderung des  $k_{\text{pH}}$  mit steigender Rücklaufzeit weiter ab. Dementsprechend kann die Abhängigkeit der Erhöhung des  $k_{\text{pH}}$  von der Pufferkonzentration des Rezirkulats, im Konzentrationsbereich  $c_{\text{TAC}} \leq 6,0$  g/l, über die Exponentialfunktion in Abb. 66 beschrieben werden. Der Anstieg der Linearfunktion in Abb. 65 beträgt im betrachteten Rücklaufbereich maximal  $7,39 \cdot 10^{-3}$ . Eine weitere Erhöhung der Pufferkapazität im Rezirkulat lässt jedoch eine Abnahme in der Änderung des pH-Anstiegs-Koeffizienten vermuten, da so zunehmend eine hohe Säureneutralisation bereits bei geringen Rücklaufzeiten erzielt wird. Folglich ist eine Gauß-Funktion zur Beschreibung der

Änderung des  $k_{pH}$  im betrachteten Rücklaufbereich als abhängige Funktion der Pufferkapazität ( $c_{TAC}$ ) in breiten TAC-Konzentrationsbereichen anzunehmen.

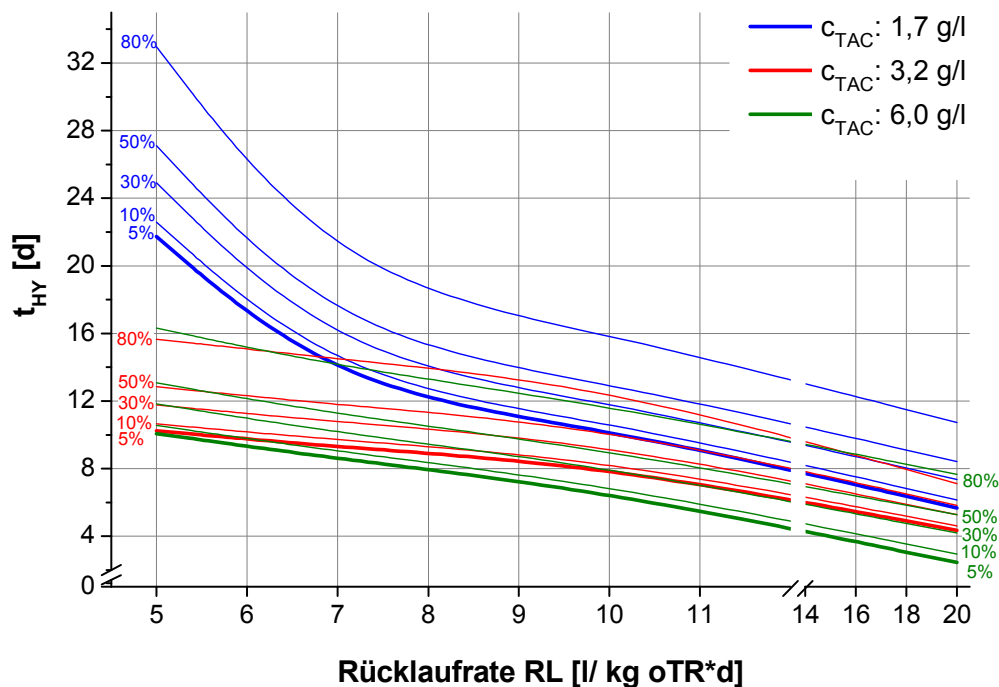


**Abb. 67: Abhängigkeit der Produktbildung (an CSB) und des Pufferverbrauchs (an TAC) von der Zufuhr an Puffersubstanz (als TAC)**

Die Produktbildung in der Hydrolysestufe zeigte eine direkte Abhängigkeit von der Zufuhr an Puffersubstanz, was die Inhibierung hydrolytischer und acidogener Prozesse bei geringen Rücklaufzeiten bzw. geringen Pufferkonzentrationen im Rezirkulat verdeutlichte (Abb. 67). Der Pufferverbrauch (an TAC) im Hydrolysesystem stieg linear mit Erhöhung der TAC-Zufuhr, war jedoch limitiert durch die Produktionsrate an zu neutralisierender Substanz. Die Steigerung der Produktbildung in der Hydrolyse (gemessen als CSB) mit Erhöhung der TAC-Zufuhr folgte annähernd einer Sättigungsfunktion, in der eine signifikante Steigerung der Produktbildung mit Erhöhung der TAC-Zufuhr zwischen 0,01 kg/(kg<sub>0TR</sub>·d) und 0,07 kg/(kg<sub>0TR</sub>·d) deutlich wurde (Abb. 67). Hohe Produktausbeuten in der Hydrolyse sind somit an die Pufferkapazität des Systems gebunden und können über die Ablaufrezirkulation durch TAC-Zufuhrraten von  $\geq 0,05$  kg/(kg<sub>0TR</sub>·d) gewährleistet werden, das Konzentrationen im Rezirkulat von 3,2 g<sub>TAC</sub>/l<sub>RL</sub> unter Rücklaufzeiten von 15,5 l/(kg<sub>0TR</sub>·d) bzw. 6,0 g<sub>TAC</sub>/l<sub>RL</sub> unter Rücklaufzeiten von 8,2 l/(kg<sub>0TR</sub>·d) entspräche. Mit steigendem Feststoffdegradationsgrad und entsprechend abnehmender Produktbildungsrate wurde der Verbrauch an Puffersubstanz stark reduziert bzw. durch den zunehmenden Mineralisationsgrad organischer Substanz ausgeglichen, so dass im Hinblick auf die Produktbildung die Zufuhr an Puffersubstanz mit zunehmenden Degradationsfortschritt deutlich reduziert werden könnte (Abb. A 21). Generell sind zudem unter hohen TAC-Zufuhrraten und entsprechend erhöhten Produktausbeuten in

der Hydrolyse die Förderung methanogener Aktivitäten in der Hydrolysestufe sowie der abnehmende Anteil an undissoziierten Säuren im Hydrolysat mit zu berücksichtigen.

Die Beschreibung der Produktbildung an  $\text{CH}_4$  in der Hydrolysestufe im Verhältnis zur Gesamt- $\text{CH}_4$ -Produktionsrate als pH-abhängige Funktion über die Gompertz-Gleichung (Abb. 64) erlaubte in Kombination mit den ermittelten pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{\text{pH}}$  (Abb. A 17 bis Abb. A 19) die Bestimmung der Zeit bis zum Erreichen definierter pH-Werte in der Hydrolyse und dementsprechend die vorliegende Verteilung der  $\text{CH}_4$ -Produktion auf die Prozessstufen Hydrolyse und Methanisierung. Somit konnte, nach Abb. 68, für definierte prozentuale Methanbildungsanteile in der Hydrolyse (als Methanbildungsrate  $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4}$ ) die Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Rezirkulationsrate, für Prozesswässer unterschiedlicher Puffercharakteristik, bestimmt werden (vgl. Tab. -A 14).



**Abb. 68:** Abhängigkeit der Feststoffverweilzeit ( $t_{\text{HY}}$ ) bis zum Erreichen definierter prozentualer  $\text{CH}_4$ -Produktbildungsanteile (als  $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4}$ ) in der Hydrolyse von der Rücklauftrate, für verschiedene Pufferkonzentrationen im Rezykulat (Verwendung von Maissilage,  $T_{\text{HY}}: 30 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Eine pH-Steuerung der Hydrolyse über die Rezirkulations- und TAC-Zufuhr rate ermöglicht hohe Feststoffverweilzeiten unter geringer methanogener Aktivität in der Hydrolyse (Abb. 68). Hohe Substratausnutzungen und dementsprechend hohe Produktbildungen in der Vergärung komplexer Substrate können jedoch über eine rezirkulatinduzierte pH-Steuerung der Hydrolyse nicht gewährleistet werden (Abb. 67), da mikrobielle hydrolytische Aktivitäten durch enge, z.T. neutrale pH-Bereiche limitiert werden. Folglich ist, in der effizienten anaeroben Degradation komplexer Materialien, eine weitgehende Vermeidung der Verlagerung

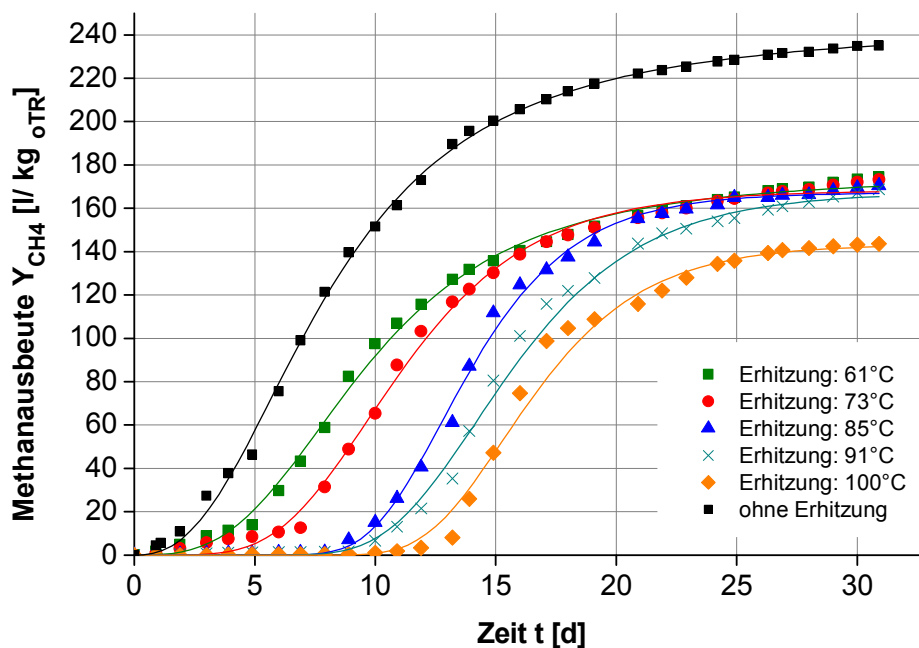
methanogener Prozesse in die Hydrolysestufe ( $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4} \leq 0,1$ ) über die Rezirkulatführung nicht realisierbar (Abb. 68).

Unter Anhebung der Pufferkapazität im Prozesswasser im Laufe des Prozessbetriebes ist auch bei geringen Rücklaufzeiten eine Verminderung der Prozessdauer bis zum Erreichen entsprechender Methanproduktionen in der Hydrolyse zu erwarten. Liegen geringe Pufferkapazitäten im Prozesswasser vor, so dass starke Versäuerungen in der Hydrolysestufe bereits prozesshemmend wirken, bringt ein gezielter Additiveinsatz in Form von  $\text{CaCO}_3$  eine positive pH-spezifische Wirkung. Es wird eine gezielte Anhebung des pH-Wertes im prozesshemmenden pH-Bereich ermöglicht, ohne wesentliche Beeinflussung des Methanisierungsanteils in der Hydrolysestufe, das insbesondere für schnell hydrolysierbare Substrate oder thermophile Hydrolysen von Bedeutung sein kann.

#### 7.2.4.4 Verminderung von Methanproduktionen in der Hydrolyse

Wie aus den Ergebnissen in Abs. 7.2.4.2 und 7.2.4.3 hervorgeht, kann eine strikte Separation der Teilprozesse unter Gewährleistung eines effizienten Anaerobumsatzes komplexer Materialien über eine pH-geregelte Prozessführung nicht erreicht werden. Eine Möglichkeit Produktbildungen an  $\text{CH}_4$  in der Hydrolysestufe zu unterbinden, besteht in der Vermeidung des Eintrags aktiver methanogener Organismen. Im Methanisierungsablauf enthaltene, vegetative methanogene Zellen können durch geeignete Behandlungsmethoden inaktiviert bzw. abgetötet werden, so dass die Rezirkulation aktiver Methanogener mit dem Prozesswasserstrom in die Hydrolysestufe effektiv verhindert werden kann. Die Inaktivierung/Abtötung vegetativer Zellen kann beispielsweise über Hitzeeinwirkung erfolgen, die durch eine thermische Behandlung des Rezirkulats realisiert werden kann. Inaktivierungsverfahren wirken gleichzeitig selektiv für endosporenbildende Bakterien (Kraemer, Bagley 2007), beispielsweise der Gattungen *Clostridium* und *Bacillus*, denen eine wesentliche Bedeutung in hydrolytischen und acidogenen Prozessen zukommt (Scherer 2001). Entsprechend kann eine wirksame Inokulation der Hydrolysestufe über das Rezirkulat mit fermentativen Mikroorganismen unter Anwendung einer thermischen Ablaufbehandlung im zweistufigen Vergärungsprozess erwartet werden (Oh et al. 2003). Die selektive Wirkung einer thermischen Rezirkulatbehandlung vermindert jedoch die mikrobielle Diversität in der Hydrolysestufe und führt somit zu einer relativ homogenen, mikrobiellen Gemeinschaft (Kraemer, Bagley 2007).

Die Effizienz einer Deaktivierung vegetativer Zellen wird durch verschiedenen Faktoren wie Milieubedingungen (pH, Wassergehalt), der Organismenart und -dichte sowie dem Alter von Zellen bestimmt (Madigan, Martinko 2006). Die Wirksamkeit einer thermischen Behandlung von Methanisierungsablauf hinsichtlich der Inaktivierung methanogener Zellen wird wesentlich über die Temperatur beeinflusst (Abb. 69).

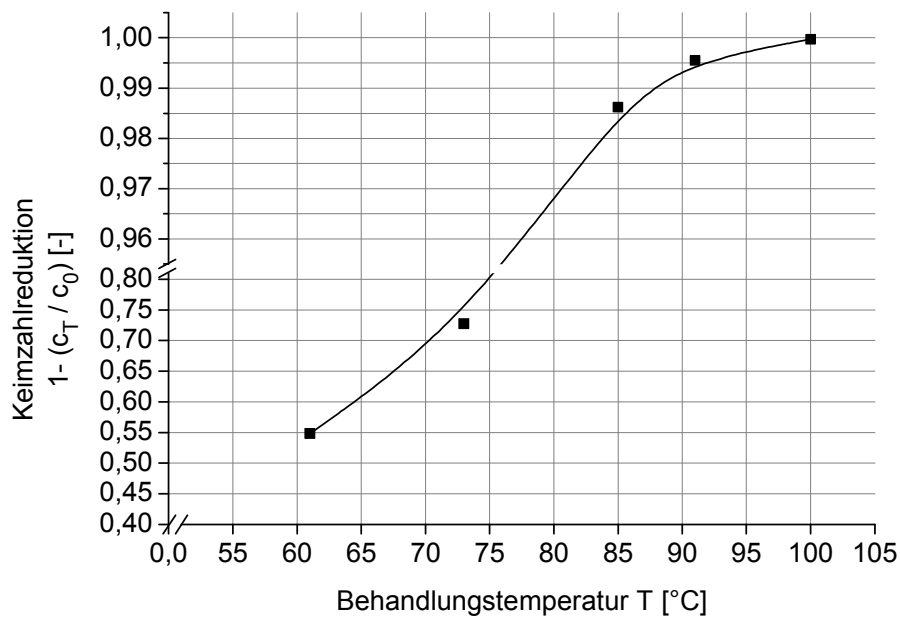


**Abb. 69:** Ermittlung des Einflusses einer thermischen Behandlung des Inokulums auf die Methanproduktion, Darstellung von Methanausbeuten einer Maissilage im zeitlichen Verlauf unter Nutzung von unbehandeltem und unterschiedlich thermisch behandeltem Methanisierungsablauf zur Inokulation (SGV-TB1, nach VDI 4630)

Eine Erhitzung des Inokulums auf 61 °C bewirkte bereits eine Reduzierung der Anaerobier-Zellzahl um 55 % (Abb. 70), dass auf ein vermindertes Wachstum hauptsächlich nicht-sporulierender Mikroorganismen, wie Methanogene, zurückzuführen ist, und eine Reduktion der Produktausbeute an Methan um 27 % bedingte. Mit Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 91 °C und entsprechender Erhöhung der Aufheizphase wurde eine weitere Verminderung der Zellzahl ohne signifikanten Effekt auf die Produktausbeute an CH<sub>4</sub> erzielt. Wie Abb. 70 zu entnehmen, nahm die Zellzahl im betrachteten Temperaturbereich exponentiell, mit Erhöhung der Behandlungstemperatur ab. Eine Erhitzung des Methanisierungsablaufs auf 90 °C bewirkte bereits eine Zellzahlreduktion von > 99 %, wobei der Effekt nicht ausschließlich auf die Zieltemperatur zurückzuführen war. Die Erhitzungs- und Einwirkzeit nahm ebenfalls Einfluss. Bei Erreichen der Zieltemperatur von 91 °C betrug die Einwirkzeit oberhalb 60 °C bereits 28 min (Tab. -A 16).

Die zunehmende Zellinaktivierung im Temperaturbereich zwischen 61 °C und 91 °C wurde in der Methanproduktion, in der Erhöhung der lag-Phase ersichtlich (Abb. 69, Tab. -A 16). Wie aus den Produktausbeuten an CH<sub>4</sub> hervorgeht, erlaubte die thermische Behandlung des Rezirkulats jedoch ausschließlich eine temporäre Inaktivierung methanogener Organismen. In Abhängigkeit von der Behandlungsintensität (Temperatur, Einwirkzeit) setzte bereits nach einer Regenerationsphase von 3,5 d bis 10,5 d eine hohe CH<sub>4</sub>-Produktivität ein. Mit Erhöhung der Behandlungstemperatur auf das Maximum von ≈ 100 °C wurde die Zellzahl weiter, um den Faktor 10, reduziert, wodurch eine weitere Erhöhung der lag-Phase sowie Verminderung der CH<sub>4</sub>-Ausbeute um 11 % erreicht wurde.

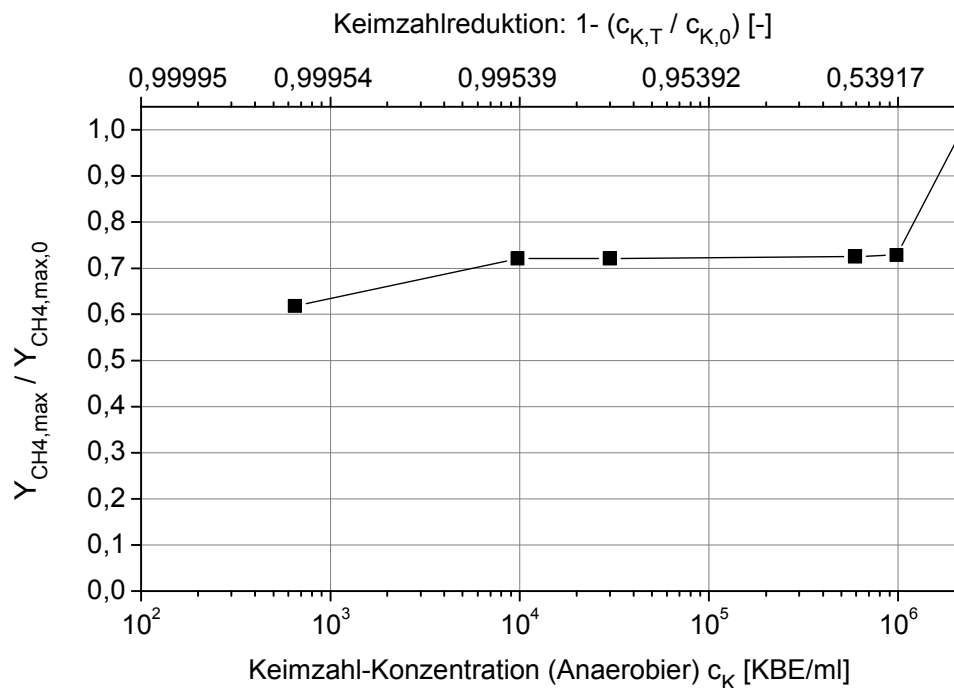




**Abb. 70: Abhängigkeit der Zellzahlreduktion (Anaerobier) von der Behandlungstemperatur**

In einer weiteren Versuchsreihe (SGV-TB2, vgl. Tab. -A 17) zur Ermittlung einer geeigneten Behandlungstemperatur zur effektiven Inaktivierung methanogener Mikroorganismen im Rezirkulat wurde bereits mit Erhitzung des Inokulums auf 80 °C und einer deutlich verkürzten Einwirkzeit von 13,8 min oberhalb Temperaturen von 60 °C eine nahezu vollständige Unterdrückung der methanogenen Aktivität über einen Zeitraum von 21 d erreicht, so dass die Methanausbeute unter den benannten Bedingungen um 95 % reduziert werden konnte (Abb. A 23). Die Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 92 °C führte zu einer weiteren Verminderung der Methanproduktion, auf 3 % gemessen am Referenzwert.

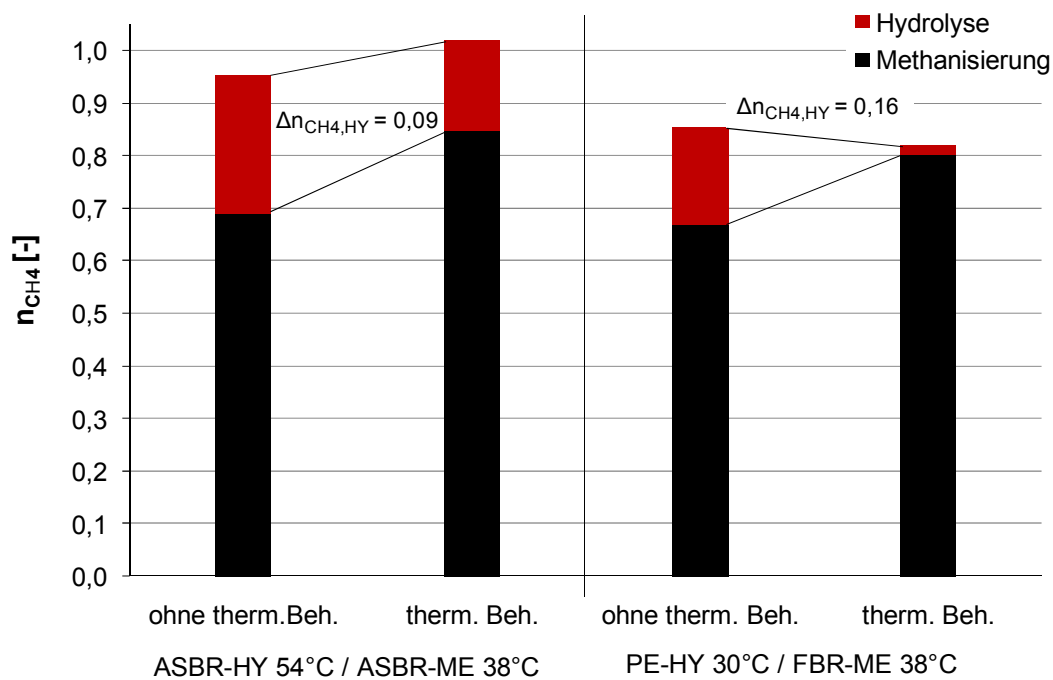
Dieser ermittelte, stark abweichende Effekt (vgl. Abb. A 23) einer thermischen Rezirkulatbehandlung auf die methanogene Aktivität verdeutlicht die Abhängigkeit des Inaktivierungsgrades von der mikrobiellen Charakteristik des Mediums. Der aufgezeigte, geringe Effekt der thermischen Behandlung (Abb. 69, SGV-TB1) hinsichtlich einer effektiven Unterdrückung methanogener Aktivitäten kann in der hohen Zellzahl von  $2,17 \cdot 10^6$  KBE Anaerobier je ml Prozesswasser begründet liegen. Dieses, aus dem PE/FBR-System stammende, Prozesswasser zeigte eine vergleichsweise geringe Eignung als Animpfmedium für komplexe Anaerobprozesse, so dass eine deutlich verminderte Methanausbeute gegenüber weiteren Inokulationsmedien die Folge war (vgl. Abb. A 13). Eine effektive Zellzahlreduzierung um 99,97 % (auf  $6,5 \cdot 10^2$  KBE/ml) (Abb. 71) sowie die aufgrund der vorherrschenden Immobilisierung von Mikroorganismen anzunehmende, vergleichsweise geringere, mikrobielle Diversität von Prozesswässern aus PE/FBR-Systemen bewirken jedoch keine langzeitliche Inaktivierung Methanogener. Die entsprechende Behandlungsintensität (Zieltemperatur  $\approx 100$  °C,  $T > 60$  °C: 40 min) erlaubte nach einer temporären mikrobiellen Inaktivierung ein Wachstum Methanogener sowie weiterer prozessrelevanter Anaerobier, unter einer Produktbildung an  $\text{CH}_4$  von 0,62 zum Referenzwert.



**Abb. 71:** normierter  $CH_4$ -Ertrag unter Einsatz behandelten Inokulums (Bezug auf  $CH_4$ -Ertrag mit unbehandeltem Inokulum) in Abhängigkeit von der Zellzahl-Konzentration (Anaerobier) und dem jeweils vorliegenden Zellzahl-Reduktionsgrad im Inokulum

Die erforderliche Intensität einer thermischen Behandlung zur effektiven Unterbindung der Methanogenese in der Hydrolysestufe ist somit system- sowie prozessspezifisch und kann bereits mit Erhitzung des Methanisierungsablaufs auf 80 °C bei einer Temperaturerhöhung von 1,4 K/min erreicht sein.

Mit Kenntnis der im Standardgärverfahren ermittelten Mindestanforderungen für eine effektive, temperaturinduzierte Inaktivierung methanogener Mikroorganismen wurde die thermische Behandlung des Methanisierungsablaufs in die zweistufige Vergärung integriert. Die Anwendung einer thermischen Behandlung des Rezirkulats bei 85 °C für 60 min ermöglichte in der zweistufigen, mesophilen Fest-Flüssig-Vergärung eine effektive Inaktivierung Methanogener in der Hydrolysestufe, das in der um 90 % reduzierten Produktbildung an  $CH_4$  in der Hydrolysestufe deutlich wurde. Mit der thermischen Behandlung des Rezirkulats wurde der  $CH_4$ -Ertragsgrad in der Methanisierung um 20 % auf 0,80 gesteigert, und entsprach somit zu 98 % dem  $CH_4$ -Gesamtertragsgrad (Abb. 72). In der Gegenüberstellung der Fest-Flüssig-Vergärung von Maissilage ohne und mit Anwendung der thermischen Ablaufbehandlung geht aus den nahezu identischen  $CH_4$ -Ertragsgraden die ausschließliche Verlagerung der  $CH_4$ -Produktion in die Methanisierung hervor (Abb. A 25). Die Anlagerung der thermischen Rezirkulatbehandlung an den Vergärungsprozess ermöglicht bei ausschließlicher Nutzung des Methanisierungsgases eine nahezu verlustfreie Vergärung von Maissilage im PE/FBR-System (Abb. 72). Die Steigerung des  $CH_4$ -Ertragsgrades in der Methanisierung erfordert bei Nichtberücksichtigung des Hydrolysegases eine Erhöhung der Feststoffverweilzeit  $t_{90\%}$  um 4,6 d auf 21,1 d (vgl. Tab. 17).



**Abb. 72:** Änderung der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrade in Methanisierung und Hydrolyse bei Anwendung einer thermischen Rezikulatbehandlung (85 °C) in der zweistufigen Feststoffvergärung (ermittelt aus Maxima der Kurvenanpassungen)

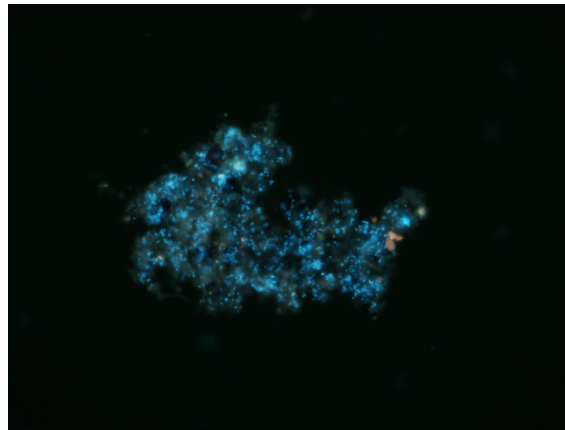
Die Einbindung einer thermischen Rezikulatbehandlung in die zweistufige ASBR-Vergärung zeigte gegenüber der Anwendung im PE/FBR-System einen geringeren Effekt. Die CH<sub>4</sub>-Produktion in der Hydrolysestufe wurde über die thermische Behandlung um 32 % vermindert, das zu einer Reduktion des CH<sub>4</sub>-Anteils am Gesamt-CH<sub>4</sub>-Volumen von 25 % auf 17 % führte. Der CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad der Methanisierung wurde um 0,11 auf 0,85 erhöht (vgl. Abb. 72). Wie den Kurvenverläufen in Abb. A 24 sowie den Daten in Tab. 17 zu entnehmen, erfordert die Erhöhung des CH<sub>4</sub>-Ertragsgrades bei ausschließlicher Verwertung des Methanisierungsprodukts eine Erhöhung der Feststoffverweilzeit um 4,2 d auf 22,4 d (t<sub>90%</sub>).

**Tab. 17:** Effekt der thermischen Behandlung des Rezikulats (RE) bei 85 °C in der zweistufigen Vergärung anhand des CH<sub>4</sub>-Ertragsgrades (Methanisierung, gesamt) sowie der Änderung erforderlicher Feststoffverweilzeiten in der Hydrolyse (t<sub>90%</sub>), ermittelt aus Daten der Kurvenanpassungen

Parameter		PE-HY 30 °C / FBR-ME 38 °C			ASBR-HY 54 °C / ASBR-ME 38 °C		
		RE unbehandelt MW V3/V4	RE behandelt V13		RE unbehandelt MW V9/V10	RE behandelt V14	
n <sub>CH<sub>4</sub> ME</sub>	[-]	0,68	0,80	<b>+0,12</b>	0,74	0,85	<b>+0,11</b>
t <sub>90%</sub> (ME)	[d]	16,41	21,05	<b>+4,63</b>	18,24	22,39	<b>+4,15</b>
n <sub>CH<sub>4</sub></sub>	[-]	0,83	0,82	<b>-0,01</b>	0,98	1,02	<b>+0,04</b>
t <sub>90%</sub>	[d]	23,16	21,61	<b>-1,55</b>	23,92	28,65	<b>+4,74</b>

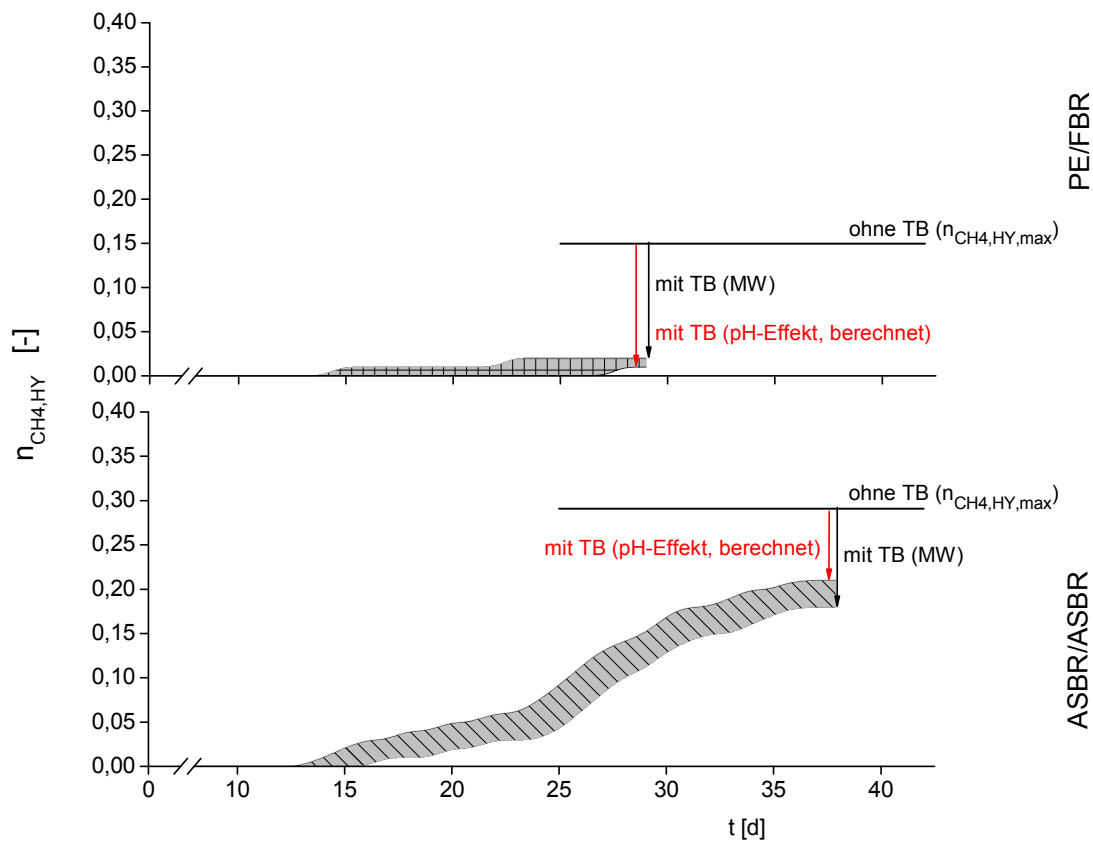
Der differente Effekt der Rezikulatbehandlung hinsichtlich der Unterdrückung methanogener Prozesse in der Hydrolysestufe im ASBR-System und Perkulations-FBR-System wird ver-

mutlich über die bereits beschriebene Diversität in der mikrobiellen Charakteristik bedingt. Das hohe Potenzial des ASBR-Methanisierungsablaufs zur Inokulation anaerober Abbauprozesse (vgl. Abb. 58) resultiert aus der vorliegenden mikrobiellen Diversität sowie hohen mikrobiellen Aktivität. Mit der Rezirkulation von Prozesswasser wird im ASBR-System ein hoher Inokulationsgrad der Hydrolysestufe mit fermentativen, als auch mit acetogenen und methanogenen Mikroorganismen gewährleistet, womit der Ablauf der gesamten anaeroben Prozesskette in der ersten Prozessstufe begünstigt wird. Unter Integration einer thermischen Ablaufbehandlung in den zweistufigen ASBR-Vergärungsprozess ist im Vergleich zur PE/FBR-Vergärung ebenfalls eine höhere mikrobielle Diversität im Rezirkulat anzunehmen, die jedoch mit steigender Behandlungsintensität verstärkt durch Endosporenbildner bestimmt wird. Der geringere Effekt einer thermischen Rezirkulatbehandlung im ASBR-System kann zudem aus der vorrangigen Existenz der Mikroorganismen in mikrobiellen Aggregaten resultieren (Abb. 73), womit die Inaktivierung der Methanogenen im Aggregatkern gegenüber isoliert vorkommenden Zellen erschwert wird (Kato et al. 1993).



**Abb. 73: Methanisierungsablauf ASBR-System, mikrobielles Aggregat (40fache Vergrößerung, Verdünnung 1:10); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm**

Ein Nebeneffekt der thermischen Rezirkulatbehandlung liegt im Herabsetzen der Gaslöslichkeit, mit der Folge eines verstärkten Austreibens gelöster Gasanteile an  $\text{CO}_2$  und der Reduzierung der Pufferwirkung des Rezirkulats. Die entsprechend verminderte  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Konzentration führt zunächst zu einer Anhebung des pH-Wertes im Rezirkulat. Die reduzierte Pufferkapazität im thermisch behandelten Rezirkulat bedingt einen zunächst starken pH-Abfall sowie langsamen pH-Anstieg in der Hydrolysestufe, und wirkt somit zusätzlich begünstigend in der Inhibition methanogener Organismen. Inwiefern die Verminderung der  $\text{CH}_4$ -Produktion in der Hydrolysestufe durch die Reduktion an Puffersubstanz im thermisch behandelten Rezirkulat und dementsprechend die Wirkung von Fermentationsprodukten induziert wird und den eigentlichen Effekt der thermischen Zelinaktivierung überlagert, kann über den beschriebenen Zusammenhang zwischen pH-Wert in der Hydrolyse und dem Verhältnis der Methanproduktionsrate in der Hydrolyse zur Gesamt-Methanproduktionsrate bestimmt werden (vgl. Abs.7.2.4.2).



**Abb. 74: pH-Einfluss in der Reduktion des  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrades in der Hydrolyse bei Anwendung einer thermischen Rezirkulatbehandlung in der zweistufigen-zweiphasigen Vergärung**

In der zweistufigen, mesophilen Fest-Flüssig-Vergärung mit integrierter thermischer Ablaufbehandlung bewirkte der pH-Effekt im Versuchszeitraum von 29 Tagen eine vollständige Überlagerung des Inaktivierungseffektes, was aus dem berechneten  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad in der Hydrolyse von 0,01 gegenüber dem Messwert von 0,02 sowie der negativen Differenz in der differentiellen Betrachtung hervorgeht (Abb. 74). Eine Aussage, inwiefern eine Unterdrückung methanogener Prozesse in der Hydrolysestufe im Fest-Flüssig-System durch eine thermische Zellinaktivierung erzielt wurde, konnte somit anhand des vorliegenden Effektes nicht getroffen werden.

Die Integration einer thermischen Ablaufbehandlung in das zweistufige ASBR-System führte zu deutlichen Verzögerungen im Einsetzen der  $\text{CH}_4$ -Produktion in der Hydrolyse, die zwischen Tag 11 und Tag 13 vollständig durch die vorliegenden pH-Verhältnisse begründet waren. Im weiteren Verlauf ging aus der Differenz zwischen dem berechneten und gemessenen  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrad in der ASBR-Hydrolyse die Reduktion der  $\text{CH}_4$ -Produktion durch eine verminderte methanogene Aktivität infolge der thermischen Behandlung hervor (Abb. 74).

## 8 Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Mit den Untersuchungen wurde eine hohe Eignung des zweistufigen-zweiphasigen ASBR-Verfahrens zur Monovergärung von Maissilage nachgewiesen. In Feststoffvergärungen ist das zweistufige ASBR-Verfahren durch eine höhere Leistungsfähigkeit im Vergleich zur Fest-Flüssig-Vergärung im PE/FBR-System charakterisiert, welche aus einem erhöhten Hydrolysierungsgrad des Feststoffes und Metabolisierungsgrad der Intermediate zu gasförmigen Produkten sowie einer erhöhten Umsatzrate resultiert. Die Präferenz des zweistufigen ASBR-Verfahrens zur Vergärung fester komplexer Einsatzstoffe ergibt sich im Einzelnen über folgende Vorteile:

- Erhöhte Substratausnutzungen und entsprechend reduzierte Aufkommen an festen Reststoffen
- Verbesserte Nutzungen vorliegender CH<sub>4</sub>-Potenziale
- Erhöhte Produktivitäten
- verminderte Feststoffverweilzeiten und entsprechend erhöhte Durchsätze

Auf Grundlage der Untersuchungsergebnisse kann das hohe Potenzial des zweistufigen-zweiphasigen ASBR-Verfahrens für die Monovergärung pflanzlicher Biomassen über folgende prozessspezifische Besonderheiten begründet werden:

- Über die Sedimentationsphasen werden in beiden Prozessstufen der Rückhalt partikulärer bzw. sedimentierbarer Substanz und aktiver Biomasse sichergestellt, eine weitgehende Separierung der Feststoffverweilzeit von der hydraulischen Verweilzeit bewirkt sowie stoffspezifische erforderliche Feststoffverweilzeiten gewährleistet.
- Die periodische Durchmischung (= Reaktionsphase) der ASBR-Hydrolyse bedingt eine Verteilung der Feststoffe in der Flüssigphase. In dem Zweiphasensystem wird die mikrobielle Oberflächenbesiedlung der Partikel begünstigt sowie der Stofftransport der Hydrolyseprodukte und deren Lösung in der Prozessflüssigkeit sichergestellt. Unvollständig hydrolysierte, nicht lösliche Intermediate (Molekülbruchstücke) sind als partikuläre, sedimentierbare und suspendierte Stoffe Bestandteile der Flüssigphase.
- Suspensionsstoffe werden über den Hydrolysatstrom aus der ASBR-Hydrolyse ausgetragen. Das Zwei-Phasen-Intermediat wird der ASBR-Methanisierung zugeführt. Der Feststofftransport im Hydrolysat ermöglicht gleichzeitig einen Transfer fermentativer Mikroorganismen in die Methanisierungsstufe. Die Ausbildung einer komplexen mikrobiellen Biozönose im Methanreaktor, welche den Ablauf hydrolytischer/acidogener Prozesse neben den Zielprozessen Acetogenese und Methanogenese ermöglicht, wird somit gefördert. Entsprechend erfolgt eine mikrobielle Degradation von Feststoffen zu Biogas in der ASBR-Methanisierung.
- Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Kompatibilität der Prozessstufen aus. Das zweiphasige Hydrolyseprodukt kann von der Methanisierung aufgenommen und vollständig metabolisiert werden. Die partielle Verlagerung des Feststoffabbaus in die Methanisierung wirkt zugunsten der Reduzierung der Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse. Die Zweistufigkeit des ASBR-Systems begünstigt insbesondere den

Lignocelluloseabbau durch die vorrangig in der Hydrolysestufe stattfindende physikalische Modifikation der enthaltenen Cellulose und der weiteren Metabolisierung der erzeugten Faserbruchstücke in der Methanisierung.

- Der Methanisierungsablauf als Rezirkulat zeigt eine optimale Inokulationscharakteristik, so dass hydrolytische und fermentative Prozesse mit Beschickung der ASBR-Hydrolyse unverzögert einsetzen.

Die limitierte Leistungsfähigkeit des PE/FBR-Systems in der Vergärung komplexer, pflanzlicher Materialien wird durch folgende Prozessspezifika bedingt:

- In der Perkulationshydrolyse besteht eine strikte Trennung zwischen Festphase und Flüssigphase, welche i.d.R. über den gesamten Prozessverlauf aufrecht erhalten wird. Entsprechend wird eine Wassersättigung des Substrates nicht erreicht, womit keine optimale Wasserleitfähigkeit im Feststoffkörper vorliegt.
- In der Perkulationshydrolyse wirkt die H<sub>2</sub>O-Bindung durch das Substrat unter der Bereitstellung geringer spezifischer Prozesswasservolumina zur Perkulation prozessbeeinflussend. Eine Feststoffperkulation, die den ungehinderten Ablauf fermentativer Prozesse sowie den Abtransport der löslichen Fermentationsprodukte sicher stellt, kann mitunter nicht gewährleistet werden. Die Auswaschung der löslichen Substratbestandteile und Hydrolyseprodukte setzt eine optimale Durchströmung des Festbettes, hinsichtlich der Erfassung des gesamten Festkörpervolumens, der Bereitstellung von Prozesswasservolumen zur Perkulation und der Perkulationsfrequenz, voraus.
- Substrat- und Molekülbruchstücke, die in der Feststoffhydrolyse zunächst durch Polymerspaltung entstehen, werden aufgrund der Filterwirkung des Feststoffkörpers vorwiegend in diesem zurückgehalten. Der Feststofftransfer in und über die intermediäre Flüssigphase ist stark begrenzt. Eine Substratbereitstellung für die Methanisierung erfordert die vollständige Hydrolyse der Feststoffkomponenten in lösliche Produkte im Perkulationsbett, was die Substratnutzung in der Perkulationshydrolyse limitiert.
- Eine langfristig hochleistungsfähige Festbettmethanisierung setzt den Einsatz weitgehend feststofffreier Hydrolysate voraus.
- Der hohe Separationsgrad zwischen Fest- und Flüssigphase in der Perkulation limitiert den Transport hydrolytisch aktiver Mikroorganismen in die Methanisierung. Das hydrolytische/fermentative Potenzial in der FBR-ME ist sehr gering. Eingebrachte Partikel werden vorrangig im FBR akkumuliert. Die Zufuhr hoher Anteile an partikulärer Substanz (z.B. durch den Einsatz vorbehandelter Substrate, anderer Materialien mit abweichender Charakteristik) bedingt infolge der Akkumulation eine zunehmende Reduzierung der aktiven Oberfläche und somit eine stete Abnahme der Leistungsfähigkeit des FBR.
- Die Prozesswasserrezirkulation im Fest-Flüssig-Verfahren stellt keine optimale Inokulation der Hydrolysestufe sicher, mit der Folge initialer Verzögerungen in der Feststoffhydrolyse.

Basierend auf den Ergebnissen der Prozess- und Leistungscharakterisierung der Vergärung von Maissilage in einem PE/FBR- und ASBR/ASBR-System können folgende Empfehlungen für einen effizienten Betrieb zweistufiger-zweiphasiger Vergärungssysteme im Einsatz komplexer Festsubstrate abgeleitet werden:

Um möglichst hohe Ertragsgrade am energetischen Potenzial sowie hohe Feststoffumsätze in der Vergärung pflanzlicher Biomassen bzw. allgemein in der Vergärung komplexer, fester Substrate in zweistufigen Systemen zu gewährleisten, ist grundsätzlich ein gasdichter thermophiler Betrieb der Hydrolysestufe zu empfehlen. Hohe  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade in der zweistufigen Vergärung pflanzlicher Biomassen resultieren i.d.R. aus  $\text{CH}_4$ -Produktionen in beiden Prozessstufen, deren Verlagerung in die Methanisierung, über die Steuerung relevanter Parameter (pH) in der Hydrolysestufe und die bedingte Inhibierung sensitiver methanogener Organismen, im Hinblick auf Substratausnutzungen, Produktausbeuten sowie Umsatzraten in der Hydrolyse nicht zu empfehlen ist. Prozessseparierend und effizienzsteigernd in einem zweistufigen System wirkt, über eine Verlagerung methanogener Prozesse in die Methanisierungsstufe, eine Inaktivierung methanogener Zellen im Rezirkulat und somit vor Eintrag in die Hydrolyse. In Abhängigkeit vom Vergärungssystem, von Zelldichten sowie dem Zellvorkommen in der Flüssigphase (einzelne Zellen, Vergesellschaftung in mikrobiellen Aggregaten) kann eine temporär effektive Zellinaktivierung über eine thermische Behandlung des Methanisierungsablaufes (Rezirkulats) erfolgen. Zu berücksichtigen ist dabei der zusätzliche Bedarf an thermischer Energie, der unter einer vorgesehenen Verstromung des produzierten Biogases in einem BHKW über dessen Abwärme gedeckt werden könnte. Eine entsprechende Isolation der Anlagenkomponenten zur Reduzierung der Wärmestrahlung und zum Wärmerecycling ist dabei vorzusehen. In alternativen Nutzungsformen (Einspeisung, Treibstoff) bzw. unter Integration oder Anlagerung weiterer Prozesse (Behandlung, Konversion) kann eine Schwachgasbereitstellung über die Hydrolyse zur Beheizung von Anlagenkomponenten erwünscht sein, womit auf aufwändige Maßnahmen zur effektiven Separierung der Teilprozesse verzichtet werden kann. Sind eine Verwertung des Hydrolysegases sowie Maßnahmen zur Reduzierung der Hydrolysegasproduktion nicht vorgesehen, können die Feststoffverweilzeiten in der Hydrolyse erheblich reduziert und der Durchsatz und die Produktivität entsprechend erhöht werden. Vor ökologischem und ökonomischem Hintergrund ist diese Strategie jedoch, durch die Bindung an einen stark erhöhten Substratbedarf infolge erhöhter Beschickungsfrequenzen sowie an hohe Gärrestaufkommen weitgehend zu meiden.

In möglichen Praxisanwendungen des zweistufigen ASBR-Verfahrens kann ein breites Substratspektrum berücksichtigt werden, das den Einsatz von Feststoffen wie pflanzlichen Biomassen, festen Exkrementen und festen biogenen Abfällen sowie zweiphasigen Abfallgemischen (z.B. Abfälle aus der Lebensmittelindustrie, Schlachtabfälle) umfasst. Die Eignung von Substraten für die Einsetzbarkeit im ASBR-Verfahren wird dabei ausschließlich über deren Rührfähigkeit und Sedimentationsvermögen bestimmt. Entsprechend der eingesetzten Maisilage ist für Häckselgut mit Schnittlängen bis zu 20 mm eine gute Rührbarkeit im ASBR anzunehmen. Als problematisch im ASBR-Betrieb sind einige halmartige Biomassen wie Gräser und Grünschnitt sowie unzerkleinerte, pflanzliche Materialien einzustufen. In Abhängigkeit von der Substratcharakteristik und dem Degradationsfortschritt liegen Differenzen im Sedimentationsvermögen und dementsprechend in den Anteilen an sedimentierbarer Partikulärschubstanz, Suspensionsstoffen und Schwimmstoffen sowie in der Ausprägung der jeweiligen Phasen vor. Entsprechend sind im ASBR-HY die Austragshöhen zum Abzug der



intermediären Flüssigphase substratspezifisch festzulegen. Die substratabhängige Phasenausbildung in der ASBR-HY ist zudem in der Rührerauslegung/-gestaltung zu berücksichtigen. Gut sedimentierbare Substanzen werden mit einem Schrägblattrührer und der resultierenden vorrangig axialen Strömung gut in der Flüssigphase verteilt. Der Ausbildung von Schwimmdecken kann über eine zusätzliche Anordnung eines Schrägblattrührers an der Phasengrenze entgegengewirkt und der mikrobielle Abbau des auftreibenden Materials durch die aktive Einbringung in die Flüssigphase gefördert werden. Der Energieaufwand für die Durchmischung des ASBR ist aufgrund des Phasenzyklus gegenüber dem CSTR stark reduziert. Der Austrag der festen Reststoffe aus dem Hydrolysesystem kann über einen Bodenablass im Fermenter oder entsprechende Austragstechnik (Feststoffpumpe, Förderschnecke) realisiert werden, das zugleich einen kontinuierlichen Hydrolysebetrieb ermöglichen würde. Um Frischwasserzusätze im Anlagenbetrieb zu minimieren, ist eine Separation der Feststoffe von der Flüssigphase im Reststoff vorzusehen. In der Vergärung von Maissilage im zweistufigen ASBR-Verfahren kann eine Feststoffakkumulation unter einem temporär auftretenden Feststofftransfer in die Methanisierung nicht festgestellt werden. Hinsichtlich des Feststoffdegradationsvermögens und der Potenzialnutzung unter einem kontinuierlichen Feststoffeintrag in den ASBR-ME, resultierend aus der Kombination mit mehreren ASBR-HY oder der Verwendung anderer Substrate, sowie der Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems wären ergänzende Untersuchungen empfehlenswert.

Für Perkolationshydrolysen ist das Substratspektrum über das Perkolationspotenzial der Feststoffschüttungen stark limitiert und somit im Wesentlichen auf pflanzliche Biomassen beschränkt. In Systemen mit kombinierter Perkolationshydrolyse und Festbettmethanisierung wird das Substratspektrum desweiteren über Feststoffausträge mit dem Perkolatstrom bestimmt. Der Einsatz von Substraten, die in der Perkolationshydrolyse an hohe Feststoffauswaschungen gebunden sind, sollte unter dem Aspekt der Bereitstellung einer langfristig hochleistungsfähigen Festbettmethanisierung vermieden werden. Andererseits ist die Kombination mit einem geeigneteren Methanisierungsverfahren für die entsprechende Intermediatcharakteristik (z.B. ASBR) vorzusehen. Über eine hohe Eignung zur Vergärung in PE/FBR-Systemen verfügen somit Substrate, die die Erzeugung eines nahezu feststofffreien Hydrolysats erlauben. In der Perkolationshydrolyse sind ausreichend hohe Prozesswasservolumina, unter Berücksichtigung der TR-/H<sub>2</sub>O-Abhängigkeit des spezifischen H<sub>2</sub>O-Bindevermögens des Substrates, bereitzustellen. Die H<sub>2</sub>O-Bindung während des Degradationsprozesses im Perkolationsystem ist substrat- und systemspezifisch und sollte für die Bereitstellung eines ausreichenden Prozesswasserüberschusses ermittelt werden. Hinsichtlich einer Reduzierung bzw. eines weitgehenden Verzichts auf Frischwasserzusätze ist die Nutzung der mit dem Substrat gegebenen Wasserkapazität über die Gewährleistung eines hohen Feststoffabbaugrades ( $\eta_{TR} > \eta_{TR,eff}$ ;  $\omega < 0$ ) anzustreben und eine entsprechende Bereitstellung von Speicherkapazitäten sicherzustellen. Weiterhin sind in Perkolationshydrolysen Fermenter, die hohe  $A_{G,FK}/V_{FK}$ -Verhältnisse (für Maissilage von mindestens 3,0 m<sup>-1</sup>) erlauben, empfehlenswert. Hohe Grundflächen in praxisrelevanten Garagenfermentern bieten im Hinblick auf eine realisierbare geringe Lagerungsdichte günstige Perkolationsbedingungen, womit auch unter hohen Raumbeladungen maximale Intermediatproduktionen anzunehmen sind.

## 9 Zusammenfassung

In der Vergärung fester komplexer Materialien sind vor dem Hintergrund einer Ausschöpfung vorliegender energetischer Potenziale unter einem effizienten Anlagenbetrieb generell zweistufige Verfahren zu bevorzugen. Das Ziel dieser Arbeit bestand, über die Erweiterung des grundlegenden Prozessverständnisses in der Vergärung komplexer Materialien, der Bestimmung leistungsbeeinflussender Prozessspezifika und relevanter Prozessbedingungen und dem Aufzeigen von Optimierungsmöglichkeiten, in der Ermittlung grundlegender Aspekte und Zusammenhänge für eine effektive Substratnutzung und effiziente Prozessführung in zweistufigen-zweiphasigen Feststoffvergärungen. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Vergärung von Maissilage im PE/FBR-System und ASBR/ASBR-System belegen dabei die potenziell hohe Leistungsfähigkeit von zweistufigen-zweiphasigen Systemen in der anaeroben Behandlung fester Einsatzstoffe.

Die Leistungsfähigkeit des Vergärungsprozesses wird maßgeblich über die Substrathydrolyse bestimmt. Ein hoher Feststoffdegradationsgrad sowie hohe Feststoffabbauraten sind Grundvoraussetzungen für einen effizienten Anlagenbetrieb, der Gewährleistung hoher  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade sowie möglichst geringer Feststoffverweilzeiten, und gleichzeitig häufiges Defizit von Feststoffvergärungen. Basierend auf diesen Zusammenhängen wurde der Fokus der Untersuchungen auf die Hydrolysestufe gerichtet. Wie die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen, wird die Feststoffhydrolyse grundsätzlich über die Milieubedingungen für die hydrolytisch und fermentativ aktive Mikroflora bestimmt und im zweistufigen Prozess z.T. über Einstellungen von Prozessparametern begünstigt. Die Ergebnisse der grundlegenden Optimierungsuntersuchungen im zweistufigen Fest-Flüssig-Verfahren (PE/FBR) belegen dabei die Relevanz einer thermophilen und gasdichten Fahrweise der Hydrolyse für einen leistungsfähigen, potenzialnutzenden Prozess. In der Gegenüberstellung der zweistufigen-zweiphasigen Verfahren in der Vergärung von Maissilage wurde eine höhere Leistungsfähigkeit des ASBR-Verfahrens ( $n_{\text{CH}_4, \text{max}}$ : 0,98) im Hinblick auf Substratausnutzungen, Produktausbeuten und dem Feststoffumsatz ermittelt. Die vergleichende Prozessanalyse der Vergärung im PE/FBR- und ASBR/ASBR-Verfahren diente der ursächlichen Erforschung dieses Effekts über die Bestimmung von Differenzen und die Ermittlung und Analyse beeinflussender, prozessspezifischer Faktoren. Über die Charakterisierung des Feststoffabbaus in beiden Hydrolysesystemen wurden höhere Reaktionsgeschwindigkeiten sowie Degradationsgrade in der ASBR-Hydrolyse ermittelt. Im Vergleich liegt in der Vergärung von Maissilage im ASBR-Verfahren nach 19 d ( $t_{90\%}$ ) ein Feststoffabbaugrad ( $\sigma_{\text{TR}}$ ) von 80 Ma.-% vor, welcher in der Perkolationshydrolyse nach 28 d ( $t_{90\%}$ ) ermittelt wird. Eine Beeinflussung der Prozessgeschwindigkeit wird über eine Erhöhung der mikrobiellen Substratverfügbarkeit, z.B. auch durch einen Aufschluss von Substrat- und Zellstrukturen in einem Vorbehandlungsprozess erreicht. Infolge der aufschlussbedingten Änderung der Substratcharakteristik zeigte die Anwendung thermisch vorbehandelter Maissilage ausschließliche Eignung für die Vergärung im ASBR-System. Unter der Substratvorbehandlung wurde unter gleichbleibender Potenzialnutzung eine Reduzierung der Feststoffverweilzeit um 4 d erzielt. Als limitierende Faktoren im Hinblick auf die mikrobielle Feststoffdegradation in der Perkolationshydrolyse

wurden der Wasserhaushalt im System, der Lagerungszustand des Substrates sowie die Charakteristik der flüssigen, intermediären Phase bestimmt. Milieubeeinflussend wirkt somit zudem das Hydrolyseverfahren über differente Bedingungen in der Substratzugänglichkeit und Oberflächenbesiedlung und im Stofftransfer in zwei separierten Phasen und Zweiphasengemischen. Die hohen Feststoffabbaugrade ( $\sigma$ TR) von maximal 89 Ma.-% in der ASBR-Vergärung resultieren im Wesentlichen aus der höheren mikrobiellen Substratzugänglichkeit in dem Zweiphasensystem und einer teilweisen Verlagerung fermentativer Prozesse in die Methanisierung über den Transport partikulärer Stoffe in der intermediären flüssigen Phase.

Vor der Zielstellung effiziente Feststoffvergärungsprozesse unter hoher Potenzialnutzung zu ermöglichen, lag ein weiterer Schwerpunkt in der Prozesscharakterisierung und vergleichenden Analyse, in der Untersuchung der methanogenen Aktivität in der Hydrolyse anhand der Produktion an  $\text{CH}_4$  und der Beschreibung der Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert und dementsprechend der Prozessführung im Hinblick auf die Rezirkulation von Methanisierungsablauf. In der Vergärung von Maissilage in den zweistufigen-zweiphasigen Systemen bestimmen  $\text{CH}_4$ -Produktionen in der Hydrolyse den Gesamtmethanertrag zu ca. 30 %. Eine Unterbindung bzw. Verminderung methanogener Aktivitäten über die Milieubedingungen im Hydrolysesystem (z.B. pH,  $\text{O}_2$ -Gehalt) erfolgt, aufgrund der Beeinflussung der gesamten mikrobiellen Biozönose sowie mitunter der Enzymreaktionen, grundsätzlich auf Kosten des  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrades. Eine Reduzierung methanogener Aktivitäten in der ersten Prozessstufe sollte daher über eine Unterbindung des Eintrags Methanogener in die Hydrolyse erfolgen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass mit einer thermischen Behandlung des Methanisierungsablaufs eine effektive Inaktivierung methanogener Zellen erzielt und Methanproduktionen in der Hydrolysestufe temporär vermieden werden können.

Auf Grundlage des gewonnenen Prozessverständnisses zur Feststoffvergärung in zweistufigen-zweiphasigen Systemen wurden leistungsbestimmende Faktoren und Zusammenhänge ermittelt und in den Empfehlungen für den Betrieb von zweistufigen Feststoffvergärungsanlagen berücksichtigt.

---

## Literaturverzeichnis

- Abdoun, E.; Weiland, P. (2009): Optimization of monofermentation from renewable raw materials by the addition of trace elements. Abschluss Symposium des Biogas Crops Network (BCN), Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 68, S. 69-78
- Ahring, B.K. (2003): Perspectives for anaerobic digestion. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 81, S. 1-30
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Moitzi, G.; Buga, S.; Zollitsch, W. (2002): Methanbildungsvormögen von Mais – Einfluss der Sorte, der Konservierung und des Erntezeitpunktes. Institut für Land-, Umwelt- und Energietechnik, Universität für Bodenkultur Wien; Endbericht Oktober 2002
- Amon, T.; Kryvoruchko, V.; Amon, B.; Reinhold, G.; Oechsner, H.; Schwab, M.; Weiland, P.; Linke, B. (2004): Biogaserträge von Energiepflanzen und Wirtschaftsdüngern - Laborversuchsergebnisse. Die Landwirtschaft als Energieerzeuger, Tagungsband zur KTBL-Tagung/KTBL-Schrift 420, Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Darmstadt
- Andrić, P.; Meyer, A.S.; Jensen, P.A.; Dam-Johansen, K. (2010): Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis: I. Significance and mechanism of cellobiose and glucose inhibition on cellulolytic enzymes. *Biotechnology Advances* 28, S. 308-324
- Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (1993): Thermophilic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38, S. 560-564
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B.K. (2003): Applications of the anaerobic digestion process. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 82, S. 1-32
- Balzer, T. (2011): Energetische Nutzung von Lignocellulose im Biogasprozess. Diplomarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus
- Batstone, D.J.; Keller, J.; Angelidaki, I.; Kalyuzhnyi, S.V.; Pavlostathis, S.G.; Rozzi, A.; Sanders, W.T.M.; Siegrist, H.; Vavilin, V.A. (2002): The IWA anaerobic digestion model no 1 (ADM1). *Water Science and Technology* 45 (10), S. 65-73
- Batstone, D.J.; Keller, J.; Blackall, L.L. (2004): The influence of substrate kinetics on the microbial community structure in granular anaerobic biomass. *Water Research* 38, S. 1390-1404
- Bayer, E.A.; Shimon, L.J.W.; Shoham, Y.; Lamed, R. (1998): Cellulosomes – structure and ultrastructure. *Journal of Structural Biology* 124, S. 221-234
- Beldman, G.; Voragen, A.G.J.; Rombouts, F.M.; Searle-van Leeuwen, M.F.; Pilnik, W. (1987): Adsorption and kinetic behavior of purified endoglucanases and exoglucanases of *Trichoderma viride*. *Biotechnology and Bioengineering* 30, S. 251-257
- BMWi (2014): Erneuerbare Energien im Jahr 2013. nach Angaben der AGEE-Stat, Stand 28.02.2014, Hrsg: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
- BMWi, BMU (2010): Energiekonzept. Hrsg: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- Borges, A.C.; Siman, R.R.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; Zaiat, M.; Foresti, E.; Borzani, W. (2004): Stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass: a behavior study when submitted to different fill times. *Water Science and Technology* 49 (11-12), S. 311-318
- Bothwell, M.K.; Daughhetee, S.D.; Chua, G.Y.; Wilson, D.B.; Walker, L.P. (1997): Binding capacities for *Thermomonospora fusca* E3, E4 and E5, the E3 binding domain, and *Trichoderma reesei* cbhi on avicel and bacterial microcrystalline cellulose. *Bioresource Technology* 60, S. 169-178
- Bundeschulgemeinschaft Kompost (1994): Methodenbuch zur Analyse von Kompost. Hrsg.: Bundeschulgemeinschaft Kompost e.V.
- Busch, G.; Buschmann, J. (2009): Vergärung von Maissilage in einer zweiphasigen Prozessführung – Forschungsergebnisse und Erfahrungen bei der praktischen Umsetzung in technischen Anlagen. Abschluss Symposium des Biogas Crops Network (BCN), Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 68, S. 153-168

- Busch, G.; Großmann, J.; Sieber, M.; Burkhardt, M. (2008): A new and sound technology for biogas from solid waste and biomass. *Water Air Soil Pollution: Focus* (2009) 9, S. 89-97
- Buschmann, J.; Busch, G. (2012): Prozessoptimierung in der zweiphasigen/zweistufigen Vergärung fester Biomassen – Vergärung von Maissilage im Perkolations-Festbett-System und ASBR-System. 2. Öffentliches Symposium des Biogas Crops Network (BCN), Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 79, S. 22-33
- Buschmann, J.; Busch, G. (2012): Steigerung der Effizienz zweistufiger Vergärungsprozesse durch Reduzierung energetischer Verluste in der Hydrolyse. *Müll und Abfall* 03/12, S. 135-139
- Buschmann, J.; Busch, G.; Burkhardt, M. (2009): Double stage dry-wet-fermentation – start-up of a pilot biogas plant. Tagungsbeitrag, VI International Conference for Renewable Energy, Energy Saving and Energy Education, Havanna
- Cappenberg, T.E. (1975): A study of mixed continuous cultures of sulfate-reducing and methane-producing bacteria. *Microbial Ecology* 2, S. 61-67
- Chae, K.-J.; Choi, M.-J.; Kim, K.-Y.; Ajayi, F.F.; Chang, I.-S.; Kim, I.S. (2010): Selective inhibition of methanogens for the improvement of biohydrogen production in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 35, S. 13379-13386
- Chen, Y.; Cheng, J.J.; Creamer, K.S. (2008): Inhibition of anaerobic digestion process: a review. *Bioresource Technology* 99, S. 4044-4064
- Cohen, Y. (2001): Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. *Bioresource Technology* 77, S. 257-274
- Cysneiros, D.; Banks, C.J.; Heaven, S. (2008): Anaerobic digestion of maize in coupled leach-bed and anaerobic filter reactors. *Water Science and Technology* 58 (7), S. 1505-1511
- Cysneiros, D.; Banks, C.J.; Heaven, S.; Karatzas, K.-A.G. (2012): The role of phase separation and feed cycle length in leach beds coupled to methanogenic reactors for digestion of a solid substrate (Part 1): Optimisation of reactors performance. *Bioresource Technology* 103, S. 56-63
- Daffonchio, D.; Thaveesri, J.; Verstraete, W. (1995): Contact angle measurement and cell hydrophobicity of granular sludge from upflow anaerobic sludge bed reactors. *Applied and Environmental Microbiology* 61 (10), S. 3676-3680
- Dague, R.R.; Habben, C.E.; Pidaparti, S.R. (1992): Initial studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology* 26 (9-11), S. 2429-2432
- Demirel, B.; Yenigün, O. (2002): Two-phase anaerobic digestion processes: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, S. 743-755
- Deublein, D.; Steinhauser, A. (2008): *Biogas from waste and renewable resources*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- Dugba, P.N.; Zhang, R. (1999): Treatment of dairy wastewater with two-stage anaerobic sequencing batch reactor systems – thermophilic versus mesophilic operations. *Bioresource Technology* 68, S. 225-233
- Eder, B.; Mukengele, M.; Papst, C.; Darnhofer, B.; Oechsner, H.; Eder, J. (2008): Der ideale Typ. *Biogas Journal* 1/08, S. 29-35
- Eriksson, I.; Haglind, I.; Lidbrandt, O.; Salmen, L. (1991): Fiber swelling favoured by lignin softening. *Wood Science and Technology* 25, S. 135-144
- Fengel, D.; Wegener, G. (2003): *Wood – chemistry, ultrastructure, reactions*. Kessel Verlag, Remagen
- Fernandes, L.; Kennedy, K.J.; Ning, Z. (1993): Dynamic modeling of substrate degradation in sequencing batch anaerobic reactors (SBAR). *Water Research* 27 (11), S. 1619-1628
- Fietzke, J. (2012): Vergärung von Maissilage in einer zweistufigen Flüssigfermentation unter Nutzung einer Vorbehandlungsmethode. Studienarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus
- FNR (2012): Basisdaten Bioenergie Deutschland. Hrsg: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
- FNR (2013): Massebezogener Substrateinsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen 2012. Grafik; Hrsg: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.

- Fuchs, G. (Hrsg.); begr. v. Schlegel, H.-G. (2007): Allgemeine Mikrobiologie. 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Fujishima, S.; Miyahara, T.; Noike, T. (2000): Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production. *Water Science and Technology* 41 (3), S. 119-127
- Gallert, C.; Bauer, S.; Winter, J. (1998): Effect of ammonia on the anaerobic degradation of protein by a mesophilic and thermophilic biowaste population. *Applied Microbiology and Biotechnology* 50, S. 495-501
- Gavala, H.N.; Angelidaki, I.; Ahring, B.K. (2003): Kinetics and modeling of anaerobic digestion process. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 81, S. 57-93
- Georgacakis, D.; Sievers, D.M.; Iannotti, E.L. (1982): Buffer stability in manure digesters. *Agricultural Wastes* 4, S. 427-441
- Golkowska, K.; Greger, M. (2013): Anaerobic digestion of maize and cellulose under thermophilic and mesophilic conditions – a comparative study. *Biomass and Bioenergy* 56, S. 545-554
- Golkowska, K.; Sibisi-Beierlein, N.; Greger, M. (2012): Kinetic considerations on thermophilic digestion of maize silage at different feeding modes. *Chemie Ingenieur Technik* 84 (9), S. 1551-1558
- Gonzalez-Gil, G.; Lens, P.N.L.; Van Aelst, A.; Van As, H.; Versprille, A.I.; Lettinga, G. (2001): Cluster structure of anaerobic aggregates of an expanded granular sludge bed reactor. *Applied and Environmental Microbiology* 67 (8), S. 3683-3692
- Gronauer, A.; Andrade, D.; Bauer, C.; Effenberger, M.; Heuwinkel, H.; Lebuhn, M.; Marin-Perez, C. (2009): Prozessoptimierung – Ein Zusammenspiel von Technik und Mikrobiologie. *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven*, Tagungsband zum KTBL/FNR-Biogas-Kongress, 15.-16.09.2009 Weimar, Gülzower Fachgespräche Band 32 (Hrsg. FNR)
- Guiot, S.R.; Pauss, A.; Costerton, J.W. (1992): A structured model of the anaerobic granule consortium. *Water Science and Technology* 25 (7), S. 1-10
- Hahn, F.; Lindner, J.; Zielonka, S.; Lemmer, A. (2012): Optimierung der Hydrolyse durch gezielte pH-Wert Steuerung. 2. Öffentliches Symposium des Biogas Crops Network (BCN), Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 79, S. 45-57
- Halliwell, G. (1966): Solubilization of native and derived forms of cellulose by cell-free microbial enzymes. *Biochemical Journal* 100, S. 315-320
- Hao, L.-P.; Lü, F.; Li, L.; Shao, L.-M.; He, P.-J. (2012): Shift of pathways during initiation of thermophilic methanogenesis at different initial pH. *Bioresource Technology* 126, S. 418-424
- Hartmann, H. (2001): Brennstoffzusammensetzung und -eigenschaften. In: Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (Hrsg.) - *Energie aus Biomasse*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Hecht, M. (2008): Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Dissertation, Hohe Landwirtschaftliche Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn
- Helfer, A.; Merrettig-Bruns, U. (2001): Testverfahren zur aeroben biologischen Abbaubarkeit von Feststoffen. In: Kämpfer, P.; Weißenfels, W.D. (Hrsg.) – *Biologische Behandlung organischer Abfälle*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Henrissat, B. (1994): Cellulases and their interaction with cellulose. *Cellulose* 1, S. 169-196
- Henze, M.; Harremoës, P. (1983): Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors – a literature review. *Water Science and Technology* 15, S. 1-101
- Hill, D.T.; Nordstedt, R.A. (1980): Modelling Techniques and computer simulation of agricultural waste treatment processes. *Agricultural Wastes* 2, S. 135-156
- Hinken, L.; Urban, I.; Haun, E.; Urban, I.; Weichgrebe, D.; Rosenwinkel, K.-H. (2008): The valuation of malnutrition in the mono-digestion of maize silage by anaerobic batch tests. *Water Science and Technology* 58 (7), S. 1453-1459
- Hulshoff Pol, L.W.; de Castro Lopes, S.I.; Lettinga, G.; Lens, P.N.L. (2004): Anaerobic sludge granulation. *Water Research* 38, S. 1376-1389

- Hulshoff Pol, L.W.; De Zeeuw, W.J.; Velzeboer, C.T.M.; Lettinga, G. (1983): Granulation in UASB-Reactors. *Water Science and Technology* 15, S. 291-304
- Infantes, D.; Gonzalez del Campo, A.; Villasenor, J.; Fernandez, F.J. (2011): Influence of pH, temperature and volatile fatty acids on hydrogen production by acidogenic fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, S. 15595-15601
- Kaiser, F.L. (2007): Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Biogasreaktoren. Dissertation, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Technische Universität München
- Karakashev, D.; Batstone, D.J.; Angelidaki, I. (2005): Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors. *Applied and Environmental Microbiology* 71 (1), S. 331-338
- Kato, M.T.; Field, J.A.; Lettinga, G. (1993): High tolerance of methanogens in granular sludge to oxygen. *Biotechnology and Bioengineering* 42 (11), S. 1360-1366
- Kiener, A.; Leisinger, T. (1983): Oxygen sensitivity of methanogenic bacteria. *Systematic and Applied Microbiology* 4, S. 305-312
- Kim, I.S.; Hwang, M.H.; Jang, N.J.; Hyun, S.H.; Lee, S.T. (2004): Effect of low pH on the activity of hydrogen utilizing methanogen in biohydrogen process. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (11), S. 1133-1140
- Kim, M.; Ahn, Y.H.; Speece, R.E. (2002): Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research* 36, S. 4369-4385
- Klocke, M.; Nettmann, E.; Bergmann, I. (2009): Mikrobielle Diversität in Biogasreaktoren bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen. *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven*, Tagungsband zum KTBL/FNR-Biogas-Kongress, 15.-16.09.2009 Weimar, Gülzower Fachgespräche Band 32 (Hrsg. FNR)
- Koch, K. (2010): Verfahrenstechnische Untersuchungen und mathematische Modellierung der Prozesse bei der Vergärung von Grassilage. Dissertation, Berichte aus der Siedlungswasserwirtschaft, Nr. 201, Technische Universität München
- Kraemer, J.T.; Bagley, D.M. (2007): Improving the yield from fermentative hydrogen production. *Biotechnology Letters* 29, S. 685-695
- Kroiss, H. (1986): Anaerobe Abwasserreinigung. *Wiener Mitteilungen, Wasser-Abwasser-Gewässer*, Bd. 62
- Kroiss, H.; Svardal, K. (2005): Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: Bischofsberger, W. u.a. (Hrsg.) - *Anaerobtechnik*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- KTBL (2010): Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Heft 88, Hrsg.: Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., Darmstadt
- Kumar, R.; Singh, S.; Singh, O.V. (2008): Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35, S. 377-391
- Kunst, S. (2005): Mikrobiologische Grundlagen. In: Bischofsberger, W. u.a. (Hrsg.) - *Anaerobtechnik*, 2. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Kusch, S. (2007): Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierlich betriebenen Feststofffermentationsanlagen. Dissertation, Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim, Herbert Utz Verlag
- Kusch, S.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2008): Biogas production with horse dung in solid-phase digestion systems. *Bioresource Technology* 99, S. 1280-1292
- Ladisch, M.R.; Lin, K.W.; Voloch, M.; Tsao, G.T. (1983): Process considerations in the enzymatic hydrolysis of biomass. *Enzyme and Microbial Technology* 5, S. 82-102
- Lamed, R.; Setter, E.; Bayer, E.A. (1983): Characterization of a cellulose-binding, cellulose-containing complex in *Clostridium thermocellum*. *Journal of Bacteriology* 156 (2), S. 828-836
- Larsen, T.A.; Harremoës, P. (1994): Modelling of experiments with colloidal organic matter in biofilm reactors. *Water Science and Technology* 29 (10-11), S. 479-486

- Lay, J.-J.; Li, Y.-Y.; Noike, T. (1997): Influences of pH and moisture content on the methane production in high-solids sludge digestion. *Water Research* 31 (6), S. 1518-1524
- Lazarova, V.; Manem, J. (1995): Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water Research* 29 (10), S. 2227-2245
- Lebuhn, M.; Liu, F.; Heuwinkel, H.; Gronauer, A. (2008): Biogas production from mono-digestion of maize silage – long term process stability and requirements. *Water Science and Technology* 58, S. 1645-1651
- Lehtomäki, A.; Björnsson, L. (2006): Two-stage anaerobic digestion of energy crops: methane production, nitrogen mineralisation and heavy metal mobilisation. *Environmental Technology* 27, S. 209-218
- Lehtomäki, A.; Huttunen, S.; Lehtinen, T.M.; Rintala, J.A. (2008): Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. *Bioresource Technology* 99, S. 3267-3278
- Leven, L.; Eriksson, A.R.B.; Schnürer, A. (2007): Effect of process temperature on bacterial and archaeal communities in two methanogenic bioreactors treating organic household waste. *FEMS Microbiology Ecology* 59, S. 683-693
- Liu, I.-C.; Whang, L.-M.; Ren, W.-J.; Lin, P.-Y. (2011): The effect of pH on the production of biohydrogen by clostridia: thermodynamic and metabolic considerations. *International Journal of Hydrogen Energy* 36, S. 439-449
- Liu, T.; Sung, S. (2002): Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. *Water Science and Technology* 45, S. 113-120
- Lynd, L.R.; Weimer, P.J.; van Zyl, W.H.; Pretorius, I.S. (2002): Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66 (3), S. 506-577
- Madigan, M.T.; Martinko, J.M. (2006): *Brock Mikrobiologie*. 11. Auflage, Pearson Education, München
- Mähnert, P. (2007): *Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle*. Dissertation, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Humboldt-Universität zu Berlin
- Mantanis, G.I.; Young, R.A.; Rowell, R.M. (1994): Swelling of wood, part 1 swelling in water. *Wood Science and Technology* 28, S. 119-134
- Marsh, P.B. (1957): Microscopic observations on cotton fibers subjected to enzymatic degradation. *Textile Research Journal* 27, S. 913-916
- McCarty, P.L.; Smith, D.P. (1986): Anaerobic wastewater treatment. *Environmental Science & Technology* 20 (12), S. 1200-1206
- McHugh, S.; Carton, M.; Collins, G.; O'Flaherty, V. (2004): Reactor performance and microbial community dynamics during anaerobic biological treatment of wastewaters at 16-37°C. *FEMS Microbiology Ecology* 48, S. 369-378
- McHugh, S.; Carton, M.; Mahony, T.; O'Flaherty, V. (2003): Methanogenic population structure in a variety of anaerobic bioreactors. *FEMS Microbiology Letters* 219, S. 297-304
- Medve, J.; Karlsson, J.; Lee, D.; Tjerneld, F. (1998): Hydrolysis of microcrystalline cellulose by cellobiohydrolase I and endoglucanase II from *Trichoderma reesei*: adsorption, sugar production pattern and synergism of the enzymes. *Biotechnology and Bioengineering* 59 (5), S. 621-634
- Michaelis, L.; Menten, M.L. (1913): Die Kinetik der Invertinwirkung. *Biochemische Zeitschrift* 49, S. 333-369
- Mosier, N.S.; Hall, P.; Ladisch, C.M.; Ladisch, M.R. (1999): Reaction kinetics, molecular action, and mechanisms of cellulolytic proteins. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology* 65, S. 23-39
- Nettmann, E.; Bergmann, I.; Pramschüfer, S.; Mundt, K.; Plogsties, V.; Herrmann, C.; Klocke, M. (2010): Polyphasic Analyses of methanogenic archaeal communities in agricultural biogas plants. *Applied and Environmental Microbiology* 76 (8), S. 2540-2548
- Noike, T.; Endo, G.; Chang, J.-E.; Yaguchi, J.-I.; Matsumoto, J.-I. (1985): Characteristics of carbohydrate degradation and the rate-limiting step in anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* 27, S. 1482-1489



- O'Keefe, D.M.; Chynoweth, D.P. (2000): Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells. *Bioresource Technology* 72, S. 55-66
- O'Sullivan, C.A.; Burrell, P.C.; Clarke, W.P.; Blackall, L.L. (2005): Structure of a cellulose degrading bacterial community during anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering* 92 (7), S. 871-878
- Oechsner, H.; Lemmer, A.; Preißler, D.; Zielonka, S. (2009): Die Hydrolysephase bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe – Führt sie zu Effizienzsteigerung? *Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven, Tagungsband zum KTBL/FNR-Biogas-Kongress, 15.-16.09.2009 Weimar, Gülzower Fachgespräche Band 32 (Hrsg. FNR)*
- Oh, S.-E.; Van Ginkel, S.; Logan, B.E. (2003): The relative effectiveness of pH control and heat treatment for enhancing biohydrogen gas production. *Environmental Science & Technology* 37 (22), S. 5186-5190
- Osuna, M.B.; Zandvoort, M.H.; Iza, J.M.; Lettinga, G.; Lens, P.N.L. (2002): Effect of trace element addition on volatile fatty acid conversions in anaerobic granular sludge reactor. *Environmental Technology* 24, S. 573-587
- Oude Elferink, S.J.W.H.; Luppens, S.B.I.; Marcelis, C.L.M.; Stams, A.J.M. (1998): Kinetics of acetate oxidation by two sulfate reducers isolated from anaerobic granular sludge. *Applied and Environmental Microbiology* 64 (6), S. 2301-2303
- Pavlostathis, S.G.; Giraldo-Gomez, E. (1991): Kinetics of anaerobic treatment. *Water Science and Technology* 24 (8), S. 35-59
- Pereboom, J.H.F. (1997): Strength characterization of microbial granules. *Water Science and Technology* 36 (6-7), S. 141-148
- Pohland, F.G.; Ghosh, S. (1971): Developments in anaerobic stabilization of organic wastes – the two-phase concept. *Environmental Letters* 1, S. 255-266
- Pommier, S.; Chenu, D.; Quintard, M.; Lefebvre, X. (2007): A logistic model for the prediction of the influence of water on the solid waste methanization in landfills. *Biotechnology and Bioengineering* 97 (3), S. 473-482
- Preißler, D.; Lemmer, A.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2007): Güllefreie Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen. *Progress in Biogas, Stuttgart-Hohenheim, Tagungsband*, S. 233-237
- Rademacher, A.; Nolte, C.; Schönberg, M.; Klocke, M. (2012): Temperature increase from 55 to 75°C in a two-phase biogas reactor result in fundamental alterations within the bacterial and archaeal community structure. *Applied Microbiology and Biotechnology* 96, S. 565-576
- Ratusznei, S.M.; Rodrigues, J.A.D.; Camargo, E.F.M.; Zaiat, M.; Borzani, W. (2001): Influence of agitation rate on the performance of a stirred anaerobic sequencing batch reactor containing immobilized biomass. *Water Science and Technology* 44 (4), S. 305-312
- Rendler, C. (2011): Vergärung von Maissilage unter Nutzung einer zweistufigen Flüssigvergärung. Bachelorarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus
- Rittmann, B.E.; Pettis, M.; Reeves, H.W.; Stahl, D.A. (1999): How biofilm clusters affect substrate flux and ecological selection. *Water Science and Technology* 39 (7), S. 99-105
- Rodriguez, J.; Kleerebezem, R.; Lema, J.M.; Van Loosdrecht, M.C.M. (2006): Modeling product formation in anaerobic mixed culture fermentations. *Biotechnology and Bioengineering* 93 (3), S. 592-606
- Sanders, W.T.M.; Geerink, M.; Zeeman, G.; Lettinga, G. (2000): Anaerobic hydrolysis kinetics of particulate substrate. *Water Science and Technology* 41 (3), S. 17-24
- Scherer, P.A. (2001): Mikrobiologie der Vergärung von festen Abfallstoffen. In: Kämpfer, P.; Weißenfels, W.D. (Hrsg.) – *Biologische Behandlung organischer Abfälle*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- Scherer, P.A., Sahm, H. (1981): Effect of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*. *Acta Biotechnologica* 1, S. 57-65

- Schieder, D.; Ellenrieder, J.; Faulstich, M. (2009): Kombinierte mechanisch-enzymatische Vorbehandlung zum verbesserten Substrataufschluss bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe. Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, Band 1, LfL-Schriftenreihe 15
- Schink, B. (2007): Wachstum und Ernährung von Mikroorganismen. In: Fuchs, G. (Hrsg.) – Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag
- Schlegel, H.G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage, Georg Thieme Verlag
- Schmidt, J.E.; Ahring, B.K. (1996): Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering* 49 (3), S. 229-246
- Schönberg, M.; Linke, B. (2012): Prozessoptimierung in der zweiphasigen/zweistufigen Vergärung fester Biomassen. 2. Öffentliches Symposium des Biogas Crops Network (BCN), Bornimer Agrartechnische Berichte Heft 79, S. 34-44
- Schwarz, W.H. (2001): The cellulosome and cellulose degradation by anaerobic bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology* 56, S. 634-649
- Schwarz, W.H. (2013): Mikrobiologie bei der Hydrolyse in Biogasanlagen. Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven, Tagungsband zum FNR/KTBL-Kongress, 10.-11.09.2013 Kassel, KTBL-Schrift 501 (Hrsg. KTBL)
- Sekiguchi, Y.; Kamagata, Y.; Nakamura, K.; Ohashi, A.; Harada, H. (1999): Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules. *Applied and Environmental Microbiology* 65 (3), S. 1280-1288
- Selling, R.; Hakansson, T.; Björnsson, L. (2008): Two-stage anaerobic digestion enables heavy metal removal. *Water Science and Technology* 57 (4), S. 553-558
- Shimada, T.; Morgenroth, E.; Tandukar, M.; Pavlostathis, S.G.; Smith, A.; Raskin, L.; Kilian, R.E. (2011): Synthrophic acetate oxidation in two-phase (acid-methane) anaerobic digesters. *Water Science and Technology* 64, S. 1812-1820
- Shizas, I.; Bagley, D.M. (2002): Improving anaerobic sequencing batch reactor performance by modifying operational parameters. *Water Research* 36, S. 363-367
- Shoham, Y.; Lamed, R.; Bayer, E.A. (1999): The cellulosome concept as an efficient microbial strategy for the degradation of insoluble polysaccharides. *Trends in Microbiology* 7 (7), S. 275-281
- Sieber, M. (2012): Grundlegende Untersuchungen zu einem neuentwickelten zweistufigen Trocken-Nass-Vergärungsverfahren. Dissertation, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, Brandenburgische Technische Universität Cottbus
- Singh, S.P.; Prerna, P. (2009): Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, S. 1569-1575
- Smith, M.R.; Mah, R.A. (1978): Growth and methanogenesis by *Methanosarcina* Strain 227 on acetate and methanol. *Applied and Environmental Microbiology* 36 (6), S. 870-879
- Song, H.; Clarke, W.P.; Blackall, L.L. (2005): Concurrent microscopic observations and activity measurements of cellulose hydrolyzing and methanogenic populations during batch anaerobic digestion of crystalline cellulose. *Biotechnology and Bioengineering* 91 (3), S. 369-378
- Stams, A.J.M.; Oude Elferink, S.J.W.H.; Westermann, P. (2003): Metabolic interactions between methanogenic consortia and anaerobic respiring bacteria. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 81, S. 31-56
- Sung, S.; Dague, R.R. (1995): Laboratory studies on the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research* 67 (3), S. 294-301
- Thaveesri, J.; Daffonchio, D.; Liessens, B.; Vandermeren, P.; Verstraete, W. (1995): Granulation and sludge bed stability in upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to surface thermodynamics. *Applied and Environmental Microbiology* 61 (10), S. 3681-3686
- Timur, H.; Öztürk, I. (1999): Anaerobic sequencing batch reactor treatment of landfill leachate. *Water Research* 33 (15), S. 3225-3230
- Valdez-Vazquez, I.; Poggi-Varaldo, H.M. (2009): Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, S. 1000-1013

- Valdez-Vazquez, I.; Rios-Leal, E., Esparza-Garcia, F., Cecchi, F., Poggi-Varaldo, H.M. (2005): Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for H<sub>2</sub> production from organic waste: mesophilic versus thermophilic regime. *International Journal of Hydrogen Energy* 30, S. 1383-1391
- Vavilin, V.A.; Fernandez, B.; Palatsi, J.; Flotats, X. (2008): Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: an overview. *Waste Management* 28, S. 939-951
- Vavilin, V.A.; Rytov, S.V.; Lokshina, L.Ya. (1996): A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. *Bioresource Technology* 56, S. 229-237
- VDI-Richtlinie 4630 (2006): Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Beuth Verlag
- Visser, A.; Gao, Y.; Lettinga, G. (1993): Effects of pH on methanogenesis and sulphate reduction in thermophilic (55°C) UASB reactors. *Bioresource Technology* 44, S. 113-121
- Wang, H.; Vuorela, M.; Keränen, A.-L.; Lehtinen, T.M.; Lensu, A.; Lehtomäki, A.; Rintala, J. (2010): Development of microbial populations in the anaerobic hydrolysis of grass silage for methane production. *FEMS Microbiology Ecology* 72, S. 496-506
- Wang, J.; Wan, W. (2009): Factors influencing fermentative hydrogen production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 34, S. 799-811
- Wang, Y.; Zhang, Y.; Wang, J.; Meng, L. (2009): Effects of volatile fatty acid concentrations on methane yield and methanogenic bacteria. *Biomass and Bioenergy* 33, S. 848-853
- Ward, A.J.; Hobbs, P.J.; Holliman, P.J.; Jones, D.L. (2008): Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99, S. 7928-7940
- Weiland, P. (2001): Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate. VDI-Berichte 1620, S. 19-32
- Weiland, P. (2003): Production and energetic use of biogas from energy crops and wastes in Germany. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 109, S. 263-274
- Weiland, P. (2010): Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology* 85, S. 849-860
- Welper, L.L.; Sung, S.; Dague, R.R. (1997): Laboratory studies on the temperature-phased ASBR system. *Water Science and Technology* 36 (2-3), S. 295-302
- Wirtz, R.A.; Dague, R.R. (1996): Enhancement of granulation and start-up in the anaerobic sequencing batch reactor. *Water Environment Research* 68 (5), S. 883-892
- Wolf, K.-H. (1991): Kinetik in der Bioverfahrenstechnik. Behr's Verlag, Hamburg
- Wootton, M.; Bamunuarachchi, A. (1978): Water binding capacity of commercial produced native and modified starches. *Starch/Stärke* 30 (9), S. 306-309
- Wu, W.-M.; Jain, M.K.; Zeikus, J.G. (1996): Formation of fatty acid-degrading, anaerobic granules by defined species. *Applied and Environmental Microbiology* 62 (6), S. 2037-2044
- Xiao, K.K.; Guo, C.H.; Zhou, Y.; Maspolim, Y.; Wang, J.Y.; Ng, W.J. (2013): Acetic acid inhibition on methanogens in a two-phase anaerobic process. *Biochemical Engineering Journal* 75, S.1-7
- Zaiat, M.; Rodrigues, J.A.D.; Ratusznei, S.M.; de Camargo, E.F.M.; Borzani, W. (2001): Anaerobic sequencing batch reactors for wastewater treatment: a developing technology. *Applied Microbiology and Biotechnology* 55, S. 29-35
- Zhang, L.; Jahng, D. (2012): Long-term anaerobic digestion of food waste stabilized by trace elements. *Waste Management* 32, S. 1509-1515
- Zhang, P.; Chen, Y.; Zhou, Q. (2009): Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: effect of pH. *Water Research* 43, S. 3735-3742
- Zhang, Y.-H.P.; Lynd, L.R. (2004): Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering* 88 (7), S. 797-824

- 
- Zielonka, S. (2013): Untersuchungen zur zweiphasigen Vergärung von Grassilage. Dissertation, Fakultät Agrarwissenschaften, Universität Hohenheim; Forschungsbericht Agrartechnik VDI-MEG 516
- Zoetemeyer, R.J.; van den Heuvel, J.C.; Cohen, A. (1982): PH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digester. *Water Research* 16, S. 303-311
- Zverlov, V.V.; Hiegl, W.; Köck, D.E.; Kellermann, J.; Köllmeier, T.; Schwarz, W.H. (2010): Hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic degradation of plant biomass. *Engineering in Life Sciences* 10 (6), S. 528-536
- Zwietering, M.H.; Jongenburger, I.; Rombouts, F.M.; Van 't Riet, K. (1990): Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology* 56 (6), S. 1875-1881

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Mikrobieller anaerober Abbau von Biomasse (verändert nach Klocke et al. 2009; Ahring 2003) .....	4
Abb. 2:	Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes $P_{H_2}$ auf die Energetik mikrobieller Umsetzungen (Scherer 2001) .....	6
Abb. 3:	Struktur eines Granules, in Verbindung mit einem Substrat- (Glucose) und Produkt-Diffusions-Modell (nach Giuot et al. 1992).....	10
Abb. 4:	schematische Darstellung der Transportprozesse durch die Zellmembran für hohe und geringe extrazelluläre pH-Werte (verändert nach Rodriguez et al. 2006) .....	15
Abb. 5:	Dissoziation von $NH_3$ und $H_2S$ in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur: ... 25°C; - - - 37°C; — 60°C (Stams et al. 2003) .....	19
Abb. 6:	Anordnung der Lignocellulosebestandteile in der pflanzlichen Zellwand (Fengel, Wegener 2003) .....	21
Abb. 7:	Verfahrensprinzip (schematisch) der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung .....	25
Abb. 8:	Stufenprinzip des Anaerobic Sequencing Batch Reaktors (verändert nach Dague et al. 1992) .....	26
Abb. 9:	Verfahrensprinzip (schematisch) der zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung .....	28
Abb. 10:	Konzentrationsprofil (TR, oTR) des ASBR-Methanreaktors nach ca. 70 Wochen Betriebszeit, Phasencharakterisierung .....	29
Abb. 11:	Prinzipieller Versuchsaufbau zur zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR-System) .....	38
Abb. 12:	Prinzipieller Versuchsaufbau zur zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung (ASBR/ASBR-System).....	40
Abb. 13:	Verfahrensprinzip: zweistufiges Vergärungssystem mit integrierter thermischer Rezirkulatbehandlung .....	41
Abb. 14:	aktives Reaktionsvolumen $V_R$ in der Perkolation .....	56
Abb. 15:	Zusammenhang zwischen der ermittelten Methanausbeute und dem $CH_4$ -Ertragsgrad als Leistungsparameter .....	61
Abb. 16:	Methanausbeute und CSB-Ausbeute bei aerober, mesophiler Hydrolyse im Perkulationsverfahren (V2) .....	63
Abb. 17:	Gesamt-Methanausbeute, Methanausbeute in der Methanisierung und CSB-Ausbeute bei anaerober, mesophiler Hydrolyse im Perkulationsverfahren (V3) .....	64
Abb. 18:	$CH_4$ -Ertragsgrade im zeitlichen Verlauf bei aerober und anaerober, mesophiler (30 °C) Fahrweise der Hydrolyse (Messwerte + Kurvenanpassungen) .....	65
Abb. 19:	oTR-Abbaugrad ( $\eta_{oTR}$ ) und Feststoffverweilzeit ( $t_{HY}$ ) in der Hydrolyse in Abhängigkeit vom Methanausbeutegrad in der Methanisierung .....	67
Abb. 20:	$CH_4$ -Ertragsgrad $n_{CH_4}$ in Abhängigkeit vom oTR-Abbaugrad $\eta_{oTR}$ bei aerober und anaerober Hydrolyse .....	67
Abb. 21:	Methanausbeute im PE/FBR-System unter thermophiler Hydrolyseführung (54 °C), untergliedert in Gesamt-Methanausbeute $Y_{CH_4}$ , Methanausbeute der Methanisierung $Y_{CH_4,ME}$ und Methanausbeute der Hydrolyse $Y_{CH_4,HY}$ (V6).....	68
Abb. 22:	CSB-Produktion in der thermophilen (54 °C) und mesophilen (30 °C) Hydrolyse, linearisierte Darstellung.....	69
Abb. 23:	Vergleich der $CH_4$ -Ertragsgrade ( $n_{CH_4}$ , $n_{CH_4,ME}$ ) bei unterschiedlicher Temperaturführung der Hydrolyse (mesophil/thermophil) sowie bei aerober/anaerober, mesophiler Hydrolyse; Orthogonalen: $t_{90\%}$ , Kurvendarstellung bis $t_{99\%}$ .....	71

Abb. 24:	Methanausbeute $Y_{CH_4}$ in der zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung, untergliedert in Gesamt-Methanausbeute $Y_{CH_4}$ , Methanausbeute der Methanisierung $Y_{CH_4,ME}$ und Methanausbeute der Hydrolyse $Y_{CH_4,HY}$ .....	72
Abb. 25:	Abhängigkeit der Gasbildungsrate sowie des $TOC_L$ -Abbaus in der ASBR-Methanisierung von der Zufuhr rate an $TOC_L$ .....	74
Abb. 26:	$CH_4$ -Produktivität $P_{CH_4}$ in Abhängigkeit von der Raumbeladung $B_R$ in der ASBR-Methanisierung und FBR-Methanisierung .....	75
Abb. 27:	$CH_4$ -Ertragsgrad im Versuchsverlauf als Gesamt-Ertragsgrad, Ertragsgrad in der Methanisierung, theoretischer Ertragsgrad; oben: PE/FBR-System (V6), unten: ASBR/ASBR-System (V10) .....	76
Abb. 28:	$CH_4$ -Ertragsgrad (gesamt und in der Methanisierung) in Abhängigkeit vom $CH_4$ -Ertragsanteil am Maximalertrag sowie entsprechende erforderliche Hydrolyseverweilzeit in der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung (PE/FBR) und zweistufigen-zweiphasigen Flüssigvergärung (ASBR/ASBR) .....	77
Abb. 29:	Kohlenstoff-Konversion und -Fraktionierung in der zweistufigen Vergärung (TOC-Bilanz) .....	78
Abb. 30:	zweistufige-zweiphasige Vergärung, Darstellung des Bilanzsystems .....	79
Abb. 31:	kumulative TOC-Degradation ( $\Delta m_{TOC}$ ) in der Perkolations (54°C) und Festbett-Methanisierung (38°C) sowie Kohlenstoffbilanz der Edukt- und Produktfraktionen in beiden Prozessstufen .....	82
Abb. 32:	kumulative TOC-Degradation ( $\Delta m_{TOC}$ ) in der ASBR-Hydrolyse (54°C) und ASBR-Methanisierung (38°C) sowie Kohlenstoffbilanz der Edukt- und Produktfraktion in beiden Prozessstufen .....	83
Abb. 33:	Anreicherung gelöster Substratkomponenten im PE/FBR-System (im kontinuierlichen, stationären Prozess), dargestellt als zeitabhängige Funktionen über die Konzentrationen an CSB und TOC im Rezirkulat .....	84
Abb. 34:	Anreicherung gelöster Substratkomponenten im zweistufigen ASBR-System (im kontinuierlichen, stationären Prozess), dargestellt als zeitabhängige Funktionen über die Konzentrationen an CSB und TOC im Rezirkulat.....	85
Abb. 35:	Feststoffdegradation und Produktbildung im zweistufigen Vergärungsprozess.....	88
Abb. 36:	ermittelte lineare Abhängigkeit des Gesamt-Biogasertrages vom Feststoffabbaugrad (PE/FBR-System, thermophile Hydrolyse).....	88
Abb. 37:	ermittelte lineare Abhängigkeit des Gesamt-Biogasertrages vom Feststoffabbaugrad (ASBR/ASBR-System, thermophile Hydrolyse).....	89
Abb. 38:	Verhältnis der oTR-Masse im System zur oTR-Eingangsmasse im zeitlichen Verlauf, in der Perkolationshydrolyse und ASBR-Hydrolyse (linearisierte Darstellung) .....	90
Abb. 39:	Feststoffabbaugrad (oTR) in Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Perkolationshydrolyse (30 °C und 54 °C) und ASBR-Hydrolyse (54 °C).....	91
Abb. 40:	Methanausbeute und $CH_4$ -Ertragsgrad (gesamt und in der Methanisierung) im PE/FBR-System (V8) und ASBR-System (V11) bei Nutzung thermisch vorbehandelter Maissilage .....	92
Abb. 41:	Vergleich der $CH_4$ -Ertragsgrade (Bezug auf das $CH_4$ -Potenzial der unbehandelten MS) bei der Vergärung von unbehandelter und thermisch vorbehandelter Maissilage im PE/FBR- und ASBR/ASBR-System [Orthogonalen: $t_{90\%}$ , Kurvendarstellung bis $t_{99\%}$ ].....	93
Abb. 42:	spezifische Methanbildungsrate der FBR- und ASBR- Methanisierung in Abhängigkeit von der Raumbeladung beim Einsatz vorbehandelter, im Perkolations- bzw. ASBR-Fermenter hydrolysiertes Maissilage.....	94
Abb. 43:	spezifische Methanausbeute und Raumbeladung der ASBR- und FBR- Methanisierung unter dem Einsatz vorbehandelter, im ASBR-Fermenter hydrolysiertes Maissilage [Horizontalmarkierung $Y_{CH_4,max} = 0,32 \text{ m}^3/\text{kg}_{CSB}$ entspricht der stöchiometrisch maximalen Methanausbeute unter Berücksichtigung der Biomasseneubildung, nach VDI 4630].....	95

Abb. 44:	Lagerungsdichte der Maissilage (Häcksellänge 20 mm) im Perkolator als abhängige Funktion vom Grundfläche/Volumen-Verhältnis des Feststoffkörpers zum Zeitpunkt der Beschickung ( $t_0$ ) .....	96
Abb. 45:	H <sub>2</sub> O-Gehalt $c_{H_2O}$ des PE-Outputs in Abhängigkeit vom TR-Abbaugrad .....	98
Abb. 46:	ermittelter Zusammenhang zwischen dem TR-Gehalt im Eingangssubstrat und dem H <sub>2</sub> O-Gehalt nach initialer Perkolation $c_{H_2O,0}$ ( $\eta_{TR} = 0$ ) sowie zwischen dem TR-Gehalt im Eingangssubstrat und der H <sub>2</sub> O-Bindungskonstante $\lambda$ .....	99
Abb. 47:	Abhängigkeit des H <sub>2</sub> O-Bindungsgrades in der Perkulationshydrolyse vom Feststoffabbaugrad sowie Einfluss des Trockenmasseanteils im Eingangssubstrat auf die H <sub>2</sub> O-Bindung im Feststoff (berechnete Funktionen + Messwerte) .....	100
Abb. 48:	Zusammenhang zwischen der maximalen Wasserkapazität des Substrates und dem maximalen spezifischen H <sub>2</sub> O-Bindevermögen im Perkulationsprozess .....	101
Abb. 49:	Lagerungsdichte der Maissilage ( $TR_{in}: 0,28$ ) und Volumenreduktionsgrad des Feststoffkörpers in der thermophilen Perkolation in Abhängigkeit vom TR-Abbaugrad ....	102
Abb. 50:	Abhängigkeit der Intermediatausbeute $Y_{CSB}$ (in Relation zum CSB-Potenzial) von der Raumbeladung $B_R$ in der thermophilen Perkulations- und ASBR-Hydrolyse .....	104
Abb. 51:	Zusammenhang zwischen der Hydrolysatdichte und dem Volumenanteil an sedimentierbarer Substanz im Hydrolysat sowie Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse (thermophile Hydrolyse von Maissilage im ASBR-Verfahren) .....	105
Abb. 52:	Faserbestandteile und mikrobielle Aggregate im Maishydrolysat der Perkulationshydrolyse (links) und der ASBR-Hydrolyse (rechts), 40fache Vergrößerung, Größenbalken: 50 $\mu$ m	106
Abb. 53:	Zusammenhang zwischen dem Feststoffabbaugrad (an oTR) in der Hydrolyse und dem Anteil an ausgetragener, sedimentierbarer Substanz ( $x_{oTR,trans}$ ) .....	107
Abb. 54:	Zusammenhang zwischen dem Feststoffabbaugrad in der Hydrolyse und dem CH <sub>4</sub> -Ertragsgrad (gesamt) im zweistufigen System .....	108
Abb. 55:	Abhängigkeit der oTR-Konzentrationen im ASBR-Methanreaktor von der Zufuhr rate an sedimentierbarer Substanz (Sedimentationsphase: 1,5 h) .....	109
Abb. 56:	oTR-Konzentrationen in unterschiedlichen Höhen des ASBR-Methanreaktors im zeitlichen Verlauf eines Hydrolysedurchgangs (Sedimentationsphase: 1,5 h) .....	110
Abb. 57:	Maishydrolysat aus dem Perkolationssystem: mikrobielle Aggregate (40fache Vergrößerung); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm, Größenbalken: 50 $\mu$ m..	111
Abb. 58:	Methanausbeuten einer Maissilage im zeitlichen Verlauf bei Verwendung unterschiedlicher Inokula, ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630 .....	111
Abb. 59:	Prozessflüssigkeiten im ASBR-System; links: besiedelter Feststoff im Rezirkulat (40fache Vergrößerung, Größenbalken 50 $\mu$ m), rechts: Hydrolysat, mikrobielle Besiedlung von Substratbestandteilen (20fache Vergrößerung, Größenbalken: 100 $\mu$ m); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm .....	112
Abb. 60:	Abhängigkeit der Gasbildungsrate sowie TOC-Elimination in der Festbett-Methanisierung von der Zufuhr rate an TOC .....	113
Abb. 61:	Zusammenhang zwischen dem Feststoff-Abbaugrad (TOC) und dem Biogasertrag in der Hydrolyse (= gasgebundener TOC) .....	115
Abb. 62:	Zusammenhang zwischen dem Feststoff-Abbaugrad (TOC) und der gasgebundenen, spezifischen TOC-Masse im Methanisierungsprodukt .....	116
Abb. 63:	Spezifische Methanbildungsrate in der Hydrolysestufe im zeitlichen Verlauf bei mesophiler und thermophiler Hydrolyse im Perkulationsverfahren sowie thermophiler ASBR-Hydrolyse .....	117
Abb. 64:	Verhältnis der Methanbildungsrate in der Hydrolyse ( $y_{CH_4,Hy}$ ) zur Gesamt-Methanbildungsrate ( $y_{CH_4}$ ) in Abhängigkeit vom pH-Wert in der Hydrolyse .....	119
Abb. 65:	Abhängigkeit der Geschwindigkeit im pH-Anstieg in der mesophilen Hydrolyse (30 °C) von der Rücklauf rate und Pufferkapazität ( $c_{TAC}$ ) des Rezirkulats .....	122

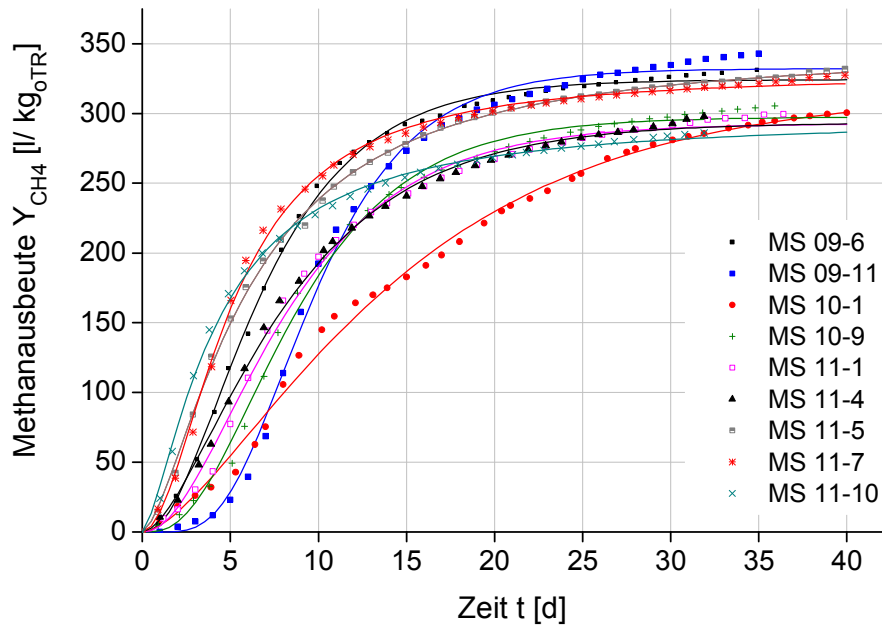
- 
- Abb. 66: Einfluss der Pufferkonzentration (an TAC) im Rezirkulat auf die Änderung des pH-Anstiegs-Koeffizienten  $m\Delta_{\text{pH}}$  mit zunehmender Rücklauftrate..... 123
- Abb. 67: Abhängigkeit der Produktbildung (an CSB) und des Pufferverbrauchs (an TAC) von der Zufuhr an Puffersubstanz (als TAC) ..... 124
- Abb. 68: Abhängigkeit der Feststoffverweilzeit ( $t_{\text{HY}}$ ) bis zum Erreichen definierter prozentualer  $\text{CH}_4$ -Produktbildungsanteile (als  $y_{\text{CH}_4, \text{HY}}/y_{\text{CH}_4}$ ) in der Hydrolyse von der Rücklauftrate, für verschiedene Pufferkonzentrationen im Rezirkulat (Verwendung von Maissilage,  $T_{\text{HY}}$ : 30 °C)..... 125
- Abb. 69: Ermittlung des Einflusses einer thermischen Behandlung des Inokulums auf die Methanproduktion, Darstellung von Methanausbeuten einer Maissilage im zeitlichen Verlauf unter Nutzung von unbehandeltem und unterschiedlich thermisch behandeltem Methanisierungsablauf zur Inokulation (SGV-TB1, nach VDI 4630) ..... 127
- Abb. 70: Abhängigkeit der Zellzahlreduktion (Anaerobier) von der Behandlungstemperatur ..... 128
- Abb. 71: normierter  $\text{CH}_4$ -Ertrag unter Einsatz behandelten Inokulums (Bezug auf  $\text{CH}_4$ -Ertrag mit unbehandeltem Inokulum) in Abhängigkeit von der Zellzahl-Konzentration (Anaerobier) und dem jeweils vorliegenden Zellzahl-Reduktionsgrad im Inokulum ..... 129
- Abb. 72: Änderung der  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrade in Methanisierung und Hydrolyse bei Anwendung einer thermischen Rezirkulatbehandlung (85 °C) in der zweistufigen Fest-stoffvergärung (ermittelt aus Maxima der Kurvenanpassungen) ..... 130
- Abb. 73: Methanisierungsablauf ASBR-System, mikrobielles Aggregat (40fache Vergrößerung, Verdünnung 1:10); fluoreszenzmikroskopische Aufnahme, 420 nm ..... 131
- Abb. 74: pH-Einfluss in der Reduktion des  $\text{CH}_4$ -Ertragsgrades in der Hydrolyse bei Anwendung einer thermischen Rezirkulatbehandlung in der zweistufigen-zweiphasigen Vergärung ..... 132



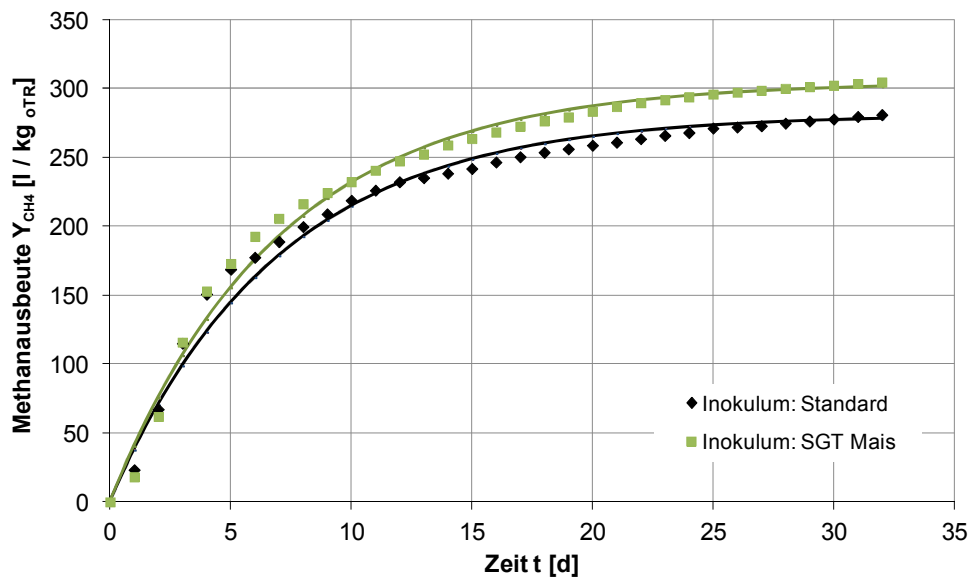
## Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	mögliche Reaktionen in den Prozessstufen des anaeroben Abbaus (Madigan, Martinko 2006; Fuchs 2007; Batstone et al. 2002).....	5
Tab. 2:	Wachstumskonstanten anaerober Mikroorganismen/-gruppen.....	7
Tab. 3:	Versuchsübersicht: Untersuchungen zur Leistungs- und Prozessanalyse sowie Prozessoptimierung.....	35
Tab. 4:	Versuchsübersicht: ergänzende Untersuchungen (einstufige Prozessführung).....	36
Tab. 5:	Reaktoren/Behälter der PE/FBR-Vergärungsanlagen.....	37
Tab. 6:	Reaktoren/Behälter der ASBR/ASBR-Vergärungsanlage.....	39
Tab. 7:	PE/FBR-System: Übersicht der Prozessparameter (vgl. Tab. -A 48).....	43
Tab. 8:	ASBR/ASBR-System: Übersicht der Prozessparameter (vgl. Tab. -A 48).....	43
Tab. 9:	ASBR-Regime: Methan- und Hydrolysereaktor.....	44
Tab. 10:	Charakterisierung der Eingangssubstrate (Mittelwerte der Substratchargen).....	48
Tab. 11:	Ergebnisse der Standardgärtests (VDI 4630) der eingesetzten Maissilagen bei mesophiler Prozessführung (37 °C): Methanausbeute $Y_{CH_4,(1\%)}$ (nach 1 %-Regel) und Methankonzentrationen $c_{CH_4}$ sowie mittels exponentieller Kurvenanpassung berechnete Hydrolysekonstanten $k_H$ und Methanpotenziale $Y_{CH_4,Pot}$ .....	49
Tab. 12:	aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima: Methanausbeuten und $CH_4$ -Ertragsgrade (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß $R^2$ und ermittelte Werte für $t_{90\%}$ [Kurvenanpassungen: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz].....	66
Tab. 13:	aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima bei thermophiler Hydrolyse; Methanausbeuten und $CH_4$ -Ertragsgrade (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß $R^2$ und ermittelte Werte für $t_{90\%}$ [KA: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz].....	70
Tab. 14:	aus Kurvenanpassungen ermittelte Maxima bei zweistufiger Vergärung im ASBR-System; Methanausbeuten und $CH_4$ -Ertragsquotienten (für Methanisierung, Hydrolyse, gesamt) sowie Bestimmtheitsmaß $R^2$ und ermittelte Werte für $t_{90\%}$ [KA: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz] ...	73
Tab. 15:	Maximalerträge sowie $CH_4$ -Ertragsgrade bei zweistufiger-zweiphasiger Vergärung vorbehandelter Maissilage [ermittelt aus KA: <sup>1</sup> Chapman, <sup>2</sup> Gompertz].....	93
Tab. 16:	Verhältnis der Methanbildungsrate in der Hydrolyse ( $y_{CH_4,Hy}$ ) zur Gesamt-Methanbildungsrate ( $y_{CH_4}$ ) als pH-abhängige Funktion (Abb. 64), Parameter der Kurvenanpassung und berechneter $pH_{lag}$ (vgl. Tab. -A 11/Tab. -A 12).....	119
Tab. 17:	Effekt der thermischen Behandlung des Rezirkulats (RE) bei 85 °C in der zweistufigen Vergärung anhand des $CH_4$ -Ertragsgrades (Methanisierung, gesamt) sowie der Änderung erforderlicher Feststoffverweilzeiten in der Hydrolyse ( $t_{90\%}$ ), ermittelt aus Daten der Kurvenanpassungen.....	130

# Anhang



**Abb. A 1: Methanausbeuten der verwendeten Maissilagen, Kurvenanpassungen über Exponentialfunktion bzw. Sigmoidfunktion (Chapman-Funktion), ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630**



**Abb. A 2: Einfluss der Inokulation auf die Methanausbeute einer Maissilage, Vergleich Standardinokulum und substratadaptiertes Inokulum (ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630)**

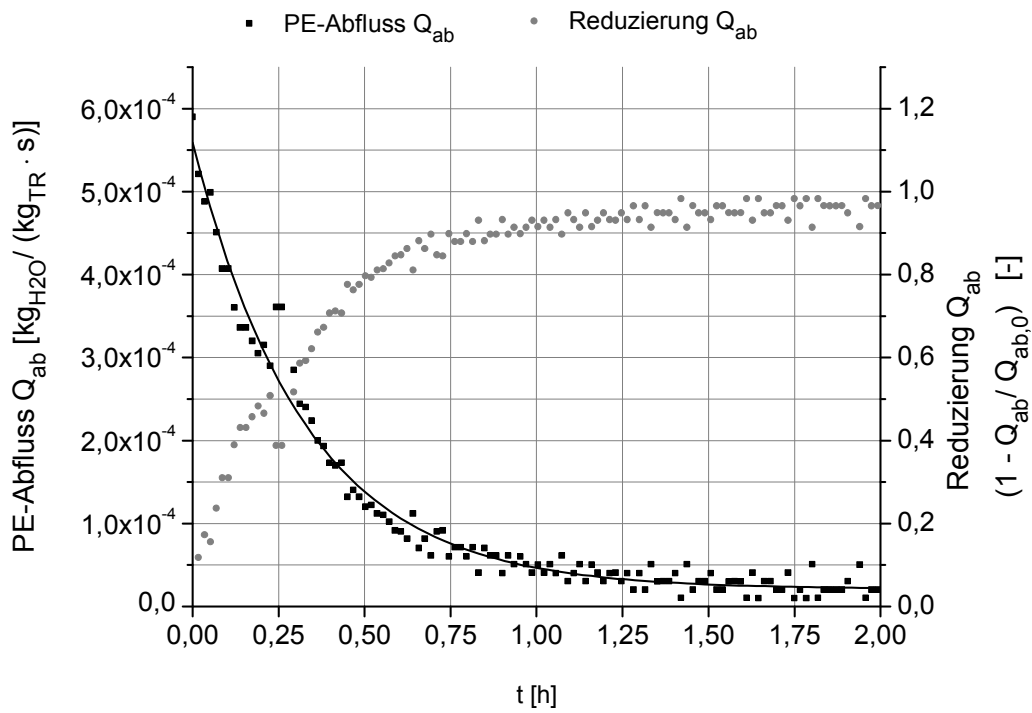


Abb. A 3: Abfluss aus dem Perkolator  $Q_{ab}$  nach Abschalten der Prozesswasserzirkulation

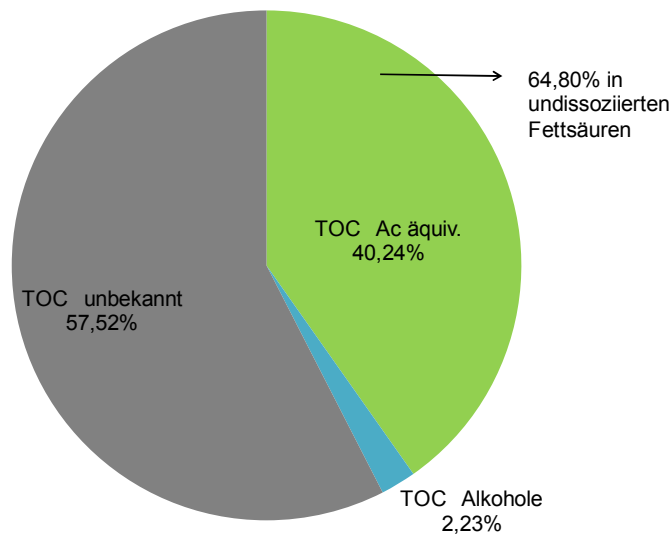


Abb. A 4: Zusammensetzung des gelösten TOC im Hydrolysat, (Hydrolysat aus dem Perkolationsverfahren, V7)

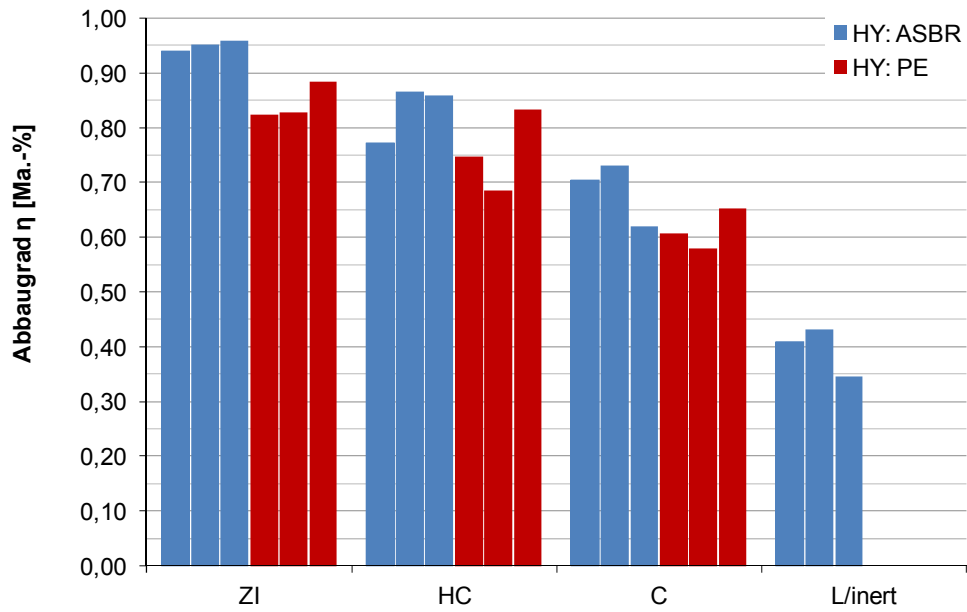


Abb. A 5: Abbaugrad der Stofffraktionen (nach van Soest) in der ASBR-Hydrolyse und Perkolationshydrolyse ( $t_{HY}$ : 28 d,  $T$ : 54 °C)

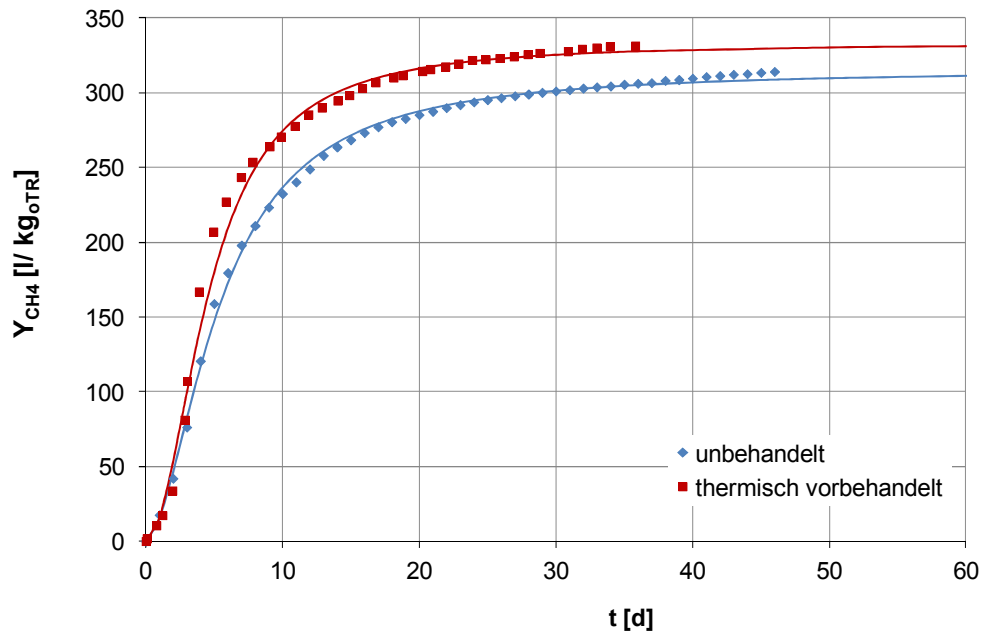


Abb. A 6: Methanausbeuten bei Verwendung unbehandelter und thermisch vorbehandelter Maissilage (90 °C/1 h), ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630

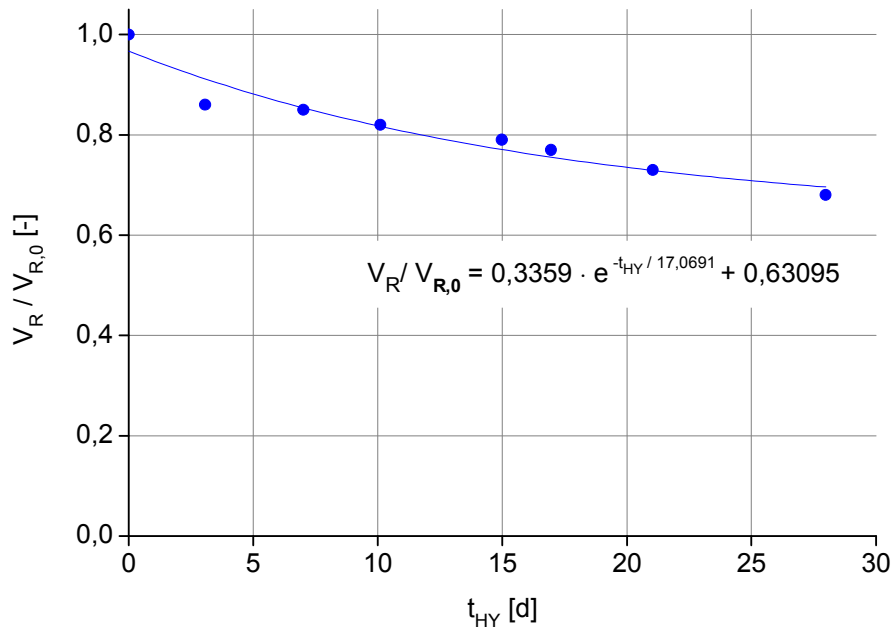


Abb. A 7: aktives Reaktionsvolumen in der Perkolationshydrolyse (54°C) in Relation zum initialen Reaktionsvolumen ( $t_0$ ), Darstellung als zeitabhängige Funktion

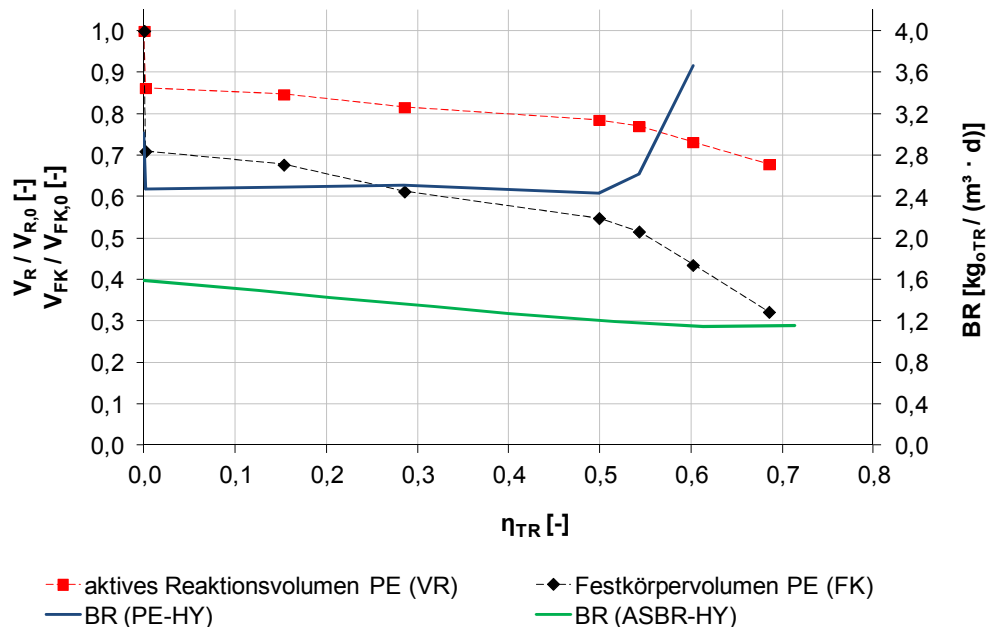


Abb. A 8: Zusammenhang zwischen TR-Abbaugrad und Festkörpervolumen (Maissilage) in der Perkolationshydrolyse (Darstellung in Relation zum initialen ( $t_0$ ) Festkörpervolumen) sowie zwischen TR-Abbaugrad und aktivem Reaktionsvolumen in der Perkolationshydrolyse (Darstellung in Relation zum Reaktionsvolumen zum Zeitpunkt  $t_0$ ) sowie Entwicklung der Raumbelastung BR in der Perkolationshydrolyse und ASBR-Hydrolyse in Abhängigkeit vom TR-Abbaugrad

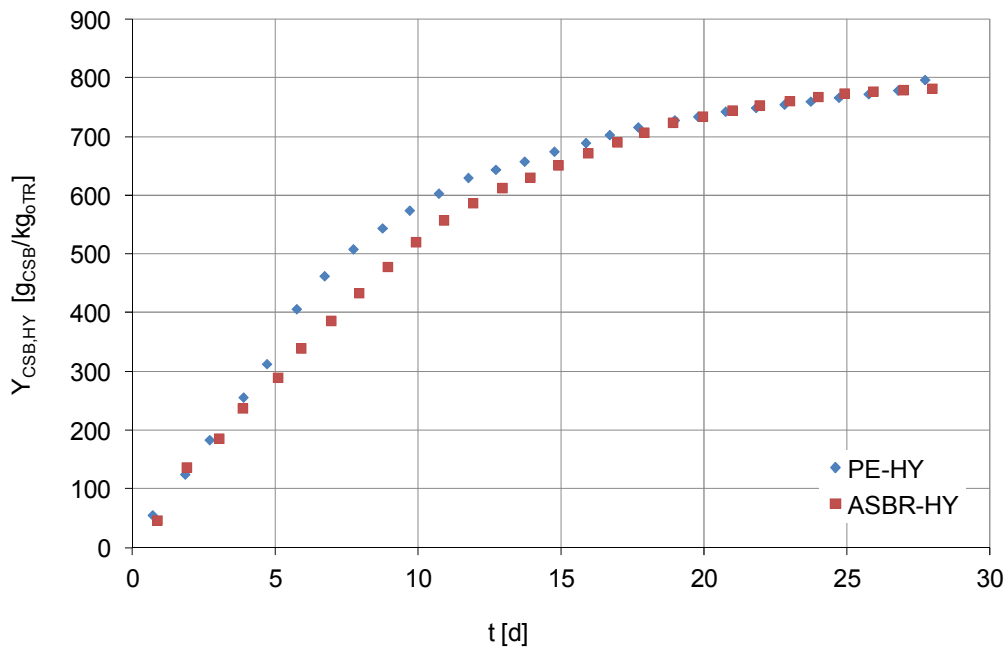


Abb. A 9: CSB-Ertrag der Hydrolyse im Perkolations- und ASBR-Verfahren

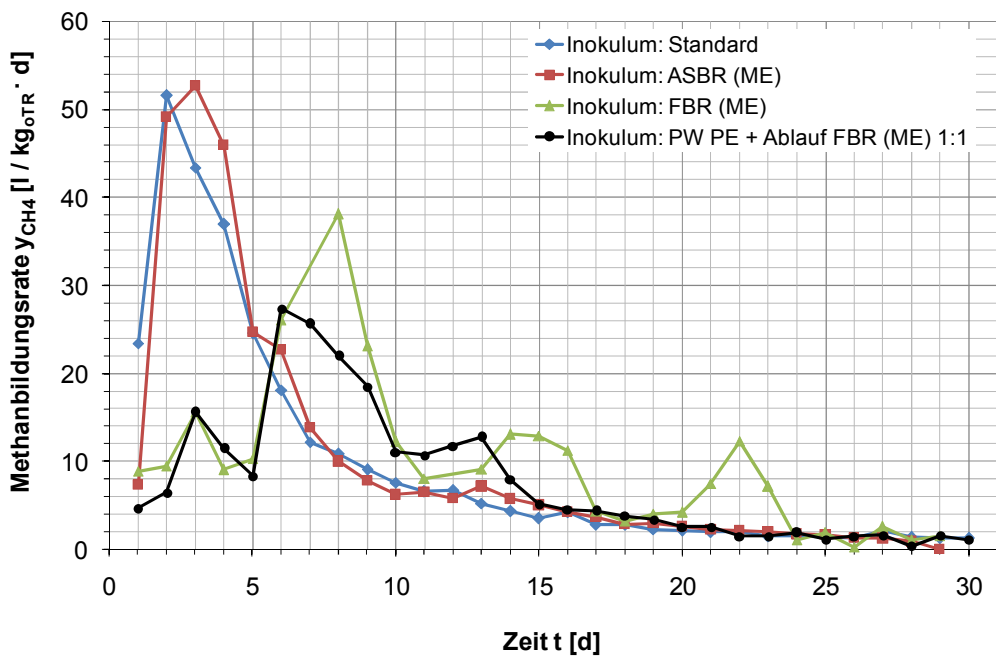


Abb. A 10: Methanbildungsrate einer Maissilage über der Zeit bei Verwendung unterschiedlicher Inokula, mesophile Versuchsführung, ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630

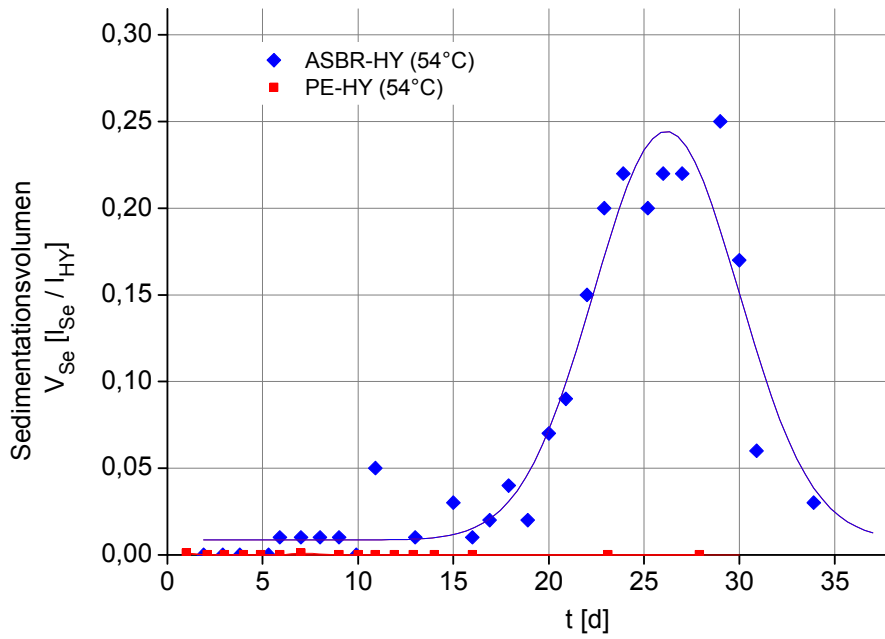


Abb. A 11: sedimentierbare Anteile im Hydrolysat der ASBR- und Perkolations-Hydrolyse im Versuchsverlauf

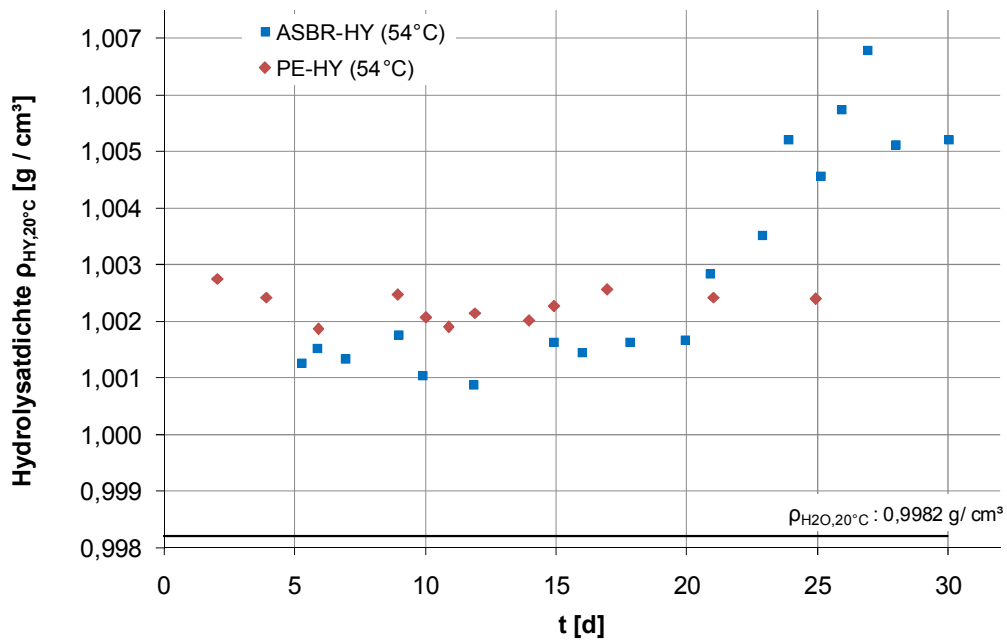
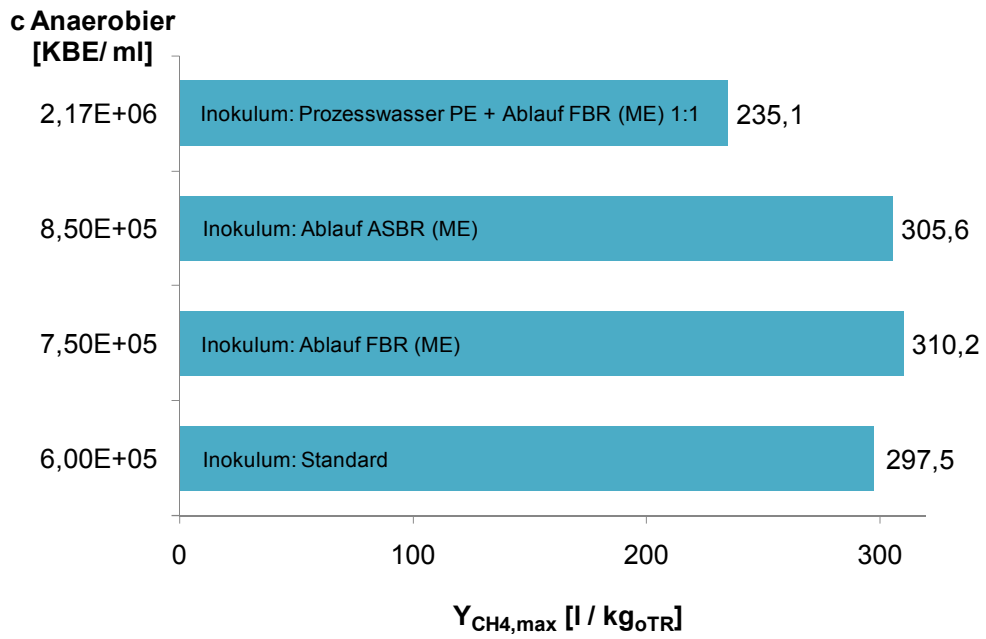


Abb. A 12: Dichte des Hydrolyсата aus der thermophilen Perkolations- und ASBR-Hydrolyse über der Versuchszeit





**Abb. A 13: Methanausbeuten einer Maissilage bei Verwendung unterschiedlicher Inokula (ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630), dargestellt in Abhängigkeit von der Zellzahl-Konzentration anaerober Mikroorganismen im Inokulum**

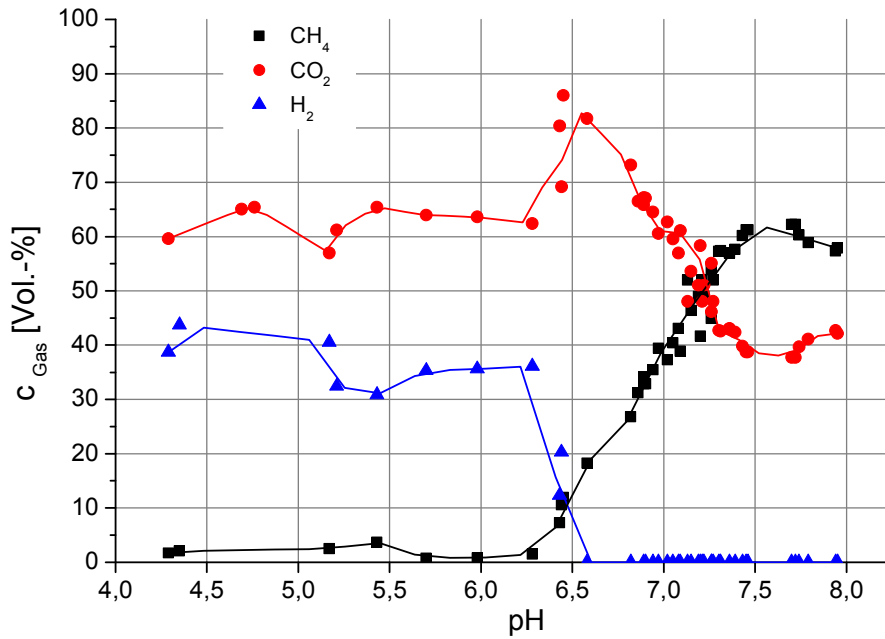
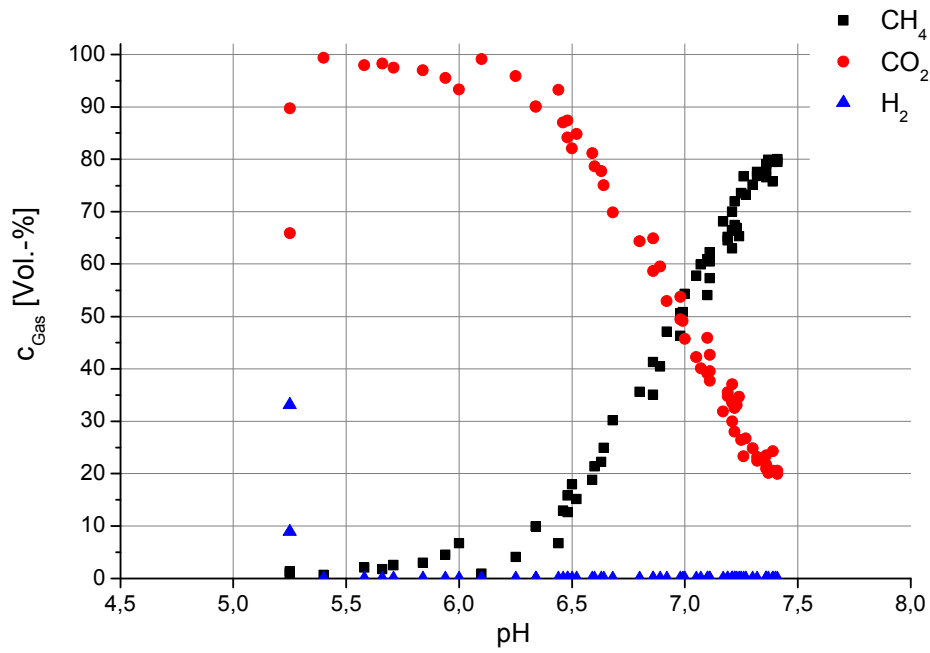


Abb. A 14: Konzentrationen an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  im Hydrolysegas in Abhängigkeit vom pH-Wert; Perkolationshydrolyse:  $30^\circ\text{C}$  (oben),  $54^\circ\text{C}$  (unten)

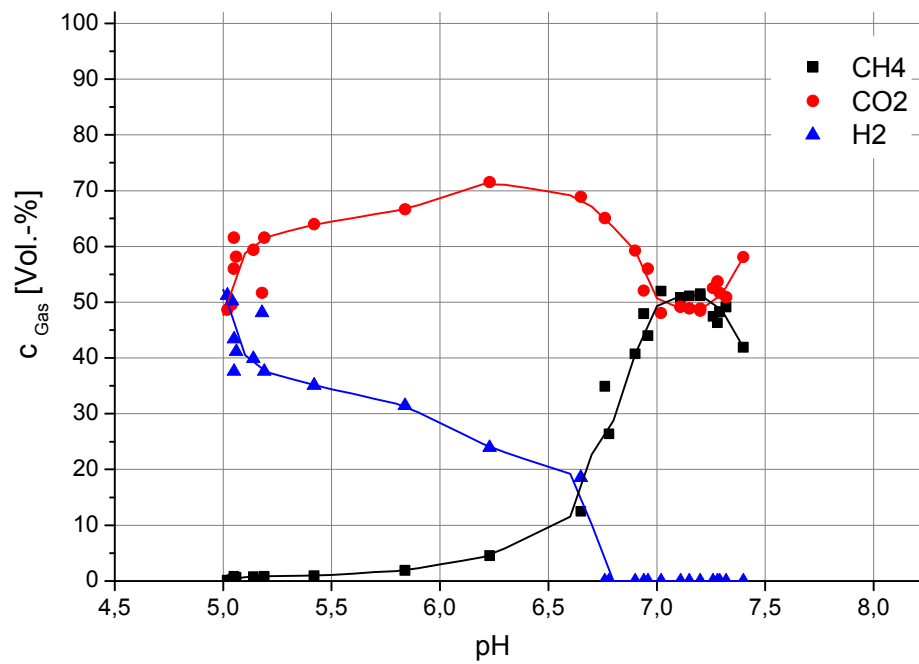


Abb. A 15: Konzentrationen an CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> im Hydrolysegas in Abhängigkeit vom pH-Wert; ASBR-Hydrolyse 54°C

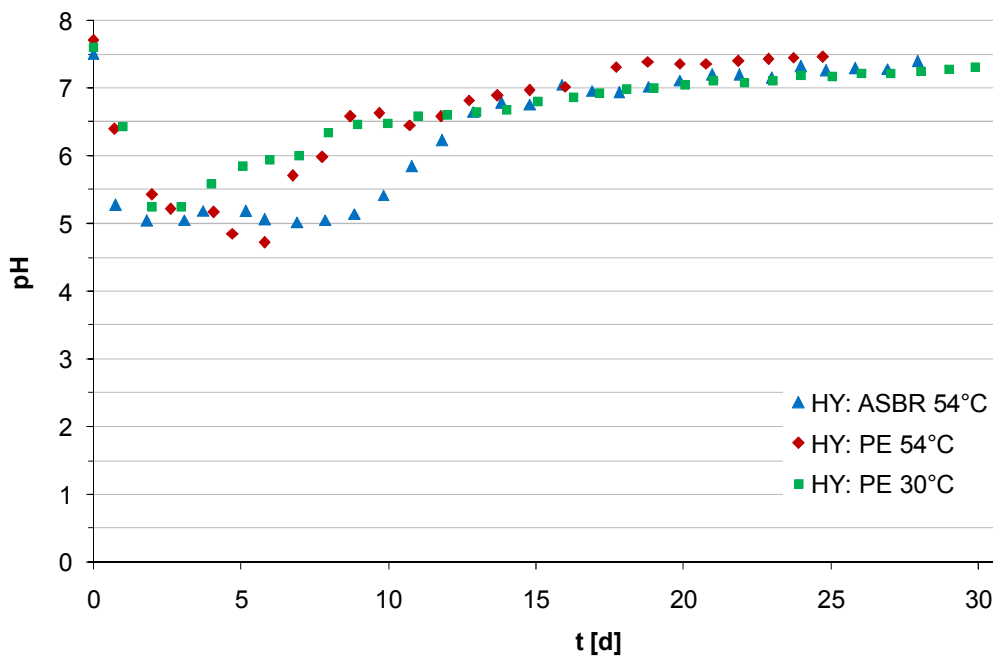


Abb. A 16: pH-Verläufe in der mesophilen und thermophilen Perkolations- und thermophilen ASBR-Hydrolyse

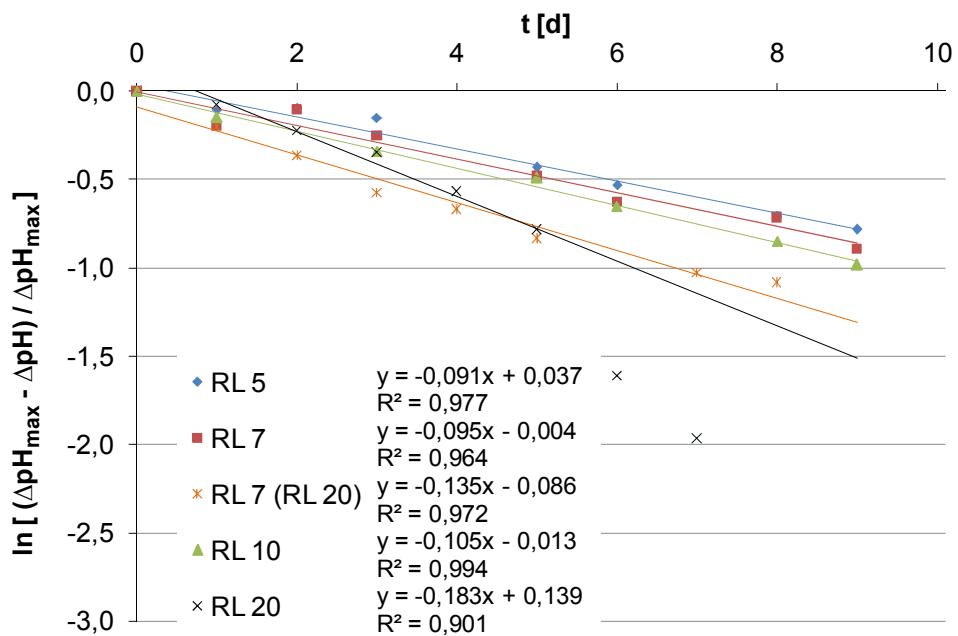
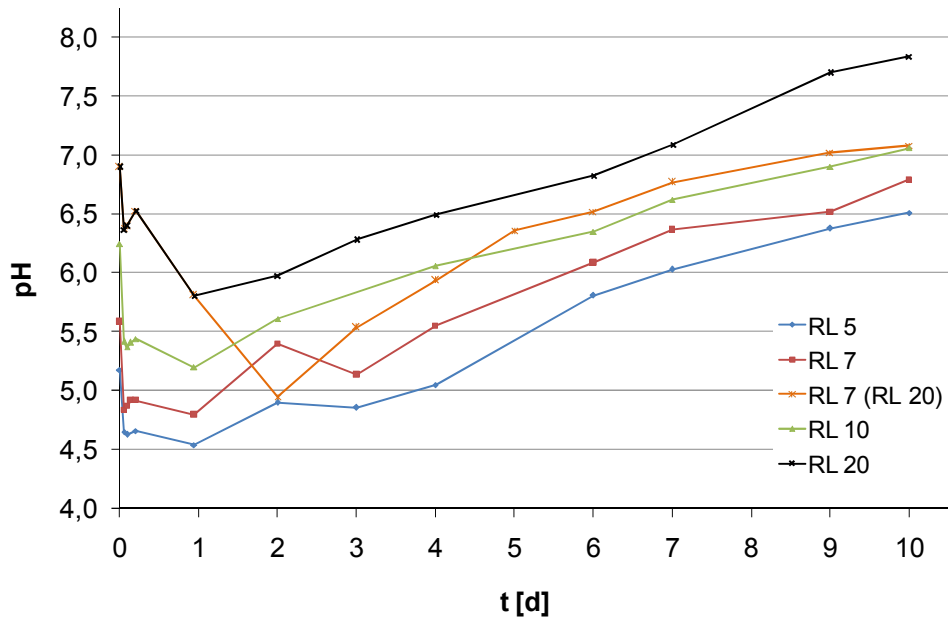


Abb. A 17: pH-Verlauf über der Zeit in der Hydrolyse bei unterschiedlichen Rücklaufzeiten RL, Pufferkonzentration des Rezirkulats: 3,2 g<sub>TAC</sub>/l (oben) sowie linearisierte Darstellung (unten)

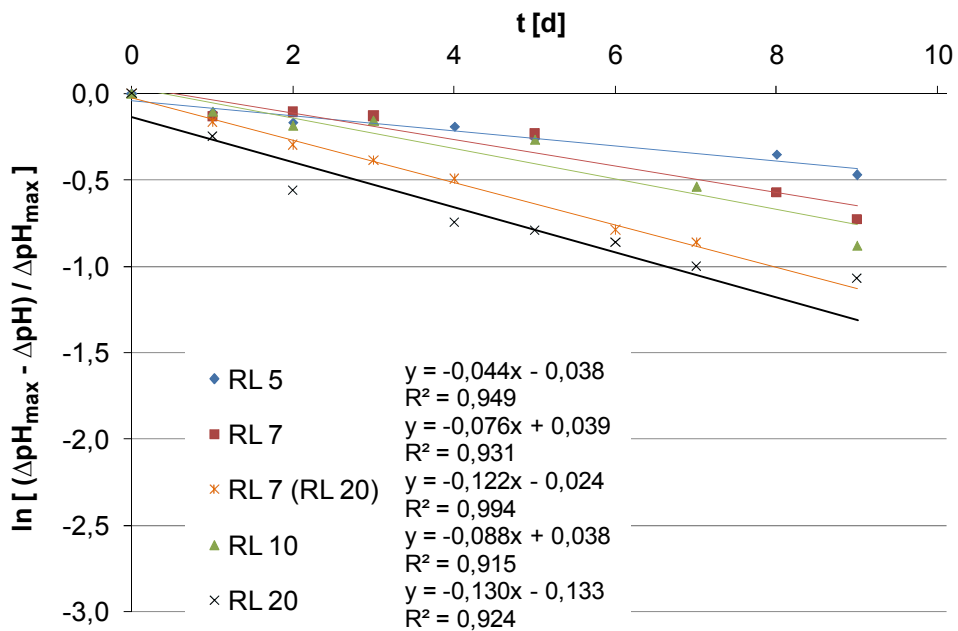
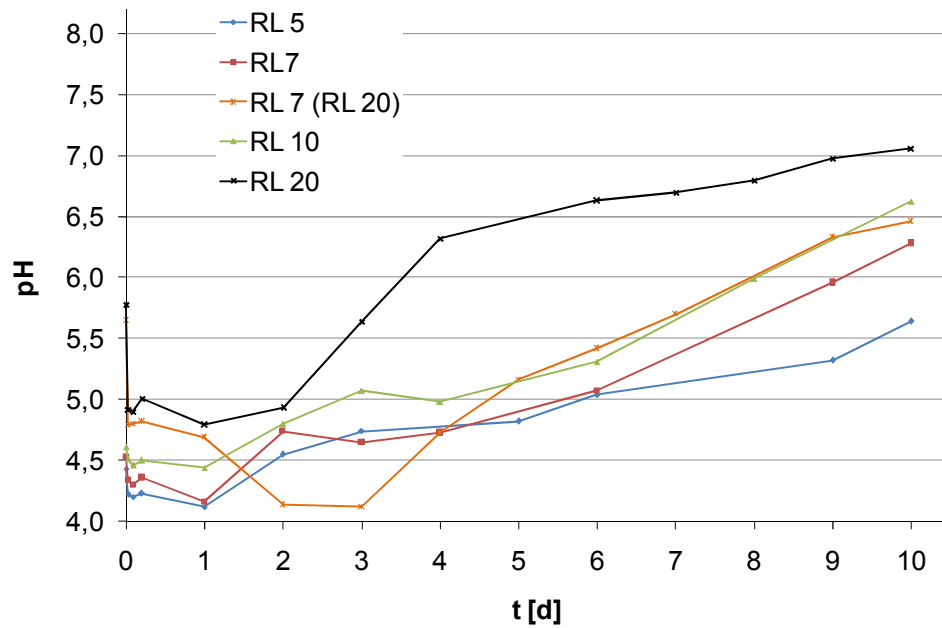


Abb. A 18: pH-Verlauf über der Zeit in der Hydrolyse bei unterschiedlichen Rücklaufzeiten RL, Pufferkonzentration des Rezirkulats: 1,7 g<sub>TAC</sub>/l (oben) sowie linearisierte Darstellung (unten)

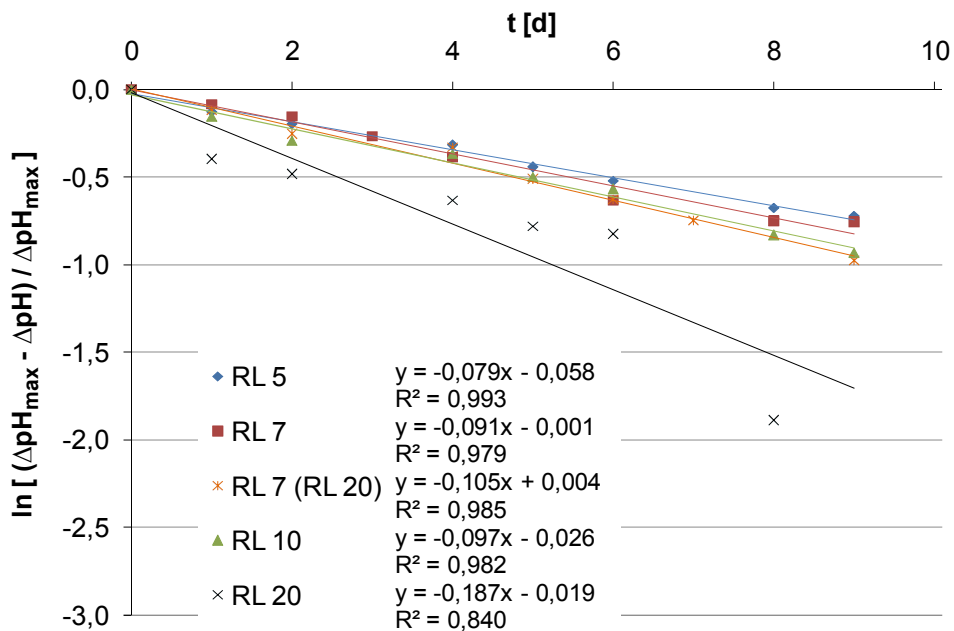
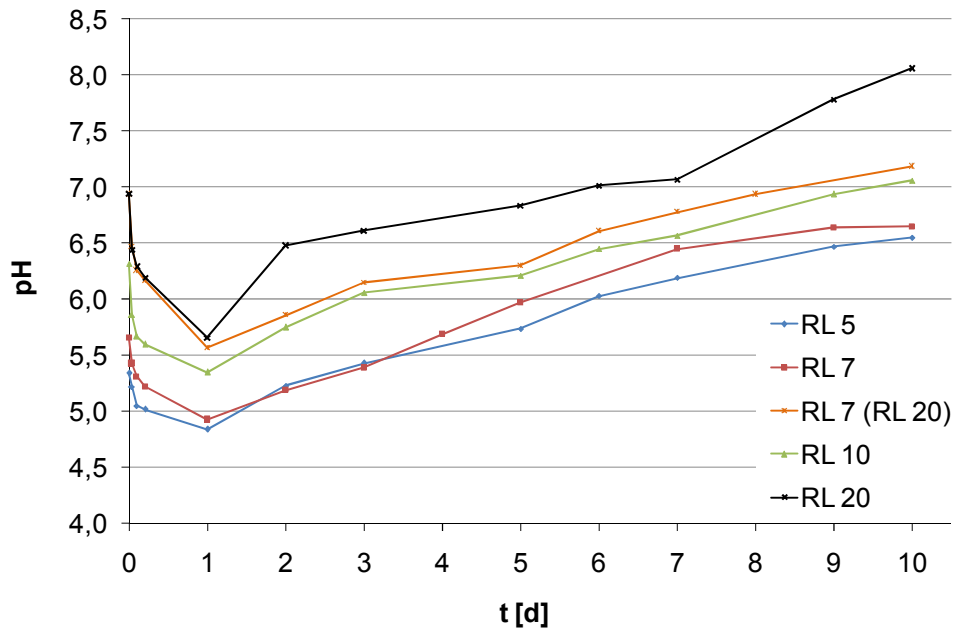


Abb. A 19: pH-Verlauf über der Zeit in der Hydrolyse bei unterschiedlichen Rücklaufzeiten RL, Pufferkonzentration des Rezirkulats: 6,0 g<sub>TAC</sub>/l (oben) sowie linearisierte Darstellung (unten)

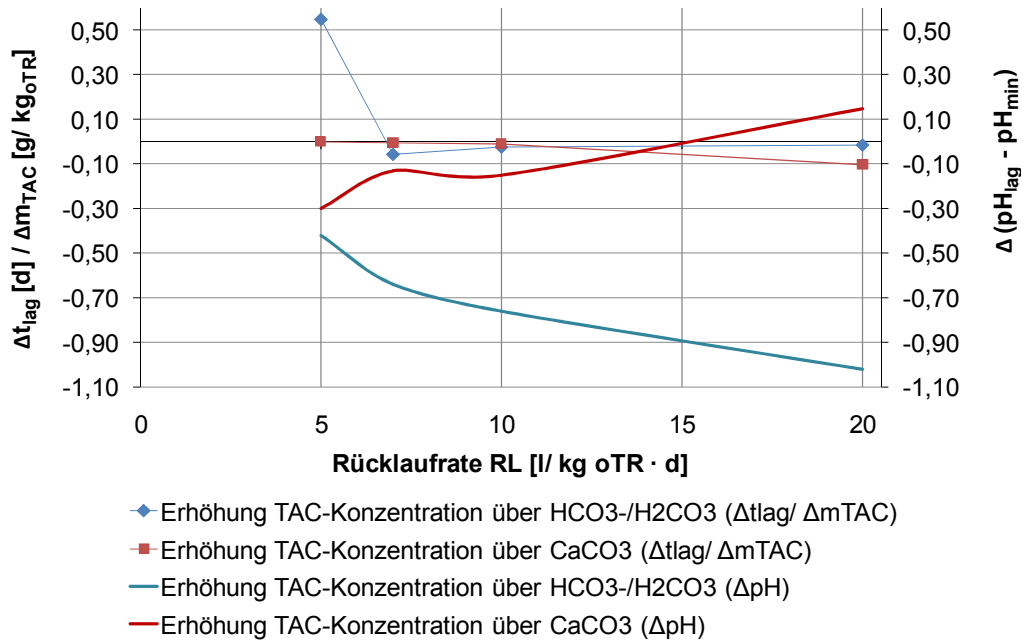


Abb. A 20: Änderung der lag-Zeit bzgl. CH<sub>4</sub>-Produktionen in der Hydrolyse im Verhältnis zur geänderten spezifischen Zufuhrmenge an TAC durch Erhöhung der TAC-Konzentration im Rezirkulat sowie Änderung in der Differenz zwischen pH<sub>lag</sub> und pH<sub>min</sub> in Abhängigkeit von der Rücklaufrate

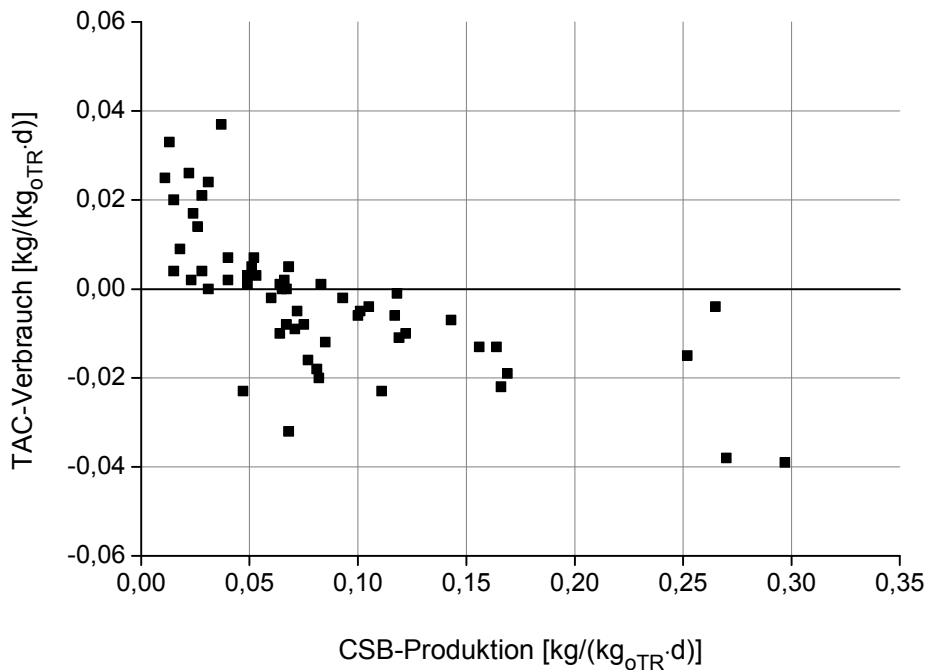


Abb. A 21: Zusammenhang zwischen Pufferverbrauch (an TAC) und Produktbildung in der Hydrolyse (an CSB)

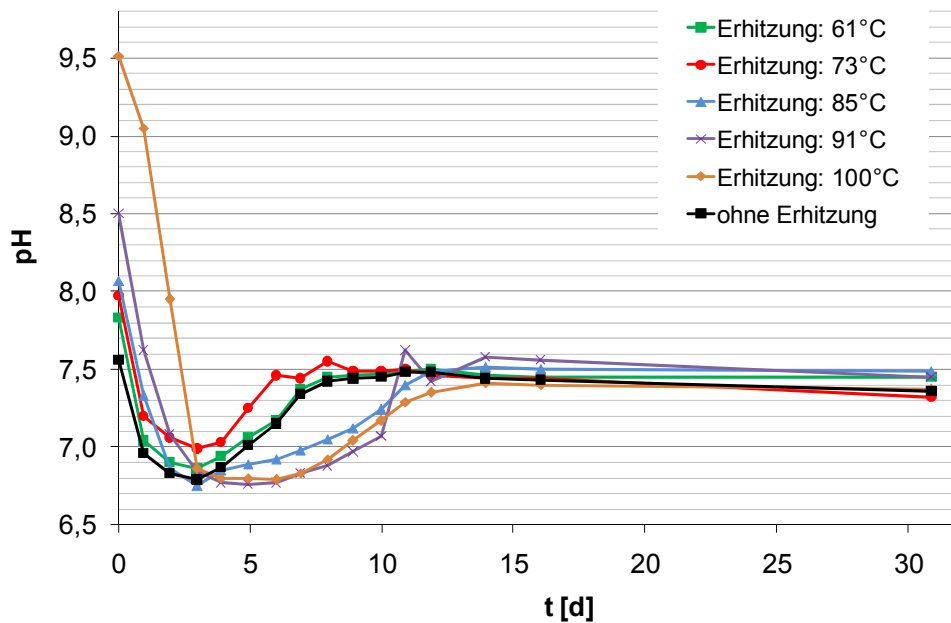


Abb. A 22: pH-Verläufe in Batch-Ansätzen (Standardgärverfahren nach VDI 4630) zur Vergärung von Maissilage mit unterschiedlich thermisch behandelten und unbehandelten Methanisierungsablauf als Animpfmedium

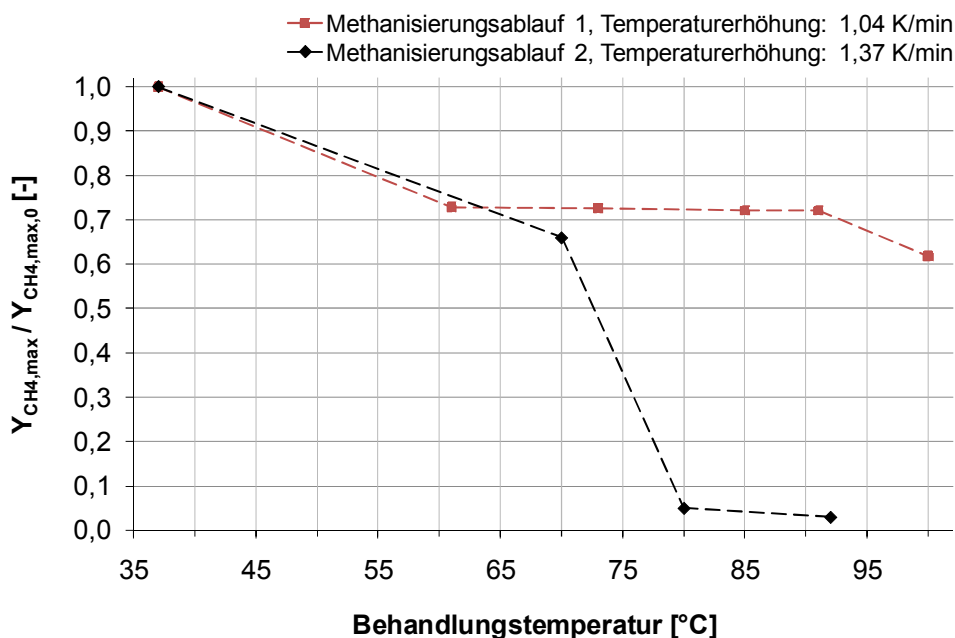
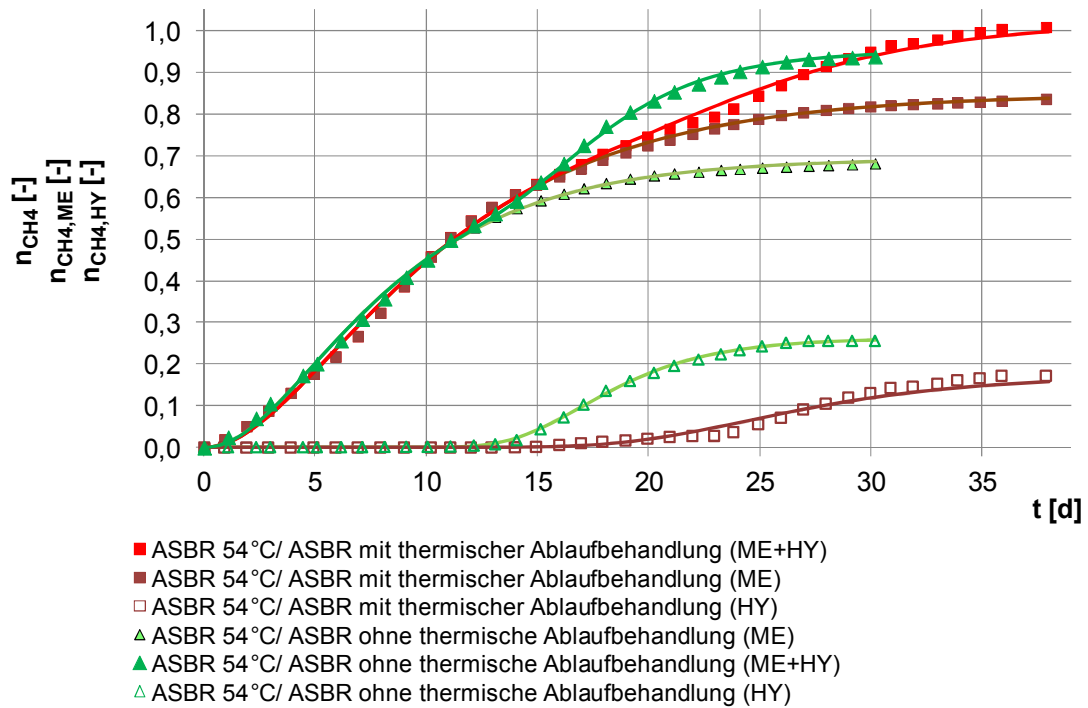
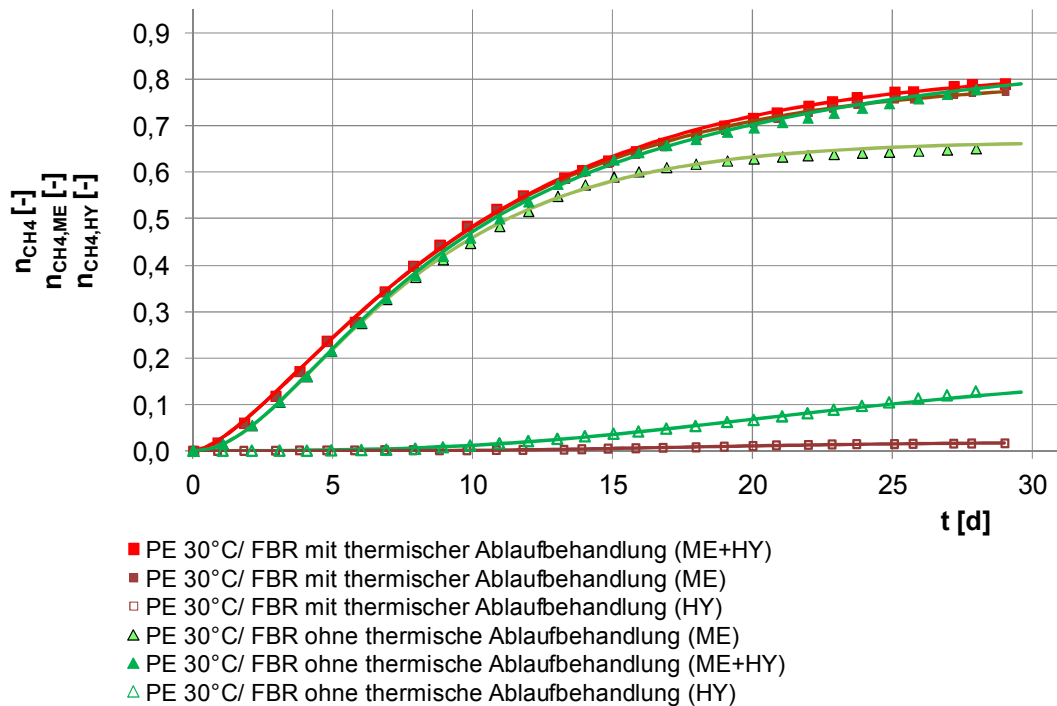


Abb. A 23: Ermittlung des Einflusses einer thermischen Behandlung des Inokulums (= Methanisierungsablauf) auf die Methanproduktion, Darstellung der Methanausbeuten im Verhältnis zum Referenzwert in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur für zwei unterschiedliche Inokula und Behandlungsdurchgänge (ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630)





**Abb. A 24: CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad (gesamt, Methanisierung, Hydrolyse) in der Vergärung von Maissilage im zweistufigen ASBR-Verfahren: mit und ohne thermische Behandlung des Methanisierungsablaufs (bei 85°C)**



**Abb. A 25: CH<sub>4</sub>-Ertragsgrad (gesamt, Methanisierung, Hydrolyse) in der Vergärung von Maissilage im PE-FBR-System: mit und ohne thermische Behandlung des Methanisierungsablaufs (bei 85°C)**

**Tab. -A 1: Spurenelementzudosierung hinsichtlich ausgewählter, essentieller Elemente**

<b>Element</b>	<b>Zudosierung [mg/kg<sub>oTR</sub>]</b>	<b>Empfehlungen (nach Abdoun, Weiland 2009)</b>
Kobalt (Co)	0,58 – 1,17	< 9 mg/kg <sub>oTR</sub>
Zink (Zn)	0,28 – 0,57	< 5 mg/kg <sub>oTR</sub>
Molybdän (Mo)	0,16 – 0,33	< 1 mg/kg <sub>oTR</sub>
Selen (Se)	0,23 – 0,46	< 1 mg/kg <sub>oTR</sub>
Kupfer (Cu)	0,23 – 0,46	< 1 mg/kg <sub>oTR</sub>
Eisen (Fe)	5,84 – 11,68	< 10 mg/kg <sub>oTR</sub>

**Tab. -A 2: oTR-Abbaugrade in Abhängigkeit von der Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse bei unterschiedlichen Hydrolysefahrweisen**

<b>t<sub>HY</sub> [d]</b>	<b>η<sub>oTR</sub> [-]</b>		
	<b>ASBR (54°C)</b>	<b>PE (54°C)</b>	<b>PE (30°C)</b>
20	0,810	0,692	0,592
25	0,840	0,765	0,644
30	0,859	0,807	0,686
t <sub>90%</sub>	0,835 (23,92 d)	0,687 (19,72 d)	0,627 (23,23 d)
t <sub>→∞</sub>	0,886	0,860	0,934

**Tab. -A 3: TOC-Massenbilanz PE/FBR-System; Messwerte:  $\Delta m_{\text{TOC,S}}$ ,  $m_{\text{TOC,L,(zu)}}$ ,  $m_{\text{TOC,G,HY}}$ ,  $m_{\text{TOC,G,ME}}$ , berechnet:  $\delta_{\text{HY}}$ ,  $\delta_{\text{ME}}$ ,  $m_{\text{TOC,X,HY}}$ ,  $m_{\text{TOC,X,ME}}$ ,  $m_{\text{TOC,trans}}$ ,  $m_{\text{TOC,Se,inert}}$**

		PE/FBR (Substrat unbehandelt)				PE/FBR (Substrat vorbehandelt)			
		V6		VA-1		V7		V8	
		[kg]	[-]	[kg]	[-]	[kg]	[-]	[kg]	[-]
1. Prozessstufe	$\Delta m_{\text{TOC,S}}$	1,706	1,00	1,223	1,00	1,573	1,00	1,428	1,00
	$m_{\text{TOC,L}}$	1,092	0,64	1,136	0,93	1,276	0,81	1,230	0,86
	$m_{\text{TOC,G,HY}}$	0,328	0,19	n.a.		0,239	0,15	0,236	0,17
	$\delta_{\text{HY}}$	0,286	0,17	n.a.		0,058	0,04	-0,037	-0,03
	$m_{\text{TOC,X,HY}}$	0,266	0,16			0,283	0,18	0,274	0,19
	$m_{\text{TOC,trans}}$	vernachlässigbar							
2. Prozessstufe	$m_{\text{TOC,L,zu}}$	0,944	0,55	1,117	0,91	1,189	0,76	1,122	0,79
	$m_{\text{TOC,G,ME}}$	0,564	0,60	0,851	0,76	0,947	0,80	0,655	0,58
	$\delta_{\text{ME}}$	0,380	0,40	0,266	0,24	0,242	0,20	0,467	0,42
	$m_{\text{TOC,L,inert}}$	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00
	$m_{\text{TOC,X,ME}}$	0,040	0,04	0,047	0,04	0,050	0,04	0,047	0,04
	$m_{\text{TOC,Se,inert}}$	vernachlässigbar							

**Tab. -A 4: TOC-Massenbilanz ASBR/ASBR-System; Messwerte:  $\Delta m_{\text{TOC,S}}$ ,  $m_{\text{TOC,L,(zu)}}$ ,  $m_{\text{TOC,G,HY}}$ ,  $m_{\text{TOC,G,ME}}$ , berechnet:  $\delta_{\text{HY}}$ ,  $\delta_{\text{ME}}$ ,  $m_{\text{TOC,X,HY}}$ ,  $m_{\text{TOC,X,ME}}$ ,  $m_{\text{TOC,trans}}$ ,  $m_{\text{TOC,Se,inert}}$**

		ASBR/ASBR (Substrat unbehandelt)				ASBR/ASBR (Substrat vorbehandelt)				ASBR/ASBR (Ablaufbehandlung)	
		V10		V9		V12		V11		V14	
		[kg]	[-]	[kg]	[-]	[kg]	[-]	[kg]	[-]	[kg]	[-]
1. Prozessstufe	$\Delta m_{\text{TOC,S}}$	1,595	1,00	1,259	1,00	1,516	1,00	1,147	1,00	1,516	1,00
	$m_{\text{TOC,L}}$	0,909	0,57	0,633	0,50	1,038	0,68	0,845	0,74	0,946	0,62
	$m_{\text{TOC,G,HY}}$	0,531	0,33	0,381	0,30	0,483	0,32	0,420	0,37	0,324	0,21
	$\delta_{\text{HY}}$	0,155	0,10	0,245	0,19	-0,005	0,00	-0,119	-0,10	0,246	0,16
	$m_{\text{TOC,X,HY}}$	0,269	0,17	0,190	0,15	0,284	0,19	0,237	0,21	0,237	0,16
	$m_{\text{TOC,L,inert}}$	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	0,002	0,00
	$m_{\text{TOC,trans}}$	0,073	0,05	0,035	0,03	0,024	0,02	0,001	0,00	0,062	0,04
2. Prozessstufe	$m_{\text{TOC,L,zu}}$	0,895	0,56	0,631	0,50	1,019	0,67	0,838	0,73	0,939	0,62
	$m_{\text{TOC,G,ME}}$	0,750	0,84	0,528	0,84	0,914	0,90	0,867	1,03	0,827	0,88
	$\delta_{\text{ME}}$	0,145	0,16	0,103	0,16	0,104	0,10	-0,029	-0,03	0,111	0,12
	$m_{\text{TOC,X,ME}}$	0,038	0,04	0,026	0,04	0,043	0,04	0,035	0,04	0,039	0,04
	$m_{\text{TOC,Se,inert}}$	<0,073	<0,05	<0,035	<0,03	<0,024	<0,02	<0,001	<0,00	<0,062	<0,04

**Tab. -A 5: H<sub>2</sub>O-Gehalt im Substratkörper (Perkolation) in Abhängigkeit vom Feststoffabbau-grad (TR) für verschiedene Substrateingangsqualitäten (TR<sub>in</sub>), berechnet mittels ex-ponentieller Funktion**

TR <sub>in</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]	0,22	0,28	0,34
c <sub>H2O,max</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]	0,8593	0,8593	0,8593
c <sub>H2O,0</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]	0,7695	0,7353	0,7034
A1	-0,0898	-0,1240	-0,1559
λ	10,1327	7,6179	5,4606
η <sub>TR</sub> [-]	c <sub>H2O</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]	c <sub>H2O</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]	c <sub>H2O</sub> [kg/kg <sub>FM</sub> ]
0,01	0,7781	0,7444	0,7117
0,05	0,8052	0,7746	0,7407
0,10	0,8267	0,8014	0,7690
0,15	0,8397	0,8198	0,7906
0,20	0,8475	0,8323	0,8070
0,25	0,8522	0,8408	0,8195
0,30	0,8550	0,8467	0,8290
0,40	0,8577	0,8534	0,8418
0,50	0,8587	0,8566	0,8491
0,70	0,8592	0,8587	0,8559
0,85	0,8593	0,8591	0,8578

**Tab. -A 6: ermittelte Parameter für die Berechnung des H<sub>2</sub>O-Bindungsgrades in der Maisper- kolation für unterschiedliche Substrateingangsqualitäten**

TR <sub>in</sub>	n <sub>TR</sub> (ω=0)	dx	ω <sub>max</sub>	ω <sub>min</sub>	x <sub>0</sub>	WK	w <sub>H2O</sub>
[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[-]	[kg <sub>H2O</sub> /kg <sub>TR,in</sub> ]	[kg <sub>H2O</sub> /kg <sub>TR</sub> ]
0,22	0,419	0,1533	0,2600	-0,9340	0,6155	4,467	0,1907
0,28	0,579	0,1061	0,5505	-0,6435	0,5955	3,987	0,4954
0,34	0,682	0,0784	0,7570	-0,4370	0,6391	3,411	0,7905
0,25	0,509	0,1366	0,4124	-0,7816	0,5961	4,237	0,3281
0,31	0,636	0,0928	0,6680	-0,5260	0,6134	3,713	0,6439
0,37	0,721	0,0689	0,8087	-0,3853	0,6702	3,080	0,9031

**Tab. -A 7: Dichte im Hydrolysat (PE-HY und ASBR-HY)**

m Tara [g]		20,7745					
V (20°C) [cm³]		24,982					
$\rho_{\text{H}_2\text{O},20^\circ\text{C}}$ [g/cm³]		0,9982					
PE-HY (54 °C)				ASBR-HY (54 °C)			
			zum H2O				zum H2O
t [d]	mbrutto [g]	Dichte [g/cm³]	$\Delta\rho$ [g/cm³]	t [d]	mbrutto [g]	Dichte [g/cm³]	$\Delta\rho$ [g/cm³]
2,1	45,8252	1,0027	4,55E-03	5,3	45,7881	1,0013	3,06E-03
3,9	45,8170	1,0024	4,22E-03	5,9	45,7942	1,0015	3,31E-03
5,9	45,8029	1,0019	3,66E-03	6,9	45,7898	1,0013	3,13E-03
9,0	45,8182	1,0025	4,27E-03	9,0	45,8002	1,0017	3,55E-03
10,0	45,8080	1,0021	3,86E-03	9,9	45,7826	1,0010	2,84E-03
10,9	45,8040	1,0019	3,70E-03	11,9	45,7783	1,0009	2,67E-03
11,9	45,8100	1,0021	3,94E-03	14,9	45,7970	1,0016	3,42E-03
14,0	45,8066	1,0020	3,81E-03	16,0	45,7926	1,0014	3,25E-03
14,9	45,8130	1,0023	4,06E-03	17,9	45,7969	1,0016	3,42E-03
17,0	45,8204	1,0026	4,36E-03	19,9	45,7982	1,0017	3,47E-03
21,0	45,8170	1,0024	4,22E-03	20,9	45,8273	1,0028	4,63E-03
24,9	45,8164	1,0024	4,20E-03	22,9	45,8442	1,0035	5,31E-03
MW		1,0023	4,07E-03	23,9	45,8865	1,0052	7,00E-03
				25,2	45,8702	1,0046	6,35E-03
				26,0	45,8998	1,0057	7,54E-03
				26,9	45,9259	1,0068	8,58E-03
				28,0	45,8840	1,0051	6,90E-03
				30,1	45,8864	1,0052	7,00E-03
				30,9	45,8734	1,0046	6,40E-03

**Tab. -A 8: Anpassung des berechneten Biogasertrages (an TOC) der Methanisierung  $Y_{\text{TOC,G,ME}}$  an die Modellfunktion (Gauss), ermittelte Parameter (vgl. Abb. 62)**

Parameter		PE/FBR	ASBR/ASBR
y	[kg/kg <sub>TOC,in</sub> ]	0,164	0,200
$Y_{\text{TOC,G,max}}$	[kg/kg <sub>TOC,in</sub> ]	0,164	0,200
$x_w$	[kg/kg <sub>TOC,in</sub> ]	0,765	0,770
b	[-]	0,148	0,147
R <sup>2</sup>	[-]	0,9988	0,9995

**Tab. -A 9: Methanbildungsrate in der Hydrolyse und Verhältnis zwischen Methanbildungsrate und Methangasertrag in der Hydrolyse zur Ermittlung des Abbruchzeitpunkts  $t_{HY0,1}$ , berechnet über Modellfunktion**

PE 30°C				PE 54°C				ASBR 54°C			
t	$y_{CH4}$	$Y_{CH4}$	$y_{CH4}/Y_{CH4}$	t	$y_{CH4}$	$Y_{CH4}$	$y_{CH4}/Y_{CH4}$	t	$y_{CH4}$	$Y_{CH4}$	$y_{CH4}/Y_{CH4}$
[d]	[l/kg <sub>oTR</sub> d]	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	[-]	[d]	[l/kg <sub>oTR</sub> d]	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	[-]	[d]	[l/kg <sub>oTR</sub> d]	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	[-]
0,0	0,07	0,07	1,000	0,0	0,00	0,00	1,000	0,0	0,00	0,00	1,000
1,5	0,12	0,24	0,480	1,0	0,00	0,00	0,693	1,5	0,00	0,00	0,600
3,0	0,20	0,55	0,368	2,0	0,00	0,01	0,611	3,0	0,00	0,00	0,566
4,6	0,34	1,07	0,321	3,0	0,01	0,02	0,582	4,6	0,00	0,00	0,561
6,1	0,56	1,92	0,292	4,1	0,03	0,05	0,569	6,1	0,00	0,00	0,559
7,6	0,86	3,23	0,268	5,1	0,06	0,11	0,564	7,6	0,00	0,00	0,558
9,1	1,24	5,11	0,242	6,1	0,14	0,25	0,560	9,1	0,02	0,03	0,557
10,6	1,63	7,59	0,215	7,1	0,32	0,58	0,554	10,6	0,11	0,20	0,555
12,2	1,98	10,59	0,187	8,1	0,70	1,28	0,544	12,2	0,66	1,20	0,551
13,7	2,24	13,99	0,160	9,1	1,43	2,73	0,524	13,7	3,26	6,16	0,530
15,2	2,42	17,67	0,137	10,1	2,61	5,37	0,486	15,2	8,33	18,81	0,443
16,7	2,53	21,52	0,118	11,1	4,05	9,48	0,428	16,7	9,89	33,83	0,292
18,2	2,60	25,47	0,102	12,2	5,30	14,84	0,357	18,2	8,69	47,03	0,185
19,7	2,64	29,47	0,090	13,2	6,03	20,95	0,288	19,7	7,05	57,74	0,122
21,3	2,66	33,51	0,079	14,2	6,28	27,30	0,230	21,3	5,52	66,13	0,084
22,8	2,67	37,57	0,071	15,2	6,14	33,52	0,183	22,8	4,22	72,53	0,058
24,3	2,67	41,63	0,064	16,2	5,70	39,29	0,145	24,3	3,16	77,33	0,041
25,8	2,67	45,69	0,059	17,2	4,98	44,34	0,112	25,8	2,33	80,87	0,029
27,3	2,67	49,74	0,054	18,2	4,06	48,45	0,084	27,3	1,69	83,44	0,020
28,9	2,66	53,78	0,049	19,2	3,06	51,55	0,059	28,9	1,22	85,29	0,014
30,4	2,63	57,78	0,046	20,3	2,13	53,70	0,040	30,4	0,87	86,62	0,010
31,9	2,60	61,72	0,042	21,3	1,38	55,10	0,025	31,9	0,62	87,57	0,007
33,4	2,54	65,58	0,039	22,3	0,86	55,97	0,015	33,4	0,44	88,24	0,005
34,9	2,44	69,28	0,035	23,3	0,51	56,48	0,009	34,9	0,31	88,72	0,004
36,5	2,29	72,75	0,031	24,3	0,30	56,79	0,005	36,5	0,22	89,05	0,002
38,0	2,07	75,90	0,027	25,3	0,17	56,96	0,003	38,0	0,16	89,29	0,002
39,5	1,78	78,60	0,023	26,3	0,10	57,06	0,002	39,5	0,11	89,46	0,001
41,0	1,44	80,79	0,018	27,3	0,06	57,12	0,001	41,0	0,08	89,58	0,001
42,5	1,08	82,43	0,013	28,4	0,03	57,15	0,001	42,5	0,05	89,66	0,001
44,1	0,76	83,59	0,009	29,4	0,02	57,17	0,000	44,1	0,04	89,72	0,000
45,6	0,51	84,36	0,006	30,4	0,01	57,18	0,000				
47,1	0,32	84,85	0,004								
48,6	0,20	85,15	0,002								
50,1	0,12	85,33	0,001								
51,6	0,07	85,44	0,001								
53,2	0,04	85,51	0,000								

**Tab. -A 10: Methanbildungsrate in der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Versuchszeit (Abb. 63), Parameter der Kurvenanpassung, Modell: doppelt sigmoidale Funktion**

Parameter	PE 30 °C	PE 54 °C	ASBR 54 °C
y0	0,000	0,000	0,000
xc	25,466	14,748	15,743
A	2,690	7,175	20,818
w1	31,886	7,927	2,242
w2	2,579	1,205	0,793
w3	2,848	1,784	4,322
R <sup>2</sup>	0,913	0,990	0,983

$$y = y_0 + A \cdot \left(1 + e^{-\frac{(x-x_c+w_1/2)}{w_2}}\right)^{-1} \cdot \left(1 - \left(1 + e^{-\frac{(x-x_c-w_1/2)}{w_3}}\right)^{-1}\right)$$

**Tab. -A 11: Verhältnis Methanbildungsrate in der Hydrolyse zur Gesamt-Methanbildungsrate bei bestimmten pH-Bedingungen (mesophile/thermophile Perkolatation, thermophile ASBR-Hydrolyse), Ermittlung der Daten über Gompertz-Funktion (vgl. Abb. 64)**

Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> /Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [-]	ASBR 54 °C	PE 54 °C	PE 30 °C
	pH	pH	pH
0,03	6,34	6,53	6,51
0,04	6,36	6,55	6,53
0,05	6,37	6,56	6,54
0,10	6,42	6,62	6,60
0,20	6,50	6,70	6,69
0,30	6,56	6,77	6,76
0,40	6,63	6,84	6,82
0,50	6,70	6,91	6,89
0,60	6,80	7,00	6,96
0,70	6,96	7,12	7,05
0,80		7,36	7,18

**Tab. -A 12: Verhältnis Methanbildungsrate in der Hydrolyse zur Gesamt-Methanbildungsrate, Parameter der Kurvenanpassung (Gompertz-Funktion) (vgl. Abb. 64)**

Parameter		ASBR 54 °C	PE 54 °C	PE 30 °C
(Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> /Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> ) <sub>max</sub>	[-]	0,781	0,854	0,960
pH <sub>w</sub>	[-]	6,555	6,782	6,790
c	[-]	5,518	4,747	4,390
R <sup>2</sup>	[-]	0,970	0,951	0,978

**Tab. -A 13: für verschiedene Rücklaufzeiten und Pufferkonzentrationen ermittelte pH-Anstiegs-Koeffizienten  $k_{pH}$  über die Anpassung der Messdaten an eine Exponentialfunktion sowie Bestimmtheitsmaße  $R^2$  (vgl. Abb. 65)**

$c_{TAC}$ [g/l]	3,19		1,69		6,03	
RL	$k_{pH}$	$R^2$	$k_{pH}$	$R^2$	$k_{pH}$	$R^2$
[l/kg <sub>oTR</sub> d]	[d <sup>-1</sup> ]	[-]	[d <sup>-1</sup> ]	[-]	[d <sup>-1</sup> ]	[-]
5	0,091	0,977	0,044	0,949	0,079	0,993
7	0,095	0,970	0,076	0,931	0,091	0,979
10	0,105	0,986	0,088	0,915	0,097	0,982
20	0,183	0,901	0,130	0,931	0,187	0,840
7 (20 Tag1)	0,135	0,972	0,122	0,994	0,105	0,985

**Tab. -A 14: mittels exponentieller Funktion ermittelte Feststoffverweilzeit in der Hydrolyse (30 °C) zum Erreichen bestimmter pH-Werte und entsprechende CH<sub>4</sub>-Produktbildungsanteile in der Hydrolysestufe (vgl. Tab. -A 11) in Abhängigkeit von der Rücklaufzeit und der Pufferkonzentration des Rezirkulats**

$c_{TAC}$ [g/l]		3,19	1,69	6,03
$y_{CH_4, HY}/y_{CH_4}$	RL	$t_{HY}$	$t_{HY}$	$t_{HY}$
[-]	[l/kg <sub>oTR</sub> d]	[d]	[d]	[d]
0,05	5	10,24	21,73	10,07
	7	9,27	12,54	8,57
	10	8,19	10,43	6,67
	20	4,33	5,66	2,44
	7 (20)	7,28	10,48	5,47
0,10	5	10,66	22,60	10,55
	7	9,67	13,04	8,99
	10	8,55	10,86	7,06
	20	4,60	6,15	2,94
	7 (20)	7,57	10,79	5,83
0,30	5	11,77	24,91	11,84
	7	10,75	14,38	10,11
	10	9,52	12,02	8,11
	20	5,26	7,35	4,19
	7 (20)	8,32	11,62	6,80
0,50	5	12,85	27,13	13,08
	7	11,77	15,67	11,18
	10	10,45	13,13	9,12
	20	5,83	8,41	5,27
	7 (20)	9,04	12,42	7,73
0,80	5	15,67	32,96	16,32
	7	14,48	19,04	14,00
	10	12,89	16,05	11,77
	20	7,10	10,72	7,66
	7 (20)	10,95	14,53	10,17



**Tab. -A 15: Datenübersicht SGV-TB1: thermische Behandlung des Inokulums, ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630**

therm. Behandlung	ohne			mit			mit		
T <sub>Behandlung</sub> [°C]	37,0			61,1			72,5		
EW Substrat [g <sub>oTR</sub> ]	2,21			2,21			2,21		
t	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>
[d]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]
0,0			0,00			0,00			0,00
0,9	78,6	9,8	4,42	30,5	3,9	1,77	22,2	2,1	0,97
1,9	94,5	11,8	10,87	55,3	7,1	4,98	46,1	4,5	2,99
3,0	135,2	36,6	27,40	66,9	8,6	8,87	60,6	5,9	5,64
3,9	84,7	22,9	37,75	44,4	5,7	11,44	41,7	4,0	7,46
4,9	70,7	19,1	46,40	42,2	5,4	13,89	22,0	2,1	8,42
6,0	126,7	64,6	75,56	102,0	34,8	29,63	49,9	4,8	10,60
6,9	102,1	52,0	99,06	89,1	30,4	43,39	46,6	4,5	12,64
7,9	97,1	49,5	121,41	99,8	34,1	58,78	100,7	41,7	31,48
8,9	65,1	40,4	139,68	88,1	52,2	82,39	93,5	38,7	48,96
10,0	42,3	26,3	151,54	56,4	33,4	97,49	88,1	36,5	65,43
10,9	35,1	21,8	161,40	35,1	20,8	106,90	78,2	49,2	87,66
11,9	41,3	25,6	172,99	33,2	19,7	115,79	54,8	34,5	103,22
13,2	59,3	36,8	189,64	42,6	25,3	127,21	47,9	30,1	116,84
13,9	22,9	13,4	195,67	17,7	10,0	131,73	20,3	12,8	122,61
14,9	18,0	10,5	200,41	15,4	8,7	135,68	26,8	16,9	130,23
16,0	20,2	11,8	205,73	18,4	10,4	140,40	30,1	18,9	138,79
17,1	17,3	10,1	210,28	16,4	9,3	144,61	22,7	12,7	144,53
18,0	14,0	8,2	213,98	13,2	7,5	147,98	12,3	6,9	147,64
19,1	13,7	8,0	217,59	14,6	8,3	151,73	13,7	7,7	151,13
20,9	17,5	10,2	222,20	19,3	10,9	156,67	17,5	9,8	155,57
21,9	5,8	3,3	223,72	9,3	5,3	159,05	9,3	5,2	157,92
22,9	5,8	3,4	225,25	7,6	4,3	161,01	8,5	4,8	160,09
24,2	9,2	5,4	227,68	11,9	6,7	164,06	12,8	7,2	163,32
24,9	3,1	1,8	228,50	4,0	2,3	165,08	4,9	2,7	164,56
26,3	8,4	4,9	230,70	11,9	6,7	168,13	10,1	5,7	167,13
26,9	3,6	2,1	231,64	3,6	2,0	169,04	2,7	1,5	167,81
28,0	1,8	1,0	232,10	2,7	1,5	169,72	3,5	2,0	168,70
29,0	6,1	3,5	233,71	8,7	4,9	171,94	7,8	4,4	170,68
30,0	4,3	2,5	234,84	6,0	3,4	173,49	5,2	2,9	171,99
30,9	0,9	0,5	235,07	3,9	2,2	174,49	4,8	2,7	173,20

Tab. –A 15: Datenübersicht SGV-TB1: thermische Behandlung des Inokulums, ermittelt im Standardgärverfahren nach VDI 4630

therm. Behandlung	mit			mit			mit		
T <sub>Behandlung</sub> [°C]	85,0			91,1			99,8		
EW Substrat [g <sub>oTR</sub> ]	2,18			2,21			2,21		
t	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>	V <sub>G</sub>	V <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>
[d]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]	[Nml]	[Nml]	[NI/kg <sub>oTR</sub> ]
0,0			0,00			0,00			0,00
0,9	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,00
1,9	71,9	0,8	0,37	67,3	1,0	0,44	0,0	0,0	0,00
3,0	66,0	0,7	0,70	68,7	1,0	0,90	48,9	0,4	0,18
3,9	43,5	0,5	0,93	38,0	0,6	1,15	27,0	0,2	0,28
4,9	16,5	0,2	1,01	15,6	0,2	1,25	11,9	0,1	0,32
6,0	29,7	0,3	1,16	27,9	0,4	1,43	27,0	0,2	0,42
6,9	11,5	0,1	1,22	8,8	0,1	1,49	7,9	0,1	0,45
7,9	16,2	0,2	1,31	11,7	0,2	1,57	11,7	0,1	0,49
8,9	31,4	12,4	7,02	15,5	0,2	1,67	9,3	0,1	0,53
10,0	44,9	17,8	15,19	35,2	11,0	6,62	8,8	1,2	1,08
10,9	60,6	24,0	26,21	45,7	14,2	13,05	12,3	1,7	1,86
11,9	79,0	31,3	40,57	60,2	18,7	21,51	24,2	3,3	3,38
13,2	113,0	44,7	61,11	98,9	30,8	35,41	74,3	10,2	8,06
13,9	85,6	56,8	87,20	83,8	48,3	57,23	73,3	38,9	25,91
14,9	80,5	53,4	111,72	89,3	51,4	80,45	87,5	46,4	47,24
16,0	42,7	28,3	124,72	79,5	45,8	101,13	112,7	59,8	74,70
17,1	22,7	15,0	131,63	51,1	32,5	115,81	81,3	52,4	98,78
18,0	19,3	12,8	137,52	21,1	13,4	121,86	20,2	13,0	104,76
19,1	22,6	15,0	144,41	20,8	13,2	127,84	13,7	8,9	108,83
20,9	38,6	23,6	155,23	55,2	35,1	143,70	23,7	15,3	115,83
21,9	8,4	5,1	157,59	16,4	10,4	148,40	20,8	13,4	121,99
22,9	7,6	4,7	159,74	7,6	4,9	150,59	20,2	13,0	127,98
24,2	6,6	4,0	161,59	11,9	7,6	154,00	21,6	13,9	134,37
24,9	12,0	7,3	164,96	4,9	3,1	155,41	4,9	3,2	135,82
26,3	0,0	0,0	164,96	13,6	8,7	159,33	11,9	7,7	139,33
26,9	3,6	2,2	165,96	5,3	3,4	160,86	4,5	2,9	140,65
28,0	0,9	0,5	166,21	7,1	4,5	162,89	3,5	2,3	141,70
29,0	6,9	4,2	168,15	8,7	5,5	165,38	2,6	1,7	142,47
30,0	4,3	2,6	169,36	6,9	4,4	167,36	2,6	1,7	143,24
30,9	3,9	2,4	170,46	4,8	3,0	168,74	1,3	0,8	143,62

**Tab. -A 16: Einfluss einer thermischen Behandlung des Inokulums auf die Methanausbeute (SGV-TB1) und Anaerobier Zellzahl, Parameter der Kurvenanpassung (Gompertz-Modell)**

	T	t <sub>heiz</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	tw	c	R <sup>2</sup>	t <sub>lag</sub>	Zellzahl Anaerobier
	[°C]	[min]	[l/kg <sub>oTR</sub> ]	[d]		[-]	[d]	[KBE/ml]
ohne Erhitzung	37,0		231,89	6,40	0,232	0,998	2,10	2,17E+06
Erhitzung	61,1	37,8	168,97	7,96	0,226	0,996	3,54	9,80E+05
Erhitzung	72,5	50,0	168,16	9,66	0,268	0,997	5,93	5,92E+05
Erhitzung	85,0	60,8	167,23	12,77	0,336	0,998	9,80	3,00E+04
Erhitzung	91,1	65,5	167,28	14,20	0,269	0,997	10,47	9,76E+03
Erhitzung	99,8	77,7	143,37	15,29	0,313	0,993	12,09	6,50E+02

**Tab. -A 17: Einfluss einer thermischen Behandlung des Inokulums auf die Methanausbeute (SGV-TB2), Parameter der Kurvenanpassung (Gompertz-Modell)**

	T	t <sub>heiz</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,max</sub>	tw	c	R <sup>2</sup>	t <sub>lag</sub>
	[°C]	[min]	[l/kg <sub>CSB</sub> ]	[d]		[-]	[d]
ohne Erhitzung	37,0		95,83	5,50	0,272	0,988	1,83
Erhitzung	70,0	25,0	63,20	12,35	0,261	0,998	8,51
Erhitzung	80,0	35,0	4,80	11,89	0,204	0,947	7,00
Erhitzung	92,0	47,0	2,78	7,49	0,165	0,986	1,43

**Tab. -A 18: thermische Ablaufbehandlung im zweistufigen ASBR-System (V14): Differenzierung zwischen pH-Effekt und Behandlungseffekt, Bestimmung des pH-Effekts über ermittelte Modellfkt. (s. Tab. -A 11, Tab. -A 12)**

t	Messwerte				berechnet über Modellfkt.			
	pH	$y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ·d]	$Y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ]	$n_{CH_4, HY}$ [-]	$y_{CH_4, HY}/y_{CH_4}$ [-]	$y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ·d]	$Y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ]	$n_{CH_4, HY}$ [-]
0,9	5,49	6,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,9	5,84	9,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,9	5,57	11,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,9	5,12	12,74	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4,9	5,34	13,69	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,9	5,24	12,59	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,9	4,99	14,83	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7,9	4,80	16,67	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,0	4,89	18,23	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,2	5,40	17,83	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11,1	5,55	16,16	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12,0	6,17	13,10	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
12,9	6,30	10,66	0,08	0,00	0,01	0,14	0,14	0,00
14,0	6,54	8,82	0,08	0,00	0,26	2,32	2,47	0,01
14,9	6,73	7,73	0,24	0,00	0,53	4,13	6,59	0,02
16,0	6,62	7,05	0,59	0,00	0,39	2,74	9,33	0,03
16,9	6,37	7,26	1,93	0,01	0,05	0,35	9,68	0,03
17,9	6,42	7,74	3,23	0,01	0,10	0,74	10,42	0,04
18,9	6,46	6,15	4,23	0,01	0,14	0,89	11,31	0,04
19,9	6,63	6,31	5,26	0,02	0,40	2,54	13,85	0,05
20,9	6,53	5,53	6,48	0,02	0,25	1,37	15,22	0,05
22,0	6,57	4,78	7,70	0,03	0,31	1,49	16,71	0,06
22,9	6,53	4,17	8,41	0,03	0,25	1,03	17,74	0,06
23,8	6,66	6,84	8,55	0,03	0,45	3,05	20,80	0,07
24,9	6,75	8,39	11,31	0,04	0,56	4,66	25,46	0,09
25,9	6,92	7,31	16,96	0,06	0,68	5,00	30,45	0,11
26,9	6,97	8,20	21,67	0,08	0,71	5,79	36,24	0,13
27,9	7,01	5,67	27,83	0,10	0,72	4,08	40,32	0,14
29,0	6,98	5,81	31,91	0,11	0,71	4,12	44,44	0,15
30,0	7,01	4,52	36,36	0,13	0,72	3,25	47,70	0,17
30,9	7,03	5,15	39,69	0,14	0,73	3,74	51,44	0,18
31,9	6,96	1,56	43,44	0,15	0,70	1,09	52,53	0,18
33,0	7,17	2,49	44,31	0,15	0,76	1,88	54,41	0,19
33,9	7,18	3,63	46,42	0,16	0,76	2,74	57,16	0,20
34,9	7,15	2,00	49,05	0,17	0,75	1,50	58,66	0,20
35,9	7,15	2,48	50,48	0,18	0,75	1,87	60,53	0,21
37,9	7,15	0,67	52,27	0,18	0,75	0,51	61,03	0,21

**Tab. -A 19 thermische Ablaufbehandlung im PE/FBR-System (V13): Differenzierung zwischen pH-Effekt und Behandlungseffekt, Bestimmung des pH-Effekts über ermittelte Modellfkt. (s. Tab. -A 11, Tab. -A 12)**

t	Messwerte				berechnet über Modellfkt.			
	pH	$y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ·d]	$Y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ]	$n_{CH_4, HY}$ [-]	$y_{CH_4, HY}/y_{CH_4}$ [-]	$y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ·d]	$Y_{CH_4}$ [NI/kg <sub>oTR</sub> ]	$n_{CH_4, HY}$ [-]
0,9	4,32	7,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,8	4,48	15,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,9	4,85	18,19	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3,8	4,75	21,89	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4,8	4,70	23,69	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,8	4,69	14,50	0,36	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,8	4,73	21,70	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7,9	4,82	19,16	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
8,8	4,91	16,99	0,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9,8	5,12	14,69	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10,8	5,31	12,40	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
11,8	5,41	10,77	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
13,3	5,60	9,21	0,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
13,9	5,75	8,66	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14,8	5,87	7,92	1,65	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
15,8	6,00	7,23	2,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
16,8	6,13	6,36	2,32	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
18,0	6,15	5,68	2,62	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
19,0	6,19	6,57	3,16	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
20,0	6,21	5,57	3,70	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
20,9	6,28	4,97	4,12	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
22,0	6,37	4,49	4,53	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
22,8	6,46	4,17	4,95	0,02	0,01	0,06	0,06	0,00
23,7	6,51	3,40	5,08	0,02	0,03	0,11	0,17	0,00
25,1	6,58	3,24	5,21	0,02	0,08	0,25	0,42	0,00
25,7	6,59	0,19	5,34	0,02	0,09	0,02	0,44	0,00
27,2	6,67	2,70	5,47	0,02	0,18	0,48	0,92	0,00
27,8	6,85	2,47	5,60	0,02	0,45	1,10	2,02	0,01
29,0	7,04	0,52	5,73	0,02	0,69	0,36	2,37	0,01

Tab. -A 20: Datenübersicht Versuch V1, PE/FBR [PE: aerob, 30 °C]

HY	ME	Methanisierung														Hydrolyse							
		Zeit [d]	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub> [d]	CSB <sub>ZU</sub> [mg/l]	CSB <sub>RL</sub> [mg/l]	CSB <sub>ab</sub> [mg/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kg <sub>CSB</sub> / (m <sup>3</sup> d)]	P <sub>CH4</sub> [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> d)]	Y <sub>CH4,CSB</sub> [N(CH <sub>4</sub> ) / (kg <sub>CSB</sub> d)]	Y <sub>CH4</sub> [N(CH <sub>4</sub> ) / kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> / kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>		
		[d]	[N]	[Vol.-%]																			
1,00	0,00									9,900	1,200										5,90		
1,98	0,98	308,5	53,7	34,9	0,2	7,81	59,7	136,0	1,3	14,020	2,420	3,424	386	6,49	2,12	438,0	12,6	119,4	119,4	5,11	4,87		
2,83	1,83	306,1	64,0	32,7	0,1	7,82	59,7	76,0	1,3	14,020	2,420	3,424	632	9,56	2,87	362,9	27,6	177,7	177,7	5,15	5,03		
3,90	2,90	478,9	68,5	27,4	0,0	7,78	104,4	76,0	0,8	11,860	2,720	2,722	1,180	16,73	3,86	261,7	52,5	233,5	233,5	5,21	5,32		
5,23	4,23	452,2	67,0	21,8	0,1	7,89	83,5	76,0	1,0	11,860	2,720	2,722	763	11,13	2,84	297,7	75,6	303,6	303,6	5,85	5,74		
6,20	5,20	244,7	68,0	20,5	0,2	7,97	83,5	76,0	1,0	9,280	1,680	1,356	877	11,13	2,15	195,8	88,3	342,2	342,2	6,31	6,12		
6,82	5,82	149,6	72,6	18,8	0,0	7,97	83,5	76,0	1,0	9,280	1,680	1,356	662	8,44	2,17	262,6	96,6	367,0	367,0	6,35	6,30		
7,96	6,96	246,9	70,4	18,2	0,0	7,97	83,5	76,0	1,0	7,740	1,540	1,498	650	8,44	1,91	235,5	109,8	409,7	409,7	6,61	6,20		
8,96	7,96	176,6	70,4	17,8	0,0	7,98	83,5	76,0	1,0	7,740	1,540	1,498	521	6,83	1,55	238,5	119,3	447,3	447,3	6,71	6,19		
9,90	8,90	159,1	74,3	17,0	0,0	8,02	83,5	76,0	1,0	6,860	1,580	1,598	513	6,83	1,58	245,8	128,3	471,0	471,0	6,90	6,47		
10,81	9,81	138,8	75,0	17,9	0,0	8,03	83,5	76,0	1,0	6,860	1,580	1,598	439	5,91	1,42	258,4	136,3	494,1	494,1	6,88	6,57		
12,03	11,03	155,6	72,6	17,2	0,2	8,05	83,5	84,0	1,0	5,260	1,600	1,609	439	5,91	1,16	212,0	144,9	525,9	525,9	7,10	6,60		
13,00	12,00	105,1	71,6	16,1	0,2	8,07	83,5	84,0	1,0	5,260	1,600	1,609	305	4,24	0,97	253,8	150,6	551,4	551,4	7,22	6,72		
13,81	12,81	75,9	76,1	15,0	0,0	7,99	83,5	84,0	1,0	5,380	1,600	1,600	306	4,24	0,90	234,4	155,0	571,2	571,2	7,05	6,77		
14,95	13,95	81,7	72,0	16,8	0,2	n.a.	59,2	64,0	1,4	5,380	1,600	1,600	224	3,09	0,64	230,4	159,5	592,7	592,7	6,98	n.a.		
15,96	14,96	98,4	72,0	14,4	0,2	n.a.	83,5	84,0	1,0	4,580	1,900	2,047	278	4,36	0,88	251,9	164,9	607,3	607,3	n.a.	6,73		
16,81	15,81	63,4	75,2	15,5	0,1	8,30	83,5	84,0	1,0	4,580	1,900	2,047	212	3,53	0,70	264,0	168,5	619,7	619,7	7,20	6,78		
17,81	16,81	61,3	74,1	16,0	0,1	8,06	83,5	84,0	1,0	3,240	1,380	1,145	287	3,53	0,57	158,3	172,0	630,8	630,8	7,14	6,87		
18,81	17,81	60,1	66,0	21,9	0,1	7,96	83,5	84,0	1,0	3,240	1,380	1,145	175	2,13	0,50	226,6	175,0	641,9	641,9	7,14	7,04		
19,81	18,81	42,6	65,2	26,8	0,2	7,98	83,5	84,0	1,0	3,180	2,100	2,422	68	2,13	0,35	406,8	177,1	647,4	647,4	7,12	7,01		
20,81	19,81	29,8	61,8	28,5	0,2	n.a.	83,5	84,0	1,0	3,180	2,100	2,422	63	2,07	0,23	291,3	178,5	652,9	652,9	n.a.	n.a.		
Ø			69,5	20,8	0,1		81,0	82,0	1,0					6,33	1,47	266,3							

Tab. -A 21: Datenübersicht Versuch V2, PE/FBR [PE: aerob, 30 °C]

HY	ME	Methanisierung														Hydrolyse						
		Zeit [d]	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub> [d]	CSB <sub>ZU</sub> [mg/l]	CSB <sub>RL</sub> [mg/l]	CSB <sub>ab</sub> [mg/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> [m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	
		[d]	[Nl]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	[m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	[N <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	[N <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]				
0,88	0,00						7,000	1,800														
1,90	1,03	74,5	61,5	35,5	0,0	7,73	72,0	72,0	1,1	10,180	2,660	3,190	274	4,95	0,56	162,6	4,9	89,8		6,49	5,42	
2,90	2,03	127,8	68,9	27,0	0,0	7,68	72,0	72,0	1,1	10,180	2,660	3,190	503	7,81	1,10	175,0	14,4	177,3		6,15	5,34	
3,86	2,99	163,2	73,8	21,8	0,0	7,48	72,0	72,0	1,1	10,660	4,340	5,399	344	7,81	1,57	363,8	27,4	239,7		6,18	5,24	
4,89	4,01	222,5	73,1	22,6	0,0	7,48	72,0	72,0	1,1	10,660	4,340	5,399	379	8,24	1,99	420,7	44,8	305,9		5,90	5,70	
6,00	5,13	241,7	75,6	20,3	0,0	7,68	86,4	88,6	0,9	9,140	3,440	2,983	663	9,89	2,05	247,2	64,5	346,9		6,10	6,15	
6,94	6,06	194,4	76,5	19,3	0,0	7,73	86,4	88,6	0,9	9,140	3,440	2,983	532	8,25	1,98	298,2	80,5	381,4		6,53	6,44	
7,89	7,01	178,9	75,0	18,7	0,2	7,67	86,4	88,6	0,9	7,700	2,660	2,278	593	8,25	1,77	238,7	94,9	418,8		6,59	6,40	
8,96	8,08	193,6	76,0	17,4	0,3	7,79	86,4	88,6	0,9	7,700	2,660	2,278	468	6,70	1,71	292,8	110,7	461,1		6,66	6,44	
10,01	9,14	166,9	77,0	16,9	0,3	7,77	86,4	88,6	0,9	6,180	2,200	1,982	494	6,70	1,53	247,3	124,6	494,7		6,87	6,52	
10,94	10,06	126,8	78,5	17,6	0,0	7,78	86,4	88,6	0,9	6,180	2,200	1,982	363	5,05	1,34	296,1	135,3	524,3		6,95	6,68	
12,09	11,22	132,4	74,7	17,7	0,2	7,70	86,4	88,6	0,9	5,180	2,320	2,374	329	5,05	1,07	260,1	145,9	542,3		6,96	6,74	
12,90	12,02	82,1	77,0	16,0	0,0	7,80	86,4	88,6	0,9	5,180	2,320	2,374	242	3,97	0,98	325,0	152,7	554,7		7,14	6,69	
13,84	12,97	82,6	78,7	16,0	0,0	7,83	86,4	88,6	0,9	3,780	1,740	1,522	316	3,97	0,86	217,1	159,7	568,0		7,07	6,94	
14,86	13,99	80,9	76,4	16,8	0,0	7,79	108,0	88,6	0,7	3,780	1,740	1,522	244	3,08	0,76	248,1	166,3	582,4		7,11	7,01	
15,85	14,98	59,2	74,6	17,8	0,3	7,64	108,0	88,6	0,7	2,760	1,700	1,694	225	3,08	0,56	198,2	171,1	592,2		7,1	6,93	
17,09	16,22	50,1	74,0	18,0	0,4	7,72	108,0	115,2	0,7	2,760	1,700	1,694	115	1,70	0,37	259,7	175,1	604,5		7,27	7,04	
17,95	17,07	26,2	74,7	17,7	0,3	7,55	108,0	115,2	0,7	2,420	2,120	2,167	64	1,70	0,29	357,4	177,2	607,7		7,23	7,05	
18,88	18,00	22,5	72,2	18,5	0,1	7,92	108,0	115,2	0,7	2,420	2,120	2,167	27	1,24	0,22	642,5	178,9	611,1		7,35	7,22	
19,90	19,02	22,0	71,6	18,4	0,1	7,90	108,0	115,2	0,7	2,120	1,860	2,020	43	1,24	0,19	357,4	180,6	617,3		7,43	7,23	
20,90	20,02	19,7	72,7	18,5	0,1	7,90	108,0	115,2	0,7	2,120	1,860	2,020	11	0,84	0,18	1327,7	182,2	623,4		7,42	7,24	
21,88	21,00	15,6	71,9	18,0	0,1	7,90	108,0	115,2	0,7	2,100	1,860	1,860	28	0,84	0,14	407,8	183,4	630,2		7,46	7,26	
24,89	24,01	27,7	74,8	13,5	0,1	7,92	108,0	88,6	0,7	2,100	1,860	1,860	26	0,81	0,09	265,2	185,6	644,0		n.a.	n.a.	
Ø			74,1	19,3	0,1		92,6	92,8	0,9					4,60	0,97	345,8						

Tab. -A 22: Datenübersicht Versuch V3 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 30 °C]

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kgCSB/ (m <sup>3</sup> R·d)]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> R·d)]	[NI <sub>CH<sub>4</sub>]/ (kgCSB·d)]</sub>	[NI <sub>CH<sub>4</sub>]/ (kg<sub>601R</sub>·d)]</sub>
1,00	0,00					7,54				15,1	1,8						
2,05	1,05	28,5	68,3	30,7	0,2	7,83	11,3	30,9	3,5	15,1	2,1	3,8	127,4	3,76	0,46	145,3	4,48
3,09	2,09	70,7	70,9	28,7	0,2	n.a.	16,1	24,3	2,5	14,4	2,6	3,3	189,9	5,38	1,20	253,4	15,99
4,08	3,08	89,0	71,3	28,0	0,2	n.a.	16,1	17,9	2,5	13,7	2,6	3,3	178,2	5,09	1,60	359,9	30,57
5,06	4,06	93,5	73,5	26,0	0,2	7,52	17,9	17,9	2,2	12,4	3,1	3,7	179,1	5,33	1,75	391,7	46,34
5,93	4,93	92,7	73,7	25,8	0,2	7,55	24,0	17,9	1,7	11,6	3,1	3,7	208,6	6,36	1,96	375,8	62,04
7,01	6,01	101,6	74,6	24,9	0,3	7,56	24,0	17,9	1,7	10,6	2,7	2,2	225,7	5,91	1,76	312,0	79,45
7,90	6,90	85,6	75,5	23,8	0,3	7,64	30,1	30,9	1,3	8,9	2,7	2,2	252,8	6,66	1,81	286,6	94,30
8,94	7,94	78,1	76,3	23,1	0,3	7,66	30,1	30,9	1,3	8,0	2,3	2,1	203,8	5,34	1,44	282,5	107,97
9,92	8,92	63,5	75,1	22,2	0,0	7,61	30,1	30,9	1,3	7,9	2,3	2,1	176,7	4,66	1,21	273,5	118,92
10,90	9,90	59,4	74,5	22,1	0,0	7,81	30,1	30,9	1,3	7,1	2,1	2,0	176,1	4,62	1,14	258,4	129,08
11,94	10,94	60,1	76,4	23,1	0,2	7,73	30,1	30,9	1,3	7,1	2,1	2,0	150,6	3,99	1,09	290,7	139,63
12,98	11,98	53,1	76,2	23,3	0,2	7,72	30,1	30,9	1,3	5,4	2,2	2,3	141,9	3,99	0,98	276,6	148,92
14,02	13,02	53,7	75,9	23,5	0,2	7,66	38,7	37,8	1,0	5,4	2,2	2,3	118,6	3,53	0,98	329,7	158,28
15,00	14,00	41,2	74,9	24,4	0,2	7,68	45,1	45,3	0,9	3,4	2,3	2,4	133,6	4,12	0,79	235,2	165,37
16,03	15,03	29,1	73,4	26,2	0,2	7,63	45,1	45,3	0,9	3,4	2,3	2,4	41,1	1,80	0,52	506,4	170,28
16,91	15,91	19,6	70,4	26,2	0,0	7,73	45,1	48,5	0,9	3,0	2,3	2,4	44,4	1,80	0,39	351,0	173,45
17,91	16,91	16,9	68,8	29,1	0,0	7,63	45,1	48,5	0,9	3,0	2,3	2,4	28,6	1,41	0,29	407,9	176,12
18,96	17,96	13,4	69,5	29,9	0,2	7,60	45,1	48,5	0,9	2,6	2,2	2,3	30,3	1,41	0,22	294,4	178,26
20,08	19,08	12,6	68,1	31,3	0,3	7,60	45,1	48,5	0,9	2,6	2,2	2,3	14,0	1,00	0,19	545,5	180,24
21,03	20,03	8,5	67,2	32,2	0,2	7,69	45,1	48,5	0,9	2,8	2,3	2,4	11,7	1,00	0,15	514,8	181,56
22,05	21,05	7,5	66,4	33,2	0,2	7,68	45,1	48,5	0,9	2,8	2,3	2,4	18,9	1,18	0,12	258,3	182,70
22,96	21,96	5,8	63,2	33,2	0,2	7,62	45,1	48,5	0,9	2,2	2,2	2,2	29,0	1,18	0,10	138,7	183,54
23,90	22,90	5,2	61,9	34,8	0,0	7,58	45,1	48,5	0,9	2,2	2,2	2,2	2,9	0,53	0,09	1211,1	184,28
24,91	23,91	5,7	61,1	35,2	0,0	7,60	45,1	48,5	0,9	2,3	2,1	2,0	9,7	0,53	0,09	355,9	185,08
25,88	24,88	4,4	60,5	35,7	0,0	7,55	45,1	48,5	0,9	2,3	2,1	2,0	15,1	0,67	0,07	182,3	185,70
26,92	25,92	4,9	59,1	36,5	0,0	7,60	45,1	48,5	0,9	2,1	2,2	2,1	12,1	0,67	0,07	229,0	186,36
27,94	26,94	5,1	56,9	37,0	0,0	7,56	67,7	48,5	0,6	2,1	2,2	2,1	4,6	0,66	0,07	612,6	187,02
28,98	27,98	6,3	54,6	38,6	0,0	n.a.	67,7	48,5	0,6	2,1	2,2	2,1	4,6	0,66	0,08	726,8	187,81
Ø			69,2	28,9	0,1		37,5	38,3	1,3					2,97	0,74	371,6	



Tab. -A 23: Datenübersicht Versuch V3 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 30 °C]

Hydrolyse														ME+HY	
Zeit	Y <sub>CSB,HY</sub>	C <sub>Ac,äquiv,prod</sub>	ΔC <sub>Ac,äquiv</sub>	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>		
[d]	[g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[g/l]	[g/d]			[Nl]	[Vol.-%]	[Vol.-%]		[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]		
1,00	52,0	n.a.	n.a.	n.a.	5,18										
2,05	145,8	3,12	96,3	6,79	6,10	41,2	0,9	99,1	n.a.	0,1	0,1	0,1	4,6		
3,09	209,3	4,47	108,6	n.a.	5,40	53,9	0,7	99,3	n.a.	0,1	0,2	0,2	16,2		
4,08	250,9	4,22	75,4	5,87	5,28	0,0			n.a.	0,0	0,2	0,2	30,7		
5,06	285,4	6,31	112,9	5,80	5,39	0,0			n.a.	0,0	0,2	0,2	46,5		
5,93	313,7	4,19	74,9	5,75	5,66	24,3	1,7	98,3	n.a.	0,1	0,3	0,3	62,3		
7,01	349,3	3,93	70,4	5,91	5,71	29,2	2,5	97,5	n.a.	0,2	0,4	0,4	79,9		
7,90	383,0	3,44	106,3	6,38	6,25	28,2	4,1	95,9	n.a.	0,3	0,7	0,7	95,0		
8,94	414,5	n.a.	n.a.	6,71	6,44	34,4	6,8	93,2	n.a.	0,5	1,2	1,2	109,2		
9,92	457,8	2,23	69,0	6,66	6,34	41,5	10,0	90,0	n.a.	0,9	2,2	2,2	121,1		
10,90	490,6	1,89	58,3	6,48	6,48	40,4	12,6	87,4	n.a.	1,2	3,4	3,4	132,4		
11,94	530,4	1,89	58,3	6,80	6,52	38,9	15,2	84,8	n.a.	1,4	4,7	4,7	144,3		
12,98	563,1	1,84	57,0	6,90	6,50	31,1	17,9	82,1	n.a.	1,3	6,0	6,0	154,9		
14,02	593,1	1,84	69,6	6,93	6,63	29,8	22,3	77,7	n.a.	1,5	7,5	7,5	165,8		
15,00	611,0	1,04	47,3	6,96	6,86	23,2	28,2	71,8	n.a.	1,5	9,0	9,0	174,4		
16,03	621,1	1,04	47,3	7,03	6,86	19,4	35,1	64,9	n.a.	1,6	10,6	10,6	180,9		
16,91	629,4	0,40	19,5	7,10	6,99	15,4	40,5	59,5	n.a.	1,4	12,0	12,0	185,5		
17,91	637,0	0,40	19,5	7,08	6,98	16,7	46,3	53,7	n.a.	1,8	13,8	13,8	189,9		
18,96	644,2	0,11	5,5	7,09	6,98	13,9	50,6	49,4	n.a.	1,6	15,4	15,4	193,7		
20,08	652,0	0,11	5,5	6,95	7,10	19,9	54,1	45,9	n.a.	2,5	17,9	17,9	198,1		
21,03	657,3	0,08	3,8	7,02	7,11	9,9	57,3	42,7	n.a.	1,3	19,2	19,2	200,7		
22,05	660,0	0,08	3,8	6,95	7,11	16,3	60,5	39,5	n.a.	2,3	21,4	21,4	204,1		
22,96	660,2	0,05	2,3	7,21	7,21	13,2	62,9	37,1	n.a.	1,9	23,3	23,3	206,9		
23,90	661,1	0,05	2,3	7,21	7,19	14,7	64,5	35,5	n.a.	2,2	25,5	25,5	209,8		
24,91	664,7	0,03	1,5	7,23	7,24	15,9	65,3	34,7	n.a.	2,4	27,9	27,9	213,0		
25,88	666,6	0,03	1,5	7,23	7,21	14,2	66,4	33,6	n.a.	2,2	30,1	30,1	215,8		
26,92	666,8	0,02	0,9	7,30	7,21	16,1	66,4	33,6	n.a.	2,5	32,5	32,5	218,9		
27,94	667,1	0,02	0,9	7,28	7,23	13,0	66,9	33,1	n.a.	2,0	34,5	34,5	221,5		
28,98	667,3	n.a.	n.a.	n.a.	7,22	14,8	67,4	32,6	n.a.	2,3	36,8	36,8	224,6		

Tab. -A 24: Datenübersicht Versuch V4 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 30 °C]

Zeit [d]	$\Delta V_G$ [NI]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub> [d]	CSB <sub>ZU</sub> [g/l]	CSB <sub>RL</sub> [g/l]	CSB <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kg <sub>CSB</sub> / (m <sup>3</sup> ·d)]	P <sub>CH4</sub> [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> ·d)]	Y <sub>CH4,CSB</sub> [NI <sub>CH4</sub> / (kg <sub>CSB</sub> ·d)]	Y <sub>CH4,ME</sub> [NI <sub>CH4</sub> / kg <sub>GTR</sub> ]
0,00									8,00	2,04						
1,21	242,3	48,6	31,1	0,0	8,14	50,7	68,1	1,6	17,80	5,06	7,70	15,0	3,80	1,21		11,8
2,30	336,7	64,8	31,6	0,0	8,03	48,7	68,1	1,6	17,80	5,06	7,70	492,1	9,63	2,52	409,3	33,6
2,94	192,1	68,5	31,4	0,0	8,07	67,2	68,1	1,2	16,22	6,16	7,64	682,9	13,27	2,56	300,0	46,8
4,03	345,6	69,5	27,9	0,0	8,17	80,6	78,8	1,0	14,22	4,94	4,55	940,8	14,33	2,74	233,4	70,8
5,19	267,2	62,2	29,8	0,0	8,36	80,6	78,8	1,0	14,22	4,94	4,55	779,5	12,32	1,80	184,4	87,4
5,97	235,1	72,4	27,5	0,0	8,16	80,6	83,2	1,0	13,24	4,28	4,01	823,6	12,32	2,72	264,6	104,5
7,03	358,0	72,7	25,0	0,0	8,18	80,6	83,2	1,0	13,24	4,28	4,01	744,6	11,33	3,06	329,0	130,5
8,39	346,7	74,0	25,6	0,2	8,38	80,6	83,2	1,0	9,26	3,18	2,86	837,1	11,33	2,37	226,3	156,2
9,45	191,4	71,9	27,4	0,3	8,44	80,6	83,2	1,0	9,26	3,18	2,86	516,1	7,32	1,62	250,9	169,9
10,00	88,5	70,7	28,8	0,3	8,26	80,6	83,2	1,0	7,85	3,18	3,18	490,3	7,32	1,42	231,1	176,2
11,05	153,4	70,2	27,9	0,3	8,24	80,6	83,2	1,0	7,85	3,18	3,18	376,6	5,90	1,28	271,9	187,0
12,18	150,4	72,2	27,3	0,3	8,27	80,6	83,2	1,0	5,75	2,84	2,74	412,2	5,90	1,21	234,2	197,8
12,99	92,6	68,5	28,7	0,3	8,26	80,6	83,2	1,0	5,75	2,84	2,74	242,8	3,78	0,98	321,3	204,2
14,28	126,1	65,5	29,0	0,3	8,33	80,6	88,1	1,0	5,00	2,70	3,09	214,8	3,78	0,80	297,6	212,5
15,41	96,2	71,0	28,9	0,0	8,27	80,6	88,1	1,0	5,00	2,70	3,09	154,4	3,02	0,76	393,2	219,3
16,18	57,9	68,2	30,4	0,0	8,31	80,6	88,1	1,0	4,50	2,76	2,78	179,0	3,02	0,64	286,0	223,2
17,43	77,9	68,2	31,4	0,1	8,27	80,6	88,1	1,0	4,50	2,76	2,78	138,7	2,52	0,53	306,2	228,5
17,96	28,2	60,8	33,5	0,2	8,30	80,6	88,1	1,0	3,96	2,64	2,61	152,7	2,52	0,40	211,6	230,3
19,11	46,1	66,0	33,7	0,1	8,11	80,6	93,6	1,0	3,96	2,64	2,61	109,2	1,98	0,33	240,8	233,3
19,98	30,6	64,5	35,4	0,1	8,12	80,6	93,6	1,0	3,84	2,72	2,81	92,4	1,98	0,29	247,1	235,3
20,98	33,3	64,1	35,8	0,0	8,11	80,6	93,6	1,0	3,84	2,72	2,81	82,7	1,85	0,27	257,7	237,4
22,43	35,1	50,9	30,5	0,0	8,04	100,8	93,6	0,8	3,36	2,78	2,78	106,8	2,32	0,15	115,4	239,2
23,34	29,7	25,0	26,5	5,2	8,04	80,6	0,0	1,0	3,36	2,78	2,78	46,8	1,37	0,10	173,2	239,9
Ø		64,8	29,8	0,3		78,2	80,1	1,0					6,21	1,29	263,0	

Tab. -A 25: Datenübersicht Versuch V4 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 30 °C]

Zeit [d]	Y <sub>CSB, HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY, SP</sub>	pH <sub>HY, PE</sub>	Hydrolyse				ME+HY			
				ΔV <sub>G</sub> [NI]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
1,21	105,1	n.a.	n.a.	37,8	4,5	95,5	n.a.	0,2	0,2	0,2	12,0
2,30	199,1	5,00	n.a.	65,2	2,8	97,2	n.a.	0,2	0,2	0,4	34,0
2,94	243,2	5,21	n.a.	21,5	1,1	98,9	n.a.	0,0	0,0	0,4	47,2
4,03	323,2	5,60	n.a.	55,8	1,5	98,5	n.a.	0,1	0,1	0,5	71,3
5,19	407,8	6,10	n.a.	65,7	3,0	97,0	n.a.	0,2	0,2	0,7	88,1
5,97	466,1	5,81	n.a.	90,4	4,0	96,0	n.a.	0,4	0,4	1,0	105,5
7,03	545,3	6,25	n.a.	88,3	7,3	92,7	n.a.	0,6	0,6	1,7	132,2
8,39	613,9	6,62	n.a.	77,9	10,0	90,0	n.a.	0,8	0,8	2,4	158,6
9,45	667,6	6,74	n.a.	75,1	14,1	85,9	n.a.	1,1	1,1	3,5	173,5
10,00	689,1	6,65	n.a.	56,3	16,8	83,2	n.a.	0,9	0,9	4,5	180,7
11,05	730,0	6,79	n.a.	72,1	19,1	80,9	n.a.	1,4	1,4	5,8	192,8
12,18	757,3	6,75	n.a.	74,3	21,4	78,6	n.a.	1,6	1,6	7,4	205,3
12,99	776,9	6,85	n.a.	58,4	23,4	76,6	n.a.	1,4	1,4	8,8	213,0
14,28	803,1	7,04	n.a.	71,4	24,4	75,6	n.a.	1,7	1,7	10,5	223,0
15,41	825,9	7,01	n.a.	75,2	29,2	70,8	n.a.	2,2	2,2	12,7	232,0
16,18	837,8	7,07	n.a.	50,8	30,6	69,4	n.a.	1,6	1,6	14,3	237,5
17,43	856,9	7,15	n.a.	73,3	37,4	62,6	n.a.	2,7	2,7	17,0	245,6
17,96	863,1	7,12	n.a.	49,9	41,3	58,7	n.a.	2,1	2,1	19,1	249,4
19,11	877,4	7,14	n.a.	64,1	42,9	57,1	n.a.	2,8	2,8	21,8	255,1
19,98	886,5	7,13	n.a.	58,7	44,4	55,6	n.a.	2,6	2,6	24,5	259,7
20,98	897,0	7,22	n.a.	67,5	46,5	53,5	n.a.	3,1	3,1	27,6	265,0
22,43	904,8	7,26	n.a.	64,9	46,8	53,2	n.a.	3,0	3,0	30,6	269,8
23,34	904,8	7,31	n.a.	54,9	48,8	51,2	n.a.	2,7	2,7	33,3	273,3

**Tab. -A 26: Datenübersicht Versuch V5 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C]**

Zeit HY [d]	Zeit ME [d]	$\Delta V_G$ [Nl]	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub> [d]	CSB <sub>ZU</sub> [g/l]	CSB <sub>RL</sub> [g/l]	CSB <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kgCSB/ (m <sup>3</sup> R·d)]	P <sub>CH4</sub> [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> R·d)]	Y <sub>CH4,CSB</sub> [NlCH <sub>4</sub> / (kgCSB·d)]	Y <sub>CH4</sub> [NlCH <sub>4</sub> / (kg <sub>totR</sub> ·d)]
0,69	0,00					8,19				18,18	2,86						
1,69	1,01	176,4	63,2	32,7	0,1	8,02	30,9	36,3	1,4	18,18	3,26	3,75	445,1	11,70	2,58	249,2	15,0
2,79	2,10	205,6	67,6	26,6	0,1	8,06	30,9	33,8	1,4	16,74	2,66	2,37	487,9	12,88	2,95	259,7	33,7
3,69	3,00	187,1	68,2	26,0	0,2	8,01	30,9	33,8	1,4	16,74	2,66	2,37	443,5	9,37	3,30	320,0	50,8
4,69	4,00	199,3	70,6	25,4	0,2	7,83	30,9	33,8	1,4	15,64	2,34	2,23	447,5	10,54	3,28	315,6	69,7
5,69	5,01	210,5	68,1	26,4	0,2	7,98	36,0	46,6	1,2	15,64	2,34	2,23	482,5	11,51	3,31	295,1	88,9
6,69	6,00	177,6	72,6	22,3	0,2	8,28	36,0	36,3	1,2	10,58	2,30	2,29	480,7	11,33	3,02	270,1	106,3
7,71	7,02	127,5	74,7	20,3	0,2	8,03	36,0	36,3	1,2	10,58	2,30	2,29	298,5	7,37	2,17	312,5	119,0
8,78	8,09	108,1	75,0	19,4	0,2	8,06	36,0	36,3	1,2	8,18	2,36	2,36	295,6	7,80	1,76	256,4	129,9
9,70	9,01	79,8	75,2	19,0	0,1	8,07	43,2	36,3	1,0	8,18	2,36	2,36	251,1	5,58	1,51	258,8	138,0
10,72	10,03	89,1	78,2	17,2	0,3	8,12	43,2	36,3	1,0	6,60	2,10	2,09	264,7	6,35	1,59	258,7	147,3
11,73	11,04	75,8	79,0	15,7	0,2	8,10	43,2	36,3	1,0	6,60	2,10	2,09	196,5	4,67	1,38	302,7	155,4
12,69	12,00	64,8	79,8	14,6	0,2	8,11	43,2	36,3	1,0	6,16	2,18	2,20	189,7	4,37	1,25	283,4	162,3
13,74	13,05	63,2	80,6	14,1	0,2	8,14	43,2	36,3	1,0	6,16	2,18	2,20	170,7	4,48	1,13	284,4	169,2
14,74	14,05	54,4	81,7	13,4	0,2	8,14	43,2	42,6	1,0	5,80	2,50	2,62	151,1	4,18	1,03	294,4	175,1
15,74	15,05	50,9	81,5	12,9	0,0	8,14	43,2	42,6	1,0	5,80	2,50	2,62	135,5	3,82	0,97	306,4	180,7
16,68	16,00	46,6	81,2	12,8	0,2	8,11	43,2	42,6	1,0	5,74	2,60	2,66	135,2	3,51	0,93	295,4	185,8
17,67	16,98	45,8	80,9	13,3	0,1	8,16	43,2	42,6	1,0	5,74	2,60	2,66	132,7	3,68	0,87	283,5	190,8
19,14	18,45	58,8	32,3	9,9	7,9	8,22	0,0	42,6		5,46	2,86	3,00	0,0	0,00	0,30		193,3
19,70	19,01	2,4	43,8	14,5	1,9	8,25	43,2	42,6	1,0	5,46	2,86	3,00	100,6	1,10	0,04	18,6	193,5
20,71	20,02	36,9	79,3	14,1	0,3	8,14	43,2	42,6	1,0	5,46	2,86	3,00	100,6	3,53	0,67	288,2	197,4
21,74	21,06	30,2	77,9	14,9	0,2	8,18	43,2	42,6	1,0	4,52	3,00	3,05	105,2	3,65	0,53	216,6	200,5
22,73	22,05	21,8	76,2	15,3	0,2	8,14	43,2	42,6	1,0	4,52	3,00	3,05	64,6	2,48	0,39	259,9	202,8
23,71	23,02	25,2	76,0	15,3	0,2	n.a.	43,2	42,6	1,0	4,52	3,00	3,05	64,6	2,42	0,46	303,8	205,3
24,68	23,99	28,8	75,8	15,6	0,2	8,09	43,2	42,6	1,0	4,74	2,64	2,54	83,3	2,39	0,52	270,4	208,3
25,68	24,99	28,2	75,6	16,5	0,3	8,14	43,2	42,6	1,0	4,74	2,64	2,54	92,8	2,75	0,50	229,6	211,1
26,73	26,04	22,9	75,5	17,7	0,1	n.a.	50,2	42,6	0,8	4,74	2,64	2,54	107,9	3,49	0,38	152,4	213,5
27,72	27,03	18,4	75,4	17,6	0,2	n.a.	50,2	42,6	0,8	4,74	2,64	2,54	107,9	3,12	0,33	130,3	215,3
∅			72,8	17,9	0,5		39,2	39,6	1,1					5,48	1,38	258,3	

Tab. -A 27: Datenübersicht Versuch V5 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C]

Zeit [d]	Hydrolyse										ME+HY	
	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub> [NI]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]		
0,69	55,4	6,20	n.a.	85,3	11,8	68,5	19,7	1,3	1,3	1,3		
1,69	134,4	5,23	n.a.	127,9	2,8	49,1	26,0	0,5	1,8	16,8		
2,79	209,6	5,72	n.a.	205,3	1,5	54,1	40,7	0,4	2,2	35,9		
3,69	267,0	5,58	n.a.	101,4	1,0	55,4	47,8	0,1	2,4	53,2		
4,69	327,1	5,43	n.a.	63,5	0,6	51,9	49,2	0,1	2,4	72,1		
5,69	387,8	5,39	n.a.	63,8	0,5	57,7	46,1	0,0	2,5	91,4		
6,69	439,3	6,12	n.a.	63,8	0,5	57,7	46,1	0,0	2,5	108,8		
7,71	480,5	6,56	n.a.	8,9	4,1	78,3	15,3	0,1	2,6	121,6		
8,78	510,8	6,68	n.a.	22,1	4,1	78,3	15,3	0,1	2,7	132,6		
9,70	537,0	6,76	n.a.	38,7	4,1	78,8	15,4	0,2	2,9	140,9		
10,72	559,3	7,05	n.a.	95,4	13,3	75,3	11,0	1,8	4,7	152,0		
11,73	581,3	7,09	n.a.	78,0	17,8	80,8	2,1	1,9	6,6	162,0		
12,69	600,0	7,17	n.a.	58,0	21,2	73,3	3,4	1,8	8,4	170,7		
13,74	620,3	7,27	n.a.	58,0	21,2	73,3	3,4	1,8	10,2	179,4		
14,74	636,4	7,40	n.a.	36,9	25,1	67,1	2,9	1,4	11,6	186,7		
15,74	652,4	7,40	n.a.	36,9	25,1	67,1	2,9	1,4	13,0	193,7		
16,68	666,9	7,32	n.a.	36,9	25,1	67,1	2,9	1,4	14,4	200,2		
17,67	682,0	7,44	n.a.	28,0	33,2	64,8	0,0	1,3	15,7	206,4		
19,14	700,6	n.a.	n.a.	28,0	33,2	64,8	0,0	1,3	16,9	210,3		
19,70	707,7	7,32	n.a.	28,0	33,2	64,8	0,0	1,3	18,2	211,7		
20,71	722,7	7,35	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	18,7	216,1		
21,74	731,7	7,34	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	19,2	219,7		
22,73	740,3	7,41	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	19,6	222,4		
23,71	748,8	n.a.	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	20,1	225,4		
24,68	760,4	7,30	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	20,6	228,8		
25,68	772,4	7,28	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	21,0	232,2		
26,73	785,0	7,28	n.a.	8,0	43,8	53,8	0,0	0,5	21,5	235,0		
27,72	796,9	n.a.	n.a.	0,0				0,0	21,5	236,8		

Tab. -A 28: Datenübersicht Versuch V6 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C]

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4,CSB</sub>	Y <sub>CH4</sub>	
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> d]	[m <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> d]	[NI <sub>CH4</sub> /kg <sub>OTR</sub> d]		
2,00	0,00									5,04	0,41			14,18	2,48							
2,61	0,61	50,0	64,4	30,2	0,0	8,16	19,7	23,7	2,2	5,14	0,58	0,90	81,5	15,20	3,06	4,13	198,1	6,05	1,23	266,2	7,2	
4,08	2,08	165,0	65,7	28,7	0,0	8,07	19,7	23,7	2,2	4,11	0,58	0,90	83,5	14,50	3,06	4,13	218,1	5,73	1,71	337,5	31,6	
4,72	2,72	73,0	66,6	27,6	0,0	8,12	19,7	23,7	2,2	4,74	0,62	0,68	67,5	16,31	2,72	2,12	243,9	6,56	1,77	311,9	42,6	
5,80	3,80	121,6	72,2	22,3	0,2	8,00	23,4	23,7	1,8	6,81	0,62	0,68	94,9	20,95	2,72	2,12	332,0	10,31	1,90	245,6	62,3	
6,75	4,75	51,7	60,2	25,8	0,4	8,04	23,4	23,7	1,8	5,77	0,55	0,48	148,0	17,70	2,58	2,43	433,5	8,55	0,76	75,4	69,3	
7,75	5,75	137,6	69,1	25,1	0,2	7,92	28,8	31,9	1,5	4,01	0,55	0,48	152,3	12,82	2,58	2,43	440,0	7,25	2,20	215,4	90,7	
8,72	6,72	83,8	75,1	17,6	0,2	8,02	28,8	31,9	1,5	3,06	0,48	0,42	103,2	10,22	2,28	2,04	310,4	5,50	1,51	209,3	104,9	
9,69	7,69	59,3	76,9	17,5	0,0	8,09	28,8	33,4	1,5	2,65	0,48	0,42	75,9	8,48	2,28	2,04	235,5	4,34	1,10	200,7	115,1	
10,72	8,72	60,0	78,0	15,5	0,0	8,12	28,8	33,4	1,5	2,42	0,46	0,44	63,6	7,66	2,28	2,28	178,7	3,79	1,05	253,2	125,7	
11,77	9,77	50,8	78,8	13,5	0,0	8,17	28,8	33,4	1,5	2,20	0,46	0,44	56,8	6,97	2,28	2,28	155,0	3,33	0,89	246,3	134,7	
12,73	10,73	34,9	80,5	11,8	0,2	8,21	28,8	35,0	1,5	1,77	0,46	0,46	49,9	6,09	3,80	4,48	71,7	2,74	0,68	408,5	141,0	
13,69	11,69	27,4	80,8	11,6	0,2	8,23	28,8	35,0	1,5	1,51	0,46	0,46	37,6	5,54	3,80	4,48	46,3	2,37	0,54	497,9	146,0	
14,77	12,77	27,4	81,3	11,4	0,2	8,22	28,8	35,0	1,5	1,31	0,47	0,47	30,0	5,41	3,10	3,02	72,6	2,29	0,48	283,2	151,0	
15,98	13,98	32,5	76,4	17,5	0,2	8,22	34,0	35,8	1,3	1,09	0,47	0,47	28,5	5,01	3,10	3,02	81,6	2,38	0,48	252,4	156,6	
16,70	14,70	19,7	60,8	11,9	0,4	8,41	34,0	40,8	1,3	1,00	0,46	0,46	21,6	4,82	2,48	2,38	89,3	2,24	0,39	186,0	159,3	
17,71	15,71	10,6	60,8	11,9	0,3	8,22	34,0	40,8	1,3	0,83	0,46	0,46	15,3	4,37	2,48	2,38	69,2	1,88	0,15	92,5	160,7	
18,79	16,79	12,3	75,7	10,6	0,2	8,28	34,0	40,8	1,3	0,71	0,42	0,43	13,8	3,96	2,68	2,62	59,7	1,55	0,20	144,5	162,8	
19,87	17,87	10,1	78,5	8,3	0,0	8,22	41,6	40,8	1,0	0,63	0,42	0,43	11,5	3,71	2,68	2,62	55,8	1,66	0,17	130,9	164,6	
20,78	18,78	5,4	76,4	7,4	0,2	8,19	41,6	43,2	1,0	0,56	0,42	0,42	8,5	3,53	2,86	2,83	36,8	1,48	0,11	123,7	165,5	
21,88	19,88	5,4	56,9	6,2	0,5	n.a.	53,5	49,0	0,8	0,51	0,42	0,42	7,5	3,38	2,86	2,83	37,7	1,72	0,07	75,0	166,2	
22,88	20,87	1,8	74,6	8,1	0,2	8,20	53,5	49,0	0,8	0,47	0,42	0,42	4,6	3,29	2,86	2,83	29,7	1,61	0,03	45,5	166,5	
23,73	21,73	3,6	47,4	8,0	0,5	8,28	74,9	73,4	0,6	0,44	0,41	0,41	4,5	3,12	2,80	2,80	36,9	1,95	0,05	54,9	166,9	
24,73	22,73	4,6	29,7	10,1	0,7	8,30	74,9	73,4	0,6	0,41	0,41	0,41	1,8	3,01	2,80	2,80	23,8	1,76	0,03	56,8	167,2	
25,81	23,81	4,4	46,6	15,7	0,4	n.a.	0,0	0,0		0,41	0,41	0,41	0,0	3,01	2,80	2,80	0,0	0,00	0,04	0,0	167,7	
26,82	24,82	5,7	72,4	14,3	0,2	n.a.	74,9	0,0	0,6	0,41	0,41	0,41	0,0	3,01	2,80	2,80	12,1	1,76	0,10	340,3	168,6	
∅			68,2	15,5	0,2		35,5	35,0	1,4									3,55	0,70		202,1	

Tab. -A 29: Datenübersicht Versuch V6 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C]

Zeit [d]	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub>	Hydrolyse							ME+HY						
					CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [Nl <sub>H<sub>2</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [Nl <sub>H<sub>2</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>						
0,00																		
0,73		n.a.	6,40	45,1	18,4	67,4	14,2		1,44	1,4	1,86		1,9		1,9			1,9
2,00	115,4	n.a.	5,43	43,2	3,7	65,4	30,9		3,00	4,4	0,36		2,2		2,2			2,2
2,61	157,2	n.a.	5,21	81,6	6,4	61,2	32,4		5,95	10,4	1,18		3,4		3,4			10,6
4,08	245,1	n.a.	5,17	124,8	2,5	57,0	40,6		11,39	21,8	0,69		4,1		4,1			35,7
4,72	298,8	n.a.	4,85	0,0					0,00	21,8	0,00		4,1		4,1			46,7
5,80	425,2	n.a.	4,72	0,0					0,00	21,8	0,00		4,1		4,1			66,4
6,75	486,4	n.a.	5,70	55,4	0,7	64,0	35,3		4,40	26,2	0,09		4,2		4,2			73,5
7,75	536,7	n.a.	5,98	80,8	0,8	63,6	35,6		6,47	32,7	0,14		4,3		4,3			95,0
8,72	577,5	n.a.	6,58	41,3	1,5	62,4	36,1		3,35	36,0	0,14		4,5		4,5			109,3
9,69	611,7	n.a.	6,63	25,8	7,2	80,4	12,3		0,72	36,7	0,42		4,9		4,9			120,0
10,72	647,6	n.a.	6,45	47,0	11,9	86,0	2,1		0,22	36,9	1,26		6,1		6,1			131,8
11,77	678,9	n.a.	6,58	57,3	18,3	81,7	0,0		0,00	36,9	2,35		8,5		8,5			143,2
12,73	687,9	n.a.	6,82	52,4	26,8	73,2	0,0		0,00	36,9	3,16		11,7		11,7			152,7
13,69	695,1	n.a.	6,89	60,5	34,2	65,8	0,0		0,00	36,9	4,65		16,3		16,3			162,3
14,77	713,4	n.a.	6,97	69,9	39,4	60,6	0,0		0,00	36,9	6,20		22,5		22,5			173,5
15,98	726,4	n.a.	7,02	45,2	43,3	56,7	0,0		0,00	36,9	4,41		26,9		26,9			183,5
16,70	739,4	n.a.	n.a.	50,7	52,6	47,4	0,0		0,00	36,9	6,01		32,9		32,9			192,2
17,71	750,1	n.a.	7,31	43,5	57,4	42,6	0,0		0,00	36,9	5,62		38,5		38,5			199,3
18,79	755,5	n.a.	7,39	64,8	57,6	42,4	0,0		0,00	36,9	8,40		46,9		46,9			209,8
19,87	760,8	n.a.	7,36	54,9	56,9	43,1	0,0		0,00	36,9	7,03		54,0		54,0			218,6
20,78	763,3	n.a.	7,36	25,9	57,0	43,0	0,0		0,00	36,9	3,32		57,3		57,3			222,8
21,88	766,7	n.a.	7,40	16,4	60,2	39,8	0,0		0,00	36,9	2,22		59,5		59,5			225,7
22,88	769,8	n.a.	7,43	12,9	60,2	39,8	0,0		0,00	36,9	1,75		61,2		61,2			227,8
23,73	771,2	n.a.	7,45	6,5	61,2	38,8	0,0		0,00	36,9	0,90		62,1		62,1			229,1
24,73	772,8	n.a.	7,46	5,6	61,2	38,8	0,0		0,00	36,9	0,78		62,9		62,9			230,2
25,81	772,8	n.a.	n.a.	4,0	61,2	38,8	0,0		0,00	36,9	0,56		63,5		63,5			231,2
26,82	772,8	n.a.	n.a.	2,5	61,2	38,8	0,0		0,00	36,9	0,35		63,8		63,8			232,5

**Tab. -A 30: Datenübersicht Versuch V7 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]**

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
0,85	0,00									3,85	0,35			14,40	2,50							
1,92	1,06	124,3	39,9	51,3	0,2	8,30	27,0	43,2	1,6	7,57	0,40	0,40	93,1	21,93	2,65	2,79	313,4	12,64	1,09	148,9	11,7	
2,18	1,32	19,3	49,1	43,7	0,2	8,30	9,0	43,2	4,8	7,25	0,40	0,40	193,7	21,99	2,65	2,79	516,7	4,23	0,84	70,3	13,9	
2,94	2,09	64,5	51,1	42,1	0,2	8,29	9,0	8,6	4,8	7,24	0,46	0,61	59,8	22,13	3,50	5,69	146,6	4,26	1,00	294,4	21,7	
3,14	2,28	16,0	52,7	40,5	0,2	n.a.	12,0	8,6	3,6	7,28	0,46	0,61	59,7	22,18	3,50	5,69	147,9	5,69	1,01	293,2	23,7	
4,09	3,24	83,7	51,0	42,4	0,2	8,12	12,0	8,6	3,6	7,06	0,46	0,61	80,0	21,59	3,50	5,69	197,8	5,52	1,04	225,3	33,8	
4,95	4,09	69,9	54,3	38,7	0,1	7,44	12,0	14,4	3,6	6,62	1,06	2,45	55,3	20,91	4,92	8,17	161,1	5,33	1,03	275,9	42,8	
5,91	5,06	82,9	58,9	34,7	0,1	7,42	12,0	14,4	3,6	6,47	1,06	2,45	50,0	19,32	4,92	8,17	152,9	4,89	1,18	331,9	54,3	
6,94	6,09	92,7	61,3	33,2	0,0	7,56	14,4	14,4	3,0	5,70	0,98	0,85	67,4	17,42	4,52	3,87	185,4	5,23	1,28	297,3	67,7	
7,91	7,06	83,5	63,7	30,4	0,1	7,62	14,4	17,3	3,0	4,94	0,98	0,85	69,9	15,34	4,52	3,87	195,2	4,54	1,28	281,4	80,3	
9,10	8,25	77,4	65,3	27,8	0,2	7,65	19,6	17,3	2,2	3,84	0,67	0,38	65,7	13,21	3,58	2,69	182,3	5,20	0,98	232,1	92,2	
9,93	9,08	61,5	67,6	27,2	0,2	7,70	27,0	17,3	1,6	3,47	0,67	0,38	67,9	11,87	3,58	2,69	206,6	6,32	1,16	242,3	102,0	
10,90	10,04	78,4	68,7	25,8	0,1	7,73	27,0	14,4	1,6	3,15	0,55	0,47	80,9	10,96	3,04	2,66	248,5	5,75	1,30	225,2	114,7	
11,90	11,04	67,7	70,0	24,5	0,0	7,74	27,0	14,4	1,6	2,65	0,55	0,47	72,2	9,37	3,04	2,66	224,2	4,75	1,10	211,3	125,9	
12,93	12,07	62,1	70,1	23,0	0,0	7,75	27,0	14,4	1,6	2,13	0,37	0,14	58,8	7,26	2,44	1,71	179,0	3,43	0,98	235,9	136,2	
13,89	13,03	44,8	70,9	21,7	0,0	7,83	27,0	30,9	1,6	0,93	0,37	0,14	53,8	3,65	2,44	1,71	150,0	1,16	0,77	221,0	143,7	
14,89	14,03	32,6	70,7	23,0	0,0	7,91	27,0	30,9	1,6	0,86	0,33	0,29	17,3	3,38	2,34	2,25	37,9	0,99	0,54	608,6	149,1	
15,91	15,06	25,6	69,9	23,8	0,1	8,02	27,0	30,9	1,6	0,84	0,33	0,29	15,5	3,19	2,34	2,25	30,6	0,88	0,41	571,1	153,3	
16,88	16,03	20,9	69,9	23,7	0,2	8,06	36,0	30,9	1,2	0,77	0,32	0,31	14,2	2,95	1,86	1,55	44,3	0,96	0,35	339,5	156,8	
18,05	17,20	24,8	68,7	22,4	0,0	8,10	36,0	30,9	1,2	0,77	0,32	0,31	16,4	3,05	1,86	1,55	50,1	1,05	0,34	291,3	160,8	
18,91	18,06	15,6	70,8	21,2	0,1	8,08	36,0	36,0	1,2	0,79	0,31	0,30	16,8	3,32	2,04	2,15	32,6	1,27	0,30	394,0	163,4	
20,13	19,27	18,4	70,7	20,9	0,0	8,03	36,0	36,0	1,2	0,72	0,31	0,30	17,4	2,97	2,04	2,15	42,2	0,98	0,25	254,3	166,5	
20,93	20,07	10,9	71,0	19,8	0,0	7,94	36,0	36,0	1,2	0,59	0,32	0,33	14,0	3,07	2,16	2,24	26,3	1,06	0,22	368,2	168,3	
21,98	21,13	10,9	72,2	18,6	0,0	7,93	36,0	36,0	1,2	0,50	0,32	0,33	9,7	2,77	2,16	2,24	29,7	0,81	0,17	252,0	170,2	
22,90	22,04	5,8	73,0	17,3	0,0	7,88	36,0	36,0	1,2	0,45	0,33	0,33	6,0	2,67	2,28	2,35	15,2	0,73	0,11	304,9	171,2	
24,04	23,19	20,1	75,1	17,0	0,0	7,91	36,0	36,0	1,2	0,63	0,33	0,33	4,2	4,03	2,28	2,35	11,5	1,87	0,31	1144,5	174,7	
24,90	24,04	12,3	76,2	15,8	0,0	7,94	36,0	36,0	1,2	0,58	0,33	0,33	11,0	3,74	2,50	2,59	52,0	1,62	0,25	210,5	177,0	
25,91	25,06	9,8	73,2	15,4	0,0	7,99	36,0	36,0	1,2	0,50	0,33	0,33	9,0	3,67	2,50	2,59	41,4	1,56	0,16	171,3	178,7	
27,10	26,25	8,1	73,2	15,4	0,0	7,99	36,0	36,0	1,2	0,48	0,33	0,33	6,3	3,65	2,50	2,59	38,8	1,55	0,12	128,3	180,1	
27,95	27,10	4,9	69,0	14,8	0,2	7,94	36,0	36,0	1,2	0,42	0,33	0,33	5,7	3,50	2,30	2,17	53,3	1,43	0,09	74,34	180,8	
29,08	28,23	4,5	70,4	14,2	0,2	7,94	36,0	36,0	1,2	0,41	0,33	0,33	3,5	3,47	2,30	2,17	48,0	1,40	0,06	57,73	181,6	
∅			65,6	26,3	0,1		26,6	26,7	2,0									3,24	0,66		308,0	



Tab. -A 31: Datenübersicht Versuch V7 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]

Zeit [d]	Hydrolyse											ME+HY	
	Y <sub>CSBHY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub> [NI]	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]			
0,85	97,2	5,07	n.a.	31,1	3,3	86,6	0,00	0,2	0,2	0,2			
1,92	315,0	4,91	n.a.	0,0				0,0	0,2	12,0			
2,18	366,7	5,00	n.a.	0,0				0,0	0,2	14,2			
2,94	396,6	4,63	n.a.	0,0				0,0	0,2	22,0			
3,14	404,3	4,55	n.a.	0,0				0,0	0,2	24,0			
4,09	436,0	4,42	n.a.	0,0				0,0	0,2	34,0			
4,95	478,8	4,29	n.a.	85,5	1,7	59,0	38,3	0,3	0,6	43,3			
5,91	516,5	4,35	n.a.	71,6	2,1	55,5	44,8	0,4	0,9	55,2			
6,94	549,5	4,55	n.a.	54,3	n.a.	n.a.	n.a.	0,0	0,9	68,6			
7,91	577,7	5,20	n.a.	8,7	19,0	78,0	3,6	0,4	1,3	81,6			
9,10	608,3	5,73	n.a.	8,7	19,0	78,0	3,6	0,4	1,7	93,9			
9,93	624,9	6,03	n.a.	17,2	19,0	78,0	3,6	0,8	2,5	104,5			
10,90	643,6	5,87	n.a.	13,7	27,6	70,1	0,0	0,9	3,4	118,1			
11,90	656,9	6,17	n.a.	24,0	28,4	72,0	0,0	1,6	5,0	130,9			
12,93	669,2	6,29	n.a.	27,5	26,8	73,5	0,0	1,7	6,7	142,9			
13,89	677,6	6,76	n.a.	11,4	31,2	66,4	0,0	0,8	7,6	151,2			
14,89	685,0	6,89	n.a.	20,4	33,0	67,5	0,0	1,6	9,2	158,3			
15,91	691,0	6,94	n.a.	21,6	35,5	64,7	0,0	1,8	11,0	164,3			
16,88	698,0	7,02	n.a.	27,8	38,0	63,9	0,0	2,5	13,5	170,2			
18,05	708,6	7,05	n.a.	32,1	41,3	60,8	0,0	3,1	16,6	177,4			
18,91	718,5	7,08	n.a.	26,0	43,9	58,0	0,0	2,7	19,3	182,7			
20,13	727,4	7,15	n.a.	27,3	46,3	53,5	0,0	3,0	22,3	188,8			
20,93	733,8	7,19	n.a.	8,4	46,1	48,1	0,0	0,9	23,2	191,5			
21,98	738,6	7,22	n.a.	32,8	46,1	48,1	0,0	3,6	26,8	196,9			
22,90	741,4	7,27	n.a.	8,6	52,4	48,4	0,0	1,1	27,8	199,0			
24,04	761,5	7,13	n.a.	66,0	52,4	48,4	0,0	8,2	36,0	210,7			
24,90	769,8	7,21	n.a.	90,6	52,4	48,4	0,0	11,2	47,2	224,1			
25,91	779,8	7,26	n.a.	66,9	54,6	46,8	0,0	8,6	55,8	234,5			
27,10	791,4	7,26	n.a.	41,8	54,6	46,8	0,0	5,4	61,2	241,3			
27,95	799,8	7,30	n.a.	21,7	59,2	44,1	0,0	3,0	64,2	245,1			
29,08	810,9	7,30	n.a.	23,8	59,2	44,1	0,0	3,3	67,6	249,1			

Tab. -A 31-2: Datenübersicht Versuch V7 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]

t	Ethanol [g/l]	Butanol [g/l]	Σ Alk [g/l]	TOC <sub>Alk</sub>		Essigs. [g/l]	Propions. [g/l]	Butters. [g/l]	Valerians [g/l]	Caprons. [g/l]	FOS <sub>undiss</sub> [g/l]	TOC (FOS <sub>undiss</sub> )		AC <sub>equiv,korr</sub> [g/l]	TOC (AC <sub>equiv,korr</sub> ) [g/l]	TOC (AC <sub>equiv,korr</sub> ) [g/d]
				[g/l]	[g/d]							[g/l]	[g/d]			
0,85	0,31	0,00	0,31	0,16	3,20	0,23	0,00	0,53	0,00	0,04	0,80	0,41	1,30	1,77	0,90	17,93
1,92	0,32	0,00	0,32	0,17	7,27	0,79	0,08	0,65	0,00	0,12	1,64	0,78	1,08	1,37	0,65	28,17
2,18	0,31	0,00	0,31	0,16	7,02	1,18	0,25	1,19	0,11	0,15	2,88	1,40	1,20	1,55	0,75	32,51
2,94	0,29	0,07	0,36	0,20	1,71	0,76	0,09	0,99	0,00	0,04	1,88	0,91	1,59	2,03	0,98	8,50
3,14	0,32	0,08	0,40	0,22	1,87	0,45	0,06	0,93	0,00	0,04	1,49	0,74	1,63	2,16	1,08	9,34
4,09	0,36	0,09	0,45	0,24	2,10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,31			12,10
4,95	0,37	0,10	0,47	0,26	3,70	1,57	0,12	1,57	0,00	0,04	3,29	1,56	2,82	3,50	1,66	23,91
5,91	0,35	0,10	0,45	0,25	3,58	1,55	0,09	2,05	0,00	0,04	3,73	1,80	3,47	4,41	2,13	30,74
6,94	0,25	0,08	0,33	0,18	2,61	1,19	0,15	2,44	0,00	0,07	3,85	1,92	3,48	4,60	2,29	33,04
7,91	0,17	0,07	0,24	0,13	2,28	1,00	0,26	2,04	0,08	0,15	3,53	1,78	3,66	4,92	2,48	42,85
9,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,69	0,20	1,03	0,11	0,16	2,18	1,10	3,14	4,23	2,12	36,67
9,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,57	0,15	0,68	0,10	0,13	1,64	0,81	2,86	3,82	1,90	32,87
10,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,58	0,15	0,68	0,11	0,14	1,67	0,83	2,96	3,96	1,98	28,45
11,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,12	0,43	0,09	0,11	1,26	0,62	2,61	3,42	1,68	24,13
12,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,35	0,08	0,21	0,00	0,07	0,71	0,34	2,20	2,76	1,31	18,82
13,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,01	0,00	0,00	0,15	0,06	1,39	1,45	0,61	18,68
14,89	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,18	0,02	0,01	0,00	0,00	0,21	0,09	0,74	0,77	0,32	9,83
15,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,01	0,01	0,00	0,00	0,15	0,06	0,77	0,80	0,33	10,32
16,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,01	0,01	0,00	0,00	0,15	0,06	0,62	0,65	0,27	8,34
18,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,62	0,62	0,25	7,77
18,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,02	0,00	0,00	0,00	0,13	0,05	0,91	0,94	0,39	13,90
20,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,02	0,00	0,00	0,00	0,12	0,05	0,49	0,50	0,21	7,43
20,93	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,02	0,00	0,00	0,00	0,14	0,06	0,51	0,53	0,22	7,86
21,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,01	0,00	0,00	0,00	0,13	0,05	0,28	0,29	0,12	4,23
22,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,05	0,24	0,24	0,10	3,46
24,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,02	0,00	0,00	0,00	0,15	0,06	0,58	0,60	0,24	8,81
24,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,04	0,43	0,43	0,17	6,25
25,91	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03	0,26	0,26	0,11	3,81
27,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,03	0,26	0,26	0,11	3,81
27,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,14	0,06	2,08
29,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,14	0,06	2,08

**Tab. -A 32: Datenübersicht Versuch V8 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]**

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>MESP</sub>	Q <sub>ME,zu</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>zu</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>zu</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]	[d]	[Nl]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub>/(kg<sub>CSB</sub>·d)]</sub>	[Nl <sub>CH<sub>4</sub>/(kg<sub>OTR</sub>·d)]</sub>	
1,02	0,00									9,64	0,33			25,45	2,30							
1,86	0,84	138,4	46,3	0,0	7,80	19,6	24,0	2,2	2,2	9,23	0,53	0,75	174,6	27,20	2,70	3,39	433,1	11,51	1,80	179,1	14,5	
2,86	1,84	202,6	53,5	40,2	7,56	18,0	24,0	2,4	2,4	9,02	0,53	0,75	152,5	26,85	2,70	3,39	428,5	10,40	2,51	252,1	38,7	
3,94	2,92	142,0	54,2	39,8	n.a.	18,0	24,0	2,4	2,4	4,63	0,53	0,75	148,7	15,70	2,72	2,74	434,0	5,73	1,66	164,7	55,9	
4,97	3,95	22,3	54,8	36,2	7,66	2,3	24,0	19,1	4,63	4,63	0,52	0,52	8,9	15,70	2,72	2,74	28,2	0,72	0,27	418,3	58,6	
5,93	4,91	117,0	61,8	32,7	7,82	21,6	24,0	2,0	4,27	4,27	0,52	0,52	88,7	15,30	2,72	2,74	279,9	6,68	1,76	270,4	74,7	
6,95	5,93	122,1	64,8	28,8	7,90	27,0	0,0	1,6	3,25	3,25	0,38	0,29	107,7	11,85	2,32	2,04	357,9	6,18	1,79	215,2	92,4	
7,89	6,87	101,4	65,6	26,1	7,86	30,9	36,0	1,4	2,94	2,94	0,38	0,29	91,5	11,35	2,32	2,04	302,6	6,71	1,65	234,6	107,2	
8,83	7,81	77,9	69,0	25,0	7,80	30,9	28,8	1,4	2,13	2,13	0,41	0,42	77,6	8,20	2,50	2,60	269,9	4,45	1,33	211,7	119,2	
9,84	8,82	58,2	71,5	22,7	7,77	30,9	28,8	1,4	2,19	2,19	0,41	0,42	52,7	8,35	2,50	2,60	172,7	4,56	0,95	237,7	128,5	
10,89	9,87	57,3	60,8	25,7	7,78	30,9	28,8	1,4	1,55	1,55	0,44	0,46	53,5	5,95	2,40	2,35	185,3	2,83	0,78	180,0	136,3	
11,98	10,96	47,9	71,2	22,2	7,94	30,9	28,8	1,4	1,55	1,55	0,44	0,46	33,6	5,95	2,40	2,35	111,2	2,83	0,73	281,3	143,9	
12,93	11,91	36,3	71,5	21,5	7,90	30,9	28,8	1,4	1,76	1,76	0,43	0,43	34,5	6,50	2,22	2,10	118,9	3,23	0,63	228,5	149,7	
14,00	12,98	33,1	59,7	19,5	7,96	30,9	28,8	1,4	1,97	1,97	0,43	0,43	41,1	7,05	2,22	2,10	135,9	3,62	0,43	136,6	154,1	
14,91	13,89	37,4	74,6	18,2	8,01	31,2	33,4	1,4	1,17	1,17	0,44	0,45	47,6	5,60	2,60	2,88	130,1	2,61	0,71	235,8	160,4	
15,92	14,90	30,7	72,3	18,9	8,03	31,2	33,4	1,4	1,08	1,08	0,44	0,45	22,5	5,20	2,60	2,88	84,9	2,32	0,51	258,5	165,3	
16,84	15,82	23,7	72,7	19,7	8,00	31,2	33,4	1,4	0,94	0,94	0,44	0,43	21,0	4,50	2,78	2,89	75,4	1,81	0,44	248,5	169,2	
17,92	16,90	20,6	72,6	19,6	8,07	31,2	33,4	1,4	0,83	0,83	0,44	0,43	15,9	4,80	2,78	2,89	50,3	2,03	0,32	273,8	172,5	
18,85	17,83	14,6	72,0	19,8	7,97	28,6	33,4	1,5	0,72	0,72	0,44	0,45	10,9	3,88	2,58	2,47	66,6	1,25	0,27	171,4	174,8	
19,88	18,86	15,0	71,6	18,9	7,97	37,4	37,4	1,1	0,72	0,72	0,44	0,45	10,1	3,88	2,58	2,47	52,7	1,64	0,24	197,5	177,3	
20,92	19,90	11,4	75,3	15,5	7,97	37,4	37,4	1,1	0,58	0,58	0,46	0,46	9,4	3,78	2,70	2,76	41,8	1,55	0,19	197,8	179,2	
21,90	20,88	7,9	76,9	12,6	8,01	37,4	37,4	1,1	0,58	0,58	0,46	0,46	4,5	3,78	2,70	2,76	38,0	1,55	0,15	164,0	180,5	
22,89	21,86	5,6	75,6	12,3	8,01	37,4	40,8	1,1	0,45	0,45	0,39	0,34	9,0	3,10	2,88	3,01	29,0	0,96	0,10	148,2	181,5	
23,86	22,84	3,5	74,5	12,4	8,03	37,4	40,8	1,1	0,45	0,45	0,39	0,34	4,1	3,10	2,88	3,01	3,5	0,96	0,06	746,3	182,1	
24,90	23,88	3,5	73,0	12,8	8,04	37,4	40,8	1,1	0,43	0,43	0,41	0,42	1,2	2,50	2,48	2,34	28,4	0,44	0,06	87,2	182,6	
25,91	24,89	2,0	70,6	12,1	8,04	37,4	40,8	1,1	0,43	0,43	0,41	0,42	0,5	2,50	2,48	2,34	5,9	0,44	0,03	239,6	182,9	
26,89	25,87	2,7	69,4	12,5	8,04	46,8	40,8	0,9	0,43	0,43	0,41	0,42	0,6	2,50	2,48	2,34	7,4	0,54	0,04	254,6	183,4	
Ø			67,6	22,8	0,1	30,2	30,1	2,1											3,37	0,75	239,7	

Tab. -A 33: Datenübersicht Versuch V8 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]

Zeit [d]	Hydrolyse										ME+HY	
	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>STR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub> [NI]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>STR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>STR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>STR</sub> ]		
1,02	113,7	5,05	n.a.									
1,86	223,5	4,69	n.a.	40,6	3,5	65,2	31,6	0,3	0,3	14,8		
2,86	353,4	4,83	n.a.	0,0				0,0	0,3	39,0		
3,94	428,3	n.a.	n.a.	0,0				0,0	0,3	56,2		
4,97	500,3	4,76	n.a.	76,9	6,0	66,5	29,2	1,0	1,3	60,0		
5,93	564,6	5,01	n.a.	36,9	11,6	76,1	14,3	1,0	2,4	77,1		
6,95	564,6	5,44	n.a.	9,0	10,9	71,4	17,7	0,0	2,4	94,7		
7,89	632,7	5,64	n.a.	12,9	10,9	71,4	17,7	0,0	2,4	109,6		
8,83	667,2	6,44	n.a.	16,3	10,9	71,4	17,7	0,4	2,8	122,0		
9,84	705,3	6,70	n.a.	0,0				0,0	2,8	131,3		
10,89	729,2	n.a.	n.a.	0,0				0,0	2,8	139,1		
11,98	754,1	6,94	n.a.	13,4	18,2	64,7	0,0	0,5	3,3	147,2		
12,93	780,4	n.a.	n.a.	17,1	18,2	64,7	0,0	0,7	4,0	153,7		
14,00	813,5	6,90	n.a.	38,7	28,5	58,1	0,0	2,5	6,5	160,6		
14,91	833,8	7,09	n.a.	59,4	34,8	54,7	0,0	4,6	11,1	171,5		
15,92	853,4	7,20	n.a.	42,4	37,4	52,4	0,0	3,5	14,6	179,9		
16,84	865,7	7,26	n.a.	47,1	40,4	49,6	0,0	4,2	18,9	188,0		
17,92	882,1	7,32	n.a.	75,8	43,0	48,7	0,0	7,3	26,2	198,7		
18,85	891,0	7,42	n.a.	39,2	53,4	49,6	0,0	4,7	30,8	205,7		
19,88	901,0	7,58	n.a.	74,7	53,9	47,5	0,0	9,0	39,8	217,1		
20,92	907,1	7,94	n.a.	54,1	57,8	43,1	0,0	7,0	46,8	226,0		
21,90	912,9	7,95	n.a.	44,9	58,8	42,8	0,0	5,9	52,7	233,2		
22,89	914,9	7,79	n.a.	42,5	59,1	41,3	0,0	5,6	58,3	239,8		
23,86	916,9	7,74	n.a.	27,5	61,9	40,1	0,0	3,8	62,1	244,2		
24,90	917,1	7,72	n.a.	17,4	65,8	33,9	0,0	2,6	64,7	247,3		
25,91	917,2	7,70	n.a.	17,4	65,8	33,9	0,0	2,6	67,2	250,2		
26,89	917,4	n.a.	n.a.	9,4	65,8	33,9	0,0	1,4	68,6	252,0		

Tab. -A 34: Datenübersicht Versuch V9 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C]

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]				[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	[m <sup>3</sup> <sub>CH<sub>4</sub></sub> /m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
0,00	0,00										0,14											
1,00	1,00	1,5	52,2	23,3	0,1	7,42	14,0	22,7	4,2	0,72	0,14	0,14	0,8	3,90	1,04	1,37	35,6	0,72	0,01	22,4	0,2	
1,99	1,99	5,0	56,7	24,1	0,1	7,41	14,0	16,0	4,2	0,72	0,14	0,14	8,2	3,90	1,04	1,37	35,6	0,73	0,05	80,0	1,1	
2,99	2,99	28,4	63,3	29,1	0,1	7,52	14,0	16,0	4,2	2,60	0,20	0,31	5,8	9,15	1,04	1,04	113,9	1,98	0,31	158,2	6,6	
4,00	4,00	55,4	62,0	30,7	0,1	7,54	14,0	18,7	4,2	2,60	0,20	0,31	32,0	9,15	1,04	1,04	113,9	1,96	0,58	299,5	17,1	
5,00	5,00	74,2	62,1	31,5	0,1	7,51	23,4	17,3	2,5	2,95	0,25	0,30	53,6	10,35	1,50	1,95	196,6	3,76	0,78	233,6	31,2	
5,99	5,99	97,8	60,2	33,1	0,1	7,32	23,4	22,7	2,5	2,95	0,25	0,30	62,4	10,35	1,50	1,95	196,6	3,80	1,01	301,5	49,2	
6,99	6,99	131,4	64,2	29,1	0,1	7,20	23,4	22,7	2,5	2,41	0,31	0,34	61,2	9,10	1,40	1,33	181,7	3,28	1,44	464,0	74,9	
8,01	8,01	41,6	68,0	24,8	0,1	7,29	23,4	0,0	2,5	2,41	0,31	0,34	47,7	9,10	1,40	1,33	181,7	3,23	0,48	153,5	83,6	
9,00	9,00	79,5	62,0	31,7	0,1	7,15	23,4	28,0	2,5	2,41	0,31	0,34	48,9	9,10	1,40	1,33	181,7	3,31	0,85	274,1	98,7	
10,00	10,00	85,3	64,3	29,4	0,1	7,58	23,4	24,0	2,5	1,78	0,27	0,24	50,5	6,65	1,28	1,14	128,9	2,29	0,93	424,2	115,4	
11,00	11,00	73,8	64,8	26,2	0,2	7,35	32,8	26,7	1,8	1,78	0,27	0,24	50,6	6,65	1,28	1,14	180,5	3,23	0,82	265,9	130,0	
12,00	12,00	58,0	67,0	25,8	0,2	7,33	32,8	25,3	1,8	1,28	0,22	0,17	52,7	4,90	1,14	0,99	128,0	2,24	0,66	302,3	141,9	
13,00	13,00	48,4	67,6	25,3	0,2	7,37	32,8	32,0	1,8	1,28	0,22	0,17	36,7	4,90	1,14	0,99	128,0	2,25	0,56	256,6	151,9	
14,00	14,00	46,3	67,7	22,9	0,2	7,64	32,8	32,0	1,8	0,85	0,18	0,14	37,4	3,35	1,04	0,93	79,2	1,37	0,53	394,4	161,5	
14,99	14,99	34,2	68,4	24,0	0,2	7,37	32,8	32,0	1,8	0,85	0,18	0,14	23,3	3,35	1,04	0,93	79,2	1,39	0,40	297,8	168,7	
15,99	15,99	28,1	68,3	24,0	0,0	7,32	32,8	40,0	1,8	0,74	0,18	0,19	21,6	3,40	1,26	1,48	63,0	1,41	0,33	305,8	174,5	
17,00	17,00	29,7	68,6	24,7	0,2	7,40	32,8	34,7	1,8	0,74	0,18	0,19	18,0	3,40	1,26	1,48	63,0	1,39	0,34	319,6	180,8	
17,99	17,99	23,5	66,9	25,7	0,2	7,39	37,4	40,0	1,6	0,71	0,19	0,19	20,7	3,10	1,48	1,64	54,6	1,43	0,27	289,6	185,5	
19,00	19,00	25,8	67,0	24,4	0,1	7,34	37,4	38,7	1,6	0,71	0,19	0,19	19,1	3,10	1,48	1,64	54,6	1,41	0,29	316,0	190,8	
20,00	20,00	21,1	62,8	24,6	0,1	7,32	37,4	44,0	1,6	0,31	0,19	0,19	19,3	2,65	1,50	1,51	42,6	1,13	0,23	311,0	194,9	
21,00	21,00	18,5	64,7	25,1	0,9	7,46	32,8	42,7	1,8	0,31	0,19	0,19	4,1	2,65	1,50	1,51	37,2	0,99	0,20	322,1	198,5	
22,00	22,00	14,8	65,8	25,3	0,2	7,46	32,8	41,3	1,8	0,27	0,20	0,20	3,8	2,35	1,50	1,50	27,8	0,82	0,17	350,4	201,5	
23,00	23,00	9,8	65,5	25,7	0,2	7,43	32,8	32,0	1,8	0,27	0,20	0,20	2,3	2,35	1,50	1,50	27,8	0,82	0,11	229,7	203,5	
23,98	23,98	8,3	64,9	26,6	0,2	7,52	32,8	32,0	1,8	0,24	0,17	0,16	3,7	2,05	1,30	1,19	28,1	0,67	0,09	195,5	205,1	
24,98	24,98	6,3	63,6	27,7	0,1	7,45	32,8	45,3	1,8	0,24	0,17	0,16	2,6	2,05	1,30	1,19	28,1	0,65	0,07	142,7	206,4	
25,98	25,98	5,3	61,9	27,6	0,1	7,31	32,8	41,3	1,8	0,27	0,16	0,16	2,6	1,85	1,28	1,28	18,8	0,54	0,06	175,3	207,4	
27,00	27,00	4,9	62,2	28,7	0,2	7,47	32,8	32,0	1,8	0,27	0,16	0,16	3,5	1,85	1,28	1,28	18,8	0,53	0,05	159,8	208,3	
28,01	28,01	4,1	62,1	29,0	0,1	7,47	32,8	0,0	1,8	0,17	0,15	0,13	4,3	1,85	1,12	0,89	31,5	0,54	0,04	79,7	209,1	
Ø			64,1	26,8	0,2		28,6	28,6	2,3									1,71	0,42		254,5	

Tab. -A 35: Datenübersicht Versuch V9 (Hydrolyse), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C]

Zeit [d]	Hydrolyse										ME+HY	
	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY</sub>	ΔV <sub>G</sub> [NI]	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [NI <sub>H<sub>2</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [NI <sub>H<sub>2</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
1,00	46,8	6,27	23,8	5,6	65,2	29,2	2,13	2,1	0,41	0,4	0,6	
1,99	93,7	5,25	23,8	5,6	65,2	29,2	2,13	4,3	0,41	0,8	1,9	
2,99	136,6	4,75	65,1	1,0	61,7	37,3	7,43	11,7	0,21	1,0	7,6	
4,00	179,6	4,66	68,7	0,2	52,5	47,2	9,91	21,6	0,05	1,1	18,2	
5,00	233,7	4,71	70,7	0,4	53,3	46,3	10,01	31,6	0,09	1,2	32,3	
5,99	287,8	4,87	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	32,3	0,30	1,5	50,6	
6,99	327,5	5,12	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	32,9	0,30	1,8	76,7	
8,01	367,3	5,36	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	33,6	0,30	2,1	85,7	
9,00	407,0	5,88	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	34,3	0,30	2,4	101,0	
10,00	448,6	5,90	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	34,9	0,30	2,7	118,1	
11,00	490,2	6,11	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	35,6	0,30	3,0	133,0	
12,00	523,1	6,43	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	36,3	0,30	3,3	145,2	
13,00	556,0	6,52	8,0	12,4	60,2	27,4	0,67	37,0	0,30	3,6	155,5	
14,00	578,6	6,56	51,3	31,4	54,4	13,7	2,15	39,1	4,92	8,5	170,0	
14,99	601,2	6,51	37,8	35,4	58,2	7,0	0,80	39,9	4,08	12,6	181,2	
15,99	625,6	6,50	43,5	39,1	57,0	4,1	0,55	40,5	5,20	17,8	192,3	
17,00	650,1	6,68	32,1	41,3	58,7	0,0	0,00	40,5	4,05	21,8	202,6	
17,99	669,5	6,67	33,0	42,0	58,0	0,0	0,00	40,5	4,24	26,1	211,6	
19,00	689,0	6,75	38,8	42,6	55,6	0,0	0,00	40,5	5,05	31,1	222,0	
20,00	704,2	6,93	43,7	46,0	54,2	0,0	0,00	40,5	6,14	37,3	232,2	
21,00	719,5	6,89	52,2	48,1	52,1	0,0	0,00	40,5	7,67	44,9	243,5	
22,00	729,0	6,94	43,5	50,5	50,2	0,0	0,00	40,5	6,71	51,6	253,2	
23,00	738,5	6,94	42,6	52,1	48,9	0,0	0,00	40,5	6,79	58,4	261,9	
23,98	747,4	6,95	27,9	51,6	48,0	0,0	0,00	40,5	4,39	62,8	267,9	
24,98	756,2	6,92	27,8	52,5	47,1	0,0	0,00	40,5	4,46	67,3	273,6	
25,98	760,5	7,28	16,3	53,7	46,3	0,0	0,00	40,5	2,67	69,9	277,3	
27,00	764,8	7,28	16,3	54,5	45,5	0,0	0,00	40,5	2,72	72,7	281,0	
28,01	769,0	7,28	16,4	55,2	44,8	0,0	0,00	40,5	2,77	75,4	284,5	

Tab. -A 36: Datenübersicht Versuch V10 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C]

Zeit HY [d]	Zeit ME [d]	$\Delta V_G$ [Nl]	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub> [d]	TOC <sub>ZU</sub> [g/l]	TOC <sub>RL</sub> [g/l]	TOC <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ TOC [g/d]	CSB <sub>ZU</sub> [g/l]	CSB <sub>RL</sub> [g/l]	CSB <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kgCSB/(m <sup>3</sup> ·d)]	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub> [NlCH <sub>4</sub> /(kgCSB·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [NlCH <sub>4</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
0,75	0,00									4,84	0,32			13,24	2,00							
1,82	1,07	58,1	57,6	36,0	0,2	7,51	18,8	23,5	3,1	4,84	0,43	0,58	80,2	12,20	2,12	2,29	221,4	3,70	0,53	140,8	7,5	
3,08	2,33	103,8	62,6	31,2	0,0	7,50	18,8	23,5	3,1	4,52	0,43	0,58	80,3	12,70	2,12	2,29	235,4	3,37	0,88	218,9	22,0	
3,72	2,97	79,4	62,8	32,0	0,1	7,55	18,8	23,5	3,1	4,68	0,39	0,32	79,1	13,40	2,02	1,87	128,9	3,53	1,34	612,4	33,1	
5,19	4,44	151,5	62,8	32,7	0,0	7,43	18,8	23,8	3,1	4,25	0,39	0,32	82,1	11,60	2,02	1,87	319,7	3,76	1,10	202,1	54,4	
5,82	5,07	62,6	62,8	31,7	0,0	7,48	18,8	23,2	3,1	3,09	0,67	1,06	60,1	11,15	2,30	2,68	105,6	3,18	1,07	592,5	63,1	
6,91	6,16	122,2	63,7	31,4	0,0	7,38	23,4	23,2	2,5	3,90	0,67	1,06	47,4	12,65	2,30	2,68	216,0	3,77	1,22	330,5	80,5	
7,85	7,10	115,1	63,4	31,2	0,1	7,43	23,4	23,2	2,5	3,85	0,59	0,51	79,2	12,85	2,26	2,22	231,3	4,37	1,31	332,9	96,8	
8,86	8,11	109,8	62,6	31,8	0,0	7,42	23,5	23,2	2,5	3,10	0,59	0,51	78,5	11,80	2,26	2,22	251,5	4,46	1,16	271,5	112,2	
9,83	9,08	112,6	64,6	29,9	0,0	7,38	28,2	26,1	2,1	2,75	0,57	0,55	71,9	9,70	2,32	2,36	257,8	4,85	1,28	291,2	128,4	
10,79	10,04	87,8	66,6	27,8	0,1	7,38	25,5	26,4	2,3	2,36	0,57	0,55	56,2	7,85	2,32	2,36	179,9	3,48	1,04	338,1	141,5	
11,83	11,08	95,3	69,2	25,4	0,3	7,45	30,6	26,4	1,9	2,03	0,53	0,51	56,6	6,55	2,26	2,22	178,1	3,21	1,09	358,0	156,2	
12,88	12,13	65,5	70,7	23,9	0,0	7,64	30,6	26,1	1,9	1,57	0,53	0,51	46,6	5,50	2,26	2,22	138,8	2,53	0,75	318,3	166,5	
13,83	13,08	50,9	70,5	22,9	0,0	7,70	30,6	24,7	1,9	1,13	0,60	0,67	27,7	4,75	2,38	2,48	88,5	1,98	0,64	423,3	174,6	
14,80	14,05	41,3	70,5	22,7	0,0	7,72	30,6	40,6	1,9	1,09	0,60	0,67	14,1	4,50	2,38	2,48	67,2	1,59	0,51	447,4	181,1	
15,88	15,13	37,4	71,7	23,0	0,2	7,74	30,6	36,3	1,9	1,02	0,60	0,60	14,7	4,02	2,00	1,81	88,7	1,46	0,42	280,6	187,0	
16,92	16,17	31,6	71,0	22,5	0,0	7,67	30,6	30,5	1,9	0,90	0,60	0,60	12,8	3,86	2,00	1,81	70,3	1,21	0,37	307,3	192,1	
17,81	17,06	26,1	71,1	22,7	0,2	7,73	30,6	31,9	1,9	0,94	0,35	0,20	21,5	3,74	1,74	1,58	62,4	1,13	0,35	332,1	196,2	
18,81	18,06	25,1	70,4	23,6	0,3	7,66	30,6	33,4	1,9	0,82	0,35	0,20	22,8	3,60	1,74	1,58	66,0	1,06	0,30	267,9	200,2	
19,90	19,15	20,8	71,4	22,7	0,0	7,54	30,6	26,1	1,9	0,74	0,48	0,54	8,4	3,22	2,30	2,58	34,0	0,99	0,23	404,1	203,5	
20,97	20,22	15,4	70,9	22,8	0,2	7,58	33,0	26,1	1,8	0,55	0,48	0,54	6,5	3,32	2,30	2,58	22,9	0,85	0,17	442,5	205,9	
21,88	21,13	9,4	69,9	22,6	0,0	7,61	33,0	26,1	1,8	0,54	0,44	0,40	4,8	3,20	1,90	1,65	50,0	0,91	0,12	144,9	207,4	
22,98	22,23	8,7	69,0	24,5	0,2	n.a.	16,5	26,1	3,6	0,53	0,44	0,40	2,3	2,82	1,90	1,65	28,0	0,42	0,09	195,8	208,7	
23,99	23,24	8,7	67,6	24,7	0,0	7,52	33,0	37,7	1,8	0,36	0,35	0,32	7,0	2,54	1,90	1,65	38,8	0,63	0,10	150,7	210,0	
24,83	24,08	5,7	67,6	24,3	0,2	7,63	33,0	33,4	1,8	0,36	0,35	0,32	1,3	2,50	2,16	2,31	6,5	0,47	0,08	707,1	210,9	
25,84	25,09	5,5	67,7	23,9	0,3	7,60	33,0	34,8	1,8	0,35	0,35	0,32	1,2	2,52	2,16	2,31	6,4	0,45	0,06	576,0	211,7	
26,92	26,17	5,1	67,5	23,8	0,2	7,62	33,0	34,8	1,8	0,33	0,28	0,25	3,4	2,30	2,20	2,21	10,9	0,46	0,05	293,3	212,5	
27,93	27,18	4,7	67,4	22,8	0,2	7,62	33,0	34,8	1,8	0,40	0,28	0,25	2,5	2,30	2,20	2,21	2,8	0,34	0,05	1092,0	213,2	
	28,06	3,3	71,1	18,3	0,0	n.a.	37,8		1,6	0,40	0,28	0,28	4,6	2,30	2,20	2,20	3,3	0,39	0,04	789,7	213,7	
	29,14	3,8	71,1	18,3	0,0	n.a.	37,8		1,6	0,40	0,28	0,28	4,6	2,30	2,20	2,20	4,1	0,39	0,04	616,5	214,3	
	30,17	4,1	71,1	18,3	0,0	n.a.	37,8		1,6	0,40	0,28	0,28	4,6	2,30	2,20	2,20	3,9	0,39	0,05	732,3	215,0	
Ø			67,6	25,6	0,1		28,5	28,5	2,2									1,98	0,55	407,0		

Tab. -A 37: Datenübersicht Versuch V10 (Hydrolyse), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C]

Zeit [d]	Hydrolyse											ME+HY	
	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>DTR</sub> ]	pH <sub>HY</sub>	ΔV <sub>G</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [N <sub>H<sub>2</sub></sub> / (kg <sub>DTR</sub> ·d)]	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub> [N <sub>H<sub>2</sub></sub> /kg <sub>DTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> / (kg <sub>DTR</sub> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>DTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>		
0,75		5,27	27,6	3,4	88,1	8,6	0,53	0,5	0,21	0,2	0,2		
1,82	180,1	5,04	81,3	0,2	49,6	50,2	9,12	9,6	0,03	0,2	7,7		
3,08	235,6	5,05	15,9	0,8	61,6	37,6	1,34	11,0	0,03	0,3	22,2		
3,72	295,3	5,19	19,7	0,8	61,6	37,6	1,66	12,6	0,04	0,3	33,4		
5,19	346,1	5,18	32,3	0,2	51,6	48,1	3,47	16,1	0,02	0,3	54,7		
5,82	392,0	5,06	29,9	0,7	58,1	41,2	2,75	18,9	0,04	0,4	63,5		
6,91	445,6	5,02	43,8	0,1	48,6	51,2	5,01	23,9	0,01	0,4	80,9		
7,85	500,5	5,05	34,0	0,6	56,0	43,4	3,30	27,2	0,04	0,4	97,2		
8,86	549,9	5,14	25,6	0,7	59,4	39,9	2,28	29,4	0,04	0,5	112,6		
9,83	592,9	5,42	30,3	0,9	63,9	35,1	2,38	31,8	0,06	0,5	128,9		
10,79	625,5	5,84	21,0	1,9	66,7	31,4	1,47	33,3	0,09	0,6	142,1		
11,83	650,8	6,23	16,3	4,5	71,5	23,9	0,87	34,2	0,16	0,8	157,0		
12,88	669,7	6,65	27,4	12,5	68,9	18,6	1,14	35,3	0,77	1,5	168,1		
13,83	682,7	6,78	16,0	26,4	73,6	0,0	0,00	35,3	0,94	2,5	177,1		
14,80	701,9	6,76	39,8	34,9	65,1	0,0	0,00	35,3	3,10	5,6	186,7		
15,88	718,3	7,05	90,5	40,7	59,3	0,0	0,00	35,3	8,23	13,8	200,9		
16,92	730,9	6,96	91,2	44,0	56,0	0,0	0,00	35,3	8,96	22,8	214,8		
17,81	745,2	6,94	91,1	47,9	52,1	0,0	0,00	35,3	9,76	32,5	228,8		
18,81	759,0	7,02	89,9	52,0	48,0	0,0	0,00	35,3	10,43	43,0	243,1		
19,90	764,4	7,11	64,9	50,8	49,2	0,0	0,00	35,3	7,36	50,3	253,8		
20,97	770,3	7,20	53,6	51,5	48,5	0,0	0,00	35,3	6,16	56,5	262,4		
21,88	777,9	7,20	45,8	51,2	48,8	0,0	0,00	35,3	5,24	61,7	269,1		
22,98	783,3	7,15	42,1	51,1	48,9	0,0	0,00	35,3	4,81	66,5	275,3		
23,99	788,6	7,32	36,6	49,1	50,9	0,0	0,00	35,3	4,02	70,6	280,6		
24,83	791,2	7,26	29,1	47,5	52,5	0,0	0,00	35,3	3,09	73,7	284,6		
25,84	794,0	7,29	26,7	48,3	51,7	0,0	0,00	35,3	2,88	76,5	288,3		
26,92	794,8	7,28	26,4	46,3	53,7	0,0	0,00	35,3	2,73	79,3	291,8		
27,93	795,5	7,40	15,7	41,9	58,1	0,0	0,00	35,3	1,47	80,7	293,9		
28,81											294,5		
29,89											295,1		
30,92											295,7		



**Tab. -A 38: Datenübersicht Versuch V11 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]**

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]	[d]	[Nl]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
1,11	0,0					7,44		22,9		6,50	0,21			16,25	1,42							
2,10	1,0	104,2	43,9	48,7	0,1	7,33	18,8	22,9	3,1	5,16	0,21	0,21	118,5	16,25	1,82	3,13	246,4	4,83	0,78	186,3	10,9	
3,10	2,0	188,5	53,1	39,8	0,1	7,08	23,4	23,6	2,5	4,12	0,54	0,95	98,6	16,15	2,51	4,18	281,4	6,00	1,71	356,8	34,9	
4,11	3,0	211,3	60,1	33,3	0,1	7,03	23,4	24,9	2,5	4,12	0,54	0,95	74,3	16,05	3,20	4,80	268,3	5,96	2,14	468,3	65,3	
5,02	3,9	172,3	53,8	39,8	0,0	7,08	23,4	24,1	2,8	2,98	0,45	0,32	88,9	13,73	2,93	2,24	292,9	5,92	1,74	349,1	87,4	
6,02	4,9	162,4	55,6	39,0	0,0	7,12	23,4	23,5	2,5	2,98	0,45	0,32	62,2	11,40	2,66	2,06	273,0	4,99	1,54	330,7	109,0	
7,02	5,9	133,4	57,9	36,7	0,0	7,21	23,4	23,8	2,5	2,56	0,39	0,32	62,2	10,35	2,51	2,18	216,5	4,07	1,31	355,5	127,5	
7,99	6,9	92,5	58,3	35,7	0,0	7,26	28,2	24,8	2,1	2,56	0,39	0,32	63,0	9,30	2,36	2,08	226,6	4,40	0,94	244,7	140,4	
8,99	7,9	102,2	62,9	30,9	0,0	7,24	28,2	28,0	2,1	1,93	0,38	0,38	61,4	8,60	2,28	2,14	202,0	3,89	1,10	318,4	155,8	
9,99	8,9	88,0	65,7	29,0	0,0	7,30	28,2	33,0	2,1	1,93	0,38	0,38	43,7	7,90	2,20	2,06	184,5	3,56	0,98	313,4	169,6	
10,99	9,9	70,8	67,5	26,5	0,0	7,36	33,0	33,0	1,8	1,36	0,33	0,29	54,2	6,65	2,18	2,15	188,8	3,76	0,82	254,0	181,0	
11,98	10,9	64,6	69,1	25,5	0,0	7,40	33,0	33,0	1,8	1,36	0,33	0,29	35,3	5,40	2,16	2,13	147,4	3,06	0,77	306,1	191,7	
12,98	11,9	53,1	69,0	25,0	0,0	7,49	33,0	33,0	1,8	0,84	0,23	0,17	39,4	4,85	2,04	1,88	115,8	2,36	0,63	317,8	200,5	
14,01	12,9	42,2	69,3	24,8	0,0	7,52	33,0	33,0	1,7	0,84	0,23	0,17	22,3	4,30	1,92	1,76	105,7	2,05	0,48	266,7	207,5	
15,00	13,9	32,9	70,3	24,0	0,0	7,53	33,0	33,0	1,8	0,72	0,23	0,23	20,2	4,10	1,92	1,92	77,1	1,74	0,40	305,4	213,0	
15,99	14,9	31,7	70,5	23,5	0,0	7,51	33,0	33,0	1,8	0,72	0,23	0,23	16,1	3,90	1,92	1,92	71,6	1,63	0,38	313,3	218,4	
17,00	15,9	29,0	71,1	23,1	0,0	7,51	33,0	33,0	1,8	0,59	0,26	0,28	14,4	3,98	2,11	2,37	50,8	1,52	0,35	403,2	223,3	
17,98	16,9	23,8	71,2	22,4	0,0	7,55	33,0	33,0	1,8	0,59	0,26	0,28	10,2	4,06	2,30	2,57	45,6	1,56	0,30	380,1	227,4	
18,99	17,9	17,9	71,5	22,0	0,0	7,57	33,0	33,0	1,8	0,42	0,22	0,20	12,9	3,63	2,27	2,23	60,8	1,61	0,22	209,6	230,4	
20,01	18,9	12,8	70,8	22,4	0,0	7,60	33,0	33,0	1,7	0,42	0,22	0,20	7,2	3,20	2,24	2,20	48,1	1,36	0,15	184,0	232,6	
20,98	19,9	10,1	70,1	22,8	0,0	7,57	33,0	33,0	1,8	0,33	0,21	0,21	6,9	3,02	2,36	2,53	21,6	1,12	0,12	337,9	234,3	
	20,9	18,1	70,1	22,8	0,0	n.a.	33,0	0,0	1,8	0,33	0,21	0,21	3,9	3,02	2,48	2,57	14,7	1,02	0,22		237,3	
	21,9	18,1	70,1	22,8	0,0	n.a.	33,0	0,0	1,8	0,33	0,21	0,21	3,7	3,02	2,48	2,57	14,7	1,02	0,22		240,4	
	22,9	18,1	70,1	22,8	0,0	n.a.	33,0	0,0	1,8	0,33	0,21	0,21	3,7	3,02	2,48	2,57	14,7	1,02	0,22		243,4	
Ø			64,9	28,8	0,0		29,7	25,6	2,1									2,98	0,76		310,1	

Tab. -A 39: Datenübersicht Versuch V11 (Hydrolyse), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]

Zeit [d]	Y <sub>CSB, HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY, SP</sub>	ΔV <sub>G</sub> [Nl]	Hydrolyse				H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	ME+HY Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]
				CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	[Vol.-%]					
0,00		7,95									
1,11	183,6	5,98	28,1	18,0	69,6	6,6	1,2	1,2	1,2	1,2	
2,10	367,1	4,91	21,3	10,2	73,1	2,1	0,5	1,7	1,7	12,7	
3,10	444,1	4,58	19,2	4,9	80,8	5,4	0,2	2,0	2,0	36,8	
4,11	520,5	4,59	32,2	2,8	84,5	5,6	0,2	2,2	2,2	67,4	
5,02	582,8	4,73	17,5	2,6	84,0	5,7	0,1	2,3	2,3	89,7	
6,02	631,8	4,88	27,1	2,2	84,2	6,6	0,1	2,4	2,4	111,4	
7,02	676,4	4,85	47,0	1,3	78,2	18,3	0,1	2,6	2,6	130,1	
7,99	717,5	5,13	36,9	0,9	69,8	24,2	0,1	2,6	2,6	143,0	
8,99	759,8	5,37	38,1	1,1	68,1	27,8	0,1	2,7	2,7	158,5	
9,99	798,0	5,84	38,0	2,4	67,1	27,3	0,2	3,0	3,0	172,5	
10,99	833,3	6,22	28,6	6,5	64,2	18,8	0,4	3,4	3,4	184,4	
11,98	858,9	6,50	24,6	17,7	63,3	4,4	1,0	4,4	4,4	196,1	
12,98	881,1	6,66	51,8	29,8	56,7	0,0	3,7	8,1	8,1	208,6	
14,01	899,9	6,73	65,0	32,2	58,2	0,0	5,0	13,1	13,1	220,6	
15,00	917,1	6,78	72,1	35,9	54,7	0,0	6,2	19,3	19,3	232,3	
15,99	932,7	6,87	69,8	38,7	51,3	0,0	6,5	25,8	25,8	244,1	
17,00	947,5	6,99	74,3	41,4	49,1	0,0	7,4	33,1	33,1	256,4	
17,98	961,3	7,07	74,7	44,8	44,3	0,0	8,0	41,1	41,1	268,5	
18,99	972,1	7,12	63,3	45,9	42,3	0,0	6,9	48,1	48,1	278,5	
20,01	979,7	7,18	62,8	45,0	45,5	0,0	6,8	54,8	54,8	287,4	
20,98	984,9	7,11	49,6	40,1	45,7	0,0	4,8	59,6	59,6	293,9	
27,82										296,9	
27,82										300,0	
27,82										303,0	

**Tab. -A 40: Datenübersicht Versuch V12 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]**

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]	[d]	[Nl]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /m <sup>3</sup> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>CSB</sub> ·d]	[Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
0,96	0,00									9,68	0,20			22,95	2,00							
2,13	1,17	198,9	42,2	44,6	0,1	7,36	18,8	23,2	2,7	10,02	0,43	0,85	166,4	23,40	2,10	2,28	456,9	6,82	1,22	156,6	18,7	
3,16	2,20	214,1	44,3	48,7	0,2	7,19	18,8	23,2	3,0	7,28	0,43	0,85	172,6	20,35	2,10	2,28	410,2	6,96	1,57	224,2	39,9	
4,02	3,06	196,0	51,4	42,7	0,1	7,24	18,8	29,0	3,6	5,96	0,50	0,64	125,2	17,40	2,25	2,53	287,9	5,99	2,00	408,0	62,4	
5,03	4,07	189,3	51,0	43,6	0,1	7,21	18,8	23,2	3,1	5,00	0,50	0,64	100,3	13,90	2,25	2,53	283,0	5,04	1,63	337,6	84,0	
6,11	5,15	137,1	52,5	39,7	0,0	7,26	18,8	23,2	2,9	3,72	0,43	0,34	87,9	11,40	2,30	2,36	234,0	3,92	1,14	285,7	100,1	
7,14	6,18	138,6	54,7	38,3	0,0	7,17	23,4	23,2	2,4	2,55	0,43	0,34	79,2	9,15	2,30	2,36	218,8	3,87	1,25	334,9	117,0	
8,10	7,14	98,4	61,0	33,2	0,0	7,24	23,4	24,7	2,6	2,82	0,35	0,30	52,8	8,55	2,20	2,13	156,9	2,97	1,07	400,7	130,4	
9,13	8,17	111,4	62,3	31,8	0,1	7,26	28,2	24,7	2,0	1,67	0,35	0,30	71,1	8,20	2,20	2,13	186,1	3,29	1,15	362,6	145,9	
10,06	9,10	87,9	62,7	28,6	0,0	7,36	28,2	27,6	2,2	1,49	0,33	0,29	38,7	7,35	2,12	2,01	163,0	3,12	1,01	361,9	158,2	
10,99	10,03	66,3	64,8	29,3	0,0	7,39	28,2	27,6	2,2	1,47	0,30	0,28	33,9	6,60	2,05	2,01	140,2	2,71	0,79	329,3	167,8	
12,01	11,06	70,6	67,0	27,5	0,0	7,38	28,2	27,6	2,0	1,01	0,30	0,28	33,5	6,15	2,05	2,01	132,7	2,35	0,79	347,7	178,3	
13,06	12,10	53,2	68,7	25,5	0,0	7,43	28,2	29,0	2,0	1,35	0,38	0,43	16,3	5,70	1,88	1,78	128,7	2,14	0,60	271,8	186,5	
14,14	13,18	49,3	67,8	26,1	0,0	7,45	28,2	29,0	1,9	0,95	0,38	0,43	25,9	5,15	1,88	1,78	118,8	1,92	0,53	261,4	194,0	
15,10	14,14	37,4	68,8	25,2	0,0	7,45	28,2	29,0	2,2	0,98	0,49	0,56	11,1	4,20	2,02	2,11	82,8	1,66	0,45	322,1	199,7	
16,15	15,19	33,9	68,2	24,7	0,0	7,45	28,2	29,0	2,0	0,88	0,49	0,56	11,7	4,45	2,02	2,11	61,9	1,20	0,38	355,8	204,9	
17,08	16,12	26,2	68,8	25,2	0,0	7,49	28,2	29,0	2,2	0,88	0,42	0,37	14,4	4,50	2,38	2,61	48,2	1,32	0,33	402,9	208,9	
18,08	17,12	25,6	69,5	23,7	0,0	7,50	28,2	29,0	2,1	0,80	0,42	0,37	14,2	4,15	2,38	2,61	53,4	1,35	0,30	333,5	212,9	
19,05	18,09	22,7	69,7	23,6	0,0	7,45	28,2	29,0	2,1	0,72	0,51	0,55	6,9	4,60	2,32	2,29	50,9	1,18	0,28	321,5	216,4	
20,13	19,17	20,5	69,9	23,5	0,0	7,46	28,2	31,9	1,9	0,63	0,51	0,55	4,9	4,20	2,32	2,29	70,6	1,39	0,22	187,0	219,6	
21,06	20,10	18,9	68,0	23,3	0,0	7,53	28,2	31,9	2,2	0,56	0,40	0,36	7,5	3,10	2,14	2,06	55,9	1,20	0,24	248,4	222,5	
22,09	21,13	7,3	60,6	23,7	0,0	7,57	30,6	31,9	1,9	0,48	0,40	0,36	6,3	2,86	2,14	2,06	32,8	0,73	0,07	130,9	223,5	
23,13	22,17	10,1	65,6	24,2	0,0	7,53	30,6	31,9	1,9	0,43	0,36	0,35	4,1	2,86	2,48	2,58	8,8	0,60	0,11	729,5	225,0	
24,10	23,15	7,1	66,2	24,1	0,0	7,53	30,6	31,9	2,0	0,39	0,36	0,35	2,4	2,86	2,48	2,58	8,3	0,60	0,08	581,5	226,0	
25,09	24,14	6,2	65,6	24,0	0,2	7,61	30,6	31,9	1,9	0,39	0,32	0,31	2,4	2,56	2,34	2,30	16,9	0,60	0,07	241,4	226,9	
26,07	25,11	5,3	66,8	23,7	0,0	7,60	30,6	31,9	2,0	0,35	0,32	0,31	2,3	2,36	2,34	2,30	7,7	0,45	0,06	473,0	227,7	
27,23	26,27	5,9	67,6	22,6	0,0	7,61	30,6	31,9	1,7	0,37	0,32	0,32	0,9	2,36	1,86	1,80	19,9	0,34	0,06	173,8	228,6	
	28,04	8,7	69,0	19,6	0,0	7,60	37,8		0,9	0,37	0,32	0,32	1,9	2,36	1,86	1,80	37,5	0,43	0,06	90,1	229,9	
Ø			62,8	29,3	0,0		27,0	28,3	2,2									2,38	0,65		321,3	

Tab. -A 41: Datenübersicht Versuch V12 (Hydrolyse), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C, vorbehandeltes Substrat]

Zeit [d]	Y <sub>CSB, HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY, SP</sub>	ΔV <sub>G</sub> [l]	Hydrolyse					Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [l <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	ME+HY Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [l <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]
				CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [l <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub> [l <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]		
				[Vol.-%]						
0,96	237,8	4,88								
2,13	332,4	4,52	17,8	13,5	61,0	0,0	0,5	0,5	19,3	
3,16	430,5	4,30	23,1	1,4	68,1	9,6	0,1	0,6	40,5	
4,02	490,8	4,36	33,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	63,0	
5,03	538,0	4,42	16,6	3,5	84,4	5,6	0,1	0,7	84,7	
6,11	595,6	4,51	20,5	3,8	81,8	2,3	0,2	0,9	101,0	
7,14	630,6	5,10	14,6	3,4	77,8	15,4	0,1	1,0	118,0	
8,10	663,6	4,98	20,3	3,4	77,8	15,4	0,2	1,2	131,6	
9,13	695,8	5,27	27,6	3,9	82,4	13,7	0,2	1,4	147,3	
10,06	723,8	5,49	62,7	4,4	80,4	13,7	0,6	2,0	160,2	
10,99	749,0	6,21	45,0	6,6	67,5	20,4	0,7	2,7	170,5	
12,01	773,7	6,43	24,6	15,7	72,7	4,8	0,9	3,6	181,9	
13,06	794,9	6,44	32,9	20,4	69,8	2,7	1,5	5,1	191,6	
14,14	809,0	6,69	50,5	25,7	64,3	0,0	2,9	8,0	201,9	
15,10	824,8	6,80	31,2	34,5	55,8	0,0	2,4	10,4	210,1	
16,15	838,5	6,79	96,5	40,0	56,5	0,0	8,6	19,0	223,9	
17,08	850,0	6,89	79,6	41,6	54,5	0,0	7,4	26,4	235,3	
18,08	864,7	6,94	70,6	42,2	53,8	0,0	6,7	33,0	245,9	
19,05	878,1	6,99	67,7	43,9	52,3	0,0	6,6	39,7	256,1	
20,13	885,0	7,06	71,2	47,2	48,9	0,0	7,5	47,2	266,8	
21,06	890,1	7,15	44,2	47,0	46,7	0,0	4,6	51,8	274,3	
22,09	892,8	7,15	39,2	46,6	49,9	0,0	4,1	55,9	279,4	
23,13	895,5	n.a.	51,2	46,4	49,9	0,0	5,3	61,2	286,2	
24,10	897,1	7,21	19,7	43,9	46,8	0,0	1,9	63,1	289,1	
25,09	897,2	7,26	28,1	41,1	51,9	0,0	2,6	65,7	292,6	
26,07	900,8	7,32	16,8	40,0	53,9	0,0	1,5	67,2	294,9	
27,23	900,8	7,50	16,1	40,0	53,9	0,0	1,4	68,7	297,3	
29,00									298,6	

Tab. -A 42: Datenübersicht Versuch V13 (Methanisierung), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C], mit thermischer Ablauffbehandlung

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	CSB <sub>ZU</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4,CSB</sub>	Y <sub>CH4</sub>
[d]	[d]	[Nl]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> /(m <sup>3</sup> ·d)]	[Nl <sub>CH4</sub> /(kg <sub>CSB</sub> ·d)]	[Nl <sub>CH4</sub> /(kg <sub>OTR</sub> ·d)]
0,24	0,00									6,00	1,94						
1,11	0,87	104,1	49,2	45,9	0,1	8,34	39,8	45,6	2,0	18,96	2,08	2,16	152,9	2,09	0,74	385,8	6,4
2,05	1,81	243,8	49,5	43,8	0,1	7,85	39,8	45,6	2,0	18,10	6,34	6,98	477,1	8,55	1,60	267,8	21,5
3,18	2,94	263,1	61,7	32,7	0,1	7,77	36,8	45,6	2,2	18,10	6,34	6,98	408,8	7,49	1,80	352,9	41,8
4,04	3,80	251,9	59,1	35,2	0,1	7,96	39,8	42,1	2,0	17,92	6,20	7,18	435,2	8,12	2,16	397,3	60,5
5,01	4,77	292,2	63,2	32,8	0,0	n.a.	34,9	39,9	2,3	17,92	6,20	7,18	374,5	7,02	2,37	505,3	83,6
6,01	5,77	193,4	59,7	35,2	0,0	8,00	26,6	28,1	3,0	17,92	6,20	7,18	285,4	5,35	1,45	406,0	98,0
7,08	6,84	309,2	59,8	33,7	0,0	8,02	39,8	42,1	2,0	15,32	4,18	4,15	548,6	8,03	2,16	315,2	121,2
8,10	7,86	253,6	61,4	33,2	0,0	8,28	39,8	42,1	2,0	15,32	4,18	4,15	445,0	6,73	1,91	342,7	140,6
9,04	8,80	202,0	63,1	31,8	0,1	8,18	39,8	39,1	2,0	12,88	3,02	2,95	492,9	6,73	1,69	274,8	156,6
10,02	9,78	177,6	64,8	30,2	0,1	8,19	39,8	39,1	2,0	12,88	3,02	2,95	395,7	5,52	1,46	295,9	171,0
11,07	10,83	160,9	64,4	28,3	0,1	8,12	39,8	42,1	2,0	10,52	2,32	2,33	420,3	5,52	1,24	235,1	184,0
12,03	11,79	123,3	65,8	29,5	0,1	8,27	39,8	42,1	2,0	10,52	2,32	2,33	326,3	4,34	1,06	260,5	194,1
13,50	13,26	162,5	65,9	30,1	0,1	8,16	39,8	42,1	2,0	7,84	2,44	2,41	323,2	4,34	0,91	225,5	207,5
14,14	13,90	62,7	65,5	29,6	0,1	8,27	39,8	42,1	2,0	7,84	2,44	2,41	216,5	3,01	0,80	296,7	212,7
15,07	14,83	85,6	65,6	29,3	0,1	8,31	39,8	42,1	2,0	6,96	2,36	2,37	218,1	3,01	0,75	274,8	219,7
16,06	15,82	82,0	66,0	29,2	0,0	8,26	39,8	42,1	2,0	6,96	2,36	2,37	183,0	2,57	0,68	298,7	226,5
17,04	16,80	71,5	66,2	28,2	0,0	8,27	39,8	42,1	2,0	5,98	2,66	2,62	173,0	2,57	0,60	279,7	232,4
18,22	17,98	78,8	64,8	28,4	0,0	8,29	39,8	42,1	2,0	5,98	2,66	2,62	133,9	2,08	0,54	324,1	238,8
19,23	18,99	72,4	67,0	27,6	0,3	8,26	43,5	36,5	1,8	5,66	2,70	2,69	142,8	2,27	0,60	337,5	244,9
20,25	20,01	62,3	66,5	27,6	0,1	8,27	43,5	36,5	1,8	5,66	2,70	2,69	128,9	2,10	0,50	312,8	250,1
21,09	20,85	44,8	67,1	27,4	0,1	8,32	43,5	36,5	1,8	4,84	2,16	2,11	154,3	2,10	0,45	231,6	253,8
22,23	21,99	56,7	66,0	28,1	0,2	8,32	43,5	40,5	1,8	4,84	2,16	2,11	118,7	1,65	0,41	277,8	258,5
23,08	22,84	38,1	65,7	28,5	0,1	8,33	43,5	40,5	1,8	4,52	2,12	2,11	118,5	1,65	0,37	248,1	261,6
23,96	23,72	35,9	63,5	28,4	0,0	8,35	43,5	40,5	1,8	4,52	2,12	2,11	104,6	1,48	0,32	248,1	264,5
25,31	25,07	52,0	65,2	28,8	0,3	8,23	43,5	40,5	1,8	3,70	1,90	1,90	113,7	1,48	0,31	221,0	268,7
27,43	27,19	46,5	65,2	29,3	0,4	8,25	43,5	40,5	1,8	2,70	1,90	1,90	78,2	1,03	0,26	266,8	272,5
28,07	27,83	18,5	63,4	29,3	0,0	8,24	43,5	40,5	1,8	2,70	1,90	1,90	34,8	0,49	0,23	520,9	274,0
29,26	29,02	6,1	63,4	29,3	0,0	n.a.	43,5	40,5	1,8	2,70	1,90	1,90	29,3	0,26	0,04	111,8	274,5
Ø			63,2	31,1	0,1		40,4	40,7	2,0					3,84	0,98	304,1	

Tab. -A 43: Datenübersicht Versuch V13 (Hydrolyse), PE/FBR [PE: anaerob, 54 °C], mit thermischer Ablaufbehandlung

Zeit [d]	Hydrolyse										ME+HY	
	Y <sub>CSB,HY</sub> [g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	pH <sub>HY,SP</sub>	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>6</sub> [Nl]	CH <sub>4</sub> [Vol.-%]	CO <sub>2</sub> [Vol.-%]	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ·d]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [Nl <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
0,24	113,7	n.a.	n.a.	0,0			n.a.					
1,11	83,6	4,3	n.a.	0,0			n.a.	0,00	0,00	0,00	6,4	
2,05	147,0	4,5	n.a.	0,0			n.a.	0,00	0,00	0,00	21,5	
3,18	222,5	4,9	n.a.	50,0	2,4	82,9	n.a.	0,15	0,15	0,15	42,0	
4,04	275,7	4,8	n.a.	66,3	2,6	89,8	n.a.	0,21	0,21	0,36	60,8	
5,01	332,8	4,7	n.a.	0,0			n.a.	0,00	0,00	0,36	83,9	
6,01	373,8	4,7	n.a.	0,0			n.a.	0,00	0,00	0,36	98,4	
7,08	436,6	4,7	n.a.	46,6	1,1	94,0	n.a.	0,06	0,06	0,43	121,6	
8,10	496,5	4,8	n.a.	52,4	1,1	94,0	n.a.	0,07	0,07	0,50	141,1	
9,04	541,9	4,9	n.a.	39,7	0,7	95,0	n.a.	0,03	0,03	0,53	157,1	
10,02	589,3	5,1	n.a.	39,7	0,7	95,0	n.a.	0,03	0,03	0,56	171,6	
11,07	634,6	5,3	n.a.	39,7	0,7	95,0	n.a.	0,03	0,03	0,60	184,6	
12,03	675,8	5,4	n.a.	42,0	2,4	97,6	n.a.	0,13	0,13	0,73	194,9	
13,50	717,6	5,6	n.a.	42,0	2,4	97,6	n.a.	0,13	0,13	0,85	208,4	
14,14	735,8	5,8	n.a.	110,8	2,9	97,1	n.a.	0,40	0,40	1,25	213,9	
15,07	758,5	5,9	n.a.	110,8	2,9	97,1	n.a.	0,40	0,40	1,65	221,3	
16,06	782,5	6,0	n.a.	66,3	4,6	95,4	n.a.	0,38	0,38	2,03	228,5	
17,04	799,6	6,1	n.a.	51,1	4,6	95,4	n.a.	0,30	0,30	2,32	234,7	
18,22	820,2	6,2	n.a.	51,1	4,6	95,4	n.a.	0,30	0,30	2,62	241,4	
19,23	833,8	6,2	n.a.	69,3	6,3	93,8	n.a.	0,54	0,54	3,16	248,0	
20,25	847,7	6,2	n.a.	69,3	6,3	93,8	n.a.	0,54	0,54	3,70	253,8	
21,09	858,0	6,3	n.a.	44,2	7,5	92,5	n.a.	0,41	0,41	4,12	257,9	
22,23	873,4	6,4	n.a.	44,2	7,5	92,5	n.a.	0,41	0,41	4,53	263,0	
23,08	883,8	6,5	n.a.	44,2	7,5	92,5	n.a.	0,41	0,41	4,95	266,6	
23,96	894,4	6,5	n.a.	6,0	17,2	82,8	n.a.	0,13	0,13	5,08	269,6	
25,31	906,8	6,6	n.a.	6,0	17,2	82,8	n.a.	0,13	0,13	5,21	274,1	
27,43	918,8	6,7	n.a.	6,0	17,2	82,8	n.a.	0,13	0,13	5,47	278,0	
28,07	921,4	6,9	n.a.	6,0	17,2	82,8	n.a.	0,13	0,13	5,60	279,6	
29,26	924,3	7,0	n.a.	6,0	17,2	82,8	n.a.	0,13	0,13	5,73	280,2	

**Tab. -A 44: Datenübersicht Versuch V14 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C], mit thermischer Ablaufbehandlung**

Zeit HY [d]	Zeit ME [d]	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub> [l/d]	Q <sub>RL</sub> [l/d]	t <sub>h</sub>	TOC <sub>ZU</sub> [g/l]	TOC <sub>RL</sub> [g/l]	TOC <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ TOC [g/d]	CSB <sub>ZU</sub> [g/l]	CSB <sub>RL</sub> [g/l]	CSB <sub>ab</sub> [g/l]	$\Delta$ CSB [g/d]	B <sub>R</sub> [kgCSB/ (m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> [m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub>,CSB</sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> / (kg <sub>CSB</sub> ·d)]	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> [N <sub>CH<sub>4</sub></sub> / kg <sub>OTR</sub> ]
1,0	0,0									3,47	0,14			10,00	1,60						
1,9	0,9	45,7	56,0	38,0	0,2	7,58	18,8	15,2	3,1	3,18	0,25	0,34	58,9	8,78	1,68	1,76	119,5	2,77	0,48	238	6,1
2,9	1,9	68,2	59,3	34,6	0,1	8,56	18,8	15,2	3,1	2,59	0,41	0,56	49,3	7,30	2,08	2,69	86,3	2,27	0,69	472	15,7
3,9	2,9	75,7	62,2	33,5	0,1	8,58	28,3	30,4	2,1	2,48	0,41	0,56	57,1	7,30	2,08	2,69	127,2	3,44	0,82	379	26,9
4,9	3,9	91,5	59,5	36,2	0,2	8,37	28,3	30,4	2,1	2,63	0,63	0,69	50,7	7,30	2,88	3,07	121,1	3,44	0,91	443	39,8
5,9	4,9	94,3	62,8	33,5	0,1	8,32	28,3	30,4	2,1	2,24	0,63	0,69	55,0	6,70	2,88	3,07	105,3	3,16	0,98	547	53,8
6,9	5,9	80,4	65,1	31,2	0,0	8,35	28,3	30,4	2,1	2,35	0,60	0,59	46,6	7,10	2,88	2,88	118,0	3,33	0,90	448	66,3
7,9	6,9	100,4	62,2	33,0	0,0	8,32	33,0	35,3	1,8	2,37	0,60	0,59	58,0	7,45	2,88	2,88	150,8	4,11	1,06	414	81,1
8,9	7,9	114,4	62,2	33,6	0,0	8,22	33,0	35,3	1,8	3,82	0,56	0,56	60,0	8,60	3,08	3,08	184,7	4,75	1,20	380	98,0
10,0	9,0	128,3	63,8	31,9	0,1	8,22	33,0	35,3	1,8	2,89	0,56	0,56	107,8	7,75	3,08	3,08	164,3	4,28	1,31	467	117,4
11,2	10,2	142,4	63,9	32,1	0,1	8,24	33,0	35,3	1,8	2,20	0,60	0,68	72,9	7,15	2,76	3,22	157,3	3,95	1,28	477	139,0
12,1	11,1	87,5	67,5	28,5	0,1	7,93	33,0	35,3	1,8	2,01	0,60	0,68	50,4	6,45	2,76	3,22	92,6	3,53	1,16	735	153,0
13,0	12,0	74,1	69,0	26,8	0,0	8,17	33,0	35,3	1,8	1,59	0,45	0,44	51,7	5,95	2,42	2,40	108,6	3,26	0,94	508	165,2
13,9	12,9	60,1	69,5	25,8	0,0	8,28	33,0	35,3	1,8	1,32	0,45	0,44	37,8	5,10	2,42	2,40	82,9	2,78	0,77	542	175,1
15,0	14,0	55,4	69,4	24,7	0,0	8,15	33,0	35,3	1,8	0,84	0,37	0,38	31,1	4,60	1,82	1,85	95,5	2,51	0,62	383	184,2
15,9	14,9	41,2	71,4	22,8	0,0	8,34	33,0	35,3	1,8	0,79	0,37	0,38	15,3	4,00	1,82	1,85	67,3	2,16	0,53	461	191,2
17,0	16,0	35,3	72,2	22,7	0,0	n.a.	33,0	35,3	1,8	0,75	0,37	0,38	13,7	3,70	1,82	1,85	64,0	2,00	0,41	380	197,2
18,0	16,9	34,2	71,4	23,5	0,0	8,35	33,0	35,3	1,8	0,79	0,30	0,31	14,6	3,62	1,76	1,77	59,6	1,95	0,43	419	203,0
18,9	17,9	37,5	72,1	23,3	0,0	8,29	33,0	35,3	1,8	0,74	0,30	0,31	15,8	3,40	1,76	1,77	51,6	1,83	0,48	547	209,4
20,0	18,9	31,6	71,5	22,9	0,0	8,23	33,0	35,3	1,8	0,69	0,28	0,28	14,9	3,56	1,92	1,88	57,7	1,92	0,37	376	214,8
21,0	19,9	28,9	73,0	22,0	0,0	8,30	33,0	35,3	1,8	0,68	0,28	0,28	13,5	3,24	1,92	1,88	44,2	1,74	0,36	484	219,8
22,0	20,9	24,8	73,2	21,8	0,0	8,34	33,0	35,3	1,8	0,67	0,28	0,28	13,1	3,30	1,96	1,95	44,6	1,77	0,31	407	224,1
23,0	22,0	24,2	72,5	22,0	0,0	8,28	33,0	35,3	1,8	0,65	0,28	0,28	12,7	3,30	1,96	1,95	45,5	1,77	0,29	378	228,3
24,0	22,9	23,7	70,1	23,0	0,1	8,37	33,0	35,3	1,8	0,60	0,27	0,34	10,3	3,34	1,96	2,44	29,0	1,79	0,29	585	232,2
24,8	23,8	18,8	71,2	22,9	0,0	8,30	33,0	35,3	1,8	0,39	0,27	0,34	8,6	2,86	1,96	2,44	12,0	1,51	0,26	1288	235,4
25,9	24,9	21,6	71,9	22,5	0,0	8,30	33,0	35,3	1,8	0,34	0,28	0,28	3,7	2,36	2,14	2,10	9,7	1,25	0,24	1444	239,1

Tab. -A 44: Datenübersicht Versuch V14 (Methanisierung), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C], mit thermischer Ablaufbehandlung

Zeit HY	Zeit ME	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	TOC <sub>zu</sub>	TOC <sub>RL</sub>	TOC <sub>ab</sub>	$\Delta$ TOC	CSB <sub>zu</sub>	CSB <sub>RL</sub>	CSB <sub>ab</sub>	$\Delta$ CSB	B <sub>R</sub>	P <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4,CSB</sub>	Y <sub>CH4</sub>
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]	[Vol.-%]			[l/d]	[l/d]	[d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/d]	[kg <sub>CSB</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	[m <sup>3</sup> <sub>CH4</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	[NI <sub>CH4</sub> /(kg <sub>CSB</sub> ·d)]	[NI <sub>CH4</sub> /(kg <sub>OTR</sub> ·d)]
27,0	25,9	16,4	72,1	21,8	0,0	8,25	33,0	35,3	1,8	0,33	0,28	0,28	2,1	2,46	2,14	2,10	12,3	1,30	0,20	931	241,9
28,0	26,9	11,6	73,0	21,9	0,0	8,27	33,0	35,3	1,8	0,34	0,28	0,32	0,4	2,24	1,68	2,06	6,0	1,18	0,14	1419	243,9
29,0	27,9	10,1	69,8	21,5	0,2	8,29	33,0	35,3	1,8	0,34	0,28	0,32	0,7	2,44	1,68	2,06	12,8	1,29	0,12	543	245,6
30,0	29,0	8,8	70,0	22,0	0,1	8,39	33,0	35,3	1,8	0,35	0,27	0,27	2,2	2,06	2,12	2,03	1,0	1,08	0,10	6269	247,0
31,0	30,0	9,3	52,6	20,2	0,3	8,38	33,0	35,3	1,8	0,33	0,27	0,27	2,4	2,22	2,12	2,03	6,2	1,17	0,08	800	248,2
31,9	30,9	13,3	29,6	17,7	1,0	8,40	33,0	35,3	1,8	0,32	0,26	0,26	2,3	2,24	1,98	2,01	6,9	1,17	0,07	630	249,1
32,9	31,9	6,2	46,4	21,6	0,5	8,42	33,0	35,3	1,8	0,29	0,26	0,26	1,8	2,24	1,98	2,01	7,5	1,18	0,05	381	249,8
34,0	33,0	4,8	55,7	20,1	0,4	8,43	33,0	35,3	1,8	0,29	0,26	0,26	0,8	2,20	1,86	1,89	11,2	1,16	0,04	218	250,5
34,9	33,9	4,2	61,8	19,2	0,3	8,41	33,0	35,3	1,8	0,31	0,28	0,28	0,3	1,90	1,86	1,89	0,3	0,98	0,05	10500	251,1
35,9	34,9	3,8	65,5	18,4	0,1	8,48	33,0	35,3	1,8	0,31	0,28	0,28	1,1	1,92	1,86	1,89	1,0	1,00	0,04	2516	251,7
36,9	35,9	4,3	66,4	18,0	0,0	n.a.	33,0	35,3	1,8	0,29	0,28	0,28	1,0	1,94	1,80	1,82	4,0	1,01	0,05	712	252,3
	37,9	7,9	71,1	15,1	0,0	n.a.	33,0	0,0	1,8	0,29	0,28	0,28	0,3	1,94	1,80	1,82	8,1	1,05	0,05	350	253,7
Ø			63,6	20,5	0,2		33,0	33,0	1,8									1,15	0,09	2148	



**Tab. -A 45: Datenübersicht Versuch V14 (Hydrolyse), ASBR/ASBR [HY: anaerob, 54 °C], mit thermischer Ablaufbehandlung**

Hydrolyse									ME+HY
Zeit	Y <sub>CSB, HY</sub>	pH <sub>HY</sub>	ΔV <sub>G</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>, HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>
[d]	[g <sub>CSB</sub> /kg <sub>OTR</sub> ]		[NI]	[Vol.-%]			[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /(kg <sub>OTR</sub> ·d)]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]
1,02	161,4	5,24	0,0				0,00	0,00	
1,92	184,5	5,49	0,0				0,00	0,00	6,1
2,92	203,2	5,84	0,0				0,00	0,00	15,7
3,89	240,0	5,57	9,8	0,4	81,9	17,8	0,01	0,01	26,9
4,91	272,3	5,12	2,1	0,2	76,4	23,4	0,00	0,01	39,8
5,93	300,7	5,34	7,2	0,3	77,7	22,0	0,01	0,02	53,9
6,92	330,8	5,24	12,9	1,0	53,8	45,2	0,03	0,05	66,3
7,92	369,1	4,99	10,1	0,4	51,5	48,2	0,01	0,06	81,2
8,94	416,0	4,80	9,5	0,5	50,7	48,8	0,01	0,07	98,1
10,00	457,7	4,89	73,4	0,0	50,9	49,1	0,01	0,07	117,5
11,22	502,3	5,40	26,2	0,1	55,1	44,8	0,01	0,08	139,1
12,08	529,1	5,55	2,4	0,2	59,1	40,7	0,00	0,08	153,1
13,01	556,5	6,17	0,0				0,00	0,08	165,2
13,94	577,4	6,30	0,0				0,00	0,08	175,2
14,99	601,9	6,54	12,8	5,2	67,9	26,9	0,16	0,24	184,4
15,94	619,3	6,73	21,6	6,9	64,3	28,9	0,35	0,59	191,8
16,99	635,8	6,62	32,1	17,6	71,8	10,6	1,34	1,93	199,2
17,97	651,0	6,37	24,6	22,2	77,8	0,0	1,29	3,23	206,2
18,92	664,2	6,42	17,7	23,7	76,3	0,0	1,00	4,23	213,7
19,97	678,5	6,46	17,1	25,5	74,5	0,0	1,04	5,26	220,1
20,95	689,4	6,63	19,4	26,4	73,6	0,0	1,21	6,48	226,3
21,95	700,6	6,53	19,6	26,3	73,7	0,0	1,22	7,70	231,8
22,97	712,1	6,57	9,5	31,5	68,5	0,0	0,71	8,41	236,7
23,95	723,4	6,53	10,0	5,9	10,4	0,0	0,14	8,55	240,8
24,82	729,9	6,66	29,2	39,9	60,1	0,0	2,76	11,31	246,7
25,93	732,0	6,75	48,3	49,2	50,8	0,0	5,64	16,96	256,1
26,96	734,7	6,92	36,6	54,2	45,8	0,0	4,71	21,67	263,6
27,95	739,4	6,97	46,1	56,3	43,7	0,0	6,16	27,83	271,7
28,97	745,9	7,01	32,3	53,1	46,9	0,0	4,08	31,91	277,5
29,99	745,9	6,98	35,1	53,5	46,5	0,0	4,46	36,36	283,4
30,98	746,7	7,01	25,8	54,2	45,8	0,0	3,32	39,69	287,9
31,89	748,7	7,03	29,4	53,8	46,2	0,0	3,75	43,44	292,6
32,89	750,9	n.a.	7,0	52,3	47,7	0,0	0,87	44,31	294,1
33,99	754,0	7,17	17,0	52,1	47,9	0,0	2,10	46,42	296,9
34,89	754,3	7,18	21,3	52,1	47,9	0,0	2,64	49,05	300,1
35,89	754,8	7,15	11,9	50,3	49,7	0,0	1,43	50,48	302,1
36,88	756,0	7,15	15,5	48,6	51,4	0,0	1,79	52,27	304,6
37,88									305,9

Tab. -A 46: Datenübersicht Versuch V15 (Methanisierung), PE/FBR [HY: anaerob, 30 °C]

HY	ME	Methanisierung									
Zeit	Zeit	$\Delta V_G$	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	pH <sub>ME,SP</sub>	Q <sub>ME,ZU</sub>	Q <sub>RL</sub>	t <sub>h</sub>	P <sub>CH4</sub>	Y <sub>CH4</sub>
[d]	[d]	[NI]	[Vol.-%]				[l/d]	[l/d]	[d]	[m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub> / (m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	[NI <sub>CH4</sub> /kg <sub>oTR</sub> ]
1,0	0,0					7,80		21,2			
2,0	1,0	75,2	59,1	35,4	0,0	7,77	22,6	21,2	1,8	1,12	10,2
3,0	2,0	114,3	65,6	30,4	0,0	7,63	22,6	21,2	1,8	1,90	27,4
4,0	3,0	126,4	69,2	27,4	0,0	7,62	22,6	21,2	1,8	2,11	47,5
5,1	4,1	129,3	71,1	26,4	0,0	7,65	22,6	21,2	1,8	2,18	68,6
6,0	5,0	106,4	72,0	24,8	0,0	7,64	27,1	21,2	1,5	2,06	86,2
7,0	6,0	94,0	72,3	23,5	0,0	7,67	30,1	21,2	1,3	1,71	101,8
8,0	7,0	72,4	72,5	22,3	0,0	7,70	30,1	21,2	1,3	1,32	113,9
9,0	8,0	56,4	73,6	22,7	0,0	7,69	30,1	35,1	1,3	1,07	123,4
10,0	9,0	53,1	74,0	23,3	0,0	7,71	30,1	35,1	1,3	0,97	132,5
11,0	10,0	49,9	72,5	23,3	0,0	7,78	30,1	35,1	1,3	0,88	140,8
12,0	11,0	41,3	72,5	23,5	0,0	7,73	30,1	35,1	1,3	0,76	147,6
13,0	12,0	46,5	72,1	23,7	0,0	7,89	30,1	35,1	1,3	0,84	155,3
14,0	13,0	40,8	72,1	24,8	0,0	7,80	38,7	28,8	1,0	0,72	162,1
15,1	14,1	30,7	70,1	25,3	0,0	7,82	38,7	30,6	1,0	0,50	167,0
16,3	15,3	24,1	68,8	27,0	0,0	n.a.	38,7	41,4	1,0	0,34	170,8
17,1	16,1	13,1	68,1	27,1	0,0	n.a.	38,7	41,4	1,0	0,26	172,9
18,1	17,1	10,8	67,9	27,9	0,0	7,66	38,7	41,4	1,0	0,20	174,6
19,0	18,0	11,4	65,7	29,0	0,0	7,61	38,7	41,4	1,0	0,20	176,3
20,1	19,1	8,4	64,3	29,9	0,0	7,80	54,1	55,2	0,7	0,13	177,5
21,0	20,0	2,3	63,4	30,6	0,0	7,90	54,1	55,2	0,7	0,04	177,9
22,1	21,1	7,2	61,6	31,5	0,0	7,53	54,1	55,2	0,7	0,11	178,9
23,0	22,0	15,2	59,5	32,5	0,0	7,56	54,1	67,2	0,7	0,23	181,0
24,0	23,0	8,1	56,5	32,8	0,0	7,57	67,7	67,2	0,6	0,12	182,0
25,0	24,0	6,0	55,8	33,0	0,0	7,53	67,7	67,2	0,6	0,08	182,8
26,0	25,0	4,8	55,8	33,8	0,0	7,69	67,7	67,2	0,6	0,07	183,4
27,0	26,0	4,5	54,8	33,5	0,2	7,71	67,7	67,2	0,6	0,06	184,0
28,0	27,0	3,4	53,5	33,6	0,4	7,60	67,7	67,2	0,6	0,05	184,4
29,0	28,0	2,9	52,0	33,6	0,9	7,61	67,7	67,2	0,6	0,04	184,7
29,9	28,9	4,0	51,4	33,5	0,9	7,71	67,7	67,2	0,6	0,06	185,2
31,0	30,0	3,3	50,9	34,0	0,9	7,58	67,7	67,2	0,6	0,04	185,6
32,0	31,0	2,2	53,7	33,9	0,4	7,56	67,7	67,2	0,6	0,03	185,9
33,0	32,0	1,8	55,1	33,8	0,2	7,64	67,7	67,2	0,6	0,02	186,1
34,0	33,0	1,7	55,3	34,0	0,2	7,65	67,7	67,2	0,6	0,02	186,3
35,0	34,0	1,7	56,2	33,7	0,2	7,70	67,7	67,2	0,6	0,02	186,5
36,0	35,0	1,5	58,1	33,4	0,1	7,76	67,7	67,2	0,6	0,02	186,7
37,0	36,0	1,4	59,4	33,2	0,2	7,78	67,7	67,2	0,6	0,02	186,9
38,0	37,0	0,0	59,4	33,1	0,2	n.a.	67,7	67,2	0,6	0,00	186,9
39,1	38,1	2,1	59,9	32,8	0,1	n.a.	67,7	67,2	0,6	0,03	187,2
40,0	39,0	1,0	59,7	33,0	0,0	7,71	67,7	67,2	0,6	0,02	187,3
41,0	40,0	4,5	58,8	33,5	0,2	7,71	67,7	67,2	0,6	0,07	187,9
42,0	41,0	4,5	59,8	33,1	0,2	n.a.	67,7	67,2	0,6	0,07	188,6
∅			62,8	29,9	0,1		50,3	49,5	0,9	0,50	

Tab. -A 47: Datenübersicht Versuch V15 (Hydrolyse), PE/FBR [HY: anaerob, 30 °C]

Hydrolyse											ME+HY
Zeit	pH <sub>HY,PE</sub>	ΔV <sub>G</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub>,HY</sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub>	Y <sub>H<sub>2</sub>,HY</sub>	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub>	
[d]		[NI]	[Vol.-%]			[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[NI <sub>H<sub>2</sub></sub> / (kg <sub>OTR</sub> ·d)]	[NI <sub>H<sub>2</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	[NI <sub>CH<sub>4</sub></sub> /kg <sub>OTR</sub> ]	
1,0	5,35	38,8	2,4	36,2	10,6	0,43	0,4	1,92	1,9	0,4	
2,0	5,25	125,5	0,8	58,2	29,3	0,27	0,7	9,55	11,5	10,9	
3,0	5,25	9,5	1,3	84,3	8,4	0,03	0,7	0,19	11,7	28,2	
4,0	5,58	17,7	1,9	90,6	0,0	0,08	0,8	0,00	11,7	48,3	
5,1	5,84	25,1	2,8	89,5	0,0	0,17	1,0	0,00	11,7	69,6	
6,0	5,94	22,0	4,3	91,5	0,0	0,23	1,2	0,00	11,7	87,4	
7,0	6,00	28,3	6,3	88,4	0,0	0,44	1,6	0,00	11,7	103,5	
8,0	6,34	31,5	9,4	85,3	0,0	0,72	2,4	0,00	11,7	116,3	
9,0	6,46	38,1	12,7	85,3	0,0	1,14	3,5	0,00	11,7	126,9	
10,0	6,48	39,6	15,6	82,9	0,0	1,44	4,9	0,00	11,7	137,4	
11,0	6,59	34,5	18,2	78,2	0,0	1,49	6,4	0,00	11,7	147,2	
12,0	6,60	37,1	20,8	76,4	0,0	1,82	8,3	0,00	11,7	155,9	
13,0	6,64	34,1	23,7	71,2	0,0	1,96	10,2	0,00	11,7	165,6	
14,0	6,68	26,4	29,4	68,2	0,0	1,83	12,0	0,00	11,7	174,1	
15,1	6,80	27,8	35,2	63,5	0,0	2,27	14,3	0,00	11,7	181,3	
16,3	6,86	30,1	40,6	57,6	0,0	2,86	17,2	0,00	11,7	188,0	
17,1	6,92	19,7	46,0	51,6	0,0	2,13	19,3	0,00	11,7	192,2	
18,1	6,99	20,3	49,3	47,6	0,0	2,37	21,7	0,00	11,7	196,3	
19,0	7,00	20,6	52,1	43,9	0,0	2,56	24,2	0,00	11,7	200,5	
20,1	7,05	18,1	55,0	40,2	0,0	2,40	26,6	0,00	11,7	204,2	
21,0	7,10	15,3	59,2	38,0	0,0	2,14	28,8	0,00	11,7	206,7	
22,1	7,07	21,8	59,7	40,0	0,0	3,01	31,8	0,00	11,7	210,7	
23,0	7,11	19,4	61,6	37,3	0,0	2,78	34,6	0,00	11,7	215,5	
24,0	7,19	16,8	64,6	34,5	0,0	2,52	37,1	0,00	11,7	219,1	
25,0	7,17	16,4	67,6	31,6	0,0	2,56	39,6	0,00	11,7	222,4	
26,0	7,21	14,4	68,3	29,2	0,0	2,32	42,0	0,00	11,7	225,4	
27,0	7,22	8,4	69,5	27,0	0,0	1,40	43,4	0,00	11,7	227,3	
28,0	7,25	21,7	70,0	25,1	0,0	3,67	47,0	0,00	11,7	231,4	
29,0	7,27	16,8	69,3	25,3	0,0	2,83	49,9	0,00	11,7	234,6	
29,9	7,30	17,7	70,1	23,2	0,0	3,05	52,9	0,00	11,7	238,1	
31,0	7,26	13,7	71,0	21,6	0,0	2,42	55,3	0,00	11,7	240,9	
32,0	7,32	14,1	70,2	21,2	0,0	2,48	57,8	0,00	11,7	243,7	
33,0	7,32	12,8	71,1	20,6	0,0	2,27	60,1	0,00	11,7	246,2	
34,0	7,36	17,0	71,8	19,0	0,0	3,10	63,2	0,00	11,7	249,5	
35,0	7,37	13,3	72,7	18,3	0,0	2,43	65,6	0,00	11,7	252,1	
36,0	7,39	11,9	71,7	18,5	0,0	2,17	67,8	0,00	11,7	254,5	
37,0	7,41	12,9	71,7	18,5	0,0	2,35	70,1	0,00	11,7	257,0	
38,0	7,41	12,1	67,4	16,8	0,0	2,22	72,4	0,00	11,7	259,2	
39,1	n.a.	11,3	66,9	17,2	0,0	2,07	74,4	0,00	11,7	261,6	
40,0	7,36	10,0	65,2	18,1	0,0	1,79	76,2	0,00	11,7	263,5	
41,0	7,39	10,2	66,2	21,2	0,0	1,77	78,0	0,00	11,7	265,9	
42,0	7,36	8,2	62,6	19,2	0,0	1,44	79,4	0,00	11,7	268,0	

**Tab. -A 48: Hydrolyse V1 – V15: Übersicht der Prozessparameter T, B<sub>R</sub>, t<sub>HY</sub>, RL sowie Feststoffmassen und -degradation**

Versuch	Substrat	t <sub>HY</sub> [d]	m <sub>FM,in</sub> [kg]	m <sub>FM,out</sub> [kg]	m <sub>OTR,in</sub> [kg]	m <sub>OTR,out</sub> [kg]	η <sub>OTR</sub> [-]	r <sub>OTR</sub> Ø [kg/d]	m <sub>TOC,in</sub> [kg]	m <sub>TOC,out</sub> [kg]	η <sub>TOC</sub> [-]	r <sub>TOC</sub> Ø [kg/d]	BR <sub>HY,in</sub> [kg <sub>OTR</sub> / (m <sup>3</sup> <sub>R</sub> ·d)]	RL [l/(kg <sub>OTR,in</sub> ·d)]	T <sub>HY</sub> [°C]	T <sub>ME</sub> [°C]
V1	MS 09-11	20,81	30,00	33,35	13,12	4,99	0,62	0,39	7,58	2,58	0,66	0,24	n.a.	6,25	30	38
V2	MS 09-6	24,89	24,00	20,35	9,30	2,53	0,73	0,27	n.a.	n.a.	-	-	n.a.	9,98	30	38
V3	MS 11-10	28,98	12,00	10,75	4,35	1,42	0,67	0,10	1,88	0,68	0,64	0,04	1,86	8,79	30	38
V4	MS 10-1	23,34	28,00	26,50	9,99	3,58	0,64	0,27	4,44	1,85	0,58	0,11	n.a.	8,01	30	38
V5	MS 11-1	27,72	24,00	16,95	7,45	2,01	0,73	0,20	3,18	0,96	0,70	0,08	1,65	5,32	54	38
V6	MS 11-10	26,82	12,00	11,00	4,44	0,88	0,80	0,13	2,14	0,43	0,80	0,06	2,10	7,87	54	38
V7	MS 11-7	29,08	12,00	13,30	4,24	0,81	0,81	0,12	1,96	0,39	0,80	0,05	n.a.	6,30	54	38
V8	MS 11-7	26,89	12,00	7,75	4,48	0,85	0,81	0,13	1,86	0,43	0,77	0,05	n.a.	6,72	54	38
V9	MS 11-1	28,01	12,00	4,35	3,27	0,56	0,83	0,10	1,54	0,28	0,82	0,04	1,46	8,73	54	38
V10	MS 11-10	27,93	12,00	4,20	4,48	0,57	0,87	0,14	1,86	0,27	0,86	0,06	2,00	6,36	54	38
V11	MS 11-7	20,98	12,00	6,95	4,18	1,19	0,72	0,14	1,61	0,47	0,71	0,05	2,49	6,12	54	38
V12	MS 11-7	27,23	12,00	4,85	4,48	0,84	0,81	0,13	1,86	0,34	0,82	0,06	2,06	6,32	54	38
V13	MS 10-9	29,26	28,00	26,15	8,00	3,52	0,56	0,15	4,01	1,87	0,53	0,07	1,85	5,09	54	38
V14	MS 11-10	36,88	12,00	4,00	4,21	0,62	0,85	0,10	1,83	0,31	0,83	0,04	1,43	7,77	54	38
V15	MS 11-10	42,00	12,00	9,10	4,35	1,05	0,76	0,08	1,88	0,56	0,70	0,03	n.a.	11,37	30	38