

Aus dem Department für Nutztierwissenschaften
- Abteilung Verfahrenstechnik in der Veredelungswirtschaft -
der Georg-August-Universität Göttingen

**Biogasertrag von Reststoffen aus der Pferdehaltung unter besonderer
Berücksichtigung der kontinuierlichen Feststofffermentation im
Aufstromverfahren**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Agrarwissenschaften
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Janina Böske
geboren in Vechta

Göttingen, Mai 2015

D 7

1. Referent: Prof. Dr. Ir. H. F. A. Van den Weghe

2. Korreferent: Prof. Dr. agr. T. Jungbluth

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Mai 2015

Inhaltsverzeichnis

Kapitel	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Stand des Wissens	4
2.1 Zusammensetzung des Pferdemists	4
2.2 Verwertungsmöglichkeiten von Reststoffen aus der Pferdehaltung	4
2.2.1 Biologisch/stoffliche Verwertung	5
2.2.2 Energetische Verwertung	6
2.3 Geschichtliche Entwicklung und das Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) 8	
2.4 Naturwissenschaftliche Grundlagen zum anaeroben Abbau	10
2.4.1 Biochemischer Abbau organischer Substanz durch Mikroorganismen	10
2.4.2 Grundlagen des anaeroben Abbauprozesses	10
2.4.3 Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbauprozess	13
2.4.3.1 Wassergehalt	13
2.4.3.2 Temperatur	14
2.4.3.3 Durchmischung des Reaktorinhalts	15
2.4.3.4 pH-Wert und Redoxpotential	15
2.4.3.5 Hemmstoffe	16
2.4.3.6 Nährstoffe	18
2.5 Verfahrenstechnische Grundlagen der Feststofffermentation und Übersicht zu Verfahren und Anlagen zur Vergärung stapelförmiger Feststoffe	19
2.5.1 1-phasige Verfahren	20
2.5.1.1 Nassverfahren	21
2.5.1.2 Trockenverfahren	22
2.5.2 2-phasige Verfahren	23
2.5.2.1 Ein- und Mehrstufige Verfahren	24
2.5.3 Typisierung diskontinuierlicher Verfahren	24
2.5.3.1 Perkulationsverfahren	25
2.5.3.2 Aufstauverfahren	28
2.5.3.3 Haufwerkverfahren	29

2.5.4	Typisierung kontinuierlicher Verfahren.....	30
2.5.4.1	2-stufiges Perkulationsverfahren mit kontinuierlicher Beschickung ..	30
2.5.4.2	Propfenstromprinzip.....	31
2.5.4.3	Verfahren mit siloartigem Fermentersystem	32
2.5.5	Vor- und Nachteile	33
2.6	Vorbehandlungs- und Aufbereitungsmöglichkeiten von Feststoffen ..	36
2.6.1	Querstromzerspaner.....	38
2.6.2	Extruder	39
2.6.3	Hammermühle	40
2.7	Das Aufstromverfahren	41
2.7.1	Aufbau und Funktionsweise	41
2.7.2	Einschätzung des Verfahrens und des eingesetzten Substrats.....	44
2.8	Gärrestbehandlung	45
2.8.1	Typisierung von Gärresten aus der Trockenfermentation.....	45
2.8.2	Methoden der Gärrestaufbereitung	45
2.9	Emissionsverhalten.....	48
2.9.1	Generierung potentieller Treibhausgase während des Biogas- Prozesses	49
2.9.2	Generierung potentieller Treibhausgase aus Gärrückständen	50
3	Beiträge mit Begutachtung	52
3.1	<i>Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions</i>	52
3.2	<i>Upflow anaerobic solid-state (UASS) digestion of horse manure: Thermophilic vs. mesophilic performance</i>	61
3.3	<i>Gas emissions during the storage of solid horse manure digestate ..</i>	71
4	Diskussion	89
4.1	Verfahrenstechnische Einordnung des Aufstromverfahrens und Beurteilung des Substrats Pferdemist	89
4.2	Evaluierung verfahrenstechnischer Einflussgrößen auf den generierten Biogasertrag im Aufstromverfahren	91
4.3	Vorstellung einer Vorzugslösung für die energetische Verwertung von Pferdemist im Aufstromverfahren	94
4.4	Ausblick auf die konzeptionelle und verfahrenstechnische Umsetzung im Praxisbetrieb	95
4.5	Vermeidung von klimarelevanten Emissionen bei der Gärrest- Lagerung	98
4.6	Fazit	100

5	Zusammenfassung	101
6	Summary	104
7	Literaturverzeichnis	107
8	Anhang	118
8.1	Lebenslauf	118
8.2	Veröffentlichungen.....	120
8.2.1	Wissenschaftliche Veröffentlichungen mit Begutachtung	120
8.2.2	Tagungsbeiträge.....	120
8.2.3.	Sonstige Veröffentlichungen	121

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematischer Verlauf des anaeroben Abbaus von organischen Verbindungen (Biogasprozess) (FNR, 2014)	13
Abbildung 2: Systematik moderner Verfahren zur Vergärung stapelfähiger Feststoffe nach Weiland (1989), Gosh und Klass (1978) und Mumme (2008)	20
Abbildung 3: Volldurchmischter CSTR (Completely Stirred Tank Reactor) nach Mumme (2008)	21
Abbildung 4: Verfahren zur 1-phasigen Trockenvergärung [A] Dranco, [B] KOMPOGAS und BRV und [C] Valorga nach Vandevivere et al. (2002)	22
Abbildung 5: Einteilung von Trockenfermentationsverfahren nach der Art der eingesetzten Fermenter nach Weiland (2006); diskontinuierliche Verfahren (blau) und kontinuierliche Verfahren (rot)	24
Abbildung 6: Typisierung von Perkulationsverfahren nach Weiland (2006); diskontinuierliche Verfahren (blau) und kontinuierliche Verfahren (rot)	25
Abbildung 7: Boxen- bzw. Garagenfermenter mit Perkolation nach Weiland (2006)	26
Abbildung 8: 1-stufiges Perkulationsverfahren mit drei zeitversetzt befüllten Feststoffreaktoren nach Mumme (2008)	27
Abbildung 9: 2-stufiges System mit drei zeitversetzt befüllten Feststoffreaktoren und einem Methanreaktor nach Mumme (2008)	28
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufstauverfahrens nach Weiland (2006)	28
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Haufwerkverfahrens nach Weiland (2006)	29
Abbildung 12: Anlagenschema zum 2-stufigen Verfahren (ISKA) mit kontinuierlicher Beschickung nach Weiland (2006) und Mumme (2008)	31
Abbildung 13: Kontinuierliche Trockenfermentation mit Propfenstrom-Fermenter KOMPOGAS nach Weiland (2006)	32
Abbildung 14: Kontinuierliche Trockenfermentation mit Propfenstrom-Fermenter LINDE nach Weiland (2006)	32
Abbildung 15: Kontinuierliche Trockenvergärung mittels Silo-Fermenter DRANCO nach Weiland (2006)	33
Abbildung 16: Wesentliche Bestandteile der Lignocellulose: Lignin, Cellulose und Hemicellulose, Quelle: Max-Planck-Institut (2013)	37
Abbildung 17: Querstromzerspanner MeWa, Gesamtansicht (links) und Einblick in den Innenraum (rechts oben und unten), Quelle: Mönch-Tegeder (2013)	39

Abbildung 18: Abbildung des Lehman-Extruders in der Gesamtansicht (links) sowie von Landschaftspflege-Material unbehandelt (mitte) und nach Behandlung durch den Extruder (rechts) Quelle: Lehmann (2013)	40
Abbildung 19: Abbildung der Hammermühle in der Gesamtansicht (links) und mit Einblick in den Innenraum (rechts) Quelle: Sawatzki (2011)	41
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Stoffströme im 1-stufigen (a) und 2-stufigen System (b) im Aufstromverfahren. AFR Aufstromfeststoffreaktor; FBR Festbettreaktor	43
Abbildung 21: Aufbau des 1-stufigen (links) und 2-stufigen Systems (rechts) in den Technikumsräumen der Universität Göttingen – Außenstelle Vechta.....	44

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Durchschnittliche Zusammensetzung des beim anaeroben Abbau gebildeten Biogases (FNR, 2014)	12
Tabelle 2: Typische Hemmstoffe des Gärprozesses nach Weiland (2001) und Mumme (2008)	17
Tabelle 3: Vor- und Nachteile der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessführung bei Vergärungsanlagen nach Kusch (2007)	36

Abkürzungsverzeichnis

AFR	Aufstromfeststoffreaktor
bar	Bar
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
C:N-Verhältnis	Kohlenstoff: Stickstoff-Verhältnis
CO ₂	Kohlendioxid
CO ₂ -Äqu.kWh _{el.} ⁻¹	Kohlendioxid-Äquivalente pro Kilowatt-Stunde
CSTR	Completely Stirred Tank Reactor (Rührkesselreaktor)
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
FBR	Festbettreaktor
FFS	flüchtigen Fettsäuren
g _{oTS} L ⁻¹ d ⁻¹	Gramm organische Trockensubstanz pro Liter Reaktorvolumen und Tag
GW	Gigawatt
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
kg _{oTS} m ⁻³ d ⁻¹	Kilogramm organische Trockensubstanz pro Kubikmeter Reaktorvolumen und Tag
kW	Kilowatt
kWh	Kilowatt-Stunde
kWh/t	Kilowatt-Stunde pro Tonne
L _{CH4} kg _{oTS} ⁻¹	Liter Methan pro Kilogramm organischer Trockensubstanz
L _{CH4} L ⁻¹ d ⁻¹	Liter Methan pro Liter Reaktorvolumen und Tag
Ma.-%.	Material-Prozent
mg L ⁻¹	Milligramm pro Liter
m ³ _{CH4} m ⁻³ d ⁻¹	Kubikmeter Methan pro Kubikmeter Reaktorvolumen und Tag
mM	Millimolar
mm	Millimeter
mV	Millivolt
MW	Megawatt
N ₂	Stickstoff
NaWaRo	nachwachsende Rohstoffe
NH ₃	Ammoniak
NH ₃ -N	Ammoniak-Stickstoff
NH ₄ -N	Ammonium-Stickstoff

nm	Nanometer
O ₂	Sauerstoff
oTS	organische Trockensubstanz
P	Phosphor
ppm	parts per million
S	Schwefel
sec	Sekunde
TAN	Total-Ammoniumstickstoff
TS-Gehalt	Trockensubstanz-Gehalt
u.a.	unter anderem
Vol.-%	Volumen-Prozent
vppm	volumetric parts per million
VS	volatile solids
°C	Grad Celsius
µm	Mikrometer

1 Einleitung und Zielsetzung

Die energetische Verwertung von Reststoffen aus der Landwirtschaft hat in den letzten Jahren deutlich an globalem Interesse gewonnen. Hintergrund ist der Klimawandel, durch welchen erneuerbare Energien in den Mittelpunkt der Energieproduktion geraten sind. Die Umwandlung von Biomasse in Kraftstoffe z.B. durch den Prozess der anaeroben Vergärung zur Produktion von Biogas hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Landwirtschaftliche Reststoffe wie tierische Exkremente, aber auch pflanzliche Bestandteile haben sich als Einsatzsubstrate für die Biogasproduktion etabliert.

Diese Materialien weisen oft eine heterogene Struktur, Zusammensetzung und verschiedene Eigenschaften auf, welche die Abbaubarkeit durch Enzyme und Mikroorganismen stark beeinflussen (Teherzadeh und Karimi, 2008). In vielen Fällen beinhalten diese Substrate einen hohen Anteil an Lignocellulose, durch welchen der mikrobielle Abbau im anaeroben Vergärungsprozess zusätzlich erschwert wird (Buffiere et al., 2006). Um die Abbaubarkeit lignocellulose-haltiger Substrate zu erhöhen, wurden bereits verschiedene physikalische und chemische Vorbehandlungsmöglichkeiten entwickelt, welche wiederum mit höheren Kosten verbunden sind (Teherzadeh und Karimi, 2008). Die Nachteile dieser Substrate zeigen sich besonders bei konventionellen Nassvergärungsanlagen. Bei der Monovergärung oder hohen Anteilen lignocellulose-haltiger Substrate treten Probleme wie eine verringerte Pump- und Förderfähigkeit auf. Des Weiteren ist mit einem erhöhten Röhreinsatz zu rechnen, da aufgrund der Dichte-Verhältnisse unerwünschte Schwimmschichten entstehen können. Das in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Substrat Pferdemist zeigte sich aufgrund dieser Eigenschaften als ungeeignet, um in konventionellen Flüssigvergärungsanlagen in hohen Maßen als Co-Substrat eingesetzt zu werden (Kalia und Singh, 1998). Pferdemist beinhaltet generell einen hohen Faser-Anteil und ist daher für den Einsatz in Flüssigvergärungsanlagen weniger geeignet als andere Reststoffe aus der Tierhaltung (Schweinegülle) (Ward et al. 2008; Cui et al., 2011). Nichts desto trotz bietet die Pferdehaltung eine beachtliche Quelle an Pferdemist und somit an organischen Reststoffen. Welche in angepassten Verfahren durchaus verwendet werden könnten.

Pferdehaltende Betriebe haben besonders in Ballungsgebieten mit der Problematik der Mistentsorgung zu kämpfen, sodass dieser häufig kostenpflichtig entsorgt werden muss (Mönch-Tegeder et al., 2013). Die anfallenden Entsorgungskosten sind je nach Region und Abnehmer sehr unterschiedlich. Unter dem Aspekt der

immer weiter steigenden Anzahl an Pferden und der damit verbundenen Steigerung des Mistanfalls wird die Entsorgung bzw. Verwertung von Reststoffen aus der Pferdehaltung zu einem weitreichenden Problem. Allerdings ist eine wirtschaftliche Nutzung des Mists möglich und kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen, welche im Folgenden näher erläutert werden. Die Relevanz von Pferdemist als Substrat für die anaerobe Vergärung konnte bereits in einigen Studien bewiesen werden (Mönch-Tegeder et al., 2013; Kusch et al., 2008).

Spezielle Verfahren ermöglichen durch angepasste Reaktor-Designs den effizienten Abbau von hohen Feststoff-Anteilen im Gärsubstrat. Die unterschiedlichen Methoden der Feststofffermentation werden ebenfalls im Folgenden näher erläutert. Ein spezielles Reaktor System, das Aufstromverfahren nach Mumme et al. (2010), steht im Mittelpunkt dieser Arbeit. Es ist angepasst an hohe Lignocellulose-Anteile und macht sich dessen Eigenschaften zu Nutze. Ein wichtiges Merkmal ist der Verzicht auf Durchmischung des Reaktors durch Rühren. Dieses Vorgehen erhöht die Nähe zwischen den am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen und fördert somit die Biogasproduktion. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens erfolgt in Kapitel 2.7. Untersuchungen von Mumme et al. (2010) und Pohl et al. (2012, 2013) mit den Substraten Mais-Silage und reinem Weizenstroh haben gezeigt, dass dieses Verfahren besonders geeignet ist hohe Faseranteile abzubauen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss verschiedener verfahrenstechnischer Ansätze zur effizienten energetischen Verwertung von Pferdemist auf Strohbasis im Aufstromverfahren unter standardisierten Bedingungen zu analysieren sowie die Produktionsraten und Ausbeuten von Biogas und Methan anlagenspezifisch zu bewerten. Dabei steht neben dem eigentlichen Verfahren ebenso der verantwortungsvolle Umgang mit dem produzierten Gärrest im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Im besonderen Interesse der Untersuchung steht das Reaktor-Design, welches jeweils 1- als auch 2-stufig betrieben wurde. Durch die Ergänzung des Aufstromfeststoffreaktors (AFR) durch einen Festbettreaktor (FBR) sollte die Prozessstabilität besonders bei hohen Belastungen des Systems erhöht werden. Die Raumbelastung der beiden Systeme wurde in den dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuchen stufenweise erhöht, um deren Auswirkungen zu erfassen und zu bewerten.

Als weiterer Einflussfaktor wurde die Betriebstemperatur variiert. Es erfolgten Versuchsdurchgänge bei den beiden Temperaturoptima der beteiligten Mikroorganismen-Gruppen (mesophil und thermophil).

Neben dem Einstreumaterial Weizenstroh, wurden zusätzlich die Materialien Holzspäne, Leinen und Hanf sowie der Pferdedung von Pferden - gefüttert mit Gras-Silage oder Heu - in Gärtests nach Batch-Verfahren (VDI 4630) untersucht.

In einer weiteren Untersuchung wurden die Emissionseigenschaften des im Aufstromverfahren produzierten Gärrests ermittelt. Dazu wurde dieser über einen Zeitraum von 30 Tagen gelagert. Um Emissionsminderungsmaßnahmen zu testen, wurde der Gärrest sowohl thermisch als auch durch Additive stabilisiert.

2 Stand des Wissens

2.1 Zusammensetzung des Pferdemists

Die von einem Pferd produzierte Menge an Mist ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z. B. Größe, Rasse, Alter, Haltung, Fütterung und Aktivität des Pferdes. Im Durchschnitt produziert ein adultes Großpferd (454 kg) täglich 17,5-25 kg an Exkrementen, bestehend aus ca. 17 kg Dung und ca. 9 L Urin (Romano et al., 2006; Wartell et al., 2012; Westendorf und Krogmann, 2004; Wheeler und Zajackowski, 2002). Ein wichtiger Einflussfaktor für die Zusammensetzung des Pferdemists ist das Einstreumaterial. Als klassisches Einstreumaterial gelten Weizen- oder Roggenstroh (Pirkelmann, 1991). Diese bilden für das Tier eine angenehmere Unterlage im Vergleich zu Holzspänen (KTBL, 2012; Pedersen et al., 2004) und dienen als Raufuttergrundlage und Beschäftigungsmaterial (Brade et al., 2011; Wehrhahn et al., 2010). Auch das Mistvolumen ist stark von dem verwendeten Einstreumaterial abhängig. Der Verbrauch von Stroh und somit das Volumen an Mist ist ca. doppelt so hoch wie bei Spänen und Hanf (Häussermann et al., 2002; Airaksinen et al., 2001). Durch die Verarbeitung des Strohs zu Pellets wird dieses deutlich im Volumen verringert, hygienisiert, mechanisch aufgeschlossen und verfügt über eine deutlich höhere Saugfähigkeit (Sonnenberg, 2002; Fleming et al., 2008).

Als Alternative zum Stroh werden am häufigsten Holzprodukte in Form von Spänen oder Sägemehl verwendet (KTBL, 2012). Häufig sind Allergien oder die Neigung des Fressens der Einstreu Gründe für den Einsatz dieser Alternative. Da diese weniger Staub produzieren, sind sie besonders für Tiere mit Lungenproblemen geeignet (McGorum et al., 1998; Fleming et al., 2009). Weitere Alternativen des Einstreumaterials in der Pferdehaltung sind Hanf, Leinen oder Gummimatten.

Im Allgemeinen fallen bis zu 25,5 kg an Pferdemist pro Pferd und Tag an (Westendorf und Krogmann, 2006; Wheeler und Zajackowski, 2002), wobei die Menge ebenfalls stark vom individuellen Einstreubedarf und Entmistungsverfahren abhängt. Entsprechend den unterschiedlichsten Haltungs-, Fütterungs- und Aktivitätsbedingungen, denen ein Pferd unterliegt, variiert die Zusammensetzung des Pferdedungs.

2.2 Verwertungsmöglichkeiten von Reststoffen aus der Pferdehaltung

Bei den Möglichkeiten der Verwertung wird zwischen der biologisch/stofflichen und der energetischen Nutzung unterschieden. Während eine energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe besonders vor dem Hintergrund des voranschreitenden

Klimawandels stetig zunimmt, verliert die rein stoffliche Nutzung als Düngemittel aufgrund fehlender landwirtschaftlicher Nutzflächen der pferdehaltenden Betriebe zunehmend an Bedeutung.

Entscheidend für die Verwertung des Pferdemists ist die Mistqualität und Homogenität, da für die unterschiedlichen Verfahren bestimmte Anforderungen bestehen, um das Substrat Pferdemist sinnvoll einsetzen zu können.

2.2.1 Biologisch/stoffliche Verwertung

Bei der biologischen Nutzung von Pferdemist wird zwischen der mechanischen Zerkleinerung/Aufbereitung mit anschließender aeroben Kompostierung, der Pilzsubstratgewinnung und der rein stofflichen Verwertung als Pflanzendünger unterschieden. In den meisten Fällen erfolgt zunächst eine mechanische Aufbereitung des Mists, um die Voraussetzungen für eine Verfügbarkeit an Nährstoffen durch den mikrobiellen Abbau zu verbessern. Weitere Aspekte sind die Platzeinsparung bei Lagerung und geringere Kosten bei gewerblicher Entsorgung (Beck, 2005).

Kompostierung

Bei der Kompostierung entsteht ein Produkt aus der Verrottung von tierischen und pflanzlichen Abfällen. Sie verfolgt im Wesentlichen folgende Ziele (Raupp und Elsässer, 2012):

- Verbesserung der Nährstoff- und Humuswirkung,
- Reduzierung von Nährstoffverlusten und
- Hygienisierung des Substrats.

Die Kompostierung erfolgt in vier Rottephasen, in welchen die Ab-, Um- und Aufbauprozesse stattfinden (Raupp und Elsässer, 2012; Spitteller et al., 2000).

Nach der Erwärmungsphase, in der Eiweiße und Kohlenhydrate bei mesophilen Bedingungen abgebaut werden, erfolgt die thermophile Heißphase. In dieser erfolgt der Abbau von Cellulose und Hemicellulose, wobei die Temperaturen deutlich ansteigen. Diese Phase führt zur Hygienisierung des Substrats. In den anschließenden Abkühl- und Reifephase sind die Temperaturen des Komposts von der Umwelt abhängig und sollten vor Einflüssen wie starkem Regen geschützt werden, um Nährstoffauswaschungen zu vermeiden. Die Rotte von Pferdemist führt zu einer wesentlichen Verringerung des Kohlenstoff:Stickstoff (C:N) Verhältnisses (Pirkelmann et al., 2008). Dieses liegt bei unbehandeltem, frischen Pferdemist bei ca. 50:1 und kann durch die Kompostierung auf ein Verhältnis von bis zu 35:1 herabgesetzt werden (Pirkelmann et al., 2008). Die Abbaubarkeit des Mists durch

Mikroorganismen wird somit deutlich verbessert. Der Einsatz von Holz als Einstreumaterial verringert die Abbaubarkeit und erhöht die Rottedauer aufgrund des hohen Lignin-Gehalts erheblich.

Pflanzendünger

Der Einsatz von Pferdemist als Pflanzendünger wird in Betrieben mit ausreichender landwirtschaftlicher Nutzfläche nach wie vor betrieben. Die auszubringende Menge ist dabei Abhängig von dem Nährstoffgehalt des Mists. Durch hohe Einstreumengen wird die Stickstoffwirksamkeit vermindert. Der für Pflanzen schnell verfügbare Ammonium-Stickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) ist außerdem größtenteils im Urin der Pferde enthalten (Westendorf und Krogmann, 2004; Wheeler und Zajackowski, 2002), welcher durch das Mistungs-Management in der modernen Pferdehaltung nur noch zu einem geringen Anteil im Mist enthalten ist. Durch den Einsatz von Holzprodukten als Einstreualternative wird die Attraktivität von Pferdemist als Pflanzendünger zusätzlich herabgesetzt.

Pilzsubstrat

Für die Pilzzucht wird ein Substrat benötigt, welches folgende Komponenten enthält: Stroh, Gips, Wasser und eine N-Quelle. Der Einsatz von Pferdemist auf Strohbasis liefert dabei bereits N und Stroh. Als weiterer N-Lieferant wird häufig Hähnchenmist verwendet. Eingesetzt wird nur Pferdemist mit einem hohen Anteil an Stroh. Andere Einstreumaterialien oder Verunreinigungen durch Futterreste, Späne oder Müll dürfen nicht enthalten sein. Durch diese hohen Anforderungen und den relativ geringen Bedarf an Pferdemist als Pilzsubstrat kann nur ein geringer Anteil des anfallenden Pferdemists in dieser Form verwertet werden.

2.2.2 Energetische Verwertung

Innerhalb der energetischen Nutzungsmöglichkeiten für Pferdemist wird zwischen der biologischen und thermischen Aufbereitung unterschieden. Bei der thermischen Aufbereitung oder auch Verbrennung des Mists ist zwischen der direkten Verbrennung und der Brikettierung zu unterscheiden.

Thermische Aufbereitung - Direkte Verbrennung

Bei unbehandeltem Pferdemist handelt es sich um einen feuchten Brennstoff, der meist nur unter Zugabe von Schützbrennstoffen verbrannt werden kann. Dies können z.B. trockene Holzschnitzel sein. Generell ist die Menge an freigesetzter Energie durch die Verbrennung vom eingesetzten Einstreumaterial abhängig, wobei

vom Einstreumaterial Holz die höchste produzierte Energiemenge zu erwarten ist. Unternehmen bieten bereits mehrstufige Anlagensysteme an, welche eine direkte Verbrennung von Pferdemist unter Beimischung von Schutzbrennstoffen ermöglichen (BioTherm, Bioflamme GmbH) und besonders für Großverbraucher interessant sind. Generell ist zu beachten, dass rechtliche Vorgaben zu Emissionsgrenzwerten eingehalten werden müssen.

Thermische Aufbereitung - Brikettierung

Durch die Brikettierung von Mist wird eine weitere Möglichkeit geschaffen, Wärme bzw. Energie zu gewinnen und dabei die Erschöpfung fossiler Energieträger zu verringern. Durch den Prozess der Brikettierung entstehen biogene Festbrennstoffe von hoher Homogenität.

Das Ausgangsmaterial wird unter hohem Druck agglomeriert (Schubert, 2002), sodass Bindekräfte entstehen und lose Biomasse zu einem stapelförmigen Stückgut verarbeitet wird. Dieses Verfahren wird bereits von mehreren Unternehmen angeboten (Ruf Maschinenbau GmbH & Co. KG, Demmel Bioenergie GmbH). Generell kommt es nach einer Vortrocknung des Materials zu einem Absiebungsvorgang, bei dem Sand und andere Verunreinigungen abgetrennt werden. Es folgt in der Regel ein Zerkleinerungs- und Nachtrocknungsprozess. Unter hohem Druck und hohen Temperaturen werden die Briketts gepresst.

Die Verheizung von Pferdemistpellets kann zu Schlackeablagerungen im Brennraum führen, wenn nicht eine speziell für das Material konzipierte Verbrennungsanlage genutzt werden kann. Dieses Problem kann durch das Beimischen von Hackschnitzeln aus Holz verringert werden. Neben der Verwertung von Pferdemist zu Briketts werden auch Brennstoffe in Form von Pellets nach dem Verfahren der Agglomeration hergestellt.

Die Verfahren der Pyrolyse und der Vergasung stellen weitere mögliche thermische Verwertungsmöglichkeiten dar (Kaltschmitt et al., 2009), welche aber mit dem Substrat Pferdemist in der Praxis bisher keine Anwendung finden.

Biologische Aufbereitung

Die Beschreibung der biologischen Aufbereitung mittels anaerober Vergärung als Teil der energetischen Verwertungsmöglichkeiten von Pferdemist erfolgt als Schwerpunkt dieser Arbeit in detaillierter Form in den folgenden Kapiteln.

2.3 Geschichtliche Entwicklung und das Erneuerbare Energien Gesetz (EEG)

Die ersten Verfahren zur Feststofffermentation wurden in Frankreich und Deutschland in den 1940er Jahren entwickelt (Kusch, 2007). Dabei handelte es sich um diskontinuierliche Systeme, welche ohne Wasserüberschuss oder mit einer Berieselung betrieben wurden. Das Interesse an der Produktion von Biogas war nach Ende des 2. Weltkrieges zunächst groß. Verschiedenste Anlagentypen, hauptsächlich kontinuierliche, wurden entwickelt und gebaut (Schulz, 1996). Zum Erliegen kamen die Forschungs- und Entwicklungsbemühungen jedoch Ende der 1950er Jahre aufgrund der günstigen Preissituation für Energie und Mineraldünger. Dies führte zur Stilllegung vieler bereits bestehender Anlagen. Die damals gesammelten Erfahrungen wurden meist nicht schriftlich festgehalten und gingen somit verloren (Kloss, 1986). Das Interesse an der Biogastechnologie nahm nach Ende der Ölkrise 1973 wieder zu (Schulz, 1996). Da in der Landwirtschaft Flüssigmist das dominante potentielle Einsatzsubstrat war, wurden vorrangig Anlagen zur Flüssigvergärung entwickelt. Im Gegensatz dazu fielen im kommunalen Verantwortungsbereich eher Materialien mit einem hohen Trockensubstanz-Gehalt (TS-Gehalt) an, wie Bio- und Restabfälle (Kusch, 2007). Neue technische Verfahren, die eben diese Substratgruppe verarbeiten konnten, wurden entwickelt. Dabei handelte es sich überwiegend um kontinuierlich betriebene Anlagensysteme. Im kommunalen Bereich ist die Vergärung von Substraten mit hohen TS-Gehalten Stand der Technik.

Das Interesse an der Biogastechnologie in der Landwirtschaft bezüglich der Vergärung von Feststoffen stieg insbesondere mit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2004. Es wurde unter anderem das Ziel verankert, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung in Deutschland bis zum Jahr 2010 auf mindestens 12,5 % und bis zum Jahr 2020 auf mindestens 20 % zu erhöhen. Biomasse hat das Potential einen deutlichen höheren Beitrag zur Deckung der Energieversorgung zu leisten als bisher. Dieses Potential kann durch verschiedenste Verfahren nutzbar gemacht werden, wozu auch die anaerobe Fermentation von Biomasse zu energiereichem Biogas zählt (Kaltschmitt und Merten, 2001; Kaltschmitt und Vogel, 2004; Kusch, 2007; Thrän et al., 2005). Durch angepasste Vergütungsregelungen für die Einspeisung von Strom aus Biomasse wird ein wirtschaftlicher Betrieb von Biogasanlagen ermöglicht. Günstige Rahmenbedingungen für den Betrieb kleiner Anlagen wurden geschaffen durch eine erhöhte Grundvergütung bis zu einer Leistungsgröße von 150 kW_{el}. Diese sind für die landwirtschaftliche Praxis von besonderer Bedeutung. Weitere

Extravergütungen, wie der Bonus für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe (NaWaRo-Bonus) bei ausschließlichem Einsatz von naturbelassener Biomasse (Energiepflanzen, Mist, Landschaftspflegematerial), der Kraft-Wärme-Kopplungs-Bonus oder ein Technologie-Bonus zum Einsatz innovativer Verfahren (bei Anlagen $< 5\text{MW}_{\text{el}}$) machten den Praxisbetrieb zusätzlich attraktiv. Zu diesen begünstigten Verfahrenskonzepten, welche im Gesetzestext ausdrücklich als innovativ beschrieben sind, zählt auch die Trockenfermentation (Feststoffvergärung). Durch die Kombination von NaWaRo- und Technologie-Bonus wurde das Interesse in der Landwirtschaft für den Einsatz nachwachsender Rohstoffe besonders angeregt (Kusch, 2007; Dreher, 2006). Als Folge der Gesetzesnovelle stiegen die Anlagenzahlen sowie die gesamte Anlagenleistung innerhalb der Jahre 2005 und 2006 sprunghaft von 2010 Anlagen bzw. 247MW_{el} auf 3280 Anlagen bzw. 949MW_{el} an (BMU 2007). Nach Angaben der FNR (2014) und dem Fachverband Biogas (2014) lag die Anzahl der Biogasanlagen im Jahr 2013 bei 7850 mit einer installierten elektrischen Leistung von 3,5 GW. Für das Jahr 2014 wird nur ein geringer Anstieg auf 7960 Anlagen und 3,8 GW installierter elektrischer Leistung angegeben (Schätzwert). Die Prognose für das Jahr 2015 sagt einen noch geringeren Anstieg mit ca. 61 neuen Biogasanlagen voraus.

Das Substrat Pferdemist wurde im EEG als NaWaRo-Bonus-fähig geführt und ist in der „Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse“ (Biomasseverordnung, 2012)“ explizit als gewünschter Einsatzstoff zur Biogaserzeugung aufgeführt (§ 2a, Anlage 3). Damit wurde die Möglichkeit der energetischen Nutzung dieses Reststoffes aus der landwirtschaftlichen und gewerblichen Pferdehaltung als Einsatzstoff der Einsatzstoffvergütungsklasse II fundamentiert. Allerdings wurden mit der Novellierung des EEGs zum 01.08.2014 die zuvor im EEG 2012 geregelten Einsatzvergütungsklassen I und II ersatzlos gestrichen (Biomasseverordnung, 2014; BMWi, 2014).

Das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) veröffentlichte aufgrund der angekündigten drohenden Kürzungen im EEG 2014 bereits im März 2014 ein Statement zu den „Auswirkungen der gegenwärtig diskutierten Novellierungsvorschläge für das EEG-2014“, an welchem sich 65 Wissenschaftler aus verschiedenen Forschungseinrichtungen beteiligten (DBFZ, 2014). Darin wird betont darauf hingewiesen, dass die geplanten Neuregelungen für das EEG 2014 negative Auswirkungen auf die Nutzung von Reststoffen und Abfällen haben werden. Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass in den letzten Jahren durch viele Forschungsvorhaben vielfältige Konzepte und Verfahren zu energetischen Nutzung von biogenen Reststoffen und Abfällen untersucht und erfolgreich

demonstriert wurden und dass bereits Pilotanlagen für die Nutzung von Landschaftspflegematerial, Stroh, Pferdemist und weiterer bisher ungenutzter Reststoffe in Planung seien bzw. betrieben werden. Es wurde davor gewarnt, dass aktuelle Forschungsvorhaben durch diese Novellierung nicht weiterentwickelt werden können. Dennoch wurden die oben genannten gezielten Förderungen von erwünschten Biomassesubstraten ersatzlos gestrichen. Es ist fraglich, ob unter diesen Umständen landwirtschaftliche Reststoffe und Nebenerzeugnisse mit der geringen Einspeisevergütung weiterhin wirtschaftlich effizient verwertet werden können.

2.4 Naturwissenschaftliche Grundlagen zum anaeroben Abbau

2.4.1 Biochemischer Abbau organischer Substanz durch Mikroorganismen

Biochemische Auf- und Abbauprozesse bestimmen das Leben in der Natur. Aus anorganischen energiereichen Stoffen werden organische Substrate aufgebaut, welche unter Energiegewinn wieder abgebaut werden können. Diese gewonnene Energie ist notwendig für den Betriebsstoffwechsel (Katabolismus) und den Baustoffwechsel (Anabolismus). Damit organische Stoffe abgebaut werden können, müssen diese durch, von Mikroorganismen freigesetzte, Exoenzyme umgewandelt werden. Mikroorganismen spielen eine entscheidende Rolle bei diesem Abbau- bzw. Umwandlungsprozess. Grundsätzlich werden drei Organismen typen bezüglich ihrer Verträglichkeit mit Sauerstoff unterschieden:

- a) obligat aerobe Mikroorganismen, welche ein sauerstoffhaltiges Milieu benötigen,
- b) obligat anaerobe Mikroorganismen, welche nur in einer sauerstofffreien Umgebung vorkommen und
- c) fakultativ anaerobe Mikroorganismen, welche sich auf aerobe und anaerobe Verhältnisse einstellen können.

Der Abbau von organischen Verbindungen während der Fermentation wird von einer großen heterogenen Gruppe anaerober und fakultativ anaerober Bakterien durchgeführt (Stegmann, 1990).

2.4.2 Grundlagen des anaeroben Abbauprozesses

Die vier wesentlichen Stufen der Vergärung lauten Hydrolyse, Acidogenese, Acetogenese und Methanogenese (Abbildung 1). Bei der Hydrolyse schließen Exoenzyme, welche von hydrolytischen Bakterien freigesetzt werden, Makromoleküle zu niedermolekularen Bestandteilen, wie Zuckern, Aminosäuren und Fettsäuren auf. Die Hydrolyse stellt dabei in der Regel den

geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des gesamten Abbauprozesses dar (Buchauer, 1997). Abhängig ist die Geschwindigkeit dieses Schrittes unter anderem vom Durchmesser der Partikel und dem Anteil an Lignin bei pflanzlichen Feststoffen. Acidogene Mikroorganismen wiederum bauen diese Bestandteile weiter ab, sodass Alkohole, flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid entstehen (Madigan und Martinkio, 2006). Einfluss auf die Bildung der Intermediate nimmt der H_2 -Partialdruck. Steigt dieser an, wird die Ausbeute an Propion- und Buttersäure höher, wobei der Anteil an gebildeter Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff abnimmt (Thauer et al., 1977; Bryant, 1979). Da nicht alle der in der Acidogenese gebildeten Intermediate direkt von den Methanogenen verwertet werden können, werden entsprechende Zwischenprodukte, wie flüchtige Fettsäuren C_3 - C_6 in der Acetogenese in die methanogenen Substrate Essigsäure, Formiat und Wasserstoff aufgespalten (Mumme, 2008). Auch bei diesem Schritt ist der H_2 -Partialdruck der kritische Faktor, da für die Oxidation der Intermediate aus thermodynamischen Gründen ein sehr geringer H_2 -Partialdruck notwendig ist (Sahm, 1981). Bei der letzten Stufe, der Methanogenese, entsteht das energiereiche Methan. Es wird zum einen aus der Verbindung von molekularem Wasserstoff und Kohlendioxid ($H_2 + CO_2 = CH_4$) und zum anderen aus dem Abbau der gebildeten flüchtigen Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Methanol und Methylamine) gebildet (Wellinger et al., 1991). Es wird angenommen, dass in natürlichen Systemen 70 % des Methans über Essigsäure gebildet wird (Ahring, 2003). Im Gegensatz zu den hydrolysierenden und versäuernden Mikroorganismen, welche anaerob oder fakultativ anaerob sind, sind die Methanbakterien strikt anaerob. Aktuell ist eine Vielzahl methanbildender Spezies bekannt, welche in drei Ordnungen gegliedert werden: *Methanobacteriales*, *Methanococcales* und *Methanomicrobiales* (Kunst, 2005).

Tabelle 1: Durchschnittliche Zusammensetzung des beim anaeroben Abbau gebildeten Biogases (FNR, 2014)

Bestandteil	Konzentration
Methan (CH ₄)	50-75 Vol.-%
Kohlendioxid (CO ₂)	25-45 Vol.-%
Wasserdampf (H ₂ O)	2-7 Vol.-%
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	20-20000 ppm
Sauerstoff (O ₂)	< 2 Vol.-%
Stickstoff (N ₂)	< 2 Vol.-%
Ammoniak (NH ₃)	< 1 Vol.-%
Wasserstoff (H ₂)	< 1 Vol.-%
Spurengase	< 2 Vol.-%

Die durchschnittliche Zusammensetzung des gebildeten Biogases wird in Tabelle 1 dargestellt. Es enthält neben Methan und Kohlendioxid in geringeren Anteilen auch andere Gase wie Ammoniak und Schwefelwasserstoff, die aus in Proteinen enthaltenem Stickstoff und Schwefel entstehen und potentielle Hemmstoffe für den Biogasprozess darstellen können wenn sie in großem Maße auftreten (2.4.3.5 Hemmstoffe) (Kusch, 2007; Weiland, 2001).

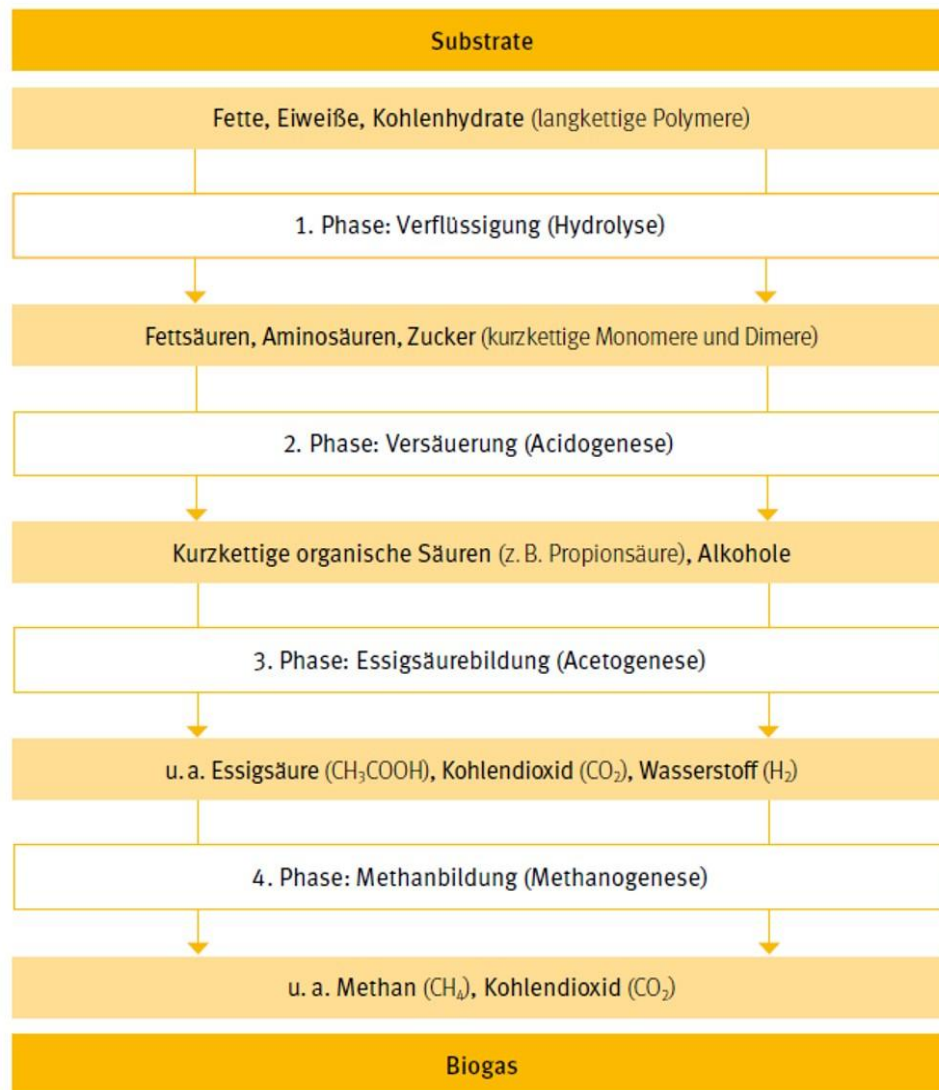


Abbildung 1: Schematischer Verlauf des anaeroben Abbaus von organischen Verbindungen (Biogasprozess) (FNR, 2014)

2.4.3 Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbauprozess

2.4.3.1 Wassergehalt

Die Verfügbarkeit von Wasser ist eine Grundvoraussetzung für biologische Prozesse und somit auch für den mikrobiellen Abbau- oder Gärprozess. Aus der Literatur sind Werte bekannt, welche sich auf die maximalen TS-Gehalte für Biogassysteme beziehen. Wujcik und Jewell (1979) ermittelten in undurchmischten Batch-Gärtests einen maximalen TS-Gehalt von 30 und 34 Ma.-%. Rivard et al. (1990) geben einen Grenzwert von 36 Ma.-% für volldurchmischte Systeme an.

2.4.3.2 Temperatur

Generell gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen, dass sich diese, bei Erhöhung der Temperatur um 10°C, verdoppelt (Arrhenius-Gleichung). Im Prinzip gilt dies auch für den anaeroben Abbau, wobei zu beachten ist, dass mikrobielle Makromoleküle einer begrenzten Temperaturtoleranz unterliegen und diese Regel daher nur eingeschränkt gilt. Mikroorganismen weisen ein Temperaturoptimum auf, aufgrund dessen sie in drei Gruppen unterteilt werden können:

- a) psychrophile,
- b) mesophile und
- c) thermophile Mikroorganismen,

deren Temperaturoptima bei < 20 °C, 25 – 40 °C bzw. > 45°C liegen (van Lier et al., 1997). In Bezug auf für die Vergärung relevante Mikroorganismen beschreiben Kroiss und Svardal (2005) zwei Temperatur-Optimalbereiche, welche für mesophile Bakterien bei 30 – 40 °C und für thermophile Bakterien bei 50 – 55 °C liegen. Die Artenvielfalt unterscheidet sich deutlich innerhalb dieser beiden Gruppen. So finden sich innerhalb thermophiler Temperaturen deutlich weniger Arten als unter den mesophilen Betriebsbedingungen. Beide Systeme können trotzdem eine gleich große Prozessstabilität erreichen (Ahring, 2003).

Der für die Vergärung gewählte Temperaturbereich kann außerdem Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit nehmen. Generell gilt hier im Bereich zwischen 30 und 60 °C, dass mit Erhöhung der Temperatur die Abbaugeschwindigkeit zunimmt. Kroiss (1986) geht bei einem Wechsel von mesophilen auf thermophile Temperaturen von einer Steigerung der maximalen Methanbildungsraten von 25 bis 50 % aus. Begründet liegt dies unter anderem in dem beschleunigten Abbau von gebildeten Fettsäuren sowie dem ebenfalls beschleunigten Abbau von Cellulose durch die erhöhte Wachstumsrate cellulolytischer Organismen bei thermophilen Temperaturen. Da der Anteil an Cellulose besonders bei Feststoffen (z.B. NaWaRos) meist relativ hoch ist und die Hydrolyse von Cellulose zu den langsamsten anaeroben Abbauprozessen gehört, empfiehlt sich der Einsatz von thermophilen Betriebstemperaturen zur Feststofffermentation (Mumme, 2008).

Die prinzipiell bessere Abbauleistung bei höheren Temperaturen kann allerdings unter bestimmten Bedingungen negativ beeinflusst werden. Als Ausschlusskriterium für eine thermophile Vergärung gelten hohe Stickstoffgehalte des Substrats, da sich das chemische Gleichgewicht des entstehenden Ammonium-Stickstoffs bei hohen Temperaturen stark zu Gunsten des Ammoniaks verschiebt, welches eine stark hemmende Wirkung auf den Prozess hat (Mumme, 2008).

Auf eine plötzliche Änderung des Temperaturniveaus reagieren besonders thermophile Mikroorganismen sehr sensibel, daher stellt eine thermophile Betriebsführung höhere Ansprüche an ein stabiles Temperaturniveau (Ahn und Forster, 2002; Mumme, 2008). Werden die Temperaturen dennoch stark verändert, z.B. bei Betriebsstörungen, reagieren besonders die methanogenen Organismen empfindlich und die Methanbildung stagniert bzw. wird gehemmt. Außerdem kann es zu einer verstärkten Fettsäurebildung kommen, welche in hoher Konzentration wiederum hemmend auf den Prozess wirken (Ahn und Forster, 2002).

Neben den beschriebenen Einflüssen auf die biologischen und chemischen Prozesse beeinflusst die Temperatur auch physikalische Parameter, wie Viskosität und Oberflächenspannung der Prozessflüssigkeit. Somit wirkt sich die Temperatur auch auf die Rühr- und Fließfähigkeit in volldurchmischten Anlagen aus (Battistoni et al., 1993). Hohe Temperaturen haben zusätzlich eine bessere Hygienisierungswirkung, durch welche Pathogene und z.B. Unkrautsamen deutlich effektiver inaktiviert werden als bei mesophilen Temperaturen (Engeli et al., 1993).

2.4.3.3 Durchmischung des Reaktorinhalts

Die Funktionsweise von Rührkesselreaktoren (Completely Stirred Tank Reactor - CSTR) beruht auf einer vollständigen Durchmischung des Reaktorinhalts. Dabei können bei unzureichender Durchmischung Sink- bzw. Schwimmschichten entstehen. Als Folge wird der Kontakt zwischen Substrat und Organismen gestört. Es ist also von besonderer Bedeutung, dass die Durchmischung des Reaktorinhalts durchgehend ausreichend intensiv ist (Schattauer und Weiland, 2006). Ist die Intensität zu hoch, können Scherkräfte auftreten, welche ebenfalls einen negativen Effekt auf den Prozess ausüben können. Anfällig gegenüber Scherkräften sind z.B. Organismen, die für den Abbau von Butter- und Propionsäure zuständig sind (Schattauer und Weiland, 2006).

Es gibt allerdings auch Systeme, welche auf eine Durchmischung des gesamten Reaktorinhalts verzichten. Diese 2-phasigen Gärssysteme stellen eine Alternative dar, bei der der Substrat-Organismen-Kontakt über die Bewegung der Prozessflüssigkeit sichergestellt wird. Die Organismen bilden dabei stabile Lebensgemeinschaften auf den undurchmischten Feststoffen aus (Gosh und Klass, 1978).

2.4.3.4 pH-Wert und Redoxpotential

Die Enzymaktivität und somit der gesamte mikrobielle Stoffwechsel wird beeinflusst durch den pH-Wert. Angelidaki et al. (2003) geben einen Toleranzbereich von 6,0 bis 8,5 für die anaerobe Biozönose an, wobei die einzelnen Organismengruppen

unterschiedliche Optima besitzen. Da das pH-Optimum für Methanogene und Acetogene bei 7, das für Säurebildner eher bei pH 6 im leicht sauren Bereich liegt, kann es im 1-stufigen Prozess zu Problemen kommen. Im leicht sauren Bereich (< pH 6,6) werden die Methanogenen bereits im Wachstum gehemmt und es kann zur Akkumulation von gebildeten Fettsäuren kommen, wodurch der pH weiter absinkt. In einem 1-stufigen Prozess sollte der pH-Wert daher vor allem den Anforderungen der Methanbildner entsprechen und im neutralen Bereich liegen (Angelidaki et al., 2003; Mumme, 2008).

In einem mehrstufigen Prozess wäre generell eine entsprechende Anpassung des pH-Werts an die Abbaustufe und somit an die Optima der Organismengruppen möglich, was in der Praxis allerdings nicht ohne Probleme umzusetzen ist.

Das Redoxpotential stellt einen weiteren Faktor dar, welcher den Biogasprozess beeinflusst. Aus der Literatur ist ersichtlich, dass dieses unter – 300 mV liegen sollte, damit Methanogene wachsen können (Braun, 1982). Unter Luftabschluss erfolgt das Absinken des Redoxpotentials automatisch durch die Eliminierung des Sauerstoffs mit Hilfe aerober und fakultativ anaerober Mikroorganismen. Des Weiteren beeinflussen die Konzentrationen von Intermediaten wie Ameisen- oder Essigsäure das Redoxpotential eines Prozesses. Somit könnte dieser Faktor auch als Indikator für Qualität des Gärprozesses genutzt werden (Rilling, 2005).

2.4.3.5 Hemmstoffe

Der Gärprozess kann durch verschiedene Stoffe gehemmt werden (Tabelle 2), wobei diese entweder von außen in den Reaktor gelangen oder im Prozess selbst gebildet werden können. Die entsprechenden Mikroorganismen können dabei je nach Stärke des Hemmstoffes reversibel gehemmt oder auch irreversibel abgetötet werden.

Tabelle 2: Typische Hemmstoffe des Gärprozesses nach Weiland (2001) und Mumme (2008)

Hemmstoff	Hemmkonzentration (mg L ⁻¹)	Anmerkung
Sauerstoff	> 0,1	Hemmung der obligat anaeroben Organismen
Schwefelwasserstoff	> 50	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Ammoniumstickstoff	> 3500 (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit höherem pH-Wert, hohe Adaptionfähigkeit der Organismen
flüchtige Fettsäuren	> 2000* (pH = 7,0)	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Desinfektionsmittel, Antibiotika	Stoffspezifisch	Hemmwirkung ist wirkstoffabhängig

*) Konzentration als Essigsäureäquivalent

Sauerstoff

Besonders empfindlich gegenüber Sauerstoff sind unter den am Biogasprozess beteiligten Mikroorganismen die Methanogenen. Ist Sauerstoff im Prozess vorhanden, wird dieser aber im Normalfall von den am Abbauprozess beteiligten fakultativen Anaerobiern schnell entfernt. Somit kann der Prozess einen geringen Anteil an gelöstem Sauerstoff verkraften (Kato et al., 1993; Mudrack und Kunst, 2003). Celis-Garcia et al. (2004) beschreiben, dass es ab einer Konzentration von 6,4 mg L⁻¹ gelöstem Sauerstoff zu einer 50%igen Hemmung der Methanproduktion kommt.

Schwefelwasserstoff

Durch den Abbau von eiweißreichen Substanzen und durch die Reduktion von Sulfat kann sich Schwefelwasserstoff (H₂S) im Prozess anreichern. Die Hemmwirkung dieses Stoffes ist vom pH-Wert abhängig, da insbesondere die undissoziierte Form hemmend wirkt. Nach Dauber (1993) erhöht sich der Anteil an undissoziiertem H₂S von 10 auf 90% wenn der pH von 8 auf 6 gesenkt wird. Die suspendierten Mikroorganismen erfahren eine Hemmwirkung zwischen 25 und 50 mg L⁻¹ undissoziiertem H₂S, wobei der Prozess bei einer Konzentration von etwa 200 bis 300 mg L⁻¹ vollständig zum Erliegen kommt (Kroiss, 1986). Diese Schwellenwerte entsprechen in Bezug auf Biogas einer H₂S-Konzentration von 1 – 2 Vol.-% bis etwa 10 Vol.-% (Mumme, 2008). Die Gefahr einer H₂S-Hemmung kann bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe allerdings als gering eingeschätzt

werden, da zumeist nur geringe H_2S -Konzentrationen von < 1000 vppm entstehen (Ahrens und Weiland, 2003).

Ammonium und Ammoniak

Beim Abbau von stickstoffhaltigen organischen Verbindungen entstehen Ammonium und Ammoniak. Das chemische Gleichgewicht zwischen diesen beiden Stoffen verschiebt sich mit zunehmendem pH-Wert und zunehmender Temperatur zu Gunsten des eigentlichen Hemmstoffs Ammoniak-Stickstoff ($\text{NH}_3\text{-N}$) (Kruse, 1988, Kusch, 2007). So wird die Hemmwirkung deutlich verstärkt. In der Literatur finden sich unterschiedliche Angaben zu Grenzwerten. Stams et al. (2003) benennen Konzentrationen von $1,7 - 5 \text{ g L}^{-1}$ an Total-Ammoniumstickstoff (TAN) bzw. $0,4 - 1 \text{ g L}^{-1}$ für $\text{NH}_3\text{-N}$, die zu einer vollständigen Hemmung führen. Wellinger et al. (1991) ermittelten Werte von $3 \text{ g NH}_4\text{-N L}^{-1}$. Rettenberger und Metzger (1992) beobachteten eine Hemmung bereits bei $2,5 \text{ g NH}_4\text{-N L}^{-1}$. Die Werte weisen eine relativ große Spanne auf, da sich anaerobe Biozönosen sehr gut adaptieren können.

Besonders inhibierend wirkt die Anreicherung von Ammoniak auf die acetogenen Methanbildner und führt daher zu einer Akkumulation von Essigsäure (Angelidaki und Ahring, 1993). Folglich wird der pH-Wert abgesenkt und damit auch der Anteil an $\text{NH}_3\text{-N}$ und TAN. Somit kann es wiederum zu einer Stabilisierung des Prozesses kommen (Stams et al., 2003). Um eine Prozessstörung durch Ammoniak zu vermeiden, wird in landwirtschaftlichen und industriellen Anlagen zur Reststoffverwertung von N-reichen Substraten meist die mesophile Betriebsführung der thermophilen vorgezogen (Weiland, 1989).

Flüchtige Fettsäuren

Ebenso wie bei der Hemmung durch H_2S und NH_3 ist die Hemmwirkung von flüchtigen Fettsäuren (FFS) auf biologische Prozesse vom pH-Wert abhängig. Auch hier wirkt in erster Linie der undissoziierte Anteil an FFS inhibierend (Mösche und Jördening, 1999). Ahring et al. (1995) beschreiben, dass bei ausreichender Pufferung FFS-Konzentrationen von bis zu 50 mM (Millimol pro Liter) ohne eine erkennbare Hemmwirkung toleriert werden.

2.4.3.6 Nährstoffe

In einem stabilen Biogasprozess herrscht ein bestimmtes Verhältnis der Nährstoffe zueinander vor. Dieses sollte für C:N:P:S $600:15:5:3$ betragen, wobei das optimale C/N-Verhältnis mit $20:1$ bis $30:1$ beschrieben wird (Weiland, 2001).

Zu hohe Stickstoff-Konzentrationen fördern die Bildung des Hemmstoffs Ammoniak, andererseits können die Mikroorganismen bei einer Unterversorgung mit Stickstoff die Kohlenstoffquelle nicht vollständig nutzen (Braun, 1982).

Ein hoher Bedarf an Spurenelementen, insbesondere Nickel, Kobalt, Molybdän und Selen, ist ebenfalls zu beachten (Scherer und Sahm, 1981). Ein Mangel bei Einsatz spurenelementarmer Substrate (Monovergärung von NaWaRos) führt zu einer Prozesshemmung und kann in vielen Fällen durch die Zugabe von Spurenelementen vermieden werden.

2.5 Verfahrenstechnische Grundlagen der Feststofffermentation und Übersicht zu Verfahren und Anlagen zur Vergärung stapelförmiger Feststoffe

Der Prozess der Biogaserzeugung auf Basis von NaWaRos weist noch erhebliche Kenntnis- und Technologiedefizite auf. Im Gegensatz dazu gilt der Prozess der Biogaserzeugung für das konventionelle landwirtschaftliche Hauptsubstrat Gülle, besonders in Kombination mit Mais, als weitgehend optimiert. Die Effizienz derzeit üblicher Biogasverfahren bezüglich des Einsatzes von NaWaRos liegt noch weit unterhalb des substratspezifischen Potentials (Mumme, 2008). Die derzeit in konventionellen Anlagen größtenteils eingesetzten Rührkesselreaktoren sind nur wenig für NaWaRos geeignet, da sich ihr Durchmischungsaufwand mit der Feststoffzufuhr deutlich erhöht. Bedingt durch die fehlende Biomasserückhaltung stellt sich keine optimale Konzentration und Zusammensetzung der beteiligten Mikroorganismen ein. Zielführend wären andere Reaktorsysteme, die den speziellen Anforderungen des Substrats NaWaRo gerecht werden (Mumme, 2008). Eine Übersicht zu Anlagen, die speziell für die Vergärung von Feststoffen entwickelt wurden, werden im Folgenden vorgestellt (Kapitel 2.5). Eine weitere Möglichkeit bieten verschiedene Aufbereitungsmöglichkeiten für Feststoffe, die sehr faserreich sind und einen hohen Anteil an Lignocellulose aufweisen. Diese werden in Kapitel 2.6 näher erläutert.

Es gibt heute eine Reihe unterschiedlicher Verfahren, welche zur Vergärung stapelfähiger organischer Substanz eingesetzt werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Verfahren liegt in der Anzahl der getrennt behandelten oder zumindest getrennt bewegten Stoffphasen. Man unterscheidet hierbei 1- und 2-phasige Verfahren, welche im Folgenden näher erläutert werden (siehe 2.5.1 und 2.5.2). Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist die Beschickungsweise, welche kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen kann (siehe 2.5.3 und 2.5.4). Einen Überblick gibt Abbildung 2, welche eine Systematik der unterschiedlichen Verfahren aufzeigt.

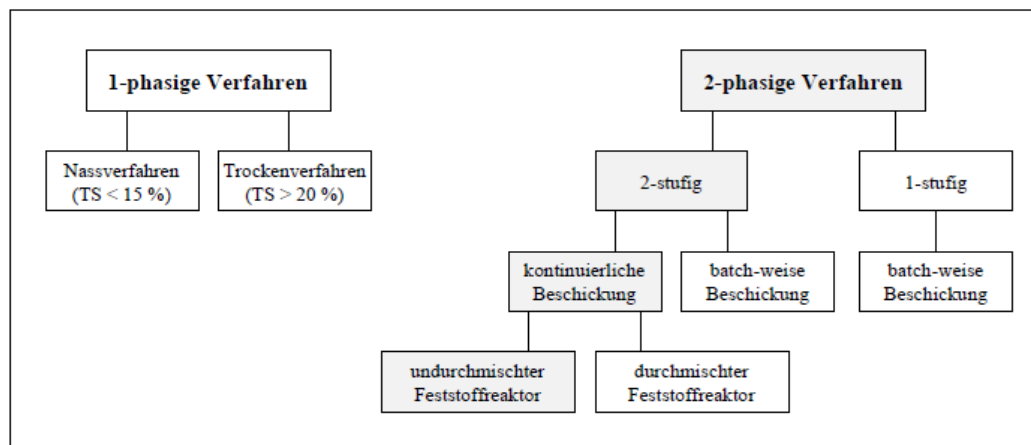


Abbildung 2: Systematik moderner Verfahren zur Vergärung stapelfähiger Feststoffe nach Weiland (1989), Gosh und Klass (1978) und Mumme (2008)

2.5.1 1-phasige Verfahren

1-phasige Verfahren lassen sich anhand der Beschaffenheit ihres eingesetzten Substrates in Trocken- oder Nassverfahren einteilen. Bisher existiert keine abgesicherte Definition der Begriffe Trockenfermentation und Nassfermentation. Auch das EEG enthält keine Begriffsbestimmung, sondern grenzt das Trockenfermentationsverfahren von dem Nassfermentationsverfahren damit ab, dass keine pumpfähigen, sondern stapelbare Substrate eingesetzt werden. Dabei haben die organischen Stoffe in der Regel einen Wassergehalt von $< 70\%$ (Deutscher Bundestag, 2004). Hier ist die Unterscheidung zwischen den beiden Verfahren entscheidend für die Gewährung des Technologie-Bonus. In der Praxis erhielten in der Landwirtschaft häufig auch kontinuierlich betriebene Verfahren den Technologie-Bonus, die mit in der Flüssigvergärung eingesetzter Technik, aber ohne Zugabe von Fremdfüssigkeit betrieben wurden. Ein Wassergehalt $< 70\%$ wurde dabei nicht immer eingehalten (Kusch, 2007).

Auch im natur- und ingenieurwissenschaftlichen Bereich gibt keine feststehende Definition. Bis zu einem Feststoffgehalt von 15% Trockensubstanz spricht man im Allgemeinen von Nassfermentation, bei darüber liegenden Feststoffgehalten von Trockenfermentation (Bilitewski et al., 2004). Wilfert et al. (2004) hingegen beschreiben die Trocken- oder Feststoffvergärung als Fermentation stapelbarer Substrate mit TS-Gehalten über 15% bis hin zu 35% . Teilweise gibt es bei der Vergärung mit erhöhten TS-Gehalten weitere Unterscheidungen zwischen semitrockenen und trockenen Verfahren (Kusch, 2007). Diese Bezeichnungen können irreführend sein, da für einen biologischen Abbau stets ein gewisser

Wassergehalt notwendig ist und werden daher in dieser Arbeit nicht weiter verwendet.

2.5.1.1 Nassverfahren

In der Landwirtschaft werden derzeit fast ausschließlich 1-phasige Nassvergärungsanlagen eingesetzt (Scholwin et al., 2006). Man unterteilt Nassvergärungsanlagen nach Anzahl der Prozessstufen sowie der Gestaltung der Reaktoren und deren Betriebstemperatur. Die häufigste Gestaltungsvariante für den Einsatz von NaWaRos ist der 1-phasige, volldurchmischte, mesophil betriebene Durchflussreaktor CSTR (Abbildung 3).

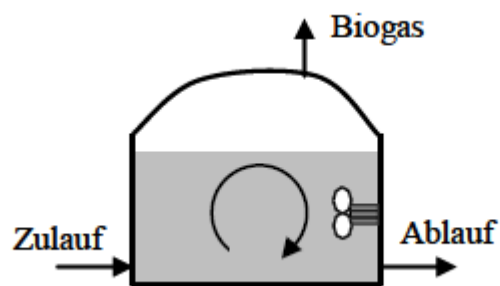


Abbildung 3: Volldurchmischer CSTR (Completely Stirred Tank Reactor) nach Mumme (2008)

In den meisten Nassvergärungsanlagen werden NaWaRos als Co-Substrat neben flüssigen Wirtschaftsdüngern wie Rinder- und Schweinegülle eingesetzt. Den höchsten Verbreitungsgrad in Bezug auf NaWaRos weist dabei der Silomais auf.

In der Regel liegt die Raumbelastung mit organischer Trockensubstanz (oTS) eines solchen Systems zwischen 1 und 3 kg m⁻³ d⁻¹ und die mittlere hydraulische Verweilzeit beträgt zwischen 30 und 120 Tagen (Mumme, 2008). Linke und Mähnert (2005) untersuchten die bisher kaum angewendete Monovergärung von NaWaRos und konnten aufzeigen, dass die oTS-Belastung ohne Zugabe von Hilfsstoffen wie Spurenelementen nicht wesentlich über 3 kg m⁻³ d⁻¹ gesteigert werden kann, ohne dass es zur Hemmung des Vergärungsprozesses durch Anreicherung flüchtiger Fettsäuren im Reaktor kommt.

Laut FNR (2005) liegt die Methanproduktivität beim Einsatz von NaWaRos als Co-Substrat in 1-phasigen Anlagen in der Regel zwischen 0,5 und 0,75 m³ m⁻³ d⁻¹. Für die Monovergärung von Mais- und Roggen-Ganzpflanzensilage sind höhere Werte von 1,0 bis 1,3 m³ m⁻³ d⁻¹ Methan und Ausbeuten von 360-390 L_{CH₄} kg_{oTS}⁻¹ möglich (Linke und Mähnert, 2005). Nachteilig erweist sich neben der geringen Belastbarkeit von 1-phasigen Nassvergärungsanlagen der hohe energetische Aufwand. Denn 4 – 12 % des erzeugten Stromes werden in derselben Anlage wieder verbraucht, um

Entmischungsvorgängen entgegen zu wirken (Grundmann et al., 2006). Vorteilhaft hingegen sind bei der 1-phasigen Nassvergärung die Verwendbarkeit von konventionellen Förder- und Mischtechniken sowie der günstige Austausch von Wärme und Stoffen (Weiland, 1989).

2.5.1.2 Trockenverfahren

Entwickelt wurden Verfahren der 1-phasigen Trockenvergärung ursprünglich für die kommunale Abfallbehandlung. Ziel war es, den Massestrom und somit auch die Kapazitätsanforderungen von Anlagen und Maschinen zu reduzieren (Kraft, 2004). Diese Verfahren arbeiten nach dem Propfenstromprinzip oder mit siloartigen Fermentersystemen, wobei sie sich in der Richtung der Strömung sowie der Art und Weise der Substrateinbringung unterscheiden. In Abbildung 4 werden drei dieser kontinuierlich betriebenen Systeme der Abfallbehandlung dargestellt.

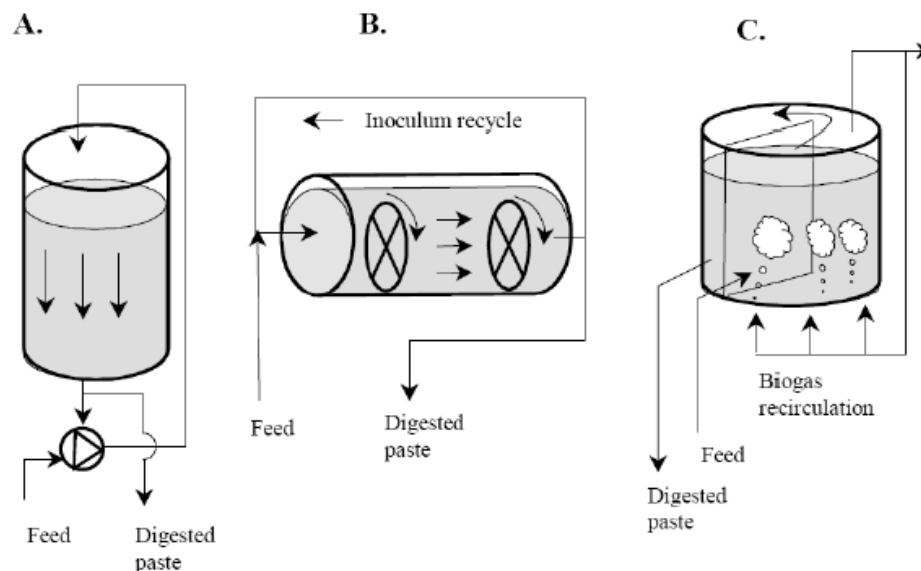


Abbildung 4: Verfahren zur 1-phasigen Trockenvergärung [A] Dranco, [B] KOMPOGAS und BRV und [C] Valorga nach Vandevivere et al. (2002) und Mumme (2008)

Die abwärts gerichtete Propfenströmung liegt dem Dranco-Prozess zu Grunde, welche durch Rezirkulation des Reaktorinhalts aufrecht erhalten wird (De Baere et al., 1987; Six und De Baere, 1992). Die notwendige Animpfung des zugeführten Substrats erfolgt durch Beimischung zum Rückführungsstrom.

Die Propfenströmung des KOMPOGAS und auch des Valorga Prinzips ist horizontal gerichtet und wird mechanisch aufrecht erhalten (Wellinger et al., 1993; Märkl und Friedmann, 2006). Bei beiden Verfahren wird ein Teil des Massestroms rezirkuliert. Das Valorga-Verfahren verzichtet auf eine Feststoffrückführung und wird zunächst aufwärts und anschließend abwärts durchströmt (Fruteau de Lacos et al., 1997).

Um das neu zugeführte Substrat anzupumpen, wird der Reaktorinhalt durch Eindüsen von Biogas im aufströmenden Teil des Reaktors durchmischt.

Für die Systeme Dranco und Valorga haben Baeten und Verstraete (1992) eine Funktions- und Leistungsanalyse durchgeführt, welche besagt, dass die verfügbare Abbauzeit in diesen Verfahren bei 15 – 20 bzw. 13 Tagen liegt. Die oTS-Raumbelastung liegt bei 15 – 20 bzw. 14 kg m⁻³ d⁻¹ und die oTS-Methanausbeute bei 235 bzw. 230 l kg⁻¹. Mit der berechneten Methanproduktivität von 3,5 – 4,7 bzw. 3,2 m³ m⁻³ d⁻¹ sind Raumbelastung und Produktivität deutlich höher als bei der 1-phasigen Nassvergärung. Allerdings erweist sich auch der Energiebedarf des Dranco-Verfahrens, mit einem Bedarf von 30 bis zu 50% der produzierten Energie, deutlich höher als bei der 1-phasigen Nassvergärung (Six und De Baere, 1992).

2.5.2 2-phasige Verfahren

Die Erweiterung eines 1-phasigen Systems auf ein 2-phasiges erfolgt durch die Auskopplung einer mit gelösten Intermediaten angereicherten Flüssigkeit aus dem Prozess der Feststoffhydrolyse (Baeten und Verstraete, 1992). Die Bezeichnung bezieht sich allerdings nicht auf die Trennung des Substrats in zwei Phasen vor Einbringung in das System.

Das Konzept des 2-phasigen Verfahrens geht auf ein von Gosh und Klass (1978) beschriebenes Verfahren zum schnelleren Abbau der organischen Substanz zurück. Dabei wird fester Abfall abwärts von einer Flüssigkeit durchströmt und lösliche Bestandteile werden ausgespült. Man spricht auch von Perkolation.

Die ausgekoppelte Flüssigphase weist meist nur einen geringen Feststoffgehalt auf und eignet sich für den Einsatz in Hochleistungs-Methanreaktoren, die über eine Rückhaltung der aktiven Biomasse verfügen. Beispiele für diese Systeme sind Schlambett-, Fließbett- und Festbettreaktoren (Meyer et al., 2005). Bei Auslagerung der Methanisierung in einen extra Reaktor spricht man auch von einer 2. Stufe und somit einer 2-stufigen Prozessführung. Durch die hohe Leistungsfähigkeit dieser 2. Stufe stehen Aufwand und Nutzen eines 2-stufigen Prozesses in einem günstigeren Verhältnis als im 1-stufigen System (Mumme, 2008).

Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale bei 2-phasigen Systemen sind das Vorhandensein oder Fehlen einer separaten Methanstufe sowie die kontinuierlich oder batch-weise gestaltete Feststoffbeschickung. Diese werden im Folgenden näher erläutert.

2.5.2.1 Ein-und Mehrstufige Verfahren

Bei 1-stufigen Systemen finden sämtliche Teilreaktionen der Biogasbildung im selben Reaktor statt. Bei zwei- oder mehrstufigen Verfahren hingegen ist es das Ziel, die Milieubedingungen der einzelnen Teilreaktionen (Hydrolyse, Versäuerung und Methanisierung) zu optimieren und somit höhere Umsatzleistungen und Gaserträge zu erreichen. Die Teilreaktionen erfolgen daher räumlich getrennt und in für ihre Anforderungen optimierten Milieus. Somit wird der Gesamtprozess beschleunigt und stabilisiert (O'Keefe und Chynoweth, 2000).

Trotz der Vorteile, die eine 2-stufige Anlage mit sich bringt, werden in Europa lediglich 11 % der gesamten Vergärungsanlagen mehrstufig betrieben (De Baere, 2000). Mata-Alvarez et al. (2000) vermuten als Grund dafür höhere Investitions- und Betriebskosten. Außerdem fällt die strikte Trennung der Teilreaktionen schwer und es kommt häufig zu einem Betriebszustand, in dem Teilmethanisierungen bereits in der ersten Stufe erfolgen (O'Keefe und Chynoweth, 2000).

2.5.3 Typisierung diskontinuierlicher Verfahren

Eine weitere grundsätzliche Unterscheidungsmöglichkeit von Vergärungsverfahren basiert auf der Kontinuität, mit der das Substrat in den Reaktionsraum eingebracht wird. Man unterscheidet generell zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren (Abbildung 5), wobei diskontinuierliche Reaktoren entweder absatzweise im Batch-Betrieb oder im Zulaufverfahren (Fed-Batch oder Semi-Batch) betrieben werden (Kusch, 2007).

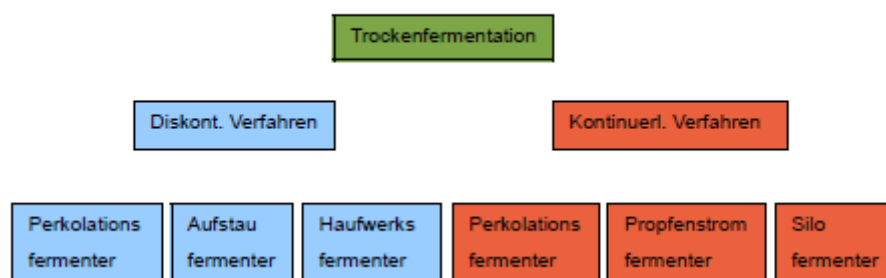


Abbildung 5: Einteilung von Trockenfermentationsverfahren nach der Art der eingesetzten Fermenter nach Weiland (2006); diskontinuierliche Verfahren (blau) und kontinuierliche Verfahren (rot)

Diskontinuierliche Verfahren im Batch-Betrieb erhalten die gesamte Substratmenge auf einmal. Der Reaktor wird befüllt und anschließend verschlossen, sodass kein Sauerstoff eindringen kann. Die Fermentation verläuft oft über mehrere Wochen

oder Monate ohne Zugabe weiterer Substratmengen weitgehend selbstständig. Nach Abklingen der Gasproduktion wird der Gärbehälter geöffnet und die Gärcharge entnommen. Bei diesem Verfahren erfolgt in der Regel keine energieintensive Durchmischung des Reaktorinhalts. Die Gasproduktion im Batch-Betrieb ist nicht konstant. Daher müssen um eine gleichbleibende Gasmenge zu erhalten, mehrere Reaktoren zeitversetzt mit alternierenden Befüll-Zyklen betrieben werden (Kusch, 2007).

Fed-Batch-Verfahren weisen eine semikontinuierliche Betriebsweise auf. Es wird zwar immer wieder neues Substrat in den Reaktionsraum eingebracht, aber keines entnommen. Folglich vergrößert sich das Volumen des Materials im Reaktor bis aus diesem die gesamte Gärcharge entnommen wird.

2.5.3.1 Perkulationsverfahren

Wie die Typisierung von Trockenfermentationsverfahren zeigt (Abbildung 5), finden Perkulationsverfahren sowohl bei diskontinuierlicher als auch bei kontinuierlicher Betriebsweise statt. Die Berieselung des Substrats mit Prozessflüssigkeit, Perkolation, dient dabei der Beimpfung und Temperierung des Gärsubstrats sowie der gleichmäßigen Befeuchtung (Weiland, 2006). Es muss dabei zwischen 1- und 2-stufigen sowie 1- und 2-phasigen Systemen unterschieden werden, wie Abbildung 6 zeigt.

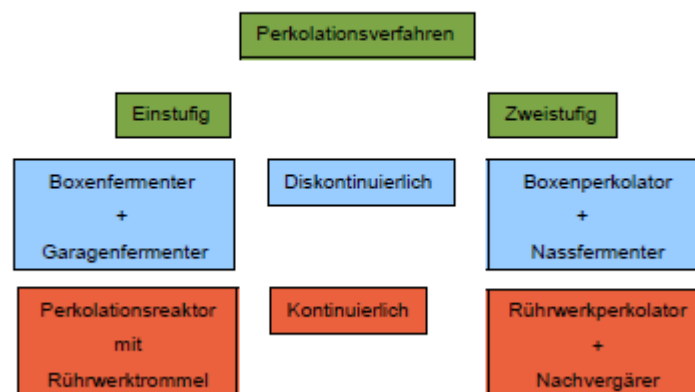


Abbildung 6: Typisierung von Perkulationsverfahren nach Weiland (2006); diskontinuierliche Verfahren (blau) und kontinuierliche Verfahren (rot)

1-stufige Perkulationsverfahren mit batch-weiser Beschickung

Die Zirkulation der Prozessflüssigkeit in 2-phasigen, batch-weise beschickten Systemen ohne separate Methanstufe (1-stufig) dient der Herstellung des Organismen-Substrat-Kontakts (Scherer, 1995). Des Weiteren wird die

Prozessflüssigkeit über Wärmetauscher aufgeheizt und führt dem System somit Wärme zu.

Eine nach Batch-Verfahren beschickte Anlage bedarf eines deutlich geringeren anlagen- und maschinentechnischen Aufwands (Weiland, 2006), da diese zumeist aus garagen- oder boxenförmigen Reaktoren (Abbildung 7) bestehen und mit mobiler Technik befüllt und entleert werden. Einen Vorteil bieten die eingesetzten Feststoffe, da diese in stapelförmigem Zustand vorliegen. Ein Beispiel eines 1-stufigen Verfahrens mit batch-weiser Beschickung bestehend aus drei zeitversetzt befüllten Reaktoren, wird in Abbildung 8 dargestellt.

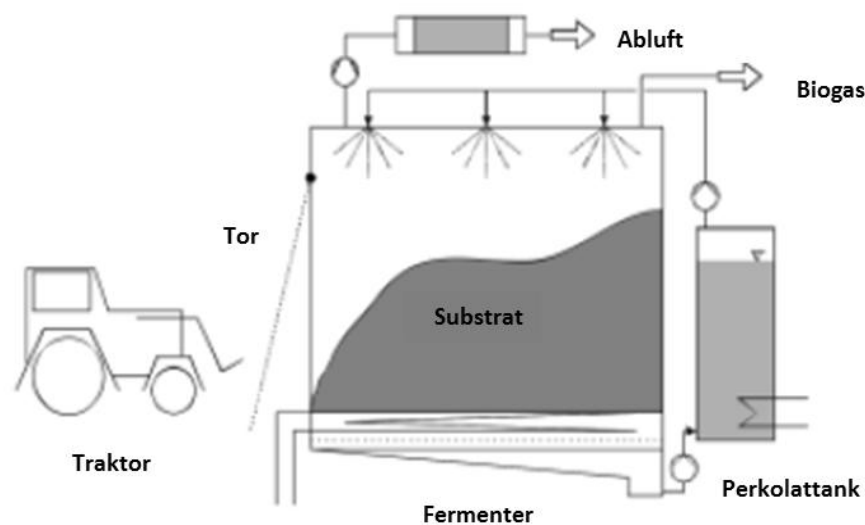


Abbildung 7: Boxen- bzw. Garagenfermenter mit Perkolation nach Weiland (2006)

Um eine ausreichende Menge an Mikroorganismen auch ohne separate Methanstufe zu halten, wird in den meisten Fällen bei Einsatz von NaWaRos fester Gärrest als Animpfmaterial in das System zurückgeführt. Nach Kusch et al. (2007) kann dieser Anteil bezogen auf den TS-Gehalt bis zu 70 % ausmachen. Um die abfallende Gasproduktion bei Batch-Verfahren zu kompensieren, werden mindestens 2 – 3 Reaktoren zeitversetzt befüllt und entleert (Abbildung 8). Daraus ergibt sich ein weiterer Vorteil der Kreuzlaufführung, wodurch Mikroorganismen in der Prozessflüssigkeit aus älteren Chargen sowie Intermediate aus neuen Chargen zwischen den einzelnen Reaktoren prozessfördernd ausgetauscht werden können (Mumme, 2008).

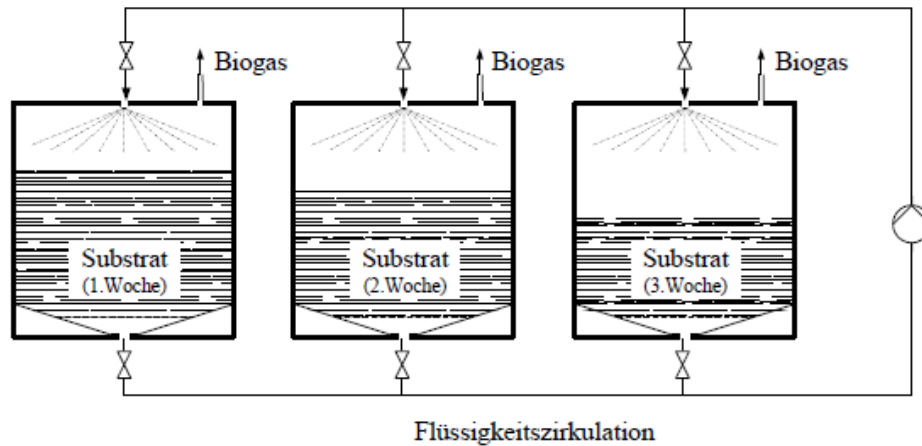


Abbildung 8: 1-stufiges Perkulationsverfahren mit drei zeitversetzt befüllten Feststoffreaktoren nach Mumme (2008)

Aufgrund des systembedingten Zielkonflikts sowohl hohe Mengen an Methanbildnern als auch an abbaubarer Substanz in die Reaktoren einzubringen, eignen sich 1-stufige, 1-phasige Verfahren nur sehr bedingt zur Vergärung von NaWaRos wie Grünabfälle. Besser geeignet scheinen Substrate, die bereits eine Population an Methan-bildenden Mikroorganismen mit sich tragen wie u.a. Festmist (Kusch et al., 2005).

2-stufige Perkulationsverfahren mit batch-weiser Beschickung

Ein weiteres Fallbeispiel, das 2-stufige Verfahren mit batch-weiser Beschickung im Perkolationssystem, wird in Abbildung 9 dargestellt. Hierbei wird eine separate Methanstufe in das System integriert, welche aus einem Hochleistungs-Methanreaktor bestehen kann. Entwickelt wurden diese ursprünglich für die Behandlung hochbelasteter Abwässer und basieren auf der Rückhaltung methanogener Biomasse. Diese erfolgt je nach Reaktortyp durch Sedimentationsvorgänge und Schlammabgabe oder in Festbettreaktoren durch die Anlagerung von Biomasse an inerten Aufwuchsträgern (Mumme, 2008). Wie beim 1-stufigen Prozess werden zur Vereinheitlichung der Biogas-Produktion mehrere Reaktoren zeitlich versetzt batch-weise betrieben. Die aus diesen Fermentern austretende, mit Schwebstoffen und Intermediaten (u.a. flüchtige Fettsäuren) belastete Flüssigkeit durchströmt den Methanreaktor, in welchem diese abgebaut werden. Die regenerierte Prozessflüssigkeit wird dann wieder in die Fermenter zurück geleitet.

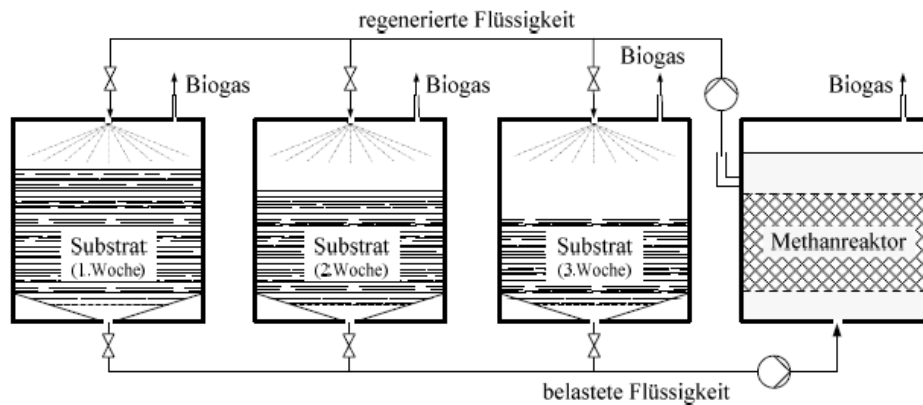


Abbildung 9: 2-stufiges System mit drei zeitversetzt befüllten Feststoffreaktoren und einem Methanreaktor nach Mumme (2008)

2.5.3.2 Aufstauverfahren

Im Gegensatz zum Perkulationsverfahren, bei dem das feste Gärsubstrat mit Prozessflüssigkeit berieselt wird, wird beim Aufstauverfahren das gesamte stapelförmige Gärgut mit zwischengespeicherter Prozessflüssigkeit überstaut (Abbildung 10).

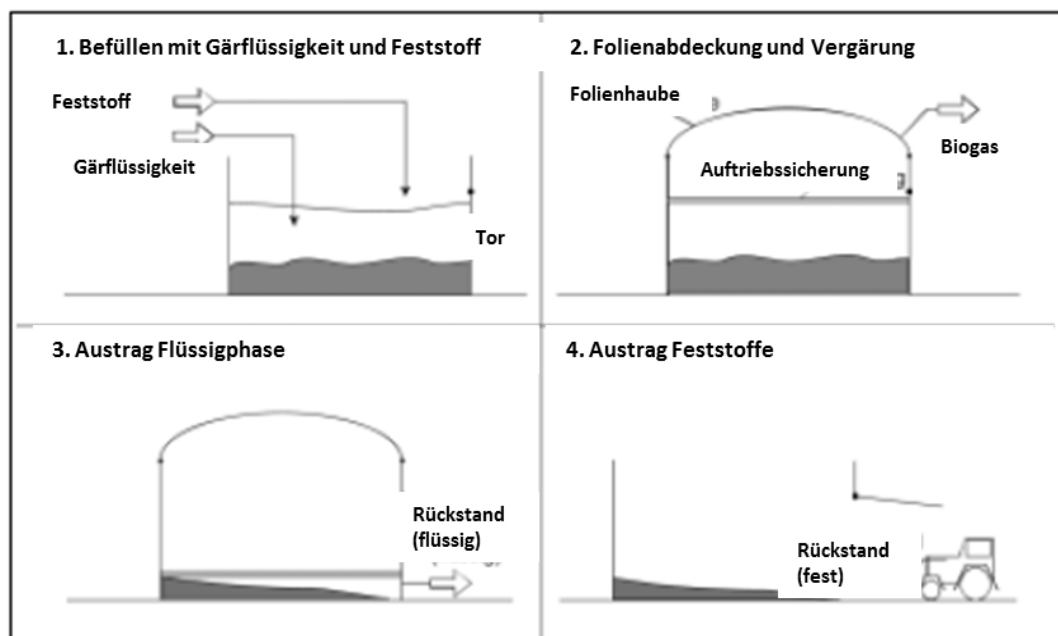


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Aufstauverfahrens nach Weiland (2006)

Vorteil dieser Methode ist die gleichmäßigere Durchnässung des Substrats mit Prozessflüssigkeit. Besonders bei der Technik des Perkulationsverfahrens können bezüglich der ungleichmäßigen Durchnässung durch Berieselung des Substratstapels Probleme auftreten. Es besteht jedoch die Gefahr, dass beim

Überstauen des Feststoffs mit Flüssigkeit das Gärsubstrat aufschwimmt. Aus diesem Grund werden nach Befüllen des Fermenters spezielle Einbauten eingebracht, welche ein Aufschwimmen der Biomasse verhindern sollen (Weiland, 2006; Linke, 2006; Kusch und Oechsner, 2004).

2.5.3.3 Haufwerkverfahren

Die Vergärung des stapelförmigen Substrats erfolgt bei dem Haufwerkverfahren ohne Gegenwart einer Flüssigphase, es handelt sich also um eine 1-phasige Trockenfermentation. Damit mit diesem Verfahren eine ausreichende Gasproduktion sichergestellt werden kann, muss das zu vergärende Substrat im Vorfeld intensiv mit bereits ausgefaultem Feststoff oder gelagertem Festmist vermischt werden. Dieses Vorgehen ermöglicht das Animpfen des Substrats ohne Zugabe von Prozessflüssigkeit. Der schematische Ablauf wird in Abbildung 11 dargestellt.

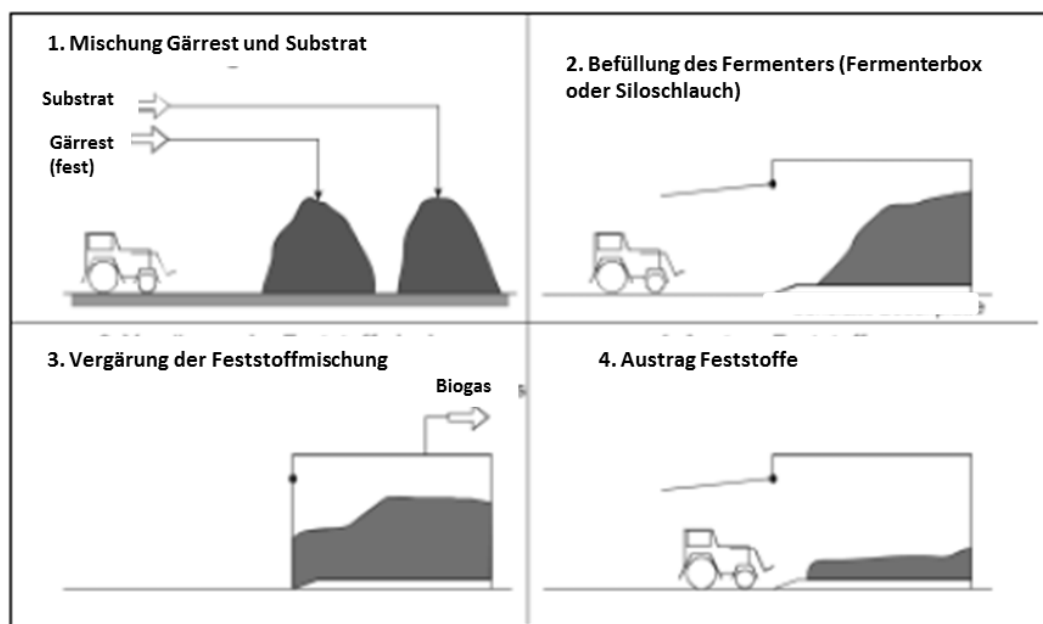


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Haufwerkverfahrens nach Weiland (2006)

Wichtig ist zu beachten, dass die Animpfmenge groß genug ist, da bei einer zu geringen Menge die Gefahr einer Hemmung der Methangärung durch Übersäuerung des Gemisches besteht. Das Verhältnis von Frischsubstrat zu Animpfmaterial muss sorgfältig ausgewählt werden, da nach Befüllung des Fermenters und Start der Vergärung keine Möglichkeit zur Korrektur der Milieubedingungen mehr besteht (Weiland, 2006). Das Verhältnis von Animpfsubstanz zu Frischsubstrat sollte im Durchschnitt mindestens 1:1 betragen, wodurch die Auslastung des Fermentervolumens entsprechend sinkt (Linke et al., 2002). In der Praxis werden Boxen- oder Garagenfermenter eingesetzt, welche über

eine Wand- und Bodenheizung verfügen. Problematisch ist die Gewährleistung einer konstanten Temperatur im gesamten Gärsubstrat, was für eine optimale Ausgasung erforderlich wäre. Der Einsatz von Siloschläuchen statt einer baufesten Fermenterhülle hat sich nicht bewährt, da keine gleichmäßige Temperatur im Schlauchfermenter erzielt wird, was wiederum verminderte Gasausbeuten zur Folge hat (Jäkel et al., 2005, Weiland 2006).

2.5.4 Typisierung kontinuierlicher Verfahren

In kontinuierlichen Verfahren werden die Reaktoren ständig mit der gleichen Menge an Substrat beschickt. Da entsprechend auch Material (Gärrest) ausgetragen werden muss, stellt sich bei optimaler Betriebsweise ein stationärer Zustand mit konstanten Stoffkonzentrationen und gleichbleibender Gasproduktion ein. Die tatsächliche Verweilzeit des Substrats im Fermenter entspricht einer statistischen Verteilung um die mittlere Verweilzeit und hängt von dem Grad der Durchmischung ab. Findet Durchmischung im Reaktor statt, kann diese mechanisch (Rührwerk), hydraulisch (durch Um- und Zupumpen) oder pneumatisch (durch Einblasen von Biogas in den Reaktor) herbeigeführt werden.

2.5.4.1 2-stufiges Perkulationsverfahren mit kontinuierlicher Beschickung

Neben den zuvor beschriebenen batch-weisen Perkulationsverfahren, gibt es auch Perkulationsverfahren, welche kontinuierlich beschickt werden (Abbildung 12). Das Substrat wird in den Hydrolysereaktor gegeben, in welchem es quasi-kontinuierlich mit Prozessflüssigkeit besprüht wird. Ein axial angeordnetes Rührwerk wälzt die Masse um und transportiert diese durch den Reaktor (Weiland, 2006). Die durchgesickerte Flüssigkeit wird nach Beladung mit gelösten Intermediaten bodenseitig abgezogen und dem Methanreaktor (Nachgärer) zugeführt, in welchem alle gelösten Stoffe und Intermediate abgebaut werden. Für die 2-stufigen, 2-phasigen Verfahren ist kennzeichnend, dass jeweils nur die erste Prozessstufe mit einem hohen Feststoffgehalt und Perkulation betrieben wird, wohingegen die Methanbildung in der zweiten Prozessstufe bei wesentlich geringerem Feststoffgehalt erfolgt. Die Hauptmenge an Biogas entsteht in der Regel im Methanreaktor.

Während die Prozessflüssigkeit also im Kreislauf geführt wird, wird der feste Gärrest mittels eines Feststoffseparators abgeführt (Mumme, 2008).

Das in Abbildung 12 dargestellte ISKA-Verfahren wird bisher nur für die Vergärung von Restmüll eingesetzt (U-Plus Umweltservice, 2001).

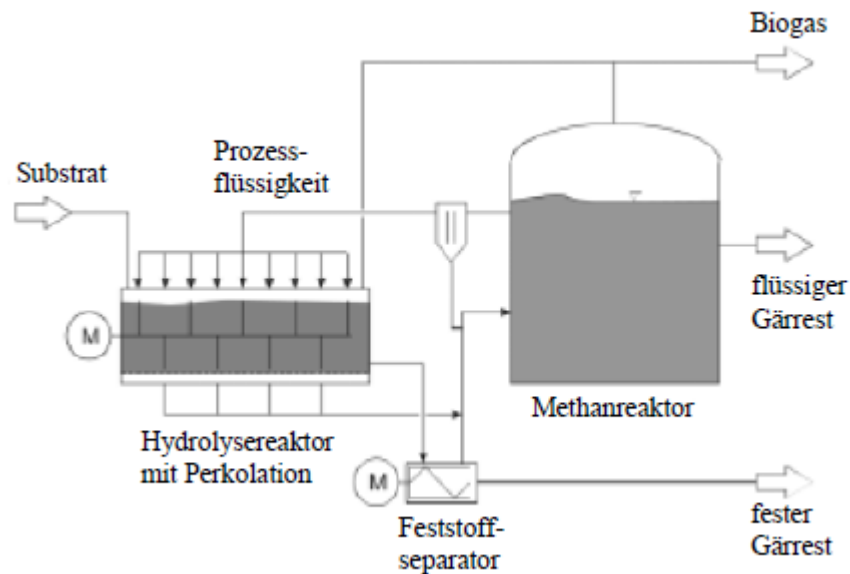


Abbildung 12: Anlagenschema zum 2-stufigen Verfahren (ISKA) mit kontinuierlicher Beschickung nach Weiland (2006) und Mumme (2008)

2.5.4.2 Propfenstromprinzip

Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei Propfenstromfermentern um liegende Fermenter mit eingebauten Rührwerken. Dieses Prinzip der Vergärung wird hauptsächlich in der kommunalen Abfallbehandlung eingesetzt und gehört zu den dort etablierten Vergärungsverfahren.

Das Verfahren von KOMPOGAS, welches in Abbildung 13 dargestellt wird, arbeitet mit einem sich sehr langsam drehenden Axialrührwerk. Im Gegensatz dazu verfügt das LINDE-Verfahren, dargestellt in Abbildung 14, über Rührwerke mit Paddeln, welche quer zur Strömungsrichtung angeordnet sind (Hüttner et al., 1999; LINDE-KCA, 2005).

Das Substrat durchströmt den Fermenter in Längsrichtung als quasi-kontinuierlicher Propfenstrom. Die Rührwerke führen dabei einen axialen Substrattransport innerhalb des Fermenters durch. Daher wird bei LINDE-LARAN-Propfenstromfermentern die Drehrichtung der quer angeordneten Rührwerke periodisch geändert. Um das frisch zugeführte Substrat kontinuierlich anzupfen, wird ein Teil des Fermenterablaufs zurückgeführt und gegebenenfalls zuvor durch eine Schneckenpresse von Feststoffen entlastet (Weiland, 2006).

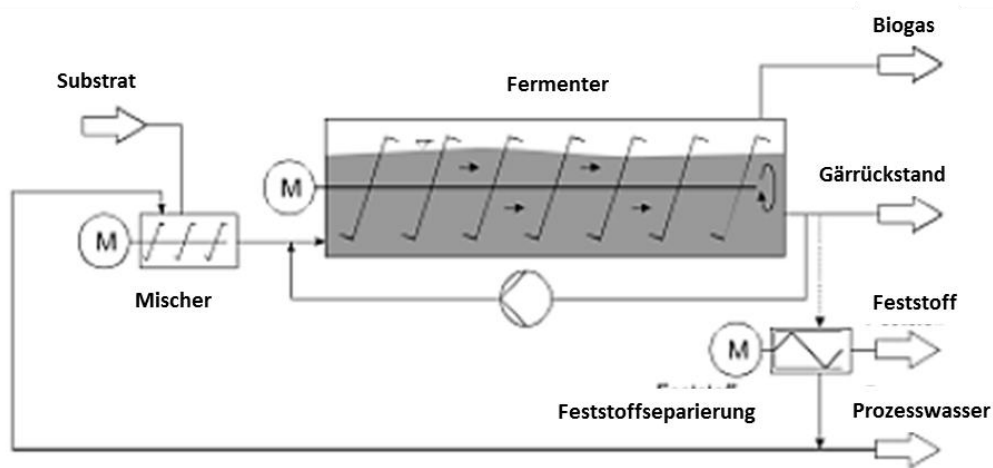


Abbildung 13: Kontinuierliche Trockenfermentation mit Propfenstrom-Fermenter KOMPOGAS nach Weiland (2006)

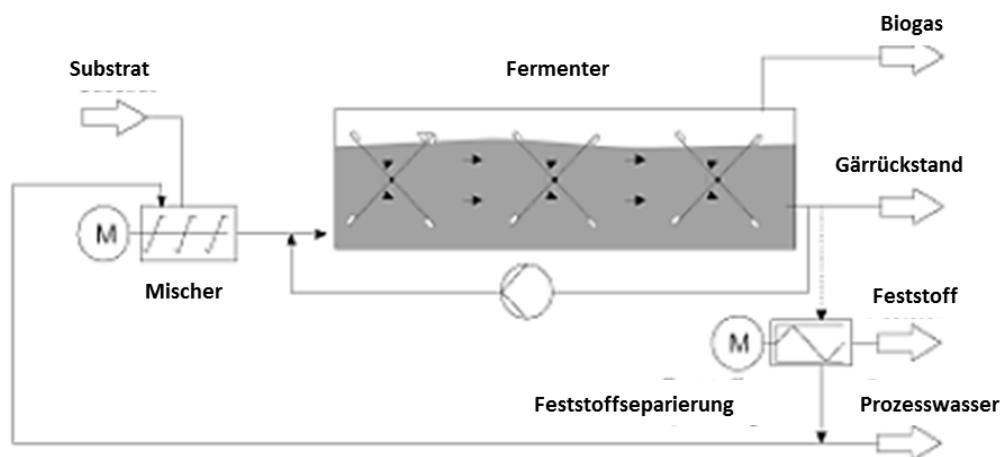


Abbildung 14: Kontinuierliche Trockenfermentation mit Propfenstrom-Fermenter LINDE nach Weiland (2006)

2.5.4.3 Verfahren mit siloartigem Fermentersystem

Die Besonderheit bei Verfahren mit siloartigem Fermentersystem ist der Einsatz von schlanken, zylindrischen Reaktoren. Diese werden von oben beschickt. Das ausgegorene Material wird am Boden des Reaktors, der konisch zuläuft, abgezogen. Diese Fermentervariante enthält keine Mischelemente.

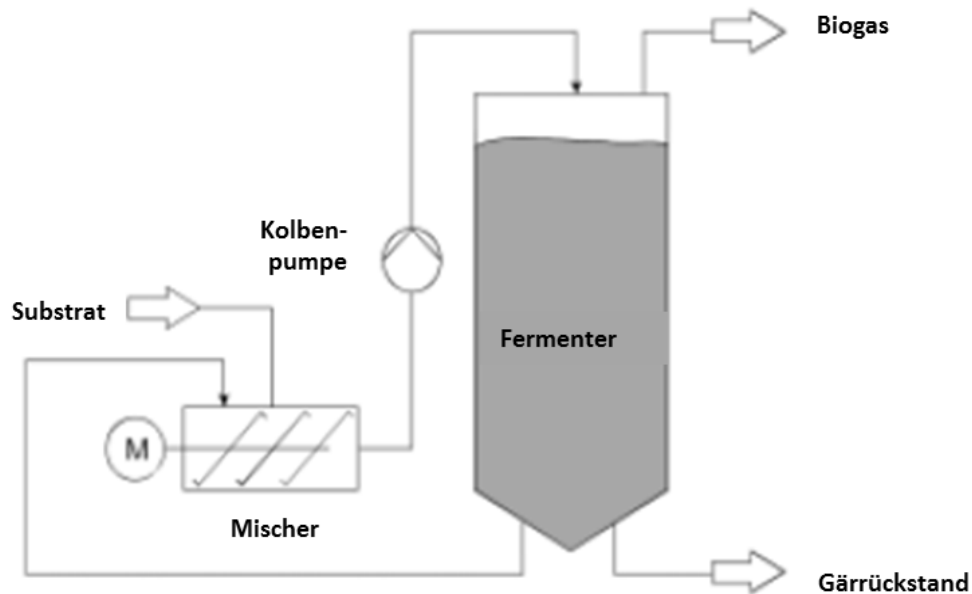


Abbildung 15: Kontinuierliche Trockenvergärung mittels Silo-Fermenter DRANCO nach Weiland (2006)

Das Gärsubstrat durchströmt den Fermenter nach dem Propfenstromprinzip, aber nicht in horizontaler Richtung. 80% des bereits ausgefaulten Substrats werden mit Hilfe einer Kolbenpumpe in das System rückgeführt. So wird das frisch zugeführte Substrat intensiv angeimpft. Ein typischer Vertreter dieses Verfahrens ist das DRANCO-Verfahren der Firma OWS (Six, 1999), welches in Abbildung 15 dargestellt wird. Für Bio- und Restabfall wird das DRANCO-Verfahren bereits mehrfach eingesetzt.

2.5.5 Vor- und Nachteile

1- und 2-phasige Verfahren

Der generelle Unterschied zwischen 1- und 2-phasigen Verfahren besteht in der Konsistenz des eingesetzten Substrates. Handelt es sich dabei um ein relativ festes Material mit einem hohen TS-Gehalt, spricht man von Trockenverfahren bzw. bei geringen TS-Gehalten von Nassverfahren. Wie bereits beschrieben, gibt es keine eindeutigen Definitionen, ab welchen TS-Gehalten man von „trocken“ oder „nass“ spricht.

Generell ist zur Wirtschaftlichkeit zu sagen, dass Trockenfermentationsanlagen - egal bei welcher Bauweise – höhere Investitionen verlangen als herkömmliche Biogasanlagen gleicher Leistung (Gerlach, 2006). Entscheidend an dieser Aussage ist die Beziehung auf die Leistung der Anlage, denn generell haben eigentlich Nassfermentationsanlagen einen deutlich höheren Investitionsbedarf bezüglich

Pump- und Fördertechnik sowie für Rührwerke. 1-stufige Trockenfermentationsanlagen hingegen bestehen meist aus einer relativ einfachen Bauweise (Boxen- und Garagenfermenter) und bedürfen bei einem batch-weisen, also diskontinuierlichen Betrieb auch weniger Betreuung.

Innerhalb der 1-phasigen Verfahren, welche in Nass- und Trockenverfahren unterteilt werden, ist in erster Linie das zu vergärende Substrat ausschlaggebend. Dessen Eigenschaften bedingen, in welchem der beiden Verfahren es eingesetzt werden sollte und folglich in welchem die besseren Gasausbeuten geliefert würden. Ein entscheidender wirtschaftlicher Vorteil der Trockenfermentationsanlagen ist dabei der Zuschuss, welcher über das EEG geliefert werden kann (EEG-Innovationsbonus). Dieser kann in vielen Fällen die höheren Entstehungskosten für den letztendlich zu produzierenden Strom durch höhere Stromerlöse deutlich vermindern. Somit wird das System der Trockenfermentation hier entsprechend gefördert.

Vorteil der 2-phasigen aber 1-stufigen Systeme ist der erhöhte Organismen-Substrat-Kontakt (Scherer, 1995), welcher durch die Berieselung des Feststoffes mit Prozessflüssigkeit gefördert wird. Ein Großteil der für die Gasbildung benötigten Mikroorganismen liegt ungebunden in der flüssigen Phase vor und wird durch den Vorgang der Perkolation deutlich besser verteilt. Des Weiteren kann die Prozessflüssigkeit über Wärmetauscher aufgeheizt werden und vereinfacht somit die gleichmäßige Temperierung des Systems.

1- und 2-stufige Verfahren

Der entscheidende Unterschied zwischen 1- und 2-stufigen Verfahren besteht in der Erweiterung des Systems durch einen separaten Reaktor, Methanreaktor oder auch Nachgärer genannt. Dieser wird eingesetzt, um gelöste Stoffe und Intermediate in der flüssigen Phase zu verwerten. Diese Erweiterung des Systems ist zum einen mit einem erhöhten baulichen Aufwand verbunden und verursacht zum anderen einen erhöhten Betreuungsbedarf. Durch zusätzliche Pump- und Fördertechnik ist gegenüber 1-stufigen Verfahren, wie reinen Boxen- und Garagenfermentern, mit höheren Kosten zu rechnen. Allerdings bietet die Erweiterung durch einen separaten Methanreaktor enorme Vorteile bezüglich der Gasausbeute. Gelöste Stoffe und Intermediate, welche im 1-stufigen Verfahren nur zum Teil verwertet werden, werden innerhalb des Methanreaktors einer erheblich größeren Menge an Mikroorganismen zugeführt, welche die Verwertung optimieren. Hochleistungs-Methanreaktoren verfügen außerdem über die Möglichkeit, biologisch aktive Masse in sich zurückzuhalten und arbeiten somit noch effektiver.

Während 2-phasige, 1-stufige Verfahren diskontinuierlich, also batch-weise betrieben werden, können 2-phasige, 2-stufige Verfahren auch kontinuierlich betrieben werden.

Kontinuierliche und diskontinuierliche Anlagen

Tabelle 3 verdeutlicht zusammenfassend die Vor- und Nachteile von kontinuierlich und diskontinuierlich betriebenen Vergärungsanlagen. Der jeweilig anzuwendende Prozesstyp muss von den individuellen Anforderungen abhängig gemacht werden. Kontinuierliche Verfahren verfügen über den Vorteil einer qualitativ und quantitativ gleichmäßigen Gasproduktion sowie über hohe Raum-Zeit-Ausbeuten. Es sind jedoch aufwendige technische Einrichtungen notwendig, besonders wenn das Substrat gleichmäßig durchmischt und beschickt werden soll. Der kontinuierliche Austrag des Gärrestes muss ebenfalls organisiert sein. Daraus resultieren höhere Investitions- und Betriebskosten als bei diskontinuierlichen Anlagentypen. Beim kontinuierlichen Betrieb ist eine Automatisierung des Prozesses möglich, was den Arbeitseinsatz, aber auch die Flexibilität reduziert. Eine ständige Substratzufuhr muss gesichert sein und der Prozess durchgehend kontrolliert werden. Bei Betriebsstörungen ist der gesamte Prozess betroffen und nicht nur eine Charge. Diskontinuierliche Anlagen können verfahrenstechnisch deutlich einfacher gestaltet werden und sind daher auch weniger reparatur- und betreuungsbedürftig. Kurzschlussströmungen werden durch die gleiche Verweilzeit des gesamten Substrats ausgeschlossen. Bei fehlender Durchmischung können aufgrund einer ungleichmäßigen Verteilung von Feuchtigkeit, Nährstoffen und Mikroorganismen oder durch Akkumulation von Hemmstoffen allerdings Totzonen entstehen. Dies wiederum führt zu geringeren Gasausbeuten. Außerdem müssen mehrere Reaktoren parallel aber zeitversetzt betrieben werden, um eine gleichmäßige Gasproduktion gewährleisten zu können. Dies wiederum ist mit einem erhöhten Arbeitsaufwand verbunden (Kusch, 2007).

Tabelle 3: Vor- und Nachteile der kontinuierlichen und diskontinuierlichen Prozessführung bei Vergärungsanlagen nach Kusch (2007)

	kontinuierliche Verfahren	diskontinuierliche Verfahren
Vorteile	<ul style="list-style-type: none"> - höhere Raum-Zeit-Ausbeuten - ausgeglichene Biogasproduktion - Automatisierbarkeit möglich - durchmischter Fermenterinhalt 	<ul style="list-style-type: none"> - kostengünstige Anlagensysteme - gleiche Verweilzeit aller Substratbestandteile - Wiederauffahren des Fermenters unproblematisch - robuster Prozess, da keine aufwändige Misch-, Beschickungs- und Austragstechnik - Betriebsführung unproblematisch anpassbar - einfache Erweiterung durch modularen Aufbau
Nachteile	<ul style="list-style-type: none"> - aufwändige Einrichtungen für Reaktorbeschickung, Durchmischung und Austrag - Kurzschlussströmungen möglich - Störungen in Kontinuität - höhere Investitionskosten 	<ul style="list-style-type: none"> - qualitativ und quantitativ schwankende Gasproduktion - mehrere Reaktoren zur Vergleichmäßigung des Gasanfalls nötig - "Totzonen" durch fehlende Durchmischung möglich - höherer Betriebsaufwand - z.T. geringere Abbauraten

2.6 Vorbehandlungs- und Aufbereitungsmöglichkeiten von Feststoffen

Der Einsatz von lignocellulose-haltigen Substraten bietet ein enorm großes Potential für die Biogas-Industrie, welches aber aufgrund der erschwerten Abbaubarkeit in konventionellen Anlagen nur eingeschränkt genutzt werden kann.

Die Problematik besonders bei NaWaRos besteht in dem meist relativ hohen Anteil an verholzter Biomasse. Wie in Abbildung 16 dargestellt, bestehen diese verholzten Anteile aus den Bestandteilen Lignin, Cellulose und Hemicellulose. Diese liegen in einem festen Verbund vor, sodass sie nur schwer abbaubar sind. Damit Cellulose und Hemicellulose von Mikroorganismen abgebaut werden können, müssen diese als freie und somit von Enzymen angreifbare Moleküle vorliegen. Dies ist im Verbund mit Lignin nicht der Fall.

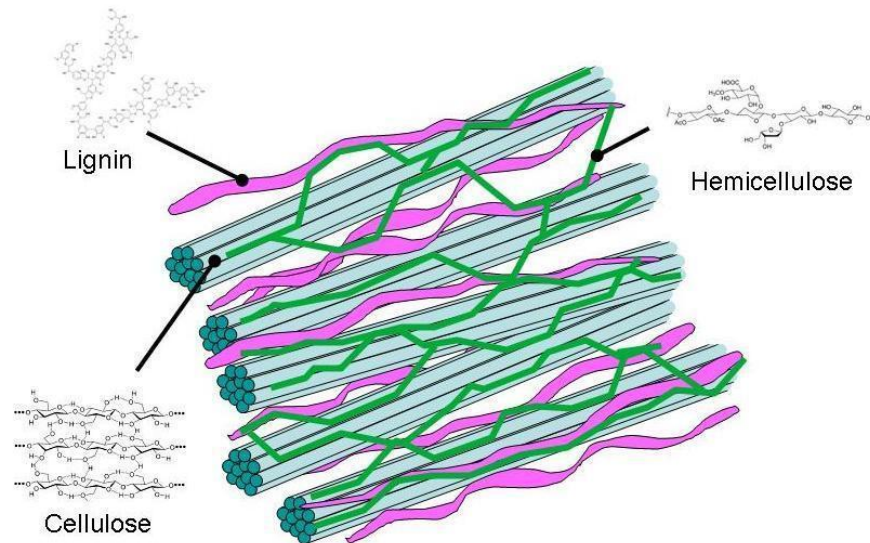


Abbildung 16: Wesentliche Bestandteile der Lignocellulose: Lignin, Cellulose und Hemicellulose, Quelle: Max-Planck-Institut (2013)

Neben den bereits vorgestellten Methoden der Feststofffermentation, in denen lignocellulose-haltige Substrate, wie NaWaRos, erfolgreich abgebaut werden können, gibt es die Möglichkeit der mechanischen Aufbereitung. Durch diese Vorbehandlung soll die Möglichkeit geschaffen werden lignocellulose-haltige Gärsubstrate auch in konventionellen Nassvergärungsanlagen einzusetzen oder die Abbaubarkeit in Trockenfermentationsanlagen zu erhöhen. Durch die mechanische Aufbereitung, welche die Faserstruktur aufbrechen soll, werden Cellulose und Hemicellulose den Bakterien zugänglich gemacht. Des Weiteren bietet die Aufbereitung den Vorteil der Verminderung von Schwimmschichten und der Verringerung der Viskosität. Dies erhöht wiederum die Pumpfähigkeit und senkt energetische Kosten.

Es ergeben sich somit folgende Vorteile durch den Einsatz einer mechanischen Aufbereitung (Mönch-Tegeder, 2013):

- Maximierung der Substratausnutzung,
- Vermeidung von Schwimmschichten,
- Verbesserung der Rührfähigkeit und Homogenisierbarkeit und
- Steigerung bzw. Erhalt der Pump- und Förderfähigkeit der Gärsubstrate.

2.6.1 Querstromzerspaner

Der Querstromzerspaner Bio QZ 900 (Firma MeWa, Gechingen) wurde ursprünglich für die Recycling-Industrie entwickelt und verfügt über eine Anschlussleistung von 55 bis 315 kW und einen Arbeitsraumdurchmesser von 0,9 bis 2,5 m. In Abbildung 17 wird dieses System in der Gesamtansicht und mit Einblick in den Innenraum dargestellt. Bei den Zerkleinerungsorganen, welche sich im Innenraum des Querstromzerspaners mit einer Drehzahl von 1200 Umdrehungen pro Minute bewegen, handelt es sich um rotierende Ketten. Die Zerkleinerung des Substrats erfolgt primär durch stumpfe Schläge der Ketten auf das Material. Die durch die Rotation herbeigeführte Kollision von Substratbestandteilen bewirkt eine zusätzliche Zerkleinerung, wodurch die Angriffsfläche für Mikroorganismen erhöht wird (Oechsner und Mönch-Tegeder, 2014). Dieses System kann sowohl kontinuierlich als auch chargen-weise betrieben werden (Mönch-Tegeder, 2013). Aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber Störstoffen (Hufeisen, Steine) ist dieses Verfahren für die Aufbereitung von Pferdemist gut geeignet (Oechsner und Mönch-Tegeder, 2014).

In Untersuchungen, in denen Pferdemist durch den chargenweisen Einsatz des Querstromzerspaners zerkleinert wurde (Oechsner und Mönch-Tegeder, 2014; Mönch-Tegeder et al., 2014), erzielte die 15 sec- Behandlung das beste Ergebnis, was sich in den erhöhten Methanerträgen zeigte. Diese konnten durch die Vorbehandlung um 9 bis 20 % gesteigert werden. Der Energieverbrauch lag dabei zwischen 10 und 12 kWh/t Pferdemist. In einer Langzeituntersuchung mit dem Einsatz von vorbehandeltem Pferdemist (Mönch-Tegeder et al., 2014) konnte gezeigt werden, dass die Methan Produktion bei der Vergärung von Pferdemist durch die vorherige Aufbereitung im Querstromzerspaner um 26,5 % gesteigert werden konnte.



Abbildung 17: Querstromzerspanner MeWa, Gesamtansicht (links) und Einblick in den Innenraum (rechts oben und unten), Quelle: Mönch-Tegeder (2013)

2.6.2 Extruder

Das Wirkprinzip der Bioextrusion (Abbildung 18) basiert auf einer plötzlichen Entspannung des Materials, nachdem es unter hohem Druck und hohen Temperaturen einen mechanischen Energieeintrag erfahren hat. Ineinanderlaufende, gegenläufige Schnecken sorgen für Zerkleinerung, Quetschen und Zerreiben des eingebrachten Substrats. Neben dieser mechanischen Bearbeitung wird das Material unter hohem Druck und hohen Temperaturen hydrothermal aufgeschlossen.

Durch die plötzliche Entspannung des Substrats zerreißen die Zellstrukturen. Dieser Vorgang wird ständig wiederholt, sodass die Ligninphase unter dieser Druck-Wärme-Behandlung aufgebrochen wird. Es kommt zum Aufschluss und Auffaserung des Materials (Lehmann, 2013).

Dieses Verfahren ist geeignet für schwer in Biogasanlagen beherrschbare Substrate wie Festmist, Landschaftspflegematerial, Maisstroh, Stroh, Gras und Bioabfall zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Ziel ist es auch, bei diesem Verfahren die Bildung von Schwimmschichten zu vermeiden, gute Rohr-, Ventilpassier- und Transportfähigkeit zu erhalten und die Homogenität des Substrats zu erhöhen.

Des Weiteren soll durch folgende Effekte die biochemische Abbaubarkeit verbessert werden (Lehmann, 2013):

- Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beim Abbau der Biomasse durch größere Oberflächen und optimale Reaktions- und Milieubedingungen,
- Verkürzung der Verweilzeit bei besserem Ausfallgrad – Einsparung von Faulraumvolumen,
- bessere Gasbildungsrate des organischen Trockensubstanzgehaltes,
- Erhöhung der Raumbelastung bei besseren C/N – Verhältnis,
- geringes Temperaturgefälle zwischen extrudiertem Substrat und Fermenter und
- erhöhte Abtötung von Krankheitskeimen, Pilzsporen, Unkrautsamen durch hohe Drücke im Inneren des Extruders und somit Senkung der Keimbelastung.



Abbildung 18: Abbildung des Lehman-Extruders in der Gesamtansicht (links) sowie von Landschaftspflege-Material unbehandelt (mitte) und nach Behandlung durch den Extruder (rechts) Quelle: Lehmann (2013)

2.6.3 Hammermühle

Das Prinzip der Hammermühle (Abbildung 19) basiert auf pendelnd aufgehängten Hämmern, welche für die Zerkleinerung des Substrats sorgen. Da diese frei hängen, sind sie wenig anfällig für Störstoffe. Mithilfe eines hydraulisch verstellbaren Siebes lässt sich die Größe des Produktes variieren. Die Hammermühle kann in den Förderweg für die Feststoffbeschickung integriert werden. Die Durchsatzleistung beträgt je nach Substrat ca. 15 m³ pro Stunde. Je nach Ausführung hat die Hammermühle eine elektrische Anschlussleistung von mindestens 25 kW. Ziele der Aufbereitung mittels Hammermühle sind wie auch bei den zuvor vorgestellten Methoden (Sawatzki, 2011):

- höhere Gasausbeuten,
- Verkürzung der mittleren Verweildauer im Fermenter,
- Entlastung von Rührwerken und Pumpen,
- verbesserte Struktur der Gärstoffreste.



Abbildung 19: Abbildung der Hammermühle in der Gesamtansicht (links) und mit Einblick in den Innenraum (rechts) Quelle: Sawatzki (2011)

Die vorgestellten Aufbereitungsmöglichkeiten für lignocellulosehaltige Feststoffe (Querstromzerspaner, Extruder und Hammermühle) bieten eine Möglichkeit, faserreiche Substrate in konventionellen Nassvergärungsanlagen zu vergären. Generell stellen sie aber keinen vollständigen Ersatz für Feststofffermentationsverfahren dar, da sie das Substrat durch ihre Aufbereitungsmethode lediglich für Mikroorganismen besser zugänglich machen. Vorteile wie eine verbesserte Pump- und Förderfähigkeit sind in Feststofffermentationsverfahren von geringerer Bedeutung. Diese Aufbereitungsmethoden sind außerdem mit einem deutlich höheren Energieverbrauch und somit höheren Kosten verbunden, da sie dem eigentlichen Vergärungsprozess vorgeschaltet werden. Daher sind diese eher für die Aufbereitung zum Einsatz von Feststoffen als Co-Substrat in volldurchmischten Nassfermentationsanlagen von Vorteil. Bei einem hohen oder alleinigen Einsatz von Feststoffen als Substrat ist ein dafür entwickeltes Verfahren zur Feststofffermentation besser geeignet.

2.7 Das Aufstromverfahren

2.7.1 Aufbau und Funktionsweise

Das kontinuierlich betriebene, undurchmischte Aufstromverfahren ist durch seine Funktionsweise besonders für die Vergärung von Feststoffen geeignet. Diese beruht auf dem Dichteunterschied zwischen den organischen Feststoffpartikeln und der Prozessflüssigkeit, welche sich ebenfalls im Reaktor befindet. Das Prinzip des Aufstromverfahrens macht sich den Dichteunterschied zwischen Substrat und

Prozessflüssigkeit zu Nutze und die abzubauenen Feststoffe steigen im Reaktor auf. Dieser Vorgang wird unterstützt durch die Anlagerung von Gasbläschen, die während dem Fermentationsprozess an den Partikeln entstehen. Dieses biologisch-physikalische Prinzip ermöglicht einen deutlich effizienteren Abbau von Feststoffen, welche in konventionellen Nassvergärungsanlagen häufig dazu neigen Schwimmdecken auszubilden (Mumme, 2008). Im Reaktor bildet sich aufgrund der kontinuierlichen Feststoffzuführung und des Aufströmens der Partikel ein Feststoffpropfen, welcher mittels Siebplatte unterhalb des Flüssigkeitsspiegels gehalten wird. Es erfolgt im Gegensatz zu CSTR-Anlagen keine Durchmischung des Reaktorinhalts. Dieses Funktionsprinzip steht unter internationalem Patentschutz des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) (Mumme et al., 2007) und wurde erstmals von Mumme (2008) und Mumme et al. (2010) beschrieben. Die Funktionsweise kennzeichnet außerdem den Namen des Verfahrens und des Reaktors, des Aufstromfeststoffreaktors (AFR).

In diesem 2-phasigen System aus fester und flüssiger Phase, wird die Prozessflüssigkeit durch den Feststoffpropfen geleitet, wobei gelöste Intermediate wie flüchtige Fettsäuren abtransportiert werden. Das Aufstromverfahren kann sowohl 1- als auch 2-stufig aufgebaut sein. Eine Erweiterung des AFRs durch einen Festbettreaktor (FBR) ermöglicht eine Auslagerung der Prozessflüssigkeit und einen effizienten Abbau von gelösten Intermediaten. Durch die Füllung des FBRs mit Aufwuchsträgern wird eine Rückhaltung aktiver Biomasse erreicht und der Abbau von Biomasse gesteigert. Durch die ständige Zirkulation der Prozessflüssigkeit wird der Organismen-Substrat-Kontakt im AFR deutlich verbessert. Intermediate, welche bei Anhäufung zur Hemmung des Vergärungsprozesses führen können, werden abgeführt und im FBR abgebaut. Überschüssige Mikroorganismen aus dem FBR können durch die Zirkulation der Prozessflüssigkeit dem AFR wieder zugeführt werden. Der gesamte Prozess soll somit stabilisiert werden und weniger anfällig für Prozessstörungen sein. In Abbildung 20 werden die schematische Funktionsweise, sowie die Zirkulationswege der Prozessflüssigkeit verdeutlicht.

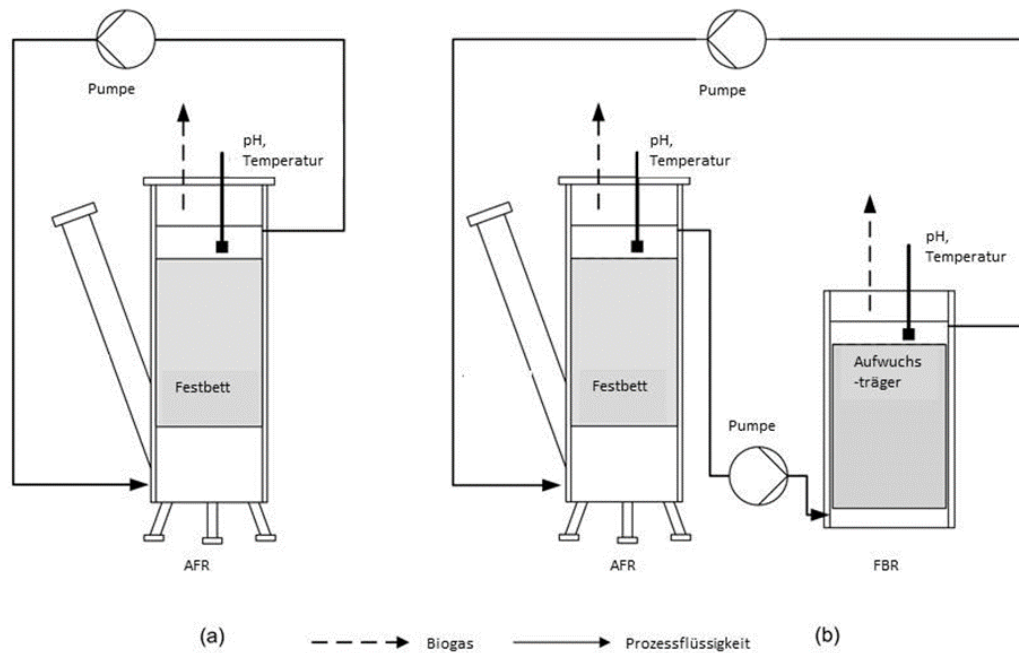


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Stoffströme im 1-stufigen (a) und 2-stufigen System (b) im Aufstromverfahren. AFR Aufstromfeststoffreaktor; FBR Festbettreaktor

Die vollständige Durchströmbarkeit des Feststoffpropfens ist eine Voraussetzung für die richtige Funktionsweise des Aufstromverfahrens. Diese wurde bereits in mehreren Untersuchungen für die Substrate Maissilage, Getreide-Ganzpflanzensilage (Linke et al., 2006) und Weizenstroh (Pohl et al., 2012, 2013) bestätigt, solange die Viskosität der Prozessflüssigkeit nicht stark erhöht wurde.

Die Entnahme des Gärrests erfolgt bislang manuell und daher semi-kontinuierlich. Durch eine technische Neuentwicklung soll dies in Zukunft automatisiert erfolgen. Abbildung 21 zeigt den Aufbau des 1- und 2- stufigen Verfahrens der Versuchsanlage, welche Mittelpunkt der Versuche dieser Arbeit mit dem Substrat Pferdemist waren. Neben den insgesamt drei Reaktoren (2x AFR und 1x FBR), wurden u.a. Schlauchpumpen für die Zirkulation der Prozessflüssigkeit, Gasuhren für die Messung der produzierten Volumina an Biogas und Thermostate für die Temperierung der Reaktoren installiert. Weitere Informationen zum Aufbau befinden sich in den Beiträgen mit Begutachtung (Kapitel 3).

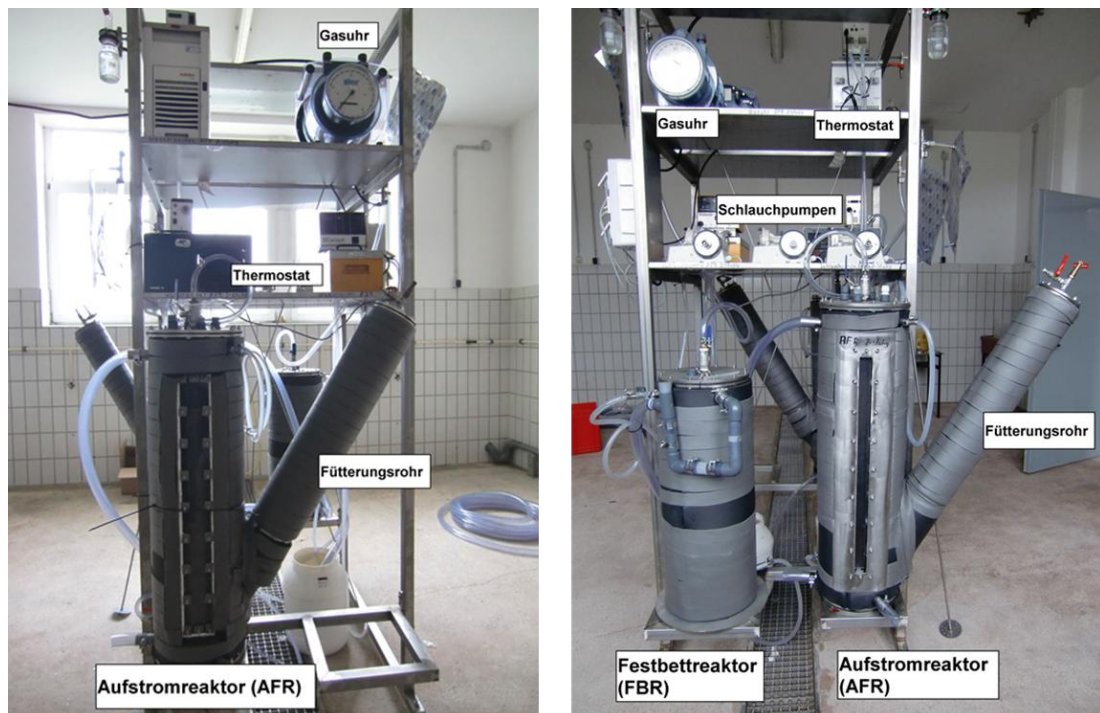


Abbildung 21: Aufbau des 1-stufigen (links) und 2-stufigen Systems (rechts) in den Technikumsräumen der Universität Göttingen – Außenstelle Vechta

2.7.2 Einschätzung des Verfahrens und des eingesetzten Substrats

Das Aufstromverfahren ist durch seine Funktionsweise besonders für die Vergärung von Feststoffen geeignet. Dies konnte bereits für die Substrate Maissilage und Stroh gezeigt werden (Mumme, 2008; Mumme et al., 2010; Pohl et al., 2012; Pohl et al., 2013). Das in dieser Arbeit verwendete Substrat Pferdemist auf Strohbasis besitzt alle nötigen Eigenschaften, um ebenfalls im Aufstromverfahren erfolgreich energetisch verwertet zu werden. Der Anteil an Stroh im Mist garantiert eine gute Durchströmbarkeit des sich entwickelnden Feststoffpropfens, was eine Voraussetzung für den Betrieb des Aufstromverfahrens darstellt. Des Weiteren liefern sowohl das Stroh als auch der Pferdedung ein weites C:N-Verhältnis. Die Menge an ausreichend geliefertem Kohlenstoff hat demnach ein hohes energetisches Potential. Eine Hemmung durch einen Überschuss an Stickstoff ist bei diesem Substrat nicht zu erwarten, da der Pferdemist generell einen geringeren Anteil an N aufweist als z.B. Schweinegülle. Der größere Anteil an N wird vom Pferd durch den Urin abgegeben, welcher in dieser Untersuchung nicht mit in das Substrat Pferdemist einging. Um eine Unterversorgung mit N für mikrobielles Wachstum auszuschließen wurde N künstlich zugegeben. Auch die Spurenelement-Versorgung wurde mittels Zugabe einer künstlichen Spurenelement-Lösung gewährleistet. Dies ist im Prozess der Biogaserzeugung allerdings auch bei anderen Substraten notwendig und verursacht keine hohen Kosten. Das Substrat Pferdemist bietet sich

aufgrund seiner Zusammensetzung, ständig steigender Pferdezahlen und fehlenden Entsorgungsmöglichkeiten besonders für eine energetisch effiziente Verwertung mittels anaerober Vergärung an.

Somit könnte eine Möglichkeit geschaffen werden, um aus einem Reststoff neue Energie zu gewinnen. Zudem müssten pferdehaltenden Betriebe den Mist nicht länger kostenpflichtig entsorgen, sondern könnten ihn als eine weitere finanzielle Einnahmequelle nutzen.

2.8 Gärrestbehandlung

2.8.1 Typisierung von Gärresten aus der Trockenfermentation

Neben dem Produkt Biogas liefert die anaerobe Vergärung immer auch einen Gärrest, dessen weitere Lagerung und Verwertung in der Planung einer rentablen Biogasanlage berücksichtigt werden sollte. Ökonomisch und ökologisch hat der Gärückstand eine fast ebenso hohe Bedeutung wie das produzierte Biogas.

Die Qualität und mögliche Nutzungsoptionen des Gärrests sind ebenso vom eingegangenen Substrat als auch von der Vergärungs- und anschließenden Aufbereitungstechnik abhängig. Durch die typischen Hauptverfahren der Feststofffermentation (Kapitel 2.5) entstehen Gärreste mit unterschiedlichen Eigenschaften. Je nach angewendetem Vergärungsverfahren, dem TS-Gehalt des Einsatzsubstrates und der Effizienz des Abbaus des organischen Materials kann der TS-Gehalt des Gärrests am Reaktorausstritt zwischen 5 % und 35 % liegen. Es ergeben sich Gärreste aus der Nassfermentation mit einem TS-Gehalt von 5-10 %, aus der kontinuierlichen Trockenfermentation mit TS-Gehalten von 15-25 % und aus diskontinuierlichen Verfahren der Trockenfermentation (Perkolationsverfahren, Boxen- und Propfenstromvergärungsanlagen) mit 25-35 % (Raussen et al., 2010).

2.8.2 Methoden der Gärrestaufbereitung

Die Ziele der Gärrestaufbereitung sind vielfältig und abhängig von der weiteren Verwertung. Generell können folgende Hauptziele festgehalten werden (Döhler und Wulf, 2009; Raussen et al., 2010):

- Verbesserung von Lagerung und Logistik (Erhöhung des TS-Gehalts),
- Hygienisierung bzw. Pasteurisierung,
- Rotte zur Stabilisierung fester Gärreste,
- Mengenreduktion (Erhöhung des TS-Gehalts),
- Aufkonzentration von Nährstoffen,
- Reduzierung von Umweltbelastungen (Emission von Klimagasen, geruchsintensive Komponenten und Nährstoffentlastung).

Für die Aufbereitung des Gärrests stehen mehrere Verfahren zu Verfügung, die einzeln oder in Kombination zum gewünschten Ergebnis führen können. Einige wurden bereits im Rahmen der Verwertungsmethoden für Pferdemist näher erläutert und daher hier nur kurz angesprochen.

Im Folgenden werden folgende Verfahren vorgestellt:

- Pasteurisierung,
- Kompostierung,
- mechanische Separation,
- Trocknung,
- Membranverfahren.

Pasteurisierung

Die Pasteurisierung von Gärresten kommt besonders häufig nach der Nassfermentation von tierischen Nebenprodukten und im Rahmen der Hygienegesetzgebung zum Einsatz. Das Material wird dabei zerkleinert (<12 mm) und durch Erhitzen auf über 70 °C für mindestens eine Stunde hygienisiert (Raussen et al., 2010). Die Pasteurisierung kann sowohl vor- als auch nach der Fermentation erfolgen, muss allerdings gewährleisten, dass eine Rekontamination des hygienisierten Materials durch noch unbehandeltes Material ausgeschlossen wird.

Kompostierung

Für die Kompostierung des Gärrestes ist ein entsprechend hoher TS-Gehalt notwendig (mind. 25 %), welcher nur durch das Verfahren der Boxenfermentation direkt erreicht wird. Alle Gärreste aus anderen Verfahren müssen zunächst durch Trocknungsprozesse oder mechanische Separation angepasst werden (Raussen et al., 2010). Die abgetrennte flüssige Phase kann wie auch der Gärrest aus der Nassvergärung als Flüssigdünger eingesetzt werden. Die feste Phase des Gärrestes durchläuft die Phasen der Kompostierung (Kapitel 2.2.1) und kann anschließend weiter verwertet werden. Für die Absiebung von Störstoffen und die Konfektionierung muss ggf. durch weitere Trocknungsprozesse ein TS-Gehalt von > 60 % erreicht werden. Neben der Zugabe von Struktur- und Frischmaterial ist die Zufuhr von Wärme förderlich für den Prozess.

Mechanische Separation

Wie bereits erwähnt, wird die mechanische Separation oftmals einer Kompostierung vorgeschaltet, um den TS-Gehalt des Gärrests zu erhöhen. Für die mechanische

Entwässerung werden u.a. Pressschneckenseparatoren, Zentrifugen und Dekanter eingesetzt (Raussen et al., 2010). Während Zentrifugen und Dekanter eher bei Gärresten aus der Nassvergärung zum Einsatz kommen, werden Gärreste aus der Trockenfermentation häufig durch Pressschneckenseparatoren entwässert. In der Intensivtierhaltung werden diese aber auch den Dekantern oder Zentrifugen vorgeschaltet, um grobfaserige Stoffe vorabzuscheiden. Für die Lagerung der flüssigen Phase des Gärrestes, welcher häufig als Dünger eingesetzt wird, müssen ausreichend dimensionierte, gasdichte Lagerkapazitäten zur Verfügung stehen, um klimarelevante Emissionen zu vermeiden (Cuhls et al., 2010).

Trocknung

Die thermische Trocknung erfolgt in der Regel nach einer mechanischen Separation des Gärrests. Dabei werden häufig folgende Techniken für feste Gärreste angewendet:

- Bandtrockner,
- Trommeltrockner und
- Schubwendetrockner.

Eine weitere Möglichkeit der Trocknung bieten Eindampfungsverfahren, welche aber eher für flüssige Gärreste Anwendung finden.

Durch eine vorgeschaltete mechanische Separation wird das Maß an Schüttfähigkeit des Gärrests erreicht, welche für die weitere Trocknung von Nöten ist.

Der Bandtrockner besteht aus einem Trockenraum, in welchem gegenläufige Transportbänder das rieselfähige Material bewegen. Durch das Einleiten erwärmter Luft im Inneren erfolgt die Trocknung. Zum Abschluss erfolgt eine Durchmischung und Homogenisierung des eingebrachten Materials. Im Trommeltrockner wird das zu trocknende Material in ein rotierendes Rohr gegeben, welches mit Heißluft durchströmt wird und die Feuchtigkeit ableitet. Im Schubwendetrockner hingegen wird das Material über fahrende Schubwendewagen mit rotierenden Schaufeln gewendet und transportiert. Auch hier wird warme Luft von unten durch Schlitzlochbleche eingeleitet.

Für die Erwärmung der Luft wird bei diesen Techniken in vielen Fällen die Abwärme aus den Blockheizkraftwerken (BHKW) der Biogasanlagen verwendet. Insgesamt ist eine thermische Energie von ca. 1,1 kWh nötig, um 1 kg Wasser auszutreiben (Raussen et al., 2010). Nach der vollständigen Trocknung kann der Gärrest nahezu ohne Abgabe von Emissionen gelagert, verbrannt oder ausgebracht werden (Döhler und Wulf, 2009).

Im Anschluss an die Trocknung erfolgt oftmals die Kompaktierung des festen Gärrests durch Verfahren der Brikettierung oder Pelletierung, um den Gärrest thermisch oder als Düngemittel nutzen zu können. In Bezug auf das in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehende Substrat Pferdemist, wurde von der Firma Hippocon ein spezielles Verwertungsverfahren für den Gärrest aus Pferdemist entwickelt. Dabei wird der Pferdemist in einem speziellen Container gelagert (vorgeschaltete Hydrolyse), anschließend fermentiert und der Gärrest als Brennstoff pelletiert (Modrow und Modrow, 2013).

Membranverfahren

Membranverfahren werden hauptsächlich für die Abfiltration feinsten Partikel aus dem flüssigen Gärrest angewendet. Dazu gehören die Ultra- (Stoffrückhalt 0,2-0,05 µm) und Mikrofiltration und die Umkehrosmose (0,1-1 nm) (Block, 2009). Dazu müssen Grobteile vorab abgeschieden werden und das flüssige Substrat hohen Drücken ausgesetzt werden (1-10 bar). Außerdem erfolgt eine Ansäuerung des Materials, um auch NH₃ vollständig auszutreiben. Als Produkt dieser Verfahren entstehen neben dem festen Gärrest ca. 60 % einleitfähiges Prozesswasser und 20 % Konzentrat, welches als Flüssigdünger eingesetzt werden kann.

2.9 Emissionsverhalten

Die Biogastechnik ermöglicht eine Elektrizitätserzeugung aus organischen Reststoffen, welche im Vergleich zur Stromproduktion aus dem deutschen Kraftwerkmix deutlich weniger Emissionen an Treibhausgasen (THG) aufweist. Dennoch entsteht Biogas nicht völlig klimaneutral. Es kann sowohl zu Emissionen von direkt wirkenden THGs, wie dem Methan, Kohlendioxid und Lachgas als auch von indirekt wirkenden Gasen, wie dem Ammoniak kommen (Cuhls et al., 2011).

Potentielle Emissionsquellen konnten in einer Studie über fünf moderne landwirtschaftliche Biogasanlagen nach Bachmaier et al. (2007) in den verschiedenen Prozessschritten festgestellt werden:

- Breitstellung der Substrate (Anbau, Lagerung, Transport),
- Biogasproduktion in der Anlage,
- Energieproduktion in BHKWs

und während der

- Gärrestlagerung und
- Gärrestaufbereitung und –weiterverarbeitung.

2.9.1 Generierung potentieller Treibhausgase während des Biogas-Prozesses

Bereitstellung der Substrate

Klimarelevante Emissionen entstehen in vielen Fällen bereits während der Bereitstellung der eingesetzten Substrate. Im Fall von pflanzlichen nachwachsenden Rohstoffen schwanken diese insbesondere je nach angebauter Pflanzenart. Als Hauptverursacher während der Bereitstellung werden nach Bachmaier et al. (2007) die Abgase der Maschinen für Anbau, Ernte, Transport und Einlagerung der NaWaRos sowie die Herstellung von eingesetzten Düngemitteln und Bodenverbesserern eingeschätzt. Insbesondere die Produktion von mineralischem Stickstoff-Dünger ist dabei sehr energieintensiv. Substrate, die größtenteils ohne zusätzliche mineralische Düngung auskommen, wie Gras, weisen daher einen geringen Anteil an Emissionen während der Bereitstellung auf. Dies kann aber durch eine energieintensivere Ernte (mehrere Ernten im Jahr) wiederum negativ beeinflusst werden. Im Gegensatz zu den pflanzlichen NaWaRos weisen eingesetzte Wirtschaftsdünger aus tierischer Herkunft weniger Emissionen während der Bereitstellung auf, da lediglich der Transport zu berücksichtigen ist. Bachmaier et al. (2007) ermittelten durchschnittliche Emissionen von $116 \text{ g CO}_2\text{-Äqu.kWh}_{\text{el.}}^{-1}$ für die Bereitstellung der Substrate.

Errichtung und Betrieb der Biogasanlage

Einfluss auf die Klimabilanz nimmt außerdem die Emission von klimarelevanten Gasen während der Errichtung und des Betriebs bezogen auf die technische Lebensdauer der Anlage. Bei angenommenen 20 Jahren Lebensdauer entstehen nach Bachmaier et al. (2007) unter $10 \text{ g CO}_2\text{-Äqu.kWh}_{\text{el.}}^{-1}$ für die Errichtung der Anlage. Für die Stromversorgung zum Betrieb der Biogasanlage kann auf Energie aus dem Stromnetz zugegriffen werden oder zumindest teilweise der eigens produzierte Biogas-Strom eingesetzt werden. Eine weitere angewendete Energie-Quelle zur Deckung des Eigenstrombedarfs sind Kleinwasserkraftwerke. Je nach Strom-Quelle variieren die Emissionen von THGs zwischen 0 und $36 \text{ g CO}_2\text{-Äqu.kWh}_{\text{el.}}^{-1}$ für den Eigenstromverbrauch. Grundsätzlich verursacht der Bezug des Stroms aus dem Stromnetz die höchsten Emissionen (Bachmaier et al., 2007).

Direkte Methanemissionen

Während des Betriebs einer Biogasanlage können Methan-Emissionen in direkter Form als Methanschlupf im BHKW auftreten. Dabei handelt es sich um unverbranntes Methan im Abgas. Die Menge an austretendem Gas durch Methanschlupf ist abhängig vom Motortyp und wurde auf $10\text{-}40 \text{ g CO}_2\text{-Äqu.kWh}_{\text{el.}}^{-1}$

geschätzt (Bachmaier et al., 2007). Des Weiteren kann Methan direkt aus der Überdrucksicherung der Biogas-Behälter austreten sowie aus offenen Gärrest-Lagern, welche in der Praxis aber nur noch vereinzelt vorkommen. Eine weitere wichtige Rolle spielen Leckagestellen an der Anlage, welche deutlich zur Erhöhung von austretendem Methan beitragen können (Cuhls et al., 2011). Diese entstehen entweder bereits durch Konstruktionsfehler oder durch Betriebsmängel, wie schlechte Wartung, Materialermüdung und Verschleiß.

Um dem direkten Austreten von Methan entgegen zu wirken, sollten folgende technische Minderungswege berücksichtigt werden (Cuhls et al., 2011):

- permanente Gaserfassung,
- geschlossene Lagerung der Gärrückstände,
- Nachverbrennung des Methanschlupfes und
- wiederkehrende Dichtigkeitsprüfungen der Anlage.

Gutschriften für Abwärmenutzung und die Vergärung von Wirtschaftsdüngern

Durch die Nutzung von Abwärme und den Einsatz von Wirtschaftsdüngern als Substrat können Gutschriften für die Klimabilanz einer Biogasanlage entstehen. Diese belaufen sich in der Untersuchung von Bachmaier et al. (2007) auf 0-140 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹ für die Nutzung von Abwärme und auf 0-150 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹ für die Vergärung von Wirtschaftsdüngern.

Innerhalb dieser Untersuchung konnte außerdem gezeigt werden, dass insgesamt alle getesteten Biogasanlagen eine bessere Klimabilanz für die Produktion von Strom aufwiesen (max. 160 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹) als bei der Strom-Produktion im deutschen Kraftwerksmix (640 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹). Vergleichswerte liefern Untersuchungen von Hafermann et al. (2009) und Bachmaier et al. (2010) welche ebenfalls klimarelevante Emissionen von Biogasanlagen untersuchten. Bachmaier et al. (2010) ermittelten bei 10 Biogasanlagen Emissionen von -85 bis 251 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹ und Hafermann et al. (2009) konnten mittels Methan-Messungen an 10 Biogasanlagen Emissionen von 33-300 g CO₂-Äqu.kWh_{el.}⁻¹ feststellen.

2.9.2 Generierung potentieller Treibhausgase aus Gärrückständen

Behandlungsweise der Gärrückstände

Ein mindestens ebenso wichtiger Einflussfaktor auf die Emissionen von THGs am Biogasprozess ist die Behandlung der Gärrückstände. Insbesondere für feste Gärreste gibt es noch wenige Informationen bezüglich der möglichen Emissionen bei Lagerung. Feste Gärreste entstehen zum einen durch die Separation von festen und flüssigen Bestandteilen, sowie während der Feststofffermentation (Vieitez und

Ghosh, 1999; Mumme et al., 2010). Durch den Prozess der Mineralisation von organischem Stickstoff während der anaeroben Vergärung, erhöht sich das Potential für NH_3 -Emissionen während der anschließenden Lagerung im Vergleich zu unbehandelter Biomasse (Amon et al., 2006). Generell können durch das vorhandene Restgaspotential enorme Methan-Emissionen in offenen Gärrestlagern auftreten, wenn der Prozess der Fermentation weiter voranschreitet. Aber auch weitere klimarelevante Gase, wie Lachgas, können beispielsweise bei einer aeroben Nachrotte auftreten (Cuhls et al., 2011). Dieses Gas weist ein deutlich höheres THG-Potential als Kohlendioxid auf, welches pro kg mit 298 kg CO_2 -Äquivalenten angerechnet wird (IPCC, 2013). Aufgrund der Vielzahl an potentiell auftretenden klimarelevanten Gasen, wie Methan, Lachgas, Ammoniak und Kohlendioxid und deren unterschiedlich starke Gewichtung als Treibhauspotential (Global Warming Potential – GWP) stellt die Nachbehandlung und Aufbereitung von Gärresten (Kapitel 2.8) eine enorme Quelle für THG Emissionen dar (Phong, 2012) (Kapitel 2.9). Maßgeblich für die Entstehung und Emission klimarelevanter Gase während der Lagerung oder Behandlung von Gärresten sind die äußeren Bedingungen, wie u.a. Temperatur und Durchlüftung, welche die ablaufenden biologischen Prozesse hemmen oder fördern können.

3 Beiträge mit Begutachtung

3.1 *Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions*

Böske, J., Wirth, B., Garlipp, F., Mumme, J., Van den Weghe, H. 2014
Bioresource Technology, 158; 111-118.

**3.2 *Upflow anaerobic solid-state (UASS) digestion of horse manure:
Thermophilic vs. mesophilic performance***

Böske, J., Wirth, B., Garlipp, F., Mumme, J., Van den Weghe, H. 2015
Bioresource Technology, 175; 8-16.

3.3 *Gas emissions during the storage of solid horse manure digestate*

Böske, J., Mumme, J., Berg, W., Wirth, B., Garlipp, F. 2016
Agriculture (MDPI), (submitted, 15.02.2016)

4 Diskussion

Die Vergärung von Feststoffen zum energiereichen Biogas gewinnt in der Landwirtschaft immer mehr an Attraktivität. Derzeit werden in der Landwirtschaft fast ausschließlich Flüssigvergärungsanlagen betrieben, da in den vergangenen Jahrzehnten aus technischer Sicht hauptsächlich Flüssigmist als geeignetes Substrat zur Verfügung stand. Im Bereich der Bioabfallbehandlung hingegen wurden schon in den Anfängen der Biogastechnologie Anlagentypen entwickelt, welche mit einem festen, meist nicht pumpfähigen Material arbeiten konnten. Durch die Eigenschaften, die der Einsatz von Feststoffen mit sich bringt und welche in Flüssigvergärungsanlagen Probleme bereiten, steigt das Interesse an speziellen Feststoffvergärungsanlagen auch in der Landwirtschaft deutlich an (Kusch et al., 2005). Zusätzlich wurde das Interesse an einer energetischen Verwertung von NaWaRos in Fermentationsanlagen durch die Vergütung nach dem EEG gestärkt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Anlagentyp untersucht, der speziell für die Vergärung von Feststoffen entwickelt wurde. Das Aufstromverfahren macht sich die Eigenschaften von faserreichen Feststoffen zu Nutze, um daraus möglichst hohe Biogaserträge zu generieren.

Der Einsatz von Pferdemist in Biogasanlagen bietet sich aufgrund der stetig wachsenden Anzahl an Pferden für den Betrieb einer Kleinanlage besonders an. Anstatt einer kostenpflichtigen Entsorgung könnte dieses, in großen Mengen vorliegende, Substrat durch eine solche Verwertung pferdehaltenden Betrieben energetisch oder bei weiterer Vermarktung sogar finanziell zu Gute kommen.

Die Ergebnisse der Versuchsteile wurden in den Beiträgen mit Begutachtung (Kapitel 3) dargestellt und umfangreich diskutiert.

4.1 Verfahrenstechnische Einordnung des Aufstromverfahrens und Beurteilung des Substrats Pferdemit

Einordnung des Aufstromverfahrens

Das Aufstromverfahren lässt sich nach der vorgestellten Systematik zur Vergärung stapelförmiger Feststoffe nach Weiland (1989), Gosh und Klass (1978) und Mumme (2008) (Abbildung 2) in die **2-phasigen Verfahren** einordnen. Das System verfügt über eine Prozessflüssigkeit, welche den Feststoffpropfen durchströmt und somit für einen guten Organismen-Substrat-Kontakt sorgt. Des Weiteren kann das System als **2-stufig** bezeichnet werden, wenn der AFR durch einen FBR ergänzt wird. Während die Feststoffe im AFR verbleiben, gelangen gelöste Intermediate über die Zirkulation der Prozessflüssigkeit in den FBR, welcher für den Abbau der Intermediate und

gelösten Partikel sorgt. Die Beschickung des AFRs erfolgt **kontinuierlich** über das seitlich angebrachte Fütterungsrohr (Abbildung 21). Aufgrund einer noch fehlenden technischen Entwicklung zur automatisierten Gärrestentnahme unter Ausschluss der Außenluft, erfolgt die Beschickung bisher noch manuell und diskontinuierlich. Zweifelsohne muss an dieser Stelle kritisch vermerkt werden, dass die Entwicklung einer kontinuierlichen automatisierten Beschickungs- und Entnahmetechnologie für einen praxistauglichen Einsatz unabdingbar ist. Im Gegensatz zum CSTR erfolgt im Aufstromverfahren **keine Durchmischung** des eingebrachten Substrats, was den Kontakt zwischen den beteiligten Mikroorganismen begünstigt. Aufgrund der meist hohen TS-Gehalte der eingebrachten Feststoffe, spricht man von einem 2-phasigen, 2-stufigen, kontinuierlichen, undurchmischten **Trockenverfahren**.

Beurteilung des Substrats

Das Substrat Pferdemist steht als Reststoff aus der Pferdehaltung in großen Mengen zu Verfügung. Nachteilig auf den Einsatz in volldurchmischten Biogasanlagen zeigt sich neben dem bekannten Problem der Schwimmdeckenbildung ein möglicherweise hoher Anteil an Störstoffen im Substrat. Besonders innerhalb der Pensionspferdehaltung mit vielen Pferdebesitzern zeigt sich ein hoher Anteil an Fremdstoffen (Danner, 2013; Schmidt, 2013), wie Strohbander, Sand, Steine und Equipment aus der Pferdehaltung (u.a. kaputtes Zaumzeug, Putzzeug), welche über den Weg des Misthaufens entsorgt werden. Nassvergärungsanlagen reagieren sowohl aus technischer als auch aus mikrobieller Sicht besonders empfindlich auf diese Fremdstoffe und es kann zu technischen Defekten wie z.B. Verstopfungen in den Pump- und Rührsystemen bis hin zu Gesamtausfällen kommen. Der oftmals hohe Sandanteil aus abgesammeltem Pferdedung führt in den Rührwerken und Pumpsystemen zu einem verstärkten Abrieb und Verschleiß (Danner, 2013). Undurchmischte Vergärungsanlagen, wie das Aufstromverfahren, sind daher deutlich besser für die Vergärung von Pferdemist geeignet. Ablagerungen von nicht aufströmenden Partikeln, wie Sand oder Steine, sollten allerdings auch in diesem Verfahren in gewissen Abständen abgefahren werden, damit die Prozessflüssigkeit frei zirkulieren kann.

Ein generelles Problem bei der Vergärung von Pferdemist ist der unkontrollierte Einsatz von Medikamenten, insbesondere Antibiotika (Scheibe, 2008). Es gibt bisher keine Erkenntnisse dazu, ab welcher Dosis der Verabreichung am Pferd die Wirkstoffe einen hemmenden Einfluss auf die Mikrobiologie des Biogasprozesses ausüben könnten. Auch eigene Untersuchungen zum Nachweis von verschiedenen

Antibiotika im Pferdemist aus einer Tierklinik (Ergebnisse unveröffentlicht) blieben ohne ein signifikantes Ergebnis.

Als ein wichtiger Faktor zum Einsatz von Pferdemist in Biogasanlagen erwies sich das verwendete Einstreumaterial. In den Untersuchungen dieser Arbeit und in einer Studie von Mönch-Tegeder et al. (2013) konnte gezeigt werden, dass verschiedene Einstreumaterialien, wie Stroh, Flachs, Hanf und Holzspäne, den Biogasertrag deutlich beeinflussen. Sowohl bei mesophiler (Mönch-Tegeder et al., 2013) als auch bei thermophiler Betriebsweise zeigte die Einstreu Stroh die höchsten und Holzspäne die geringsten Methanerträge (Oechsner und Mönch-Tegeder, 2014). Ein weiterer Einflussfaktor auf die Höhe der Erträge ist die Lagerdauer des Mists. In einer Untersuchung von Oechsner und Mönch-Tegeder (2014) konnte gezeigt werden, dass frischer Mist, im Gegensatz zu vier Wochen gelagertem Mist, deutlich höhere Methanerträge lieferte. Die Erträge des gelagerten Pferdemists auf Strohbasis waren um 24 % geringer als die des frischen Pferdemists. Grund dafür sind unkontrollierte aerobe Abbauvorgänge (u.a. Kompostierung), welche einen hohen Verlust des Biogaspotenzials zur Folge haben können (Oechsner und Mönch-Tegeder, 2014).

Das Substrat frischer Pferdemist auf Strohbasis verspricht, aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften, eine gute energetische Verwertbarkeit besonders in undurchmischten Fermentationsanlagen, wie dem Aufstromverfahren.

4.2 Evaluierung verfahrenstechnischer Einflussgrößen auf den generierten Biogasertrag im Aufstromverfahren

Die Untersuchungen dieser Arbeit, welche sich mit den Biogaserträgen aus der Vergärung von Pferdemist im Aufstromverfahren beschäftigten, unterteilen sich in zwei Versuchsdurchgänge.

In beiden Versuchen wurde sowohl das 1-stufige (AFR) als auch das 2-stufige Betriebssystem (AFR und FBR) des Verfahrens eingesetzt und die Raumbelastung der Reaktoren stufenweise erhöht. Im ersten Versuch wurde die Betriebstemperatur im mesophilen Bereich bei 37°C gewählt und im zweiten Versuch auf thermophile Bedingungen (55°C) erhöht. Im Folgenden sollen der Einfluss der Raumbelastung, des Betriebssystems und der Betriebstemperatur auf den Vergärungsprozess versuchsübergreifend diskutiert werden, um eine verfahrenstechnische Vorzugslösung zur Vergärung von Pferdemist auf Strohbasis im Aufstromverfahren zu erörtern.

Einfluss der Raumbelastungsstufe

Die Steigerung der Raumbelastung erfolgte stufenweise bis zur technischen Limitierung im Inneren des AFR. Unter mesophilen Bedingungen konnte die Raumbelastung von 2,5 über 3,5 auf 4,5 g_{oTS} L⁻¹ d⁻¹ erhöht werden, ohne dabei das Fütterungsrohr zu verstopfen. Durch die tägliche Beschickung der Systeme lagerte sich das Substrat am Gärrestpropfen an, wodurch dieser wiederum an Höhe zunahm. Im thermophilen Versuch konnte die Raumbelastung um eine weitere Stufe gesteigert werden (5,5 g_{oTS} L⁻¹ d⁻¹). Dies wurde durch den besseren Abbau des organischen Materials bei erhöhter Temperatur ermöglicht, wodurch sich der Gärrestpropfen stärker verdichtete und folglich mehr Platz im Reaktorinnenraum zur Verfügung stand. Die stufenweise Erhöhung der Raumbelastung führte in beiden Versuchen und beiden Betriebssystemen zu einem signifikanten Anstieg der Methan-Produktionsraten, berechnet durch die Biogas-Produktionsraten und den Methan-Anteil im Biogas. Zurückzuführen ist dies auf die erhöhte Menge an organischer Trockensubstanz, welche dem Reaktor pro Liter Reaktorvolumen und Tag zugeführt wurde und somit das Potential an abzubauenem organischem Material erhöhte. Die Belastungsgrenze des Systems konnte weder unter mesophilen Bedingungen noch unter thermophilen Temperaturen erreicht werden.

Einfluss des Betriebssystems

In Bezug auf das Betriebssystem konnte in beiden Versuchen gezeigt werden, dass die Erweiterung durch den FBR bei den getesteten Raumbelastungen keinen Vorteil brachte. Die Biogas- bzw. Methanerträge lagen im 2-stufigen System nicht über den des 1-stufigen Systems. Eine Überlastung des 1-stufigen Systems durch zu hohe Raumbelastungen konnte weder im mesophilen noch im thermophilen Versuch erreicht werden. Diese hätte sich durch einen deutlichen Anstieg von FFS als Intermediat des anaeroben Abbauvorganges bemerkbar gemacht, welche bei erhöhten Konzentrationen einen inhibitorischen Effekt auf den Biogas-Prozess ausüben (Kapitel 2.4.3.5 Hemmstoffe). Pohl et al. (2013) berichten von einer Akkumulation von FFS bei der Vergärung von Weizenstroh im Aufstromverfahren bei Raumbelastungen ab 8 g_{oTS} L⁻¹ d⁻¹. Durch die bereits beschriebene technische Limitierung konnten solch hohe Raumbelastungen in dieser Arbeit nicht erreicht werden. Die erwartete Stabilisierung des Systems durch Abbau der Intermediate im FBR konnte daher nicht gezeigt werden.

Aufgrund des höheren Volumens an Prozessflüssigkeit im 2-stufigen System kam es bei hohen Raumbelastungen ($\geq 4,5$ g_{oTS} L⁻¹ d⁻¹) sogar zu geringeren Ausbeuten an Biogas. Grund dafür war die zeitweilige Zwischen-Lagerung der Prozessflüssigkeit im Ausgleichsbehälter. Diese Behälter dienten dem Ausgleich an

Flüssigkeit in den AFRs, da diese aufgrund der täglichen Beschickung kontinuierlich an Substratmenge zunahmen und weniger Prozessflüssigkeit aufnehmen konnten. Der Füllstand war folglich abhängig vom Tag der Gärrestentnahme, welche nur einmal wöchentlich erfolgte. Organisches Material in Form von kleinen Partikeln wurde durch den Prozess der Zirkulation aus dem Feststoffpropfen ausgewaschen und mit der Prozessflüssigkeit ausgetragen. Auch während der Zwischen-Lagerung im Ausgleichsbehälter kam es zum Abbau dieser Partikel und zur Biogas-Produktion, da die Prozessflüssigkeit bereits temperiert in den Ausgleichsbehälter gelangte. Das hier generierte Gas wurde nicht erfasst und ging somit für die Gesamt-Berechnung verloren. Dieser Prozess fand sowohl im 1-stufigen als auch im 2-stufigen Betrieb statt, hatte aber einen größeren Effekt im 2-stufigen Verfahren, da das Volumen an Prozessflüssigkeit hier höher war. Kusch et al. (2009) beobachteten diesen Effekt bereits ebenfalls und ermittelten, dass in ihrer Untersuchung bis zu 21 % der gesamten Methan-Produktion aus rezirkulierter Prozessflüssigkeit in Lager-Behältern produziert wurde. Dieser Umstand beschreibt zusätzlich die Notwendigkeit der Entwicklung einer kontinuierlichen Abführung des festen Gärrests unter Ausschluss der Außenluft. Somit würde eine Zwischen-Lagerung der Prozessflüssigkeit in Ausgleichsbehältern hinfällig.

Betriebstemperatur

Bei der kontinuierlichen Vergärung von Pferdemist hatte neben der Raumbelastungsstufe die Betriebstemperatur den größten Einfluss auf die generierten Biogaserträge. Der gewählte Temperaturbereich nimmt Einfluss auf die Aktivität und somit auf die Abbaugeschwindigkeit der Mikroorganismen und steigt im Bereich zwischen 30 und 60°C deutlich an (Kapitel 2.4.3.2 Temperatur). In der Literatur finden sich mehrere Untersuchungen, die sich mit dem Einfluss der Temperatur auf den anaeroben Abbau von Reststoffen beschäftigt haben (Cecchi et al., 1991; Gallert und Winter, 1997; Mackie und Bryant, 1995). Der Vergärungsprozess zeigt sich unter mesophilen Bedingungen weniger anfällig gegenüber Veränderungen oder Störungen im Betriebsablauf bezüglich der Temperatur, Veränderung der Raumbelastung oder Eigenschaften des Substrats (Kim et al., 2002; van Lier, 1996). Vorteile eines thermophilen Systems sind dagegen ein effektiverer Abbau von organischem Material, eine höhere metabolische Rate und eine bessere Hygienisierungswirkung bezüglich der Deaktivierung von pathogenen Organismen (Fang und Chung, 1999; Zabranska et al., 2000; Song et al., 2004).

Der höhere energetische Aufwand zur Temperierung eines thermophilen Systems sollte durch deutlich höhere Biogaserträge kompensiert werden. Bei einer

Steigerung der Betriebstemperatur von mesophilen auf thermophile Bedingungen erwartet Kroiss (1986) einen Anstieg der maximalen Methanproduktionsraten von 25-50 %. Durch erhöhte Wachstumsraten der cellulytischen Mikroorganismen bei thermophilen Temperaturen empfiehlt Mumme (2008) für Substrate mit hohen Anteilen an Cellulose die Vergärung unter thermophilen Bedingungen. Der Vergleich der Ergebnisse des mesophilen und thermophilen Versuches dieser Arbeit zeigt einen deutlichen Anstieg der Methan-Produktionsraten um 58,1 % sowie der Methan-Ausbeuten um 59,8 %. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei der Vergärung von Stroh im Aufstromverfahren, bei welcher die thermophile Betriebsweise bei einer Raumbelastungsstufe von $2,5 \text{ g}_{\text{oTS}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 36,4 % höhere Methan-Ausbeuten lieferte als im mesophilen Betrieb (Pohl et al., 2012). Der Unterschied zwischen den beiden Temperatur-Niveaus war in dieser Arbeit umso höher, je höher die Raumbelastung war. So zeigten sich in der Stufe $2,5 \text{ g}_{\text{oTS}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ der thermophilen Vergärung 50 % höhere und in Stufe $4,5 \text{ g}_{\text{oTS}} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ 63,8 % höhere Methan-Produktionsraten als bei mesophilen Bedingungen. Dieser Effekt wurde bereits von Mackie und Bryant (1995) bei der Vergärung von Rinder-Gülle beobachtet.

4.3 Vorstellung einer Vorzugslösung für die energetische Verwertung von Pferdemist im Aufstromverfahren

Beim Vergleich der Verwertungsmöglichkeiten von Pferdemist (Kapitel 2.2), wird zunächst deutlich, dass jedes der genannten Verfahren unterschiedliche Anforderungen an das Substrat stellt. Für die Verbrennung (direkt, Briketts, Pellets) ist es von Vorteil wenn der Mist einen hohen Trockenmasseanteil aufweist. Die verwendete Einstreu spielt bei diesem Verfahren eine untergeordnete Rolle. Die stoffliche Nutzung des Pferdemists als Dünger stellt keine direkten Ansprüche an die Beschaffenheit des Substrats, allerdings führen die mechanische Zerkleinerung und die Aufbereitung mittels vorheriger Kompostierung zu einer verbesserten Nährstofffreisetzung, Humuswirkung und Hygienisierung.

Für die energetische Verwertung mittels anaerober Fermentation wird ein möglichst feuchter Mist mit hohen Dung- und Urinanteilen, sowie einem geringen Einstreuanteil bevorzugt. Spezielle Biogasanlagen, die nach dem Prinzip der Feststoffvergärung arbeiten, können stapelförmige Mistpartien verwerten. Als besonders empfehlenswertes Verfahren, welches bereits erfolgreich mit dem Substrat Stroh betrieben wurde (Pohl et al., 2012; Pohl et al., 2013), hat sich das Aufstromverfahren nach Mumme (2008) herausgestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zur Vergärung von Pferdemist zeigen, dass die verfahrenstechnischen Parameter Raumbelastung, Betriebssystem und die Betriebstemperatur großen Einfluss auf die generierten Biogaserträge aus der Vergärung von Pferdemist im Aufstromverfahren hatten. Um die größtmöglichen Erträge an Biogas und schlussendlich dem energiereichen Methan zu erlangen, sollte folgende Vorzugslösung des Aufstromverfahrens für den Einsatz des Substrats Pferdemist auf Strohbasis eingesetzt werden. Das Betriebssystem sollte bis zu den getesteten maximalen Raumbelastungen als **1-stufiges Verfahren** betrieben werden, da die Erweiterung durch den FBR keinen Vorteil brachte, sondern im Gegenteil zum Teil geringe Erträge erbrachte. Um die Methan-Ausbeuten zu maximieren, sollte die **Raumbelastungsstufe möglichst hoch** gewählt werden. Bei den gewählten Stufen in dieser Untersuchung konnte keine Überlastung des Systems festgestellt werden. Des Weiteren zeigten sich deutlich höhere Biogaserträge bei erhöhten Temperaturen, sodass **thermophile Betriebstemperaturen** zu empfehlen sind.

Zur energetischen effizienten Vergärung von Pferdemist auf Strohbasis im Aufstromverfahren wird nach den Ergebnissen dieser Arbeit der Betrieb einer 1-stufigen thermophilen Anlage empfohlen.

4.4 Ausblick auf die konzeptionelle und verfahrenstechnische Umsetzung im Praxisbetrieb

Generell ist zu beachten, dass die Ergebnisse dieser Arbeit sich auf Versuche im Labormaßstab beziehen und daher nur richtungsweisend für den Betrieb einer Praxisanlage gewertet werden können. Die zukünftigen Forschungsansätze zum Aufstromverfahren sollten sich neben der Erprobung einer Pilotanlage mit den Fragen der automatisierten, kontinuierlichen Beschickung und des Abtrags des festen Gärrests beschäftigen. Es gibt bereits Untersuchungen zu detaillierten mikrobiologischen Analysen des Aufstromverfahrens bei mesophiler und thermophiler Betriebsweise (Heeg et al., 2014), allerdings nicht bei Einsatz von Pferdemist, sondern reinem Weizenstroh. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Erhöhung der Verweilzeit des Substrats im Reaktor, welche in den Untersuchungen dieser Arbeit zwischen 6 und 10 Tagen lag. Eine Verlängerung der Verweilzeit ermöglicht einen intensiveren Abbau des organischen Materials und würde die Biogaserträge voraussichtlich weiter steigern. Als kritisch zu betrachten ist in jedem Fall die politische Entwicklung des EEGs 2014, in welchem die zusätzliche Einsatzstoffvergütung von gewünschten Biomassensubstraten, zu welchen bis dahin auch der Pferdemist zählte, ersatzlos gestrichen wurde (Kapitel 2.3).

Aus verfahrenstechnischer Sicht müsste zur praktischen Umsetzung des Aufstromverfahrens eine Lösung des Problems der **automatisierten Beschickung und Entnahme des Gärrestes** erarbeitet werden. Dazu wird im Folgenden auf eine mögliche technische Umsetzung, abgeleitet aus den Erfahrungen des Betriebes im Labormaßstab, eingegangen.

Der schwerwiegendste Nachteil der manuellen Entnahme des Gärrestes war das Eindringen von Außenluft in den Reaktorraum durch Öffnen des Reaktordeckels während des Zeitraums der Entnahme, durch welche die Gaszusammensetzung der folgenden Stunden deutlich beeinflusst wurde (Kapitel 3.1). Der Anteil an CH_4 im Biogas ging deutlich herunter, was zum einen auf den Verdünnungseffekt und zu anderen auf eine Hemmung der Methanbildner durch O_2 zurückzuführen ist. Zweiteres nahm dabei sicherlich einen geringen Einfluss. Ziel einer automatisierten Entnahme- und Beschickungstechnologie sollte daher sein diese **ohne Eindringen von Außenluft** durchführen zu können.

Ein weiterer Punkt, der für die Entnahme des Gärrestes nutzbar gemacht werden könnte, ist die besondere Eigenschaft des **Aufströmens des festen Gärrestes**. Bei Öffnen des Reaktors schwamm, die sich bereits als Gärrest-Propfen angelagerte Biomasse aufgrund der Dichte-Unterschiede zur Prozessflüssigkeit auf. Der Gärrest, konnte so von oben abgenommen werden. Um diesen Effekt auch in einer automatisierten Entnahme-Technologie umzusetzen, müsste am Deckel des Reaktors oberhalb der Prozessflüssigkeit ein erweiterter gasdichter Raum geschaffen werden, welcher ein Aufschwimmen im mit Biogas gefüllten Raum bei geschlossenem Deckel ermöglicht. Dieser gasdichte Raum würde eine Entnahme ohne Eindringen von Außenluft ermöglichen. Um zu vermeiden, dass der Gärrest unkontrolliert aufschwimmt und sich während des Betriebs über den Spiegel der Prozessflüssigkeit anlagert, sollte das bereits installierte **Sieb** zwingend erhalten bleiben. Nur zum Zeitpunkt des Entnahme-Vorganges sollte es angehoben werden, sodass der Gärrest aufströmen kann. Die eigentliche Entnahme könnte über einen **Schieber** erfolgen, welcher den Gärrest abtrennt. Eine Möglichkeit den Gärrest dann aus dem mit Biogas gefüllten Raum zu überführen, wäre eine Art **Schleuse**, sodass keine Außenluft ins Innere des Reaktors eindringen kann.

Nachgeschaltet werden sollte eine **Abtropf-Vorrichtung** oder sogar **Abpress-Mechanik**, um möglichst viel der Prozessflüssigkeit und somit der wertvollen Mikroorganismen zu erhalten, welche in den Reaktor zurückgeleitet werden sollte.

Die **Beschickung** erfolgte bereits im manuellen Betrieb unter Ausschluss von Außenluft. Zwar konnte diese in das Fütterungsrohr eindringen aber nicht ins Innere

des Reaktors. Das Verwenden eines **Loch-Stempels**, mit welchem das Substrat durch das Fütterungsrohr unter den Wasserspiegel der Prozessflüssigkeit in den Innenraum eingebracht wurde, könnte beibehalten werden. Dazu müsste dann der Vorgang des Einfüllens z.B. mittels Lieferband und des Absenkens des Stempels automatisiert werden. Zur Kontrolle des Beschickens und der Entnahme also des regelmäßigen Durchlaufs des Substrates müssten **Wiegevorrichtungen** zur Erfassung der Massen an Eintritt- und Austrittsstelle der Biomasse eingerichtet werden.

Hinsichtlich der größentechnischen Bemessung einer Praxisanlage gibt es die Möglichkeiten der großen Zentralanlage, welche von mehreren Betrieben beliefert wird oder kleinere Hofanlagen, welche sich ab einer Mindestanzahl an Pferden auf dem einzelnen Hof rentieren sollen. Vorab ist allerdings zu sagen, dass es noch keine richtungsweisenden Zahlen der notwendigen Ein- und Austräge gibt, da dazu zunächst eine Pilotanlage im Praxisbetrieb, inklusive Bau, Anfahren und Betreuung, untersucht werden muss.

Es gibt allerdings Vor- und Nachteile der beiden Dimensionierungen, welche im Folgenden erläutert werden. Wie bereits beschrieben, wirkt sich die Lagerdauer des eingetragenen Substrates auf die erzeugten Ausbeuten aus. In der Untersuchung von Oechsner und Mönch-Tegeder (2014) konnte gezeigt werden, dass die Erträge von vier Wochen gelagertem Pferdemist auf Strohbasis deutlich unter den Erträgen des frischen Mists lagen. Unkontrollierbare Abbauvorgänge während der Lagerung führen zur Erniedrigung des Anteils an organischem Material und somit zu geringeren Ausbeuten. Kleinere Hofanlagen könnten eine kontinuierliche Einspeisung von frischem Pferdemist einfacher gewährleisten als große Zentralanlagen. Die Lieferung des Mists erfolgt aus organisatorischen Gründen bei Großanlagen in der Regel in großen Mengen, welche zunächst im einzelnen Betrieb über einen längeren Zeitraum angesammelt und dann an die Großanlagen transportiert werden. Die Einspeisung von frischem Mist wäre somit nur schwer oder unter höheren Kosten für häufigere Transporte zu gewährleisten. Um eine möglichst homogene Masse an Substrat in die Anlage einzubringen, wäre im Fall der Großanlagen außerdem eine vorgeschaltete Homogenisierung des angelieferten Mistes notwendig, da unterschiedliche Mistungsverfahren (tägliches Misten bis hin zur Matratzenhaltung) zu unterschiedlichen Kot/Urin/Einstreu-Verhältnissen führen. Der Einsatz verschiedener Einstreu-Materialien erschwert die Homogenisierung zusätzlich. Insbesondere Holz dürfte nur in geringem Maße eingesetzt werden. Eine gleichmäßige Gasproduktion wäre somit schwieriger zu gewährleisten und der

Einfluss auf die Mikrobiologie nur schwer abzuschätzen. Auch kleine Hofanlagen müssten den Einsatz von alternativen Einstreu-Materialien begrenzen, um Schwankungen der Gasproduktion zu minimieren.

Ein Vorteil von kleineren Hofanlagen sind die kürzeren bzw. nicht vorhandenen Transportwege des Mists zu der jeweiligen Anlage. Während Zulieferer einer Zentralanlage entsprechende Transportkosten einplanen müssten, fallen diese bei Hofanlagen im besten Fall komplett weg. Eine Anlieferung würde sich also nur in einem bestimmten Umkreis zur Zentralanlage rentieren.

Da die Betreuung einer Biogasanlage mit zusätzlichen Kosten verbunden ist, stellt sich die Situation an einer Großanlage vorteilhafter dar als für Kleinanlagen. Die Betreuung durch zusätzliches Personal bringt Extra-Kosten mit sich, welche sich bei Zentralanlagen aufteilen lassen.

Ab welcher Anzahl an Tieren sich eine eigene Hofanlage rechnet, müsste in weiteren praxisnahen Versuchen und einer Pilotanlage zum Aufstromverfahren untersucht werden.

4.5 Vermeidung von klimarelevanten Emissionen bei der Gärrest-Lagerung

Mit der steigenden Anzahl an Biogasanlagen steigt auch die Menge an produziertem Gärrest an, sodass es besonders in Regionen mit intensiver Tierhaltung zu einer Überversorgung mit Gärresten als Nährstoff-Lieferant kommen kann. Der Transport in andere Regionen bringt logistische und finanzielle Nachteile mit sich, weshalb oftmals eine Zwischenlagerung bis zur weiteren Aufbereitung (Kapitel 2.8.2) nötig ist.

Die in Kapitel 2.8 aufgeführten Methoden der Gärrest-Aufbereitung beinhalten aber nicht alle eine Verminderung der THG-Emissionen bei Lagerung des Gärrestes. Dabei ist der emissionsrelevante Bereich von Biogasanlagen das offene End- bzw. nicht verschlossene Gärrestlager, in welchem es zu Emissionen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Lachgas und Methan kommen kann (Paduch, 2007).

Die wohl praxisrelevanteste Methode zur Verminderung von Emissionen aus Gärresten ist derzeit die geschlossene Lagerung von Gärresten in einem sogenannten Nachgärer, um auch während der Lagerung entstehendes Methan abzufangen und zu vermeiden, dass dieses klimarelevante Gas ungehindert entweichen kann. Durch eine gasdichte Abdeckung des Nachgärers lassen sich die Emissionen von Methan verringern und gleichzeitig die Ausnutzung des Biomassepotentials erhöhen (KTBL, 2009). Es ist notwendig die Gasbildung aus dem Restgaspotential vollständig zu erschöpfen oder den Gärrückstand geschlossen zu lagern. Denn schließt sich eine Nachrotte der festen Gärrückstände

an, erhöht sich der Anteil des Lachgases, bedingt durch die Ammoniumoxidation bei der Nitrifikation (Cuhls et al., 2011). Dieses Gas ist ebenfalls klimarelevant und sollte daher nicht ungehindert in die Atmosphäre entlassen werden.

Die Behandlung von Gärresten stellt eine weitere Möglichkeit dar, um Emissionen aus Gärresten zu mindern. Cuhls et al. (2011) verweisen auf die Wichtigkeit dieser Behandlung, um die Bildung von Methan aus dem verbleibenden Restgaspotential im Gärrest zu vermeiden.

Rehl und Müller (2011) geben einen Überblick über mögliche Methoden zur Vermeidung von THGs während der Lagerung von Gärresten und vergleichen in dieser Studie sieben Alternativen der Gärrest-Behandlung miteinander. Als geeignete Methoden ermittelten sie die solar-betriebene Trocknung (solar drying), Kompostierung und physikalisch-chemische Behandlung des Gärrests.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit bereits während des Biogasprozesses durch Zugabe von Additiven möglichen späteren Emissionen des Gärrestes entgegenzuwirken. Eine Untersuchung von Burgstaler et al. (2011) zeigt, dass bei einer optimalen Natriumhydrogencarbonat-Versorgung während des Biogasprozesses neben der positiven Pufferwirkung deutlich weniger Emissionen klimarelevanter Spurengase im Nachgärer auftraten als ohne Zugabe.

Als Teil dieser Arbeit wurde der, im Aufstromverfahren produzierte, feste Gärrest aus Pferdemist über 30 Tage geschlossen gelagert und auf die generierten Emissionen untersucht. Die eingesetzten Maßnahmen der Stabilisierung des Gärrestes durch Trocknung und Zugabe von Additiven zur Minderung der CO₂-, CH₄-, N₂O- und NH₃-Emissionen zeigten Wirkung im Vergleich zum unbehandelten Gärrest. Besonders die über 24 Stunden getrocknete Variante wies eine Reduktion des Treibhauspotentials von 98,9 % auf. Aber auch die Trocknung über 6 und 12 Stunden reduzierte die THG-Emissionen um 50,8 und 68,5 %. Hierbei ist zu beachten, dass eine Trocknung des Gärrests immer mit hohen energetischen Kosten verbunden ist. Können diese durch die Abwärme eines BHKWs gedeckt werden, stellt die thermische Stabilisierung eine energetisch und umwelttechnisch geeignete Methode dar, um THG Emissionen während der Lagerung von Gärresten zu mindern. Ist dies nicht gegeben, übersteigen die für die Trocknung aufzuwendende Energie und der daraus resultierende Verbrauch an fossilen Energieträgern die Einsparung der THG bei weitem.

Der Einsatz von Additiven wie Biokohle oder Zeolith führte über den gesamten Lagerzeitraum von 30 Tagen ebenfalls zur Minderung des Treibhauspotentials (25,1 % und 18,9 %), welche aber deutlich geringer ausfiel als durch Trocknung.

Generell verdeutlicht die Untersuchung, dass das Potential für THG-Emissionen bei der Lagerung von unbehandeltem Gärrest sehr hoch ist. Auch andere Studien haben gezeigt, dass die Trocknung eine geeignete Methode ist, die mikrobielle Aktivität und somit die Emissionen deutlich herabzusetzen. Aber auch der Kostenfaktor wurde hier diskutiert. So zeigten Rehl und Müller (2011) auf, dass die solar-betriebene Trocknung (solar drying) zu den geeignetsten unter den getesteten Methoden gehört, um zum einen das Treibhauspotential zu reduzieren, aber gleichzeitig den benötigten Energiebedarf gering zu halten.

4.6 Fazit

Die Ergebnisse dieser Untersuchung haben gezeigt, dass das angewendete Verfahren, das Aufstromverfahren, durchaus zur Fermentation von Reststoffen aus der Pferdehaltung geeignet ist. Wie sich in den Teilversuchen herausstellte, eignet sich dabei besonders die 1-stufige, thermophile Betriebsweise um faserreiche Substrate kontinuierlich zu vergären.

Die Lagerung des erzeugten Gärrestes stellt besondere Anforderungen an die Anlagenbetreiber, da geeignete Maßnahmen zur Emissionsminderung aus den Gärresten notwendig sind. Die untersuchten Stabilisierungsmaßnahmen durch verschiedene Trocknungsstufen und Zugabe von Biokohle oder Zeolith führten zwar alle zur Reduktion der Emissionen, aber waren über den Untersuchungszeitraum nicht gleichermaßen stabil. Steht die Abwärme einer BHKWs zur Verfügung, sollte eine möglichst lange Trocknung des Gärrestes erfolgen, bevor dieser über einen längeren Zeitraum gelagert wird.

Bezüglich der Umsetzbarkeit des Aufstromverfahrens im Praxisbetrieb sollte daher im Voraus sichergestellt werden, dass Möglichkeiten der Gärrest-Stabilisierung gegeben sind bzw. mögliche Kosten eingeplant werden.

Um den langfristigen Praxis-Betrieb des Verfahrens zu erörtern, sollte im nächsten Schritt eine Pilotanlage errichtet werden. So können ebenfalls die Kosten-Größen für Errichtung, Betrieb, In- und Output sowie Gärrest-Behandlung ermittelt werden. Aufgrund der Resultate einer Pilotanlage könnte die Kalkulation der Dimensionierung und somit die Rentabilität einer kleineren Hof- oder großen Zentralanlage bestimmt werden. Leider wird nach derzeitiger Gesetzeslage des EEGs 2014 für das Substrat Pferdemist keine Zusatz-Leistung mehr gezahlt, was die weiteren Schritte zum Praxis-Betrieb einer Feststofffermentationsanlage mit Reststoffen aus der Pferdehaltung erschweren könnte.

5 Zusammenfassung

Das Interesse an der Biogastechnologie in der Landwirtschaft bezüglich der Vergärung von Feststoffen stieg insbesondere mit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2004 deutlich an. In diesem wurde unter anderen das Ziel verankert, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung in Deutschland deutlich zu erhöhen. Biomasse hat das Potential einen deutlichen höheren Beitrag zur Deckung der Energieversorgung zu leisten als bisher. Dieses Potential kann durch verschiedenste Verfahren nutzbar gemacht werden, wozu auch die anaerobe Fermentation von Biomasse zu energiereichem Biogas zählt. Die derzeit in konventionellen Anlagen größtenteils eingesetzten Rührkesselreaktoren sind nur begrenzt für Reststoffe aus der Landwirtschaft geeignet, da sich ihr Durchmischungsaufwand mit der Feststoffzufuhr deutlich erhöht.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Substrat Pferdemist auf Strohbasis in einem für die Feststofffermentation entwickelten Verfahren, dem Aufstromverfahren, zu erproben. Dazu wurde der Einfluss von zwei Betriebssystemen und von zwei Temperaturniveaus unter Erhöhung der Raumbelastung auf den Fermentationsprozess überprüft. Des Weiteren wurde die überaus wichtige Fragestellung nach der Generierung klimarelevanter Gase (N_2O , CH_4 , CO_2) bei der Lagerung von Gärresten in unterschiedlichen Behandlungsformen untersucht.

Mesophile Vergärung im Aufstromverfahren

Das kontinuierlich betriebene, undurchmischte Aufstromverfahren ist durch seine Funktionsweise besonders für die Vergärung von Feststoffen geeignet. Dieses beruht auf dem Dichteunterschied zwischen den organischen Feststoffpartikeln und der Prozessflüssigkeit. Die abzubauenden Feststoffpartikel steigen aufgrund einer geringeren Dichte und durch Anlagerung von Gasbläschen im Reaktor auf, worauf sich der Name des Verfahrens und des Reaktors, des Aufstromfeststoffreaktors (AFR) bezieht. In diesem zweiphasigen System aus fester und flüssiger Phase, wird die Prozessflüssigkeit durch den Feststoffpropfen geleitet, wobei gelöste Intermediate abtransportiert werden. Die Flüssigkeit wird beim 1-stufigen System dem AFR wieder zugeführt. Bei dem 2-stufigen System wird der AFR durch einen Festbettreaktor (FBR) erweitert, welcher mit Aufwuchsträgern befüllt ist und in welchem die gelösten Intermediate abgebaut werden.

Der erste Teilbereich dieser Arbeit beschäftigte sich mit der generellen Erprobung des Aufstromverfahrens mit dem Substrat Pferdemist bei mesophilen Temperaturen (37°C). Dazu wurden beide Betriebssysteme eingesetzt und die Raumbelastung der Reaktoren stufenweisen erhöht. Das im Prozess entstehende Biogas wurde auf sein Volumen sowie auf die Zusammensetzung überprüft und auf Normbedingungen korrigiert. Im Verlauf des Versuches, welcher bei einer Raumbelastung von 2,5 g organischer Trockensubstanz pro Liter Reaktorvolumen und Tag ($g_{oTS} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$) begann und auf 4,5 $g_{oTS} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ erhöht wurde, wurden die Menge an zugeführtem Substrat analog erhöht. Die täglich ermittelten Methan-Produktionsraten zeigten einen signifikanten Anstieg ($P < 0,05$) mit jeder Erhöhung der Raumbelastungsstufe. Ein Unterschied zwischen dem 1- und 2-stufigen System konnte nicht ermittelt werden.

Schlussfolgernd zeigen die Ergebnisse, dass das Aufstromverfahren für die Vergärung von Pferdemist auf Strohbasis bei mesophilen Temperaturen durchaus geeignet ist und dass das 2-stufige Verfahren gegenüber dem 1-stufigen Verfahren bei den getesteten Raumbelastungen keinen Vorteil brachte.

Thermophile Vergärung im Aufstromverfahren

Ein weiterer Bestandteil dieser Arbeit war es, den Einfluss von thermophilen Temperaturen auf den Biogasprozess zu testen. Dazu wurde der Versuchsaufbau beider Betriebssysteme übernommen und die Reaktoren auf 55°C geheizt. Die Raumbelastung wurde ebenfalls stufenweise von 2,5 auf 5,5 $g_{oTS} \text{ L}^{-1} \text{ d}^{-1}$ erhöht. Die produzierte Menge an Biogas sowie dessen Zusammensetzung wurde täglich ermittelt und auf Normbedingungen korrigiert. Wie auch im mesophilen Versuch verzeichneten die Methan-Produktionsraten einen signifikanten Anstieg ($P < 0,05$) mit der Erhöhung der Raumbelastung bei beiden Betriebssystemen. Das 2-stufige Verfahren erreichte dabei nahezu gleich hohe Methanraten wie das 1-stufige. Der Vergleich der Methanraten zwischen dem mesophilen und thermophilen Durchgang verdeutlicht, dass diese durch die Erhöhung der Betriebstemperaturen hochsignifikant ($P < 0,0001$) um 58,1% gesteigert werden konnte.

Die Teilversuche haben gezeigt, dass es möglich ist Pferdemist und Stroh kontinuierlich im Aufstromverfahren bei mesophilen und thermophilen Temperaturen zu vergären. Den größten Einfluss auf die Methan-Produktion nahmen dabei die Raumbelastung und die Temperatur ein. Die Erweiterung durch einen Festbettreaktor im 2-stufigen Aufbau führte bei den geprüften Raumbelastungen zu keinen Vorteilen gegenüber dem 1-stufigen System.

Effekt der Gärrest-Stabilisierung auf Treibhausgasemissionen während der Lagerung

Eine weitere Problemstellung dieser Arbeit war die Ermittlung von treibhaus- und klimarelevanten Emissionen bei der Lagerung von Gärresten. Bei der Vergärung von Biomasse entsteht ein Anteil an Gärrest, welcher beim Prozess nicht abgebaut werden kann. Der Anteil ist abhängig von der Zusammensetzung des eingesetzten Substrats. Der durch den Einsatz von Pferdemist und Weizenstroh generierte Gärrest wurde in einer weiteren Untersuchung über 30 Tage in gasdichten Behältern gelagert und dessen Emissionen untersucht. Die eingesetzten Varianten wurden zuvor bei 60°C und verschiedenen Haltezeiten (6h, 12h, 24h) thermisch stabilisiert. Des Weiteren wurde unbehandelter Gärrest als Kontrolle getestet und jeweils eine Charge mit den Additiven Biokohle und Zeolith versetzt.

Innerhalb der 30 Tage Lagerdauer wurden stündlich aus jeder Lagertonne Gasproben genommen und auf folgende Gase untersucht: NH_3 , CH_4 , N_2O , CO_2 und H_2O .

Die thermische Stabilisierung des Gärrests durch 24 h Trocknung bei 60°C erreichte die größte Minderung bei den gemessenen Treibhausgasen. Alle anderen Varianten (6- und 12h Trocknung, Zugabe von Biokohle und Zeolith) reduzierten die auftretenden Emissionen im Gegensatz zum unbehandelten Gärrest ebenfalls. Die Zugabe von Zeolith und Biokohle zeigte sich besser geeignet für die Kurzzeit-Lagerung der Gärreste (10-20 Tage). Die thermische Stabilisierung zeigte insgesamt den größten Minderungseffekt, solange die benötigte Wärme für die Trocknung aus dem eigentlichen Biogasprozess gedeckt werden kann.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass das Substrat Pferdemist für die Produktion von Biogas in höchstem Maße geeignet ist. Beim Einsatz in Aufstromfeststoffreaktoren konnten keine prozesstechnischen Probleme festgestellt werden, sodass sich das Betriebssystem als geeignet herausstellte. Da das Verfahren derzeit noch keine Anwendung in der Praxis findet, ist die Erforschung zur Vergärung von Pferdemist und der Gärrestbehandlung unter Praxisbedingungen essentiell.

6 Summary

The interest in biogas technology in agriculture in regard to the fermentation of solids enhanced especially with amendment of the Renewable Energies Act (EEG) in 2004.

Among others the aim to increase the use of renewable energies in the electricity supply in Germany was defined.

Biomass has the potential to cover the expenses of energy supply in a higher rate than before. This potential can be used by a variety of methods, including anaerobic digestion of biomass to produce biogas. Completely stirred tank reactors are currently mostly used as conventional systems but limited in digesting solid wastes of agriculture.

Aim of the present study was to test the substrate horse manure based on straw in a process developed for solid fermentation, the upflow anaerobic solid-state (UASS) process. Two operating systems and temperature levels were tested under different organic loading rates. Furthermore the emission of greenhouse gases (GHG) (N_2O , CH_4 , CO_2) while storage of the produced digestate was tested under different stabilization processes.

Mesophilic digestion in UASS process

The continuously operated, unstirred UASS process is suitable for anaerobic digestion of solids by its operation system. This is based on the difference in density between the organic solid particles and the process liquid. The degraded solid particles rise due to a lower density and by the addition of gas bubbles to the top of the reactor. Therefore the name of the method and of the reactor (UASS) is concluded. In this two-phase system consisting of solid and liquid phase, the process fluid is passed through the digestate and dissolved particles are transported away. In the single-stage system process liquor is supplied to the UASS reactor again. In the two-stage system the UASS reactor is extended by an anaerobic filter (AF), which is filled with biofilm carriers.

First part of this work dealt with the general testing of UASS process with the substrate horse manure at mesophilic temperatures (37 ° C). For this purpose, both operating systems were used and the organic loading rate of the reactors was gradual increased. The resulting biogas of the process was checked for its volume as well as its composition and corrected to standard conditions. In the course of the experiment organic loading rate was increased from 2.5 to 4.5 $\text{g}_{\text{VS}} \text{L}^{-1} \text{d}^{-1}$. The daily methane production rates showed a significant increase ($P < 0.05$) with each

increase of the organic loading rate. A difference in performance of the one- and two-stage system could not be detected.

In conclusion, the results show that the UASS process is quite appropriate for the fermentation of horse manure based on straw at mesophilic temperatures, and that the two stage process showed no advantage with respect to the tested organic loading rates.

Thermophilic digestion in UASS process

Second part of this study was the determination of the influence of thermophilic temperatures on biogas process. The same operation systems were used and the UASS reactors were tempered on 55 °C. Organic loading rate was also increased stepwise from 2.5 up to 5.5 g_{VS} L⁻¹ d⁻¹. The produced volume of biogas was daily measured for each reactor and corrected to standard conditions. Like in the mesophilic digestion process methane production rate showed a significant increase ($P < 0.05$) for each increase of the organic loading rate in both operating systems. The two-stage system reached nearly the same volumes like the one-stage system. Comparison of the mesophilic and thermophilic methane yields showed a highly significant influence ($P < 0.0001$) of the used temperature and were increased about 58.1 % by the thermophilic conditions.

The experiments showed that it is possible to digest horse manure based on straw continuously in UASS process at mesophilic and thermophilic conditions. The biggest influence on methane production rate was exerted by the organic loading rate und the temperature level.

The extension of the UASS reactor by an AF showed no advantages on biogas process.

Effect of digestate stabilization on greenhouse gas emissions while storage

Third part of experimental work of this study was the determination of GHG emissions while digestate storage. In digestion process not degradable substances occur as digestate. The portion is dependent on the composition of the used substrate. In an additional investigation emissions of a digestate resulting from horse manure and straw were determined while a 30 days storage in gas-proofed barrels. To reduce emissions the digestate was stabilized by different treatments like 6-, 12- and 24h of drying at 60°C and the addition of biochar or zeolite. Untreated digestate was used as control. Gas samples were taken once per hour and controlled for the concentration of the following gases: NH₃, CH₄, N₂O, CO₂ and H₂O. The thermal stabilization of digestate via 24 h of drying at 60 °C resulted in the

highest reduction of GHG emissions. All other treatments (6- and 12h dried, and the addition of biochar and zeolite) also reduced GHG emission but were influenced by the duration of storage. The addition of biochar and zeolite was found to be useful for short time of storage (10-20 days) and the thermal stabilization showed the highest reduction of emission if no additional energy for heating is required.

The study showed that horse manure is highly suitable for anaerobic digestion. In the UASS process no technical problems could be observed. Thus the operating system is usable for the substrate horse manure. Because there is no usage of the system in practice this should be tested in future.

7 Literaturverzeichnis

- Ahn, J. H.; Forster, C. F. (2002): The effect of temperature variations on the performance of mesophilic and thermophilic anaerobic filters treating a simulated papermill wastewater. *Process Biochemistry* 37(6), 589-594.
- Ahrens, T.; Weiland, P. (2003): Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche Band 21, 32-45.
- Ahring, B. K.; Sandberg, M.; Angelidaki, I. (1995): Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digesters. *Applied Microbiology and Biotechnology* 43(3), 559-565.
- Ahring, B. K. (2003): Perspectives for Anaerobic Digestion. In: Ahring, B. K. (Hrsg.): *Biomethanation I*. Springer-Verlag, Berlin, 1-30.
- Airaksinen, S.; Heinonen-Tanski, H.; Heiskanen, M.L. (2001): Quality of different bedding materials and their influence on the compost ability of horse manure. *Journal Equine Veterinary Science*, 21 (3), 125-130.
- Amon, B.; Kryvoruchko, T.; Amon, T.; Zechmeister-Boltenstern, S. (2006): Methane, nitrous oxide and ammonia emissions during storage and after application of dairy cattle slurry and influence of slurry treatment. *Agriculture Ecosystems & Environment* 112, 153-162.
- Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (1993): Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste - the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology* 38(4), 560-564.
- Angelidaki, I.; Ellegaard, L.; Ahring, B. K. (2003): Applications of the Anaerobic Digestion Process. In: Ahring, B. K. (Hrsg.): *Biomethanation II*. Springer-Verlag, Berlin, 1-33.
- Bachmaier, J.; Effenberger, M.; Gronauer, A. (2007): Einflussfaktoren auf die Klimabilanz landwirtschaftlicher Biogasanlagen. *Landwirtschaft und Umwelt. Landtechnik*, 6, 412-413.
- Baeten, D.; Verstraete, W. (1992): In-reactor digestion of solid wastes. In: *FAO REUR Technical Series* 21, 271-292.
- Battistoni, P.; Fava, G.; Stanzini, C.; Cecchi, F.; Bassetti, A. (1993): Feed Characteristics and Digester Operative Conditions As Parameters Affecting the Rheology of Digested Municipal Solid-Wastes. *Water Science and Technology* 27(2), 37-45.
- Beck, J. (2005): Pferdemist, Problemlösung durch mechanische Aufbereitung, Kompostierung und thermische Verwertung. *Landtechnik* 60 (1), 40-41.
- Biomasseverordnung (2012): Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (BiomasseV-Stand 2012). Service des Bundesministeriums der Justiz in Zusammenarbeit mit der juris GmbH. Abgerufen online November 2014 unter https://www.clearingstelle-eeg.de/files/BiomasseV_120224_juris.pdf.

- Biomasseverordnung (2014): Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse (BiomasseV-Stand 2014). Service des Bundesministeriums der Justiz in Zusammenarbeit mit der juris GmbH. Abgerufen online November 2014 unter https://www.clearingstelle-eeg.de/files/BiomasseV_140721_0.pdf.
- Bilitewski, B.; Dornack, C.; Gehring, M. (2004): Die Bedeutung der anaeroben Verfahren in Deutschland. in: Bilitewski, B.; Werner, P.; Rettenberger, G.; Stegmann, R.; Faulstich, M. (Hrsg.): 4. Fortschrittsbericht Anaerobe biologische Abfallbehandlung – Neue Entwicklungen. Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Beiträge zur Abfallwirtschaft/Altlasten, Band 32, 1-10.
- Block, R. (2009) Ökologische und ökonomische Bewertung von Gärrestaufbereitungssystemen- auf der Basis von Praxisversuchen. Aktueller Stand bei der Gärrestaufbereitung, Gülzower Fachgespräche KTBL, Band 30, S. 29- 52.
- BMU (2007): Monitoring zur Wirkung des novellierten Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse. Endbericht. Hrsg.: Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).
- BMWi (2014): Wir haben etwas an der Energiewende gestrichen: Nachteile. Die wichtigsten Fakten zur Reform des EEG. Das Erneuerbare-Energien-Gesetz 2014. Hrsg.: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi).
- Brade, W.; Distl, O.; Sieme, H.; Zeyner, A. (2011): Pferdezücht, -haltung, -fütterung Empfehlung für die Praxis. Landbauforschung, Johann Heinrich von Thünen-Institut, Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei (vTI).
- Braun, R. (1982): Biogas: Methangärung organischer Abfallstoffe. Springer-Verlag, Berlin.
- Bryant, M. P. (1979): Microbial Methane Production - Theoretical Aspects. Journal of Animal Science 48(1), 193-201.
- Buchauer, K. (1997): Zur Kinetik der anaeroben Hydrolyse und Fermentation von Abwasser. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 49, 69-75.
- Buffiere, P.; Loisel, D.; Bernet, N.; Delgenes, J.P. (2006): Towards new indicators for the prediction of solid waste anaerobic digestion properties. Water Science Technology 53, 233–241.
- Burgstaler, J.; Wiedow, D.; Godlinski, F.; Kanswohl, N. (2011): Verminderung des Restgaspotentials und gasförmiger Emissionen aus Gärresten der Biogasproduktion. Landbauforschung - vTI Agriculture and Forestry Research 2 (61), 127-140.
- Celis-Garcia, M. L. B.; Ramirez, F.; Revah, S.; Razo-Flores, E.; Monroy, O. (2004): Sulphide and oxygen inhibition over the anaerobic digestion of organic matter: Influence of microbial immobilization type. Environmental Technology 25(11), 1265-1275.
- Cecchi, F.; Pavan, P.; Mata Alvarez, J.; Besseti, A.; Cozzolino, C. (1991): Anaerobic

digestion of municipal solid waste: thermophilic vs. mesophilic performance at high solids. *Waste Management and Research* 9, 305–315.

Cuhls, C.; Mähl, B.; Clemens, J. (2010): Emissionen aus Biogasanlagen und technische Maßnahmen zu ihrer Minderung. In: Thomé-Kozmiensky und Beckmann, M.: Erneuerbare Energien – Band 4 Neuruppin, 147-160.

Cuhls, C.; Mähl, B.; Clemens, J. (2011): Treibhausgas- Emissionen aus Biogasanlagen. *Technik & Management. Umwelt Magazin* Januar- Februar 2011, 44-45.

Cui, Z.; Shi, J.; Li, Y. (2011): Solid-state anaerobic digestion of spent wheat straw from horse stall. *Bioresource Technology* 102, 9432–9437.

Danner, W. (2013): Praxisbetrieb einer Biogasanlage mit Pferdemist. Vortrag im Rahmen der Veranstaltung: Berbion-Veranstaltung: Energetische Nutzung von Pferdemist. Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft. 20.02.2013. Hamburg.

Dauber, S. (1993): Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: Böhnke, B.; Bischofsberger, W.; Seyfried, C. F. (Hrsg.): *Anaerobtechnik*. Springer-Verlag, Berlin, 62-95.

DBFZ (2014): Auswirkungen der gegenwärtig diskutierten Novellierungsvorschläge für das EEG-2014. Deutsches Biomasseforschungszentrum. Online angerufen im November 2014 unter https://www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Presseinformationen/2014/Hintergrundpapier_Bioenergie_EEG.pdf.

De Baere, L.; Vanmeenen, P.; Deboosere, S.; Verstraete, W. (1987): Anaerobic Fermentation of Refuse. *Resources and Conservation* 14, 295-308.

De Baere, L. (2000): Anaerobic digestion of solid waste: state of the art. *Water Science & Technology* 41, 3, 283-290.

Deutscher Bundestag (2004): Amtliche Begründung zum EEG. Drucksache 15/2864 des Deutschen Bundestags.

Dreher, B. (2006): Stellung der Trockenfermentation im Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG). in: FNR (Hrsg.): *Gülzower Fachgespräche*, Band 24, 15-21.

Döhler, H.; Wulf, S. (2009): Aktueller Stand bei der Gärrestaufbereitung, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), *Gülzower Fachgespräche*, Band 30, 15-28.

Engeli, H.; Edelmann, W.; Fuchs, J.; Rottermann, K. (1993): Survival of Plant-Pathogens and Weed Seeds During Anaerobic-Digestion. *Water Science and Technology* 27(2), 69-76.

Fachverband Biogas e.V. (2014): Branchenzahlenprognose für die Jahre 2014 und 2015. (Abgerufen online November 2014 unter [http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/\\$file/14-11-07_Biogas%20Branchenzahlen_Prognose_2014-2015.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_Branchenzahlen/$file/14-11-07_Biogas%20Branchenzahlen_Prognose_2014-2015.pdf)).

Fang, H.H.P.; Chung, D.W.C. (1999): Anaerobic treatment of proteinaceous

- wastewater under mesophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology* 40 (1), 77–84.
- Fleming K.; Hessel E.F.; Van den Weghe H.F.A. (2008): Evaluation of factors influencing the generation of ammonia in different bedding materials used for horse keeping. *Journal of Equine Veterinary Science*, 28 (4), 223-231.
- Fleming K.; Hessel E.F.; Van den Weghe H.F.A. (2009): Gas and particle concentrations in horse stables with individual boxes as a function of the bedding material and the mucking-out regime. *Journal of Animal Science*, 87, 3805-3816.
- FNR (2005): Ergebnisse des Biogas-Messprogramms. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow.
- FNR (2014): Basisdaten Bioenergie Deutschland 2014. Hrsg.: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow.
- Fruteau de Laclos, H.; Desbois, S.; Saint-Joly, C. (1997): Anaerobic digestion of municipal solid organic waste: Valorga full-scale plant in Tilburg, the Netherlands. *Water Science and Technology* 36(6-7), 457-462.
- Gallert, C.; Winter, J. (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Applied Microbiology and Biotechnology* 48, 405–410.
- Gerlach, F. (2006): Biogas aus der Komfortgarage. *Energie Pflanzen* V. 34-36.
- Ghosh, S.; Klass, D. L. (1978): Two-phase anaerobic digestion. *Process Biochemistry* 13, 15-24.
- Grundmann, P.; Kenkmann T.; Luckhaus, C; Plöchl, M. (2006): Wirtschaftlichkeit von Biogasanlagen. In: U. u. V. d. L. B. Ministerium für Ländliche Entwicklung (Hrsg.): *Biogas in der Landwirtschaft, Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg*. Potsdam, 40-48.
- Hafermann, C.; Clemens, J.; Cuhls, C.; Friehe, J.; Weiland, P.; Liebetrau, J.; Daniel, J. (2009): Untersuchungen zu Treibhausgasemissionen bei der Biogaserzeugung aus nachwachsenden Rohstoffen. *International Meeting Biogas Science*. 2. Edition, Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft, Freising-Weihenstephan, Germany, 429-436.
- Häussermann, A.; Beck, J., Jungbluth, T. (2002): Einstreumaterialien in der Pferdehaltung. *Landtechnik* 57 (1), 50–51.
- Heeg, K.; Pohl, M.; Sontag, M.; Mumme, J.; Klocke, M.; Nettmann, E. (2014): Microbial communities involved in biogas production from wheat straw as the sole substrate within a two-phase solid-state anaerobic digestion. *Systematic and Applied Microbiology* 37, 8, 590-600.
- Hüttner, A.; Franke, H.; Langer, A. (1999): Das KOMPOGAS-Verfahren der Firma KOGAS. *Bio- und Restabfallbehandlung III* (Hrsg.: Wiemer, K., Kern, M.). 935-943.
- IPCC (2013): *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental*

- Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- Jäkel, K.; Höhne, Ch.; Heilmann, K.; Mau, S. (2005): Trockenfermentation im Siloschlauch. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Dresden.
- Kaltschmitt, M.; Merten, D. (2001): Biogas als regenerative Energie im Energiesystem. in: VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg.): Biogas als regenerative Energie – Stand und Perspektiven. Tagung in Hannover 19./20.06.2001, VDI Berichte Nr. 1620, VDI Verlag, Düsseldorf, 1-18.
- Kaltschmitt, M.; Vogel, A. (2004): Stand und Perspektiven der Energiegewinnung aus Biomasse – Welchen Optionen gehört die Zukunft?. in: Fricke, K.; Kosak, G.; Wallmann, R.; Fischer, J.; Vogtmann, H. (Hrsg.): EEG und Emissionshandel – Neue Chancen für Biomassenutzung und Abfallwirtschaft. Tagungsband zum 65. Informationsgespräch des ANS in Braunschweig am 06./07.12.2004, 51-67.
- Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer H. (2009): Energie aus Biomasse – Grundlage, Techniken und Verfahren. Springer Verlag, Heidelberg.
- Kato, M. T.; Field, J. A.; Lettinga, G. (1993): High Tolerance of Methanogens in Granular Sludge to Oxygen. *Biotechnology and Bioengineering* 42(11), 1360-1366.
- Kalia, A.K.; Singh, S.P. (1998): Horse dung as a partial substitute for cattle dung for operating family-size biogas plants in a hilly region. *Bioresource Technology* 64, 63-66.
- Kim, M.; Ahn, Y.H.; Speece, R.E. (2002): Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic. *Water Research* 36, 4369–4385.
- Kloss, R. (1986): Planung von Biogasanlagen. R. Oldenbourg Verlag. München.
- Kraft, E. (2004): Trockenfermentation - Brücke zwischen Abfallbehandlung und Landwirtschaft?. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche Band 23, Trockenfermentation - Evaluierung des Forschungs- und Entwicklungsbedarfs, 81-95.
- Kroiss, H. (1986): Anaerobe Abwasserreinigung. In: v. d. Emde, W. (Hrsg.): Wiener Mitteilungen Wasser, Abwasser, Gewässer Band 62. Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Technische Universität Wien. 1-134.
- Kroiss, H.; Svoldal, K. (2005): Einflussfaktoren auf die anaeroben biologischen Abbauvorgänge. In: Bischofsberger, W.; Rosenwinkel, K. H.; Dichtl, N.; Böhnke, B. (Hrsg.): Anaerobtechnik, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 49-86.
- Kruse, K. (1988): Ammonium-Elimination durch Strippung und MAP-Fällung als Alternative zur Nitrifikation. In: Kayser, R.; Alber, H. (Hrsg.): Behandlung von Sickerwässern aus Abfalldeponien. Zentrum für Abfallforschung der TU Braunschweig, Heft 3.

- KTBL (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft) (2009):
Faustzahlen Biogas. 2. Auflage. KTBL, Darmstadt.
- KTBL (Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft) (2012):
Pferdehaltung – Planen und kalkulieren. KTBL, Darmstadt.
- Kunst, S. (2005): Mikrobiologische Grundlagen, in Anaerobtechnik. In:
Bischofsberger, W.; Rosenwinkel, K. H.; Dichtl, N.; Böhnke, B. (Hrsg.):
Anaerobtechnik, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 23-48.
- Kusch, S.; Oechsner, H. (2004): Vergärung landwirtschaftlicher Substrate in
Feststofffermentern. Gülzower Fachgespräche Bd. 23, 105-113.
- Kusch, S.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2005): Vergärung landwirtschaftlicher
Substrate in diskontinuierlichen Feststofffermentern. Agrartechnische
Forschung 11, 81-91.
- Kusch, S. (2007): Methanisierung stapelbarer Biomassen in diskontinuierliche
betrieblenen Feststofffermentationsanlagen. Herbert Utz Verlag. München.
ISBN 978-3-8316-0723-5.
- Kusch, S.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2008): Biogas production with horse dung in
solid-phase digestion systems. Bioresource Technology 99, 1280–1292.
- Kusch, S.; Oechsner, H.; Kranert, M.; Jungbluth, T. (2009): Methane generation
from recirculated liquid phase in batch operated anaerobic dry digestion.
Bull. UASVM Agriculture 66 (2), 110–115.
- Lehmann, T. (2013): Maximale Erträge durch hydrothermalen Aufschluß
Bioextrusion®. Energetische Biomassenutzung. http://www.energetische-biomassenutzung.de/fileadmin/user_upload/Downloads/Tagungen/3.3_Lehmann.pdf. abgerufen am 16.01.2014
- Linde-KCA (2005): Linde-Vergärungsverfahren für nachwachsende Rohstoffe.
Firmenpräsentation, LINDE-KCA-Dresden GmbH, Dresden.
- Linke, B.; Miersch, S.; Gegner, M. (2002): Trockenvergärung im Siloschlauch.
Tagungsband zur 11. Jahrestagung Biogas des Fachverbands Biogas e.V.,
Borken, 70-80.
- Linke, B.; Mähnert, P. (2005): Biogasgewinnung aus Rindergülle und
nachwachsenden Rohstoffen. Agrartechnische Forschung 11(5), 125-132.
- Linke, B. (2006): Biogasgewinnung – Versuche für die Praxis. VDL-Journals 55, Heft
6.
- Linke, B.; Heiermann, M.; Mumme, J. (2006): Ergebnisse aus den
wissenschaftlichen Begleitungen der Pilotanlagen Pirow und Clausnitz. In:
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (Hrsg.): Gülzower
Fachgespräche Band 24, Trockenfermentation - Stand der Entwicklungen
und weiterer F&E-Bedarf, 95-102.
- Mackie, R.I.; Bryant, M.P. (1995): Anaerobic digestion of cattle waste at mesophilic
and thermophilic temperatures. Applied Microbiology and Biotechnology 4,
346–350.

- Madigan, M. T.; Martinko, J. M. (2006): Brock-Mikrobiologie, 11. Auflage. Pearson Education Deutschland, München.
- Märkl, H.; Friedmann, H. (2006): Biogasproduktion. In: Antranikian, G. (Hrsg.): Angewandte Mikrobiologie. Springer-Verlag, Berlin, 459-487.
- Mata-Alvarez, J.; Macé, S.; Llabrés, P. (2000): Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74, 3-16.
- Max-Planck-Institut (2013): Forschungsbericht 2013 - für Kohlenforschung
Katalytisches Vermahlen: Ein neuer Zugang für Lignocellulose-Bioraffinerien.
- McGorum, B.C.; Ellison, J.; Cullen, R.T. (1998): Total and respirable airborne dust endotoxin concentrations in three equine management systems. *Equine Veterinary Journal* 30(5), 430-434.
- Meyer, H.; Lange, R.; Rosenwinkel, K. H.; Austermann-Haun, U.; Temper, U.; Carozzi, A.; Saake, M.; Möbius, C.; Demel, I.; Buismann, C.; Eggert, W. (2005): Verfahrenstechniken zur Behandlung von Abwässern. In: Bischofsberger, W.; Rosenwinkel, K. H.; Dichtl, N.; Böhnke, B. (Hrsg.): Anaerobtechnik, 2. Auflage. Springer-Verlag, Berlin, 286-343.
- Modrow, F.; Modrow, A. (2013): Container-Lagerung von Pferdemist und Konzeptionierung von Kleinanlagen. *Verbion-Veranstaltung: Energetische Nutzung von Pferdemist*. Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft. 20.02.2013. Hamburg.
- Mönch-Tegeder, M.; Lemmer, A.; Oechsner, H.; Jungbluth, T. (2013): Investigation of the methane potential of horse manure. *Agricultural Engineering International* 15 (2), 161–172.
- Mönch-Tegeder, M. (2013): Effizienter Aufschluss "schwieriger" Substrate. Energetische Biomassenutzung. Abgerufen online 16.01.2014 unter: [http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_9-Biogastag/\\$file/I-08_Effizienter%20Aufschluss-Pferdemist_M%C3%B6nch-Tegeder.pdf](http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/id/DE_9-Biogastag/$file/I-08_Effizienter%20Aufschluss-Pferdemist_M%C3%B6nch-Tegeder.pdf).
- Mönch-Tegeder, M.; Lemmer, A.; Oechsner, H. (2014): Enhancement of methane production with horse manure supplement and pretreatment in full-scale process. *Energy* 37 (2014), 523-530.
- Mösche, M.; Jördening, H.-J. (1999): Comparison of different models of substrate and product inhibition in anaerobic digestion. *Water Research* 33(11), 2545-2554.
- Mudrack, K; Kunst, S. (2003): Stoffwechselprozesse des anaeroben Abbaus. In: *Biologie der Abwasserreinigung*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 40-52.
- Mumme, J.; Linke, B.; Tölle, R. (2007): Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Verflüssigung organischer Feststoffe. Patentschrift DE102006008026.
- Mumme, J. (2008): Vergärung nachwachsender Rohstoffe im Aufstromverfahren. *dissertation.de – Verlag im Internet GmbH*. Berlin. ISBN 978-3-86624-347-7.

- Mumme, J.; Linke, B.; Tölle, R. (2010): Novel upflow anaerobic solid-state (UASS) reactor. *Bioresource Technology* 101, 592–599.
- Oechsner, H.; Mönch-Tegeder, M. (2014): Mobilisierung ungenutzter Rohstoffpotenziale: Pferdemist und Landschaftspflegegrün als Biogas-Substrat. Biogene Gase für die Energiewende in Baden-Württemberg: Möglichkeiten und Grenzen. Tagung vom 20.02.2014. Geislingen an der Steige. Abgerufen online 19.11.2014 unter http://www.lel-bw.de/pb/site/lel/get/documents/MLR.LEL/PB5Documents/alr/Veranstaltung_n%202014/Beitr%C3%A4ge/140220%20Biogene%20Gase_Oechsner.pdf.
- O’Keefe, D.M.; Chynoweth, D.P. (2000): Influence of phase separation, leachate recycle and aeration on treatment of municipal solid waste in simulated landfill cells. *Bioresource Technology* 72, 55-66.
- Paduch, M. (2007): Emissionen minimieren. *Biogas Journal* (1):22-24
- Pedersen, G.R.; Søndergaard, E.; Ladewig, J. (2004): The influence of bedding material on the time horse spend recumbent. *Journal of Equine Veterinary Science* 24(4), 153-158.
- Phong, N.T. (2012): Greenhouse gas emissions from Composting and Anaerobic Digestions Plants. Dissertation. Friedrich-Wilhelm Universität, Bonn.
- Pirkelmann, H. (1991): Pferdehaltung. Eugen Ulmer Verlag, Münster
- Pirkelmann, H.; Ahlswede, L.; Zeitler-Feicht, M. H. (2008): Pferdehaltung. Eugen Ulmer KG, Stuttgart (Hohenheim).
- Pohl, M.; Mumme, J.; Heeg, K.; Nettmann, E. (2012): Thermo- and mesophilic anaerobic digestion of wheat straw by the upflow anaerobic solid-state (UASS) process. *Bioresource Technology* 124, 321–327.
- Pohl, M.; Heeg, K.; Mumme, J. (2013): Anaerobic digestion of wheat straw – performance of continuous solid-state digestion. *Bioresource Technology* 146, 408–415.
- Raupp, J.; Elsässer, M. (2012): Düngewirksamkeit von Pferdemist. Kompetenzzentrum Pferd Baden-Württemberg, Gomadingen- Marbach.
- Raussen, T.; Lootsma, A.; Kern, M. (2010): Praxis der Verwertung von Biomasse aus Abfällen. 4. Biomasseforum 10./11. November 2010 Witzenhausen. Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH. 129-143.
- Rehl, T.; Müller, J. (2011): Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. *Resources, Conservation and Recycling* 56, 92-104.
- Rettenberger, G.; Metzger, H. (1992): Der Deponiegashaushalt in Altablagerungen. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Materialien zur Altlastenbeseitigung, Band 10, Karlsruhe.
- Rilling, N. (2005): Anaerobic Fermentation of Wet and Semidry Garbage Waste Fractions. In: Jördening, H.-J.; Winter, J. (Hrsg.): *Environmental Biotechnology. Concepts and Applications*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 355-373.

- Rivard, C. J.; Himmel, M. E.; Vinzant, T. B.; Adney, W. S.; Wyman, C. E.; Grohmann, K. (1990): Anaerobic digestion of processed municipal solid waste using a novel high solids reactor: maximum solids levels and mixing requirements. *Biotechnology Letters* 12(3), 235-240.
- Romano, P.V.; Krogmann, U.; Westendorf, M.L.; Strom, P.F. (2006): Reduction of fecal Streptococci and Strongyle eggs and release of *Aspergillus fumigatus* during smallscale composting of horse manure mixed with wood shavings. *Compost Science and Utilization* 14 (2), 132–141.
- Sahm, H. (1981): Biologie der Methan-Bildung. *Chemie Ingenieur Technik* 53(11), 854-863.
- Sawatzki, T. (2011): Effizienzsteigerung (in Biogasanlagen) durch Verbesserung des Substratabbaus. Vortrag Biogasfachgespräche DBFZ. Leipzig am 19.01.2011. http://bioenergie.fnr.de/fileadmin/bioenergie-beratung/sachsen/dateien/Vortraege/Vortrag__Th_Sawatzki_DBFZ_190111.pdf. abgerufen am 16.01.2014
- Schattauer, A.; Weiland, P. (2006): Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (Hrsg.): Grundlagen der anaeroben Fermentation, Gülzow, 36-85.
- Scheibe, J. (2008): Einsatz von Pferdemist in Biogasanlagen – eine Alternative. Vortrag beim Fachverband Biogas e.V. am 24.10.2008. Frankfurt.
- Scherer, P. A.; Sahm, H. (1981): Effects of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*. *Acta Biotechnologica* 1, 57-65.
- Scherer, P. A. (1995): Verfahren der Vergärung. In: Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): Biologische Abfallbehandlung. EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin, 373-403.
- Schmidt, J. (2013): Pelletierung und Vergärung von Pferdemist aus der Praxis. BerBion-Veranstaltung: Energetische Nutzung von Pferdemist. Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft. 20.02.2013. Hamburg.
- Scholwin, F.; Weidele, T.; Gattermann, H.; Schattauer, A.; Weiland, P. (2006): Anlagentechnik zur Biogasbereitstellung. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) Gülzow (Hrsg.): Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung, 36-85.
- Schubert, H. (2002): Handbuch der mechanischen Verfahrenstechnik. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Schulz, H. (1996): Biogas-Praxis. 1. Auflage, ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg
- Six, W.; De Baere, L. (1992): Dry Anaerobic Conversion of Municipal Solid-Waste by Means of the Dranco Process. *Water Science and Technology* 25(7), 295-300.
- Six, W. (1999): Auftrennung und Vergärung von Abfall nach dem DRANCO-Verfahren. Rest- und Bioabfallbehandlung III (Hrsg.: Wiemer, K., Kern, M.), 909-916.

- Song, Y.C.; Kwon, S.J.; Woo, J.H. (2004): Mesophilic and thermophilic temperature cophase anaerobic digestion compared with single-stage mesophilic- and thermophilic digestion of sewage sludge. *Water Research* 38, 1653–1662.
- Sonnenberg, H. (2002): Mechanische Aufbereitung von Einstreumaterial für die Tierhaltung zur Verbesserung der Qualität. Dissertation. Fachbereich Agrartechnik, Universität Kassel/Witzenhausen, FAL Braunschweig
- Spiteller, M. (HRSG.); Bahadir, M.; Parlar, H. (2000): Springer Umweltlexikon. Springer Verlag Berlin Heidelberg Auflage: 2.; Berlin, Heidelberg.
- Stams, A. J. M.; Elferink S. J. W. H.; Westermann, P. (2003): Metabolic Interactions between Methanogenic Consortia and Anaerobic Respiring Bacteria. In: Ahring, B. K. (Hrsg.): *Biomethanation I*. Springer-Verlag, Berlin, 31-56.
- Stegmann, R. (1990): Die Deponie als Reaktor. In: *EntsorgungsPraxis* 10, 567-571.
- Thauer, R. K.; Jungermann, K.; Decker, K. (1977): Energy-Conservation in Chemotropic Anaerobic Bacteria. *Bacteriological Reviews* 41(1), 100-180.
- Teherzadeh, M.J.; Karimi, K. (2008): Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences* 9, 1621-1651.
- Thrän, D.; Vogel, A.; Weber, M. (2005): Biogene Kraftstoffe in Deutschland, Techniken und Potenziale. in: *Müll und Abfall* 37, 11/2005, 552-559.
- U-Plus Umweltservice (2001): ISKA mit Perkolation. Anlagenbeschreibung und allgemeines Verfahrenskonzept. Firmenschrift U-Plus Umweltservice, Ettlingen.
- Vandevivere, P.; De Baere, L.; Verstraete, W. (2002): Types of anaerobic digesters for solid wastes. In: Mata-Alvarez, J. (Hrsg.): *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal SolidWastes*. IWA Publishing Company, London, 111-140.
- van Lier, J.B. (1996): Limitation of thermophilic anaerobic wastewater treatment and the consequences for process design. *Antonie Van Leeuwenhoek* 69, 1–14.
- van Lier, J. B.; Rebac, S.; Lettinga, G. (1997): High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. *Water Science and Technology* 35(10), 199-206.
- Verein Deutscher Ingenieure (VDI) 4630 (2006): Vergärung organischer Stoffe - Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Beuth Verlag, Berlin.
- Vieitez, E.R.; Ghosh, S. (1999): Biogasification of solid wastes by two-phase anaerobic fermentation. *Biomass and Bioenergy* 16 (5), 299–309.
- Ward, A.J.; Hobbs, P.J.; Holliman, P.J.; Jones, D.L. (2008): Optimisation of the anaerobic digestion of agricultural resources. *Bioresource Technology* 99 (17), 7928–7940.

- Wartell, B.A.; Krumins, V.; Alt, J.; Kang, K.; Schwab, B.J.; Fennell, D.E. (2012): Methane production from horse manure and stall waste with softwood bedding. *Bioresource Technology* 112, 42–50.
- Wehrhahn, H.; Hessel, E.; Bachhausen, I.; Van den Weghe, H. (2010): Effects of different bedding materials on the behavior of horses housed in single stalls. *Journal of Equine Veterinary Science* 30(10), 545-559.
- Weiland, P. (1989): Industrieabfälle und Möglichkeiten für die Vergärung, in Vergärung fester organischer Abfälle. In.: Pfirter, A. (Hrsg.): Möglichkeiten und Grenzen der Biogasgewinnung. ANS-Schriftenreihe, Band 16, 54-83.
- Weiland, P. (2001): Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate. In: VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg.): VDI-Bericht 1620. VDI Verlag, Düsseldorf, 19-32.
- Weiland, P. (2006): Stand der Technik bei der Trockenfermentation - Aktuelle Entwicklungen. In: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (FNR) Gülzow (Hrsg.): Gülzower Fachgespräche Band 24, Trockenfermentation - Stand der Entwicklungen und weiterer F&E-Bedarf, 22-38.
- Wellinger, A.; Baserga, A.; Edelman, W.; Egger, K.; Seiler, B. (1991): Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. 2. Auflage, Verlag Wirz, Aarau.
- Wellinger, A.; Wyder, K.; Metzler, A. E. (1993): Kompogas - A new system for the anaerobic treatment of source separated waste. *Water Science and Technology* 27(2), 153-158.
- Westendorf, M.; Krogmann, U. (2004): Horses and manure. rutgers cooperative extension. Fact sheet #036. (Abgerufen online November 2014 unter <http://www.esc.rutgers.edu/publications/stablemgt/FS036.htm>).
- Westendorf, M.; Krogmann, U. (2006): Horses manure management: bedding use. Fact sheet #537. (Abgerufen online November 2014 unter <http://www.esc.rutgers.edu/publications/stablemgt/fs537.htm>).
- Wheeler, E.; Zajackowski, J. S. (2002): Horse facilities 3: Horse manure stable management. Pennsylvania State University. University Park, PA. (Abgerufen online November 2014 unter <http://extension.psu.edu/pubs/ub035>).
- Wilfert, R.; Scholwin, F.; Kaltschmit, M. (2004): Bedeutung der Trockenfermentation zur Stromerzeugung –Analyse relevanter Stoffströme – Potenzialabschätzung; Gülzower Fachgespräche, Band 23, 13-22.
- Wujcik, W. J.; Jewell, W. J. (1979): Dry anaerobic fermentation. In: Proceedings of 2. symposium on biotechnology in energy production and conservation. Biotechnology and Bioenergy Symposium 10. Gatlinburg, TN, USA 3. - 5. Oktober, 43-65.
- Zabranska, J.; Stepova, J.; Wachtl, R.; Jenicek, P.; Dohanyos, M. (2000): The activity of anaerobic biomass in thermophilic and mesophilic digesters at different loading rates. *Water Science and Technology* 32 (9), 49–56.

8 Anhang

8.1 Lebenslauf

8.2 Veröffentlichungen

8.2.1 Wissenschaftliche Veröffentlichungen mit Begutachtung

Böske, J., Wirth, B., Garlipp, F., Mumme, J., Van den Weghe, H. (2014): Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions. *Bioresource Technology*, Volume 158, 111-118.

Böske, J., Wirth, B., Garlipp, F., Mumme, J., Van den Weghe, H. (2015): Upflow anaerobic solid-state (UASS) digestion of horse manure: Thermophilic vs. mesophilic performance. *Bioresource Technology*, Volume 175, 8-16.

Böske, J., Mumme, J., Berg, W., Wirth, B., Garlipp, F., Van den Weghe, H. (2015): Gas emissions during storage of solid horse manure digestate. *Journal of Environmental Quality*, (submitted, 06.03.2015).

8.2.2 Tagungsbeiträge

Garlipp, F., **Böske, J.,** Van den Weghe, H., Vortrag auf dem Management Intensivkurs: Akademie zum Pferdemanagement 09.-12. Oktober 2012 in Vechta; eine gemeinsame Veranstaltung der Georg-August-Universität Göttingen, der Universität Vechta und der Hochschule Osnabrück mit dem Titel: Biogas aus Pferdemist – eine Option? Vergärung im Aufstromverfahren

Böske, J., Garlipp, F., Van den Weghe, H., Vortrag auf dem BERBION Workshop: Energie aus Pferdemist – Effiziente stoffliche und energetische Nutzung am 20.02.2013 in Hamburg; eine Veranstaltung des Instituts für Umwelttechnik und Energiewirtschaft mit dem Titel: Effiziente energetische Verwertung von Pferdemist durch den Einsatz innovativer Techniken der kontinuierlichen Feststofffermentation und Gärreststabilisierung

Böske, J., Garlipp, F., Van den Weghe, H., 2013: Vergärung von Reststoffen aus der Pferdehaltung im Aufstromverfahren. Beitrag im Rahmen der Göttinger Pferdetage '13 Zucht, Haltung und Ernährung von Sportpferden, S. 70. Ort: Georg-August-Universität Göttingen am 12/13. März 2013

Böske, J., Garlipp, F., Van den Weghe, H., 2013. Vergärung von Reststoffen aus der Pferdehaltung im Aufstromverfahren. Beitrag im Rahmen des FNR/KTBL-Kongresses: Biogas in der Landwirtschaft – Stand und

Perspektiven, Ort: Kassel am 10./11. September 2013, KTBL-Schrift 501, S. 315-317 Darmstadt.

Böske, J., Garlipp, F., Van den Weghe, H. Vortrag auf dem Management Intensivkurs: Akademie zum Pferdemanagement 23.-26. September 2013 in Vechta, Eine gemeinsame Veranstaltung der Georg-August-Universität Göttingen, der Universität Vechta und der Hochschule Osnabrück zum Thema: Vergärung von Reststoffen aus der Pferdehaltung im Aufstromverfahren

8.2.3. Sonstige Veröffentlichungen

Böske, J., Garlipp, F., Van den Weghe, H. 2015. Strom aus Pferdemit?. Pferde Zucht & Haltung. 23. Jahrgang. März 2015. AVA Verlag. S. 58-61.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Ir. H. Van den Weghe für die Bereitstellung der finanziellen Mittel für die Durchführung der Projekte, die hilfreichen Verbesserungsvorschläge und die Unterstützung bei der Anfertigung der Arbeit und den Publikationen,

Frau Prof. Dr. E. Hessel und Prof. Dr. T. Jungbluth für die Unterstützung und für das Angebot als Gutachter dieser Arbeit zu fungieren,

meinen Kollegen der Verfahrenstechnik in der Veredelungswirtschaft der Georg-August Universität Göttingen Dr. Dennis Otten, Dr. Jörgen Haneke, Maria Gerdes, Maria Merten, Markus Eggers, Verena Hammes, Talea Becker und Maximilian Severin für eine tolle Zeit am Institut mit schönen Pausengesprächen und einer wunderbar lustigen Zeit in Polen,

Herrn Dr. Felix Garlipp für die unermüdliche Unterstützung und die positiven Gedanken sowohl in beruflichen als auch privaten Belangen,

den Kollegen aus der Außenstelle Vechta, Hartmut Liebenow und Hans-Jürgen Technow für die schnelle Unterstützung bei allen technischen Problemen und der Betreuung der Versuchsanlage,

Christin Stolle für die zuverlässige Unterstützung in der Betreuung der Versuchsanlage insbesondere an Wochenenden und Feiertagen,

Herrn Heinz Siebenand und Thomas Kruthoff für die technische Anfertigung noch so ungewöhnlicher Vorhaben,

Herrn Dr. Manfred Kayser für die Unterstützung bei der statistischen Auswertung der Daten und dem ein oder anderen motivierenden Gespräch,

Herrn Uwe Vehlow, Frau Kornelia Nortmann und Frau Ingeborg Zumbrägel für die labortechnische Unterstützung während meiner Versuche und die netten Gespräche in der Kaffeerrunde,

Herrn Dr. Jan Mumme und Benjamin Wirth für die großartige Zusammenarbeit im gemeinsamen Forschungsprojekt sowie die Unterstützung beim Erstellen der Publikationen und Beantwortung der Fragen in allen Belangen zum Aufstromverfahren.

Der allergrößte Dank gebührt jedoch meinem Freund Hendrik, meiner Mutter und meinem Vater, der den Abschluss meiner Promotion leider nicht mehr miterleben konnte. Ohne eure mentale Unterstützung hätte ich diese Arbeit sicherlich nicht anfertigen können. Ihr habt mir immer vertraut und den nötigen Rückhalt gegeben.

Erklärungen über den geleisteten Eigenanteil an der Arbeit

Hiermit erkläre ich den geleisteten Anteil an den in die Dissertationsschrift aufgenommenen Veröffentlichungen.

Im ersten Beitrag mit dem Titel „**Anaerobic digestion of horse dung mixed with different bedding materials in an upflow solid-state (UASS) reactor at mesophilic conditions**“, der in Zusammenarbeit mit Benjamin Wirth, Dr. Felix Garlipp, Dr. Jan Mumme und Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Projektes mit Beratung durch Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe, Erhebung der Daten, Durchführung der Rechnungen, Analyse und Interpretation der Ergebnisse jeweils in enger Zusammenarbeit mit den beteiligten Autoren.

Im zweiten Beitrag mit dem Titel „**Upflow anaerobic solid-state (UASS) digestion of horse manure: Thermophilic vs. mesophilic performance**“, der in Zusammenarbeit mit Benjamin Wirth, Dr. Felix Garlipp, Dr. Jan Mumme und Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Projektes mit Beratung durch Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe, Erhebung der Daten, Durchführung der Rechnungen und der Analysen sowie der Interpretation der Ergebnisse in enger Zusammenarbeit mit den beteiligten Autoren.

Im dritten Beitrag mit dem Titel „**Gas emissions during storage of solid horse manure digestate**“, der in Zusammenarbeit mit Dr. Jan Mumme, Dr. Werner Berg, Benjamin Wirth und Dr. Felix Garlipp verfasst wurde, sind folgende Bereiche von mir übernommen worden: Idee und Konzeption des Projektes mit Beratung durch Prof. Dr. Ir. Herman Van den Weghe, Erhebung der Daten, Durchführung der Rechnungen und der Analysen sowie der Interpretation der Ergebnisse in enger Zusammenarbeit mit den beteiligten Autoren.

Erklärungen

1. Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits anderen Prüfungsbehörden vorgelegen hat.

Weiter erkläre ich, dass ich mich an keiner anderen Hochschule um einen Doktorgrad beworben habe.

Göttingen, den

.....
(Unterschrift)

2. Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass diese Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt wurde.

Göttingen, den

.....
(Unterschrift)