

Hochschule Merseburg
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
Green Engineering

&

Deutsches Biomasseforschungszentrum



Bachelorarbeit zum Thema:

**Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in
Kombination mit Gärrestaubbereitung mittels Anammox
im Pilotmaßstab**

Zur Erlangung des Grades: Bachelor of Engineering

Vorgelegt von:

Abdel'ilah Najimi

Abgabedatum: 25.01.2023

Erstgutachterin:

Frau Prof. Dr.-Ing. Hilke Würdemann (Hochschule Merseburg)

Zweitgutachterin:

Frau Dr. Franziska Schäfer (DBFZ)

Aufgabenstellung für die Bachelorarbeit

Thema: Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate in Kombination mit Gärrestaufbereitung mittels Anammox im Pilotmaßstab

Betreuer: 1. Gutachter: Frau Prof. Dr.-Ing. Hilke Würdemann
2. Gutachter: Frau Dr. Franziska Schäfer

Bearbeiter: Abdelilah Najimi, Studiengang: Green Engineering - Gestaltung nachhaltiger Prozesse
Immatrikulationsnummer: 26218

Aufgabenstellung / Veranlassung:

Ein hohes Aufkommen an Flüssigmist (129 Mio. t) und Festmist (28 Mio. t) pro Jahr in Deutschland stellt ein großes Potenzial zur energetischen Nutzung in Biogasanlagen dar, das bislang nur zu 53 % genutzt wird. Gründe für das ungenutzte Potenzial sind unter anderem prozessbiologische (Stickstoff-Hemmung) und ggf. verfahrenstechnische Probleme beim Einsatz größerer Anteile stickstoffreicher Substrate (z.B. Hühnermist). Dem ungenutzten Potenzial gegenüber besteht ein gesteigerter Bedarf der Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe bei Nawaro-Anlagen, die perspektivisch den Nawaro Anteil reduzieren wollen/müssen. Eine Option den Festmistanteil weiter zu erhöhen bieten aerobe Verfahren zur biologischen Stickstoffreduzierung (Nitrifikation/ Denitrifikation und Anammox) der Gärreste, die als Rezirkulat zum Anmischen der festen Substrate genutzt werden. Die Anwendung dieser für die Abwasserbehandlung entwickelten Verfahren auf Gärreste ist ein relativ neuer Ansatz, der aber schon in einigen Praxisanlagen umgesetzt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Vergärung einer landwirtschaftlichen Substratmischung mit hohem Hühnermist Anteil und die nachfolgende Behandlung der Gärreste (Stickstoffreduzierung) mittels Anammox-Verfahren an einer Pilotanlage untersucht werden. Der Betrieb der Pilotanlage dient der Ermittlung von Kenngrößen (Ammoniumstickstoff-Gehalt, TKN-Umsatz) als Grundlage zur Massenbilanzierung für das Stoffstrommanagement an Praxisanlagen und zur Dimensionierung der biologischen Stickstoffreduzierung.

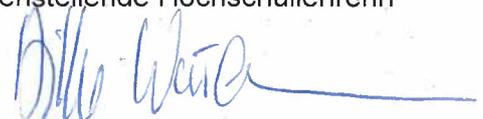
1. Literaturrecherche über Verfahren zur Vergärung stickstoffreicher Substrate und zur biologischen Stickstoffreduzierung in Gärresten
2. Betrieb der Pilotanlage zur Vergärung stickstoffreicher Substrate im Biogasreaktor und Behandlung des Gärmediums mittels Anammox Verfahren
3. Prozessanalytik und Auswertung der aufgenommenen Prozessparameter
4. Bewertung von Gasertrag und Prozessstabilität der Biogasreaktoren
5. Bewertung der Stickstoffreduzierung bei der Gärrest Behandlung mittels Anammox

Abzugebende Exemplare: 3 + PDF-Datei

Prof. Bernhard Neumann
Vorsitzender des Prüfungsausschusses



Prof. Hilke Würdemann
Themenstellende Hochschullehrerin



Kurzfassung

Die Zielsetzung dieser Bachelorarbeit besteht in der Untersuchung eines Verfahrens zur Gärrestauffbereitung im Pilotmaßstab. Dabei wird die anaerobe Behandlung von Wirtschaftsdüngern (Hühnerkot und Rindermist) mit einer aeroben Gärrestauffbereitung (Anammox) kombiniert. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Problematik der Stickstoffhemmung, die mit der Erhöhung des Anteils von stickstoffreichem Substrat verbunden ist. Zur Untersuchung des Prozesses wurde eine Pilotanlage betrieben, bestehend aus einem zweistufigen Gärprozess mit drei Reaktoren und einem anschließenden SBR-Reaktor für die Stickstoffeliminierung mittels des Anammox-Verfahrens. Die Anlage wurde auf verschiedene Parameter hin untersucht, darunter der pH-Wert, flüchtige organische Säuren wie Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure, und Stickstoffparameter wie Ammoniumstickstoff und Ammoniak. Im Anammox-Reaktor wurden zusätzlich Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und Hydrazin untersucht.

Die Ergebnisse der Biogasmessungen haben gezeigt, dass sowohl die Biogasausbeute als auch die Methanausbeute im optimalen Bereich lagen. Obwohl die Konzentration von Ammoniumstickstoff im Hauptfermenter den Grenzwert überschritt, hatte dies keine weitreichenden Auswirkungen auf die Biogasproduktion. Die Analysen im Anammox-Reaktor zeigten, dass ab dem 220. Tag die Ammoniumstickstoff-Konzentration eine stationäre Phase erreichte. In den letzten 53 Versuchstagen wurde ein durchschnittlicher Ammoniumstickstoff-Abbau von 28 % gemessen. Insgesamt zeigte die Pilotanlage keine signifikanten prozessbedingten Störungen. Wichtig ist jedoch zu beachten, dass für die Etablierung des Anammox-Verfahrens längere Einfahrzeiten erforderlich sind, um konstante Abbauraten zu erreichen. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die Umsetzung der Pilotanlage im Industriemaßstab mit einem zweistufigen Biogasprozess und einem Anammox-Verfahren grundsätzlich möglich ist, jedoch eine umfassende Anpassung des Prozesses in der Anfahrphase erfordert.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis	IV
Symbolverzeichnis	V
1. Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung	2
1.2 Biogasproduktion in Deutschland.....	2
2. Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Biogasprozess	5
2.1.1 Phasen des Biogasprozesses.....	5
2.1.1.1 Hydrolyse	5
2.1.1.2 Acidogenese	5
2.1.1.3 Acetogenese.....	6
2.1.1.4 Methanogenese	7
2.1.2 Prozessführung	8
2.1.3 Prozessparameter.....	9
2.1.3.1 Temperatur.....	9
2.1.3.2 Hydraulische Verweilzeit und Raumbelastung	9
2.2 Hemmung des Biogasprozesses	10
2.2.1 Stickstoffhemmung	11
2.2.2 Lösungsansätze zur Überwindung von Prozesshemmung	12
2.3 Anammox-Verfahren	13
3. Materialien und Methoden.....	17
3.1 Geräte und Chemikalien	17
3.2 Versuchsaufbau.....	19

3.3 Durchführung der Analysen.....	21
3.3.1 pH-Wert.....	22
3.3.2 FOS nach Kapp und FOS/TAC nach FAL.....	23
3.3.3 Stickstoffparameter	24
3.3.3.1 Ammoniumstickstoff.....	24
3.3.3.2 Ammoniak	24
3.3.3.3 Nitritstickstoff.....	25
3.3.3.4 Nitratstickstoff.....	25
3.3.3.5 Hydrazin	25
3.3.4 TS und oTS.....	26
3.3.5 CSB	26
3.3.6 Headspace-Gaschromatographie.....	27
4. Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1 Futtermittelanalyse.....	28
4.2 Biogasausbeute und Gasqualität	29
4.2.1 Biogasausbeute.....	29
4.2.2 Gasqualität.....	30
4.3 Verlauf des pH-Werts in den Reaktoren.....	34
4.4 Verlauf des FOS-Gehalts und des FOS/TAC	36
4.5 Säurespektrum	38
4.6 Verlauf der Stickstoff-Konzentration in der Pilotanlage	42
4.6.1 Stickstoff in den Biogasreaktoren	42
4.6.1.1 Ammoniumstickstoff in den Biogasreaktoren.....	42
4.6.1.2 Ammoniak im Hauptfermenter.....	43
4.6.2 Stickstoff im Anammox-Reaktor	45

4.6.2.1 Nitritstickstoff-, Nitratstickstoff- und Hydrazin-Konzentration im Anammox-Reaktor	45
4.6.2.2 Ammoniumstickstoff im Anammox-Reaktor	46
4.6.2.3 Ammoniumstickstoff-Abbau im Anammox-Reaktor	48
5. Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	52
Literaturverzeichnis	VI
Eidesstattliche Erklärung	X

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Substratzusammensetzung in Biogasanlagen in Deutschland (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2018a)	3
Abbildung 2: Reaktionswege der Fermentation (Reineke and Schlömann, 2020).....	6
Abbildung 3: Weltweite jährliche Entwicklung der Anzahl der installierten Anammox-Reaktoren und der gesamten Kapazität (Driessen and Hendrickx, 2021).....	14
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Pilotanlage	20
Abbildung 5: Wöchentlicher Plan für die Durchführung der Analysen.....	22
Abbildung 6: Absolute und spezifische Gasproduktion der gesamten Anlage	29
Abbildung 7: Gaszusammensetzung im Hydrolyse-Fermenter.....	31
Abbildung 8: Gaszusammensetzung im Hauptfermenter	32
Abbildung 9: Gaszusammensetzung im Nachgärer.....	32
Abbildung 10: Entwicklung des pH-Wertes in der gesamten Anlage.....	34
Abbildung 11: Entwicklung der FOS-Konzentration im Hauptfermenter und im Nachgärer	36
Abbildung 12: Entwicklung der FOS/TAC-Konzentration im Hauptfermenter und im Nachgärer.....	37
Abbildung 13: Entwicklung der Säurekonzentration im Hydrolyse-Fermenter.....	38
Abbildung 14: Entwicklung der Säurekonzentration im Hauptfermenter.....	39
Abbildung 15: Entwicklung der Säurekonzentration im Nachgärer	39
Abbildung 16: Entwicklung der Ammoniumstickstoff-Konzentration in den Biogasreaktoren	42
Abbildung 17: Entwicklung der Ammoniak-Konzentration im Hauptfermenter.....	44
Abbildung 18: Nitritstickstoff-, Nitratstickstoff- und Hydrazin-Konzentration im Anammox-Reaktor	45
Abbildung 19: Entwicklung der Ammoniumstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor sowie im Zulauf des Anammox-Reaktors.....	47

Abbildung 20: Schematische Darstellung der Veränderung der Ammoniumstickstoff-
Konzentration vor und nach der Substratzugabe 48

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Geräte	17
Tabelle 2: Verwendete Chemikalien	18
Tabelle 3: Verwendete Zusatzstoffe für den Gärprozess.....	19
Tabelle 4: Ergebnisse der Futtermittelanalyse der verwendeten Substrate	28
Tabelle 5: Abbaugrad bezogen auf Anammox-Reaktor und auf den Zulauf	49

Abkürzungsverzeichnis

AnAOB	<i>Anaerobe Ammonium oxidierende Bakterien</i>
AOB	<i>Ammonium oxidierende Bakterien</i>
CO ₂	<i>Kohlendioxid</i>
FFAP	<i>Free Fatty Acid Phase</i>
ggf.	<i>gegebenenfalls</i>
H ₂ S	<i>Schwefelwasserstoff</i>
HTK	<i>Hühnertrockenkot</i>
N ₂	<i>elementarer Stickstoff</i>
Nawaro	<i>nachwachsende Rohstoffe</i>
NH ₄ ⁺ -N	<i>Ammoniumstickstoff</i>
NO ₂ ⁻	<i>Nitrit</i>
NO ₃ ⁻	<i>Nitrat</i>
N-red-Anlage	<i>Stickstoff reduzierende Anlage</i>
SBR	<i>squencing batch reactor</i>
vgl.	<i>vergleiche</i>

Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
T	Temperatur	°C
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	g O ₂ /L
FOS	Flüchtige organische Säuren	mg/L
FOS/TAC	Flüchtige organische Säuren im Verhältnis zur Pufferkapazität	g FOS/g CaCO ₂
HRT	Hydraulische Verweilzeit	d
oTS	Organische Trockensubstanz	% _{TS}
TS	Trockensubstanz	% _{FM}
TKN	Gesamter Kjeldahl-Stickstoff	% _{FM}
OLR	Raumbelastung	kg o _{TS} / m ³ *d
t	Zeit	min

1. Einleitung

Im Dezember 2015 einigten sich 197 Staaten auf das Pariser Klimaabkommen, ein globales Klimaschutzabkommen, das eine Vielzahl von Regelungen zur Förderung des Klimaschutzes enthält. Ein zentrales Ziel dieses Abkommens ist es, die Erderwärmung auf 1,5 °C im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu begrenzen. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen insbesondere die großen Industrienationen, darunter auch Deutschland, ihre Treibhausgasemissionen um mehr als die Hälfte reduzieren. Ein wichtiger Beitrag zur Erreichung dieser Ziele besteht in der Substitution fossiler Energieträger, die bei ihrer Nutzung große Mengen an CO₂ und anderen Treibhausgasen freisetzen, durch erneuerbare Energien (Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, 2023).

Im Jahr 2021 wurden mehr als 8 % des in Deutschland verzeichneten primären Energieverbrauchs aus Biomasse gewonnen (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2022). Dieser Anteil ist der höchste unter allen erneuerbaren Energien. Biomasse kann aus nachwachsenden Rohstoffen (Nawaro) wie Energiepflanzen und aus Abfall- und Reststoffen gewonnen werden. In Deutschland besteht ein technisches Biomassepotenzial aus Abfall- und Reststoffen von insgesamt 98,4 Millionen Tonnen TS (Trockensubstanz). Davon bleiben rund 31 % des Potenzials ungenutzt oder werden nicht ausreichend genutzt. Der Anteil ungenutzter Biomassepotenziale aus landwirtschaftlichen Reststoffen bei Unterstellung einer energetischen Nutzung beträgt 211 PJ, was 47 % des gesamten ungenutzten Biomassereststoffpotenzials ausmacht (Brosowski et al., 2015).

Die Nutzung stickstoffreicher Substrate wie Flüssig- und Festmist, ist mit der Problematik der Hemmung der Biogasproduktion bei höheren Stickstoffkonzentrationen im Substrat verbunden. Dennoch ist die Notwendigkeit, solche Substrate in Biogasanlagen umzusetzen, gestiegen. Im Jahr 2015 wurde ein Stickstoffüberschuss von 100 kg N pro Hektar landwirtschaftlicher Fläche verzeichnet, wobei dieser Überschuss besonders in Regionen mit hoher Viehdichte auftritt. Die Verwendung unbehandelter Wirtschaftsdünger kann negative Auswirkungen auf die Umwelt haben, wie z. B. Gewässereutrophierung oder die Belastung durch Ammoniak- und Lachgasemissionen. Um landwirtschaftliche Nebenprodukte in Biogasanlagen besser nutzen zu können, wurden verschiedene Verfahren zur Stickstoffreduzierung in den Gärresten von Biogasanlagen entwickelt. Ziel ist die Erzeugung fester Dünger aus den Gärresten mit einem ausgewogenen Nährstoffverhältnis. Dies

ermöglicht eine Reduzierung der benötigten Ausbringfläche im Vergleich zu unbehandelten Wirtschaftsdüngern. Zudem kann durch die Stickstoffreduzierung im Gärrest ein höherer Anteil an Festmist eingesetzt werden, wodurch der Anteil an Nawaro reduziert werden kann (Schäfer et al., 2023).

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, ein Verfahren für die Vergärung stickstoffreicher Biogassubstrate im Pilotmaßstab zu untersuchen, bei dem Stickstoff im Gärrest mittels des Anammox-Verfahrens reduziert werden kann. Hierbei wird eine Substratmischung verwendet, die zu 47% bezogen auf die Frischmasse aus tierischen Exkrementen (Rindermist und Hühnertrockenkot) besteht. Der behandelte Gärrest wird als Rezirkulat in Kombination mit der Substratmischung verwendet. Die Untersuchungen an der Pilotanlage dienen dazu, wichtige Kenngrößen für das Stoffstrommanagement zu ermitteln. Dies stellt die Grundlage für die Dimensionierung einer Biogasanlage mit erhöhtem Anteil an tierischen Exkrementen in der Praxis dar. In dieser Arbeit wird zunächst das Biogasverfahren zusammen mit dem Verfahren zur Stickstoffreduzierung vorgestellt. Anschließend erfolgt eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus und Betriebs der Pilotanlage einschließlich der Parameter zur Beobachtung und Steuerung des Prozesses. Danach werden die Ergebnisse der Analysen präsentiert und diskutiert, wobei auch auf die Auswirkungen der biologischen Stickstoffreduzierung auf den Biogasprozess eingegangen wird. Die Arbeit schließt mit einem Fazit und Ausblick auf die Umsetzung der Pilotanlage im Industriemaßstab.

1.2 Biogasproduktion in Deutschland

Derzeit gibt es in Deutschland etwa 9.600 Biogasanlagen, die Biogas erzeugen. Sie decken etwa 12,2 % des erneuerbaren Stroms und fast 10 % der erneuerbaren Wärme ab und versorgen mehr als 11 Millionen Haushalte mit Strom oder Wärme. Die meisten Biogasanlagen werden in der Landwirtschaft betrieben (Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, 2022).

Die in Biogasanlagen eingesetzten Gärsubstrate sind organische Verbindungen, die unter anaeroben Bedingungen durch Mikroorganismen abgebaut werden können. Dabei entsteht Biogas, das im Wesentlichen aus Methan und Kohlendioxid besteht. Die Gärsubstrate können vielfältige Ursprünge haben, wie beispielsweise Gülle und Festmist aus der Landwirtschaft, Nawaro oder kommunale Bioabfälle. In Deutschland werden Biogasanlagen

mit unterschiedlichen Anteilen an Gärsubstraten betrieben. Abbildung 1 zeigt einen Überblick über die Anteile der Gärsubstrate in Biogasanlagen in Deutschland im Jahr 2021. Nawaro sind in Deutschland weit verbreitete Biogassubstrate und machen 45 % des Gesamtsubstrateinsatzes aus. Wirtschaftsdünger (Gülle und Mist) machen einen Anteil von 49 % aus, während kommunale Bioabfälle einen Anteil von 3 % ausmachen. Im Jahr 2017 wurden 40 % der Biogasanlagen mit einem Substratanteil von mehr als 60 % aus Nawaro und rund 13 % mit einem Substratanteil von 80 % Wirtschaftsdünger betrieben. Obwohl der Massenanteil der Wirtschaftsdünger in Biogasanlagen hoch ist, beträgt ihr energiebezogener Substratanteil nur 19 % im Vergleich zu den Nawaro, die 81 % der Energie liefern. Trotz ihres geringeren Biogaspotenzials ist die energetische Nutzung und Behandlung von Gülle und Festmist wichtig für die Reduzierung von Treibhausgasen in der Landwirtschaft, da dies die Ausbringung und Lagerung un behandelter Wirtschaftsdünger vermeidet (Majer et al., 2019). Darüber hinaus trägt die Fermentation von tierischen Exkrementen zur Einsparung von Nawaro bei, die mit hohen Investitionen, Erntekosten und einer hohen Landnutzung verbunden sind.

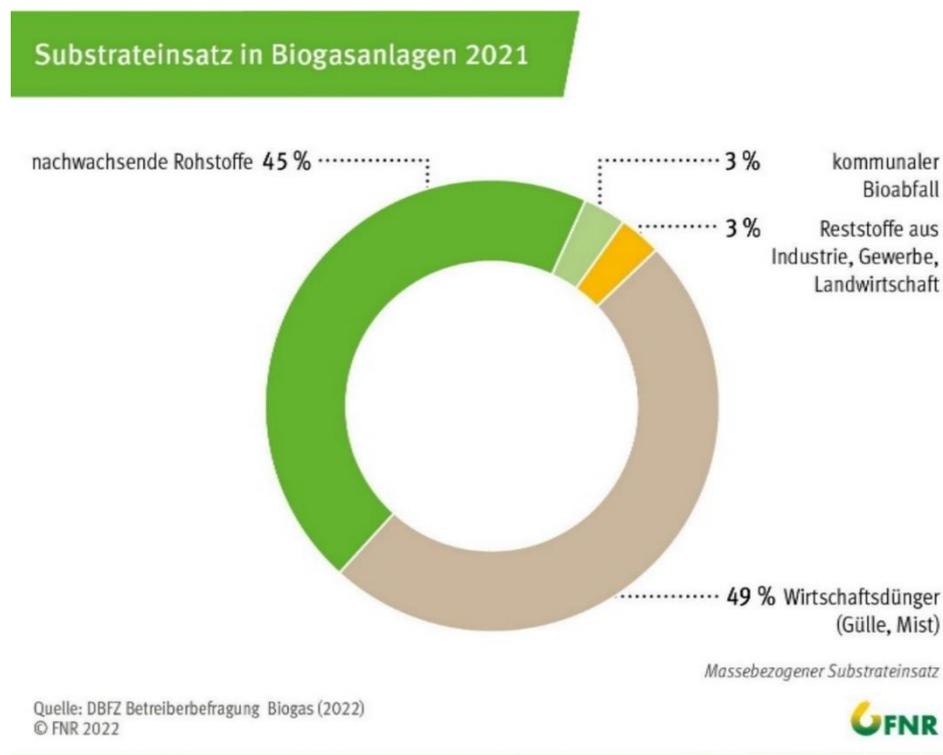


Abbildung 1: Substratzusammensetzung in Biogasanlagen in Deutschland (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2018a)

Auch bei der Zusammensetzung von Wirtschaftsdüngern gibt es eine entsprechende Statistik. Rund 68 % der Wirtschaftsdünger sind Rindergülle, 11 % sind Rinderfestmist und

5 % sind Geflügelmist und Hühnertrockenkot (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2018b). Rindergülle zeichnet sich durch ihre hohe Verfügbarkeit und gute Eignung als Biogassubstrat aus. Tatsächlich wird Rindergülle in rund 300 Biogasanlagen als alleiniges Substrat eingesetzt (Majer et al., 2019). Dies liegt zum einen an ihrem vergleichsweise höheren Wassergehalt, der die Pump- und Rührfähigkeit begünstigt, und zum anderen an ihrem niedrigeren Stickstoffgehalt im Vergleich zu anderen Wirtschaftsdüngern. Hühnertrockenkot hingegen weist einen sehr hohen Stickstoffgehalt auf und enthält wenig Wasser. Dies kann die biochemische Konversion im Biogasprozess erschweren, da ein hoher Stickstoffgehalt die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie Ammoniak begünstigt. Zudem kann der geringe Wassergehalt die Durchmischung und den Abbau des Substrats beeinträchtigen. In den folgenden Abschnitten wird näher auf den Biogasprozess und die Problematik der Stickstoffhemmung eingegangen, die das niedrige Biogaspotenzial der Wirtschaftsdünger bedingt.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Biogasprozess

Im Rahmen dieses Kapitels werden die verschiedenen Phasen vorgestellt, in die der Prozess der Biogasbildung unterteilt werden kann. Darüber hinaus werden wichtige Prozessparameter erläutert, die eine zentrale Rolle bei der optimalen Prozessführung der Fermentation und der Biogasproduktion spielen.

2.1.1 Phasen des Biogasprozesses

2.1.1.1 Hydrolyse

Während der Hydrolyse werden hochmolekulare, organische Polymere in Monomere gespalten. Kohlenhydrate werden enzymatisch in Monosaccharide aufgespalten. Ein Beispiel für ein Kohlenhydrat ist Zellulose, das während der Hydrolyse in Glukose-Moleküle aufgespalten wird. Proteine bestehen aus einer Verknüpfung von 20 verschiedenen Aminosäuren. Durch eiweißspaltende Enzyme werden Proteine in Aminosäuren abgebaut. Die meisten Fette und Öle bestehen aus dem Molekül Glycerin, das mit langkettigen Fettsäuren verestert ist. Durch die enzymatische Spaltung von Fetten durch Lipasen entstehen Glycerin und Fettsäuren (Rosenwinkel et al., 2015). Die Geschwindigkeit der Hydrolyse und die Art der Abbauprodukte hängen von der Zusammensetzung der zugegebenen Substrate und der Konzentration der mikrobiellen Biomasse ab. Durch extrazelluläre Enzyme, deren Konzentration von der mikrobiellen Biomasse abhängt, werden die chemischen Bindungen von den Makromolekülen gespalten. Die Abbauprodukte aus der Hydrolyse können so von den Organismen aufgenommen werden und stehen für den intrazellulären Stoffwechsel zur Verfügung (Pavlostathis and Giraldo-Gomez, 1991).

2.1.1.2 Acidogenese

Während der Acidogenese (primäre Gärung) werden die Zwischenprodukte aus der Hydrolyse weiter von gärenden Mikroorganismen (Fermentierern) verarbeitet. Glukose wird in verschiedene Produkte umgewandelt, wie z. B. Propionsäure, Buttersäure, Ethanol, Acetat, Kohlendioxid und Wasserstoff (Abbildung 2).

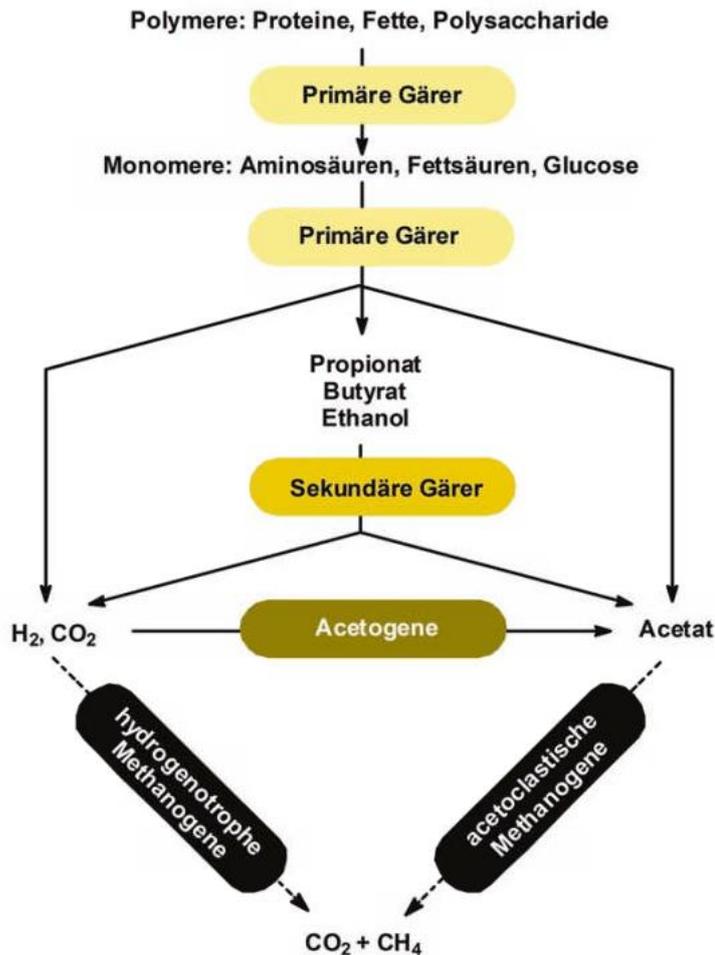


Abbildung 2: Reaktionswege der Fermentation (Reineke and Schlömann, 2020)

Die Acidogenese aus Aminosäuren verläuft in der Regel paarweise nach dem Stickland-Prinzip als Redoxreaktion, bei der jeweils zwei Aminosäuren, eine als Elektronenakzeptor und die andere als Elektronendonator, miteinander reagieren. Nach mehreren Reaktionsschritten wird aus den beiden Aminosäuren Ammoniak, Acetat (und andere kurzkettige Fettsäuren), CO₂, Wasserstoff und ATP gewonnen. Bei der Acidogenese wird ebenfalls Acetat aus den langkettigen Fettsäuren gebildet (Weinrich and Nelles, 2021).

2.1.1.3 Acetogenese

Die Stoffwechselprodukte der Acidogenese wie Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Milchsäure, Kapronsäure, Ethanol und Glycerin werden bei der Acetogenese (sekundäre Gärung) zu Essigsäure und Wasserstoff umgewandelt. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt beispielsweise die Umwandlung von Propionat zu Acetat:



Damit die Reaktion abläuft, muss der gebildete Wasserstoff verbraucht werden. Es gibt verschiedene Wege, um Wasserstoff zu nutzen. Die folgenden drei Reaktionen zeigen, wie Wasserstoff verbraucht wird:

- durch hydrogenotrophe Methanogene: $4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (2)
- durch homoacetogene Bakterien: $4 \text{ H}_2 + 2 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (3)
- durch sulfatreduzierende Bakterien: $4 \text{ H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{ H}_2\text{O}$ (4)

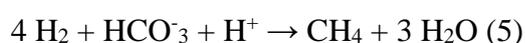
Laut Gleichung (2) müssen die acetogenen Bakterien in einer engen symbiotischen Beziehung mit den hydrogenotrophen Methanogenen stehen. Wasserstoff wird auch durch homoacetogene Bakterien verbraucht. Besonders in sauren Milieus oder bei niedrigeren Temperaturen haben die homoacetogenen Bakterien einen energetischen Vorteil gegenüber den hydrogenotrophen Methanogenen (Gleichung 3). Der unerwünschte Verbrauch von Wasserstoff erfolgt durch sulfatreduzierende Bakterien. Dies kann dazu führen, dass zu wenig Wasserstoff für die hydrogenotrophen Methanogenen zur Verfügung steht und es infolgedessen zu einer reduzierten Biogasproduktion kommt (Weinrich and Nelles, 2021) (Reineke and Schlömann, 2020).

2.1.1.4 Methanogenese

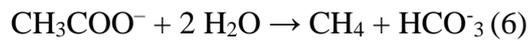
Methanogene Archaeen leben unter strikt anaeroben Bedingungen und werden bereits bei sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen abgetötet. Die Präsenz von Bakterien aus den vorherigen Stufen der Fermentation, die Sauerstoff verbrauchen können (fakultativ anaerob), ist daher zwingend erforderlich, um ein strikt anaerobes Milieu für die Methanogenen zu gewährleisten (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016).

Die Produktion von Methan erfolgt auf verschiedene Arten. Hier werden die zwei wichtigsten Reaktionswege der Methanogenese vorgestellt (Weinrich and Nelles, 2021):

- Hydrogenotrophe Methanogenese:



- Acetoclastische Methanogenese:



In einigen Untersuchungen wird davon ausgegangen, dass der Weg der Wasserstoffoxidation der häufigste ist bei der Methanogenese in landwirtschaftlichen Anlagen (Schieder et al., 2010). Außerdem wird unter bestimmten Bedingungen, wie zum Beispiel hohen Konzentrationen von organischen Säuren oder einem hohen Ammoniakgehalt, die Oxidation von Acetat zu Wasserstoff begünstigt. Unter solchen Bedingungen wird die Aktivität empfindlicher, acetoclastischer methanogener Archaeen stark gehemmt, so dass der anaerobe Abbau zwangsläufig über die Acetatoxidation und die hydrogenotrophe Methanbildung erfolgt (Weinrich and Nelles, 2021).

2.1.2 Prozessführung

Es gibt zwei verschiedene Prozessführungen für Biogasanlagen: die einstufige und die zweistufige Prozessführung. In der einstufigen Prozessführung werden alle Gärstufen in einem einzigen Reaktor durchgeführt. Da sich die Reaktionsbedingungen (z. B. pH-Wert) für die Hydrolyse/Acidogenese und für die Acetogenese/Methanogenese unterscheiden, werden sie in der zweistufigen Prozessführung räumlich voneinander getrennt (Ward et al., 2008).

Die zweistufige Prozessführung hat mehrere Vorteile gegenüber der einstufigen Prozessführung. Bei der zweistufigen Methangärung wird das frische Substrat in die Hydrolyse-Fermenter gegeben. Dadurch wird eine hohe Prozessstabilität erreicht, weil das unregelmäßige oder heterogene Substrat nicht direkt mit den sensiblen methanogenen Archaeen im Hauptfermenter in Kontakt treten muss. Dadurch können höhere Gasausbeuten erreicht werden, weil die Lebensbedingungen der Mikroorganismen optimal gehalten werden können. Außerdem wird durch den zweistufigen Prozess gewährleistet, dass keine Kurzschlussströme entstehen. Ein Kurzschlussstrom entsteht, wenn das Substrat, meistens in einem einstufigen Prozess, aufgrund nicht ausreichender Durchmischung nicht lange genug im Reaktor verweilt. Dies führt dazu, dass das Substrat nicht vollständig verwertet wird und weniger Biogas produziert wird (Ward et al., 2008). Zweistufige Prozesse sind in der Praxis weniger verbreitet, da sie mit erhöhten Kosten einhergehen. Dazu zählen Ausgaben für die Anschaffung mehrerer Reaktoren sowie für zusätzliche Rührsysteme, Heizungen und Pumpen (Eder and Krieg, 2012).

2.1.3 Prozessparameter

2.1.3.1 Temperatur

Die meisten Biogasanlagen werden im mesophilen Bereich betrieben (zwischen 37 °C und 42 °C). In diesem Temperaturbereich können eine hohe Gasproduktivität und Prozessstabilität erreicht werden. In der Praxis ist es besonders wichtig, schnelle Temperaturänderungen zu vermeiden, da die mikrobielle Lebensgemeinschaft ausreichend Zeit benötigt, um sich an höhere Temperaturen anzupassen. Eine zu schnelle Temperaturerhöhung kann somit den Prozess hemmen (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016).

2.1.3.2 Hydraulische Verweilzeit und Raumbelastung

Hydraulische Verweilzeit (HRT) bezieht sich auf die mittlere Zeitdauer, die ein eingebrachtes Substrat im Reaktor verbleibt, bevor es ausgetragen wird. Dies ist ein durchschnittlicher Wert, da die tatsächliche Verweilzeit von der Durchmischung im Fermenter abhängt und einige Substrateinheiten länger oder kürzer im Reaktor verbleiben können. Die HRT wird unter Berücksichtigung der Wachstumsrate der Mikroorganismen und der spezifischen Abbaugeschwindigkeit der Substrate festgelegt. Die Formel zur Berechnung der HRT lautet:

$$\text{HRT [d]} = V_R / \dot{V} \quad (1)$$

wobei V_R das Reaktorvolumen und \dot{V} das täglich zugeführte Substratvolumen darstellt. Um das organische Substrat maximal auszuschöpfen und die maximale Gasproduktion zu erreichen, sind oft sehr große Reaktoren oder sehr lange Verweilzeiten erforderlich. Dies hat jedoch einen negativen Einfluss auf die Kostenbilanz. Die Raumbelastung beschreibt das Verhältnis zwischen dem täglich zugeführten Substrat, der Konzentration an organischer Trockensubstanz und dem Reaktorvolumen. Die Raumbelastung kann wie folgt berechnet werden:

$$\text{OLR [g}_{\text{oTS}} / \text{L} \cdot \text{d]} = (\dot{m} \cdot c) / V_R \cdot 100 \quad (2)$$

wobei \dot{m} die zugeführte Substratmenge pro Zeiteinheit [g/d] und c die Konzentration der organischen Trockensubstanz [%_{TS}] ist. Für aussagekräftige Ergebnisse sollte die Raumbelastung auf die Gesamtanlage und nur auf das frische Substrat bezogen werden. Um

eine stabile Gasproduktion zu sicherzustellen, muss die Menge an organischer Trockensubstanz (oTS) relativ konstant bleiben. Es ist außerdem in der Praxis entscheidend, das benötigte Reaktorvolumen unter Berücksichtigung der täglich zugeführten Substratmenge, der Abbaubarkeit des Substrats und der gewünschten Verweilzeit zu ermitteln (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016).

2.2 Hemmung des Biogasprozesses

Die Hemmung der Gasproduktion kann verschiedene Gründe haben. Einerseits kann der Biogasprozess durch betriebstechnische Störungen wie z. B. einen Rührer-Ausfall verursacht werden, andererseits können Hemmstoffe dafür verantwortlich sein. Insbesondere durch die Zugabe von Substraten aus der Landwirtschaft gelangen toxische Stoffe in den Reaktor. Toxische Stoffe, die bereits in geringer Konzentration eine negative Wirkung auf die Mikroorganismen haben können, sind unter anderem Desinfektionsmittel, Antibiotika oder Herbizide (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016). Während diese Stoffe durch die Zugabe von Substraten in den Reaktor gelangen, gibt es andere wichtige Hemmstoffe, die während des anaeroben Abbaus entstehen, wie z. B. Schwefelwasserstoff, organische Säuren und Ammoniumstickstoff.

Schwefel in Form verschiedener Sulfide und Sulfate ist in niedrigen Konzentrationen ein essenzieller Nährstoff für Mikroorganismen sowie für ihr Wachstum (Khan and Trotter, 1978). Allerdings kann Schwefel bei höheren Konzentrationen hemmend wirken. Zum einen konkurrieren sulfatreduzierende Bakterien mit den methanogenen Archaeen um Substrat. Sulfatreduzierende Bakterien haben eine höhere Substrataffinität und eine schnellere Wachstumsrate, sodass vor allem bei niedrigen oTS-Konzentrationen das Substrat eher von sulfatreduzierenden Bakterien abgebaut wird als von den methanogenen Archaeen. Dies kann zu einer Verlangsamung der methanogenen Abbauvorgänge und zur Hemmung der Methanbildung führen (Bhattacharya et al., 1996). Außerdem wird bei der Sulfatreduktion Wasserstoff verbraucht, welcher ein wichtiger Ausgangsstoff für die hydrogenotrophe Methanogenese ist (Mollekopf et al., 2006). Zum anderen entsteht durch die Reduktion von Sulfaten Schwefelwasserstoff (H_2S), der ein Zellgift ist, da er leicht in die Zelle eindringen kann (Oude Elferink et al., 1994). Die Hemmkonzentration des undissoziierten Schwefelwasserstoffs wird in der Flüssigphase zwischen 50 mg/L (Kroiss and Wabnegg, 1982) und 300 mg/L (Verink, 1988) angegeben. Ein indirekter Effekt der durch Schwefel induzierten Hemmung liegt in der Fällung wichtiger Spurenelemente wie Metallionen.

Schwefelwasserstoff reagiert mit Metallionen zu schwerlöslichen Verbindungen, was zu einem Mangel an Spurenelementen führt, und die Gasproduktion beeinträchtigt (Weinrich and Nelles, 2021).

Die Säuren, die während der acidogenen Phase entstehen, können eine hemmende Wirkung sowohl auf die Säurebildner als auch auf die methanogenen Archaeen haben. Die Säurebildner sind jedoch robuster gegenüber der Hemmwirkung als die methanogenen Archaeen. Die Hemmwirkung beruht auf zwei wichtigen Prinzipien: Zum einen kann die Bildung von organischen Säuren den pH-Wert im Gärmedium drastisch senken (Aguilar et al., 1995). Zum anderen können die organischen Säuren direkt hemmend wirken. Es hat sich gezeigt, dass bereits eine geringe Konzentration einer undissoziierten Säure eine starke Hemmwirkung haben kann. Das liegt vor allem an der Anhaftung langkettiger Fettsäuren an der Zellwand, was wichtige Transport- und Schutzfunktionen der Zellmembran beeinflusst und begrenzt (Hwu et al., 1997).

2.2.1 Stickstoffhemmung

Die Stickstoffhemmung im Biogasprozess spielt eine sehr wichtige Rolle. Verantwortlich für die Hemmung sind Ammonium und Ammoniak, die in einem Gleichgewicht stehen, das von pH-Wert und Temperatur beeinflusst wird. Je höher der pH-Wert und die Temperatur, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Ammoniak. Freies Ammoniak hat eine höhere Hemmwirkung als Ammonium, weil es frei durch die Zellmembran diffundieren kann (Chen et al., 2008). Ammoniak entsteht beim biologischen Aufschluss von Proteinen, Nukleinsäuren oder Harnsäure, die in großen Mengen in tierischen Reststoffen wie z. B. Hühnerkot vorhanden sind. Obwohl Stickstoff ein sehr wichtiger Nährstoff ist, ist er in hohen Konzentrationen hemmend für den Prozess. Verschiedene Mechanismen der Stickstoffhemmung sind bekannt. Ammoniak hemmt die Mikroorganismen, indem er den interzellulären pH-Wert ändert, die Energie für die Instandhaltung der Zellfunktionen erhöht und bestimmte spezifische Enzymreaktionen hemmt. Die methanogenen Archaeen, vor allem die acetoclastischen Methanogenen, sind sehr sensibel gegenüber Stickstoffhemmung, was zu einem direkten negativen Effekt auf die Biogasproduktion führt. Es wurden verschiedene Ammoniumstickstoff-Konzentrationen veröffentlicht, die als Schwellenwert für die Hemmung gelten. Diese liegen zwischen 1,5 g/L und 7,5 g/L, wobei die genaue Konzentration von Substrat, Inokulum (Adaptationszeit), Reaktorbedingungen und Einfahrphase abhängt (Fuchs et al., 2018).

2.2.2 Lösungsansätze zur Überwindung von Prozesshemmung

Es gibt zahlreiche Methoden, um sowohl Schwefel als auch Stickstoff aus dem Biogasreaktor zu entfernen und somit der Hemmung entgegenzuwirken. Es gibt zwei verschiedene Arten der Entschwefelung im Biogasprozess. Entweder die Entfernung von Schwefelverbindungen aus der Flüssigphase oder die Entschwefelung des Biogases. Eine wirksame Methode zur Entfernung von Schwefel aus der Flüssigphase besteht darin, Schwefel in Form schwerlöslicher Eisensulfide durch Zugabe von Eisenchlorid (FeCl_2) oder anderen Metallsalzen auszufällen und zu entfernen. Aktivkohle eignet sich auch gut zur Adsorption von Schwefelverbindungen (Hansen et al., 1999). Ein Verfahren zur Entschwefelung im Gasraum des Fermenters ist die Luftentschwefelung. Durch die gezielte Zufuhr von Sauerstoff wird der im Gas befindliche Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel oder Schwefelsäure oxidiert. Für dieses Entschwefelungsverfahren ist es wichtig, dass die Sauerstoffzufuhr gezielt erfolgt. Der Sauerstoff soll dorthin gelangen, wo die Entschwefelung stattfindet, nämlich an der Phasengrenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas im Fermenter. Darüber hinaus müssen ausreichend Besiedlungsfläche sowie Nährstoffe für die oxidierenden Bakterien vorhanden sein (Mollekopf et al., 2006).

Es gibt verschiedene Methoden, um der Stickstoffhemmung im Biogasprozess entgegenzuwirken. Es wurde z. B. festgestellt, dass die Methanproduktion gesteigert werden kann, indem der Rührer eine halbe Stunde vor und nach der Zugabe des Substrats ausgeschaltet wird. Dieser Vorgang erhöht die Biomassenretention aufgrund einer verbesserten Sedimentation, was zu einem Ablauf mit reduzierten Konzentrationen von Biomassefeststoffen führt. Diese Methode, bei der sich Partikel im Reaktor absetzen können, ist besonders einfach und kostengünstig umzusetzen. Darüber hinaus können Mikroorganismen durch Zugabe von inerten Materialien wie Ton, Aktivkohle oder Zeolith immobilisiert werden, um eine Prozesshemmung zu reduzieren. Die Zugabe von einem Ionenaustauscher aus Zeolithen, der eine hohe Selektivität für Ammoniumionen aufweist, kann auch die Hemmung durch Ammoniak reduzieren (Hansen et al., 1998). Andere Methoden zur Stickstoffentfernung umfassen die Filtration von Ammoniak mittels Umkehrosmose oder Ultrafiltration (Rückert, 2004). Hierbei muss das Ammoniak in Form von Ammoniumsulfat gebunden werden, um die Membranextraktion durchzuführen. Nach dem Trennverfahren wird das Filtrat als Rezirkulat wiederverwendet. Alternativ kann Ammoniak durch Stripping entfernt werden, indem Luft unter erhöhter Temperatur eingeleitet wird (Bauermeister et al., 2009). Hierbei wird Schwefelsäure als

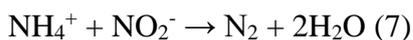
Absorptionsmittel verwendet. Ein Nachteil dieser beiden Methoden ist die eingeschränkte Wirtschaftlichkeit aufgrund der zusätzlichen Zufuhr von Chemikalien und Energie.

2.3 Anammox-Verfahren

Während des anaeroben Abbaus des Substrats und der Biogasproduktion finden viele Reaktionen des Stickstoffkreislaufs statt. Stickstoff gelangt zunächst in den Reaktor in Form von organisch gebundenem Stickstoff, z. B. in Proteinen. Die Ammonifikation beschreibt den Prozess des Abbaus von organisch gebundenem Stickstoff und die Bildung von Ammoniumstickstoff. Durch die anaerobe Behandlung des Substrats wird die Kohlenstofffracht (CSB) weitgehend abgebaut; allerdings ist die Entfernung von Nährstoffen wie Stickstoff und Phosphor begrenzt. Die Gärreste aus der Fermentation enthalten hohe Konzentrationen an Stickstoff, daher ist eine zusätzliche Stufe zur Stickstoffeliminierung erforderlich (Rosenwinkel et al., 2015).

Die konventionelle Methode zur Stickstoffeliminierung, die in der Abwasserbehandlung weit verbreitet ist, besteht aus der vollständigen Nitrifikation und der anschließenden Denitrifikation. Ammoniumstickstoff wird zuerst zu Nitrit (NO_2^-) und dann zu Nitrat (NO_3^-) oxidiert. Das Nitrat wird dann durch die Denitrifikation zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert. Dieser Prozess erfordert bestimmte Prozessbedingungen, wie z. B. die Bereitstellung eines separaten, unbelüfteten Mediums für die Denitrifikation und die Zugabe einer organischen Kohlenstoffquelle für die heterotrophen Denitrifikanten (Reineke and Schlömann, 2020).

Gegen Ende des 20. Jahrhunderts wurde ein unerwarteter Prozess beobachtet und anschließend erforscht: Der vorhandene Ammoniumstickstoff wird direkt mit Nitrit zu Stickstoff oxidiert. Die Gesamtreaktionsbilanz lautet wie folgt (Reineke and Schlömann, 2020):



Seit seiner Entdeckung hat das Anammox-Verfahren an Bedeutung gewonnen. Im Jahr 2021 waren weltweit 66 Anammox-Reaktoren in Betrieb, mit einer Gesamtkapazität von 150 000 kg N/d. Die Kapazitäten der Reaktoren variieren zwischen 25 und 11.000 kg N/d. Das Anammox-Verfahren wird hauptsächlich in kommunalen Kläranlagen eingesetzt, um die Abwasserreste aus der anaeroben Schlammbehandlung zu behandeln. Abbildung 3 zeigt

die jährliche weltweite Entwicklung der installierten Anammox-Reaktoren und der Gesamtkapazität (Driessen and Hendrickx, 2021).

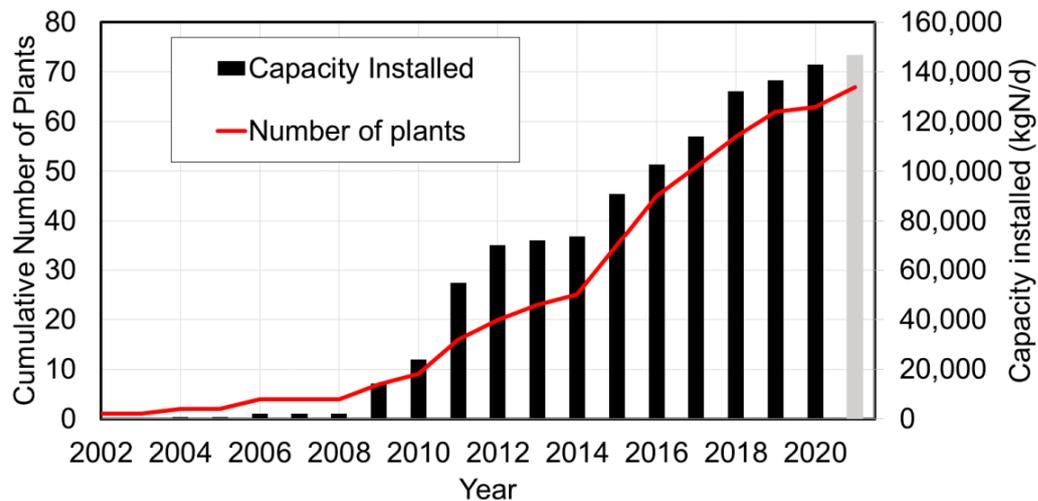
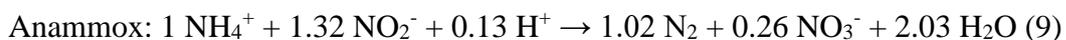
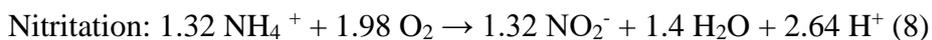
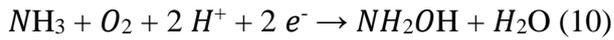


Abbildung 3: Weltweite jährliche Entwicklung der Anzahl der installierten Anammox-Reaktoren und der gesamten Kapazität (Driessen and Hendrickx, 2021)

Der neu entdeckte Mikroorganismus, der Ammonium mit Nitrit als Elektronenakzeptor oxidiert, wurde der Gattung *Planctomyces* zugeordnet und als "*Candidatus Brocadia anammoxidans*" benannt. Im Gegensatz zur konventionellen biologischen Stickstoffentfernung durch vollständige Nitrifikation und Denitrifikation ermöglicht die kombinierte partielle Nitritation (Gleichung 8) und Anammox (Gleichung 9) die biologische Entfernung von Ammoniumstickstoff auch bei geringem Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis ($C:N < 1$) in Gärresten (Driessen and Hendrickx, 2021).

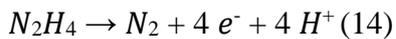
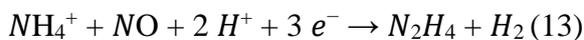
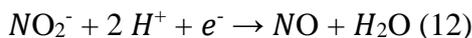


Im Allgemeinen wird der Begriff "Anammox" verwendet, um den Gesamtprozess zu beschreiben, der aus der Nitritation und der anaeroben Ammoniumoxidation besteht. Die Nitritation ist die bakterielle Oxidation von Ammonium oder Ammoniak unter aeroben Bedingungen, bei der Sauerstoff als Elektronenakzeptor dient. Sie umfasst zwei enzymkatalysierte Reaktionen: die Oxidation von Ammoniak zu Hydroxylamin und die Bildung von Salpetriger Säure durch die Assoziation von Hydroxylamin und Wasser (Gilbert, 2014).



Die AOB (Ammonium oxidierende Bakterien) sind für die Durchführung dieser Reaktionen verantwortlich. Es gibt derzeit 26 verschiedene Arten von AOB in Reinkultur. Jede Art hat unterschiedliche Substratpräferenzen und Anforderungen an optimale Umweltbedingungen. Eine gut untersuchte Art ist *Nitrosomonas europaea*, die eine hohe Toleranz gegenüber hohen Konzentrationen von Ammonium und/oder Ammoniak (> 1000 mg/L N) aufweist (Andrews and Harris, 1986).

Unter streng anaeroben Bedingungen findet die anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox) statt. Dieser Prozess besteht aus drei Teilreaktionen: zuerst die Reduktion von Nitrit zu Stickstoffmonoxid (NO), dann die Oxidation von Ammonium durch Stickstoffmonoxid, wobei Hydrazin entsteht, und schließlich die weitere Oxidation von Hydrazin zu Stickstoff (N₂) (Gilbert, 2014):



Wie bereits erwähnt, werden diese Reaktionen von den Anammox-Bakterien „*Candidatus Brocadia anammoxidans*“ durchgeführt. Es sind insgesamt fünf Gattungen bekannt: *Brocadia*, *Kuenenia*, *Anammoxoglobus*, *Jettenia* und *Scalindua*. Während die Gattung *Scalindua* in den Tiefenzonen und im Sediment der Ozeane gefunden wurde, stammen die anderen vier Gattungen ursprünglich aus verschiedenen Abwasserbehandlungsanlagen (Kartal et al., 2011).

Die Anammox-Bakterien haben einen pH-Optimum von 7,5 bis 8,0 und ein Temperatur-Optimum von 38 °C. In Anwesenheit geringer Mengen an gelöstem Sauerstoff (0,03 mg/L) sind die Anammox-Bakterien vollständig, aber reversibel gehemmt. Ein Überschuss an Nitrit hemmt ihren Stoffwechsel vollständig, wobei die kritischen Konzentrationen je nach Art stark variieren und bis zu 400 mg/L betragen können (Strous et al., 1999).

Der weltweit erste Anammox-Reaktor im Jahr 2002 wurde zweistufig betrieben, wobei die Nitritation und der Anammox-Prozess räumlich voneinander getrennt waren. Heutzutage werden Anammox-Reaktoren in der Regel einstufig betrieben. Dabei ist eine Trennung zwischen der aeroben Nitritation und dem Anammox-Prozess erforderlich. Es gibt verschiedene Verfahren, um diese Trennung in einem einzigen Reaktor zu erreichen. Zum einen kann eine räumliche Trennung erfolgen, bei der in den inneren Schichten des Biofilms anaerobe Bedingungen herrschen. So kann der Anammox-Prozess trotz Belüftung des Reaktors in den tieferen Schichten des Biofilms stattfinden. Dies kann durch die Verwendung von Biofilmsystemen wie z. B. granuliert Biomasse oder Aufwuchsträger begünstigt werden. Auch in suspendierten Biomassen wurde diesen Effekt beobachtet (Driessen and Hendrickx, 2021; Gilbert, 2014). Zum anderen kann eine zeitliche Phasentrennung erreicht werden, indem die Belüftung zyklisch ein- und ausgeschaltet wird. Während der Belüftung findet die Nitritation statt, während der Ruhephase erfolgt der Anammox-Prozess. Die Belüftungsdauer kann rein zeitlich gesteuert werden oder durch den pH-Wert und das Redoxpotential reguliert werden (Gilbert, 2014).

Das Anammox-Verfahren bietet viele Vorteile, darunter die Entfernung von bis zu 90 % des Stickstoffs im Zulauf. Je nach Quelle werden Einsparpotenziale beim Anammox-Verfahren von 25 % bis zu 60 % beim Belüftungsenergiebedarf angegeben. Es ist jedoch zu beachten, dass die Anammox-Bakterien im Vergleich zu den Nitrit-oxidierenden Bakterien eine niedrige Wachstumsrate und ein hohes Temperaturoptimum haben. Dies erfordert eine präzise Prozessführung und Überwachung, um den Anammox-Prozess aufrechtzuerhalten und stabile und möglichst hohe Umsatzraten zu gewährleisten (Wett and Hell, 2008).

3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die Materialien und Methoden erläutert, die zum Betrieb der Pilotanlage verwendet wurden. Das Ziel dieses Kapitels besteht darin, die tägliche Betreuung der Anlage zu beschreiben. Zusätzlich werden die Analysen der Prozessparameter erläutert.

3.1 Geräte und Chemikalien

Die während des Versuchs verwendeten Geräte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Verwendete Geräte

Gerät	Hersteller	Gerät	Hersteller
Exsikkator	DURAN	Kunststoff-Reagenzgläser	-
Feinwaage CPA 2245	SARTORIUS	Maßkolben	BRAND
Waage M-Power	SARTORIUS	Messbecher	VITLAB
Heizblock	HACH	Rechteckküvette	HACH
Muffelofen	CARBOLITE	Tiegel	VWR
pH-Messgerät 3310	WTW	Titrierbecher	METTLER TOLEDO
Photometer DR 3900	HACH LANGE	Transferpette	VWR
Trockenschrank	BINDER	Prüfsiebring	VEB METALLWEBEREI
Vortexmischer PV-1	GRANT-BIO	Zentrifugationröhrchen	NALGENE
Zentrifuge MULTIFUGE X1R	THERMO SCIENTIFIC	Pipettenspitzen	Eppendorf
Titrationenautomaten Mettler Toledo Rondo 60/T90	Mettler Toledo	Trommel-Gaszähler	Ritter
Awite (Gaszusammensetzung-Messgerät)	Awite Bioenergie GmbH	Temperaturmessgerät	Testo SE & KGaA
Gasanalyse-Handmessgerät, Biogas 5000	Geotech	Sauerstoff-Sensor	Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG
Redoxpotential-Sensor	Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG	Leitfähigkeit-Sensor	Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG
20-mL-Headspace-Vial	-	Gaschromatograph (Agilent 7980A)	Agilent Technologies
Gaschromatographie-Säule (DB-FFAP-Säule 60 m * 0,25 mm * 0,5 µm)	Agilent Technologies		

Die während des Versuchs verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Verwendete Chemikalien

Chemikalien	Hersteller	Bemerkungen
FOS nach Kapp und FOS/TAC nach FAL:		
Schwefelsäure	Carl Roth GmbH und Co. KG	0,2 N Schwefelsäure-Lösung CAS-Nummer: 7664-93-9
Bestimmung von Gesamtstickstoff (TKN):		
Schwefelsäure	Carl Roth GmbH und Co. KG	0,025 mol/L
Natronlauge	VWR	32%-Lösung
Borsäure	Merck KGaA	2%-Lösung CAS-Nummer: 10043-35-3
Katalysatortabletten (CuSO ₄ * 5 H ₂ O, Na ₂ SO ₄ , Se)	VWR	
Ammoniumsulfat (NH ₄) ₂ SO ₄	AppliChem GmbH	
Bestimmung der organischen Säuren „Headspace-Gaschromatographie“:		
Schwefelsäure	Carl Roth GmbH und Co. KG-	1:5 Wasser-Verdünnung
2-Methylbuttersäure	Alfa Aesar	Konzentration: 184 mg /L CAS-Nummer: 116-53-0
Methanol	Carl Roth GmbH und Co. KG.	CAS-Nummer: 67-56-1
Bestimmung von Ammonium-Stickstoff nach der Nessler-Methode:		
Kaliumtetraiodomercurat (II), K ₂ [HgI ₄] (Nessler-Reagenz)	Hach Lange GmbH	Artikel-Nummer: 2119449
Mineralstabilisator	Hach Lange GmbH	Artikel-Nummer 2376626
Polyvinylalkohol- Dispersionsmittel	Hach Lange GmbH	Artikel-Nummer 2376549
Verbrauchsmaterialien		
CSB-Küvetten-Test	Hach Lange GmbH	Küvetten-Test (1000 – 1000 mg/L O ₂), LCK014
Nitrit-Küvetten-Test	Hach Lange GmbH	Küvetten-Test (0,6- 6,0 mg/L), LCK342
Nitrat-Küvetten-Test	Hach Lange GmbH	Küvetten-Test (0,23- 13,5 mg/L), LCK339
Hydrazin-Pipettier-Test	Hach Lange GmbH	Pipettier-Test (0,01- 2,0 mg/L), LCW025

Die für den Gärprozess verwendeten Zusatzstoffe sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Verwendete Zusatzstoffe für den Gärprozess

Lösung	Hersteller	Bemerkungen/Menge
Deuto-Clear® Sulfo	Lukeneder GmbH	Eisenpräparat, genaue Zusammensetzung vom Hersteller nicht angegeben
Spurenelemente-Lösung:	Hersteller	Zusammensetzung nach Patent EP1997901 A2 (Oechsner, 2008)
Calciumselenid (CaSe)		0,0754 g/L
Kobald(II)chlorid-Hexahydrat (Co(II)Cl ₂ ·6H ₂ O)	AppliChem GmbH	0,7267 g/L
Ammonium(meta)wolframat-Hydrat ((NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ ·xH ₂ O)	Fluka	0,0804 g/L
Ammoniummolybdat ((NH ₄) ₂ MoO ₄)	Riedel-de-Haën	0,9674 g/L
Nickel(II)chlorid-Hexahydrat (Ni(II)Cl ₂ ·6H ₂ O)	Carl Roth GmbH + Co. KG	6,4795 g/L
Zinkchlorid (ZnCl ₂)	Riedel-de-Haën	42,3695 g/L
Mangan(II)chlorid-Tetrahydrat (Mn(II)Cl ₂ ·4H ₂ O)	Merck KGaA	108,0681 g/L
Eisen(III)chlorid-Hexahydrat (Fe(III)Cl ₃ ·6H ₂ O)	CHEMSOLUTE	484,0011 g/L

3.2 Versuchsaufbau

Die Pilotanlage bestand aus 4 Rührkesselreaktoren: Hydrolyse (R 2.25), Hauptfermenter (R 2.26), Nachgärer (R 2.29) und Anammox-Reaktor (R 2.28). Das Substrat wurde täglich der Anlage zugegeben, wobei die Hydrolyse mit den folgenden Substraten versorgt wurde:

- 800 g Hühnertrockenkot
- 800 g Rindermist (zerkleinert)
- 400 g Getreideschrott
- 1350 g Maissilage
- 2 mL Deuto-Clear® Sulfo
- 10 mL Spurenelement-Lösung (Zusammensetzung siehe Tabelle 3)

Die Substratzusammensetzung, Raumbelastung (OLR) und Verweilzeit (HRT) wurden analog zu einer landwirtschaftlichen Biogasanlage eingestellt, die als Vorbild für die Pilotanlage diente. Der Ablauf von der Hydrolyse stellt das Substrat für den Hauptfermenter dar. Der Nachgärer wurde mit dem Gärmedium aus dem Hauptfermenter versorgt. Im folgenden Schema (Abbildung 4) ist die Pilotanlagen als Fließbild mit den Massenströmen

und dem Reaktorgrößen dargestellt. Da die hydraulische Verweilzeit und die oTS-Konzentrationen regelmäßig kleinen Schwankungen unterlagen, sind die angegebenen Werte im Diagramm nur als Richtwerte zu verstehen und dienen ausschließlich zur Veranschaulichung.

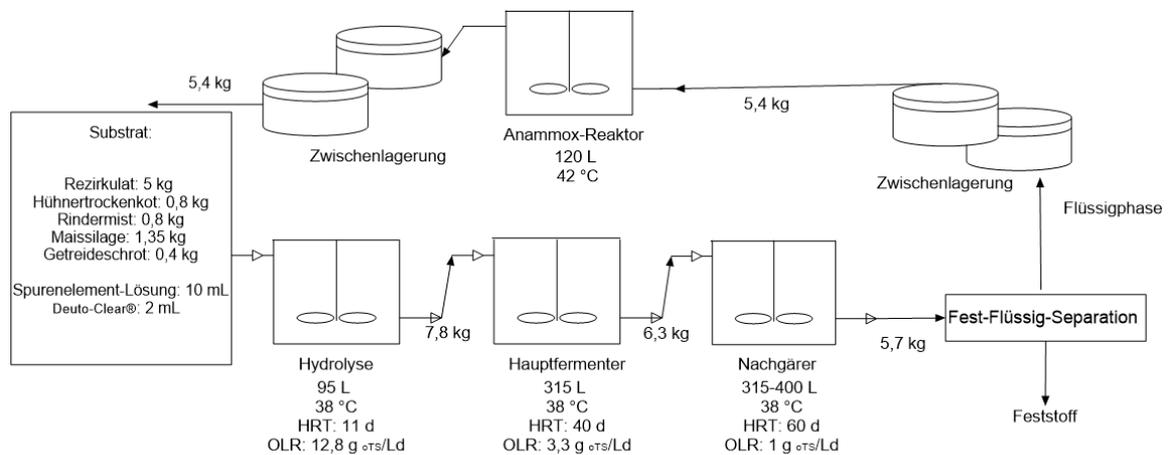


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Pilotanlage

Zunächst wurden die Biogasreaktoren R 2.25, R 2.26 und R 2.29 in Betrieb genommen. Als Startkultur für die Hydrolyse und den Hauptfermenter wurden aktiver Gärrest aus der DBFZ-Forschungsbiogasanlage, wo die Vergärung von Maissilage und Rindergülle stattfindet, sowie gesammelter Gärrest aus der N-red-Anlage (Stickstoffreduzierende Anlage) im Labormaßstab verwendet.

Einen Monat und zehn Tage später wurde der Anammox-Reaktor R 2.28 mit 107 L Inokulum und 13 L Wasser befüllt. Ein geeigneter Impfschlamm (Nitrifikation/Denitrifikation mit hohem Schlammalter) wurde von einem Klärwerk in Freyburg (Wasser- und Abwasserverband Saale-Unstrut-Finne) zur Verfügung gestellt. Um die Phasen der aeroben und anaeroben Anammox-Reaktion zu ermöglichen, wurde der Rührer und die Belüftung entsprechend programmiert. Beide waren für 5 min eingeschaltet und für 35 min ausgeschaltet. Die Leistung der Belüftung betrug zwischen 2,5 und 3 L/min. Der Anammox-Reaktor war mit Sauerstoff-, Redox- und Leitfähigkeitssensoren für die Online-Messung ausgestattet. Der Anammox-Reaktor wurde außerdem im SBR (sequencing batch reactor) betrieben, wobei die Füllhöhe 15 % des gesamten Reaktorvolumens betrug. Um das Substrat für den Anammox-Reaktor bereitzustellen, wurde der Ablauf aus dem Nachgärer mit einem 2-mm-Sieb separiert und in 60-Liter-Fässern zwischengelagert, wobei jede 3 bis 4 Tage Substrat in den Reaktor zugegeben wurde. Ebenso wurde jede 3 bis 4 Tage Ablauf aus dem

Anammox-Reaktor genommen und bei 10 °C gelagert und täglich zur Substratzugabe für die Hydrolyse verwendet.

Die tägliche Betreuung der Pilotanlage erfolgte gemäß eines Betreuungsplans. Im Folgenden sind die einzelnen Schritte zur Betreuung der Anlage detailliert aufgeführt:

- Substratvorbereitung:
 - Einwaage von frischem Substrat ggf. Vorzerkleinerung (z.B Rindermist)
- Reaktorbetreuung:
 - Ablesen der Gasuhr zur Bestimmung der Gasbildung von R 2.25, R 2.26 und R 2.29
 - Notieren des Sauerstoffgehalts, der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials aus der Onlinemessung von Reaktor R 2.28
 - Substratzugabe in den Reaktoren R 2.25, R 2.26 und R 2.29 und Regulierung des Füllstands
 - Messung der Gaszusammensetzung der drei Biogasreaktoren
 - Jeden Dienstag und Freitag: Ablaufnahme und Substratzugabe in den Reaktor R 2.28
 - Jeden Mittwoch: Fest-Flüssig-Separation des Ablaufs von R 2.29

3.3 Durchführung der Analysen

Die Durchführung der Prozess-Analysen in der Pilotanlage erfolgte nach einem Analyseplan (Abbildung 5).

	Dienstag	Mittwoch	Donnerstag	Freitag
Hydrolyse R 2.25	pH-Wert NH ₄ -N FOS/ FOS-TAC		pH-Wert NH ₄ -N/ TS / oTS FOS/FOS-TAC Head-Space-GC (TKN, CSB)	
Hauptfermenter R 2.26	pH-Wert NH ₄ -N FOS/ FOS-TAC		pH-Wert NH ₄ -N/ TS / oTS FOS/FOS-TAC Head-Space-GC (TKN, CSB)	
Nachgärer R 2.29			pH-Wert NH ₄ -N/ TS / oTS FOS/FOS-TAC Head-Space-GC (TKN, CSB)	
Anammox-Reaktor R 2.28	pH-Wert NH ₄ -N / NO ₂ -N/ NO ₃ -N TS / oTS Hydrazin TKN			pH-Wert NH ₄ -N
Substrat Anammox		CSB NH ₄ -N / NO ₂ -N/ NO ₃ -N TS / oTS Hydrazin TKN		

Abbildung 5: Wöchentlicher Plan für die Durchführung der Analysen

Die Analysen für den Biogasreaktoren wurden jeden Dienstag und jeden Donnerstag durchgeführt. Die Analysen für den Anammox-Reaktor wurden jeden Dienstag und jeden Freitag durchgeführt. Die Flüssigphase aus der Fest-Flüssig-Separation wurde jeden Mittwoch analysiert. Ebenso wurde der Feststoff aus der Separation analysiert, um die Frischmasse und den Trockensubstanzgehalt (TS/oTS) zu bestimmen. Dieser verließ das System und konnte als Düngemittel verwendet werden. Die Analysen des Reaktors R 2.29 wurden alle zwei Wochen durchgeführt, während CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und TKN (Gesamt-Kjeldahl-Stickstoff) alle vier Wochen analysiert wurden.

Die Zentrifugation der Proben für die Durchführung der Analysen lief bei 10000 x g und 10 °C für 10 min. Der Überstand wurde anschließend analysiert.

3.3.1 pH-Wert

Der pH-Wert ist ein wichtiger Parameter für die Beurteilung der allgemeinen Prozessstabilität. Zur Bestimmung wurde ein pH-Messgerät mit einer Messsonde verwendet. Nach dem Abspülen der Messsonde mit destilliertem Wasser wurde sie in die nicht zentrifugierte Probe getaucht. Der pH-Wert wurde notiert, nachdem sich ein stabiler Messwert eingestellt hatte. Es war wichtig, dass die Probe möglichst schnell nach der Probenahme gemessen wurde, da sonst der pH-Wert ansteigen könnte. Der Grund dafür war das Austreiben von leichtflüchtigen organischen Säuren (Henkelmann et al., 2010).

3.3.2 FOS nach Kapp und FOS/TAC nach FAL

FOS (flüchtige organische Säuren) und FOS/TAC (Pufferkapazität) sind wichtige, einfach und schnell zu bestimmende Parameter zur Beurteilung des Zustands und der Prozessstabilität der Biogasreaktoren der Pilotanlage. Hier wurde mittels Titration die Konzentration an flüchtigen organischen Säuren und das Puffervermögen von Calciumcarbonat (CaCO_3) bestimmt. Dazu wurden die zentrifugierten Proben (10 mL) in einem automatisierten Titrationsgerät mit einer 0,2 N Schwefelsäure-Lösung schrittweise zu definierten pH-Werten titriert. Für die Bestimmung von FOS nach Kapp wurde der Verbrauch an Schwefelsäure bis zu den pH-Werten 5, 4,4, 4,3 und 4,0 gemessen. Für die Bestimmung von FOS/TAC nach FAL wurde der Verbrauch an Schwefelsäure bis zu den pH-Werten 5,0 und 4,4 gemessen (Liebetrau et al., 2013).

Die Konzentration der organischen Säuren kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$\text{FOS [mg/L]} = 131\,340 * (V_{\text{pH}4,00} - V_{\text{pH}5,00}) * \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V_{\text{Probe}}} - 3,08 * V_{\text{pH}4,3} * \frac{N_{\text{H}_2\text{SO}_2}}{V_{\text{Probe}}} * 1000 - 10,9 \quad (3)$$

- $V_{\text{pH}4,00}$: Volumen der titrierten Säure bis zu pH 4,00 in [mL]
- $V_{\text{pH}4,3}$: Volumen der titrierten Säure bis zu pH 4,3 in [mL]
- $V_{\text{pH}5,00}$: Volumen der titrierten Säure bis zu pH 5,0 in [mL]
- $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Normalität von Schwefelsäure in [mol/L]

Das Verhältnis zwischen FOS und TAC kann mit der folgenden Formel berechnet werden:

$$\text{FOS/TAC [g FOS/ g CaCO}_3\text{]} = \frac{\left((V_{\text{pH}4,4} - V_{\text{pH}5,0}) * \frac{20}{V_{\text{Probe}}} * \frac{N_{\text{Säure}}}{0,1} * 1,66 - 0,5 \right) * 500 * V_{\text{Probe}}}{0,5 * N_{\text{Säure}} * V_{\text{pH}5,0} * M_{\text{CaCO}_3} * 1000} \quad (4)$$

- $V_{\text{pH}4,4}$: Volumen der titrierten Säure bis zu pH 4,4 in [mL]
- $V_{\text{pH}5,0}$: Volumen der titrierten Säure bis zu pH 5,0 in [mL]
- $N_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Normalität von Schwefelsäure in [mol/L]
- M_{CaCO_3} : Molare Masse von Calciumcarbonat [g/mol]

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass Proben mit einem pH-Wert unter 5 nicht gemessen werden können. Im Hydrolyse-Fermenter der Pilotanlage konnte FOS dauerhaft nicht bestimmt werden, da der pH-Wert unter 5 lag (Liebetrau et al., 2013).

3.3.3 Stickstoffparameter

Die Messung der Stickstoffkonzentration in den verschiedenen Stufen der Fermentation ist von sehr großer Bedeutung, da zu hohe Stickstoffkonzentrationen den Prozess hemmen können, indem sie das Wachstum der Mikroorganismen hemmen (Chen et al., 2008). Im Folgenden werden die Analysemethoden für die jeweiligen Stickstoffparameter vorgestellt.

3.3.3.1 Ammoniumstickstoff

Die Ammoniumstickstoff-Konzentration in den Biogasreaktoren und im Anammox-Reaktor wurde photometrisch bestimmt. Dazu wurde die zentrifugierte Probe entsprechend verdünnt. Anschließend wurden 25 mL der verdünnten Probe in eine Küvette gegeben und mit jeweils 3 Tropfen Polyvinylalkohol und Mineralstabilisator versehen. Nach der Bestimmung des Nullpunktes wurde 1 mL Neßler-Reagenz in die Probe gegeben und nach mindestens 3 min Wartezeit konnte die Ammoniumstickstoff-Konzentration gemessen werden. Das Neßler-Reagenz (Kaliumtetraiodomercurat K₂ [HgI₄]) reagierte mit Ammonium-Stickstoff und bildete einen Rotbraunen Farbkomplex [Hg₂N]I. Mithilfe dieses Farbkomplexes konnte die Konzentration von Ammoniumstickstoff photometrisch bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Messung gestört und verfälscht sein kann, wenn die Proben eine zu starke Eigenfärbung aufweisen (Liebetau et al., 2013).

Im Anammox-Reaktor wurde der Abbau von Ammoniumstickstoff bestimmt. Er wurde mit der folgenden Formel berechnet:

Abbaugrad bezogen auf Fermenter [%] =

$$\frac{(NH_4^+(Nach\ Subtratzugabe) * V_R) - (NH_4^+(vor\ Subtratzugabe) * V_R)}{NH_4^+(Nach\ Subtratzugabe) * V_R}$$

Abbaugrad bezogen auf Zulauf [%] =

$$\frac{(NH_4^+(Nach\ Subtratzugabe) * V_R) - (NH_4^+(vor\ Subtratzugabe) * V_R)}{NH_4^+(Zulauf) * l}$$

V_R ist der Füllstand und l ist das Volumen des Zulaufs von Anammox-Reaktor in [L].

NH_4^+ stellt die Konzentration von Ammoniumstickstoff in [mg/L] dar.

3.3.3.2 Ammoniak

Ammoniak ist eine farblose, stark riechende chemische Verbindung, die aus einem Stickstoffatom und drei Wasserstoffatomen besteht. Es handelt sich um ein stark basisches

Gas, das leicht in Wasser löslich ist und eine alkalische Lösung bildet. Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt wurde, ist Ammoniak für seine hemmende Wirkung auf den Gärprozess bekannt. Im Folgenden wird die Berechnungsformel für Ammoniak dargestellt. Diese Formel basiert auf der pH-Wert- und Temperaturabhängigkeit des Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht (Janke et al., 2022).

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,9441 \cdot \text{NH}_4\text{-N}}{1 + 10^{(\text{pKs} - \text{pH})}} \text{ [g/L]} \quad (8)$$

$$\text{pKs} = 0,0925 + \frac{2728,795}{T + 273,15} \quad (9)$$

- NH_3 : Ammoniak-Konzentration [g/L]
- $\text{NH}_4\text{-N}$: Ammoniumstickstoff-Gehalt (Summe Ammonium und Ammoniak) [g/L]
- pKs: negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante

3.3.3.3 Nitritstickstoff

Die zentrifugierten Proben wurden zunächst in den Messbereich der entsprechenden Tests verdünnt. Anschließend wurden 0,2 mL der verdünnten Proben in die Nitrit-Küvetten pipettiert. Die Küvetten wurden verschraubt und durch Schütteln homogenisiert, um das im Deckel befindliche Nitrit-Reagenz mit der Probe zu mischen. Nach einer Wartezeit von 10 min wurden die Küvetten bei einer Wellenlänge von 515 nm im Photometer ausgewertet.

3.3.3.4 Nitratstickstoff

Für die Bestimmung der Nitratstickstoff-Konzentration wurden 1 mL der zentrifugierten verdünnten Proben langsam in die Nitrat-Küvetten pipettiert. Anschließend wurde das beigefügte Reagenz A in einem Volumen von 0,2 mL langsam zugegeben. Die Küvetten wurden geschwenkt, um eine homogene Mischung herzustellen. Nach einer Wartezeit von 15 min war die Reaktion in der Küvette abgeschlossen. Abschließend wurde der Nitratstickstoff-Gehalt bei einer Wellenlänge von 345 nm mit dem Photometer gemessen.

3.3.3.5 Hydrazin

Um die Hydrazin-Konzentration zu bestimmen, wurde die zentrifugierte Probe zunächst entsprechend verdünnt. Anschließend wurden jeweils 2 mL der Probe und destilliertes Wasser (Nullprobe) in separate Reagenzgläser pipettiert. In jedes Reagenzglas wurden dann 1 mL des Reagenzes 4-Dimethylaminobenzaldehyd gegeben und mittels Vortexmischer homogenisiert. Nach einer Wartezeit von 3 min war die Reaktion zwischen den Substanzen

vollständig abgeschlossen. Um die während der Reaktion in der Probe gebildeten Partikel abzutrennen, wurde die Probe bei 4 °C zusammen mit der Nullprobe mit einer Zentrifugalbeschleunigung von 10.000 x g für 5 min zentrifugiert. Anschließend wurde der Überstand in Rechteck-Küvetten pipettiert und im Photometer bei 455 nm gemessen. Dabei wurde zuerst die Nullprobe und dann die Probe aus dem Reaktor in das Photometer eingesetzt.

3.3.4 TS und oTS

Der Trockensubstanzgehalt (TS) und der organische Trockensubstanzgehalt (oTS) gehören zu den wichtigen Parametern der Pilotanlage und werden als Bezugsgröße für andere Parameter verwendet, wie z. B. für die Raumbelastung ($\text{g}_{\text{oTS}} (\text{L d})^{-1}$) oder für die spezifische Gasproduktion (mL/g_{oTS} Zulauf). Die Bestimmung von TS und oTS erfolgte in Anlehnung an die DIN 12889 bzw. DIN 12879. Bei homogenen Proben wurde zunächst ein Tiegel leer gewogen und anschließend mit der Probe gefüllt und erneut gewogen. Für die Bestimmung der TS wurde der gefüllte Tiegel im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Das konstante Gewicht wurde notiert. Für die Bestimmung der oTS wurde der Tiegel im Muffelofen bei 220 °C 30 min und dann bei 550 °C 2 Stunden geglüht. Anschließend wurde der Tiegel erneut gewogen. Bei inhomogenen Proben wurde zunächst eine große Schale mit 200 g bis 250 g Probe getrocknet. Die getrocknete Probe wurde auf eine Korngröße von ≤ 1 mm zerkleinert. Daraus wurde eine repräsentative Probe genommen und der oTS wurde wie oben beschrieben bestimmt (Liebetrau et al., 2013).

Berechnung der Trockensubstanz:

$$\text{TS} = 100 * \frac{m_{\text{trocken}} - m_{\text{leer}}}{m_{\text{trocken}} - m_{\text{leer}}} [\%] \quad (10)$$

Berechnung der organischen Trockensubstanz:

$$\text{oTS} = 100 * \frac{m_{\text{trocken}} - m_{\text{gegüht}}}{m_{\text{trocken}} - m_{\text{leer}}} [\% \text{ TS}] \quad (11)$$

3.3.5 CSB

Der chemische Sauerstoffbedarf (CSB), angegeben in $\text{g O}_2/\text{L}$, ist die Menge an O_2 , die benötigt wird, um organische Substanzen zu oxidieren. Zur Bestimmung des CSB wurde die

zentrifugierte Probe entsprechend verdünnt, um einen Messwert zwischen 1.000 mg/L und 10.000 mg/L zu erhalten. Das Messprinzip besteht darin, dass durch Zugabe von 0,5 mL Probe in den CSB-Küvettentest (Oxidationsmittel) die organischen, oxidierbaren Stoffe oxidiert werden. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden bei 150°C wurden die Proben 15 min lang abgekühlt. Die Messküvette wurde dann in das Photometer gestellt und der CSB photometrisch bei 605 nm Wellenlänge gemessen.

3.3.6 Headspace-Gaschromatographie

Für die Bestimmung der Konzentration der im Gärrest vorhandenen organischen Säuren (z. B. Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, n-Buttersäure, Isovaleriansäure, n-Valeriansäure, Hexansäure usw.) wurde die Headspace-Gaschromatographie verwendet. Dies ist eine weit verbreitete Methode zur quantitativen Bestimmung einzelner Stoffe in einem Stoffgemisch. Zur Vorbereitung wurde die zentrifugierte Probe entsprechend verdünnt, und es wurden 3 g in ein 20-mL-Headspace-Vial eingewogen. Nach Zugabe von 1 mL internem Standard (2-Methylbuttersäure mit einer Konzentration von 184 mg/L), 0,5 mL Methanol und 2,5 mL Schwefelsäure (1:5 Verdünnung) wurden die Proben sofort mit geeigneten Kappen verschlossen. Die Proben wurden bis zur Durchführung der Analysen im Kühlschrank bei 4 °C gelagert. Die Bestimmung erfolgte dreifach. Der verwendete Gaschromatograph war mit einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet und verfügte über eine FFAP-Säule (Free Fatty Acid Phase) mit einem Trägergas. Die FFAP-Säule war speziell für die Trennung und Analyse von freien Fettsäuren entwickelt worden. Sie hatte eine Länge von 60 m, einen Durchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,5 µm (Liebetrau et al., 2013).

4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage über eine Versuchszeitraum von 275 Tage gezeigt.

4.1 Futtermittelanalyse

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der Futtermittelanalyse je nach Substrat und Charge. In der Tabelle sind TS (%_{FM}), oTS (%_{TS}) sowie Ammoniumstickstoff dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Futtermittelanalyse der verwendeten Substrate

Futtermittel	Datum Futtermittelcharge	TS [% _{FM}]	oTS [% _{TS}]	NH ₄ ⁺ -N [g/L]
HTK	07.04.2022	47,58	62,73	1,72
	12.12.2022	52,31	49,69	5,60
	26.05.2023	48,16	64,10	4,05
Rindermist	07.04.2023	26,21	64,71	0,48
	21.11.2023	33,61	69,02	0,60
	22.03.2023	32,24	84,31	0,50
Maissilage	05.05.2023	29,29	96,97	0
	15.11.2023	32,49	95,46	0,41
	13.01.2023	27,92	98,06	0,15
	06.03.2023	32,39	96,25	0,24
	27.04.2023	34,18	96,09	
Getreideschrot	07.04.2022	87,67	98,37	0
	16.01.2023	88,24	98,40	0,00

Hühnertrockenkot (HTK) wies einen durchschnittlichen TS-Gehalt von etwa 50 %_{FM} auf und zeigte vor allem in den letzten beiden Chargen die höchste Ammoniumstickstoff-Konzentration, die bei 5,6 bzw. 4,05 g/L lag. Im Vergleich dazu wies Rindermist einen niedrigeren durchschnittlichen TS-Gehalt auf und hatte wesentlich niedrigere Ammoniumstickstoff-Konzentrationen im Vergleich zu HTK. Maissilage hatte den niedrigsten TS-Gehalt, während Getreideschrot den höchsten TS-Gehalt aufwies. Die

Ammoniumstickstoff-Konzentration in der Maissilage und im Getreideschrot war sehr niedrig bzw. nahezu null.

4.2 Biogasausbeute und Gasqualität

In diesem Kapitel wird die Gasproduktion der Gesamtanlage und die Gaszusammensetzung der jeweiligen Biogasreaktoren dargestellt und diskutiert.

4.2.1 Biogasausbeute

In Abbildung 6 ist zunächst die absolute und die spezifische Biogasproduktion der gesamten Anlage während des Versuches dargestellt.

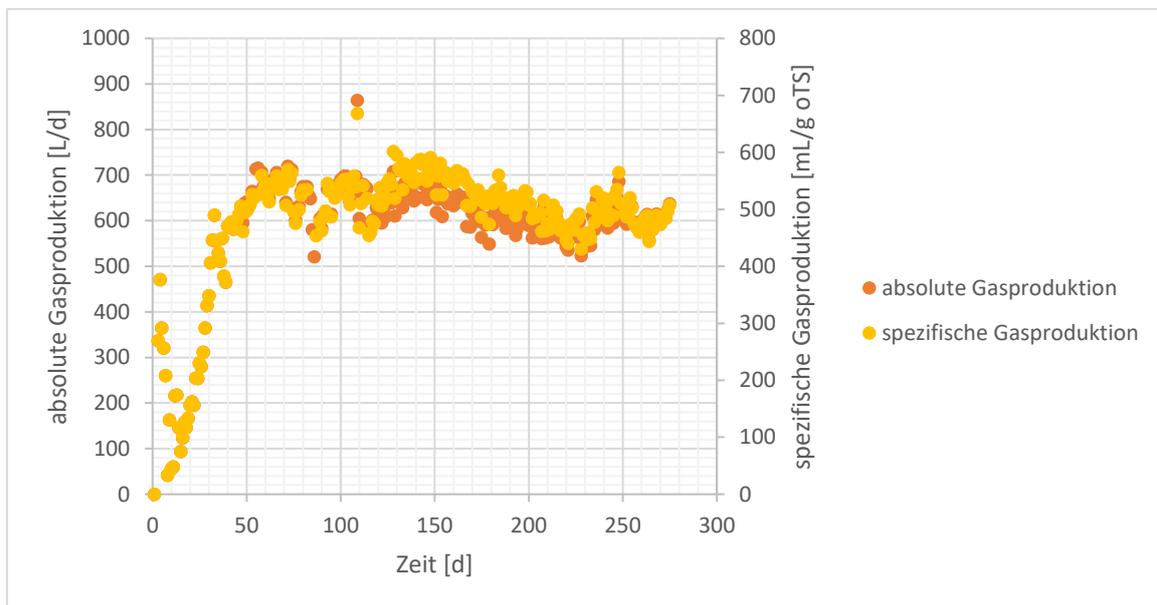


Abbildung 6: Absolute und spezifische Gasproduktion der gesamten Anlage

Die absolute Gasproduktion der Gesamtanlage in [L/d] stieg in den ersten 50 Tagen des Versuchs schnell an und erreichte anschließend einen stationären Zustand. Dabei lag sie während der stationären Phase stets über 500 L/d und meist im Bereich von 600 L/d bis 700 L/d. Die maximale erreichte absolute Biogasproduktion betrug 864 L/d am Tag 109. Die spezifische Gasproduktion in [mL/g oTS] verlief in ähnlicher Weise. Die meisten Werte lagen zwischen 500 mL/g oTS und 600 mL/g oTS. Diese experimentell ermittelte spezifische Gasproduktion wird mit den theoretischen Richtwerten aus der Datenbank des KTBL (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft) verglichen. Im Folgenden sind die theoretischen Richtwerte für die Biogasproduktion mit dem verwendeten Substrat aufgeführt:

- Hühnertrockenkot: 456 mL/g oTS
- Rindermist: 450 mL/g oTS
- Getreideschrott: 670 mL/g oTS
- Maissilage: 660 mL/g oTS

Aus den theoretischen Richtwerten für die Biogasproduktion und der täglichen Zusammensetzung des Substrats ergibt sich laut der KTBL-Webanwendung eine gesamte spezifische Biogasproduktion von 590 mL/g oTS. Daraus lässt sich die theoretische Biogasproduktion wie folgt berechnen: $590 \text{ mL/g oTS} * 1.159 \text{ g oTS/d} = 737 \text{ L/d}$. Dabei bezeichnet die Angabe von 1.159,4 g oTS/d der Mittelwert von der täglich zugeführten Menge an oTS (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., 2023).

Für die stationäre Phase ab Versuchstag 50 wurde ein Mittelwert für die absolute Gasproduktion von 628 L/d ermittelt. Der Vergleich zwischen dem Mittelwert der gemessenen Biogasproduktion und der theoretischen Gasausbeute von 737 L/d ergab eine Abweichung von 14%. Diese geringfügige Abweichung lässt darauf schließen, dass die Biogasproduktion der Pilotanlage insgesamt als gut bewertet werden kann. Vor diesem Hintergrund kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Pilotanlage während des Betriebs keine signifikanten Störungen aufwies, die die Gasproduktion beeinträchtigt oder gehemmt hätten. Die 14%ige Abweichung vom theoretischen Wert lässt sich unter anderem auf Unterschiede zwischen der theoretischen und der realen Zusammensetzung der Substrate zurückführen.

4.2.2 Gasqualität

In Abbildung 7, Abbildung 8 und Abbildung 9 ist die Gaszusammensetzung für die jeweiligen Biogasreaktoren dargestellt.

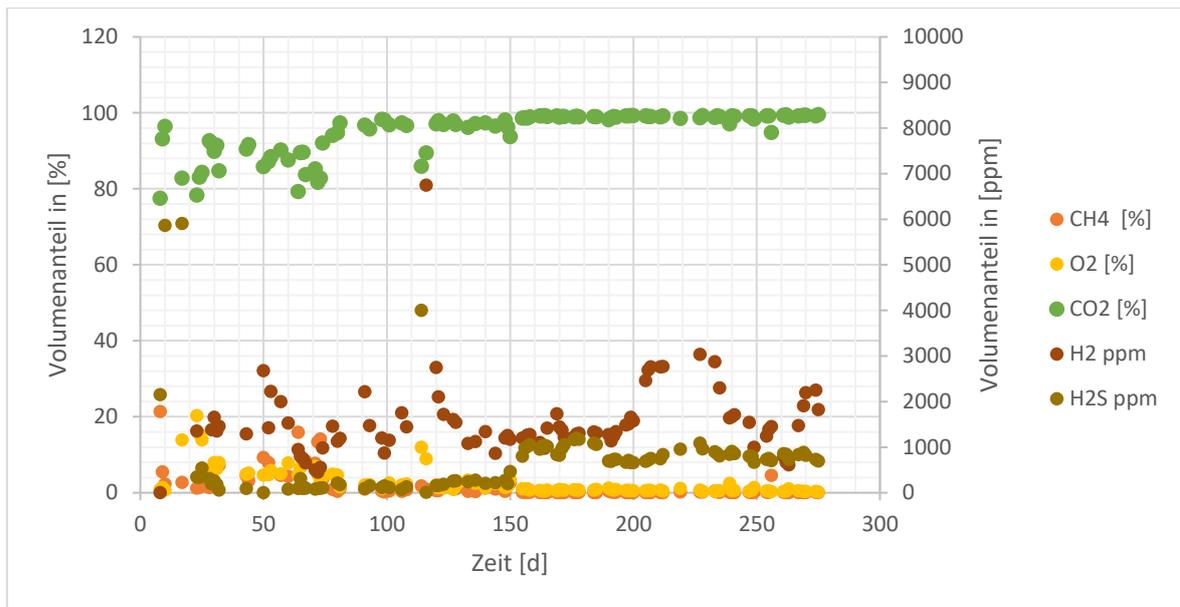


Abbildung 7: Gaszusammensetzung im Hydrolyse-Fermenter

Nach 80 Versuchstagen nahm die Kohlendioxid-Konzentration bis zum Ende des Versuchs einen Mittelwert von 98 % an, was der höchsten Konzentration im Hydrolyse-Fermenter entspricht. Gleichzeitig blieb die Methan-Konzentration konstant mit einem Mittelwert von 0,39 %. Die Sauerstoff-Konzentration im Hydrolyse-Fermenter lag meistens unter 1 %. Die Wasserstoff-Konzentration unterlag häufigen Schwankungen während des Versuchs, überschritt jedoch nicht 3000 ppm. Die Schwefelwasserstoff-Konzentration lag zu Beginn des Versuchs knapp unter 6000 ppm, bevor sie im Bereich von 100 ppm sank. Ab dem Versuchstag 150 stabilisierte sie sich im Bereich von 1000 ppm.

Die anfänglichen Schwankungen in der Sauerstoffkonzentration sind auf Prozessstörungen zurückzuführen. Am 23. Versuchstag wurde der Reaktor aufgrund eines Rührer-Ausfalls geöffnet, wodurch die Sauerstoffkonzentration an diesem Tag auf 20 % stieg. In den folgenden Wochen wurden wiederholt erhöhte Sauerstoffwerte gemessen. Außerdem betrug die Konzentration am 60. Versuchstag 7,86 %, was auftrat, weil der Füllstand im Reaktor zu niedrig war und Sauerstoff durch das Zuführungsrohr für das Substrat in den Reaktor gelangte. Am Versuchstag 114 wurde der Reaktor erneut geöffnet, diesmal aufgrund einer Blockade im Rührwerk. Dies führte zu einer erhöhten Sauerstoff-Konzentration und einer geringeren Kohlendioxid-Konzentration.

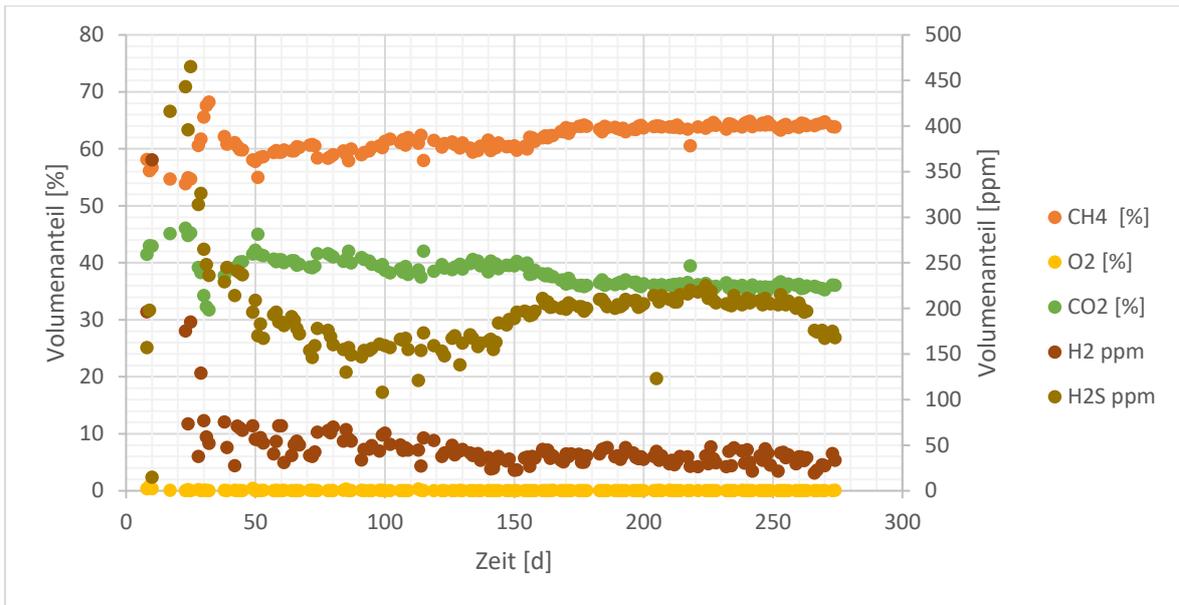


Abbildung 8: Gaszusammensetzung im Hauptfermenter

Nach anfänglichen Schwankungen (50 Versuchstage) lag die Methankonzentration im Hauptfermenter zwischen 54 % und 64 %. Der Mittelwert lag bei 61 %. Die Kohlendioxid-Konzentration war niedriger und betrug zwischen 45 % und 36 %. Der Mittelwert lag bei 37 %. Die Sauerstoff-Konzentration blieb während der gesamten Zeit nahe null. Außerdem wurden Wasserstoff und Schwefelwasserstoff in Konzentrationen von weniger als 250 ppm gemessen.

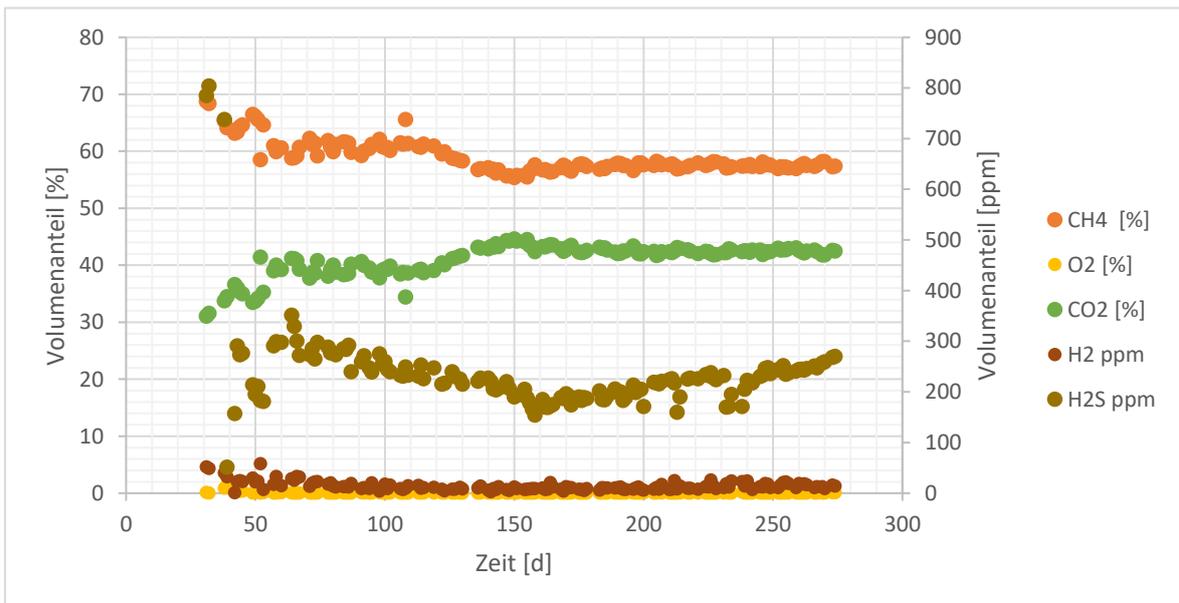


Abbildung 9: Gaszusammensetzung im Nachgärer

Im Nachgärer lag der Mittelwert der Methan-Konzentration nach anfänglichen Schwankungen (bis zum Versuchstag 50) bei 58,44 % und lag somit knapp unter der Methan-Konzentration im Hauptfermenter. Der Mittelwert der Kohlendioxid-Konzentration betrug 41 % und lag somit knapp über der Kohlendioxid-Konzentration im Hauptfermenter. Sauerstoff wurde in sehr niedrigen Konzentrationen gemessen, nahezu null. Wasserstoff hatte während des gesamten Zeitraums eine Konzentration von weniger als 50 ppm. Der Schwefelwasserstoff bewegte sich im Bereich zwischen 200 ppm und 300 ppm.

Die Messung der Gaszusammensetzung ist von großer Bedeutung. Hier steht im Fokus die Konzentration von Methan, der der Energieträger im Biogas darstellt. Daher wird die Gasqualität hauptsächlich anhand des Methangehalts beurteilt. Laut der KTBL-Datenbank beträgt die Methanausbeute aus Rindermist etwa 55% und aus Hühnertrockenkot etwa 65%. Im Hauptfermenter wurde einen Mittelwert-Konzentration von 61 % gemessen. Die gemessenen Werten liegen also im Rahmen der durch KTBL ermittelte Werte.

Die gute Gasqualität ist zum einen auf die zweistufige Prozessführung zurückzuführen. Im Hydrolyse-Fermenter wird aufgrund unvollständigen Substratabbaus hauptsächlich Kohlendioxid gebildet. Wenn der Prozess einstufig ablaufen würde, könnte Kohlendioxid in das Biogas gelangen und die Gasqualität beeinträchtigen. Zum anderen könnte die gute Qualität auf eine optimale Nährstoffzusammensetzung im Substrat hinweisen, die die Gasausbeute erhöht. Substrate mit hohem Fett- oder Proteingehalt weisen in der Regel höhere Methanausbeuten auf als solche mit hohem Kohlenhydratanteil. Zudem wird bei höheren Temperaturen oft ein höherer Kohlendioxid-Volumenanteil beobachtet. Kohlendioxid trägt nicht zur Energieerzeugung bei und wirkt verdünnend im Biogas. Dadurch sinkt der Heizwert des Biogases mit steigender Kohlendioxid-Konzentration. Abhängig von der Konzentration und Verwendung des Biogases muss das Kohlendioxid möglicherweise aufwendig, beispielsweise in Druckwasseranlagen, abgetrennt werden (Eder and Krieg, 2012).

Wie schon erwähnt wurde, war die Schwefelwasserstoff-Konzentration im Hydrolyse-Fermenter unmittelbar nach der Inbetriebnahme der Reaktoren hoch und dann nahm sie ab. Diese Abnahme steht in Verbindung mit der Zugabe des Eisenpräparats (Deuto Clear). Das im Eisenpräparat enthaltene Eisen reagiert mit Schwefel, sodass schwerlösliche Eisensulfide ausgefällt werden. Hinsichtlich der Schwefelwasserstoff-Hemmung gibt es in der Literatur entsprechende Angaben. Durch die Umrechnung von den in Kapitel 2.2 erwähnten

Hemmkonzentrationen für die Flüssigphase ergeben sich Schwefelwasserstoff-Hemmkonzentrationen in der Gasphase von 13.000 ppm und 60.000 ppm (Mollekopf et al., 2006). Die gemessene Konzentration von Schwefelwasserstoff im Biogas der Pilotanlage war jedoch viel niedriger als die genannten Hemmkonzentrationen. Allerdings ist es oft erforderlich, das Biogas zu entschwefeln. Schwefelwasserstoff ist korrosiv und giftig. Die Entschwefelung des Biogases ist besonders wichtig, bevor es in Anwendungen wie Gasmotoren eingesetzt oder in das Gasnetz eingespeist wird. Dies dient der Vermeidung von Schäden an Anlagen, Umweltbelastungen und Gesundheitsrisiken (Eder and Krieg, 2012).

4.3 Verlauf des pH-Wertes in den Reaktoren

Abbildung 10 zeigt den Verlauf des pH-Wertes. Erfasst wurde der pH-Wert im Hydrolyse-Fermenter, im Hauptfermenter, im Nachgärer sowie im Anammox-Reaktor.

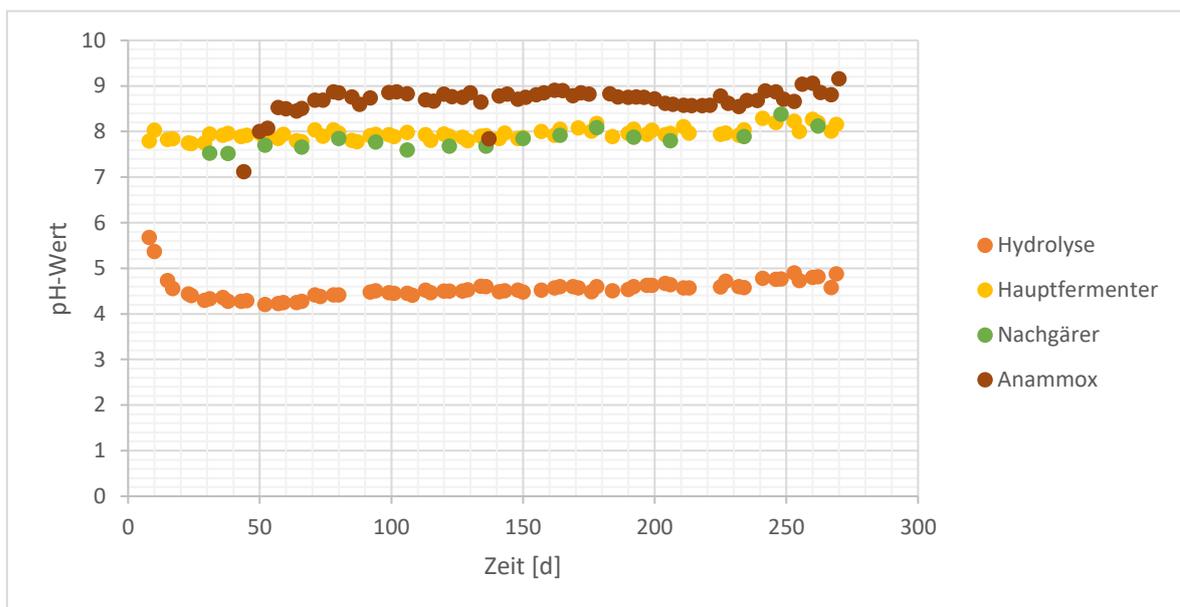


Abbildung 10: Entwicklung des pH-Wertes in der gesamten Anlage

Im Zuge der Inbetriebnahme des Hydrolyse-Fermenters fiel der pH-Wert von 5,6 auf 4,3, bevor er ab dem Versuchstag 29 und bis Ende des Versuchs konstant bei etwa 4,5 blieb. In den letzten 50 Versuchstagen stieg der pH-Wert leicht auf 4,8 an. Im Hauptfermenter war der pH-Wert weitgehend konstant. Zu Beginn des Versuchs betrug der pH-Wert im Hauptfermenter 7,8 und am Ende 8,1. Der Höchstwert von 8,5 wurde am Tag 248 erreicht. Gleiches galt auch für den Nachgärer, der weitgehend konstant blieb. Dabei schwankte der pH-Wert zwischen 7,5 und 8,3. Im Anammox-Reaktor war der pH-Wert im Vergleich zu den drei Biogas-Reaktoren am höchsten und war ebenfalls konstant. Während des gesamten

Versuchs lag er über 8,5, jedoch knapp unter 9 wobei gegen Ende des Versuchs einige Werte über 9 gemessen wurden.

Der pH-Wert im Hydrolyse-Fermenter war am niedrigsten, was auf die Säurebildung durch den anaeroben Abbau des Substrats zurückzuführen ist. Durch den Abbau von Glukose, Fettsäuren und Aminosäuren entstehen kurzkettige Säuren. Diese kurzkettigen Säuren reagieren im Fermenter und senken den pH-Wert. Der pH-Wert im Hauptfermenter und im Nachgärer lag höher, weil die Säuren abgebaut wurden. Der pH-Wert hat einen direkten Einfluss auf das Wachstum und den Stoffwechsel der Mikroorganismen. Das pH-Wert-Optimum für die methanogenen Archaeen liegt zwischen 6,5 und 8,2 (Speece, 1996). Der Vergleich mit den gemessenen pH-Werten im Hauptfermenter zeigt, dass dieser weitgehend im optimalen Bereich liegt. Die Pufferkapazität sorgt dafür, dass der pH-Wert konstant bleibt. Wichtige Puffersysteme im Fermenter sind das Calciumcarbonat-Puffersystem und das Ammonium-Ammoniak-Puffersystem. Durch den höheren pH-Wert im Hauptfermenter lag der Ammoniumstickstoff überwiegend als Ammoniak vor. Dabei kann eine erhöhte Ammoniak-Konzentration zunächst eine positive Wirkung auf die Pufferkapazität haben. Dadurch kann der pH-Wert durch das Ammonium-Ammoniak-Puffersystem stabilisiert werden. Die Ergebnisse des pH-Werts in den Biogasreaktoren zeigen, dass der Verlauf des pH-Werts keine Auffälligkeiten aufwies. In Betracht dessen, dass die Biogasproduktion im optimalen Bereich lag, zeigt der pH-Wert auch einen optimalen Verlauf.

Wie bereits erwähnt, liegt das pH-Optimum der Anammox-Bakterien zwischen 7,5 und 8. Der pH-Wert lag über dem Optimum. Ob der Prozess trotz des leicht erhöhten pH-Werts effektiv abgelaufen ist, zeigt sich erst durch die Auswertung des Ammoniumstickstoffabbaus. Höhere Ammoniak-Konzentrationen, die im Zusammenhang mit einem höheren pH-Wert stehen, können auch eine hemmende Wirkung auf die Nitritation haben. Diese Hemmwirkung wurde für die Nitritation bei einem pH-Wert zwischen 9 und 10 festgestellt (Rosenwinkel et al., 2004). Es kann jedoch sein, dass eine Anhebung des pH-Werts einen positiven Einfluss auf das gesamte Anammox-Verfahren hat. Durch die Erhöhung des pH-Werts und damit verbunden die Erhöhung der Ammoniak-Konzentration erfolgt eine selektive Hemmung der unerwünschten Oxidation von Nitrit zu Nitrat (Nitratation), da sie empfindlicher gegenüber Ammoniak ist. Dadurch wird die Bildung von Nitrat reduziert. Es ist jedoch entscheidend, dass die Anammox-Aktivität

ausreichend ist, um das gebildete Nitrit effektiv abzubauen, da andernfalls eine Anreicherung von Nitrit auftreten kann (Lackner and Horn, 2013).

4.4 Verlauf des FOS-Gehalts und des FOS/TAC

In Abbildung 11 und Abbildung 12 sind die Verläufe der FOS-Konzentration und der FOS/TAC-Konzentration von Hauptfermenter und Nachgärer im Versuchszeitraum dargestellt.

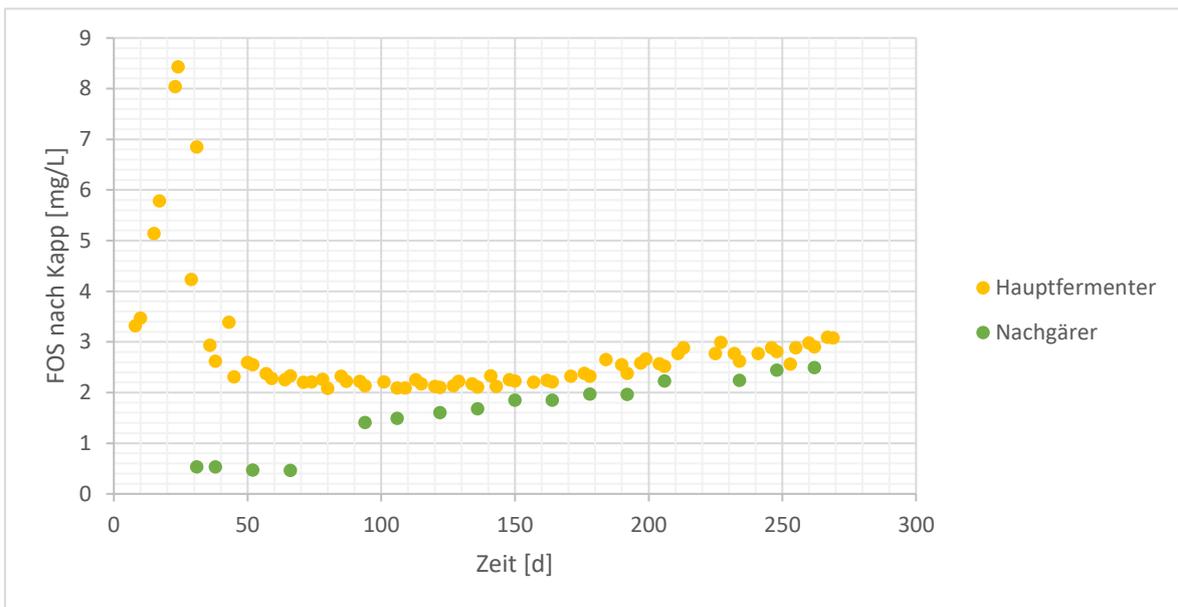


Abbildung 11: Entwicklung der FOS-Konzentration im Hauptfermenter und im Nachgärer

In den ersten 50 Versuchstage stieg die FOS-Konzentration im Hauptfermenter schnell an und erreichte am Tag 24 ihren Höchstwert von 8,4 mg/L. Danach fiel sie schnell ab und blieb mit 2,2 mg/L (Mittelwert) auf einem konstanten Niveau. Vom 184. Versuchstag bis zum Ende des Versuchs stieg die FOS-Konzentration im Hauptfermenter um 24 % an. Im Nachgärer stieg die Konzentration kontinuierlich an. Sie lag zu Beginn des Versuchs bei 0,5 mg/L und stieg am Ende auf 2,4 mg/L, was einem Anstieg von 350 % entsprach.

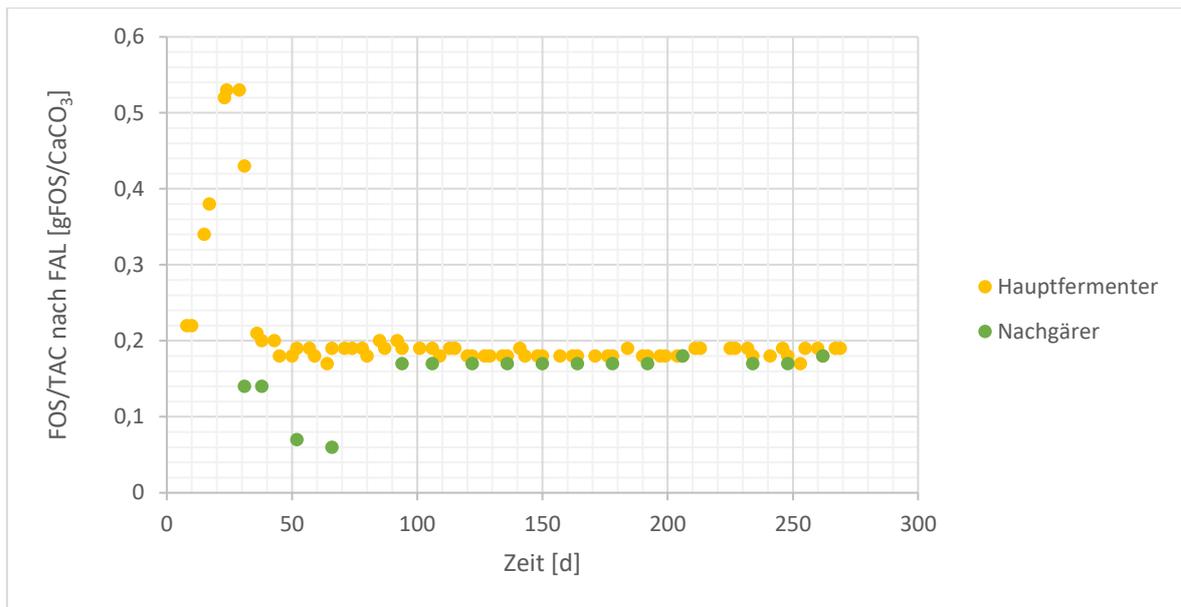


Abbildung 12: Entwicklung der FOS/TAC-Konzentration im Hauptfermenter und im Nachgärer

Die FOS/TAC-Konzentration im Hauptfermenter blieb nach den Schwankungen in den ersten 31 Tagen konstant bei 0,18 gFOS/gCaCO₃ und wies kaum nennenswerte Abweichungen auf. Im Nachgärer war ebenfalls die FOS/TAC-Konzentration nach Schwankungen in den ersten 66 Tagen weitgehend bei 0,17 gFOS/gCaCO₃ konstant.

Die flüchtigen organischen Säuren sind bereits im Gärsubstrat vorhanden und entstehen als Abbauprodukte der Hydrolyse während der Fermentation. Bei einem pH-Wert von ca. 8 (Hauptfermenter) liegen mehr als 99,9 % der Säuren (Essigsäure, Buttersäure und Propionsäure) dissoziiert vor. Die Hemmwirkung der organischen Säuren geht hauptsächlich vom undissoziierten Anteil aus, da sie als lipophile Verbindungen in Zellen eindringen und dort die Proteine der Zelle verändern (Deublein and Steinhauser, 2011). Daher kann eine Hemmung durch organische Säuren ausgeschlossen werden. Die FOS/TAC-Konzentration ist während des gesamten Prozesses konstant auf einem niedrigen Niveau geblieben. Dies weist darauf hin, dass genügend Pufferkapazität im System vorhanden war, um eine Übersäuerung im System vorzubeugen. Basierend auf Erfahrungen werden Prozesse als nicht gehemmt bewertet, wenn die FOS/TAC-Konzentration kleiner als 0,3 g FOS/g CaCO₃ ist (Deublein and Steinhauser, 2011). Sowohl die FOS-Konzentration als auch die FOS/TAC-Konzentration zeigen also, dass während des Prozesses keine Übersäuerung auftrat.

4.5 Säurespektrum

In Abbildung 13, Abbildung 14 und Abbildung 15 ist die Konzentration der organischen Säuren im Hydrolyse-Fermenter, Hauptfermenter und Nachgärer dargestellt. Da die Säuren in sehr unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen und um die Übersichtlichkeit zu wahren, wurde die Y-Achse in den drei Diagrammen logarithmisch beschriftet.

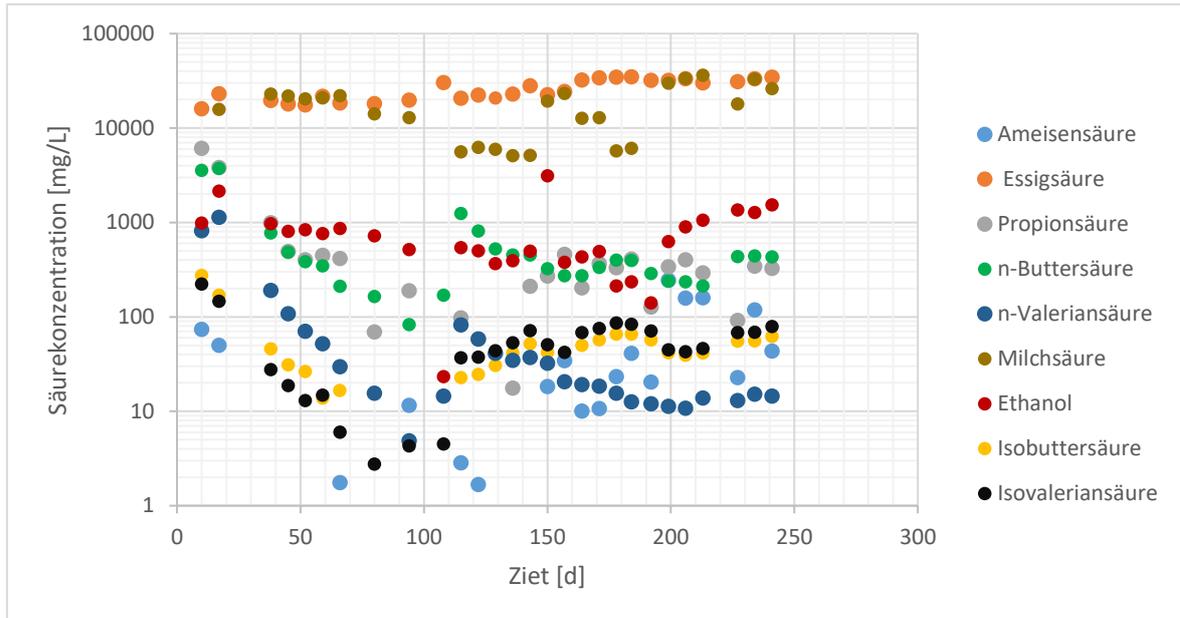


Abbildung 13: Entwicklung der Säurekonzentration im Hydrolyse-Fermenter

Die Konzentration von Essigsäure und Milchsäure im Hydrolyse-Fermenter war trotz wiederkehrender Schwankungen am höchsten (Essigsäure zwischen 15.920 und 26.114 mg/L, Milchsäure zwischen 15.690 und 36.151 mg/L). Danach folgte die Konzentration von n-Buttersäure und Propionsäure, die sich im Bereich zwischen 100 und 1.000 mg/L bewegten. Ethanol unterlag während des Versuchs großen Schwankungen (zwischen 217 und 1.528 mg/L). Ameisensäure und n-Valeriansäure wurden im Hydrolyse-Fermenter in geringeren Konzentrationen gefunden (Ameisensäure zwischen 1,55 und 158 mg/L, n-Valeriansäure zwischen 4,86 und 196 mg/L). Der Streubereich aller Konzentrationen ist im Verlauf des Versuchs immer kleiner geworden, und insgesamt wies keine der Säuren einen Anstieg auf, der auf Übersäuerung hindeutet.

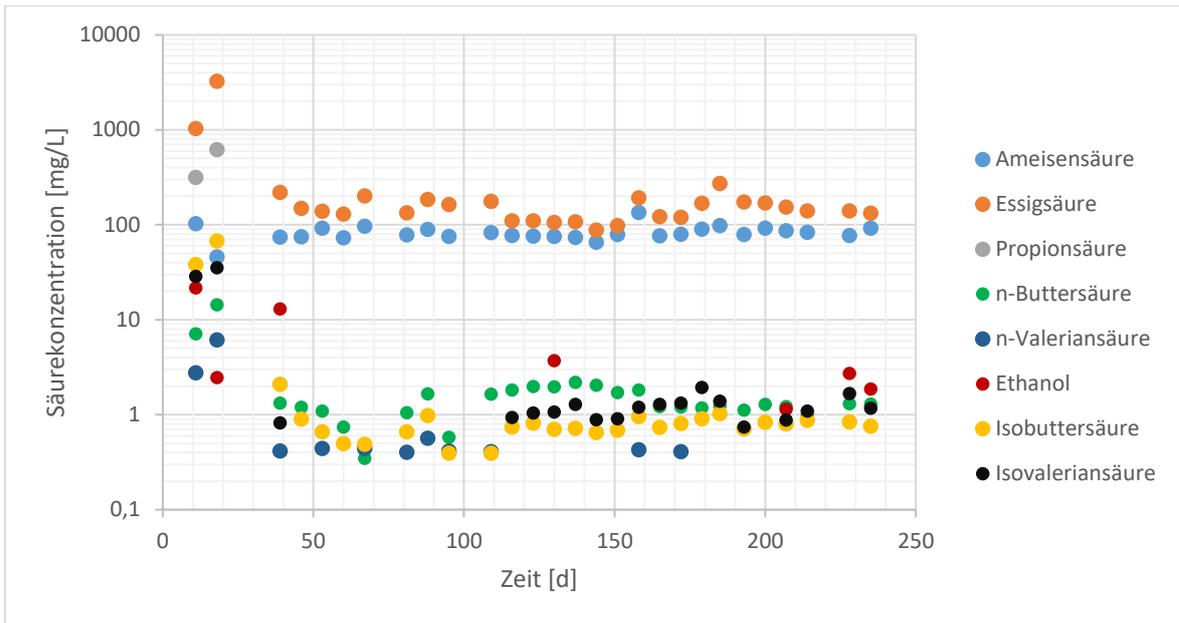


Abbildung 14: Entwicklung der Säurekonzentration im Hauptfermenter

Im Hauptfermenter konnte beobachtet werden, dass sowohl Milchsäure als auch Propionsäure nicht mehr nachgewiesen werden konnten. Auch die Konzentration von Essigsäure im Vergleich zum Hydrolyse-Fermenter sank (bewegte sich zwischen 88 und 271 mg/L). Ähnliches galt für Ameisensäure, deren Konzentration sank aber im Gegensatz zur Hydrolyse konstant blieb. Die Konzentrationen von n-Buttersäure, n-Valeriansäure und Ethanol gingen ebenfalls stark zurück und überschritten über die gesamte Versuchszeit nicht den Wert von 3 mg/L.

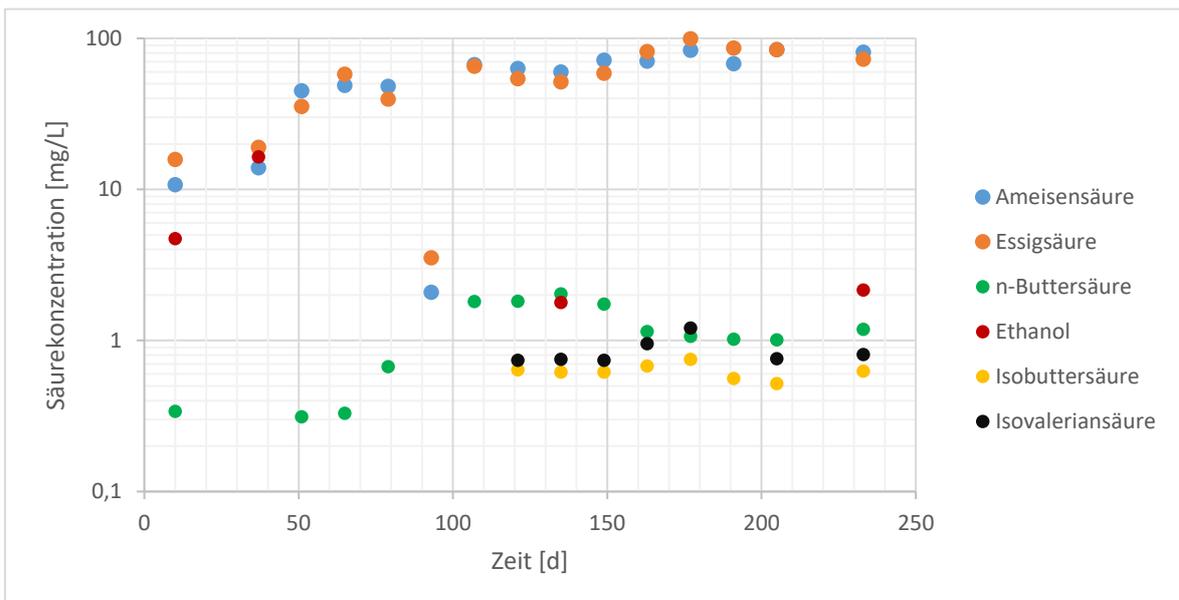


Abbildung 15: Entwicklung der Säurekonzentration im Nachgärer

Im Nachgärer sank die Säurekonzentration weiter, wobei keine der Konzentrationen 100 mg/L überschritt. Hier waren die Konzentrationen von Ameisen- und Essigsäure am höchsten (beide zwischen 10 und 100 mg/L), während die Konzentrationen von n-Buttersäure, n-Valeriansäure und Ethanol über die gesamte Zeit unter 3 mg/L lagen. Es ist jedoch zu beachten, dass einige der oben genannten Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Dies betrifft Ameisensäure im Hydrolyse-Fermenter, für die eine Bestimmungsgrenze von 1,95 mg/L galt, sowie n-Valeriansäure und Isovaleriansäure im Hauptfermenter und im Nachgärer, für die eine Bestimmungsgrenze von 2,67 bzw. 2,63 mg/L galt. Darüber hinaus lagen die Konzentrationen von n-Buttersäure und Isobuttersäure im Hauptfermenter und im Nachgärer unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2,22 mg/L. Dies bedeutet, dass das Messverfahren Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht genau quantifizieren kann. Neben den im Diagramm dargestellten Säuren wurden die Proben auf andere Säuren analysiert. Die meisten lagen in sehr geringen Konzentrationen vor und lagen unterhalb der Nachweisgrenze. In den Biogasanlagen im Industriemaßstab werden üblicherweise bestimmte Säuren genauer untersucht, da sie als Indikatoren für die Prozessstabilität dienen. Dazu gehören beispielsweise Propionsäure, Milchsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Iso-Buttersäure und Isovaleriansäure. Die Konzentrationen von Alkoholen sind ebenfalls prozessrelevante Größen, wobei Ethanol der meistuntersuchte Alkohol ist.

In einem stabilen Prozess gilt: Die Bildungsrate und die Abbaurrate der organischen Säuren müssen gleich sein. Die Anreicherung von organischen Säuren kann ein früher Hinweis auf Unregelmäßigkeiten im Biogasprozess sein (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016) Obwohl die Bestimmungsmethode des Summenparameters (FOS-Konzentration) durch Titration verwendet wird, kann man im Fall einer FOS-Zunahme nicht genau herausfinden, welche Hemmung vorliegt. Die Bestimmung des Säurespektrums ist daher aussagekräftiger.

Im Hauptfermenter zeigten die ersten beiden Messungen höhere Konzentrationen sowohl von Essigsäure als auch von Propionsäure. Ab der dritten Messung nahm die Essigsäure signifikant ab, und Propionsäure konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Diese Schwankungen sind typisch für die Anfahrphase, bei der in der Regel variierende Säurekonzentrationen auftreten. Nach Abschluss dieser Anfahrphase hatte sich die Essigsäure-Konzentration stabilisiert. Hohe Konzentration sowohl von Essigsäure als auch

von Propionsäure können den Biogasprozess beeinträchtigen. Es wurde in einer Studie nachgewiesen, dass diese beiden Säuren miteinander interagieren. Wenn eine zu hohe Essigsäure-Konzentration vorliegt, wird der Abbau von Propionsäure stark verringert und umgekehrt. Eine Zunahme der Konzentration von Propionsäure wird oft kurz vor einem Prozessversagen oder einer Hemmung beobachtet. In der gleichen Studie wurde eine Konzentration von 2.000 mg/L Essigsäure und 500 mg/L Propionsäure angegeben. Bei diesem Verhältnis wurde der Propionsäure-Abbau signifikant verringert (Aguilar et al., 1995). Außerdem wird in verschiedenen Quellen darüber berichtet, dass ein Propionsäure/Essigsäure-Verhältnis (P/A) von 1,4 oder weniger als Indikator für einen stabilen Prozess gilt (Hill and Bolte, 1989). Die durchschnittliche Konzentration von Essigsäure im Hauptfermenter betrug durchschnittlich 150 mg/L und Propionsäure konnte nicht nachgewiesen. Eine Hemmung in diesem Zusammenhang kann anhand der vorliegenden Studie ausgeschlossen werden.

Hill und Holmberg (1987) führten eine Studie durch, bei der die erhöhte Konzentration der langkettigen Isobuttersäure und Isovaleriansäure auf einen bevorstehenden Ausfall der Fermentation bis zu einer Woche im Voraus hinwies. Tatsächlich legten die Daten nahe, dass Konzentrationen von jeweils unter 5 mg/L auf einen guten, stabilen Prozess hindeuteten. Konzentrationen zwischen 5 und 15 mg/L deuteten darauf hin, dass Probleme entstanden und ein Ausfall unmittelbar bevorstand, während eine Konzentration von mehr als 15 mg/L darauf hindeutete, dass bereits ein Ausfall eingetreten war (Hill and Bolte, 1989). Im Hydrolyse-Fermenter waren zwar die Isobuttersäure und Isovaleriansäure im Vergleich zum oben genannten Grenzwert sehr hoch, wurden aber im Hauptfermenter abgebaut und die Konzentration fiel schließlich unter den Grenzwert.

Zusammenfassend lässt sich folgendes feststellen: Für die Prozessstabilität im Biogasprozess ist entscheidend, dass die während der Hydrolyse gebildeten Säuren im Hauptfermenter umgesetzt werden. Es ist also positiv zu bewerten, dass die Säurekonzentration im Hauptfermenter wesentlich niedriger ist als in der Hydrolyse-Fermentation. Darüber hinaus zeigt das Säurespektrum, dass die Konzentrationen der langkettigen Säuren die Konzentration von Essigsäure nicht überschreiten. Wenn das Spektrum deutlich höhere Konzentrationen der langkettigen Säuren im Vergleich zur Essigsäure aufweist, lässt dies darauf schließen, dass die Umwandlung dieser Säuren in

Essigsäure gehemmt ist (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2016). Jedoch ist dieser Fall nicht gegeben.

4.6 Verlauf der Stickstoff-Konzentration in der Pilotanlage

In diesem Kapitel werden die Verläufe von Ammoniumstickstoff in der gesamten Pilotanlage sowie der Verlauf von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und Hydrazin im Anammox-Reaktor dargestellt. Zum Ende dieses Kapitels erfolgt eine Betrachtung des Ammonium-Abbaus im Anammox-Reaktor.

4.6.1 Stickstoff in den Biogasreaktoren

4.6.1.1 Ammoniumstickstoff in den Biogasreaktoren

In Abbildung 16 sind die Ammoniumstickstoff-Konzentrationen im Hydrolyse-Fermenter, im Hauptfermenter sowie im Nachgärer dargestellt.

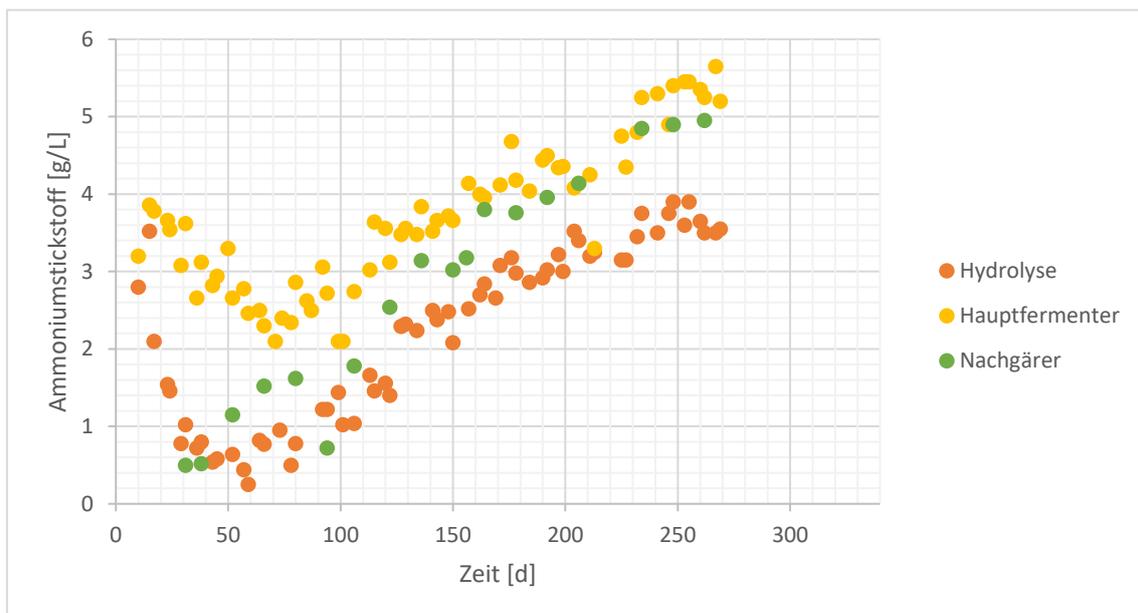


Abbildung 16: Entwicklung der Ammoniumstickstoff-Konzentration in den Biogasreaktoren

Im Hydrolyse-Fermenter wurde in den ersten 59 Tagen eine Abnahme der Konzentration festgestellt, bevor sie bis Ende des Versuchs stetig zunahm. Dabei stieg sie von 0,25 mg/L auf 3,55 mg/L, was ca. einer 14-fachen Erhöhung entspricht. Im Hauptfermenter wurde ebenfalls in den ersten 80 Versuchstagen eine Abnahme der Konzentration festgestellt, bevor sie bis Ende des Versuchs stetig zunahm. Die Konzentration stieg dabei von 2,1 mg/L auf 5,65 mg/L, was ungefähr einer Verdreifachung entspricht. Ebenso stieg die Ammoniumstickstoff-Konzentration im Nachgärer an und erreichte einen Endwert von

4,95 g/L, nachdem sie am Anfang des Versuchs bei 1,52 g/L lag. Das entspricht einer Verdreifachung.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt, gelangt Stickstoff durch die Substratzufuhr in den Reaktor, überwiegend in Form von organisch gebundenem Stickstoff. Während der Fermentation wird der organisch gebundene Stickstoff von den Mikroorganismen abgebaut, wobei Ammoniumstickstoff entsteht. In der Hydrolyse wird frisches Substrat zugegeben. Da dort kein vollständiger Abbau stattfindet, liegt der Stickstoff überwiegend in Form von organisch gebundenem Stickstoff vor. Dies erklärt die niedrigere Ammoniumstickstoff-Konzentration in der Hydrolyse im Vergleich zum Hauptfermenter. Der Anstieg der Ammoniumstickstoff-Konzentration ab Versuchstag 80 in der Hydrolyse kann dadurch erklärt werden, dass ammoniumstickstoffreiches Rezirkulat aus dem Anammox-Reaktor in die Hydrolyse zugegeben wird. Im Hauptfermenter steigt die Ammoniumstickstoff-Konzentration aus zwei Gründen an: Zum einen gelangt Ammoniumstickstoff aus der Hydrolyse in den Hauptfermenter, und zum anderen wird der restliche organisch gebundene Stickstoff dort zu Ammoniumstickstoff umgesetzt und akkumuliert. Der Ammoniumstickstoff gelangt dann in den Nachgärer, was den Anstieg dort erklärt. Durch den anaeroben Abbau werden zwar organische Kohlenstoffverbindungen abgebaut, jedoch wird kein Ammoniumstickstoff abgebaut. Da Stickstoff nur in geringen Mengen in Form von Ammoniak ins Gas übergeht, wird das C/N-Verhältnis im Gärrest immer kleiner. Es gibt viele Angaben in der Literatur zur Hemmkonzentration von Ammoniumstickstoff. 1986 wurde von Kroiss berichtet, dass bereits ab einer Ammoniumstickstoff-Konzentration von ca. 3 g/L mit einer beginnenden Hemmung zu rechnen ist (Kroiss, 1986). Allerdings können sich Mikroorganismen an höhere Ammoniumstickstoff-Konzentrationen anpassen. Laut Chen et al. wurde eine methanogene Aktivität bei 11 g/L Ammoniumstickstoff beobachtet, nachdem die Mikroorganismen sich an die erhöhten Ammoniumstickstoff-Konzentrationen angepasst hatten (Chen et al., 2008).

4.6.1.2 Ammoniak im Hauptfermenter

Abbildung 17 zeigt den Verlauf der Ammoniak-Konzentration im Hauptfermenter.

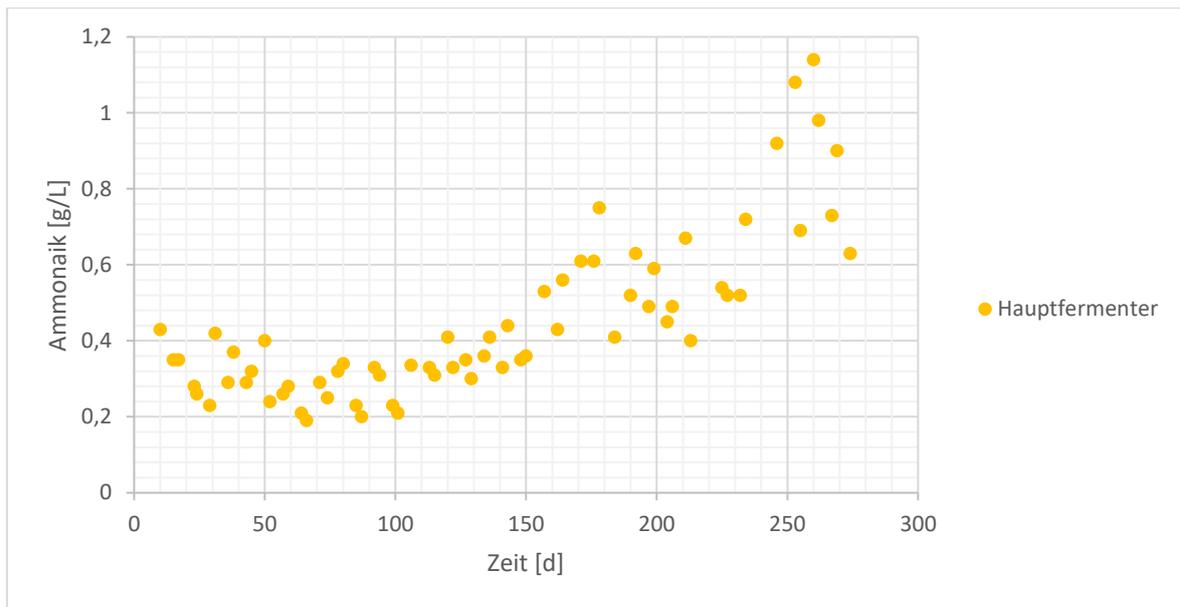


Abbildung 17: Entwicklung der Ammoniak-Konzentration im Hauptfermenter

Während des Versuchs stieg die Ammoniak-Konzentration im Hauptfermenter stetig an. Sie hatte eine Anfangskonzentration von 0,43 g/L am Tag 10 und stieg kontinuierlich bis zu einem Wert von 1,14 g/L gegen Ende des Versuchs an.

Da die Temperatur während des Versuchszeitraums konstant blieb, ist die Zunahme der Ammoniak-Konzentration hauptsächlich auf die Erhöhung der Ammoniumstickstoff-Konzentration zurückzuführen. Es gibt verschiedene Angaben zur Hemmkonzentration von Ammoniak in der Literatur. Chen et al. gaben eine Hemmkonzentration von 0,22 g/L freiem Ammoniak bei 37 °C an, die zu einer Hemmung der Biogasproduktion von 50% führte. Durch die Adaptation der Mikroorganismen kann dieser Schwellenwert jedoch bis zu 1,15 g/L erhöht werden.

Im Verlauf des Versuchs wurde eine Überschreitung der Hemmkonzentration von Ammoniumstickstoff festgestellt. Gleiches galt für die Ammoniak-Konzentration im Hauptfermenter, die den Grenzwert überstieg. Trotz des Anstiegs von Ammoniumstickstoff und Ammoniak in der Pilotanlage wurde deutlich, dass die Biogasproduktion nicht gehemmt war. Die Konzentrationen erhöhten sich zwar stetig, aber allmählich, sodass eine Anpassung der Mikroorganismen an höhere Konzentrationen in Betracht gezogen werden kann.

4.6.2 Stickstoff im Anammox-Reaktor

4.6.2.1 Nitritstickstoff-, Nitratstickstoff- und Hydrazin-Konzentration im Anammox-Reaktor

In Abbildung 18 ist die Konzentration von Nitratstickstoff, Nitritstickstoff und Hydrazin im Anammox-Reaktor dargestellt.

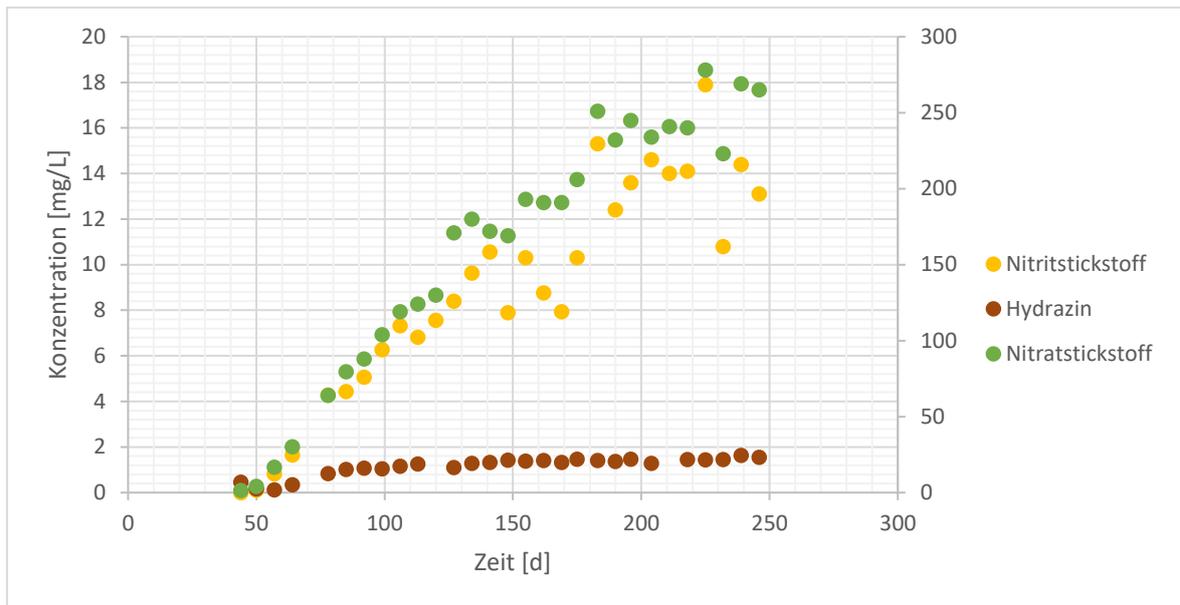


Abbildung 18: Nitritstickstoff-, Nitratstickstoff- und Hydrazin-Konzentration im Anammox-Reaktor

Die Anfangskonzentration von Nitratstickstoff betrug 1,44 mg/L. Am Ende des Versuchszeitraums, nach einer nahezu linearen Steigerung, erreichte sie eine Konzentration von 246 mg/L. Ebenfalls stieg die Konzentration von Nitritstickstoff nahezu linear an. Zu Beginn des Versuchszeitraums war sie null und erreichte am Ende des Versuchszeitraums Konzentrationen von etwa 18 g/L. Die Konzentration von Hydrazin hingegen blieb über den gesamten Zeitraum konstant und betrug durchschnittlich 1,3 mg/L.

Nitritstickstoff und Hydrazin sind wichtige Zwischenprodukte im Anammox-Verfahren. Wie bereits erwähnt (vgl. Kapitel 2.3), besteht das Anammox-Verfahren aus einer Nitritation, bei der Ammoniumstickstoff in Nitritstickstoff umgewandelt wird. Der entstandene Nitritstickstoff wird zusammen mit Ammoniumstickstoff zu elementarem Stickstoff umgesetzt. Im Anammox-Reaktor muss daher ein Gleichgewicht zwischen der aeroben Ammoniumoxidation (durch AOB) und der anaeroben Ammoniumoxidation (durch AnAOB) herrschen. Der Anstieg der Nitritstickstoff-Konzentration lässt darauf schließen, dass das Nitritstickstoff nicht ausreichend von den AnAOB verarbeitet wird. Eine Hemmung der AnAOB durch sehr hohe Nitritstickstoff-Konzentrationen scheint unwahrscheinlich, da

diese erst bei Nitritstickstoff-Konzentrationen von 100-250 g/L auftritt. Eine mögliche Ursache für die verminderte AnAOB-Aktivität könnte das Vorhandensein von Sauerstoff sein. Sauerstoff stört das Wachstum und die Aktivität der AnAOB erheblich. Zudem könnte die Zunahme der Nitritstickstoff-Konzentration und das Vorhandensein von Sauerstoff die Aktivität der NOB (Nitrat oxidierende Bakterien) erhöht haben, was zu relativ hohen Nitratkonzentrationen im Reaktor führen kann (Vlaeminck et al., 2012). Dass Hydrazin nachgewiesen wurde, weist im Allgemeinen auf Anammox-Aktivität hin. In einer Studie von Strous et al. wurde ermittelt, dass bei einer Konzentration von 100 mg/L Nitrit eine sofortige Hemmung der Anammox-Aktivität auftrat, welche jedoch nach Zugabe von 1,4 mg/L Hydrazin aufgehoben werden konnte (Strous et al., 1999).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für jede Reaktion optimale Bedingungen zu berücksichtigen sind, um den Prozess stets im Gleichgewicht zu halten. Für die Nitritation sind eine hohe Sauerstoffzufuhr und eine hohe Ammoniumstickstoff-Verfügbarkeit notwendig. Für die Anammox-Reaktion ist ein anoxisches Milieu mit einer Nitritstickstoff-Konzentration von weniger als 100 mg/L erforderlich. Um die Oxidation von Nitrit zu Nitrat zu verhindern, wird eine Sauerstoffkonzentration von weniger als 1 mg O₂/L und eine Nitrit-Konzentration von weniger als 5,5 mg/L empfohlen (Vlaeminck et al., 2012). Im Anammox-Reaktor war die Sauerstoff-Konzentration in der Regel unter 1 mg/L, während die Nitrit-Konzentration jedoch höher als 5 mg/L war.

4.6.2.2 Ammoniumstickstoff im Anammox-Reaktor

In Abbildung 19 ist die Konzentration von Ammoniumstickstoff im Zulauf des Anammox-Reaktors und im Reaktor dargestellt. Für den Ammoniumstickstoff im Anammox-Reaktor werden Ergebnisse für 85 zusätzliche Versuchstage präsentiert, da der Anammox-Reaktor etwa 3 Monate länger in Betrieb war. Die Ergebnisse in diesem Zeitraum, insbesondere die Ammoniumstickstoff-Konzentration, liefern wichtige Erkenntnisse über den Abbau von Ammoniumstickstoff.

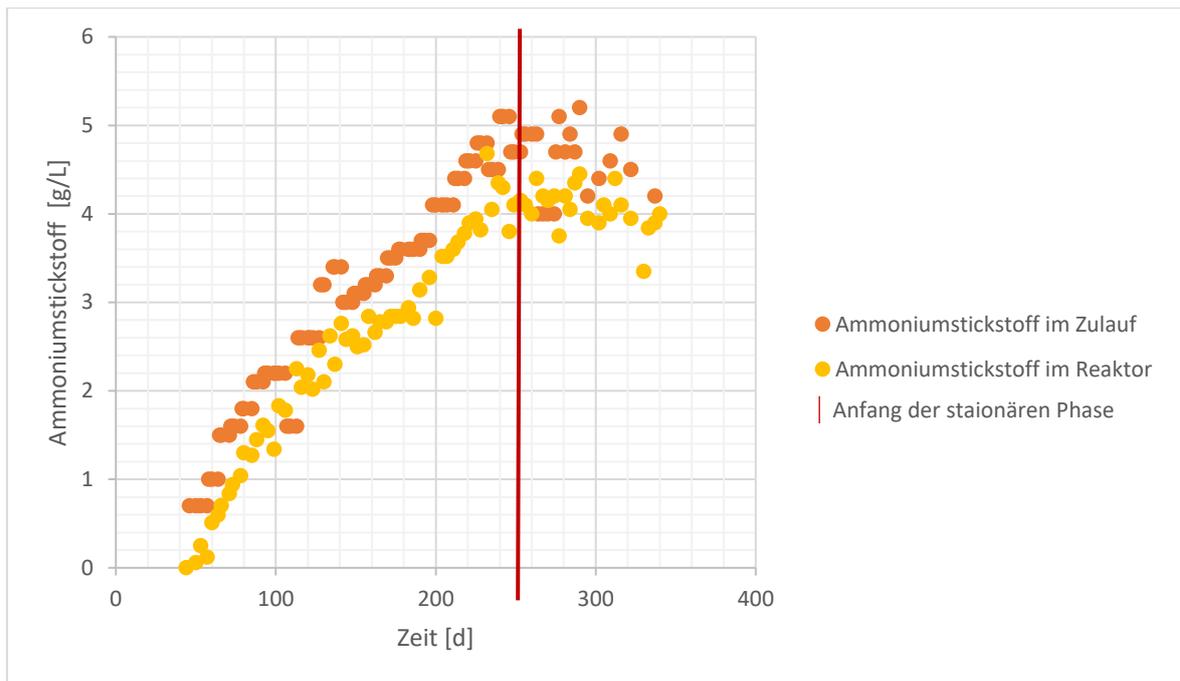


Abbildung 19: Entwicklung der Ammoniumstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor sowie im Zulauf des Anammox-Reaktors

Die Konzentration von Ammoniumstickstoff im Zulauf des Anammox-Reaktors stieg vom Beginn des Versuchs bis Tag 220 kontinuierlich an. Sie erhöhte sich von 0,7 mg/L auf 4,6 mg/L, was einer Versechsfachung entspricht. Danach verlangsamte sich der Anstieg, und die Konzentration näherte sich einem nahezu stationären Zustand an. Die durchschnittliche Konzentration im Zulauf betrug während der stationären Phase 4,6 g/L. Gleichzeitig wies die Ammoniumstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor einen kontinuierlichen Anstieg auf, der sich während des Versuchs nahezu verfünffachte. Sie stieg nämlich von 0,84 g/L auf 3,9 g/L an. Nach dem 220. Tag erhöhte sich die Konzentration nicht mehr signifikant und näherte sich einem stationären Zustand mit einer durchschnittlichen Konzentration von 4 g/L an. Im Zulauf wurde ab Tag 300 eine Abnahme von 2,4 % und im Reaktor eine Abnahme von 3 % der Konzentration beobachtet.

Der Grund für den Anstieg der Ammoniumstickstoff-Konzentration lag wahrscheinlich darin, dass Ammoniumstickstoff im Anammox-Reaktor nicht vollständig abgebaut wurde. Aufgrund der Verwendung des Ablaufs aus dem Anammox-Reaktor als Rezirkulat gelangte der nicht abgebaute Ammoniumstickstoff in den Hydrolyse-Fermenter. Nach dem Biogasprozess befand sich der Ammoniumstickstoff erneut im Ablauf der Nachgärer und gelangte somit auch wieder in den Zulauf des Anammox-Reaktors. Während dieses Zyklus gelangte auch neuer Ammoniumstickstoff durch Zugabe von neuem Substrat in das System, was den kontinuierlichen Anstieg erklärte. Hohe Ammoniumstickstoff-Konzentrationen

können insbesondere bei höherem pH-Wert und höheren Temperaturen die Bildung von freiem Ammoniak hervorrufen, welcher die Nitritation inhibiert. Die Hemmkonzentration liegt üblicherweise zwischen 8 und 120 mg/L. Um die Hemmkonzentration mit den Messwerten zu vergleichen, wurde der maximal gemessene Wert von Ammoniumstickstoff im Anammox-Reaktor mithilfe der Gleichung (8) umgerechnet. Bei einem pH-Wert von 8,55 und einer Temperatur von 42 °C ergab dies eine Ammoniak-Konzentration von 170 mg/L. Die maximale Konzentration hat leicht die Hemmkonzentration überschritten. Es ist daher mit einer leichten Hemmung der Nitritation zu rechnen. Dies könnte wahrscheinlich die niedrigen Nitritstickstoff-Konzentrationen im Vergleich zu Nitratstickstoff erklären.

4.6.2.3 Ammoniumstickstoff-Abbau im Anammox-Reaktor

Ab dem 245. Tag wurde eine neue Messung eingeführt, nämlich die Messung der Ammoniumstickstoff-Konzentration etwa 2 Stunden nach der Substratzugabe. Das Ziel bestand darin, den Abbau von Ammoniumstickstoff direkt zu erfassen. Daher erfolgte die Messung des Ammoniumstickstoffs wie üblich vor der Substratzugabe und dann am gleichen Tag etwa 2 Stunden nach der Zugabe. Diese Messung wurde bis zum Ende des Anammox-Versuchs, nämlich bis zum 340. Tag, durchgeführt. In Abbildung 20 sind die Werte der ersten und der zweiten Messung dargestellt.

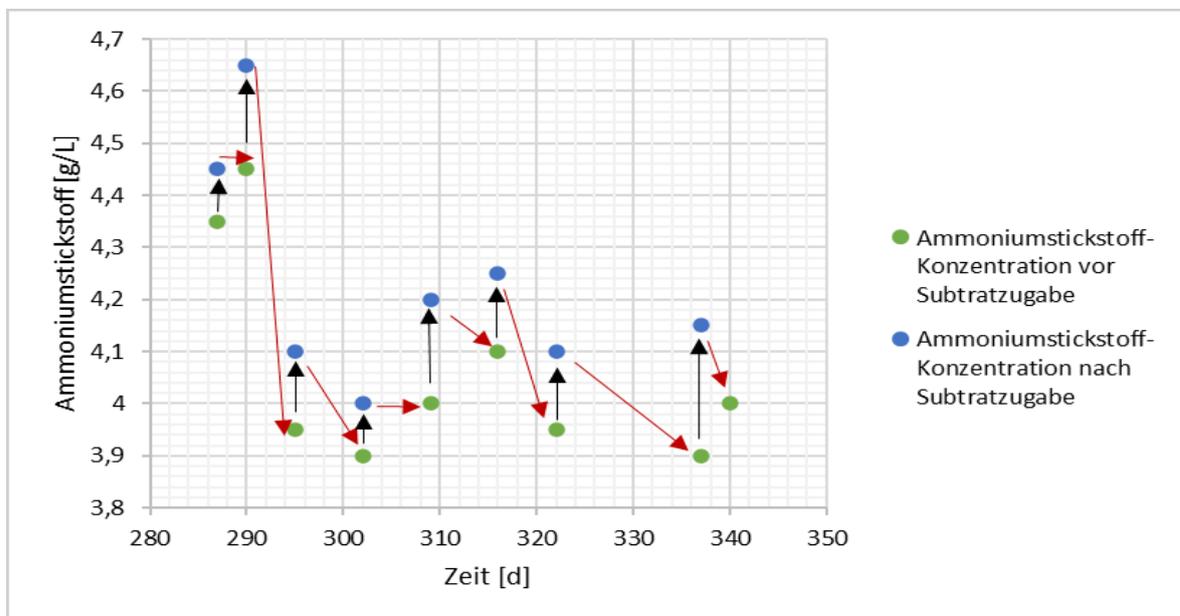


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Veränderung der Ammoniumstickstoff-Konzentration vor und nach der Substratzugabe

Die grünen Punkte repräsentieren die Konzentration von Ammoniumstickstoff vor der Substratzugabe, während die blauen Punkte die Konzentration nach der Substratzugabe

darstellen. Die nach oben zeigenden Pfeilen deuten darauf hin, dass die Konzentration nach der Substratzugabe zugenommen hat. Nach 3 bis 7 Tagen wurde die Konzentration vor der Substratzugabe erneut gemessen, und in der Regel war sie aufgrund des Abbaus niedriger als die zuletzt gemessene Konzentration. Die roten Pfeile weisen daher auf den Abbau von Ammoniumstickstoff hin. Es kam während der Messungen zweimal vor, dass die Konzentration vor 3-7 Tagen und danach gleichblieb. Dies deutet darauf hin, dass in der Zwischenzeit kein Abbau stattgefunden hat.

In Tabelle 5 sind die Abbaugrade in Prozent angegeben. In der ersten Spalte ist der Versuchstag dargestellt, in dem die Berechnung des Abbaugrads durchgeführt wurde. In der zweiten Spalte ist der Abbaugrad bezogen auf die Konzentration im Anammox-Reaktor und in der dritten Spalte ist der Abbaugrad bezogen auf den Zulauf aufgeführt.

Tabelle 5: Abbaugrad bezogen auf Anammox-Reaktor und auf den Zulauf

Versuchstag	Abbaugrad bezogen auf Anammox-Reaktor	Abbaugrad bezogen auf den Zulauf	Abbaugrad pro Tag bezogen auf den Zulauf
290	0,0 %	0,0 %	0,0 %
295	15,1 %	89,7 %	17,9 %
302	4,9 %	30,1 %	4,3 %
309	0,0 %	0,0 %	0,0 %
316	2,4 %	14,7 %	2,1 %
322	7,1 %	41,2 %	6,9 %
337	4,9 %	30 %	2 %
340	3,6 %	22,2 %	7,4 %

Die Abbaugrade während dieser Messung in der letzten Phase des Versuchs zeigen, dass sich der Anammox-Prozess etabliert hat. Obwohl der Abbau bei zwei Messungen gleich null war, zeigen andere Werte, dass zu verschiedenen Zeiten unterschiedliche Abbaugrade auftraten. Parallel zum Abbau wurde auch eine tendenzielle Abnahme der Ammoniumstickstoff-Konzentration beobachtet. Obwohl die Konzentration beispielsweise am Tag 319 trotz des Abbaus höher war als zuvor, konnte insgesamt eine Abnahme der Konzentration festgestellt werden. Aus diesen Erkenntnissen über den

Ammoniumstickstoff-Abbau kann bestätigt werden, dass die stetige Zunahme des Ammoniumstickstoffs im Anammox-Reaktor zu Beginn des Versuchs auf einen geringen bzw. nicht vorhandenen Abbau zurückzuführen ist. Das Annähern der Ammoniumstickstoff-Konzentration ab dem Versuchstag 220 einen stationären Zustand und die leichte Abnahme ab Versuchstag 300 (Abbildung 19) ist mit dem festgestellten Abbau im Anammox-Reaktor in Verbindung zu setzen.

Die resultierenden Abbaugrade sind im Vergleich zu einem von Vlaeminck et al. angegebenen Abbaugrad von 89% niedrig. Dieser Wert basiert auf der theoretischen stöchiometrischen Bilanzierung der Anammox-Reaktion. Ein reduzierter Abbaugrad kann einerseits durch geringe Nitrifikation verursacht werden, was zu wenig verfügbarem Nitrit führt und somit zu einer Anreicherung von Ammoniumstickstoff führen kann. Andererseits kann eine Verringerung des Abbaugrads auftreten, wenn ein Ungleichgewicht zwischen Nitrifikation und Anammox-Reaktion vorliegt, was zu einer Anreicherung von Nitritstickstoff führt. Darüber hinaus kann dies auch durch eine erhöhte Nitrifikation geschehen, was zu einer Anreicherung von Nitratstickstoff führt (Vlaeminck et al., 2012).

Zusammenfassend lässt sich aus den Ergebnissen der Stickstoffmessungen im Anammox-Reaktor sagen, dass der Abbau von Ammoniumstickstoff nach etwa 220 Tagen sich etabliert hat. Andererseits fand eine Verschiebung der Reaktionsmuster statt, wodurch vermehrt Nitrat anstelle von molekularem Stickstoff gebildet wurde. Ein Ungleichgewicht zwischen der aeroben Nitrifikation und Anammox kann neben der Regulierung einer optimalen Belüftung mit Sauerstoff auch durch die Stabilisierung der Mikrobiologie durch Granulierung entgegengewirkt werden. Die Bildung von Granula unterstützt einen verbesserten Rückhalt von Biomasse. Dies schafft außerdem günstigere Bedingungen für die Anammox-Bakterien im Inneren des Granulats, wo anaerobe Bedingungen herrschen müssen, sowie für die Nitrifikanten außerhalb, wo Sauerstoff vorhanden sein muss (Beun et al., 2002). Eine weitere Methode, um das Gleichgewicht zu erhalten, ist das Abtrennen von kleineren Biomassepartikeln (Flocken), die hauptsächlich die aeroben Bakterien enthalten, und den Rückhalt von größeren Flocken, die hauptsächlich die Anammox-Bakterien enthalten. Dies kann durch Einstellen einer Sedimentationszeit erfolgen, um die Partikel nach Größe zu trennen. Diese Methode kann der Anreicherung von Nitritstickstoff vorbeugen und das Wachstum der langsam wachsenden AnAOB erhöhen. Außerdem kann

das Wachstum der AnAOB durch Zugabe von Hydrazin stimuliert werden (Vlaeminck et al., 2012).

5. Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Pilotanlage zur Vergärung stickstoffreicher Substrate vorgestellt, wobei mithilfe des Anammox-Verfahrens eine Stickstoffreduktion im Gärrest erzielt wurde. Die Anlage zeichnet sich durch den Einsatz landwirtschaftliche Abfälle, insbesondere tierische Exkremate, die etwa die Hälfte des Substrats ausmachten. Während des Versuchs erfolgte die tägliche Substratversorgung, begleitet von der Analyse verschiedener Parameter: Biogasausbeute, Biogaszusammensetzung, pH-Wert, FOS und FOS/TAC, Säurespektrum und Ammoniumstickstoff. Zusätzlich wurden im Anammox-Reaktor Nitrit- und Nitratstickstoff sowie Hydrazin gemessen, und in den letzten 53 Versuchstagen wurde der Abbau von Ammoniumstickstoff gemessen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Biogasausbeute der Pilotanlage lag mit einer Abweichung von 14 % unter der theoretisch ermittelten Biogasausbeute. Die Methanausbeute im Hauptfermenter betrug durchschnittlich 61 %, was im Rahmen der KTBL ermittelten Methanausbeute für Hühnertrockenkot und Rindermist lag.
- Der pH-Wert zeigte keine nennenswerten Abweichungen. Im Hydrolyse-Fermenter betrug er durchschnittlich 4,5, im Hauptfermenter und im Nachgärer 7,9 und im Anammox-Reaktor 8,5. Der pH-Wert im Hauptfermenter lag im Optimumbereich der methanogenen Archaeen, während er im Anammox-Reaktor über dem Optimumbereich der Anammox-Bakterien lag.
- Die Konzentration der flüchtigen organischen Säuren im Hauptfermenter betrug während des Versuchs durchschnittlich 2,2 mg/L. Der FOS/TAC-Wert blieb weitgehend konstant bei 0,18 mg/L. Das deutet auf einen stabilen Prozess hin.
- Die Konzentration von Essigsäure im Hauptfermenter war niedrig und konstant und lag durchschnittlich bei 150 mg/L. Propionsäure war nicht nachweisbar. Es gab keine Steigerung der organischen Säuren, die auf eine Prozessstörung hindeutete.
- Der Ammoniumstickstoff im Hauptfermenter verdreifachte sich während des Versuchs und lag mit 5,6 mg/L über die Hemmkonzentration von 3 mg/L aus der Literaturquelle.
- Die Nitritstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor stieg kontinuierlich an und erreichte 18 mg/L, ebenfalls stieg die Nitratstickstoff-Konzentration stetig an und erreichte 278 mg/L.

- Die Ammoniumstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor erreichte ab Versuchstag 220 einen stationären Zustand mit einer durchschnittlichen Konzentration von 4 mg/L. Ab Tag 300 nahm sie um 3 % ab.
- Ab Tag 290 wurde im Anammox-Reaktor ein Abbau von Ammoniumstickstoff festgestellt. Innerhalb von 53 Tagen wurde ein durchschnittlicher Abbau von 28 % gemessen.

Als Fazit lässt sich sagen, dass die Biogasproduktion konstant blieb, ohne Abbrüche oder drastische Abnahmen, was auf einen stabilen Prozess hindeutet. Der pH-Wert im Hauptfermenter sank nicht, und die Verläufe der organischen Säurekonzentrationen zeigen, dass die im Hydrolyse-Fermenter gebildeten Säuren im Hauptfermenter abgebaut wurden. Obwohl die Ammoniumstickstoff-Konzentration, insbesondere im Hauptfermenter, über dem optimalen Wert lag, lässt sich keine Hemmung des Prozesses feststellen, da die Biogasproduktion konstant blieb. Es ist möglich, dass sich die Mikroorganismen auf höhere Ammoniumstickstoff-Konzentrationen eingestellt haben.

Die relativ hohe Nitratstickstoff-Konzentration und niedrige Nitritstickstoff-Konzentration im Anammox-Reaktor lassen darauf schließen, dass eine vermehrte Nitrifikation stattgefunden hat. Es wurde eine konstante Hydrazin-Konzentration gemessen, was auf Anammox-Aktivität hindeutet. Die gemessene Abbaurate war im Vergleich zu Literaturwerten nicht hoch. Möglicherweise hätte die Abbaurate durch eine längere Einfahrphase verbessert werden können, da Anammox-Bakterien mehr Zeit benötigen, um sich anzupassen und zu etablieren. Labormaßstabversuche zur Gärrestbehandlung mittels Anammox haben gezeigt, dass sich das Anammox-Verfahren in der Regel nach etwa 400 Tagen etabliert. Der Anammox-Prozess in der Pilotanlage lief 340 Tage. In Anbetracht dessen wäre eine weitere Steigerung der Abbaurate im Anammox-Reaktor zu erwarten gewesen, wenn der Versuch fortgesetzt worden wäre.

Die Ergebnisse aus dem Betrieb des Anammox-Reaktors haben gezeigt, dass eine genaue Steuerung des Anammox-Verfahrens von entscheidender Bedeutung ist. Da das Anammox-Verfahren aus zwei verschiedenen Reaktionen besteht – einer aeroben und einer anaeroben – ist die Hemmung der anaeroben Reaktion durch Sauerstoff naheliegend. Eine Lösung für dieses Problem könnte in der Verwendung von Anammox-Biofilm-Systemen wie Granula liegen, die die anaerobe Phase gewährleisten können. Eine alternative Möglichkeit ist der Wechsel zum traditionellen Verfahren der Nitrifikation und Denitrifikation. Dieser Prozess

ist erfahrungsgemäß schneller zu etablieren und robuster gegenüber Prozessstörungen, da die Nitrifikation/Denitrifikation in der Regel in separaten Behältern stattfindet, um optimale Bedingungen für die verschiedenen Mikroorganismen zu schaffen.

Letztendlich bietet die Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe eine Vielzahl von Vorteilen, dazu zählt die Reduzierung von Emissionen, die Bewältigung des Stickstoffungleichgewichts durch Ausbringung unbehandelter Wirtschaftsdünger sowie die Schonung wertvoller Ressourcen. Die Realisierung dieses Ansatzes im industriellen Maßstab ist grundsätzlich möglich, erfordert jedoch entsprechend lange Anfahrzeiten, damit potenzielle Störungen vermieden werden können.

Literaturverzeichnis

- Aguilar, A., Casas, C., Lema, J.M., 1995. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. *Water Res.* 29, 505–509. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(94\)00179-B](https://doi.org/10.1016/0043-1354(94)00179-B)
- Andrews, J.H., Harris, R.F., 1986. r- and K-Selection and Microbial Ecology, in: Marshall, K.C. (Ed.), *Advances in Microbial Ecology*. Springer US, Boston, MA, pp. 99–147. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0611-6_3
- Bauermeister, U., Wild, A., Meier, T., 2009. Stickstoffabtrennung mit dem ANAStrip®-Verfahren System GNS, in: *Gärrestaubbereitung Für Eine Pflanzenbauliche Nutzung-Stand Und F+ E-Bedarf*. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), pp. 78–95.
- Beun, J.J., van Loosdrecht, M.C., Heijnen, J.J., 2002. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor. *Water Res.* 36(3), 702–712. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(01\)00250-0](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(01)00250-0)
- Bhattacharya, S.K., Uberoi, V., Dronamraju, M.M., 1996. Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens. *Water Res.* 30, 2239–2246. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00238-3](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00238-3)
- Brosowski, A., Philipp, A., Erdmann, G., Stinner, W., Thrän, D., Mantau, U., Blanke, C., Mahro, B., Hering, T., Reinholdt, G., 2015. Biomassepotenziale von Rest und Abfallstoffen: Status quo in Deutschland. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Gülzow-Prüzen.
- Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft, 2022. Biogas [WWW Document]. Biogas. URL <https://www.bmel.de/DE/themen/landwirtschaft/bioeconomie-nachwachsende-rohstoffe/biogas.html> (accessed 6.12.23).
- Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, 2023. Klimaschutz Abkommen von Paris [WWW Document]. URL <https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html> (accessed 5.24.23).
- Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S., 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 4044–4064. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.057>
- Deublein, D., Steinhauser, A., 2011. *Biogas from Waste and Renewable Resources*, 1st ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Driessen, W., Hendrickx, T., 2021. Two Decades of Experience with the Granular Sludge-Based ANAMMOX® Process Treating Municipal and Industrial Effluents. *Processes* 9, 1207. <https://doi.org/10.3390/pr9071207>
- Eder, B., Krieg, A., 2012. *Biogas Praxis Grundlagen Planung Anlagenbau Beispiele Wirtschaftlichkeit*. Umwelt, 5th ed. Ökobuch Stufen bei Freiburg.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (Ed.), 2022. *Basisdaten Bioenergie Deutschland 2022*.

- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2018a. Substrateinsatz in Biogasanlagen 2021 [WWW Document]. Substrateinsatz Biogasanlagen. URL <https://mediathek.fnr.de/substrateinsatz-in-biogasanlagen.html> (accessed 6.12.23).
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2018b. Wirtschaftsdünger als Substrat in Biogasanlagen 2021 [WWW Document]. Wirtsch. Als Substr. Biogasanlagen. URL <https://mediathek.fnr.de/wirtschaftsdunger-als-substrat-in-biogasanlagen.html#:~:text=Mit%20der%20Verg%C3%A4rung%20von%20Wirtschaftsd%C3%BCngern,das%20am%20verbreitetsten%20genutzte%20Substrat.> (accessed 6.12.23).
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (Ed.), 2016. Leitfaden Biogas: von der Gewinnung zur Nutzung, 7. Auflage. ed, Bioenergie. Druckerei Weidner, Rostock.
- Fuchs, W., Wang, X., Gabauer, W., Ortner, M., Li, Z., 2018. Tackling ammonia inhibition for efficient biogas production from chicken manure: Status and technical trends in Europe and China. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 97, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.038>
- Gilbert, E.M., 2014. Partielle Nitrifikation / Anammox bei niedrigen Temperaturen. Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1999. Improving thermophilic anaerobic digestion of swine manure. *Water Res.* 33, 1805–1810. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00410-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00410-2)
- Hansen, K.H., Angelidaki, I., Ahring, B.K., 1998. Anaerobic digestion of swine manure: inhibition by ammonia. *Water Res.* 32, 5–12. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00201-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00201-7)
- Henkelmann, G., zu Köcker, K.M., Götz, J., Beck, J., 2010. Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung (Schriftenreihe No. ISSN 1611-4159), Biogasanlagen Laborparameter und Prozessüberwachung. Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL).
- Hill, D.T., Bolte, J.P., 1989. Digester stress as related to iso-butyric and iso-valeric acids. *Biol. Wastes* 28, 33–37. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90047-5](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90047-5)
- Hwu, C.-S., Tseng, S.-K., Yuan, C.-Y., Kulik, Z., Lettinga, G., 1997. Biosorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Res.* 32, 1571–1579.
- Janke, L., Schäfer, F., Wedwitschka, H., Niebling, F., Himmelstoss, A., Pröter, J., 2022. NovoHTK – Ein neuartiges Verfahren zur Monovergärung von Hühnertrockenkot. Tagungsbandbeitrag Biogasinnovationskongress (11./ 12. Mai, 2022), Osnabrück.
- Kartal, B., Geerts, W., Jetten, M.S.M., 2011. Chapter four - Cultivation, Detection, and Ecophysiology of Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria, in: Klotz, M.G. (Ed.), *Methods in Enzymology*. Academic Press, pp. 89–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381294-0.00004-3>
- Khan, A.W., Trottier, T.M., 1978. Effect of Sulfur-Containing Compounds on Anaerobic Degradation of Cellulose to Methane by Mixed Cultures Obtained from Sewage Sludget. *APPL Env. MICROBIOL* 35. <https://doi.org/10.1128/aem.35.6.1027-1034.1978>

- Kroiss, H., 1986. Anaerobe Abwasserreinigung. Wasser-Abwasser-Gewässer, Technische Universität Wien 62.
- Kroiss, H., Wabnegg, F., 1982. Das Problem der Sulfatreduktion bei der anaeroben Reinigung sulfatreicher Industrieabwässer. Wiener Mitteilungen 49 191–218.
- Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V., 2023. Wirtschaftlichkeitsrechner Biogas - Bestandsanlagen [WWW Document]. Wirtsch. Biogas - Bestandsanlagen. URL <https://www.ktbl.de/webanwendungen/wirtschaftlichkeitsrechner-biogas-bestandsanlagen> (accessed 8.17.23).
- Lackner, S., Horn, H., 2013. Abschlussbericht: ‘Pilotvorhaben Deammonifikation’ (Abschlussbericht). DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Bereich Wasserchemie und Wassertechnologie.
- Liebetrau, J., Pfeiffer, D., Thrän, D., 2013. Messmethodensammlung Biogas Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich, 2nd ed, Energetische Biomassenutzung. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit.
- Majer, S., Kornatz, P., Daniel-Gromke, J., Rensberg, N., Brosowski, A., Oehmichen, K., Liebetrau, J., 2019. Stand und Perspektiven der Biogaserzeugung aus Gülle. Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig.
- Mollekopf, N., Polster, A., Brummack, J., 2006. Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen (Abschlussbericht). Fakultät Maschinenwesen Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Dresden.
- Oude Elferink, S.J.W.H., Visser, A., Hulshoff Pol, L.W., Stams, A.J.M., 1994. Sulfate reduction in methanogenic bioreactors. FEMS Microbiol. Rev. 15, 119–136. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1994.tb00130.x>
- Pavlostathis, S.G., Giraldo-Gomez, E., 1991. Kinetics of anaerobic treatment: A critical review. Crit. Rev. Environ. Control 21, 411–490. <https://doi.org/10.1080/10643389109388424>
- Reineke, W., Schlömann, M., 2020. Umweltmikrobiologie, 3rd ed. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59655-5>
- Rosenwinkel, K.H., Cornelius, A., Thöle, D., 2004. Großtechnisches Untersuchungsvorhaben zur Deammonifikation von Stickstoff in hochbelasteten Teilströmen mit Hilfe eines Schwebebettverfahrens (Abschlussbericht). Ministerium für Umwelt, Natur, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Rosenwinkel, K.-H., Kroiss, H., Dichtl, N., Seyfried, C.-F., Weiland, P. (Eds.), 2015. Anaerobtechnik: Abwasser-, Schlamm- und Reststoffbehandlung, Biogasgewinnung. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-24895-5>
- Rückert, C., 2004. Patent: Vorrichtung zur Erzeugung und Verwertung von Biogas (Rückert NatUrgas®-Verfahren). 1589095.

- Schäfer, F., Pröter, J., Himmelstoss, A., Rocktäschel, B., Pätz, R., Ellmann, R., 2023. Verstärkte energetische Nutzung stickstoffreicher landwirtschaftlicher Abfallstoffe durch biologische Stickstoffreduzierung - Nred (Schlussbericht). DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH.
- Schieder, D., Gronauer, A., Lebuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., Binder, S., 2010. Prozessmodell Biogas.
- Speece, R., 1996. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *Env. Sci Technol* 17. <https://doi.org/10.1021/es00115a001>
- Strous, M., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., 1999. Key Physiology of Anaerobic Ammonium Oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 3248–3250. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.3248-3250.1999>
- Verink, J., 1988. Sulfatreduktion und Sulfateliminierung bei der ein- und zweistufigen anaeroben Behandlung hochsulfatreicher Abwässer.
- Vlaeminck, S.E., De Clippeleir, H., Verstraete, W., 2012. Microbial resource management of one-stage partial nitrification/anammox: MRM on OLAND. *Microb. Biotechnol.* 5, 433–448. <https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2012.00341.x>
- Ward, A.J., Hobbs, P.J., Holliman, P.J., Jones, D.L., 2008. Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresour. Technol.* 99, 7928–7940. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.044>
- Weinrich, S., Nelles, M., 2021. Basics of anaerobic digestion biochemical conversion and process modelling. Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig.
- Wett, B., Hell, M., 2008. Betriebserfahrungen mit dem DEMON-Verfahren zur Deammonifikation von Prozesswasser (Betriebserfahrung). Institut für Infrastruktur/Umwelttechnik Universität Innsbruck, Abwasserverband Achenal-Inntal-Zillertal, Innsbruck.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträgen anderer Autoren beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Merseburg, 25.01.2023
