



Yvonne Holzbauer, BSc.

# Scale-Up und Optimierung der Prozessparameter einer Pilotanlage zur Biogas Herstellung

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin:

DI Dr.techn. Marlene Kienberger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, September 2016

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, .....

.....

date

(signature)

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Allen voran gilt mein Dank meiner Betreuerin DI Dr. techn. Marlene Kienberger für die Betreuung meiner Diplomarbeit am Institut für chemische und thermische Verfahrenstechnik und das gemeinsame Lachen über manch unausweichliche Problemstellung.

Weiteres möchte ich mich bei Herrn DI Dr. techn. Martin Ernst für die Unterstützung seitens der Firma BDI-BioEnergy International AG bedanken. Besonderes Danke für die fachlichen Ratschläge bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage und für die aufmunternden Worte, sollte es mal nicht so funktioniert haben, wie es sollte.

Natürlich danke ich auch meinen Freunden, die Rücksicht auf mein Zeitmanagement genommen haben und auch während dem Verfassen der Diplomarbeit für mich da waren.

Ein Dankeschön gilt auch meinem Freund Thomas, der mich mein halbes Studienleben begleitet, unterstützt und motiviert hat.

## Kurzfassung

Im Rahmen der Diplomarbeit erfolgte die Generalüberholung und Inbetriebnahme einer Biogasanlage im Pilotmaßstab. Das Ziel war die Entwicklung eines Scale-Up Faktors von der Pilot- zur Großanlage Göss, sowie die Charakterisierung der im Rahmen des Fermentationsprozesses eingesetzten Substrate Treber und Hefe und des Reststoffes Kieselgur. Die Charakterisierung der Substrate und die Voraussage zur Gasausbeute wurden mittels Gaspotentialmessung im Labor durchgeführt.

Bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage wurden substrat- und anlagenabhängige Problemstellungen identifiziert. Die substratabhängigen Problemstellungen, Sinkgeschwindigkeit der Kieselgur und Volumenvergrößerung in Abhängigkeit der Substratzusammensetzung wurden durch Anpassung und Festlegung der Betriebsparameter gelöst. Der Kieselgur wird dem Prozess nicht mehr zugeführt. Um ein Übersäumen der Hydrolysebehälter zu vermeiden wurde eine maximale Füllmenge festgelegt. Für die anlagenabhängigen Problemstellungen, Durchfluss- und Füllstandsmessung wurden geeignete Messverfahren empfohlen. Der Einbau von Radarsonden zur Füllstandsmessung sowie Coriolis-Durchflussmessern befinden sich in Umsetzung.

Nach der Inbetriebnahme und Adaptierung der Pilotanlage erfolgte der Anlagenvergleich für den Betrieb bei Volllast der Großanlage. Mittels Scale-Down wurde dieser Betriebspunkt in der Pilotanlage eingestellt. Um die Belastungsgrenze der Pilotanlage zu untersuchen erfolgte eine Erhöhung der Beladung von 100 % auf 150 %. Bei der erhöhten Beladung kann kein stabiler Betrieb der Anlage gewährleistet werden.

Der Vergleich zwischen Pilot- und Großanlage zeigt, dass die Übertragbarkeit der Daten ohne Scale-Up Faktor gegeben ist. Bei beiden Anlagen werden Gasausbeuten von rund 85 % erreicht. Ein direkter Zusammenhang zwischen  $\text{CH}_4$ -Konzentration und organischer Beladungsrate ist feststellbar. Die  $\text{CH}_4$ -Qualität sinkt mit steigender Beladungsrate. Da aufgrund des schwankenden Energiebedarfes der Brauerei Göss die anfallenden Substratmengen variieren, schwankt die  $\text{CH}_4$ -Konzentration.

Die Pilotanlage wird in Zukunft für die Prozessoptimierung und für begleitende Messungen bei der Inbetriebnahme von Großanlagen der Fa. BDI-BioEnergy International AG verwendet.

## Abstract

In the present work the general overhaul and the commissioning of a biogas pilot plant was done. Goal of the thesis was to develop a scale up factor from pilot scale to industrial scale. The substrates, spent grain and yeast, and the by-product diatomite were characterised concerning their ability for biogas production in laboratory equipment. From laboratory experiments prediction of biogas yield is done.

During commissioning of the pilot plant equipment substrate depending and plant depending problems occurred. Substrate depending problems like volume expansion and foam building, in dependence on the substrate composition, and sedimentation of the diatomite were solved via definition of a maximum filling level on the one side and no feeding of diatomite in the biogas plants on the other side. Plant depending problems are related with measurement of flow velocity and filling level. For both better measurement systems are defined. Coriolis measurement shall be used for measuring the flow velocity and radar-measurement for measuring the filling level.

Comparison of pilot scale and industrial scale was done for an operation point of 100 % for the industrial plant. Via scale down process parameter were set in pilot plant equipment. Results, gained in the pilot equipment can be transferred without the use of a scale up factor to the industrial scale. Predicted and reached biogas yield is around 85%. Differences in this value are due to different feeding conditions in the plants. The correlation between  $\text{CH}_4$ -concentration and the organic load rate leads to a decreased  $\text{CH}_4$ -concentration with an increased organic load.

To evaluate the maximum load the loading was increased from 100 % to 150 % in the pilot plant equipment. Stationary process conditions were not reached with the increased loading.

Process optimization and accompanying measurements for initial start-ups of industrial biogas plants will be done in the future with the pilot plant equipment.

---

## Inhalt

1	Aufgabenstellung .....	1
2	Motivation.....	2
3	Theoretische Grundlagen.....	3
3.1	Definition Biogas.....	3
3.2	Biogasrohstoffe.....	3
3.2.1	Wirtschaftsdünger .....	5
3.2.2	Energiepflanzen .....	5
3.2.3	Organische Reststoffe.....	6
3.3	Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften.....	7
3.4	Verfahrensschritte.....	8
3.4.1	Verflüssigung (Hydrolyse) .....	8
3.4.2	Versäuerung (Acidogenese).....	9
3.4.3	Essigsäurebildung (Acetogenese).....	9
3.4.4	Methanbildung (Methanogenese).....	9
3.4.5	Nachbereitung.....	10
3.5	Prozessparameter .....	11
3.5.1	Fermentationstemperatur.....	11
3.5.2	pH-Wert.....	12
3.5.3	Freie Flüchtige Fettsäuren .....	12
3.5.4	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB).....	13
3.5.5	Stickstoff, Ammoniak, Ammonium.....	14
3.5.6	Sauerstoff.....	14
3.5.7	Nährstoffe, Spurenelemente .....	14
3.5.8	Hemmstoffe.....	15
3.6	Betriebsparameter .....	15
3.6.1	Raumbelastung .....	15
3.6.2	Hydraulische Verweilzeit .....	15
3.6.3	Abbaugrad.....	16
4	Kontrolle der prozessbeeinflussenden Parameter im Pilot- und Großmaßstab...17	
4.1	Flüchtige organische Säuren / Total Anorganisches Carbonat (FOS/TAC) 17	
4.2	Trockensubstanz .....	18
4.3	Organische Trockensubstanz .....	19
4.4	pH-Wert .....	20
4.5	Gasertragstest .....	20
4.6	Restgaspotential .....	21
5	Rohstoffe zur Biogasproduktion in der Biogasanlage Göss .....	22

5.1	Ausgangssubstrate und Reststoff .....	22
5.1.1	Treber .....	22
5.1.2	Hefe .....	23
5.1.3	Kieselgur .....	23
6	Inbetriebnahme der Versuchsanlagen.....	25
6.1	Laboranlage für Batch-Versuch .....	25
6.1.1	Komponenten.....	25
6.1.2	Aufbau der Versuchsanlage .....	26
6.2	Pilotanlage .....	28
6.2.1	Konstruktive Details .....	28
6.2.2	Prozessüberwachung.....	30
6.2.3	Prozesssteuerung .....	31
6.2.4	Hochfahren der Anlage .....	32
7	Biogasanlage Göss .....	33
7.1	Konstruktive Details .....	33
7.2	Prozessüberwachung und –steuerung .....	34
7.3	Prozessbedingungen .....	34
8	Experimenteller Teil .....	36
8.1	Batch-Versuch .....	36
8.1.1	Verwendete Geräte & Materialien .....	36
8.1.2	Methodik und Versuchsdurchführung.....	36
8.2	Pilotanlage .....	38
8.2.1	Kontinuierlicher Betrieb der Pilotanlage .....	39
8.2.2	Schwierigkeiten & Lösungsansätze.....	41
9	Experimentelle Ergebnisse.....	49
9.1	Einfluss der unterschiedlichen Ausgangssubstrate auf die Prozessstabilität. .....	49
9.1.1	Mangel an Spurenelementen .....	49
9.1.2	Sinkgeschwindigkeit Kieselgur .....	50
9.1.3	Schaumbildung durch den Einsatz von Biertreber und dem Ausgasen von CO <sub>2</sub> .....	54
9.1.4	Bildung von Schwefelwasserstoff.....	56
9.2	Ergebnisse der Batchversuche .....	57
9.2.1	Referenzversuch .....	57
9.2.2	Ergebnisse Treber.....	60
9.2.3	Ergebnisse Hefe.....	62
9.2.4	Dichtheitsüberprüfung .....	64
9.3	Diskussion und Ergebnisse der Pilotanlage.....	67

9.3.1	100 % Beladung (ORL: 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d).....	68
9.3.2	150 % Beladung (ORL: 7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d).....	76
9.3.3	Vergleich Biogasanlage Göss mit der Pilotanlage.....	79
10	Zusammenfassung.....	85

## 1 Aufgabenstellung

Das Ziel der Diplomarbeit war es mit einer Pilotanlage zur Biogasherstellung einen Scale Up-Faktor von Pilotversuchen zum Industriebetrieb zu entwickeln. Die Pilotanlage, bestehend aus einem Fermenter und zwei Hydrolysebehältern wurde generalüberholt und wieder in Betrieb genommen. Die Anpassung der Prozessbedingungen erfolgte an die Biogasanlage der Brauerei Göss, welche November 2015 in Betrieb genommen wurde. Nach der Gewinnung eines Scale-Up Faktors soll die organische Beladungsrate variiert und der Einfluss auf die Gasmenge- und qualität ermittelt werden.

Die im Rahmen des Brauprozesses anfallenden Substrate (Treber, Hefe) bilden den Biogasrohstoff für die Biogasanlage in Göss. Ein Reststoff (Kieselgur) wird den Substraten als alternative Entsorgungsmöglichkeit ebenfalls untergemischt und in der Biogasanlage zur Gasproduktion eingesetzt. Diese anfallenden Substrate und der Reststoff werden im Rahmen einer chemischen Analyse charakterisiert und der Einfluss auf die Gasproduktion untersucht. Dazu werden mittels Gaspotentialanalyse Versuche zur Feststellung der theoretischen Biogasausbeute und des Abbaugrades durchgeführt.

## 2 Motivation

Die Produktion und der Einsatz von Biogas zur Strom- und Wärmeerzeugung zählt zu den neueren Errungenschaften der Menschheit. Zwar wurde bereits 6.500 v.Chr. Abwasser durch den Bau von Faulschächten unter Luftausschluss durch den Indus-Kulturkreis gereinigt, erfolgte die industrielle Umsetzung erst viel später. Die gezielte Produktion und Verwendung von Biogas ist auf das 20. Jahrhundert zu datieren [1].

Österreich zählt neben Deutschland, Dänemark und Schweden zu den führenden Ländern im Bereich der Biogasproduktion [2].

Durch gezielte Vorgaben und Förderungen der Europäischen Union in die Biogastechnik wurde die Forschung und der Bau von Biogasanlagen vorangetrieben. Durch die Herstellung von Biogas aus erneuerbaren Rohstoffen, kann der Einsatz von fossilen Brennstoffen vermindert und damit die CO<sub>2</sub>-Emissionen verringert werden. Ein von der EU vorgegebenes Ziel ist die Reduktion der Treibhausgasemissionen um mindestens 20 % und die Deckung von 20 % des Energiebedarfes aus erneuerbaren Energien bis 2020 [3].

In Österreich erfolgt die Biogasproduktion vorwiegend aus den in der Landwirtschaft anfallenden Substraten und Abfallstoffen. Ungefähr 300 Biogasanlagen liefern momentan an das österreichische Stromnetzwerk elektrische Energie [2].

Der Biogassektor ist aufgrund der niedrigen Ölpreise defizitär, Prozessoptimierungen an bestehenden Anlagen beziehungsweise der Einsatz günstigerer Rohstoffe sind daher unerlässlich.

Die Fa. BDI-Biodiesel International AG betreibt bei der Brauerei Göss eine Biogasanlage, in der der Biertreber und die Altheife als Einsatzstoff verwendet wird. Um Optimierungen bzw. Veränderungen im Biogasprozess schnell abbilden zu können wurde die Pilotanlage generalüberholt und in Betrieb genommen. Es wurde neben der Substratcharakterisierung und der Ermittlung der theoretischen Gasausbeute der anfallenden Substrate und eines Reststoffes die Übertragung der Versuchsergebnisse aus der Pilotanlage in die Großanlage untersucht.

## 3 Theoretische Grundlagen

### 3.1 Definition Biogas

Beim Abbau von organischen Stoffen unter Sauerstoffausschluss (anaerob), bestehend aus Wasser, Eiweiß, Fett, Kohlenhydraten und Mineralstoffen mittels Bakterien entsteht Biogas. Biogas besteht aus 50 – 80 vol% Methangas ( $\text{CH}_4$ ), welches in weiteren Schritten so aufbereitet wird, dass es für die Wärme- und Energieerzeugung genutzt werden kann. Die Entstehung von Biogas wird prozesstechnisch auch Verfaulen genannt und darf nicht mit Verrotten und Kompostieren verwechselt werden, da diese bei Anwesenheit von Sauerstoff stattfinden [4].

### 3.2 Biogasrohstoffe

Zur Biogaserzeugung können unterschiedliche Rohstoffe verwendet werden. Die Eignung des Rohstoffes hängt von Faktoren, wie der Wirtschaftlichkeit, der Methanausbeute und dem Wassergehalt ab. Eine Grundvoraussetzung für die Eignung als Biogasrohstoff ist die organische Abbaufähigkeit des Rohstoffes. Rohstoffe, wie zum Beispiel Lignin, lassen sich nur schwer abbauen und eignen sich nicht für die Biogasproduktion [4], [5].

Für die Biogausausbeute sind der Anteil von Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten bestimmend, der Methangehalt variiert je nach Stoffgruppe. Mit einem Methangehalt im Biogas von 71 vol% liegt die Stoffgruppe der Proteine knapp vor den Fetten mit einem Methangehalt von 68 vol%. Kohlenhydrate führen mit ca. 50 vol% die geringste Methanausbeute. Bei der Wahl des geeigneten Rohstoffes sind dementsprechend Einsatzstoffe mit hohem Fett- und Proteingehalt zu bevorzugen [4].

In Tabelle 1 sind die maximal möglichen theoretischen Ausbeuten der einzelnen Stoffgruppen zusammengefasst.

Tabelle 1 Einfluss der Stoffgruppen auf die Methanausbeute und den Methangehalt [4].

<i>Stoffgruppe</i>	<i>Methangehalt [%]</i>	<i>Methanausbeute [NI CH<sub>4</sub>/kg oTS]</i>
<i>Proteine</i>	71	490
<i>Fette</i>	68	850
<i>Kohlenhydrate</i>	50	400

Neben der Unterteilung in Stoffgruppen lassen sich die Rohstoffe in folgende Klassen unterteilen:

- Wirtschaftsdünger
- Nachwachsende Rohstoffe, Energiepflanzen
- Organische Reststoffe [4]

Neben dem Einsatzstoff selbst spielen bei der Biogaserzeugung der Trockengehalt sowie die Homogenität des Substrates eine Rolle. Der Trockengehalt bestimmt, ob es sich bei der Biogaserzeugung um ein Nass- oder Feststoffverfahren handelt. Beim Nassverfahren befindet sich der Trockenmassengehalt des Substratgemisches zwischen 5 und 15 gew%. Ist der Trockenmassengehalt des Substratgemisches < 5 gew%, spricht das gegen einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage. Bei Trockenmassengehalten > 15 gew% ist eine sorgfältige Durchmischung sowie Pumpfähigkeit des Substrats nicht mehr gewährleistet und Wasser muss zugeführt werden. Beim Feststoffverfahren werden stapelbare Substratgemische mit Trockengehalten von über 20 gew% eingesetzt [4], [6].

Bei der Homogenität wird zwischen homogenen und heterogenen Substraten unterschieden. Ein Monosubstrat besteht aus einem Biogasrohstoff. Polysubstrate hingegen bestehen aus unterschiedlichen Biogasrohstoffen. Während das Monosubstrat einseitigere Mikroorganismenstämme ausbildet, fördern beim Polysubstrat unterschiedliche Mikroorganismen die Produktion von Biogas. Ein Nachteil bei der Verwendung von Polysubstraten ist die Entmischungsneigung, welcher durch geeignete Rührwerke entgegengewirkt werden kann [4].

### 3.2.1 Wirtschaftsdünger

Wirtschaftsdünger besteht aus den Exkrementen von Nutztieren, wobei es sich vorwiegend um den Dung von Mast- und Milchkühen, Schweinen und Hühnern handelt [4].

Die wesentlichen Parameter für den Einsatz von Wirtschaftsdünger als Rohstoff zur Biogaserzeugung sind:

- Trockensubstanz und organische Trockensubstanz
- pH-Wert
- Rohfasergehalt
- Rohfett
- Stickstoffgehalt
- Gasausbeuten [4]

Je nach Wassergehalt unterscheidet man zwischen Flüssigmist (Gülle), Festmist, Laufhofmist und Tretstallmist. Umso höher der Wassergehalt ist, umso besser eignen sich die tierischen Exkremente für die Biogaserzeugung. Durch Zugabe von Wasser oder Jauche kann der Trockensubstanzgehalt angepasst werden. Dass durch die Einstreu anfallende Stroh muss zuvor auf eine maximale Länge von 10 cm zerkleinert werden, um eine größere spezifische Oberfläche für die hydrolytische Enzymreaktion zu erhalten [4].

Hühnerkot weist, gefolgt von Rindergülle und Schweinegülle den höchsten pH-Wert auf. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Methanproduktion wird in Kapitel 3.5.2 diskutiert [4].

### 3.2.2 Energiepflanzen

Energiepflanzen sind Pflanzen, welche eigens für die Erzeugung von Energie angepflanzt werden. Energiepflanzen werden nicht für die Nahrungsmittel- oder Tierfuttermittelproduktion eingesetzt. Pflanzen, wie zum Beispiel Getreide oder Zuckerrüben bestehen im Wesentlichen aus Kohlehydraten, sie zeichnen sich durch ihre, für diese Stoffgruppe hohe Methanausbeute (350 bis 380 NI/kg oTS) aus. Als Energiepflanzen eignen sich alle Kulturpflanzen. Als wichtige Kennzahl bei der Spezifizierung von Energiepflanzen wird die Methanflächenleistung einer Pflanzensorte verwendet. Sie wird

durch die Multiplikation des Hektarertrages mit der spezifischen Methanausbeute bestimmt. Es dominieren die Masse- und Gehaltsrüben neben unterschiedlichen Silomaisarten. Die Methanflächenleistung beträgt bei den Rübensorten mehr als  $6.000 \text{ m}^3\text{CH}_4/\text{ha}$  [4].

Als wichtigste Kulturpflanze in Mitteleuropa hat sich in den letzten Jahren der Silomais etabliert. Die leichte Verarbeitung und der hohe Methangehalt sprechen für einen Anbau von Silomais [4].

Bei dem Anbau von Energiepflanzen sind ökonomische und ökologische Aspekte nicht außer Acht zu lassen. So ist die Verwendung von Nahrungsmitteln zur Energieerzeugung noch umstritten. Ähnlich dem Anbau von Nahrungsmittel- und Futtermittelpflanzen führt der rege Anbau von Energiepflanzen zu weitflächigen Monokulturen, welche die Ausbreitung von Schädlingen sowie Verarmung des Bodens an Nährstoffen unterstützen. Die Monovergärung stellt einen wissenschaftlichen Disput dar, da nur eine einseitige Nährstoffzufuhr erfolgt und dadurch die Methanbildung gehemmt werden kann [4].

### 3.2.3 Organische Reststoffe

Bei organischen Reststoffen handelt es sich um

- Reststoffe aus der Lebensmittelindustrie (z.B. Biertreber, Kartoffelschälreste, und andere)
- Reststoffe aus der Agroindustrie (z.B. Fettabscheiderrückstand)
- Schlachtreisstoffe (z.B. Panseninhalt oder Flotatschlamm)
- Kommunale Reststoffe (z.B. Biomüll oder Garten- und Grünabfälle) [4]

Die Verwertung von organischen Reststoffen liefert eine Möglichkeit den Rohstoffkreislauf zu schließen. So kann das durch die Verwertung von Reststoffen anfallende Biogas zur Energieerzeugung genutzt werden (und in den Prozesskreislauf rückgeführt werden). Um die Reststoffe für die Biogaserzeugung brauchbar zu machen, müssen sie je nach Beschaffenheit zuvor mehrere Verfahrensschritte durchlaufen. Störstoffe müssen zum Beispiel über Siebe oder Magnetscheider entfernt und anschließend hygienisiert werden [4]. Die Methanausbeuten variieren von Reststoff zu Reststoff. Eine

hohe Gasausbeute wird vorwiegend bei Abfallstoffen aus der Stärkeproduktion erhalten [4].

### 3.3 Chemische Zusammensetzung und Eigenschaften

Biogas entsteht bei der Vergärung von Biomasse unter Luftausschluss (anaerob). Dieser natürliche Prozess findet nicht nur in Industrieanlagen, sondern auch in Güllegruben von Landwirten, oder in stehenden Gewässern statt. Die Ausgangssubstrate bestehen vorwiegend aus Fetten, Eiweißen und Kohlenhydraten. Biogas ist ein Stoffwechselprodukt, welches durch den Abbau von Biomasse mittels Mikroorganismen erzeugt wird [4], [7].

Das entstehende Biogas weist, je nach Ausgangssubstrat und Fermentationsbedingungen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung auf. In Tabelle 2 sind typische Biogaszusammensetzungen zusammengefasst.

**Tabelle 2: Prozentuelle Verteilung der Komponenten im Biogas [4], [3].**

<b>Bezeichnung</b>	<b>Chemische Abkürzung</b>	<b>Gehalt in vol%</b>
<i>Methan</i>	CH <sub>4</sub>	50 – 80
<i>Kohlendioxid</i>	CO <sub>2</sub>	25 – 45
<i>Wasserdampf</i>	H <sub>2</sub> O	2 – 7
<i>Sauerstoff</i>	O <sub>2</sub>	< 2
<i>Stickstoff</i>	N <sub>2</sub>	< 2
<i>Ammoniak</i>	NH <sub>3</sub>	< 1
<i>Schwefelwasserstoff</i>	H <sub>2</sub> S	< 1
<i>Spurengase [7], [3]</i>		< 2%

Neben der Zusammensetzung ändern sich mit dem Ausgangssubstrat und den Fermentationsbedingungen auch die chemischen Eigenschaften des entstehenden Biogases. Tabelle 3 zeigt die wichtigsten Kenngrößen und deren Gültigkeitsbereich.

Tabelle 3 Chemische Eigenschaften von Biogas [5].

<b>Parameter</b>	<b>Bereich</b>
<i>Dichte</i>	ca. 1,2 kg/m <sup>3</sup> bei 65 vol% Methan
<i>Heizwert</i>	4-7,5 kWh/m <sup>3</sup> (abhängig vom Methangehalt)
<i>Zündtemperatur</i>	ca. 700 °C (Methan 595 °C)
<i>Zündkonzentrationsbereich (UEG-OEG)</i>	ca. 6-12 vol% (Methan 5-15 vol%)
<i>Geruch</i>	Faule Eier (VORSICHT: entschwefeltes Biogas ist kaum wahrnehmbar)

### 3.4 Verfahrensschritte

Der Fermentationsprozess wird in vier parallel ablaufende Verfahrensschritte unterteilt. Obwohl die Verfahrensschritte voneinander abhängig sind, sind an den Prozessen unterschiedliche Bakterien und Mikroorganismen beteiligt [3], [7]. Jeder der vier Verfahrensschritte hat bei einem bestimmten pH-Wert sein Optimum.

Die einzelnen Verfahrensschritte sind:

- Verflüssigung (Hydrolyse)
- Versäuerung (Acidogenese)
- Essigsäurebildung (Acetogenese)
- Methanbildung (Methanogenese) [4]

#### 3.4.1 Verflüssigung (Hydrolyse)

Bei der Hydrolyse wird das Ausgangssubstrat mit Hilfe von aeroben Bakterien in niedermolekulare, einfache organische Verbindungen zersetzt. Chemisch betrachtet werden die hochmolekularen organischen Ausgangsstoffe, wie Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette in Einfachzucker, Aminosäuren, Fettsäuren und Wasser zerlegt [4]. Für diesen Vorgang werden hydrolytische Bakterien benötigt, welche Enzyme freisetzen um

in weiterer Folge die Biomasse zu zersetzen [7]. Der optimale pH-Wertebereich liegt zwischen 4,5 und 6 [4].

### 3.4.2 Versäuerung (Acidogenese)

Bei der Acidogenese werden die entstandenen niedermolekularen Verbindungen mittels säurebildenden (fakultativ anaeroben) Bakterien weiter abgebaut und umgewandelt. Diese Bakterien verbrauchen den letzten vorhandenen Sauerstoff und schaffen die anaerobe Atmosphäre für die darauffolgende Methanbildungsphase. Die entstehenden Stoffwechselprodukte sind vorwiegend kurzkettige Fettsäuren, wie Essig-, Ameisen-, Butter-, und Propionsäure, niedermolekulare Alkohole (Ethanol) und Gase wie Kohlendioxid, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Versäuerung findet in einem pH-Wertbereich von 6 bis 7,5 statt [4], [7].

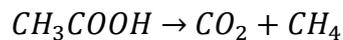
### 3.4.3 Essigsäurebildung (Acetogenese)

In der Essigsäurephase werden die Vorläufer des Biogases, Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid gebildet. Hierbei spielen die acetogenen Bakterien, welche vom Wasserstoffpartialdruck abhängen eine Rolle, da diese die Umwandlung durchführen. Bei einer zu hohen Wasserstoffkonzentration ( $> 10^{-4}$  atm) können die Zwischenprodukte der Acidogenese nicht mehr umgesetzt werden und es kommt zu einem Überschuss an Propionsäure, iso-Buttersäure und iso-Valeriansäure. Die genannten Säuren hemmen ihrerseits die Methanproduktion in der darauffolgenden Methanogenese. Um eine Hemmung zu unterbinden müssen die acetogenen Bakterien (Wasserstoffbildner) im direkten Zusammenhang mit den Wasserstoffverbrauchenden methanogenen Archaeen stehen. Die methanogenen Bakterien benötigen den Wasserstoff um gemeinsam mit Kohlendioxid das gewünschte Methan zu bilden [1], [7].

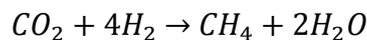
### 3.4.4 Methanbildung (Methanogenese)

In der letzten Reaktion, der Methanogenese, erfolgt die Bildung von Methan, Kohlendioxid und Wasser. Der pH-Wert liegt im leicht alkalischen Bereich (zwischen 6,6 und 8) und die Umsetzung erfolgt ausschließlich anaerob. Die Methanproduktion fasst zwei unterschiedlichen Reaktionen zusammen. Einerseits wird mittels hydrogenotrophen Methanogenen aus Wasserstoff und Kohlendioxid das gewünschte Methan gebildet. Andererseits kann mittels acetoclastischen Methanbildnern die Essigsäure gespalten und Methan gebildet werden [7]. Ungefähr 70 % des entstehenden Methans werden

durch die Spaltung der Essigsäure gebildet. In der Methanogenese werden rund 90 % des gesamten Methans gebildet. Je nach Zusammensetzung des Ausgangssubstrates ist die Methanbildung oder die Verflüssigung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei schwer abbaubarer Organik (Zellulose, Hemizellulose) geschieht die Verflüssigung langsamer. Bei großen Mengen an leicht verdaulicher Organik bildet die Methanbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [4]. Formel 1 und Formel 2 zeigen die stöchiometrische Bildung von Methangas für acetoclastische und hydrogenotrophe Bedingungen.



Formel 1 Acetoclastische Bildung von Methangas



Formel 2 Hydrogenotrophe Bildung von Methangas

### 3.4.5 Nachbereitung

Je nach Einsatzort des erzeugten Biogases, für die Energieerzeugung in Blockheizkraftwerken (BHKW) oder für die Einspeisung in das Erdgasnetz sind unterschiedliche Nachbereitungsstrategien anzuwenden.

Das für das BHKW benötigte Biogas muss nicht so rein aufbereitet werden, wie das für die Einspeisung in das Erdgasnetz. Für die Qualität beider gilt jedoch, dass das Gas entschwefelt und getrocknet werden muss. Für das einspeisefähige Gas ist zusätzlich eine Kohlendioxidabscheidung, Sauerstoffentfernung sowie bei Bedarf die Entfernung weiterer Spurengase erforderlich. Die Entschwefelung beugt die Entstehung von aggressiven Säuren und der Korrosion von Anlagenbauteilen vor. Eine Möglichkeit ist es, dem Gas 3-5 vol% Luft zuzugeben und den Schwefelgehalt damit um etwa 95 % zu senken [3]. Um einen zu hohen Wassergehalt zu verhindern wird das Gas zusätzlich im Wärmetauscher unter die Wassertaupunkttemperatur abgekühlt. Da Kohlenstoffdioxid nicht zum Heizwert beiträgt wird dieses mittels Gaswäscher oder dem Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle abgetrennt. Für die Einspeisung in Erdgasnetze erfolgt zusätzlich eine Konditionierung des Biogases, wobei Trockengehalt, Druck und Heizwert angepasst werden [3].

## 3.5 Prozessparameter

Um eine optimale Biogasausbeute zu erzielen, ist auf eine ideale Prozessführung zu achten. Diese gestaltet sich bei der Biogaserzeugung nicht einfach, da die einzelnen Verfahrensschritte bei unterschiedlichen Temperaturen oder pH-Werten ihr Optimum finden. Folgend sind die wichtigsten Prozessparameter aufgeführt und erläutert.

### 3.5.1 Fermentationstemperatur

Bei chemischen Reaktionen gilt, dass umso höher die Temperatur ist, die Reaktionen umso schneller ablaufen. Mit steigender Temperatur nimmt die Produktqualität des erzeugten Biogases ab. Das liegt daran, dass Kohlenstoffdioxid verstärkt in die Gasphase übergeht und sich der relative Anteil an Methan im Gas verringert [4]. Für die einzelnen Mikroorganismen gibt es zudem unterschiedliche Temperaturoptima, wobei ein über- oder unterschreiten zu einer Hemmung der Prozessgeschwindigkeit führt. Methanbakterien sind zum Beispiel in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 70 °C aktiv [7].

Aufgrund der unterschiedlichen idealen Temperaturbereiche der Mikroorganismen lassen sich drei Temperaturbereiche unterscheiden:

#### **Psychrophiler Temperaturbereich (optimaler Bereich = 12 – 15 °C)**

Die Mikroorganismen bevorzugen Temperaturen unter 25 °C. Aufgrund von Vorprozessen ist die Temperatur im Fermentationsprozess höher. Ein Beispiel ist der in der Bierindustrie anfallende Treber. Der Treber hat bei der Dosierung in den Fermenter eine Temperatur > 60 °C.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Gasausbeute zu gering, um einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage zu gewährleisten [7].

#### **Mesophiler Temperaturbereich (optimaler Bereich = 25 – 45 °C)**

Der Temperaturbereich, welcher für die Fermentation am häufigsten eingehalten wird, ist der mesophile Temperaturbereich, welcher zwischen 25 – 45° C liegt. In diesem Bereich wird neben einer hohen Gasausbeute auch eine gute Prozessstabilität erzielt. Umso höher die Temperatur ist, umso stärker wirken sich kleine Temperaturschwankungen auf die Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen aus [4].

### **Thermophiler Temperaturbereich (optimaler Bereich = 50 – 60 °C)**

Zwischen 50 – 60° C finden die thermophilen Mikroorganismen ihr optimales Arbeitsklima. Ein Vorteil ist, dass bereits heiß anfallende Substrate, wie zum Beispiel die Treber aus der Bierproduktion nicht abgekühlt werden müssen. Die erhöhte Abbaugeschwindigkeit des Substrates führt zu Qualitätseinbußen des entstehenden Methangases [7].

Neben den unterschiedlichen Temperaturbereichen muss die Selbsterwärmung des Substrates betrachtet werden. Begünstigt wird die Selbsterwärmung durch Verwendung von kohlehydrathaltigen Substraten oder gut isolierten Behältern. Durch den Abbau der Kohlenhydrate und dem daraus resultierenden Wärmegewinn kann die Temperatur im Fermenter ansteigen und Einbußen im Gasertrag gemessen werden [7].

### **3.5.2 pH-Wert**

Ähnlich wie bei der Temperatur gibt es auch beim pH-Wert die unterschiedlichen Mikroorganismen Optima. Während die hydrolysierenden und säurebildenden Mikroorganismen einen pH-Wert zwischen 4,5 und 6,3 bevorzugen, finden Essigsäure- und Methanbildner ihr Optimum zwischen 6,8 und 8. Beim Über- und Unterschreiten des pH-Wertes kommt es bei den methanbildenden Mikroorganismen zur Hemmung der Gasbildung. Da die Bildung von Methan prozessbestimmend ist, wird ein pH-Wert von 7 angestrebt. Die pH-Werteinstellung erfolgt über die Substratzufuhr. Durch eine steigende oder sinkende Substratzufuhr wird der pH-Wert erhöht oder gesenkt. Die zugeführten Substrate wirken in einem pH-Wertbereich von 6 - 8 als Carbonatpuffer. Bei einem Anstieg der H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration können diese zum Teil an das Substrat gebunden werden. Dadurch gibt es keine merkliche Veränderung des pH-Wertes. Nach Erreichen des Puffer-Maximums sinkt oder steigt der pH-Wert im Behälter. Die Veränderung des pH-Wertes geht meist mit einer Verminderung des Bakterienwachstums einher, welches zur Senkung der Gasausbeute führt. Die Pufferkapazität wird durch den Carbonatpuffer im sauren Bereich und den Ammoniumpuffer im basischen Bereich ermöglicht [4].

### **3.5.3 Freie Flüchtige Fettsäuren**

Freie Flüchtige Fettsäuren sind Säuren, welche im Rahmen der Versäuerung (Acido- und Acetogenese) aus den niedermolekularen Verbindungen entstehen. Es entstehen

kurzkettige Fettsäuren (maximale Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen), wie Essig-, Ameisen-, Butter-, und Propionsäure, niedermolekulare Alkohole (Ethanol) und Gase wie Kohlendioxid, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Diese Zwischenprodukte können bei zu hohen Konzentrationen (abhängig vom pH-Wert) einen negativen Einfluss auf die Methanproduktion haben. Durch eine zu hohe Substratzufuhr oder einer schnellen Änderung der Substratmengen führen die Fettsäuren im Fermenter durch die Abnahme des pH-Wertes und deren Einfluss auf die Mikroorganismen zur Prozesshemmung [3], [6].

Richtwerte für die maximal zulässigen Konzentrationen befinden sich in Tabelle 4. Diese beziehen sich auf einen pH-Wert im Fermenter von 7. Bei höheren und niedrigeren pH-Werten schwanken die empfohlenen Bereiche. Ein weiterer Indikator ist das Verhältnis von Essig- zu Propionsäure. Die Propionsäurekonzentration darf maximal die Hälfte der Essigsäurekonzentration betragen, wenn eine Hemmung verhindert werden soll [6].

**Tabelle 4: Empfohlene Konzentrationsbereiche für die im Fermenter vorkommenden Fettsäuren [6].**

<b>Fettsäure [mg/l]</b>	<b>Empfohlener Bereich</b>
<i>Essigsäure</i>	< 3.000
<i>Propionsäure</i>	< 600
<i>Buttersäure</i>	< 50
<i>Iso-Buttersäure</i>	0

### 3.5.4 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) wird definiert als jene Menge an Sauerstoff, welche benötigt wird um die Organik in einem Liter Wasser zu oxidieren [8]. Der CSB wird vorwiegend zur Charakterisierung von Abwässern herangezogen. Aus 1 kg CSB erfolgt lt. Literatur eine Produktion von maximal 350 l Methangas [9]. Im Rahmen der Diplomarbeit wird die CSB-Bilanzierung zum Vergleich der Methangasproduktion herangezogen. Der mittels CSB-Bilanz bestimmte Methanfluss wird mit jenem in der Pilotanlage verglichen.

### 3.5.5 Stickstoff, Ammoniak, Ammonium

Stickstoff kommt in der Biogaserzeugung ein positiver und negativer Aspekt zu. Einerseits wird dieser für den Zellaufbau benötigt, andererseits wird er beim Abbau der Organik in Ammoniak umgewandelt, welcher in hoher Konzentration hemmend auf die Biogasproduktion wirkt. In Wasser dissoziiert Ammoniak zu Ammonium [7]. Klare Aussagen über Grenzwerte von Ammoniak und Ammonium können nicht getroffen werden. Ein Grund dafür ist, dass verschiedene Parameter, wie zB.: pH-Wert, Temperatur und Konzentration einen Einfluss auf die Hemmwirkung haben [7]. Das Gleichgewicht zwischen Ammonium und Ammoniak schiebt sich bei höheren pH-Werten und Temperaturen in Richtung Ammoniak [4].

### 3.5.6 Sauerstoff

Der Sauerstoffgehalt im Fermenter hat einen Einfluss auf die Methanausbeute. Der Sauerstoffgehalt sollte so gering wie möglich gehalten werden, da wie in Kapitel 3.4.4 bereits erwähnt die methanogenen Mikroorganismen in der Produktion von Methan gehemmt werden. Eine vollkommene Abdichtung des Fermenters ist technisch nicht ökonomisch realisierbar. Gemeinsam mit den methanogenen Bakterien befinden sich auch sogenannte fakultativ anaerobe Bakterien im Fermenter. Diese können bei der Anwesenheit von Sauerstoff überleben und bauen den überschüssigen Sauerstoff ab, bevor dieser die methanogenen Bakterien zerstören kann [7].

### 3.5.7 Nährstoffe, Spurenelemente

Um die Mikroorganismen in der Biogasanlage ausreichend mit Nährstoffen zu versorgen und sie im Wachstum und bei der Reproduktion zu unterstützen, müssen je nach Zusammensetzung des Substrats Nährstoffe oder Spurenelemente zudosiert werden. Diese werden für den Aufbau des Zellgerüsts der Mikroorganismen benötigt [4], [10]. Als Anhaltspunkt für die Nährstoffversorgung dient ein Verhältnis bei dem Kohlenstoff : Stickstoff : Phosphor im Verhältnis von 75 : 5 : 1 bis 125 : 5 : 1 vorhanden sind [4].

Zu den Spurenelementen zählen unter anderem Nickel, Kobalt oder Selen [6].

### 3.5.8 Hemmstoffe

Bei einer Hemmung der Biogasproduktion wird zwischen Hemmstoffen welche durch die Fütterung in das System gelangen und Hemmstoffen, welche als Zwischenprodukte während der Fermentation entstehen, unterschieden. Generell gilt, dass jeder Stoff, der in größeren Konzentrationen im System vorkommt oder eingebracht wird, schädlich auf die Biogasproduktion wirkt [7].

Von außen eingebrachte Hemmstoffe sind zum Beispiel: Antibiotika, Herbizide oder Schwermetalle [7].

## 3.6 Betriebsparameter

Für den kontinuierlichen, stationären Betrieb einer Biogasanlage und damit der Produktion von Biogas in gleichbleibend hoher Qualität, sind einige Betriebsparameter wesentlich. Hierzu zählen vor allem die Raumbelastung, die hydraulische Verweilzeit und der Abbaugrad.

### 3.6.1 Raumbelastung

Unter Raumbelastung wird die tägliche Zufuhr an organischer Trockenmasse in den Fermenter verstanden. Die Einheit dafür ist kg organische Trockensubstanz pro m<sup>3</sup> Fermentervolumen und Tag (kg oTS/m<sup>3</sup> d). Die Raumbelastung ist von mehreren Parametern abhängig. Generell gilt: je geringer die Temperatur und je länger die Verweilzeit ist, umso höher kann die tägliche Zufuhr an organischer Trockensubstanz sein [4]. Die Verweilzeit und die Temperatur zählen zu den wichtigsten Einflussfaktoren. Bei einer Überladung des Systems, kann es zu einer Verminderung des Gasertrages kommen, da die Bakterien die Organik nicht mehr vollständig abbauen können. Typische Richtwerte für die Substratzufuhr sind ca. 4 kg oTS/ m<sup>3</sup> d, bei der es zu keiner Hemmung des Systems kommt. Ab 5 kg oTS/ m<sup>3</sup> d kann es zu einem Rückgang der Gasproduktion kommen [4].

### 3.6.2 Hydraulische Verweilzeit

Bei der hydraulischen Verweilzeit handelt es sich um jene Zeit, welche ein Substrat theoretisch im Fermenter bleibt. Es wird zwischen einem vollständig durchmischten Rührkesselreaktor und einem Rohrreaktor unterscheiden. Bei einem Rührkesselreak-

tor muss die Verweilzeit aufgrund der Vermischung erhöht werden. Bei einem Rohrreaktor handelt es sich, unter der Annahme idealer Pfropfenströmung, um die tatsächliche Verweilzeit [4].

Die Verweilzeit wird nach der für den Abbau benötigten Zeit gerichtet. Es wird zwischen leicht und schwer abbaubarer Organik unterschieden, wobei die schwer abbaubare Organik wesentlich längere Verweilzeiten benötigt [4]. Als Maß für die Mindestverweilzeit dient jene Zeit, welche die Bakterien benötigen, um sich zu verdoppeln. Als maximale Verweilzeit werden technische und wirtschaftliche Aspekte herangezogen [4]. Je nach eingesetzten Substrat und Fermentationstemperatur werden Verweilzeiten zwischen 16 und 80 Tagen empfohlen [4].

### 3.6.3 Abbaugrad

Als Abbaugrad wird der Prozentgehalt der Organik, welcher in einer gewissen Verweilzeit abgebaut wird, definiert [4]. Der Abbau geht zunächst schnell voran, wobei die Abbaugeschwindigkeit mit der Zeit sinkt. Aus Kosten- und Umweltgründen (anschließender Einsatz des Gärrestes als Düngemittel) wird selten der komplette Abbau der Organik abgewartet, sondern Abbauraten bis 80gew% angestrebt. Umso höher der Abbaugrad, umso höher ist auch der Gasertrag [4].

## 4 Kontrolle der prozessbeeinflussenden Parameter im Pilot- und Großmaßstab

Um eine störungsfreie Biogasproduktion im Pilot- und industriellen Maßstab gewährleisten zu können, müssen im Rahmen der Versuchsdurchführung prozessbestimmende Einflussgrößen kontrolliert und analysiert werden. Die Kontrolle, sowie die Anpassung der Parameter erfolgt für die Pilotanlage dreimal in der Woche im Labor.

### 4.1 Flüchtige organische Säuren / Total Anorganisches Carbonat (FOS/TAC)

Der FOS/TAC-Wert ist das Verhältnis aus flüchtigen organischen Säuren und der Carbonat-Pufferkapazität. Der FOS-Wert gibt Auskunft über die Entstehung von Zwischenprodukten, wie zum Beispiel Essigsäure oder Propionsäure. Der Wert an freien flüchtigen Fettsäuren soll 3500 ppm nicht übersteigen, das Verhältnis zwischen Essigsäure und Propionsäure soll bei 2:1 liegen. Eine Konzentration < 3500 ppm weist auf eine stabile Abbauleistung sowie einen vollständigen Abbau der Einsatzstoffe hin [11], [12]. Der TAC-Wert spiegelt den Carbonatpuffer wieder. Um den pH-Wert im System konstant zu halten und einen stabilen Prozess zu gewährleisten, werden die entstehenden Säuren mittels Carbonatpuffer neutralisiert [11].

Mit Hilfe des FOS/TAC-Wertes wird auf die Biologie im Fermenter rückgeschlossen. Er zeigt, ob Bakterien „hungern“ oder „überlastet“ sind. Dieser Wert gibt Auskunft über die Effizienz des biologischen Gärprozesses und stellt einen Schlüsselparameter dar. Er kann durch Variation der täglich frisch zugeführten Substratmenge beeinflusst werden.

Die Bestimmung des FOS/TAC – Wertes erfolgt basierend auf der Titration nach Nordmann und wurde von der „Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL)“ angepasst. Es handelt sich um eine Punkttitration, wobei zunächst bis pH-Wert 5 und anschließend bis pH-Wert 4,4 titriert wird [10]. Mittels Berechnungsformel (Formel 3) lässt sich der FOS/TAC Wert bestimmen und mögliche Änderungen der Fütterungsmenge vornehmen.

$$\frac{FOS}{TAC} = \frac{\left( (V_{pH4,4} - V_{pH5,0}) * \frac{20}{V_{Probe}} * \frac{N_{Säure}}{0,1} * 1,66 - 0,15 \right) * 500 * V_{Probe}}{0,5 * N_{Säure} * V_{pH5,0} * M_{CaCO3} * 1000}$$

Formel 3: Bestimmung des FOS/TAC-Wertes nach FAL [13]

In Tabelle 5 sind die wichtigsten FOS/TAC Bereiche und Empfehlungen zusammengefasst. Der optimale FOS/TAC-Wert liegt zwischen 0,3 – 0,4. Ein niedrigerer Wert weist auf eine Aushungerung des Systems hin, ein höherer Wert weist auf eine Überlastung hin.

Tabelle 5: FOS/TAC Bereiche und Empfehlungen [14].

<b>FOS/TAC-Wert</b>	<b>Hintergrund</b>	<b>Vorschlag</b>
>0,6	Zu hohe Fütterung	Beenden der Fütterung
0,5 – 0,6	Hohe Fütterung	Reduktion der Fütterungsmenge
0,4 – 0,5	Anlage ausreichend gefüttert	Anlage genau beobachten
0,3 – 0,4	Maximale Biogasproduktion	Fütterung konstant halten
0,2 – 0,3	Zu geringe Fütterung	Langsame Steigerung der Fütterung
<0,2	Fütterung ist viel zu niedrig	Schnell Fütterung steigern

## 4.2 Trockensubstanz

Die Trockensubstanz wird als Basis für weitere Berechnungen, wie zum Beispiel der organischen Trockensubstanz, der Raumbelastung und der Verweilzeit benötigt. Da Substrate meist mit Pumpen gefördert werden und die Pumpfähigkeit der Substrate gewährleistet sein muss, werden Trockensubstanzgehalte von 8 – 10 gew% empfohlen. Das Einstellen der Trockensubstanz erfolgt über das Anmischen mit dem Impfschlamm oder dem Beimengen von Wasser. Durch das Anmischen mit dem Impfschlamm wird der Rühraufwand verringert und damit verbundene Betriebskosten können gesenkt werden [10].

Die Bestimmung der Trockensubstanz erfolgt mittels Wiegen der Probe nach einem standardisierten Verfahren (DIN ISO 11465). Die Tiegel, in welche die Probe anschließend gegeben wird, werden bei 550°C mindestens 30 min im Muffelofen ausgeglüht.

Wenn durch das Glühen sämtliche Verunreinigungen entfernt und eine Gewichtskonstanz erreicht ist, wird die zu analysierende Probe eingewogen. Diese wird bis zu einer konstanten Auswaage in den Trockenschrank (105 °C, min. 4. Stunden) und anschließend zum Abkühlen in den Exsikkator gegeben.

Die Werte werden notiert und mit Formel 4 der Trockengehalt bestimmt:

$$w_{dw} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100$$

Formel 4 Bestimmung des Trockenrückstandes nach DIN ISO 11465

$w_{dw}$	Trockenmasse	[%]
$m_1$	leerer Tiegel	[g]
$m_2$	Tiegel mit zu messender Probe	[g]
$m_3$	Tiegel mit getrockneter Probe	[g]

### 4.3 Organische Trockensubstanz

Die organische Trockensubstanz gibt an, wie viel Organik sich in der Probe befindet, und wird mittels Glühverlust ermittelt. Die zuvor getrocknete Probe wird in einen Muffelofen bei 500 °C für mindestens eine Stunde ausgeglüht. Anschließend wird die Probe im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Das Ausglühen ist so oft zu wiederholen, bis keine Organik mehr vorhanden ist.

$$w_{li} = \frac{m_3 - m_4}{m_3 - m_1} \times 100$$

Formel 5 Bestimmung des Glühverlustes nach EN 12879:2000

$w_{li}$	Glühverlust	[%]
$m_1$	leerer Tiegel	[g]
$m_3$	Tiegel mit der Trockenmasse	[g]
$m_4$	Tiegel mit geglühter Probe	[g]

## 4.4 pH-Wert

Der pH-Wert wird mittels pH-Meter ermittelt. Vor jeder pH-Wert Messung erfolgt die Kalibrierung der Proben mit den Pufferlösungen 4,01; 7 und 10,01. Repräsentative Proben werden in Bechergläser gegeben und analysiert.

## 4.5 Gasertragstest

Der Gasertragstest beschreibt die theoretisch maximal mögliche Biogausausbeute eines Substrates in Normliter pro Kilogramm organischer Trockensubstanz (NI/kg oTS). Je nach Qualität und Quantität des eingesetzten Substrats weist das Gas eine unterschiedliche Zusammensetzung auf [6]. Neben der Qualität und Quantität des Gases wird die Abbaugeschwindigkeit ermittelt [13].

Neben der Zusammensetzung variiert die Menge an Gas, welches erzeugt wird. Tabelle 6 zeigt eine detailliertere Auflistung der möglichen Gasausbeute sowie Zusammensetzung je nach eingesetzter Art des Substrates. Diese theoretisch ermittelten Ausbeuten werden in der Praxis nur näherungsweise erreicht. Bei der Verweilzeit ist zu beachten, dass Kohlenhydrate wesentlich schneller als Proteine und Fette umgesetzt werden [15].

**Tabelle 6: Theoretische Gasausbeute und theoretische Gaszusammensetzung bei der Vergärung von Kohlenhydrat, Fett und Protein [15].**

<b>Substrattyp</b>	<b>Theor. Biogausausbeute</b>			<b>Theor. Biogaszusammensetzung</b>		
	NI/kg oTS	Vol% CH <sub>4</sub>	Vol% CO <sub>2</sub>	NI/kg oTS	Vol% CH <sub>4</sub>	Vol% CO <sub>2</sub>
-						
<i>Kohlenhydrate</i>	746	50	50			
<i>Fette</i>	1.390	72	28			
<i>Proteine</i>	800	60	40			

Die Bestimmung des Restgaspotentials erfolgt im Batch-Verfahren. Den unterschiedlichen Gärtestapparaturen liegt dasselbe Messprinzip zugrunde. Vorausgesetzt wird eine dichte Apparatur, mit welcher die erzeugte Gasmenge quantifiziert werden kann. Die Bestimmung des Restgaspotentials erfolgt unter mesophilen (37 +/- 2 °C) oder thermophilen (55 +/- 1 °C) Bedingungen.

Die theoretische Gasausbeute dient als Vergleichswert für Pilot- und Großanlagen. Im Batch-Versuch wird die theoretisch maximal mögliche Gasausbeute ermittelt. Gasausbeuten aus Pilot- und Großanlagen können mit der theoretischen Gasausbeute verglichen und auf deren Effizienz rückgeschlossen werden.

## 4.6 Restgaspotential

Das Restgaspotential gleicht dem Gasertragstest. Der einzige Unterschied liegt in der Probe. Das Restgaspotential wird bei Gärresten bestimmt. Durch die Bestimmung des Restgaspotentials von Gärresten kann auf die Wirtschaftlichkeit der Biogasanlage rückgeschlossen werden. Es wird gemessen, wie viel Gas aus dem Gärrest nach dem Austrag aus dem System noch erzeugt werden kann. Verweilzeit und Prozessbedingungen in der Biogasanlage können angepasst werden um die maximale Ausbeute im System zu erhöhen [13].

## 5 Rohstoffe zur Biogasproduktion in der Biogasanlage Göss

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit zwei kontinuierlichen Biogasanlagen gearbeitet, in beiden Anlagen wurden die bei der Bierproduktion in der Brauerei Göss anfallenden Substrate verwendet. Die anfallenden Substrate wurden im Batch-, Pilot- und Großmaßstab eingesetzt.

### 5.1 Ausgangssubstrate und Reststoff

In der Brauerei Göss am Standort Leoben fallen die Substrate Treber und Hefe im Rahmen des Brauprozesses an. Neben den anfallenden Substraten fällt als Reststoff Kieselgur an, welcher ebenfalls der Biogasanlage zugeführt wird. Der Zufuhr von Kieselgur in die Biogasanlage erfolgt, um eine kostengünstige Alternative zur Entsorgung zu schaffen.

Für eine konstante Produktion von Biogas werden dem System zusätzlich Spurenelemente und Eisenhydroxid zugefügt.

#### 5.1.1 Treber

Der Treber ist ein Restprodukt der Bierproduktion. Die für die Biererzeugung benötigte Gerste wird im letzten Verfahrensschritt in den flüssigen Anteil, der Bierwürze und den Biertreber als feste Komponente, getrennt. Der Biertreber eignet sich durch seine organische Zusammensetzung zum Einsatz in der Biogaserzeugung und als Tierfutter. In Tabelle 7 ist die chemische Analyse des Biertreibers zusammengefasst.

**Tabelle 7: Chemische Analyse des Biertreibers [16].**

<b>ANALYSE</b>	<b>EINHEIT</b>	<b>MENGE</b>
TROCKENSUBSTANZ	gew%	21,17
ORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ	gew%	20,28
TKN	g/kg	9,47
CSB	g/kg	313
GASPOTENTIAL	NI CH <sub>4</sub> /kgoTS	367,3

### 5.1.2 Hefe

Der Einsatz von Hefe bei der Bierproduktion dient der Umwandlung des im Malz vorhandenen Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Nach dem Abschluss der Umwandlung sinkt die Altheefe auf den Behälterboden und wird entfernt. Neben dem Biertreber wird die Altheefe der Biogasanlage zugeführt. Die chemische Zusammensetzung der Hefe ist Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Chemische Analyse der Hefe [17].

ANALYSE	EINHEIT	MENGE
TROCKENSUBSTANZ	gew%	12,2
ORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ	gew%	11,14
TKN	g/kg	10,91
CSB	g/kg	320
GASPOTENTIAL	NI CH <sub>4</sub> /kgoTS	786,5

### 5.1.3 Kieselgur

Die Kieselgur besteht aus den Siliciumdioxidschalen fossiler Kieselalgen. Es handelt sich um eine weiße, pulvrige Substanz welche zur Konservierung von Bier und zur Entfernung von Schwebeteilchen aus dem Bier eingesetzt wird. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Kieselgur.

Tabelle 9: Chemische Analyse der Kieselgur [18].

<b>ANALYSE</b>	<b>EINHEIT</b>	<b>MENGE</b>
TROCKENSUBSTANZ	gew%	30,58
ORGANISCHE TROCKENSUBSTANZ	gew%	1,98
TKN	g/kg	2,41
CSB	g/kg	33,63
GASPOTENTIAL	NI CH <sub>4</sub> /kgoTS	335,4

## 6 Inbetriebnahme der Versuchsanlagen

Im Rahmen der Diplomarbeit erfolgte die Inbetriebnahme einer Gärtestapparatur der Fa. Ritter für den Batch-Versuch sowie einer Pilotanlage der Fa. BDI-BioEnergy International AG. Bei der Gärtestapparatur handelt es sich um eine Laborversuchsanlage, mit welcher die theoretisch maximale Menge an Biogas ermittelt wird. Mit der Pilotanlage werden festgelegte Versuchspunkte gefahren und anschließend der Fermentationsprozess der Biogasanlage Göss optimiert.

### 6.1 Laboranlage für Batch-Versuch

Bei der Laboranlage zur Bestimmung des Restgaspotentials und des Biogaspotentials handelt es sich um einen Batch-Test der Fa. „Ritter“. Als Grundlage dient der „Bergedorfer Gärtest“. Ein Hohlkippwürfel mit definiertem und kalibriertem Volumen dient zur Feststellung der entstehenden Gasmenge. Bei der Kippbewegung des Würfels wird ein elektrisches Signal erzeugt, welches mittels Schnittstelle an den Laptop übertragen und mit der bereits installierten Software „Rigamo v3.1“ ausgewertet wird. Die Messergebnisse und Diagramme können in das Programm „MS Excel“ exportiert werden [15]. Bei der entstehenden Gasmenge handelt es sich um die Biogausausbeute, nicht um die Methanausbeute. Auf die Methanausbeute kann entweder mit einer angenommenen Methankonzentration rückgerechnet, oder das Biogas durch „auswaschen“ des CO<sub>2</sub> mit Natronlauge gereinigt und die Methankonzentration bestimmt werden.

#### 6.1.1 Komponenten

Der Versuchsaufbau für die Batch-Versuche besteht aus folgenden Einzelkomponenten:

- Trockenschrank mit Umluftsystem
- Steuerkasten für Rührer
- Steuerkasten für Milligascounter
- Probenflaschen mit 1 Liter Fassungsvermögen
- Milligascounter mit Hohlkippwürfel
- Verbindungsschläuche von Gasflaschen zu den Milligascounter
- Software „Rigamo v3.1“

- In Schottflaschendeckel integrierte Rührer

Abbildung 1a zeigt die am Trockenschrank stehenden Milligascounter. Jede Probenflasche (Abbildung 1b) ist mit einem dieser Milligascounter verbunden. Die Kippbewegung und der daraus resultierende Volumenstrom sowie das Gesamtvolumen werden mit der Software aufgezeichnet.



**Abbildung 1:** Versuchsaufbau Batch-Versuch der Fa. „Ritter“: a) Milligascounter mit Gasschläuchen; b) Gasflaschen mit integrierten Rührer.

### 6.1.2 Aufbau der Versuchsanlage

Bei der Inbetriebnahme der Gärestapparatur erfolgt der technische Aufbau und die Programmierung und Zuweisung der Milligascounter mittels Software „Rigamo v3.1“.

Die Milligascounter müssen vor der Inbetriebnahme mit 0,05 molarer Salzsäure auf eine definierte Höhe gefüllt werden. Die Höhe ist jene, bei der der Hohlkippwürfel gerade noch mit der Spitze in die Salzsäure eintaucht. Nach dem Befüllen des Milligascounters muss durch eine Schwenkbewegung der Hohlkippwürfel ein paar Mal von links nach rechts gekippt werden um sicherzugehen, dass der Würfel gleichmäßig benetzt ist.

Abbildung 2 zeigt den Milligascounter mit dem Hohlkippwürfel in der Mitte. Direkt am Milligascounter befindet sich ein Zähler, der die Kippbewegungen des Würfels mitzählt. Die Auswertung der Daten erfolgt in der Software „Rigamo v3.1“.

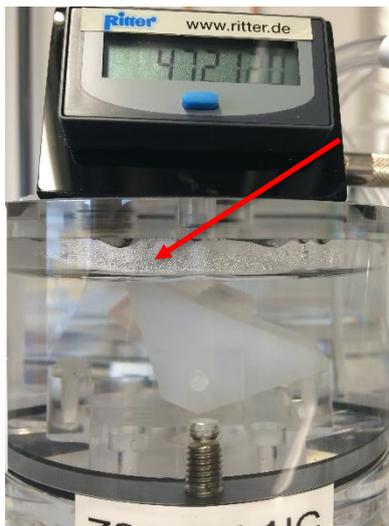


Abbildung 2: Milligascounter der Fa. Ritter: In der Mitte der Abbildung befindet sich der Hohlkippwürfel, dessen Spitze gerade noch in die Salzsäure eintaucht; der rote Pfeil symbolisiert das obere Ende des Hohlkippwürfels.

Für die Stromversorgung der Milligascounter sorgt ein eigener Steuerkasten. Nach der Vorbereitung der Milligascounter müssen diese mit einem Kunststoffschlauch mit den Probenflaschen verbunden werden.

Die Probenflaschen werden befüllt und anschließend der Deckel mit integrierten Rührer aufgesetzt. Bei den Deckeln ist darauf zu achten, dass die Dichtung eben zwischen Probenflasche und Deckel liegt. Die am Rührer angebrachten Kabel zur Stromversorgung müssen mit dem Steuerkasten für die Rührer verbunden werden.

Am Ende des Versuchaufbaus erfolgt die Programmierung der Milligascounter in der Software „Rigamo v3.1“. Folgende Einstellungen können vorgenommen werden:

- Auswahl und Zuweisung des Gaszählers
- Impulsgeber
- Kalibrierdaten
- Glättungsfaktor (zwischen 1 und 10)
- Erfassungsintervall
- Ende der Datenerfassung

Die Milligascounter haben eigene Kennnummern welche händisch ausgewählt und einem Probeneingang zugewiesen werden müssen. Zusätzlich erfolgt die Auswahl der von der Fa. Ritter bereitgestellten Kalibrierdaten.



Die Förderung/Befüllung der Substrate in die Behälter erfolgte entweder mit Schneckenexzenterpumpen oder einer Schlauchquetschpumpe (Tabelle 11).

Tabelle 11: Auflistung der im Betrieb benötigten Pumpen.

<i>Pumpe</i>	<i>Förderleistung</i>
<i>[-]</i>	<i>[l/h]</i>
<i>Schneckenexzenterpumpe</i>	50 - 500
<i>Schlauchquetschpumpe</i>	3456

Um einen Überdruck im System zu verhindern, sind der Fermenter und die Hydrolysebehälter mit einem Siphon ausgestattet. Die eingebauten Siphone sind mit Wasser als Sperrmittel gefüllt. Bei einem plötzlichen oder unkontrollierten Druckanstieg im System kann das Gas durch die Siphone entweichen ohne Schaden anzurichten.

Abbildung 3 zeigt das Fließbild der Pilotanlage. Der Gasdurchfluss und die –konzentrationen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) des Nachfermenters werden nicht erfasst. Die orange Linie symbolisiert den Gasfluss aus den Behältern zur Gasmessstelle GA 500. Die blaue Linie stellt den Stoffstrom des Substratgemisches zwischen den Behältern dar.

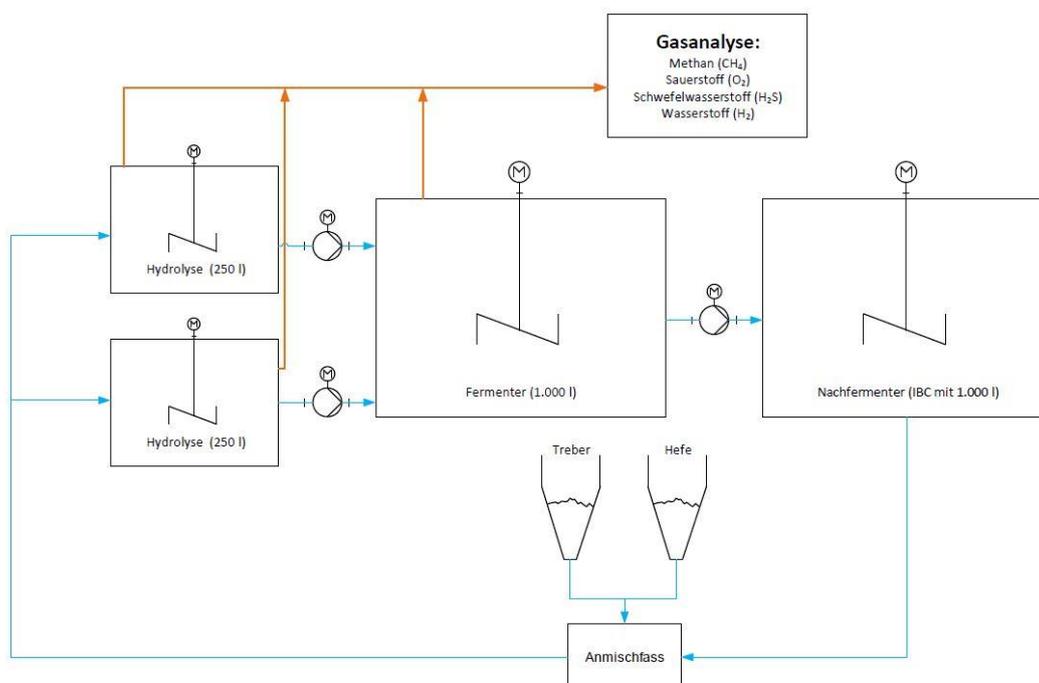


Abbildung 3: Fließbild der Pilotanlage; orange Linie: Gasfluss zur Messstelle; blaue Linie: Stoffstrom zwischen den Behältern.

## 6.2.2 Prozessüberwachung

Die Prozessüberwachung, Regelung und Datenaufzeichnung erfolgt online mit der Prozessleitsoftware „automationX“. Mit Ausnahme einiger Handventile lässt sich die gesamte Anlage mit den automatisierten Regelventilen online schalten und steuern. Die Pilotanlage ist für den Dauerbetrieb ausgelegt.

Die für den Prozess relevanten Parameter, werden laufend kontrolliert und protokolliert, die dafür notwendigen Messsysteme sind in Tabelle 12 aufgelistet.

**Tabelle 12: Prozessparameter und die zugehörigen Messsysteme.**

<b>Parameter</b>	<b>Messsysteme</b>
<i>Gaskonzentration</i>	Gasanalyse 500 (Fa. Awite): Gassensoren für CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S - Konzentration
<i>Gasdurchfluss</i>	Thermische Gasdurchflussmesser (Fa. FCI) Trommelgaszähler (Firma Elster)
<i>Temperatur</i>	Temperatursensor PT 100 (Fa. Endress + Hauser)
<i>Füllstand</i>	Druckmessdose (Fa. Teccis) visuell durch Schaugläser (Behälteroberseite)
<i>Gegendruck in Gasleitung</i>	Drucksensor Carabar M (Fa. Endress + Hauser)

## 6.2.3 Prozesssteuerung

Abbildung 4 zeigt die Benutzeroberfläche für die Prozesssteuerung von „automationX“. In der Mitte der Abbildung sind die beiden Hydrolysebehälter, der Fermenter und der Nachfermenter zu erkennen. Direkt in diesen Behältern wird die Temperatur und der Füllstand (in mbar und %) dargestellt. An den Rohrleitungen zwischen den Behältern befinden sich die Regelventile. Diese können per Mausklick geöffnet und geschlossen werden. Die gelbe Rohrleitung ist die Gasleitung. Nach jedem Behälter wird die Gaskonzentration gemessen.

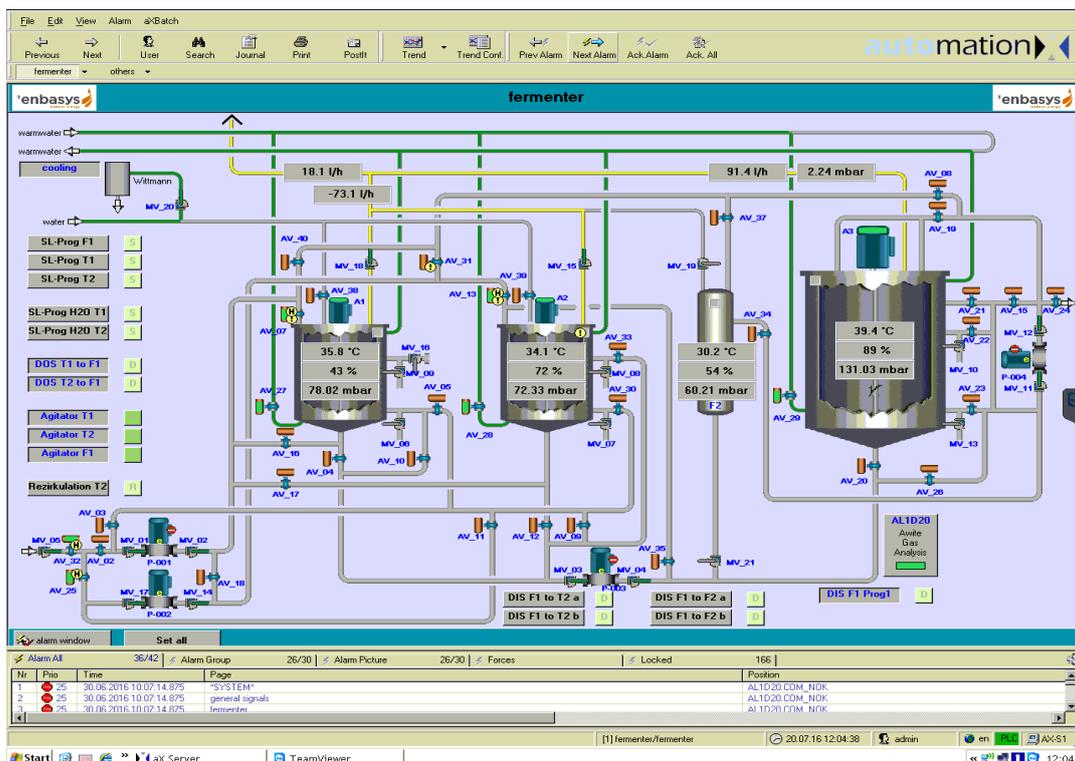


Abbildung 4: Screenshot der Prozessleitsoftware „automation X“ zur Steuerung der Pilotanlage.

In der rechten unteren Ecke befindet sich der Menüpunkt „Awite Gas Analysis“. Dieser zeigt die Verläufe der Methan-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffkonzentrationen an. Der Gasdurchfluss wird einerseits direkt nach dem Fermenter und als Gesamtstrom (inklusive dem der Hydrolysebehälter) am Ende der Gasleitung aufgezeichnet. Zusätzlich zu den beiden eingebauten Gasdurchflussmessern wurde zu Vergleichszwecken ein Trommelgaszähler am Ende der Gasleitung installiert.

Um eine Automatisierung und kontinuierliche Fahrweise der Pilotanlage zu gewährleisten gibt es vorinstallierte Programme, deren Parameter im Laufe der Diplomarbeit

variiert und angepasst wurden. Die Programme und die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 13 aufgelistet:

**Tabelle 13: Prozesssteuerung mit bereits vorinstallierten Programmen mit den zugehörigen Parametern.**

<b>Programm</b>	<b>Nutzen</b>	<b>Parameter</b>
<i>DOS T1 to F1</i>	Dosierung von der Hydrolyse T1 in den Fermenter	Dosierzeit
<i>DOS T2 to F1</i>		Dosierpausen
<i>Agitator F1</i>	Aktivierung der Rührer	Rührzeit
<i>Agitator T1</i>		Rührpausen
<i>Agitator T2</i>		
<i>DIS F1 Prog 1</i>	Entleeren des Fermenters	Minimaler Füllstand
		Maximaler Füllstand

#### 6.2.4 Hochfahren der Anlage

Da die Anlage mehrere Jahre nicht im Betrieb war, wurde die Anlage generalüberholt.

Bevor das Inoculum für den Prozessstart in den Fermenter eingebracht werden konnte, musste die komplette Anlage mit Wasser gespült werden um die vorhandenen Verschmutzungen in den Behältern und Rohrleitungen zu entfernen.

Zusätzlich zu den beiden bereits installierten Gasdurchflussmessern wurde ein Trommelgaszähler am Ende der Gasleitung als Referenz eingebaut. Mit diesem Zähler wurde die gesamte produzierte Gasmenge (Fermenter und Hydrolyse) erfasst. Das Messprinzip beruht auf dem Verdrängungseffekt des Gases. Für ein stationäres Betreiben des Gaszählers wird ein minimaler Gegendruck von 0,8 mbar benötigt. Dieser wird erreicht, indem der aus dem Gaszähler austretende Gasschlauch in eine Art Hydrozyklon taucht. Der Systemdruck kann durch den konstanten Wasserdruck, welcher durch den Überlauf des Hydrozyklons eingestellt wird, festgelegt werden.

## 7 Biogasanlage Göss

Im November 2015 wurde die Biogasanlage der Brauerei Göss in Betrieb genommen. Nach der Installation von Sonnenkollektoren im Jahr 2014 wird durch Energiegewinnung aus den Brauereiabfällen in der Biogasanlage die letzten 50 % des Energiebedarfes der Brauerei abgedeckt werden. Der Treber, der zuvor in der Landwirtschaft als Futtermittel diente, kann durch den Einsatz in einer Biogasanlage zuerst zur Energieerzeugung und anschließend als Düngemittel eingesetzt werden.

In Abbildung 5 sind die Hauptbehälter (Fermenter, Hydrolyse, Gasspeicher) der Biogasanlage dargestellt. Das Gärrestendlager befindet sich etwas hinter dem Fermenter.



Abbildung 5: Biogasanlage der Brauerei Göss am Standort Leoben; a) Technikum, b) Fermenter, c) Hydrolyse, d) Nachfermenter mit Gasblase.

### 7.1 Konstruktive Details

Die Anlage der Brauerei Göss besteht aus einem Fermenter, Hydrolyse, Nachfermenter und Gärrestendlager. In Tabelle 14 sind die Behältergrößen, effektives Nutzvolumen sowie die Auslastung, Zirkulation und Verweilzeit zusammengefasst.

Tabelle 14: Konstruktive Details und Betriebsdaten der Biogasanlage der Brauerei Göss.

		<i>Hydrolyse</i>	<i>Fermenter</i>	<i>Nachfermenter</i>	<i>Gärrestendlager</i>
<i>Volumen</i>	[m <sup>3</sup> ]	450	2.560	3.680	8.280
<i>Nutzvolumen</i>	[m <sup>3</sup> ]	360	2.350	3.300	8.280
<i>Nutzungsgrad</i>	[%]	80	100	89,7	-
<i>Zirkulation</i>	[m <sup>3</sup> /h]	26	60	-	-
<i>Verweilzeit</i>	[d]	2	36	61	-

Das Biogas, welches in der Hydrolyse und im Fermenter produziert wird, sowie aus dem Fermenter anfallendes Substrat gelangt durch getrennte Rohrleitungen in den Nachfermenter. Der Nachfermenter dient der Speicherung des Gases, bis dies in der Brauerei oder im BHKW benötigt wird. Die Gasblase weist eine Kapazität von 1.600 m<sup>3</sup> auf. Das Gas gelangt vom Nachfermenter in die Brauerei, in das Blockheizkraftwerk oder bei Überschuss zur Notfackel, wo es verbrannt wird. Bevor das Gas in das BHKW gelangt wird es getrocknet und mittels Aktivkohlefilter entschwefelt und konditioniert (T=40 °C, p=4-5 mbar). Das aufbereitete Gas wird dann im BHKW in Energie umgewandelt.

Der durch den Biogasprozess anfallende Gärrest gelangt vom Nachfermenter in das Gärrestendlager. Dort wird es gelagert und kann anschließend als Düngemittel eingesetzt werden. Das Gärrestendlager verfügt über eine zusätzliche Gasblase mit einem Fassungsvermögen von 4.000 m<sup>3</sup> und einer Speicherkapazität von 6 Monaten für den anfallenden Gärrest.

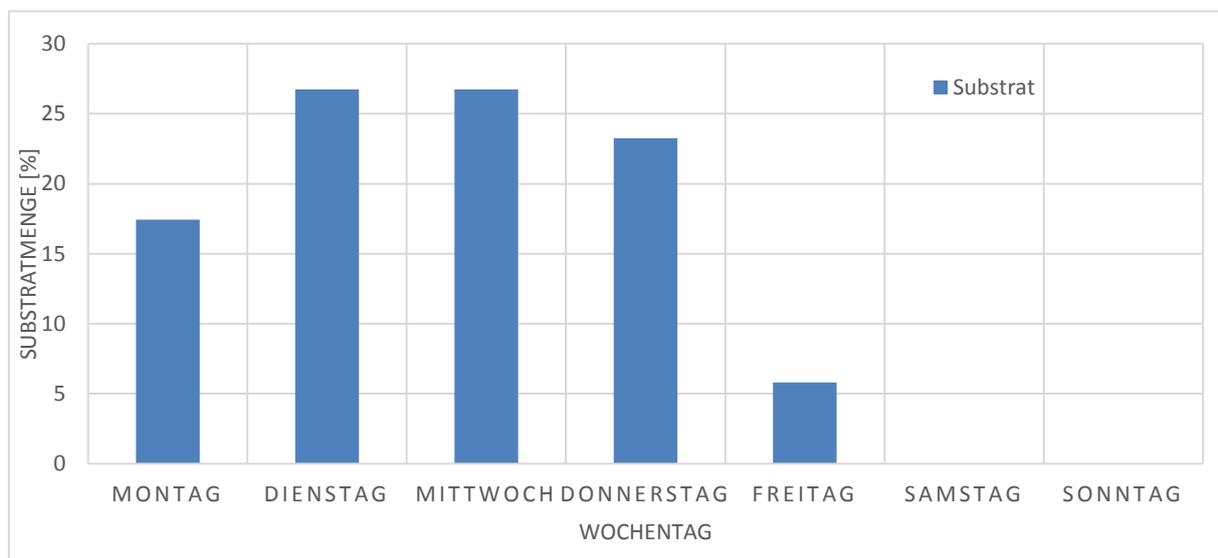
## 7.2 Prozessüberwachung und –steuerung

Die Prozessüberwachung, Steuerung und Regelung erfolgt mit einer von der Firma „automationX“ eigens für die Biogasanlage programmierten Software, ähnlich der der Pilotanlage.

## 7.3 Prozessbedingungen

Die Fütterungsbedingungen der Biogasanlage richten sich nach den anfallenden Abfallstoffen der Brauerei. In der Brauerei Göss fallen jährlich circa 17.000 Tonnen Treber und 1.300 Tonnen Hefe an. Die anfallenden Substratmengen und dadurch resultierend der Fütterungsplan in den Fermenter der Biogasanlage orientieren sich am Brauprozess der Brauerei Göss. Die Fütterungsmengen schwanken je nach Energiebedarf der Brauerei Göss.

Abbildung 6 zeigt den Fütterungsplan des Fermenters in Prozent der gesamten anfallenden Menge an Treber und Hefe (Substrate) für die Kalenderwoche 28. Am Dienstag und Mittwoch werden ca. 27 gew% der wöchentlich anfallenden Substratmenge in den Fermenter geschickt. Am Wochenende erfolgt keine Zufütterung.



**Abbildung 6:** Darstellung der Substratmengen (Treber und Hefe) zur Fütterung in den Fermenter; die Mengen variieren über die Woche.

## 8 Experimenteller Teil

Der experimentelle Teil der Diplomarbeit gliedert sich in die Vorgehensweise zur Bestimmung des Biogaspotentials von Treber, Hefe und Kieselgur mittels Batch-Versuch und in die Herstellung eines kontinuierlichen Betriebes der Pilotanlage.

### 8.1 Batch-Versuch

Das Biogaspotential wurde mittels Batch-Versuchen bestimmt. Die in der Brauerei Göss anfallenden Substrate Hefe, Treber sowie der Reststoff Kieselgur wurden analysiert und auf ihre Abbaufähigkeit hin untersucht. Der Batch-Versuch dient zur Bestimmung des Gaspotentials und nicht des Methangaspotentials. Da das entstandene Biogas zwischen 25 – 45 vol% aus CO<sub>2</sub> besteht, muss das gebildete CO<sub>2</sub> bei allen Messungen abgezogen werden. Die theoretische Biogausausbeute würde ansonsten um diesen Betrag verfälscht werden. Eine Möglichkeit das Methangaspotential zu bestimmen, ist das Auswaschen von CO<sub>2</sub> mit einer mit Natronlauge gefüllten Waschflasche. Die Natronlauge löst das CO<sub>2</sub> aus dem Gas und das reine Methangas wird vermessen.

Das für den Batchversuch verwendete Inoculum wurde durch einen Referenzversuch mit Zucker auf eine mögliche Hemmung der Gasproduktion, z.B.: durch Salze oder Schwermetalle verursacht, untersucht.

#### 8.1.1 Verwendete Geräte & Materialien

Für die Bestimmung des Gas- und Restgaspotentials wurden folgende Geräte verwendet:

- Batch-Versuchsanlage mit Milligascounter      Fa. Ritter
- pH-Meter (Orion 2 Star)      Fa. Thermo Scientific
- Waage (EW-3000-2M)      Fa. Kern EW

#### 8.1.2 Methodik und Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgt nach VDI-Richtlinie 4630.

Zu Beginn erfolgt das Ansetzen eines Impfschlammes (Inoculum). Der Impfschlamm ist ein Faulschlamm (mikrobielle Biomasse) welcher zur Beschleunigung der Vergärung eingesetzt wird [15].

Die Menge des angesetzten Impfschlamm orientiert sich an der Flaschengröße sowie am Trockensubstanzgehalt des Substrates.

Für alle Messpunkte wurde zumindest eine Doppelbestimmung durchgeführt. Je nach Anzahl der zu vermessenden Substratproben müssen zwei Referenzproben (Proben ohne Substrat) vermessen werden. Das als Referenz verwendete Inoculum arbeitet unter denselben Versuchsbedingungen weiter. Es kommt zur Bildung von Biogas.

Bevor ein Substrat zugefügt werden kann, muss das Inoculum für circa 2 Wochen ausgasen. Das Ausgasen erfolgt bei 38 °C im Trockenschrank bei eingeschaltetem Rührer. Nach der sogenannten Hungerphase wird dem Inoculum das zu analysierende Substrat zugefügt.

Um eine Hemmung des Gäransatzes zu verhindern wird die Menge an zugefügtem Substrat nach Formel 6 berechnet. Weiteres darf der Trockensubstanzgehalt im Ansatz 10 gew% nicht übersteigen, da ein ausreichender Stoffübergang gewährleistet sein muss [15].

$$\frac{oTS_{Substrat}}{oTS_{Impfschlamm}} \leq 0,5$$

Formel 6: Verhältnis von Substrat zu Impfschlamm

Die mit Formel 6 berechnete Substratmenge wird dem Inoculum zugesetzt. Für eine spätere Berechnung der produzierten Normliter pro Kubikmeter organischer Trockensubstanz muss die genaue Einwaage des Substrates notiert werden.

Beim Verschließen der Probenflaschen muss darauf geachtet werden, dass diese absolut dicht sind. Für eine ordentliche Durchmischung der Proben sorgt ein im Deckel integrierter Rührer.

Nach dem Befüllen der Probeflaschen müssen diese in der Software „Rigamo v3.1“ konfiguriert und einem Milligascounter zugewiesen werden. Der Start der Datenaufzeichnung erfolgt mittels Software. Sinkt die tägliche Biogasproduktion auf unter 1 % des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Gasvolumens kann der Batch-Versuch abgebrochen und die Daten ausgewertet werden. Zusätzlich erfolgt die Bestimmung des pH-Wertes mittels pH-Meter am Ende des Versuches.

Die durch den Batch-Versuch erhaltenen Daten sind:

- Gasvolumen [ml]
- Gasdurchfluss [ml/min]

Mit diesen Daten und der für den Prozess konstant eingestellten Temperatur wird mit Formel 7 das Gasvolumen im Normzustand ermittelt.

$$V_0^{tr} = V * \frac{(p - p_w) * T_0}{p_0 * T}$$

Formel 7: Berechnung des Gasvolumens im Normzustand

Tabelle 15 zeigt die in Formel 7 enthaltenen Parameter.

Tabelle 15: Auflistung der in Formel 7 enthaltene Abkürzungen.

	<b>Abkürzung</b>	<b>Wert</b>	<b>Einheit</b>
<i>Druck der Gasphase</i>	p	1013	hPa
<i>Dampfdruck H2O [21° C]</i>	p <sub>w</sub>	25,06	hPa
<i>Normtemperatur</i>	T <sub>0</sub>	273,15	K
<i>Normdruck</i>	P <sub>0</sub>	1013	hPa
<i>Faulgastemperatur</i>	T	294,15	K

Das erhaltene Gasvolumen dient als Richtwert für die in Pilot- oder Großanlagen erhaltene Gasausbeute.

## 8.2 Pilotanlage

Ziel ist es, die Vergleichbarkeit von Daten aus der Pilotanlage mit Daten aus der Biogasanlage Göss zu untersuchen. Die Pilotanlage ähnelt im Aufbau der Biogasanlage in Göss. Es werden unterschiedliche Betriebszustände sowohl in der Pilotanlage als auch in Göss angefahren und die Vergleichbarkeit mit der Großanlage bestimmt.

Im Rahmen der Generalüberholung und der Wiederinbetriebnahme der Anlage wurde die Anlage so adaptiert, dass ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet werden konnte.

Nach erfolgreicher Wiederinbetriebnahme wurden die Parameter Dosierzeit und Belastung variiert.

## 8.2.1 Kontinuierlicher Betrieb der Pilotanlage

Nach der Reinigung und Inbetriebnahme der Pilotanlage wurde ein kontinuierlicher Betrieb hergestellt. Da aufgrund von substratabhängigen und –unabhängigen Problemstellungen der kontinuierliche Betrieb der Pilotanlage zunächst nicht möglich war, werden diese im Rahmen der Diplomarbeit diskutiert und Lösungsansätze gefunden.

### 8.2.1.1 Einbringen des Inoculums

Um die Biogasproduktion zu starten, musste das Inoculum in den Fermenter gefüllt werden. Das Inoculum wird zum Start des anaeroben Abbaus der eingesetzten Substrate benötigt. 1000 l Impfschlamm wurden aus dem Fermenter der Biogasanlage in Göss entnommen, nach Grambach transportiert und mittels Pumpe in den Fermenter der Pilotanlage gefüllt.

### 8.2.1.2 Fütterung der Anlage

Um eine Vergleichbarkeit der Produktionsanlage und der Pilotanlage herzustellen wurden mittels Scale-Down die Menge an Treber und Hefe sowie die Fütterungszeiten und die daraus resultierende Verweilzeit im Fermenter angepasst.

Damit Treber und Hefe pumpfähig waren, mussten die beiden Substrate mit dem Inoculum im Verhältnis von 1:2 (Substrate : Inoculum) angemischt werden. Die Anmischung respektive Homogenisierung erfolgte im Außenbereich des Containers in einem 250 l Fass mittels Mischer. Abbildung 7 zeigt die Anmischung des Substrates mit dem Inoculum und der anschließenden Fütterung mittels Schlauchquetschpumpe in die beiden Hydrolysebehälter.



Abbildung 7: Anmischen des Inoculums mit Treber (links) und anschließende Fütterung in die Hydrolysebehälter (rechts).

Steigt die Schwefelwasserstoffkonzentration in den Hydrolysebehältern über 500 ppm, wird zusätzlich 1 % der Substratmenge an Eisenhydroxid zudosiert. Das Eisenhydroxid bindet den mit den Substraten eingebrachten Schwefel.

### 8.2.1.3 Festlegung von Prozessparametern

In Tabelle 16 sind die Prozessparameter zusammengefasst:

Tabelle 16: Auflistung der Betriebsparameter in Göss und der Pilotanlage.

<b>Parameter</b>	<b>Einheit</b>	<b>Ziel</b>	<b>Toleranzbereich</b>
<i>Temperatur Fermenter</i>	°C	40	38 – 41,5
<i>Temperatur Hydrolyse</i>	°C	35	33 - 37
<i>Verweilzeit im Fermenter</i>	d	45 - 50	-
<i>Füllstand im Fermenter</i>	mbar	134	133 - 135
<i>Fütterungsintervall aus Hydrolyse</i>	h	2	-

Die Prozessparameter werden in die Prozessleitsoftware eingegeben und mit Toleranzbereichen versehen. Sobald ein Wert über oder unterschritten wird, reagiert das Programm darauf und passt die Betriebszustände an.

### 8.2.1.4 Probennahme und Analyse

Beim kontinuierlichen Betrieb der Anlage wurde dreimal pro Woche ca. 1 Liter Probenmenge von der Hydrolyse und vom Fermenter zur Prozesskontrolle entnommen.

Im Labor werden folgende Analysen des Fermenters und der Hydrolyse durchgeführt:

- Trockensubstanz
- Organische Trockensubstanz
- pH-Wert
- FOS/TAC (nur im Fermenter)

Zusätzlich wurde wöchentlich eine Probe des Fermenters zur IFA Tulln geschickt um

- TKN
- $\text{NH}_4\text{-N}$
- CSB
- Freie flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Iso-Buttersäure, Valerinsäure, Iso-Valerinsäure)

zu untersuchen.

Am Ende jedes Versuchspunktes wird eine Gaspotentialmessung der Substrate durchgeführt, sowie das Restgaspotentials des Gärrestes bestimmt. Zusätzlich zu den Batch-Versuchen (Gaspotential- und Restgaspotentialanalyse) in Grambach werden Vergleichsmessungen an der IFA Tulln durchgeführt.

### 8.2.2 Schwierigkeiten & Lösungsansätze

Um das kontinuierliche Betreiben der Anlage zu gewährleisten, mussten einige Parameter geändert sowie Modifikationen an der Anlage vorgenommen werden. Zusätzlich konnten Erkenntnisse gewonnen werden, welche sowohl im Pilot- als auch im industriellen Maßstab ein sicher(er)es Betreiben der Anlage gewährleisten.

Die Schwierigkeiten beim kontinuierlichen Betrieb sind auf die Substratzusammensetzung und die Bauweise der Anlage rückzuführen.

Für eine bessere Übersicht wurden die Schwierigkeiten in anlagenabhängige und substratabhängige Themenstellungen untergliedert:

- **Anlagenabhängige Themenstellungen**
  - Gasdurchflussmesser
  - Füllstandmesser
  - CH<sub>4</sub> – Sensor der Firma Awite
  - Dichtheit der Pilotanlage
  
- **Substratabhängige Themenstellungen**
  - Verstopfte Probenahmestellen
  - Schneckenexzenterpumpe fördert nicht
  - Druckstöße in Rohrleitung
  - Schaumbildung in den Hydrolysebehältern

### 8.2.2.1 Anlagenabhängige Themenstellungen

Die anlagenabhängigen Themenstellungen stehen im direkten Zusammenhang mit der Konstruktion und Ausstattung der Pilotanlage. Die Schwierigkeiten werden auf den langen Stillstand der Anlage und nicht optimale Ausstattung der Anlage zurückgeführt. Folgend sind die wichtigsten Themenstellungen und mögliche Lösungsansätze sowie bereits vorgenommene Maßnahmen aufgelistet.

#### **Gasdurchflussmesser**

##### Problemstellung:

Bei der Inbetriebnahme der Anlage waren thermische Gasdurchflusssensoren eingebaut. Ein thermischer Durchflusssensor besteht aus zwei Sensoren, welche in die Gasleitung stehen. Ein Sensor wird konstant beheizt. Das Messprinzip beruht auf der Abkühlung des Sensors durch den vorbeiströmenden Gasstrom. Mit der durch die Temperaturdifferenz ermittelten Fließgeschwindigkeit des Gases wird mit dem Rohrquerschnitt auf das Gasvolumen rückgerechnet. Aufgrund von Schaumbildung und der daraus resultierenden Verstopfung der Gasleitung sowie der Feuchtigkeit des produzier-

ten Biogases kam es zu Messabweichungen. Die Messabweichungen konnten festgestellt werden, da zusätzlich ein mechanischer Gaszähler (Trommelgaszähler) am Ende der Gasleitung installiert wurde.

#### Lösungsansatz:

Da die Gasmenge entscheidend für den Biogasprozess ist und die Messung genau erfolgen muss, wurden durch zwei neue Gasdurchflussmesser ersetzt, deren Messprinzip auf dem Coriolis-Prinzip beruht. Der Coriolis-Messer zeichnet sich durch seine höhere Messgenauigkeit bei feuchten Gasen aus.

### **Füllstandmesser**

#### Problemstellung:

Im Fermenter und in den beiden Hydrolysebehältern sind Druckmessungen eingebaut. Mit der Menge des eingefüllten Substrates verändert sich der Füllstand und somit der Druck an der Druckdose. Der Druck schwankte unabhängig vom Füllstand, da die Messung nach einem kurzen Rohrstück am Behälter durchgeführt wurde. In diesem Rohrstück befindet sich immer eine gewisse Menge an Substrat. Zusätzlich kam es durch die Substrate zur Bildung einer Schaumdecke, welche messtechnisch nicht erfasst werden konnte. Durch die Schwankung und der Schaumbildung in den Behältern konnte der effektive Füllstand nicht berücksichtigt werden und es mussten bei jeder Fütterung die Schaugläser abgeschraubt und die Füllhöhe händisch nachgemessen werden. Die Messung der Füllstandhöhe ist unerlässlich, da nur so eine Überfüllung des Systems verhindert werden kann.

#### Lösungsansatz

Da aufgrund der Schaumbildung in der Hydrolyse der Pilotanlage Schwierigkeiten aufgetreten sind, wurde in der Großanlage eine Radarsonde nachgerüstet. Die zwei Hydrolysebehälter der Pilotanlage werden auch mit Radarsonden nachgerüstet. Mit den Radarsonden ist es möglich den Füllstand und die dadurch einhergehende Schaumbildung zu überwachen.

## **CH<sub>4</sub> – Gassensor von Awite**

### Problemstellung:

Beim Betrieb der Anlage wurde festgestellt, dass die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Biogas für die eingesetzten Substrate mit über 70 vol% unrealistisch hoch war. Für die eingesetzten Substrate liegt die erwartete CH<sub>4</sub>-Konzentration zwischen 55 und 65 vol%.

### Lösungsansatz:

Zunächst erfolgte die Kalibrierung des Sensors durch die Fa. Awite mit einem Prüfgas. Nach einer weiteren einmonatigen Laufzeit begann die CH<sub>4</sub>-Konzentration erneut zu steigen. Da bei der Kontrollmessstelle „Luft“ ein CH<sub>4</sub>-Drift zu erkennen war, wurde der Sensor ausgetauscht. Der erneute Austausch brachte die gewünschten Ergebnisse.

## **Dichtheit der Pilotanlage**

### Problemstellung:

Da es sich die dem Betrieb der Pilotanlage um eine EX-Zone handelt, sind aus Sicherheitsgründen zwei Methansensoren im Container installiert. Die Methansensoren zeigen die CH<sub>4</sub>-Konzentration im Bezug zu 20 vol% der Unteren Explosionsgrenze (UEG) in Prozent an. Bei Überwachung der CH<sub>4</sub>-Konzentration wurde festgestellt, dass diese bei ca 3 – 4 % von 20 % der UEG lag. Dies deutete auf Undichtheiten im System hin.

### Lösungsansatz:

Mittels Gaslecksuchgerät „EX-TEC Snooper 4“ der Fa. Sewerin konnten die Schwachstellen gefunden werden. Es mussten Dichtungen bei den eingebauten thermischen Gasdurchflussmessern ausgetauscht, sowie die Schlauchverbindungen zwischen Trommelgaszähler und Rohrleitungen erneuert werden. Mit diesen Maßnahmen wurden die Undichtheiten beseitigt.

## **8.2.2.2 Substratabhängige Themenstellungen**

Substratabhängige Themenstellungen stehen in direktem Zusammenhang mit dem zugeführten Frischsubstrat. Die Schwierigkeiten sind hierbei vorwiegend auf die Konsistenz sowie auf die für den Prozess relevante Gasbildung rückzuführen.

## **Verstopfte Probenahmestellen**

### Problemstellung:

Die geringen Durchmesser der Rohrleitungen führen zusammen mit der Konsistenz des Hydrolyseschlammes (ca. 10 % Trockensubstanz) zu einer Verstopfung der Probenahmestellen. Die Probenahmestellen befinden sich direkt nach einer kurzen Rohrleitung am Behälter. Aus diesem Grund kann die Probe nur entnommen werden, wenn genügend Gegendruck im Behälter vorhanden ist.

### Lösungsansatz:

Durch die Veränderung der Probenahmeprozedur konnte dieser Fehler behoben werden. Die Probenahme wurde wie folgt definiert:

- Öffnen des Ventils
- Verstopfung mit Wasserdruck lösen
- ca. 3 l der Probenmenge entnehmen und verwerfen
- Probenahme (1 l)

## **Schneckenexzenterpumpe fördert nicht**

### Problemstellung:

Ein weiteres Problem, welches durch die Konsistenz des angemischten Substrates sowie des geringen Rohrleitungsdurchmessers entsteht, ist die schlechte Pumpfähigkeit des Mediums. Durch das mehrmalige Verzweigen der Rohrleitungen an der Saugseite der Pumpe kann es zu Verstopfungen kommen. Die eingestellten Parameter sehen vor, dass alle zwei Stunden abwechselnd aus den beiden Hydrolysebehältern in den Fermenter gepumpt wird.

Abbildung 8 zeigt einen typischen Druckverlauf im Hydrolysebehälter. Da im System eine Druckmessdose eingebaut ist, wird durch Messung des hydrostatischen Drucks im Behälter der Füllstand bestimmt. Sinkt der Füllstand nicht (keine Druckveränderung über die Zeit) weist dies auf eine Verstopfung hin. Da eine Verstopfung der Rohrleitung im PLS nicht überwacht wird, muss der Füllstandsverlauf täglich kontrolliert werden.

Lösungsansatz:

Das Lösen von Verstopfungen erfolgt durch das Spülen der Rohrleitungen mittels Wasser.

Zur dauerhaften Behebung wäre ein Umbau der Leitungen notwendig, um die Hoch- und Tiefstellen der Rohrleitungen zu minimieren. Aus Platzgründen ist dies aber nicht möglich.



Abbildung 8: Screenshot Druckverlauf im Hydrolysebehälter T1: Der konstante Druckverlauf (grüner Pfeil) weist auf eine Verstopfung in der Rohrleitung hin.

**Druckstöße in Rohrleitung**Problemstellung:

Bei der Förderung des frisch gemischten Substrats in die Hydrolysebehälter verbleibt aufgrund der Rohrleitungsführung ein geringer Teil des Substrates in den Rohrleitungen. Durch die prozessbedingt erhöhten Temperaturen im Container bildet sich Gas in den Rohrleitungen. Durch die geschlossenen Regelventile kommt es zu abgeschlossenen Rohrbereichen, in denen das Gas nicht entweichen kann. Öffnet man bei der Fütterung diese Regelventile, führt dies zu einem plötzlichen Gasaustritt. Dieser Gasaustritt kann dazu führen, dass die Sperrflüssigkeit (Wasser) und ein Teil des Hydrolyseschlammes aus dem Siphon austritt.

Lösungsansatz:

Um dem entgegenzuwirken muss durch das Öffnen der Handventile die Fütterungsrohrleitung nach dem Anfüllen der Behälter händisch entleert werden. Zusätzlich werden die Regelventile an der Oberseite der beiden Hydrolysebehälter auf „OPEN“ gestellt um ein Ausgasen in die Hydrolysebehälter zu ermöglichen (Abbildung 9).

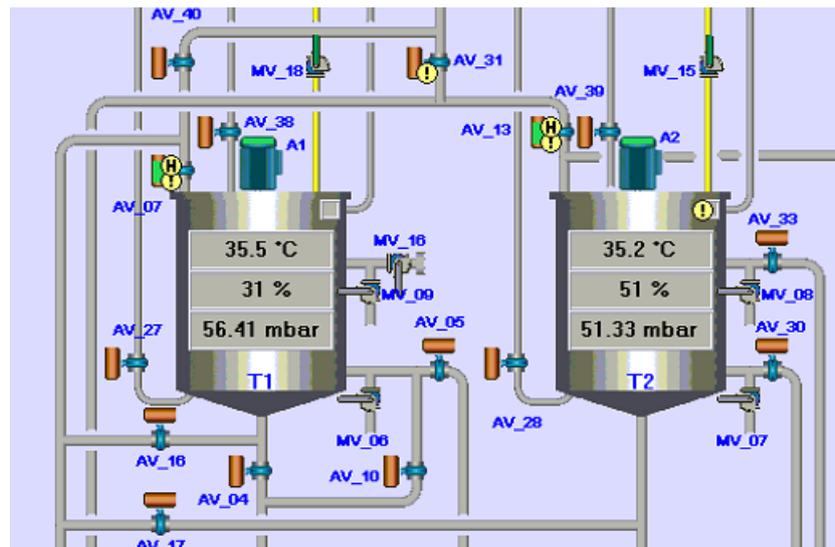


Abbildung 9: Offene Ventile an den Behälteroberseiten um abgeschlossene Rohrleitungen und damit verbundene Druckstöße zu unterbinden.

## Schaumbildung in Hydrolysebehältern

### Problemstellung:

In Kapitel 9.1 wurde die durch die Zusammensetzung der Substrate verursachte Schaumbildung in den Hydrolysebehältern diskutiert.

Abbildung 10 zeigt die mit der Schaumbildung im Behälter verbundenen Probleme. Im Bildausschnitt (a) ist die Gaskonzentrationsmessdose dargestellt. Diese ist mit Schaum und Treberrückständen gefüllt. Der dunkelbraun verfärbte Filter musste erneuert werden und die Gasleitung mit Wasser unter Zuhilfenahme einer Schlauchquetschpumpe gespült werden. Im Bildausschnitt (b) ist die Behälteraußenseite erkennbar. Der Hydrolyseschaum muss so schnell wie möglich abgewaschen werden um eine rückstandslose Entfernung sicherzustellen.

### Lösungsansatz:

Um ein Überschäumen zu verhindern durfte der Hydrolysebehälter mit maximal 70% des Nutzvolumens befüllt werden.



Abbildung 10: Durch das Überfüllen der Hydrolysebehälter verursachte Probleme: a) Hydrolyseschaum in der Gas-konzentrationsmessdose; b) Durch den Siphon ausgetretener Schaum an der Behälteraußenseite.

## 9 Experimentelle Ergebnisse

Die im Rahmen der Versuchsdurchführung gewonnenen Ergebnisse werden in die Ermittlung im Labormaßstab (Einfluss der unterschiedlichen Ausgangssubstrate auf die Prozessstabilität), im Pilotmaßstab und in den Vergleich zwischen Pilot- und Großanlage untergliedert.

### 9.1 Einfluss der unterschiedlichen Ausgangssubstrate auf die Prozessstabilität

Durch den Einsatz der Substrate Treber und Hefe sowie dem Reststoff Kieselgur in der Pilot- und Großanlage kam es zu Schwierigkeiten bei der Prozessführung und -stabilität. Zu den Problemen zählten die spontane Volumenvergrößerung um circa 25 % in den Hydrolysebehältern der Pilotanlage und die Verstopfung von Rohrleitungen zwischen den einzelnen Behältern. Problemstellungen welche im Rahmen dieses Kapitels definiert werden sind:

- Mangel an Spurenelementen
- Sinkgeschwindigkeit Kieselgur
- Schaumbildung durch den Einsatz von Biertreber und dem Ausgasen von CO<sub>2</sub>
- Bildung von Schwefelwasserstoff

#### 9.1.1 Mangel an Spurenelementen

Die Biogasanlage der Brauerei Göss ist als Monovergärung ausgeführt, da im Brauprozess Treber und in geringen Mengen Hefe anfallen und diese in der Biogasanlage eingesetzt werden.

Durch die Monovergärung kann es in der Biogasanlage zu einem Mangel an Spurenelementen und einer daraus resultierenden Hemmung der Biogasproduktion kommen. Um dem entgegen zu wirken, wird direkt in den Fermenter und in die Hydrolyse der Biogasanlage der Brauerei Göss eine Spurenelementelösung zudosiert.

Bei den Spurenelementen handelt es sich um ein Produkt der Firma Anacon GmbH mit dem Produktidentifikator AC-x mit der in Tabelle 17 angeführten Zusammensetzung.

Tabelle 17: Prozentuelle Bestandteile der in den Spurenelementen enthaltenden Stoffe.

<b>Gehalt [%]</b>	<b>Bestandteil</b>
5 - < 10	Nickelsulfat Hexahydrat
5 - < 10	Citronensäure
5 - < 10	Eisen(II)-sulfat-Heptahydrat
2 – 3	Cobalt(II)-sulfat Heptahydrat
0,25 - < 1	Natriumselenat

### 9.1.2 Sinkgeschwindigkeit Kieselgur

Bei der in der Brauerei Göss eingesetzten Kieselgur dient zum Klären des Bieres. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kieselgur kommt es bei der Zudosierung in eine Biogasanlage zu Prozessstörungen.

Da im Vergleich zum Fermenter die Gasproduktion gering ist, wird aus Energiezwecken im Nachfermenter der Großanlage der Rührer zwischenzeitlich für 2 Stunden abgeschaltet. Während dieser Zeit sinken die Kieselgurpartikel ab und es kommt zum Verstopfen der Rohrleitungen. Die Sinkgeschwindigkeit wurde mit den folgenden Methoden analysiert:

- Theoretische Berechnung der Sinkgeschwindigkeit nach Stokes
- Visuelle Beobachtung der Sinkgeschwindigkeit im Messzylinder
- Reaktorversuche bei unterschiedlicher Viskosität
- Bestimmung des Absetzvolumens mittels Abscheidetrichter

#### Theoretische Berechnung der Sinkgeschwindigkeit nach Stokes

Bei der Berechnung nach Stokes (Formel 8) werden die Partikel als kugelförmige Teilchen in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit angenommen:

$$w_p = \frac{d^2 * g * (\rho_p - \rho_f)}{18 * \eta}$$

Formel 8: Berechnung der Sinkgeschwindigkeit nach Stokes

Die mittlere Partikelgröße der Kieselgur beträgt  $14\ \mu\text{m}$  und die Dichte  $2,25\ \text{kg/m}^3$ . Die Viskosität des Gärrestes liegt je nach Feststoffbeladung laut Erfahrungswerten zwischen  $4$  und  $15\ \text{mPas}$ . Die Berechnung der Sinkgeschwindigkeit erfolgte für diese zwei Werte. Die Dichte des Gärrestes beträgt ca.  $1\ \text{kg/m}^3$ .

In Abbildung 11 sind die berechneten Sinkgeschwindigkeiten für die unterschiedlichen Viskositäten von Wasser und Gärrest dargestellt. Die in der Graphik rot eingezeichnete Linie zeigt die mittlere Partikelgröße von  $1,4 \cdot 10^{-5}\ \text{m}$  der Kieselgur.

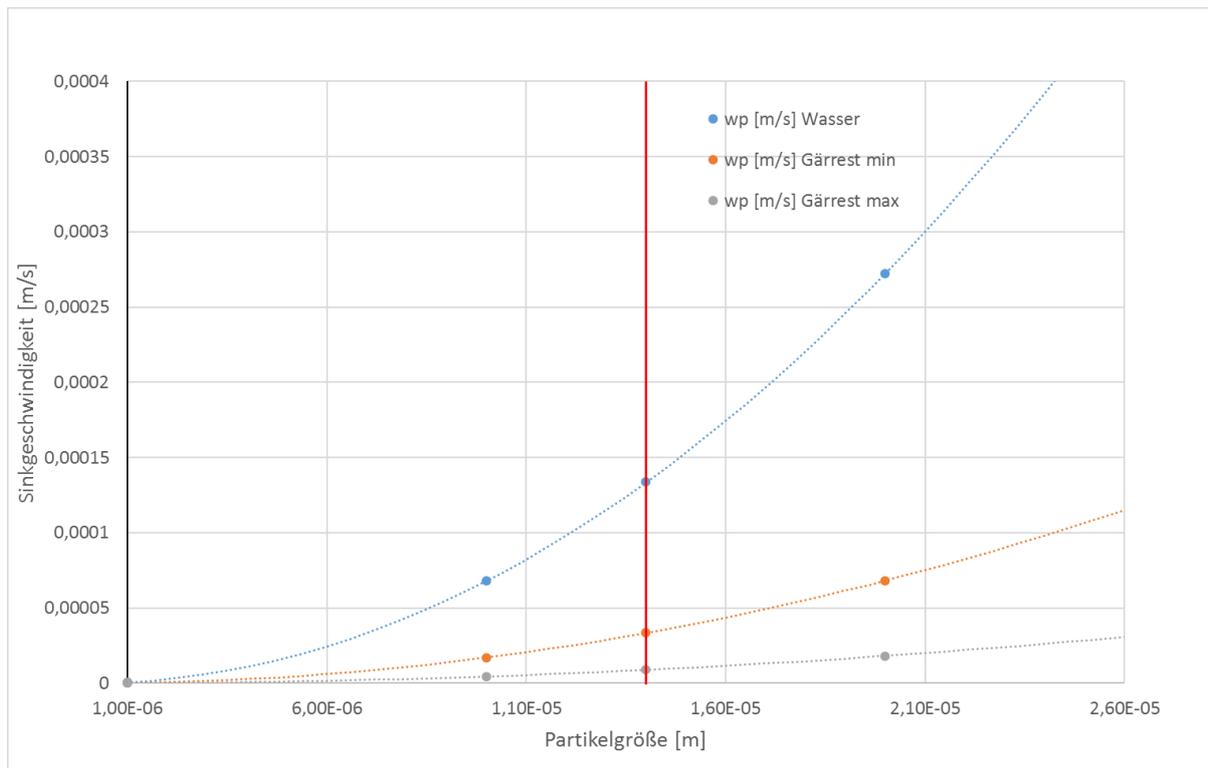


Abbildung 11: Theoretische Sinkgeschwindigkeit nach Stokes für blau: Wasser; rot: Gärrest mit Viskosität  $0,004\ \text{kg}\cdot\text{m/s}$  und grau Gärrest mit  $0,015\ \text{kg}\cdot\text{m/s}$ .

Nach Stokes sinken die vorhandenen Kieselgurpartikel in den 2 Stunden, in denen das Rührwerk ausgeschaltet ist  $50\ \text{cm}$ . Zur Verifikation der Berechnungen wurden Sedimentationsversuche, wie im Folgenden beschrieben, durchgeführt.

### Visuelle Beobachtung der Sinkgeschwindigkeit im Messzylinder

Es wurde eine 1 %ige Kieselgur-Wasserlösung hergestellt und das Sinkverhalten im Messzylinder beobachtet. Es erfolgte die Herstellung einer 1 %igen Lösung, da bei höheren Konzentrationen eine visuelle Aussage aufgrund der Partikeldichte nicht getroffen werden konnte. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse aus den Versuchen dargestellt, es ist zu erkennen, dass die mittels Stokes berechneten Werte mit den beobachteten Sinkgeschwindigkeiten übereinstimmen. Nach 2 Stunden Verweilzeit war der größte Teil der Kieselgur abgesunken.



Abbildung 12: Beobachtung des Absinkverhaltens von Kieselgur im Messzylinder, links homogen durchmischte Kieselgur in Wasser; mitte: Messzylinder nach 30 min; rechts: Messzylinder nach 2 Stunden.

### Reaktorversuche bei unterschiedlichen Viskositäten

Um die Situation in der Biogasanlage nachzustellen, wurden Reaktorversuche durchgeführt. Gleich wie in der Produktionsanlage wurde der Rührer zur Homogenisierung eingeschaltet und dann abgeschaltet. Die Viskosität des Wassers wurde durch die Zugabe von Glycerin auf 5 und 10 mPas eingestellt.

Bereits bei eingeschaltetem Rührer war bei beiden Lösungen Kieselgur am Austrittsstutzen sichtbar (Abbildung 13).

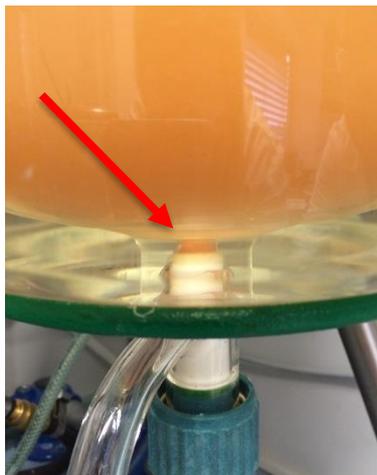


Abbildung 13: Abgesunkene Kieselgur am unteren Austrittsstutzen des kontinuierlich gerührten Laborreaktors.

In Abbildung 14 sind die beiden Versuche dargestellt. Im linken Rührkessel befindet sich die Kieselgur in einer Mischung aus Wasser und Glycerin bei einer Viskosität von 10 mPas und rechts von 5 mPas. Da bereits nach 1,5 Stunden der größte Teil der Kieselgur abgesunken war (braune Streifen am Boden der Rührkessel), wurde der Versuch vor dem Erreichen der Maximalzeit von 2 Stunden abgebrochen.



Abbildung 14: Reaktorversuch nach 1,5 Stunden Verweilzeit bei 10 mPas (links) und 5 mPas (rechts).

### Bestimmung des Absetzvolumens mittels Abscheidetrichter

Um qualitativ bestimmen zu können, wie viel Prozent der Kieselgur nach welcher Zeit abgesunken ist, wurden mittels Scheidetrichter die Absetzvolumina bestimmt. Es

wurde eine 0,5 %ige Lösung an Kieselgur mit einem Wasser-Glycerin Gemisch hergestellt. Bevor die Lösungen in die Scheidetrichter gefüllt wurden, wurden diese aufgeschüttelt. Nach dem Einfüllen wurde jede Minute das abgesetzte Volumen notiert und anschließend das Absetzverhalten über die Zeit ausgewertet. Abbildung 15 zeigt das Sinkverhalten von Kieselgur bei einer Viskosität von 5 und 10 mPas. Bei einer Viskosität von 5 mPas sind 43 % der Partikel bereits nach 120 Minuten abgesunken und bei einer Viskosität von 10 mPas 24%.

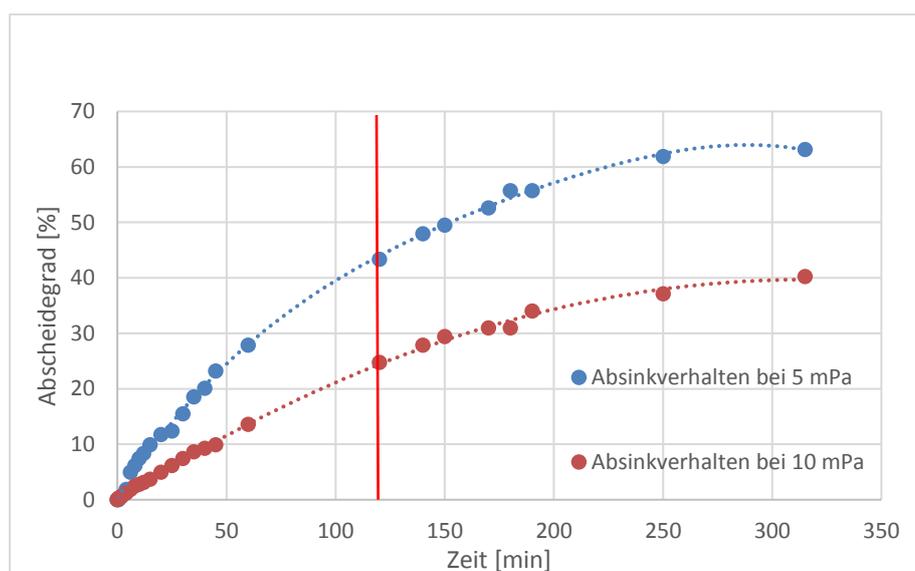


Abbildung 15: Abscheidung von Kieselgur in Prozent; die rote Linie symbolisiert den Abscheidegrad nach 2 Stunden Versuchszeit.

Die im Rahmen der Laborversuche erhaltenen Ergebnisse lassen sich direkt auf den Einsatz der Kieselgur in der Pilot- und Großanlage umlegen. Kieselgur eignet sich nicht für den Einsatz in Biogasanlagen, da aufgrund der Viskosität des Gärrestes sowie eingelegten Rührpausen die Partikel nicht in Schwebelage gehalten werden können. Es kommt zu einem Absinken der Kieselgur von circa 50 cm bei einer Rührpause von 2 Stunden. Dies reicht, um Rohrleitungen zu verstopfen. Über einen längeren Versuchszeitraum würde sich die Kieselgur im Nachfermenter anreichern und das Nutzvolumen verringern.

### 9.1.3 Schaumbildung durch den Einsatz von Biertreber und dem Ausgasen von CO<sub>2</sub>

Bei der Fütterung der Substrate in die Pilot- und Großanlage konnte nach zwei bis vier Stunden mit den eingebauten Füllstandsmessern eine Volumenvergrößerung festgestellt werden. Durch Differenzmessungen mittels Maßband zwischen Schaumdecke

und Gärrestdecke in den Hydrolysebehältern wurde ein Volumenzuwachs von ca. 25 %vol festgestellt. Die Arbeitshypothese war, dass die Volumenvergrößerung von der Art und Menge der zugefütterten Substrate abhängt. Zum Beweis der Arbeitshypothese wurden Batch-Tests mit vier verschiedenen Substratzusammensetzungen durchgeführt. Die Inoculum-Menge wurde konstant gehalten.

Bei den Ansätzen handelte es sich um:

- Originalmenge an Hefe und Treber (V1)
- Doppelte Menge Treber, keine Hefe (V2)
- Doppelte Menge Hefe, kein Treber (V3)
- Hälfte an Treber, Hälfte an Hefe (V4)

Abbildung 16 zeigt die in die Versuchsflaschen eingefüllten Substrate. Bei den Batch-Tests wurden die vier Substratansätze mit dem Inoculum angemischt, auf Prozessbedingungen (38 °C) temperiert und nach zwei Stunden verglichen.



**Abbildung 16: Probenvorbereitung zur Evaluierung der Substrate, V1:Originalmenge Hefe und Treber; V2: doppelte Menge Treber, keine Hefe; V3: doppelte Menge Hefe, kein Treber; V4: Hälfte an Hefe, Hälfte an Treber.**

Abbildung 17 zeigt die Proben nach der Temperierung auf 38 °C und einer Verweilzeit von 2 Stunden. Die entstehenden Hohlräume und daraus resultierend die Volumenvergrößerung entstehen durch das Mitreißen von Substrat mit dem entstandenen Biogas nach oben.



Abbildung 17: Proben nach zwei Stunden Verweilzeit bei 38 °C, von rechts nach links: V1:Originalmenge Hefe und Treber; V2: doppelte Menge Treber, keine Hefe; V3: doppelte Menge Hefe, kein Treber; V4: Hälfte an Hefe, Hälfte an Treber.

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse zusammengefasst, bei den Versuchen V1 (Standardbedingungen) und V2 (doppelte Menge Treber) war der Volumenzuwachs deutlicher als bei den beiden Versuchen mit weniger Treber. Bei Probe V2 (doppelte Trebermenge) war der deutlichste Volumenzuwachs mit 45 vol% beobachtbar. In der Pilotanlage ist der Zuwachs nicht so hoch, wie im Batch-Versuch festgestellt wurde. Dies lässt sich durch das kontinuierliche Rühren in den Hydrolysebehältern erklären. Durch die eingebrachte Turbulenz wird der Bildung von Schwimmdecken entgegengewirkt. Aus den im Laborversuch und mittels Pilotanlage gewonnenen Kenntnissen wird ein maximaler Füllstand von 70 % des Gesamtvolumens der Hydrolysebehälter empfohlen.

Tabelle 18: Volumenvergrößerung der einzelnen Ansätze im Laborversuch.

		V1	V2	V3	V4
Vor Temperierung	[ml]	500	550	350	450
Nach Temperierung	[ml]	680	800	400	550
<b>Vergrößerung</b>	<b>[%]</b>	<b>36</b>	<b>45</b>	<b>14</b>	<b>22</b>

#### 9.1.4 Bildung von Schwefelwasserstoff

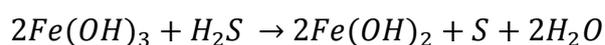
Wie in Kapitel 3.3 besprochen, entsteht bei der anaeroben Vergärung von organischen Substanzen je nach Einsatzstoff in unterschiedlichen Mengen Methan, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff. Der entstandene Schwefelwasserstoff führt zu Geruchs- und

Korrosionsproblemen in den Biogasanlagen und muss aus diesem Grund entfernt werden. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten den Schwefelwasserstoff aus dem System zu entfernen, wie zum Beispiel Zudosierung von Luftsauerstoff, Eisensalzen oder Abgaswäschern [19].

Bei der Biogasanlage am Standort Leoben wird Eisenhydroxid zugefügt. Dieses bindet den Schwefelwasserstoff bereits bei der Entstehung. Durch die Zugabe von Eisenhydroxid entstehen keine Nachteile für die Biogasproduktion.

Im ersten Schritt wird das dreiwertige Eisen zum zweiwertigen Eisen reduziert. Im zweiten Schritt reagiert das zweiwertige Eisen mit dem Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid und Wasser [19].

Das Eisensulfid ist als schwarzer Rückstand im Gärrest vorhanden.



**Formel 9: Reduktion des dreiwertigen Eisen unter anaeroben Bedingungen zum zweiwertigen Eisen**



**Formel 10: Reaktion zweiwertiges Eisen mit Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid und Wasser**

## 9.2 Ergebnisse der Batchversuche

Ziel der Batchversuche war es, eine Voraussage über die theoretischen Biogasausbeuten der verwendeten Substrate zu erhalten. Die Ergebnisse aus dem Batchversuch werden als Maßstab für die in der Pilot- und Großanlage erreichten Biogasmengen herangezogen.

Aufgrund des negativen Einflusses von Kieselgur (Kapitel 9.1.2) auf die stabile Prozessführung, wurden keine Batch-Versuche mit Kieselgur durchgeführt.

### 9.2.1 Referenzversuch

Wie in Kapitel 8.1.2 erwähnt, muss das für die Gaspotentialbestimmung notwendige Inoculum auf eine eventuelle Hemmung untersucht werden. Als Inoculum wird der Fermentationsschlamm des Fermenters der Brauerei Göss verwendet.

Um eine eventuelle Hemmung festzustellen, wird das Inoculum mit einem Substrat versetzt, von dem die theoretische Biogasausbeute bekannt ist. Als Referenz wurde

Zucker eingesetzt. Die Bestimmung der Substratmenge erfolgt wie in Kapitel 8.1.2 beschrieben. Um für eine homogene Mischung des Substrats mit dem Inoculum zu sorgen, wurde dieses in Wasser aufgelöst und dem Inoculum beigemischt.

Tabelle 19 zeigt die Ergebnisse des Gaspotentialtests, welche direkt aus der Software „Rigamo v3.1“ exportiert werden können. Die Tagesproduktion wird durch Division des aktuellen Volumenstroms durch das Gesamtvolumen bestimmt. Unterschreitet dies 1 vol% wird der Versuch beendet.

**Tabelle 19: Daten aus dem Gaspotentialtest: Referenzversuches mit Zucker.**

<i>Nr.</i>	<i>Einwaage Substrat [g]</i>	<i>Volumen [ml]</i>	<i>Volumenstrom [ml/h]</i>	<i>Tagesproduktion [%]</i>	<i>pH-Wert [-]</i>
1	-	871	2,19	0,25	7,8
3	-	803	1,97	0,24	7,8
4	-	944	2,09	0,22	7,7
9	8,16	7594	2,49	0,03	7,8
11	8,03	7357	2,37	0,03	7,8

Mit den in Tabelle 19 erhaltenen Werten wird die theoretische Biogasausbeute in Normliter pro Kilogramm organischer Trockensubstanz [NI/kg oTS] bestimmt. Tabelle 20 zeigt die Berechnung der theoretischen Biogasausbeute. Von den ersten drei Proben (1, 3, 4) wurde ein Mittelwert gebildet. Diese Proben sind die Referenzproben, bei denen kein Substrat zugefügt wurde.

**Tabelle 20: Bestimmung der theoretischen Biogasausbeute [NI/kg oTS] für den Referenzversuch mit Zucker.**

<i>Nr.</i>	<i>EW Zucker [kg]</i>	<i>V0,tr [Nml]</i>	<i>V0,tr [NI]</i>	<i>theor. Biogasausbeute [NI/kg oTS]</i>
<i>Mittelwert (1,3,4)</i>	-	790	0,79	-
9	0,00816	6877	6,88	745
11	0,00803	6663	6,66	731
			<b>lt. Literatur</b>	<b>746</b>

Die theoretische Gasausbeute ist mit 746 NI/kg oTS mit den erhaltenen vergleichbar. Das Inoculum kann für die Versuche eingesetzt werden, da keine Hemmung besteht.

Abbildung 18 und Abbildung 19 zeigen die graphische Auswertung des Referenzversuches. Die für die Auswertung relevanten Daten wurden aus der Software „Rigamo v3.1“ exportiert und anschließend mittels MS Excel ausgewertet.

In Abbildung 18 ist das gesamte erhaltene Gasvolumen, welches kontinuierlich zunimmt, dargestellt. Mit Hilfe dieser Graphik lässt sich feststellen, wann der größte Teil

der Organik abgebaut ist. Bereits nach 3,4 Tagen sind 80 % der Organik abgebaut und ausgegast (mittels roter Linie in der Graphik dargestellt).

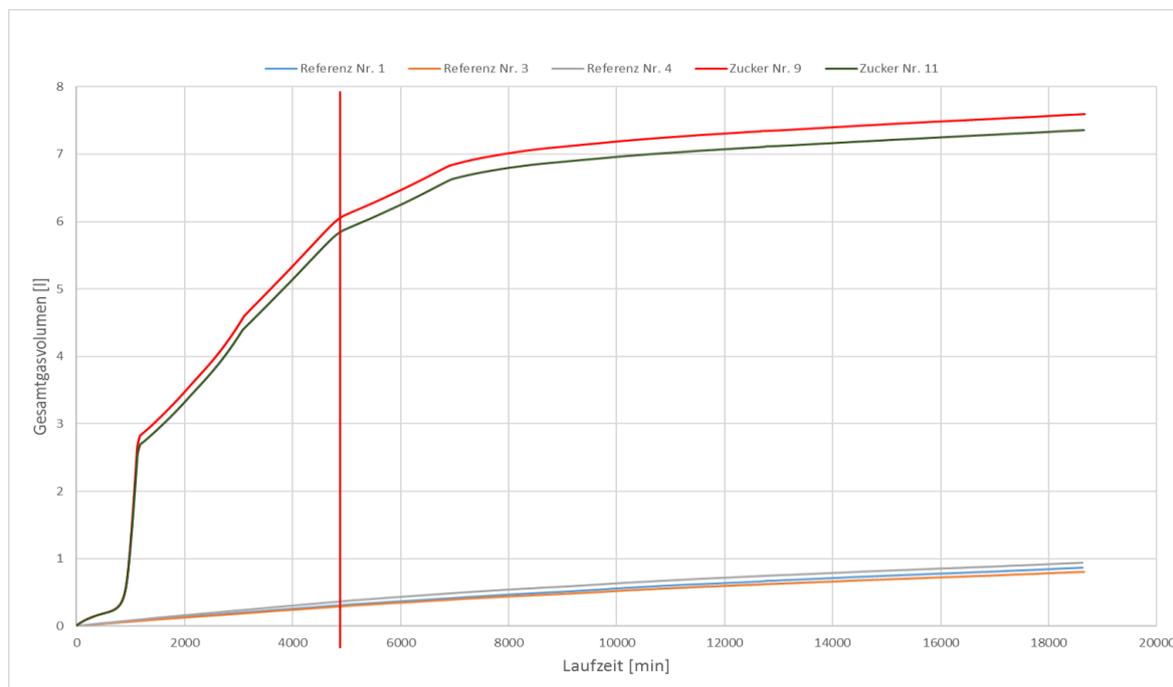


Abbildung 18: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Referenzversuches; rot und grün: Doppelbestimmung mit Zucker; blau, orange und grau: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 3,4 Tagen.

Abbildung 19 zeigt den Biogasfluss [l/h] über die Versuchszeit. Zu Beginn des Versuches ist die Aktivität und die Gasbildung durch die Masse an verfügbarer Organik am Größten und nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab.

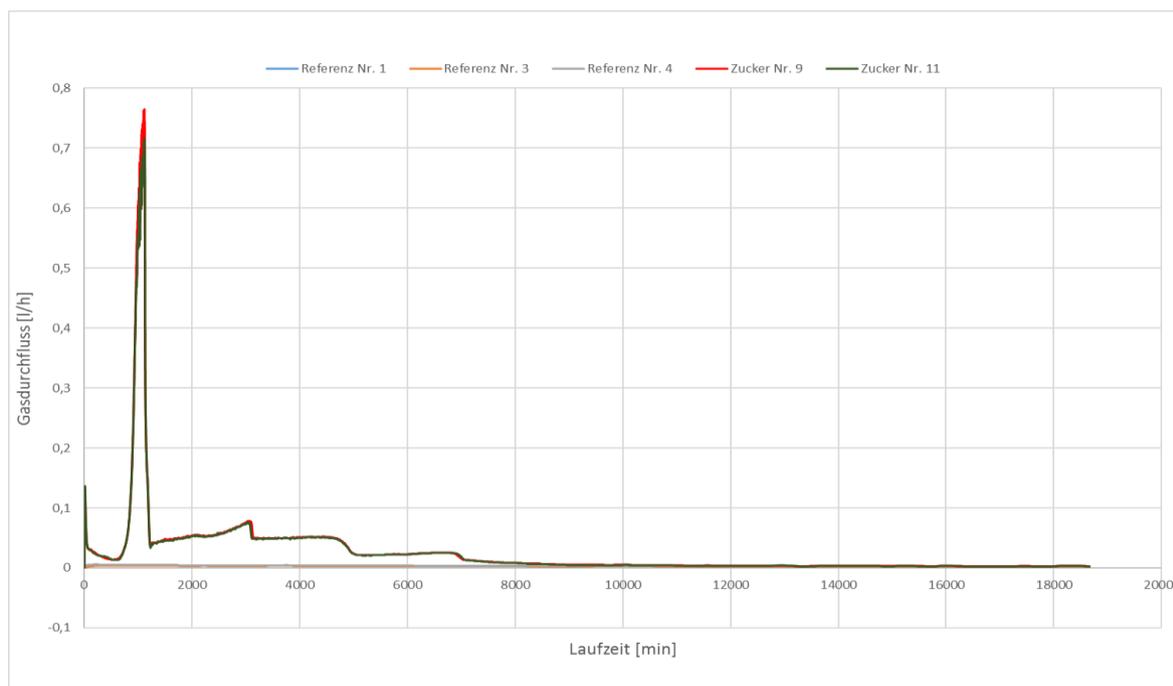
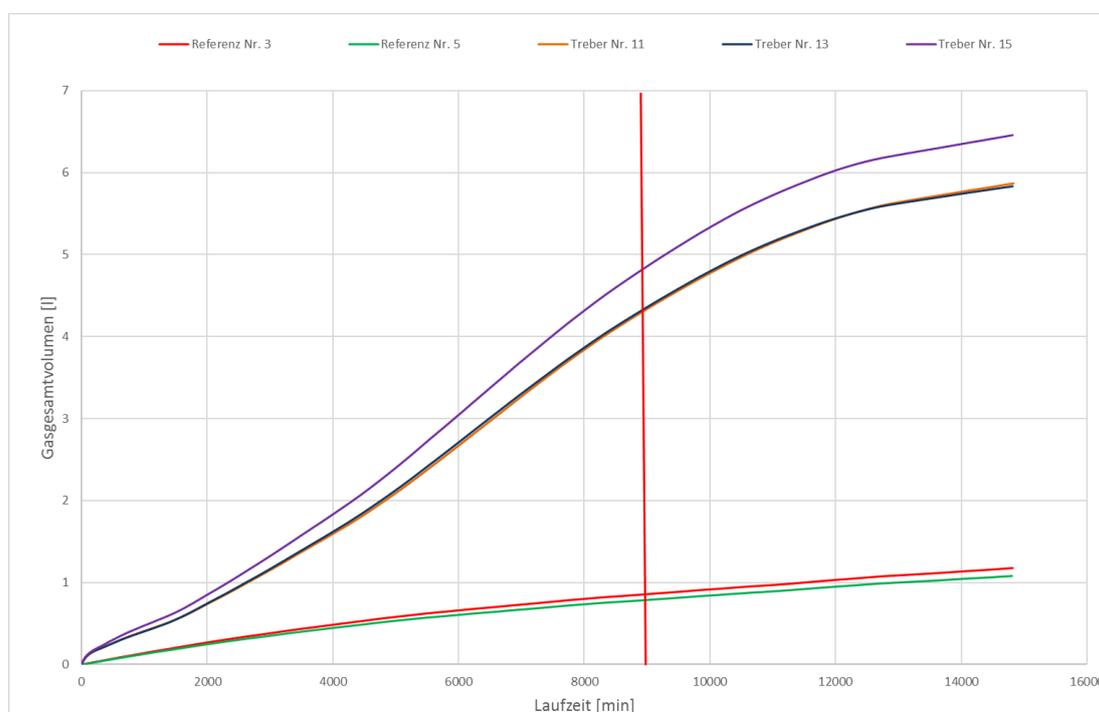


Abbildung 19: Graphische Auswertung des Durchflusses des Referenzversuches; rot und grün: Doppelbestimmung mit Zucker; blau, orange und grau: Referenzproben ohne Substrat.

## 9.2.2 Ergebnisse Treber

Um das Gaspotential der Substrate festzustellen, musste das Inoculum, gleich dem Referenzversuch, für circa 2 Wochen ausgasen. Nach dem Ausgasen konnte mit Formel 6 die zuzufügende Menge an Substrat bestimmt werden. In Abbildung 20 ist das Volumen in Abhängigkeit der Versuchsdauer dargestellt. Die flach verlaufenden Kurven zeigen die Referenzproben, deren Gasvolumen zu Versuchsende von dem Gasvolumen des Trebers abgezogen werden müssen. Eine Hemmung der Gasproduktion ist auszuschließen, da das Gasvolumen konstant ansteigt. Die rote Linie symbolisiert eine angestrebte Gasausbeute von 80 %, welche nach 7 Tagen erreicht wurde.



**Abbildung 20: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Versuches mit Treber; violett, braun und blau: Bestimmung mit Treber; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 7 Tagen.**

In Abbildung 21 ist der mit der Gärtestapparatur ermittelte Gasdurchfluss über die Versuchszeit dargestellt. Es ist zu erkennen, dass zu Beginn des Versuches der höchste Durchfluss aufgezeichnet wurde. Dies ist darauf rückzuführen, dass zu Versuchsstart durch die Zugabe von Treber am meisten frische Organik für den Abbau zur Verfügung steht.

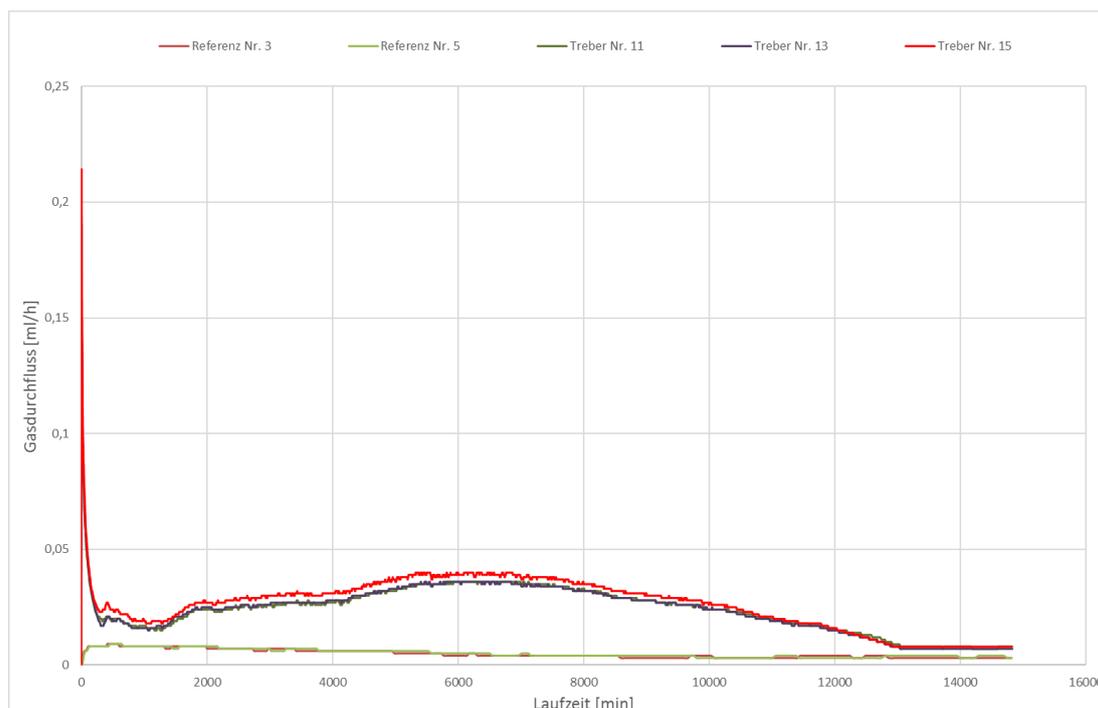


Abbildung 21: Graphische Auswertung des Gasdurchflusses des Versuches mit Treber; violett, braun und blau: Bestimmung mit Treber; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat.

Bei der Bestimmung des Gaspotentials kam es zu Problemen, da die angelieferten Rührer nach kurzer Zeit defekt waren. Die Rührer versagten im Laufe der Versuchsdurchführung, da das Getriebe, welches aus Kunststoff bestand zu heiß wurde und schmolz. Zusätzlich wurde durch den Ausfall der Rührer festgestellt, dass nicht gerührte Proben einen höheren Gasertrag aufwiesen als die gerührten. Die Versuchsproben werden gerührt, damit der Bildung von Schwimmdecken entgegengewirkt werden kann und um den Abbau der Organik zu erleichtern. Durch die Bildung von Schwimmdecken wird zusätzlich die Bildung von Biogas gehemmt. Dies spricht gegen die im Rahmen des Batch-Versuches erhaltenen Ergebnisse, bei denen nicht gerührte Proben einen höheren Gasertrag liefern. Da die mittels Gärtestapparatur ermittelten theoretischen Gasausbeuten deutlich schwankten und sich von den zur Kontrolle ermittelten Gasausbeuten der IFA Tulln unterschieden (circa 50 % geringerer Gasertrag), wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt um potentielle Fehlerquellen zu ermitteln und wenn möglich zu beheben.

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der im Batch-Versuch ermittelten theoretischen Gasausbeuten für das Substrat (Treber) aufgelistet. Es ist zwischen folgender Versuchsdurchführung zu unterscheiden:

- A: gerührte Proben
- B: nicht gerührte Proben

Es wurde festgestellt, dass sich die Gasausbeute bei eingeschalteten Rührer im Durchschnitt um circa 30 vol% im Vergleich zu einem ausgeschalteten Rührer verringert. Eine Ursache für die Verringerung des erhaltenen Gasvolumens bei eingeschalteten Rührer liegt an der Undichtheit der Wellendurchführung sowie dem unwuchten Laufen des Rührers, welches visuell festgestellt wurde. Nach dem Prinzip von Le'Chatelier folgt ein System immer dem minimalsten Widerstand [20]. Im Zusammenhang mit der Gasproduktion lässt sich sagen, dass das Gas eher aus der Gasflasche austritt, bevor es den Druck im Milligascounter (eingestellt mittels Vorlage der Salzsäure) überwindet.

**Tabelle 21: Auflistung der im Batch-Versuch erhaltenen theoretischen Gasausbeuten [NI/kg oTS] für Treber.**

	Nr.	gerührt:	EW Treber [kg oTS]	V0,tr [Nml]	V0,tr [NI]	theor. Biogas- ausbeute [NI/kg oTS]	Mittelwert [NI/kg oTS]
<b>A</b>	REF	ja	-	805	0,81	-	<b>307</b>
	11	ja	0,0117	4366	4,37	303	
	13	ja	0,0117	4383	4,38	305	
	15	ja	0,0121	4879	4,88	336	
	16	ja	0,0119	4166	4,17	281	
<b>A</b>	REF	ja	-	800	0,80	-	<b>361</b>
	11	ja	0,0118	5081	5,08	361	
<b>B</b>	REF	nein	-	1100	1,10	-	<b>454</b>
	13	nein	0,0115	6364	6,36	456	
	15	nein	0,0115	6881	6,88	453	
<b>B</b>	REF	nein	-	563	0,56	-	<b>473</b>
	13	nein	0,0149	7604	7,60	473	

### 9.2.3 Ergebnisse Hefe

Mit der gleichen Vorgehensweise wurden Versuche mit dem Ausgangssubstrat Hefe durchgeführt.

Abbildung 22 zeigt den Gesamtvolumenverlauf für das Substrat Hefe über die Zeit. Nach 2,5 Tagen wurden 80 % der theoretischen Gasausbeute erreicht. Vergleicht man die Volumenkurven von Treber und Hefe ist festzustellen, dass die Hefe im Vergleich zum Treber schneller abgebaut und in Biogas umgewandelt wird. Dies liegt daran,

dass die Organik der Hefe leichter zugänglich ist (geringerer TS-Gehalt, Ethanol), da Treber auch aus schwer abbaubaren Anteilen, wie Zellulose und Hemizellulose besteht.

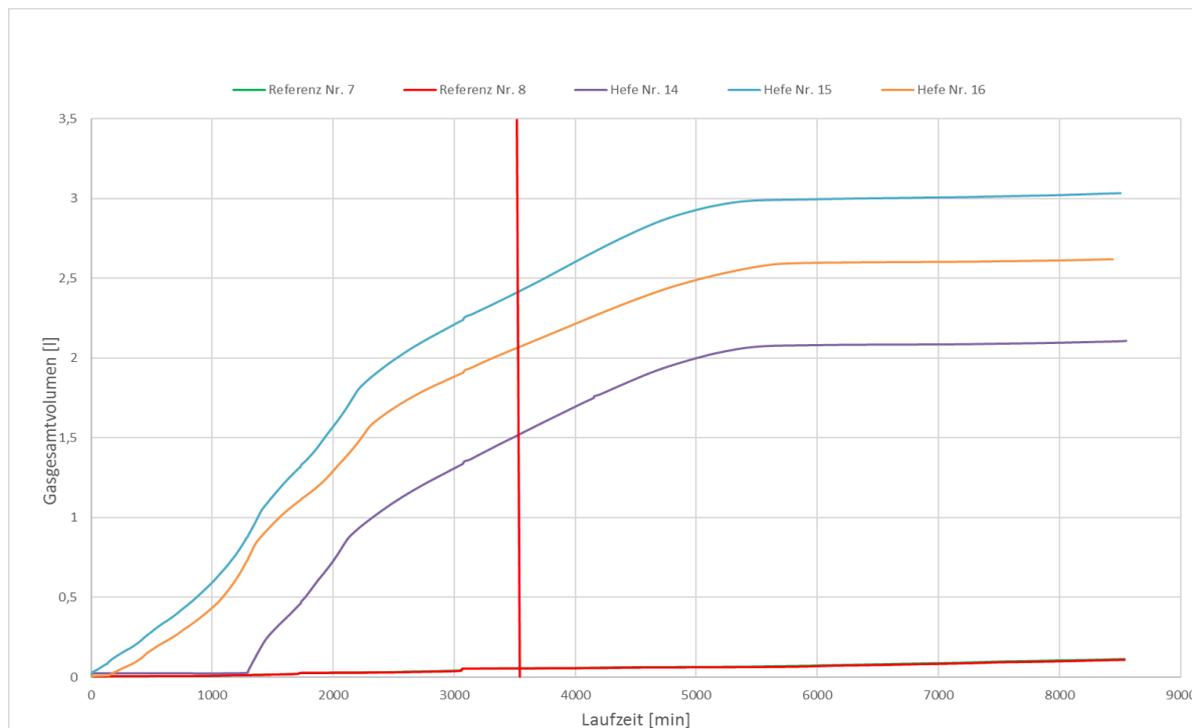


Abbildung 22: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Versuches mit Hefe; violett, braun und blau: Bestimmung mit Hefe; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 2,5 Tagen.

Abbildung 23 zeigt den Gasdurchfluss bei dem Einsatz von Hefe als Substrat.

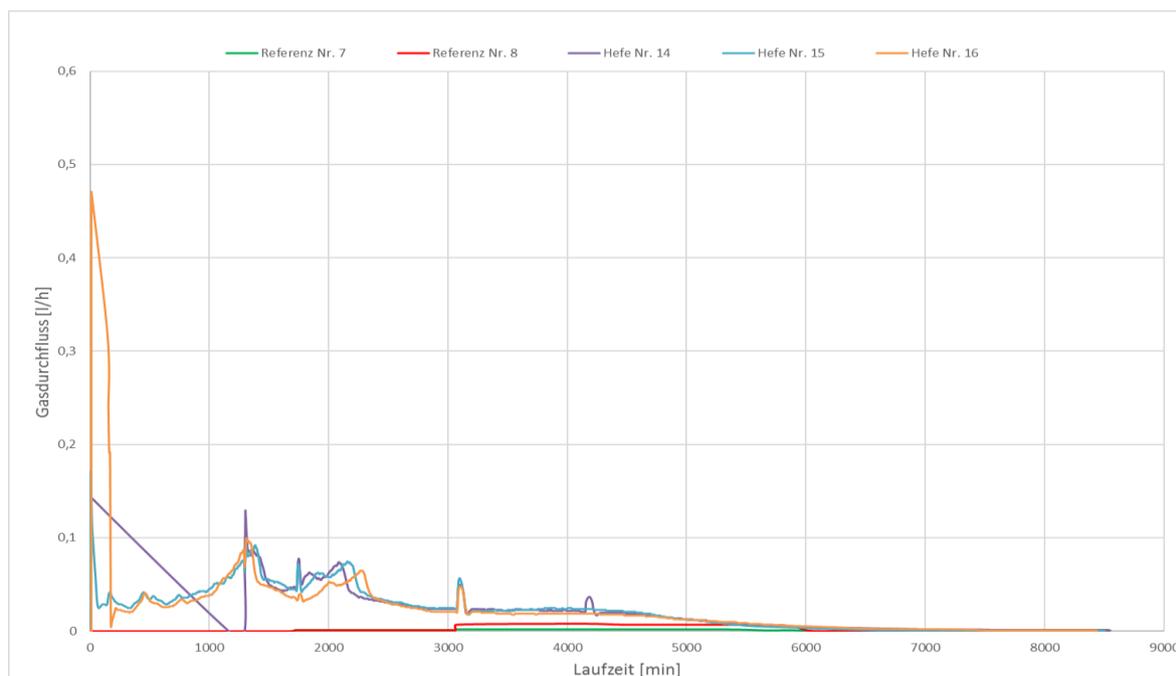


Abbildung 23: Graphische Auswertung des Gasdurchflusses des Versuches mit Hefe; violett, braun und blau: Bestimmung mit Hefe; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat.

Direkt nach Substratzugabe ist ein deutlicher Peak zu erkennen, dieser sinkt nach circa einer Stunde wieder. Nach 1,3 Tagen steigt der Gasdurchfluss aufgrund der nun leicht verfügbaren Organik noch einmal an und sinkt daraufhin kontinuierlich ab.

Die Auswertung erfolgt analog dem Versuch mit Treber. Es werden Versuche bei ein- und ausgeschalteten Rührer durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt. Die Werte bei den Heferversuchen weichen bei eingeschalteten Rührer um ca. 50 % von jenen bei einem ausgeschalteten Rührer ab.

**Tabelle 22: Auflistung der im Batch-Versuch erhaltenen theoretischen Gasausbeuten [NI/kg oTS] für Hefe.**

	Nr.	gerührt:	EW Treber [kg oTS]	V <sub>0,tr</sub> [Nml]	V <sub>0,tr</sub> [NI]	theor. Biogausbeute [NI/kg oTS]	Mittelwert [NI/kg oTS]
<b>A</b>	REF	ja	-	94	0,09	-	
	15	ja	0,0101	2747	2,75	262	244
	16	ja	0,0101	2372	2,37	225	
<b>B</b>	REF	nein	-	-	1,10	-	
	7	nein	0,0117	8022	8,02	589	448
	16	nein	0,0115	4630	4,63	308	

### 9.2.4 Dichtheitsüberprüfung

Da die Gasausbeuten bei gerührten und nicht gerührten System schwanken und vor allem im nicht gerührtem System höher zu sein scheinen als im gerührtem, wurde zusätzlich eine Dichtheitsüberprüfung durchgeführt. Bei diesen Versuchen wurden gerührte und nicht gerührte Proben des Fermenterschlammes direkt miteinander verglichen und untersucht, wie hoch der Gasverlust war.

Tabelle 23 zeigt die erhaltenen Volumen [l] für die einzelnen Proben. Von den hergestellten Proben wurden vier Proben kontinuierlich (mittels eingebautem Rührer) gerührt. Bei den drei Proben (7, 8, 15) war der Rührer ausgeschaltet. Diese Proben wurden nach VDI-Richtlinie 4630 einmal am Tag händisch aufgeschüttelt, um das Bilden einer Schwimmdecke zu verhindern.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Daten von gerührten und nicht gerührten Proben.

Nr.	gerührt: ja/nein	EW Fermenter [g]	Volumen [l]	Volumen [ml]	Volumenstrom [ml/h]
3	ja	600,13	1,60	1596	10,5
9	ja	600,53	1,80	1800	11,3
11	ja	600,26	1,78	1775	11,0
16	ja	600,31	1,68	1683	10,5
7	nein	600,58	1,94	1941	13,6
8	nein	600,05	2,26	2257	16,2
15	nein	599,65	2,07	2069	17,0

Tabelle 24 stellt die gemittelten erhaltenen Volumenströme von gerührten und nicht gerührten Proben gegenüber. Werden die Proben nicht gerührt erhält man eine um rund 20 vol% höhere Ausbeute an Biogas.

Tabelle 24: Bestimmung des mittleren Gasverlustes von gerührten zu nicht gerührten Proben der Gaspotentialanalyse.

	MW Volumen [ml]
gerührt	1713,50
nicht gerührt	2089,00
<b>Verlust [%]</b>	<b>17,98</b>

Bei der Überprüfung der Dichtheit konnte ein direkter Zusammenhang zwischen zu erwartender Gasmenge und Gasverlust festgestellt werden. Die höchste Abweichung konnte bei dem Einsatz von Hefe als Substrat festgestellt werden (50 vol%). Dies liegt daran, dass die Hefe die höchste Abbaugeschwindigkeit aufweist und zu Beginn des Batch-Versuches am meisten Gas produziert. Der Treber weist mit ca. 30 vol% den zweithöchsten Verlust des Gasvolumens auf. Das Inoculum, welches keine hohe Gasproduktion mehr aufweist, hat mit 20 % den geringsten Gasverlust.

Der Gasverlust steht im direkten Zusammenhang mit den mangelhaft ausgeführten Rührern, welche sich durch

- unwuchtes Laufen,
- undichten Wellendurchführungen und
- durch Verschleiß nach geringer Nutzung (Getriebeschaden)

nicht für den Einsatz im Batch-Versuches eignen.

Da die Problematik der Rührer eindeutig auf die Herstellerfirma Ritter zu verweisen ist, wurden neue, verbesserte Rührer zugesendet. Der Unterschied zwischen den „al-

ten“ und „neuen“ Rührern der Fa. Ritter ist in Abbildung 24 ersichtlich. Die neuen Rührer verfügen über einen größeren Motor und sollten aus diesem Grund den Beanspruchungen standhalten. Die Dichtheit der Wellendurchführung wird in zusätzlichen Versuchen ermittelt.



Abbildung 24: Gegenüberstellung der zwei Rührer für die Gaspotentialanalyse der Firma Ritter; links: „alter“ Rührer; rechts: „neuer“ Rührer.

Mit den neuen Rührern wurden die bereits durchgeführten Versuche mit den beiden Substraten Treber und Hefe wiederholt.

In Tabelle 25 sind die Ergebnisse für die theoretische Biogasausbeute der „neuen“ Rührer und die Ergebnisse der IFA Tulln gegenübergestellt. Da mittels Batchtest der Fa. Ritter nur die Biogasausbeute und nicht die Methangasausbeute ermittelt werden kann, wurde die Menge an Biogas mit einer Methankonzentration von 65 vol% multipliziert. Dies entspricht der Methankonzentration im Fermenter.

Tabelle 25: Gegenüberstellung der Gaspotentialergebnisse mittels Batchtest der Fa. Ritter und der IFA Tulln.

	<i>Batchtest Ritter (neue Rührer)</i>	<i>Batchtest IFA TULLN</i>
	<i>[NI CH<sub>4</sub>/kg oTS]</i>	<i>[NI CH<sub>4</sub>/kg oTS]</i>
<i>Treber</i>	188,12	434,60
<i>Hefe</i>	228,12	335,40

Die Ergebnisse, welche mit den neuen Rührern erzielt werden konnten, entsprechen noch immer nicht jenen der IFA Tulln. Da die neuen Rührer ebenfalls deutlich unwucht

laufen, wurde mittels Gasschnüffler die Dichtheit des Systems überprüft. Die Dichtheitsprüfung mittels EX-TEC Snooper 4 ergab, dass an allen Verbindungsstellen Gas aus dem System entweicht.

Als Konsequenz der durchgeführten Versuche, werden für die Gaspotential- und Restgaspotentialanalyse die Ergebnisse der IFA Tulln für weitere Berechnungen herangezogen. Das Messsystem der Fa. Ritter wird reklamiert.

### 9.3 Diskussion und Ergebnisse der Pilotanlage

Um für ähnliche Betriebszustände wie in der Biogasanlage der Brauerei Göss zu sorgen, mussten mittels Down-Scale die dosierten Substratmengen sowie die Fütterungs- und Prozessparameter auf die Behältergrößen am Standort Grambach angepasst werden. Folgend sind die Parameter aufgelistet:

- Temperatur im Fermenter / Hydrolyse [ $^{\circ}\text{C}$ ]
- Verweilzeit im Fermenter / Hydrolyse [d]
- Fütterungsintervall [kg/h]
- Organische Beladungsrate [kg oTS/ $\text{m}^3$  d]

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden zwei unterschiedliche Betriebszustände im Pilotmaßstab gefahren:

- Betriebszustand Göss (100 %, ORL: 4,6 kg oTS/ $\text{m}^3$  d)
- Erhöhte Beladung (150 %, ORL: 7,3 kg oTS/ $\text{m}^3$  d)

Eine erhöhte Beladung des Fermenters wurde gewählt, da der Abbau der Substrate laut Gaspotentialtests schnell erfolgt (7 Tage Treber; 2,5 Tage Hefe). Wirtschaftlich gesehen würde eine Erhöhung der Beladung eine Verringerung der Behälterdimensionen und daraus resultierend eine Reduktion der Kosten zur Folge haben.

In Tabelle 26 sind die anfallenden Substratmengen der Brauerei Göss in Tonnen pro Jahr aufgelistet. Die angeführte Kieselgur wird wie in Kapitel 9.1.2 beschrieben nicht in die Biogasanlage zugefüttert, da dies im Pilot- und Großmaßstab zu Problemen führte.

**Tabelle 26: Auflistung der anfallenden Substratmengen bei der Bierproduktion der Brauerei Göss für eine Auslastung von 100%.**

<i>anfallende Substratmengen</i>	
Treber	[t/a] 16.239
Hefe	[t/a] 1.253
Kieselgur	[t/a] 150
Verhältnis Hefe : Treber	[%] 7,72

Die anfallenden Substratmengen wurden auf das Nutzvolumen des Fermenters am Standort Grambach angepasst und berechnet (Tabelle 27).

**Tabelle 27: Bestimmung der zuzuführenden Substratmenge in die Pilotanlage in Grambach in [kg/w].**

	<i>Substratmenge</i> [t/a] bzw. [kg/w]	<i>Nutzvolumen</i> [m <sup>3</sup> ]
Treber+Hefe Göss	17492	2350
Treber+Hefe BDI	<b>6,70</b>	0,9
Treber+Hefe BDI	<b>130 [kg/w]</b>	

Mit der Variation der Fütterungsmengen wurde die Verweilzeit im Fermenter und daraus resultierend die organische Beladung variiert.

In Tabelle 28 sind die ermittelten Substratmengen für die Fütterung der Pilotbiogasanlage zusammengefasst. Die Substratmengen werden durch Variation der Dosierzeit der Pumpe in das System eingebracht.

**Tabelle 28: Bestimmung der zuzuführenden Substratmengen in Kilogramm pro Tag in die Pilotanlage.**

<i>Göss</i> [%]	<i>Treber+Hefe</i> [kg/d]	<i>Treber</i> [kg/d]	<i>Hefe</i> [kg/d]	<i>Inoculum</i> [kg/d]	<i>Treber+Hefe</i> [kg/h]	<i>Dosierzeit</i> [s]
100	18,35	17,0	1,3	36,7	0,8	63,7
150	28,79	26,7	2,1	57,6	1,2	100,0

### 9.3.1 100 % Beladung (ORL: 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d)

Bei der organischen Beladung mit 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d wird der Betriebszustand bei voller Auslastung der Biogasanlage der Brauerei Göss dargestellt. Bei dieser Beladung muss alle 2,5 Tage frisches Substrat in die Hydrolysebehälter der Pilotanlage gefüttert werden. Die Pilotanlage wurde 7 Wochen mit der Beladung 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d betrieben.

#### 9.3.1.1 Bilanzierung

Die Bilanzen der Pilot- und der Großanlage werden für die Entwicklung eines Scale-Up Faktors herangezogen.

Für die Erstellung einer Bilanz sind folgende Größen notwendig:

- Gasdurchfluss [NI/h]
- Gaskonzentration [%]
- Fütterungsmengen [kg/d]

Mit diesen Größen wird der stündliche Methanfluss in Normlitern ermittelt. Bezieht man diesen auf den theoretischen Gasdurchfluss (Gaspotentialanalyse) erhält man die Gasausbeute. Die Gasausbeute wird zum Vergleich bei den einzelnen Beladungsraten verwendet.

Tabelle 29 zeigt eine Auflistung der Wochenbilanzen für den Fermenter der Pilotanlage mit einer Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d. Ab der dritten Woche pendelt sich ein stationärer Zustand ein. Der CH<sub>4</sub>-Fluss verändert sich über die Versuchszeit nur gering und pendelt sich bei knapp über 60 NI CH<sub>4</sub>/h ein. Die Abweichungen in den Gasausbeuten sind darauf rückzuführen, dass die Substratzufuhren an Treber und Hefe variieren. Das Anmischen der Substrate mit dem Fermenterschlämml erfolgt händisch, das zu Abweichungen in der Dosierung führt. Zusätzlich variiert der Trockengehalt des Trebers und der Hefe, da dieser vor der Verwendung aus Transportgründen zwischen 1 – 4 Tagen im Kühlraum gelagert werden muss.

**Tabelle 29: Zusammenfassung der Wochenbilanzen für eine Beladungsrate von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d.**

Woche	Substratzufuhr	VWZ	OLR	Theo. Ausbeute	CH <sub>4</sub> -Fluss	Gasausbeute
	kg/d	d	kg oTS/m <sup>3</sup> d	NI CH <sub>4</sub> /h	NI CH <sub>4</sub> /h	%
1	22,27	40	5,6	89,4	57,5	<b>64,3</b>
2	22,29	40	5,6	89,5	57,2	<b>63,9</b>
3	18,64	48	4,7	74,8	62,7	<b>83,8</b>
4	21,39	42	5,4	85,9	61,0	<b>71,0</b>
5	21,22	42	5,3	85,2	65,5	<b>76,9</b>
6	20,17	45	5,1	81,0	67,4	<b>83,2</b>
7	19,02	47	4,8	76,4	62,2	<b>81,4</b>
<b>Ziel</b>	<b>18,35</b>	<b>49</b>	<b>4,64</b>			

Da der Nachfermenter prozesstechnisch nicht erfasst wird und nicht in die Berechnung einfließt, ist die effektive Gesamtgasausbeute für die Pilotanlage höher als über die Wochenbilanzen ermittelt.

Die in Tabelle 30 angeführte Bilanzierung erfolgte für 4 Wochen und soll die Vorgehensweise zur Ermittlung der Biogasausbeute darstellen. Die zugeführte Menge an organischer Trockensubstanz wird aus den Fütterungsmengen ermittelt. Mittels Mischungsrechnung wird der organische Trockensubstanzgehalt in gew% der Substrate Treber und Hefe bestimmt. Der Trockensubstanzgehalt wird für die Berechnung der theoretischen Biogasausbeute verwendet. Setzt man die effektiv erhaltenen Volumenströme mit dem theoretisch ermittelten Volumenstrom ins Verhältnis, erhält man die Gasausbeute.

**Tabelle 30: Bilanzierung der Pilotanlage über 4 Wochen bei einer organischen Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d.**

<b>Gasdurchfluss Biogas</b>	[NI Biogas/h]	96
<b>Gasdurchfluss Methangas</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	64
<b>Treber gesamt</b>	[kg]	548
<b>Hefe gesamt</b>	[kg]	41
<b>Substrat gesamt</b>	[kg]	589
<b>Tage</b>	[d]	29
<b>Treber pro Tag</b>	[kg/d]	18,9
<b>Hefe pro Tag</b>	[kg/d]	1,4
<b>Substrat pro Tag</b>	[kg/d]	20,3
<b>Substrat pro Stunde</b>	[kg/h]	0,8
<b>Substrat in oTS pro Stunde</b>	[kg oTS/h]	0,19
<b>Theoretische CH<sub>4</sub>-Ausbeute Ifa Tulln</b>	[NI CH <sub>4</sub> /kgoTS]	428
<b>Theoretischer CH<sub>4</sub> – Fluss lt. Ifa Tulln</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	82
<b>Gasdurchfluss Methangas</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	64
<b>Gasausbeute bezogen auf die theoretische Ausbeute</b>	[%]	<b>78</b>

### 9.3.1.2 CSB – Bilanz

Neben der Bilanzierung der Gasausbeute erfolgte die Erstellung einer CSB-Bilanz. Die Aufstellung einer CSB-Bilanz erfolgt üblicherweise für Abwasser, sie kann aber auch für die Auslegung von Biogasanlagen herangezogen werden, um den organischen Abbau zu bestimmen. Für die Berechnung gilt, dass pro abgebauten kg CSB 350 l Methangas entstehen [9]. Tabelle 31 zeigt die mittels CSB-Bilanz erhaltenen Daten der letzten drei Versuchswochen. Alle zwei Tage wird die erforderliche Substratmenge für eine Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d dem System zugeführt. Die Ausgangswerte des zugeführten CSB-Gehaltes wurden am IFA Tulln für Treber (249 mg/l) und Hefe (279 mg/l) bestimmt. In jeder Versuchswoche erfolgt die Bestimmung des CSB-Gehaltes im Fermenter. Durch die Differenz zwischen vorhandenem und zugeführtem CSB kann der Abbau [kg CSB] ermittelt werden. Durch Division des abgebauten durch

den eingebrachten CSB erfolgt die Bestimmung des CSB-Abbaus im Fermenter. Bei einer Beladung von 100 % wurden Abbauraten von bis zu 77 % erreicht.

**Tabelle 31: Bestimmung des CSB-Abbaugrades für eine 100%ige Beladung im Fermenter (4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d).**

Hefe	Treber	Hefe	Treber	Fermenter	Abbau	Gasprod.	CSB zugeführt	CSB Abbau
kg	kg	mg/l	mg/l	mg/l	kg	l CH <sub>4</sub>	kg	%
50	3,9	796	11419	70,9	9,1	3178,1	12	74
				70,9				
51	3,93	1014	14761	70,9	11,7	4104,7	16	74
				70,9				
				70,9				
				70,9				
				70,9				
50	3,9	957	13925	63,6	11,5	4010,0	15	77
				63,6				
49	3,5	976	14204	63,6	11,7	4090,2	15	77
				63,6				
49	3,1	995	14482	63,6	11,9	4170,4	15	77
				63,6				
				63,6				
51	3,9	957	13925	63,9	11,4	4004,4	15	77
				63,9				
48	3,7	861	13647	63,9	11,2	3904,4	15	77
				63,9				
53,6	4,13	766	13647	63,9	11,1	3879,5	14	77

Tabelle 32 zeigt die Auswertung der Gesamtbilanz für den Versuchszeitraum von 3 Wochen bei einer 100 %igen Beladung. Der mittels CSB-Bilanz bestimmte Methanproduktion pro Stunde wird zur Kontrolle mit jenem in der Biogasanlage verglichen. Die ermittelte Gasmenge stimmt zwischen CSB-Bilanz und dem tatsächlichen Gasstrom in der Pilotanlage zusammen (Gasdurchfluss von circa. 60 l/CH<sub>4</sub> h).

**Tabelle 32: Erstellung einer CSB-Gesamtbilanz für die Versuchsdauer von 4 Wochen bei 100%iger Beladung (4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d).**

<b>Gesamte Gasproduktion</b>	l CH <sub>4</sub>	31342
<b>Versuchstage</b>	d	21
<b>stündliche Gasproduktion</b>	l CH <sub>4</sub> /h	62
<b>Gesamtabbau im Fermenter</b>	kg	90
<b>Gesamt eingebrachter CSB</b>	kg	117
<b>CSB-Abbau</b>	%	76

Die real gemessene Gasmenge und die aus Bilanz erwartete Gasmenge stimmen gut zusammen, bei der realen Messung wurden 64 l CH<sub>4</sub>/h erzeugt, aus der CSB-Bilanz ergibt sich ein Wert von 62 l CH<sub>4</sub>/h.

### 9.3.1.3 Verlauf TS und oTS

Um festzustellen, wie effizient die organischen Bestandteile im Fermenter abgebaut werden, dient der Vergleich des oTS-Gehaltes im Fermenter mit dem oTS-Gehalt des zugefütterten Substrates. Der oTS-Gehalt verringert sich um circa 72 % bezogen auf die zudosierte Menge an Substrat (oTS = 22,6 gew%).

Abbildung 25 zeigt die Verläufe der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und in der Hydrolyse. Da das Substrat mit dem Inoculum händisch alle zwei Tage angemischt wurde, schwankt der TS- und auch oTS-Gehalt in der Hydrolyse. Durch das Vermischen vom Substrat mit Wasser durch das Reinigen des Anmischbehälters, sowie der Anordnung der Probenahmestelle am unteren Ende der Hydrolyse können Abweichungen in den TS-Gehalten entstehen. Im Fermenter stellte sich über die Versuchszeit dann ein konstanter TS- und oTS-Gehalt ein.

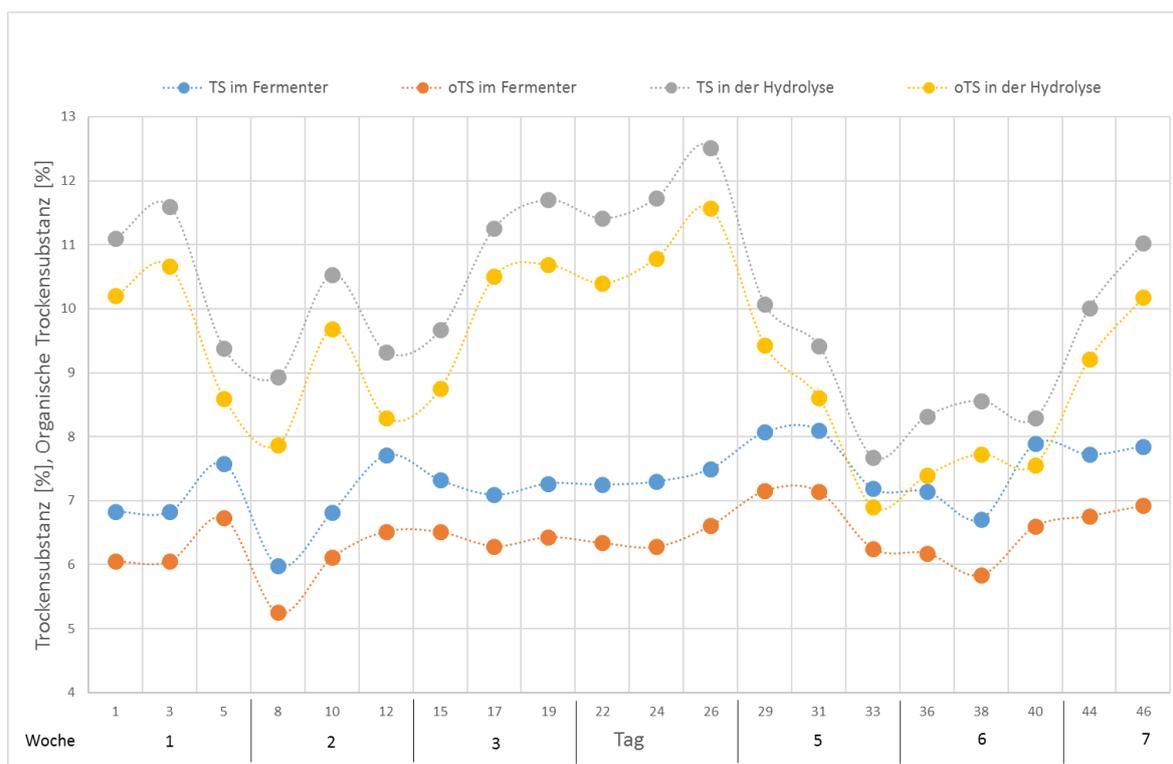


Abbildung 25: Verlauf der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und der Hydrolyse über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d; blau: TS im Fermenter; orange: oTS im Fermenter; grau: TS in der Hydrolyse; gelb: oTS in der Hydrolyse.

### 9.3.1.4 pH-Wert

Der pH-Wert im Fermenter und in der Hydrolyse ist bestimmend für die Bildung von Methangas. Wie in Kapitel 4.4 erläutert, wird ein pH-Wert zwischen 4,5 – 6,3 in der

Hydrolyse und ein pH-Wert zwischen 6,8 – 8 im Fermenter angestrebt. Durch das Einhalten der Toleranzbereiche finden die säure- und methanbildenden Mikroorganismen optimale Arbeitsbedingungen vor. Der pH-Wert wird durch die Substratzufuhr beeinflusst. In Abbildung 26 ist der Verlauf des pH-Wertes im Fermenter und in der Hydrolyse über die Versuchszeit dargestellt. Durch die konstante Substratzufuhr alle zwei Stunden kann im Fermenter ein konstanter pH-Wert von ungefähr 8 erreicht werden. Der pH-Wert in der Hydrolyse wurde über die beiden Hydrolysebehälter gemittelt und beträgt  $6,9 \pm 0,7$ .

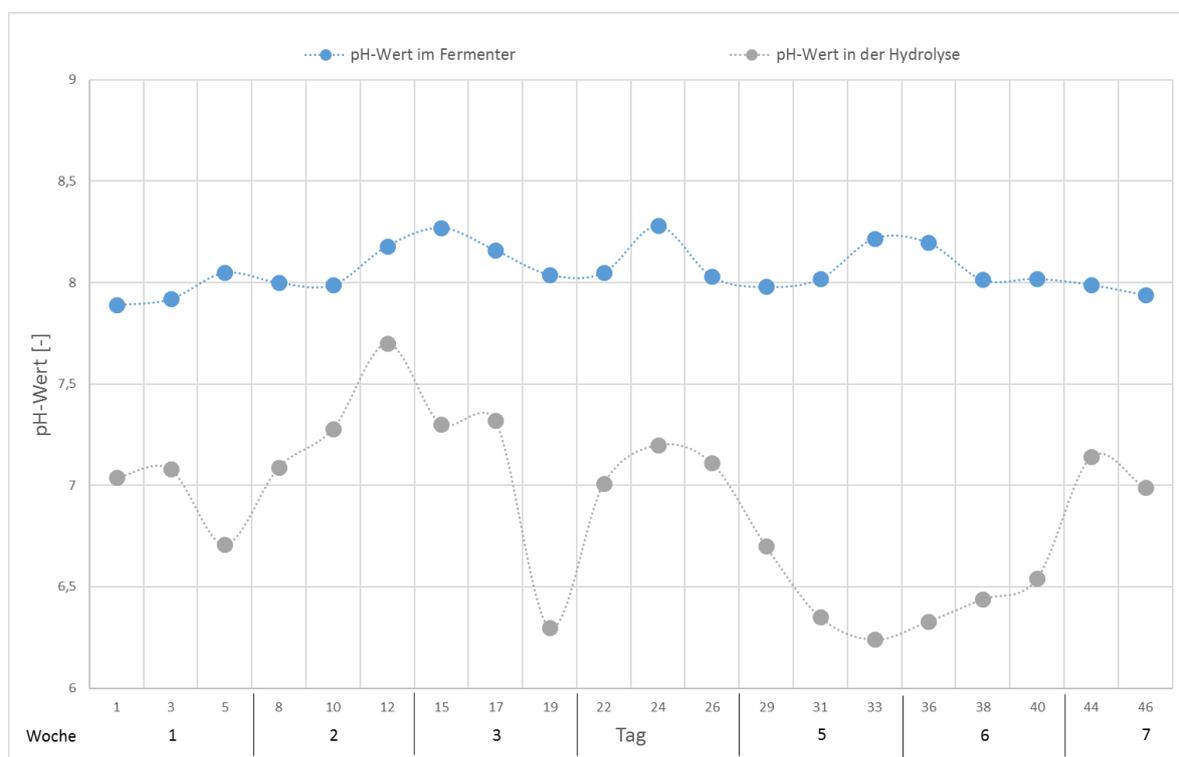


Abbildung 26: Darstellung des pH-Werts im Fermenter und der Hydrolyse über die Versuchszeit bei einer Beladung von  $4,6 \text{ kg oTS/m}^3 \text{ d}$ ; blau: pH-Wert im Fermenter; grau: pH-Wert in der Hydrolyse.

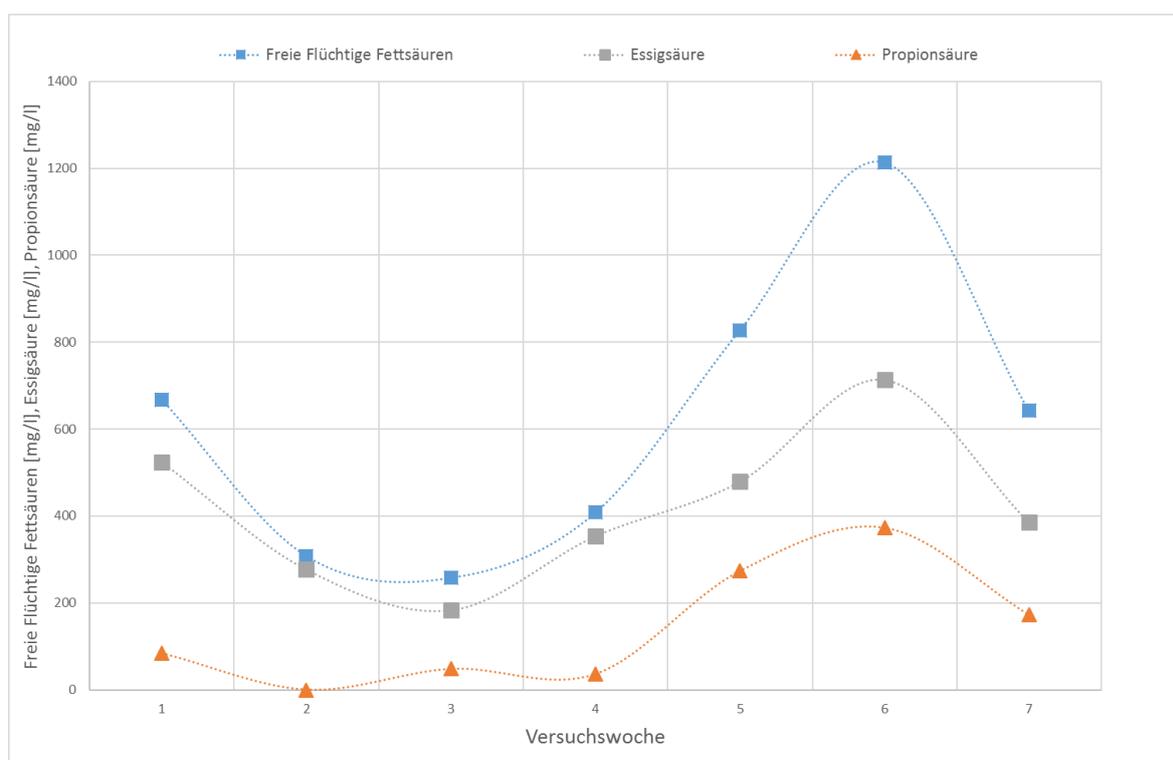
### 9.3.1.5 Fettsäureprofil

Die Fettsäuren,  $\text{NH}_4\text{-N}$  Werte und TKN-Werte wurden von der IFA Tulln analysiert. Bei den Fettsäuren sind nicht die absoluten Werte, sondern sprunghafte Änderungen über die Zeit relevant. In geringen Maßen passen sich die Mikroorganismen im Fermenter an die durch Fettsäuren erhöhte Säurekonzentration an. Es ist zu beachten, dass die

Propionsäure- die Essigsäurekonzentration nie überschreiten darf, da sonst der Fermentationsprozess kippen kann. Im Gegensatz zur Essigsäure dient die Propionsäure nicht der Bildung von Methangas [6].

Abbildung 27 stellt die freien flüchtigen Fettsäuren, Essigsäure und Propionsäure graphisch dar.

Von der Versuchswoche 5 auf 6 wird ein sprunghafter Anstieg der freien flüchtigen Fettsäuren und Propionsäure aufgezeichnet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass 1 ml Spurenelemente in die Hydrolyse zugefügt wurden (zuvor nur in den Fermenter). Die Spurenelemente führen zu einem Anstieg der freien flüchtigen Fettsäuren, da diese den Abbau der Organik unterstützen. Die Umsetzung von Organik in freie flüchtige Fettsäuren erfolgt schneller als die weitere Umwandlung in Methangas. Die Bildung von Methangas ist der geschwindigkeitslimitierende Schritt mit einer Dauer von 2 – 5 Tagen, je nach Mikroorganismenstamm [4]. Dadurch kommt es kurzzeitig zur Anreicherung der freien flüchtigen Fettsäuren in der Hydrolyse. Da die Anreicherung von freien flüchtigen Fettsäuren sowie der Anstieg der Propionsäure prozesshemmend wirkt, wird von einer weiteren Zudosierung in die Hydrolyse abgeraten.



**Abbildung 27:** Übersicht über die einzelnen Fettsäuren und gesamten flüchtigen Fettsäuren im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d; blau: freie Flüchtige Fettsäuren, grau: Essigsäure, orange: Propionsäure.

### 9.3.1.6 Gesamtstickstoff (TKN), NH<sub>4</sub>-N Verlauf

Die Ammoniumstickstoffkonzentration (NH<sub>4</sub>-N – Konzentration) ist von der Temperatur, dem pH-Wert und der Konzentration im Fermenter abhängig. Klare Grenzwerte für die Ammoniumstickstoffkonzentration im Fermenter können aus diesem Grund nicht getroffen werden. Für die in Göss anfallenden Substrate soll in der Biogasanlage und Pilotanlage Ammoniumstickstoff den Wert von 5 mg/kg nicht übersteigen, um eine Prozessinhibierung zu verhindern. Die hemmende Wirkung der Mikroorganismen durch Ammoniak (NH<sub>3</sub>) steigt mit der Temperatur und dem pH-Wert [6].

Die Gesamtstickstoffkonzentration steht im Gleichgewicht mit der Ammoniumstickstoffkonzentration und diese wiederum mit der Ammoniakkonzentration. Der Stickstoff ist ein Mineralstofflieferant für die methanbildenden Mikroorganismen. Durch hohe Stickstoffkonzentrationen im Substrat und einem pH-Wert > 8 im Fermenter kann die Prozessbiologie durch die toxische Wirkung von Ammoniak gehemmt werden.

Abbildung 28 zeigt den Verlauf des Ammoniumstickstoffs und Gesamtstickstoffes über die Versuchszeit. Durch die konstante Zufütterung beträgt der NH<sub>4</sub>-N Wert  $4,3 \pm 0,2$  und der TKN Wert  $6,8 \pm 0,6$  im Mittel. Die effektive NH<sub>4</sub>-N Konzentration liegt unter der vor der Inbetriebnahme der Pilot- und Großanlage theoretisch berechneten NH<sub>4</sub>-N Konzentration aus den Substraten. Da beim Anmischen der Substrate mit dem Inoculum mit Wasser nachgespült wird, um den Behälter zu reinigen und den Transport der gesamten Masse in die Hydrolyse zu gewährleisten, kommt es zu einer Verdünnung und somit einem geringeren NH<sub>4</sub>-N Wert in der Pilotanlage.

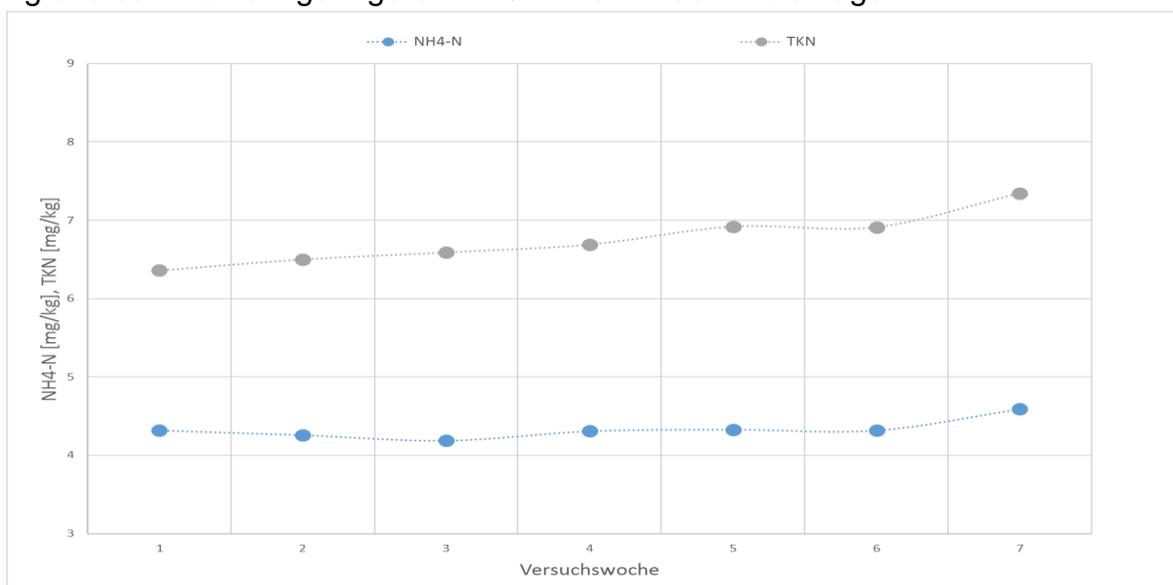


Abbildung 28: NH<sub>4</sub>-N und TKN Verlauf im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d; blau: NH<sub>4</sub>-N Verlauf, grau: TKN Verlauf.

### 9.3.2 150 % Beladung (ORL: 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d)

Der Versuch mit einer erhöhten Beladung von 150 % der Beladung im Großmaßstab wurde durchgeführt, um die Belastungsgrenzen der Pilotanlage und daraus resultierend der Großanlage festzustellen. Da die eingesetzten Substrate einen schnellen Abbaugrad aufweisen wurde eine stark erhöhte Beladung von 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d gewählt. Bei dieser Belastung wurden bereits nach 3 Wochen Versuchszeit die Grenzen der Prozessbiologie erreicht und der Versuch wurde vor dem Kippen des Fermentationsprozesses abgebrochen. Bei einem Kippen hätte der Fermenter entleert und neu befüllt werden müssen.

Folgende Parameter zeigen den instabilen Betrieb

- Dauerhafter Anstieg des oTS-Gehalts im Fermenter
- Sprunghafter Anstieg der Propionsäure

#### 9.3.2.1 Bilanzierung

Die Bilanzierung der Pilotanlage für die erhöhte Beladung erfolgte für eine Woche, da sich in den ersten beiden Versuchswochen aufgrund von Prozessstörungen kein stabiler Betrieb einstellte. Durch die erhöhte Substratzufuhr und den damit verbundenen Problemen mit der Prozessbiologie wurde der Versuch nach drei Wochen abgebrochen. Tabelle 33 zeigt die Berechnung der Gasausbeute für eine Woche bei erhöhter Beladung.

**Tabelle 33: Bilanzierung der Pilotanlage über 1 Woche bei einer organischen Beladung von 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d.**

<b>Gasdurchfluss Biogas</b>	[NI Biogas/h]	133,5
<b>Gasdurchfluss Methangas</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	80,7
<b>Treber gesamt</b>	[kg]	218,
<b>Hefe gesamt</b>	[kg]	15
<b>Substrat gesamt</b>	[kg]	233
<b>Tage</b>	[d]	8
<b>Treber pro Tag</b>	[kg/d]	27
<b>Hefe pro Tag</b>	[kg/d]	2
<b>Substrat pro Tag</b>	[kg/d]	29
<b>Substrat pro Stunde</b>	[kg/h]	1,2
<b>Substrat in oTS pro Stunde</b>	[kg oTS/h]	0,3
<b>Theoretische CH<sub>4</sub>-Ausbeute Ifa Tulln</b>	[NI CH <sub>4</sub> /kgoTS]	435,3
<b>Theoretischer CH<sub>4</sub>-Fluss lt. Ifa Tulln</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	119,3
<b>Gasdurchfluss Methangas</b>	[NI CH <sub>4</sub> /h]	80,7
<b>Gasausbeute bezogen auf die theoretische Ausbeute</b>	[%]	67,6

Bei einer erhöhten Beladung von 150 % erfolgt eine Gasproduktion von ca. 80,7 NI/CH<sub>4</sub> h. Der Gasdurchfluss im Vergleich zur 100 %igen Beladung höher.

### 9.3.2.2 CSB-Bilanz

Tabelle 34 beinhaltet die Daten zur Bestimmung des CSB-Abbaus bei einer erhöhten Beladung von 150 % im Fermenter. Dies entspricht einer organischen Beladungsrate von 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d. Die CSB-Bilanzierung erfolgte für eine Woche.

**Tabelle 34: Bestimmung des CSB-Abbaugrades für eine 150%ige Beladung im Fermenter (7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d).**

Treber Kg	Hefe kg	Hefe mg/l	Treber mg/l	Fermenter mg/l	Abbau kg	Gasprod. l CH <sub>4</sub>	CSB zugeführt kg	CSB Abbau %
47	3,3	818	13090	86,6	9,5	3343,3	14	69
				86,6				
81	5,7	1422	22559	86,6	16,4	5764,7	24,	69
				86,6				
40	2,9	709	11140	86,6	8,1	2848,2	12	69
				86,6				
				86,6				
50	3,5	870	13925	77,9	10,6	3719,6	15	72

Tabelle 35 zeigt den durchschnittlichen Gesamtabbau über die Versuchszeit. Es werden rund 69 % des CSB-Gehalts des eingebrachten Substrates abgebaut. Durch die erhöhte Substratzufuhr sinkt der Abbaugrad unter jenen bei 100%iger Beladung (7 % geringerer Organikabbau im Fermenter). Dies liegt daran, dass die Mikroorganismen die Organik vor der erneuten Substratzufuhr nicht vollständig abbauen können. Der ermittelte Gasdurchfluss mittels CSB-Bilanz stimmt mit dem Gasdurchfluss in der Pilotanlage überein (80,7 NI CH<sub>4</sub>/h in der Pilotanlage, 81,8 l CH<sub>4</sub>/h mittels CSB-Bilanz).

**Tabelle 35: Erstellung einer CSB-Gesamtbilanz für die Versuchsdauer von einer Woche bei 150%iger Beladung (7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d).**

<b>Gesamte Gasproduktion</b>	l CH <sub>4</sub>	15675,8
<b>Versuchstage</b>	d	8
<b>stündliche Gasproduktion</b>	l CH <sub>4</sub> /h	81,6
<b>Gesamtabbau im Fermenter</b>	kg	44,8
<b>Gesamt eingebrachter CSB</b>	kg	64,5
<b>CSB-Abbau</b>	%	69

### 9.3.2.3 Verlauf TS und oTS

Der oTS-Gehalt verringert sich bei einer erhöhten Beladung von 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d um circa 70 % bezogen auf die zudosierte Menge an Substrat. In Abbildung 29 sind die Verläufe der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und in

der Hydrolyse dargestellt. Der TS-Wert in der Hydrolyse schwankt wie bei der 100 %igen Beladung, da dieser vom Trockensubstanzgehalt des Trebers und der Hefe abhängt, sowie dem Zudosieren von Wasser beim Anmischen.

Der TS- und oTS-Gehalt im Fermenter steigt kontinuierlich an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Organik nicht schnell genug abgebaut werden kann. Die Biogasanlage kann auf Dauer mit einer Beladung von  $7,3 \text{ kg oTS/m}^3\text{d}$  nicht betrieben werden, da es zu einer Anreicherung von schwer abbaubarer Organik und Mineralien kommen würde.

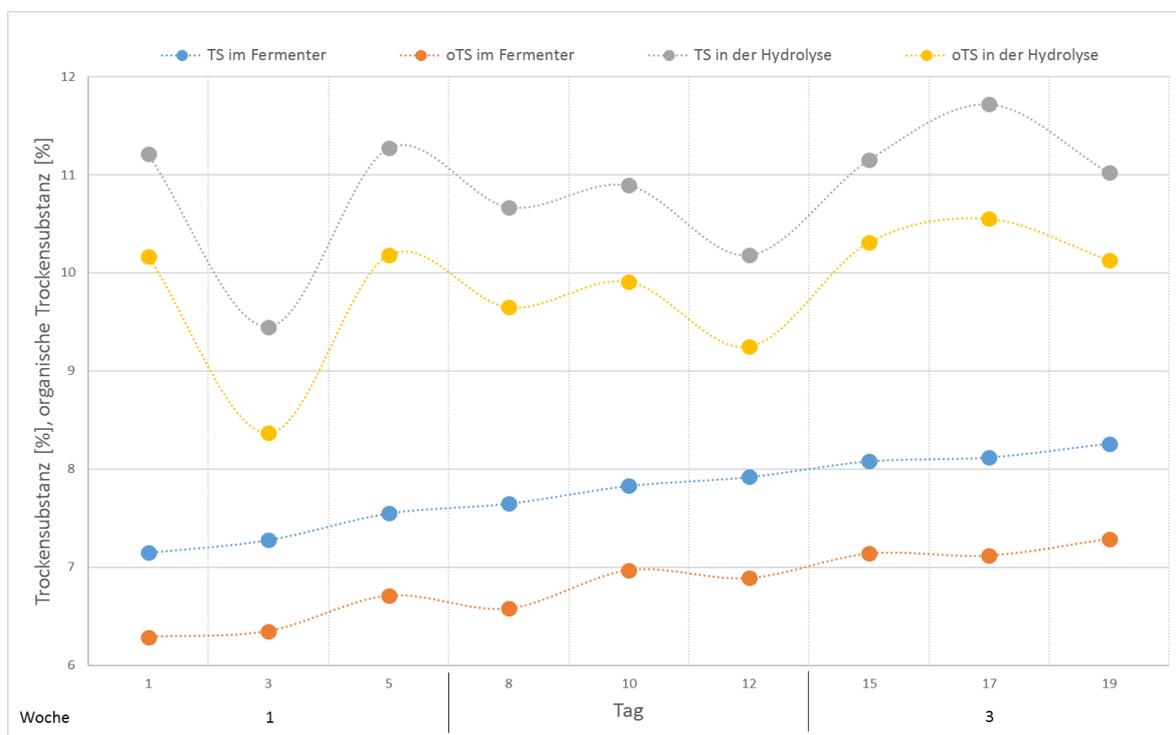
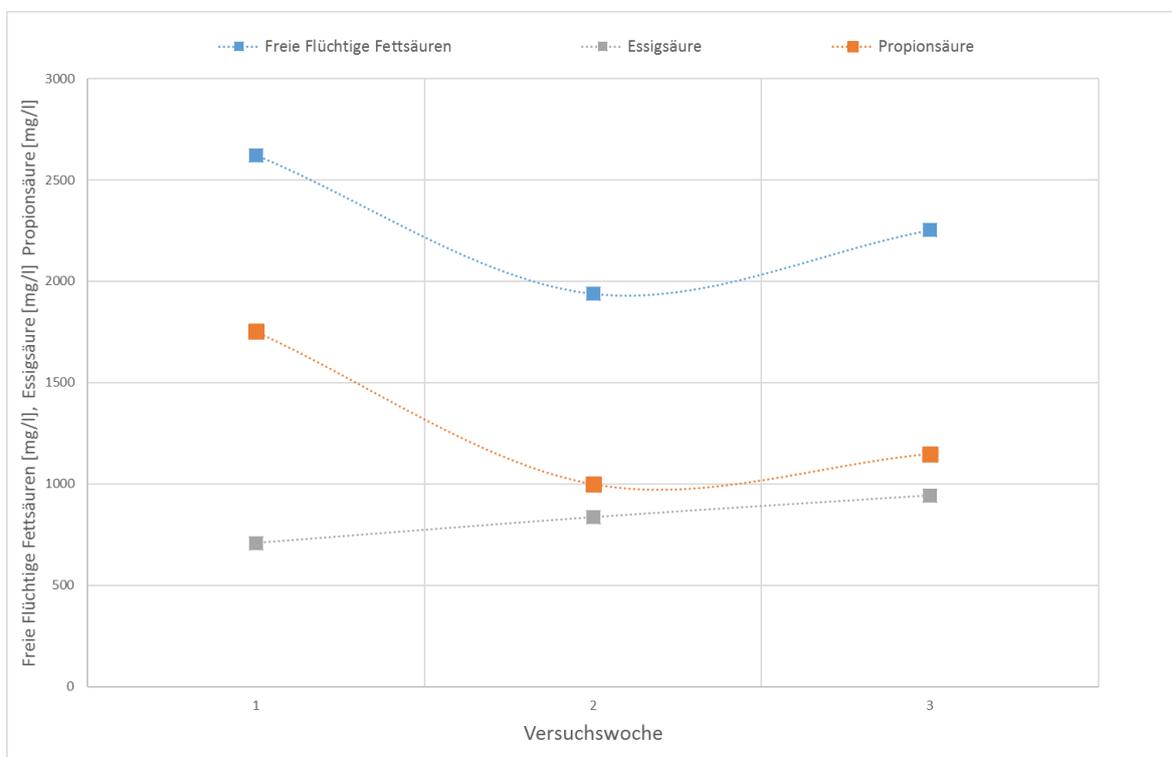


Abbildung 29: Verlauf der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und der Hydrolyse bei einer Beladung von  $7,3 \text{ kg oTS/m}^3 \text{ d}$ ; blau: TS im Fermenter; orange: oTS im Fermenter; grau: TS in der Hydrolyse; gelb: oTS in der Hydrolyse.

### 9.3.2.4 Fettsäureprofil

In Abbildung 30 sind die Verläufe der Fettsäuren und der freien flüchtigen Fettsäuren über die Zeit dargestellt.



**Abbildung 30:** Übersicht über die einzelnen Fettsäuren und gesamten flüchtigen Fettsäuren im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 7,3 kg oTS/m<sup>3</sup> d; blau: freie flüchtige Fettsäuren; grau: Essigsäure; orange: Propionsäure.

Durch die erhöhte Substratzufuhr liegt der Anteil der Propionsäure über jener der Essigsäure. Wäre der Versuch nicht abgebrochen worden, hätte diese Tatsache früher oder später zum Absterben der Mikroorganismen und zum Kippen der Biogasproduktion zugeführt [6].

### 9.3.3 Vergleich Biogasanlage Göss mit der Pilotanlage

Das Ziel der Diplomarbeit war es, die Vergleichbarkeit zwischen Pilot- und Großanlage zu überprüfen und Optimierungsmaßnahmen in der Pilotanlage durchzuführen. In Zukunft sollen die Biogasproduktion und die Analyse der Substrate im Pilotmaßstab durchgeführt und dann auf den Großmaßstab übertragen werden. Bei Abweichungen zwischen den Ergebnissen der Pilot- und Großanlage, muss festgestellt werden, worauf diese rückzuführen sind und wie diese in Zukunft minimiert werden können. Durch die Variation der Parameter organische Beladungsrate und Verweilzeit soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse von der Pilot- in die Großanlage überprüft werden. Weiters soll die Grenzbelastbarkeit der Pilotanlage untersucht werden.

Für die 100% Beladung wurden folgende Parameter im Fermenter verglichen:

- Bilanzierung
- Organische Trockensubstanz
- $\text{NH}_4\text{-N}$  Verlauf
- Organische Beladungsrate und  $\text{CH}_4$ - Konzentration

Die Datenerhebung der Großanlage unterscheidet sich von der Pilotanlage. Bei der Pilotanlage erfolgt die Analyse bei der IFA Tulln wöchentlich, bei der Großanlage sieht die Prozesskontrolle eine Probenahme für die IFA Tulln alle 2 Wochen vor.

### 9.3.3.1 Bilanzierung

Die Ermittlung der Bilanzen der Großanlage erfolgte gleich wie für die Pilotanlage. Der einzige Unterschied liegt in der Festlegung der Systemgrenzen. Bei der Großanlage wird das gesamte Gasvolumen und die einzelnen Gaskonzentrationen erfasst (Fermenter, Hydrolyse, Nachfermenter). Bei der Pilotanlage hingegen werden nur der Fermenter und die Hydrolyse bilanziert. Der Nachfermenter befindet sich aus prozesstechnischen Gründen bei der Pilotanlage außerhalb der Systemgrenze (Lagerung des Gärrestes in einen 1.000 l IBC). Mittels Bestimmung des Restgaspotentials konnten Groß- und Pilotanlage verglichen werden. In Tabelle 36 sind die Daten aus dem Batchversuch zur Bestimmung des Restgaspotentials im Nachfermenter der Pilotanlage zusammengefasst. Für die Pilotanlage ergibt sich eine Gasausbeute im Nachfermenter von 9,4 vol%.

**Tabelle 36: Daten aus dem Batch-Versuch zur Ermittlung des Restgaspotentials bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m<sup>3</sup> d.**

<b>Restgaspotential Biogas</b>	NI Biogas/kg oTS	153,1
<b>Restgaspotential CH<sub>4</sub></b>	NI CH <sub>4</sub> /kg oTS	99,5
<b>Substratmenge</b>	kg oTS/h	0,06
<b>CH<sub>4</sub> – Fluss Fermenter</b>	NI CH <sub>4</sub> /h	63,8
<b>CH<sub>4</sub> – Fluss Nachfermenter</b>	NI CH <sub>4</sub> /h	6,0
<b>Gasausbeute Fermenter</b>	%	78,2
<b>Gasausbeute Nachfermenter</b>	%	9,4
<b>Gesamte Gasausbeute</b>	%	<b>87,6</b>

Tabelle 37 zeigt die Gegenüberstellung von Groß- und Pilotanlage. Bei der Pilotanlage ist neben der Methangasausbeute zusätzlich das Restgaspotential des Nachfermenters angegeben.

Der Ergebnisvergleich zeigt, dass Prozessveränderungen in der Pilotanlage auf die Großanlage in Göss übertragen werden können. Betrachtet man die Gesamtmethan- ausbeute, so erhält man 87,6 % Methan- ausbeute mittels Pilotanlage und 86 % mittels Großanlage. Die Abweichung von circa 2 % zwischen den beiden Anlagen lässt sich durch die Problematik beim Anmischen der Substrate erklären. In der Großanlage Göss erfolgt das Anmischen der Substrate mit dem Fermenterschläm- im „Bio-Mix“. Durch das vollautomatische Vermischen ist der auf die Substratzufuhr bezogene Fehler in der Gasausbeute geringer als bei der Pilotanlage, da die ermittelte Substrat- menge genauer bestimmbar ist. Eine Vollautomatisierung ist aus Prozess- und Kos- tengründen bei der Pilotanlage nicht möglich. Aus diesem Grund muss bei der Bilan- zierung mit Abweichungen gerechnet werden.

**Tabelle 37: Gegenüberstellung der Biogasausbeuten und des Restgaspotentials der Groß- und Pilotanlage.**

	<b>Methangasausbeute</b>	<b>Restgaspotential Nachfermenter</b>
	<b>[%]</b>	<b>[%]</b>
<i>Pilotanlage</i>	78,2	9,4
<i>Großanlage</i>	86	-

### 9.3.3.2 Verlauf der organischen Trockensubstanz

Abbildung 31 zeigt den Verlauf der organischen Trockensubstanz im Fermenter der Groß- und Pilotanlage.

Aufgrund der unterschiedlichen Art der Anmischung der Substrate der Groß- und Pi- lotanlage sowie der Lagerung der Substrate im Kühlraum vor der Fütterung in die Pi- lotanlage, schwanken die oTS-Werte. In der Großanlage erfolgt die Anmischung in einem Verhältnis von 1:3,5 (Substrat:Gärrest) im Bio-Mix und bei der Pilotanlage im Verhältnis von 1:2 händisch.

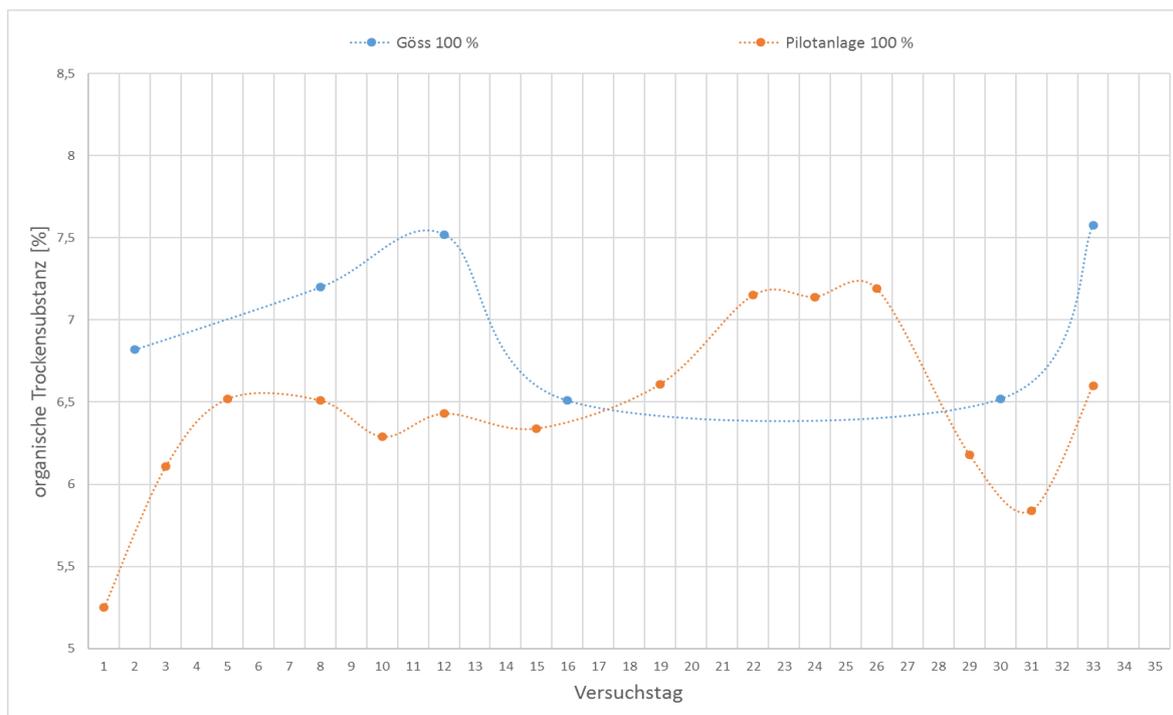


Abbildung 31: Darstellung der organischen Trockensubstanz für den Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage.

### 9.3.3.3 pH-Wert

Der Vergleich des pH-Wertes im Fermenter zeigt, dass sich dieser unabhängig von der Beladung kaum verändert (Abbildung 32). Er pendelt sich bei der Pilot- und Großanlage ungefähr bei 8 ein. Die Schwankungen können auf die Substratzufuhr rückgeführt werden, da der TS-Wert des Trebers und der Hefe variiert.

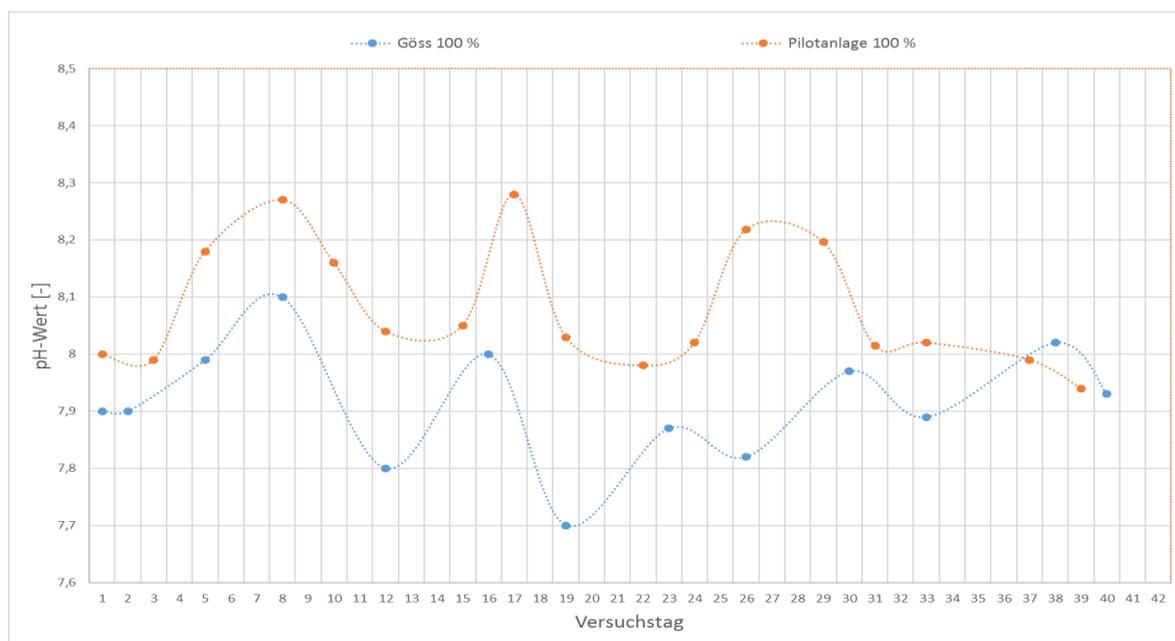


Abbildung 32: Darstellung des pH-Wertes im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage.

### 9.3.3.4 NH<sub>4</sub>-N Verlauf

Abbildung 33 zeigt den NH<sub>4</sub>-N Verlauf im Fermenter der Pilot- und Großanlage. Für die Großanlage erfolgte über die Versuchszeit nur eine Analyse des Gesamtstickstoffes.

Die Werte der Großanlage übersteigen jene der Pilotanlage um knapp 40 %. Der Grund liegt im unterschiedlich hohen Mineralisierungsgrad. Bei der Pilotanlage werden ca. 65 % und bei der Großanlage 75 % des Gesamtstickstoffs in Ammonium umgesetzt. Ein Grund für den höheren Umsetzungsgrad liegt an dem in der Großanlage beheizten Nachfermenter (T=40 °C). Durch die höhere Temperatur erfolgt die Umsetzung von Stickstoff in Ammonium schneller. Bei der Pilotanlage wird der Nachfermenter hingegen nicht beheizt (T=20 - 25 °C), das die geringere NH<sub>4</sub>-N Konzentration erklärt. Um die komplette Substratzufuhr nach dem Anmischen zu gewährleisten, wurden die Leitungen mit Wasser gespült. Durch das Einbringen von Wasser in das System kommt es zur Verdünnung des Substrates und keinem weiteren Anstieg der NH<sub>4</sub>-N Konzentration.

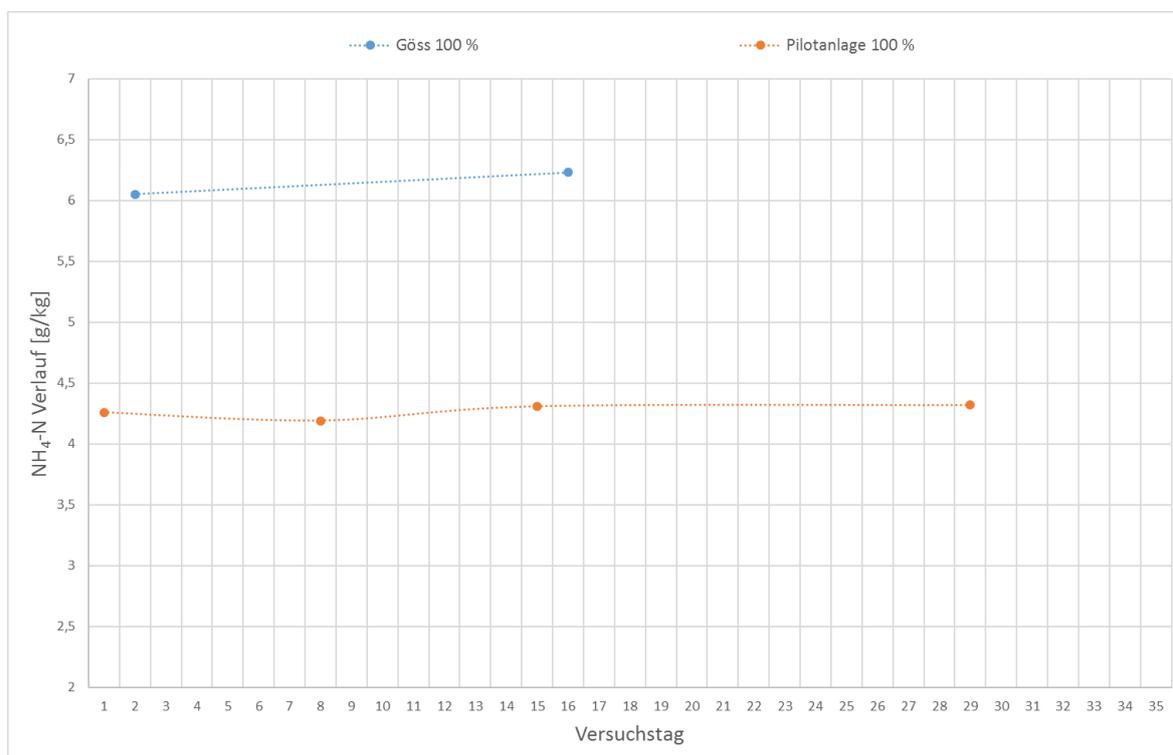


Abbildung 33: Darstellung des NH<sub>4</sub>-N Verlaufs im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage.

### 9.3.3.5 Organische Beladungsrate und CH<sub>4</sub>-Konzentration

Um eine Aussage über die Effizienz der Anlage bezogen auf die CH<sub>4</sub> – Konzentration zu erhalten, erfolgt die Darstellung der Konzentration in Abhängigkeit der organischen Beladungen in Abbildung 34. Die Schwankungen der CH<sub>4</sub>-Konzentration der Großanlage werden auf die unregelmäßige Substratzufuhr in Fermenter rückgeführt. Wie in Kapitel 7.3 angesprochen, variiert die Fütterungsmenge je nach Energiebedarf der Brauerei Göss. In der Pilotanlage hingegen wird alle zwei Stunden die gleiche Menge an Substrat zugefüttert.

In der Pilot- und Großanlage wird eine ähnlich hohe Methangaskonzentration bei einer 100 %igen Beladung erreicht. Es ist eine direkte Vergleichbarkeit zwischen Pilot- und Großanlage festzustellen. Eine erhöhte Beladung von 150 % spiegelt sich in der Reduktion der CH<sub>4</sub>-Konzentration im Gas wieder.

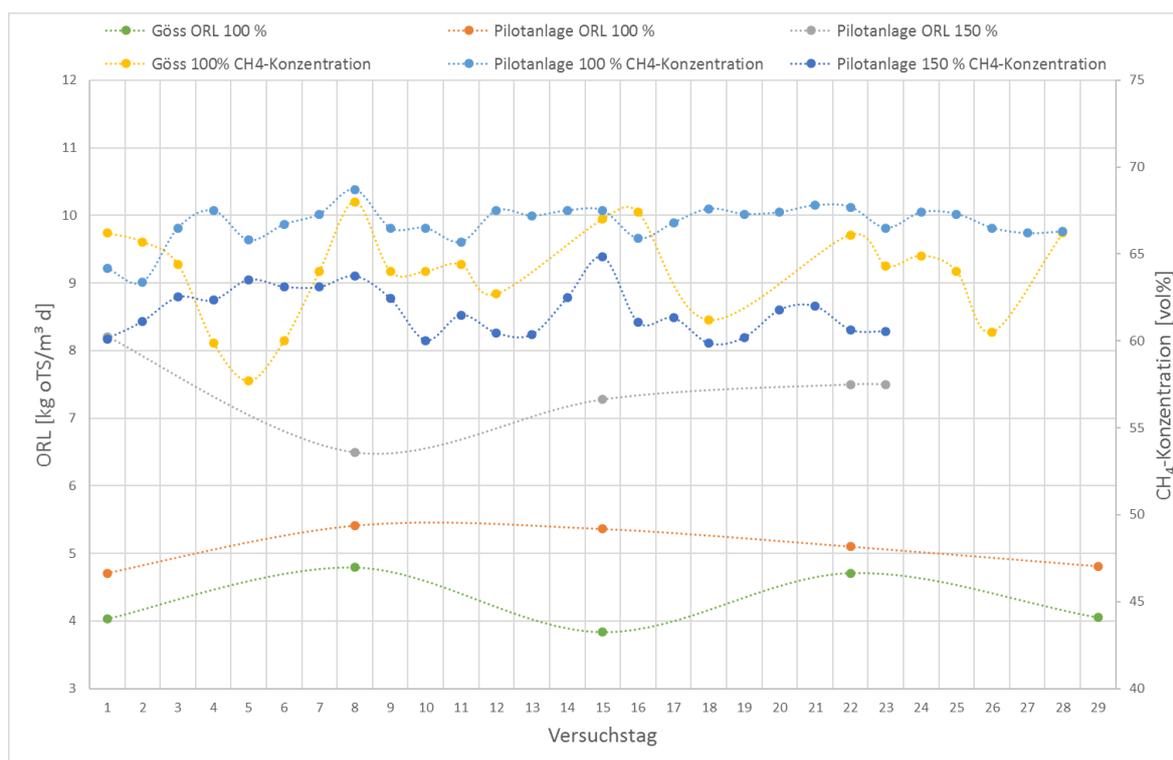


Abbildung 34: Darstellung der Beladungsrate und CH<sub>4</sub>-Konzentration im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: CH<sub>4</sub>-Konzentration Göss; gelb: CH<sub>4</sub>-Konzentration Pilotanlage; grün: ORL Göss; orange: ORL Pilotanlage.

## 10 Zusammenfassung

Im Rahmen der Diplomarbeit erfolgte neben der Inbetriebnahme einer Biogaspilotanlage die Charakterisierung der Ausgangssubstrate mittels Laborversuchen und Batch-Test zur Bestimmung des Gaspotentials. Weiters wurde ein Vergleich zwischen Großanlage in Göss und der Pilotanlage durchgeführt.

Bei den eingesetzten Substraten handelt es sich um Hefe und Treber und dem Reststoff Kieselgur aus der Bierproduktion der Brauerei Göss. Die anfallenden Substrate und der Reststoff wurden auf ihre chemischen Eigenschaften am IFA Tulln untersucht. Laut der chemischen Analyse eignen sich beide Substrate für die Umsetzung in der Biogasanlage. Kieselgur kann aus chemischer Sicht den Substraten beigemischt werden, trägt aber aufgrund der geringen organischen Trockensubstanz kaum zur Gaserzeugung bei.

Bei der Inbetriebnahme der Pilotanlage wurden substratabhängige und anlagenabhängige Problemstellungen identifiziert. Die substratabhängigen waren die Sinkgeschwindigkeit der Kieselgur, welche zu verstopften Leitungen und Probenahmestellen führte und die Volumenvergrößerung der Substrate in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses Treber und Hefe. Die Kieselgur wurde in weiterer Folge sowohl in der Pilot- als auch in der Großanlage nicht mehr dem Substrat beigemengt. Durch Definition einer maximalen Füllmenge in Abhängigkeit der Substratzusammensetzung wurde ein Überlaufen der Hydrolysebehälter verhindert. Weiters wurden substratbedingte Druckstöße in den Rohrleitungen beobachtet, durch Öffnen der Regelventile an den Behälteroberseiten sowie Nachspülen der Zuführungsleitungen wurde dem entgegengewirkt. Der Gasaustritt kann ungehindert in die Hydrolysebehälter erfolgen.

Die anlagenabhängigen Problemstellungen beinhalten Schwierigkeiten bei der Füllstandsmessung, welche durch die Schaumbildung und durch die Positionierung der Druckmessung begründbar sind. Der Einbau eines geeigneten Messsystems (Radar) ist in Umsetzung. Weiteres waren zu Beginn thermische Durchflusssensoren eingebaut, die für die Messung von feuchten Gasen nicht geeignet sind. Im Rahmen der Arbeit wurde die Messung mit Coriolis-Durchflussmessern empfohlen, welche ebenfalls eingebaut werden.

Die Gasausbeute wurde in der Pilotanlage mit zwei Betriebspunkten untersucht, der erste Betriebszustand entspricht einer Nennbelastung in der Großanlage von 100 %, im zweiten Betriebspunkt wurde ein Extremwert von 150% Beladung gefahren, um die Anlage einem „Stresstest“ zu unterziehen.

Mit der 100 % Beladung im Pilotmaßstab wurden die beiden Anlagen beziehungsweise die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus der Pilotanlage auf den Großmaßstab geprüft. Die Bilanzierung der Pilot- und Großanlage unterscheidet sich durch die Systemgrenzen, während im Großbetrieb die gesamte produzierte Gasmenge und -qualität aufgezeichnet wird, werden in der Pilotanlage nur die Mengen und Konzentrationen vom Fermenter und den Hydrolysebehältern erfasst. Um die Bilanzen vergleichbar zu machen, wurde mittels Restgaspotentialanalyse das theoretisch produzierte Gasvolumen im Nachfermenter bestimmt und der Gasausbeute zugerechnet. In Pilot- und Großanlage sind bei einem Betrieb unter Vollast Gasausbeuten von rund 85 % der theoretischen Gasausbeute erreichbar. Dieser Wert ist ein für Biogasanlagen üblicher Wert.

Der pH-Wert der Fermenter schwankt in der Groß- oder Pilotanlage zwischen 7,9 und 8,1. Abweichungen zeigen sich in der organischen Trockensubstanz, welche in der Großanlage um circa 1 gew% höher ist, was auf die Zufütterungsbedingungen zurückgeführt werden kann. Abweichungen im Gesamtstickstoff und im  $\text{NH}_4\text{-N}$  Verlauf der Pilot- und Großanlage stehen in Zusammenhang mit dem höheren Mineralisierungsgrad in der Großanlage. Mit höherer Temperatur steigt der Mineralisierungsgrad, während der Nachfermenter in der Großanlage bei einer Temperatur von 40 °C betrieben wird, wird der Nachfermenter der Pilotanlage bei Umgebungstemperatur gelagert.

Der Vergleich der organischen Beladungsrate mit der  $\text{CH}_4$  - Konzentration im Fermenter zeigt, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen Beladung und Gasqualität gibt. Die Gaskonzentration in der Großanlage schwankt aufgrund der Fütterungsbedingungen (keine gleichmäßige Fütterung über die Woche). Die Ergebnisse der Pilotanlage zeigen, dass mit steigender Beladung, die  $\text{CH}_4$ -Qualität abnimmt.

Aufgrund der guten Übertragbarkeit der Ergebnisse vom Pilot- in den Großmaßstab wird die Anlage in Zukunft für die Optimierung, die Variation von organischen Beladungsraten und für begleitende Messungen bei weiteren Inbetriebnahmen von Biogasanlagen der BDI-BioEnergy International AG verwendet.

## Literaturverzeichnis

- [1] W. Bischofsberger, N. Dichtl, K.-H. Rosenwinkel, and C. F. Seyfried, *Anaerobtechnik*. 2005.
- [2] "Nationale Erfordernisse und Hemmnisse für die Genehmigung und den Betrieb von Biogas/ Biomethan-Anlagen in Österreich," 2012.
- [3] "Biogas," Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., p. 44, 2012.
- [4] B. Eder and H. Schulz, *Biogas Praxis*, 3. Auflage. Freiburg, 2006.
- [5] "Technische Grundlage für die Beurteilung von Biogasanlagen," Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit, 2003.
- [6] H. Döhler, H. Eckel, N. Fröba, S. Grebe, J. Grube, S. Hartmann, A. Hauptmann, D. Horlacher, and C. Horn, *Faustzahlen Biogas*. Darmstadt, 2013.
- [7] "Leitfaden - Biogas," Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2013.
- [8] R. Pohling, *Chemische Reaktionen in der Wasseranalyse*. Springer-Verlag, 2015.
- [9] H.-D. Tscheuschner, *Grundzüge der Lebensmitteltechnik*, 3. Auflage. 2004.
- [10] G. Henkelmann, K. Meyer zu Köcker, J. Götz, and J. Beck, "Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses und Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung," Bayer. Landesanstalt für Landwirtschaft, 2010.
- [11] "Renewable Energy Concepts." [Online]. Available: <http://www.renewable-energy-concepts.com/german/sonne-wind-biomasse.html>. [Accessed: 25-May-2016].
- [12] J. Peters, "Steuerung von Biogasanlagen."
- [13] J. Liebetrau, D. Pfeiffer, and D. Thrän, "Messmethodensammlung Biogas Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich," Schriftenr. des BMU-Förderprogramms "Energetische Biomassenutzung," 2015.
- [14] M. Lili, G. Biró, E. Sulyok, M. Petis, J. Borbély, and J. Tamás, "Novel approach on the basis of fos/tac method," *Risk Factors Environ. Food Saf.*, vol. XVII, pp. 713–718, 2011.
- [15] "Vergärung organischer Stoffe," Verein Dtsch. Ingenieure, 2004.
- [16] "Kurzbericht : Biomethanpotenzial Biertreber," 2016.
- [17] "Kurzbericht : Biomethanpotenzial Hefe," 2016.
- [18] W. Gabauer, J. Stiel, and G. Voitl, "Untersuchung zur anaeroben Abbaubarkeit," 2013.
- [19] P. Adler, E. Billig, A. Brosowski, J. Daniel-Gromke, I. Falke, and E. Fischer, *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung*. 2014.
- [20] E. Wiberg and A. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, 1985.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Versuchsaufbau Batch-Versuch der Fa. „Ritter“: a) Milligascounter mit Gasschläuchen; b) Gasflaschen mit integrierten Rührer. ....	26
Abbildung 2: Milligascounter der Fa. Ritter: In der Mitte der Abbildung befindet sich der Hohlkippwürfel, dessen Spitze gerade noch in die Salzsäure eintaucht; der rote Pfeil symbolisiert das obere Ende des Hohlkippwürfels. ....	27
Abbildung 3: Fließbild der Pilotanlage; orange Linie: Gasfluss zur Messstelle; blaue Linie: Stoffstrom zwischen den Behältern.....	29
Abbildung 4: Screenshoot der Prozessleitsoftware „automation X“ zur Steuerung der Pilotanlage.....	31
Abbildung 5: Biogasanlage der Brauerei Göss am Standort Leoben; a) Technikum, b) Fermenter, c) Hydrolyse, d) Nachfermenter mit Gasblase.....	33
Abbildung 6: Darstellung der Substratmengen (Treber und Hefe) zur Fütterung in den Fermenter; die Mengen variieren über die Woche.....	35
Abbildung 7: Anmischen des Inoculums mit Treber (links) und anschließende Fütterung in die Hydrolysebehälter (rechts). ....	40
Abbildung 8: Screenshot Druckverlauf im Hydrolysebehälter T1: Der konstante Druckverlauf (grüner Pfeil) weist auf eine Verstopfung in der Rohrleitung hin.....	46
Abbildung 9: Offene Ventile an den Behälteroberseiten um abgeschlossene Rohrleitungen und damit verbundene Druckstöße zu unterbinden.....	47
Abbildung 10: Durch das Überfüllen der Hydrolysebehälter verursachte Probleme: a) Hydrolyseschaum in der Gaskonzentrationsmessdose; b) Durch den Siphon ausgetretener Schaum an der Behälteraußenseite.....	48
Abbildung 11: Theoretische Sinkgeschwindigkeit nach Stokes für blau: Wasser; rot: Gärrest mit Viskosität 0.004 kg·m/s und grau Gärrest mit 0,015 kg·m/s. ....	51
Abbildung 12: Beobachtung des Absinkverhaltens von Kieselgur im Messzylinder, links homogen durchmische Kieselgur in Wasser; mitte: Messzylinder nach 30 min; rechts: Meszylinder nach 2 Stunden. ....	52
Abbildung 13: Abgesunkene Kieselgur am unteren Austrittsstutzen des kontinuierlich gerührten Laborreaktors. ....	53
Abbildung 14: Reaktorversuch nach 1,5 Stunden Verweilzeit bei 10 mPas (links) und 5 mPas (rechts).....	53
Abbildung 15: Abscheidung von Kieselgur in Prozent; die rote Linie symbolisiert den Abscheidegrad nach 2 Stunden Versuchszeit.....	54
Abbildung 16: Probenvorbereitung zur Evaluierung der Substrate, V1:Originalmenge Hefe und Treber; V2: doppelte Menge Treber, keine Hefe; V3: doppelte Menge Hefe, kein Treber; V4: Hälfte an Hefe, Hälfte an Treber. ....	55
Abbildung 17: Proben nach zwei Stunden Verweilzeit bei 38 °C, von rechts nach links: V1:Originalmenge Hefe und Treber; V2: doppelte Menge Treber, keine Hefe; V3: doppelte Menge Hefe, kein Treber; V4: Hälfte an Hefe, Hälfte an Treber. ....	56

Abbildung 18: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Referenzversuches; rot und grün: Doppelbestimmung mit Zucker; blau, orange und grau: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 3,4 Tagen. ....	59
Abbildung 19: Graphische Auswertung des Durchflusses des Referenzversuches; rot und grün: Doppelbestimmung mit Zucker; blau, orange und grau: Referenzproben ohne Substrat. ....	59
Abbildung 20: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Versuches mit Treber; violett, braun und blau: Bestimmung mit Treber; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 7 Tagen. ....	60
Abbildung 21: Graphische Auswertung des Gasdurchflusses des Versuches mit Treber; violett, braun und blau: Bestimmung mit Treber; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat. ....	61
Abbildung 22: Graphische Auswertung des Gesamtvolumens des Versuches mit Hefe; violett, braun und blau: Bestimmung mit Hefe; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat; die rote Linie symbolisiert einen Abbau von 80 % der Organik nach 2,5 Tagen. ....	63
Abbildung 23: Graphische Auswertung des Gasdurchflusses des Versuches mit Hefe; violett, braun und blau: Bestimmung mit Hefe; rot und grün: Referenzproben ohne Substrat. ....	63
Abbildung 24: Gegenüberstellung der zwei Rührer für die Gaspotentialanalyse der Firma Ritter; links: „alter“ Rührer; rechts: „neuer“ Rührer. ....	66
Abbildung 25: Verlauf der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und der Hydrolyse über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: TS im Fermenter; orange: oTS im Fermenter; grau: TS in der Hydrolyse; gelb: oTS in der Hydrolyse. ....	72
Abbildung 26: Darstellung des pH-Werts im Fermenter und der Hydrolyse über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: pH-Wert im Fermenter; grau: pH-Wert in der Hydrolyse. ....	73
Abbildung 27: Übersicht über die einzelnen Fettsäuren und gesamten flüchtigen Fettsäuren im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: freie Flüchtige Fettsäuren, grau: Essigsäure, orange: Propionsäure. ....	74
Abbildung 28: NH <sub>4</sub> -N und TKN Verlauf im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: NH <sub>4</sub> -N Verlauf, grau: TKN Verlauf. ....	75
Abbildung 29: Verlauf der Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Fermenter und der Hydrolyse bei einer Beladung von 7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: TS im Fermenter; orange: oTS im Fermenter; grau: TS in der Hydrolyse; gelb: oTS in der Hydrolyse. ....	78
Abbildung 30: Übersicht über die einzelnen Fettsäuren und gesamten Flüchtigen Fettsäuren im Fermenter über die Versuchszeit bei einer Beladung von 7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d; blau: freie flüchtige Fettsäuren; grau: Essigsäure; orange: Propionsäure. ....	79
Abbildung 31: Darstellung der organischen Trockensubstanz für den Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage. ....	82
Abbildung 32: Darstellung des pH-Wertes im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage. ....	82
Abbildung 33: Darstellung des NH <sub>4</sub> -N Verlaufs im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: Göss; orange: Pilotanlage. ....	83

---

Abbildung 34: Darstellung der Beladungsrate und CH<sub>4</sub>-Konzentration im Fermenter der Biogasanlage in Göss und der Pilotanlage bei 100 %iger Beladung; blau: CH<sub>4</sub>-Konzentration Göss; gelb: CH<sub>4</sub>-Konzentration Pilotanlage; grün: ORL Göss; orange: ORL Pilotanlage. .... 84

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Einfluss der Stoffgruppen auf die Methanausbeute und den Methangehalt [4].	4
Tabelle 2: Prozentuelle Verteilung der Komponenten im Biogas [4], [3].	7
Tabelle 3 Chemische Eigenschaften von Biogas [5].	8
Tabelle 4: Empfohlene Konzentrationsbereiche für die im Fermenter vorkommenden Fettsäuren [6].	13
Tabelle 5: FOS/TAC Bereiche und Empfehlungen [14].	18
Tabelle 6: Theoretische Gasausbeute und theoretische Gaszusammensetzung bei der Vergärung von Kohlenhydrat, Fett und Protein [15].	20
Tabelle 7: Chemische Analyse des Biertreibers [16].	22
Tabelle 8: Chemische Analyse der Hefe [17].	23
Tabelle 9: Chemische Analyse der Kieselgur [18].	24
Tabelle 10: Auflistung der für die Biogasproduktion in der Pilotanlage relevanten Behälter.	28
Tabelle 11: Auflistung der im Betrieb benötigten Pumpen.	29
Tabelle 12: Prozessparameter und die zugehörigen Messsysteme.	30
Tabelle 13: Prozesssteuerung mit bereits vorinstallierten Programmen mit den zugehörigen Parametern.	32
Tabelle 14: Konstruktive Details und Betriebsdaten der Biogasanlage der Brauerei Göss. ....	34
Tabelle 15: Auflistung der in Formel 7 enthaltende Abkürzungen.	38
Tabelle 16: Auflistung der Betriebsparameter in Göss und der Pilotanlage.	40
Tabelle 17: Prozentuelle Bestandteile der in den Spurenelementen enthaltenden Stoffe.	50
Tabelle 18: Volumenvergrößerung der einzelnen Ansätze im Laborversuch.	56
Tabelle 19: Daten aus dem Gaspotentialtest: Referenzversuches mit Zucker.	58
Tabelle 20: Bestimmung der theoretischen Biogasausbeute [Nl/kg oTS] für den Referenzversuch mit Zucker.	58
Tabelle 21: Auflistung der im Batch-Versuch erhaltenen theoretischen Gasausbeuten [Nl/kg oTS] für Treber.	62
Tabelle 22: Auflistung der im Batch-Versuch erhaltenen theoretischen Gasausbeuten [Nl/kg oTS] für Hefe.	64
Tabelle 23: Zusammenfassung der Daten von gerührten und nicht gerührten Proben.	65
Tabelle 24: Bestimmung des mittleren Gasverlustes von gerührten zu nicht gerührten Proben der Gaspotentialanalyse.	65
Tabelle 25: Gegenüberstellung der Gaspotentialergebnisse mittels Batchtest der Fa. Ritter und der IFA Tulln.	66
Tabelle 26: Auflistung der anfallenden Substratmengen bei der Bierproduktion der Brauerei Göss für eine Auslastung von 100%.	68
Tabelle 27: Bestimmung der Zuzuführenden Substratmenge in die Pilotanlage in Grambach in [kg/w].	68

---

Tabelle 28: Bestimmung der zuzuführenden Substratmengen in Kilogramm pro Tag in die Pilotanlage. ....	68
Tabelle 29: Zusammenfassung der Wochenbilanzen für eine Beladungsrate von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d. ....	69
Tabelle 30: Bilanzierung der Pilotanlage über 4 Wochen bei einer organischen Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d. ....	70
Tabelle 31: Bestimmung des CSB-Abbaugrades für eine 100%ige Beladung im Fermenter (4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d). ....	71
Tabelle 32: Erstellung einer CSB-Gesamtbilanz für die Versuchsdauer von 4 Wochen bei 100%iger Beladung (4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d). ....	71
Tabelle 33: Bilanzierung der Pilotanlage über 1 Woche bei einer organischen Beladung von 7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d. ....	76
Tabelle 34: Bestimmung des CSB-Abbaugrades für eine 150%ige Beladung im Fermenter (7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d). ....	77
Tabelle 35: Erstellung einer CSB-Gesamtbilanz für die Versuchsdauer von einer Woche bei 150%iger Beladung (7,3 kg oTS/m <sup>3</sup> d). ....	77
Tabelle 36: Daten aus dem Batch-Versuch zur Ermittlung des Restgaspotentials bei einer Beladung von 4,6 kg oTS/m <sup>3</sup> d. ....	80
Tabelle 37: Gegenüberstellung der Biogasausbeuten und des Restgaspotentials der Groß- und Pilotanlage. ....	81

## Formelverzeichnis

Formel 1 Acetoclastische Bildung von Methangas.....	10
Formel 2 Hydrogenotrophe Bildung von Methangas.....	10
Formel 3: Bestimmung des FOS/TAC-Wertes nach FAL [13].....	17
Formel 4 Bestimmung des Trockenrückstandes nach DIN ISO 11465 .....	19
Formel 5 Bestimmung des Glühverlustes nach EN 12879:2000 .....	19
Formel 6: Verhältnis von Substrat zu Impfschlamm .....	37
Formel 7: Berechnung des Gasvolumens im Normzustand.....	38
Formel 8: Berechnung der Sinkgeschwindigkeit nach Stokes .....	50
Formel 9: Reduktion des dreiwertigen Eisen unter anaeroben Bedingungen zum zweiwertigen Eisen.....	57
Formel 10: Reaktion zweiwertiges Eisen mit Schwefelwasserstoff zu Eisensulfid und Wasser .....	57