Förderkennzeichen 033L020F. Gefördert durch









KuLaRuhr — Nachhaltige urbane Kulturlandschaft in der Metropole Ruhr

www.kularuhr.de

# Optimierung regionaler Energie- und Stoffströme mit Hilfe eines nachhaltigen Konzeptes zur Nutzung von Abwasser und landwirtschaftlicher Biomasse

Endbericht Teilprojekt 06 – Cluster02



#### TP06 Optimierung regionaler Energie- und Stoffströme mit Hilfe eines nachhaltigen Konzeptes zur Nutzung von Abwasser und landwirtschaftlicher Biomasse

Zuwendungsempfänger:	Förderkennzeichen:
Ruhr-Universität Bochum –	033L020F
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik	
Ausführende Stelle:	
Ruhr-Universität Bochum –	
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik	
Projektleiter:	
Prof. DrIng. habil. Marc Wichern DrIng. Manfred Lübken	
Projektbearbeiter:	
M. Sc. Pascal Kosse	

Vorhabenbezeichnung

Nachhaltiges Landmanagement

Modul B: Innovative Systemlösungen für ein nachhaltiges Landmanagement

Forschungsvorhaben KuLaRuhr – Nachhaltige urbane Kulturlandschaft in der Metropole Ruhr

Teilprojekt 6: Optimierung regionaler Energie- und Stoffströme mit Hilfe eines nachhaltigen Konzeptes zur Nutzung von Abwasser und landwirtschaftlicher Biomasse

Laufzeit des Vorhabens:

01.05.2011 - 30.04.2014 (Bewilligung)

01.05.2011 - 31.10.2014 (nach Verlängerung)



"Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 033L020F gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor"



## Zusammenfassung

Ziel des Teilprojektes 06 war es, die in den Städten anfallende Biomasse gemeinsam mit den Kohlenstoffanteilen des kommunalen Abwassers zu fermentieren und Biogas zu produzieren. Im Rahmen der genannten Zielsetzung wurden ein Leach Bed System (zwei Reaktoren mit je 32 Litern) und ein UASB-Reaktor (Arbeitsvolumen 17,7 Liter) entwickelt und verfahrenstechnisch optimiert. Das Leach Bed System wurde hierbei als Versäuerungsreaktor konzipiert, welcher die organischen Kohlenstoffanteile aus der urbanen Pflanzenbiomasse herauslöst und in organische Säuren umwandelt. Essigsäure machte hierbei den Großteil des sogenannten Leachates aus. Im nachgeschalteten UASB-Reaktor können anschließend die organischen Säuren durch methanogene Archaeen zu Biogas umgewandelt werden.

Sowohl das Leach Bed System als auch der UASB-Reaktor wurden für 0,1 Einwohnerwerte ausgelegt und mesophil bei 35 °C betrieben. Beide Systeme waren auf einen Volumenstrom von 12 L/d eingestellt. Die Aufenthaltszeit im Leach Bed System betrug 14 Tage, so dass einmal pro Woche jeweils ein Reaktorinhalt ausgetauscht wurde. Als Substrat wurde Wildwiese verwendet, das im Mittel einen CSB-Gehalt von 1043 g/kg<sub>FM</sub> besaß. Die organische Raumbelastung des Leach Bed Systems wurde sukzessive von anfänglichen 0,75 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) über 0,80 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) und 0,90 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) auf zuletzt 1,00 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) erhöht. Der maximale Gasertrag im Leach Bed System wurde bei einer organischen Raumbelastung von 0,90 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) beobachtet und lag im Mittel bei 35 L<sub>N, Biogas</sub>/d, bzw. bei 15 L<sub>N, Methan</sub>/d.

Der UASB-Reaktor wurde mit synthetischem Abwasser betrieben, das in seiner Zusammensetzung kommunalem Abwasser entsprach (0,7 g/L CSB<sub>hom</sub>). Während der Einfahrphase wurde der Volumenstrom auf 12 L/d eingestellt, was zu einer täglichen CSB-Fracht von 8,1 g/d führte. Aufgrund dessen ergab sich eine CSB-Raumbelastung von 0,47 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) und eine hydraulische Aufenthaltszeit (HRT) von 35,4 Stunden. Für die Aufstromgeschwindigkeit im UASB-Reaktor wurden 0,6 m/h eingestellt. Nach der Einfahrphase wurde der Volumenstrom des UASB-Reaktors auf 48 L/d erhöht und somit eine CSB-Zulauffracht von 32,4 g/d erzielt. Während die Aufstromgeschwindigkeit konstant bei 0,6 m/h gehalten wurde, ergab sich durch die Umstellung eine CSB-Raumbelastung von 1,90 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) und eine hydraulische Aufenthaltszeit von 8,85 Stunden. Die CSB-Eliminationsleistung lag während der Einfahrphase bei 90 % und sank nach der Umstellung des Volumenstroms auf 60 % ab. Hierbei lag die spezifische Methangasproduktion bei durchschnittlich 0,21 L<sub>CH4</sub>/(g<sub>CSB</sub> · d).

Ferner wurden Tests zur Hygienisierungsleistung des anaeroben Verfahrens im UASB-Reaktor durchgeführt. Für *E. coli* konnte eine Abnahme von anfänglichen 10<sup>7</sup> auf 10<sup>5</sup> MPN/100 mL festgestellt werden sowie für Enterokokken eine Abnahme von anfänglichen 10<sup>5</sup> auf 10<sup>3</sup> MPN/100 mL. Obwohl dies einer Abnahme beider Indikatororganismen um zwei Log-Stufen entsprach, war die Gesamtkeimelimination dennoch nicht ausreichend, so dass eine nachgeschaltete Desinfektion aus hygienischen Gründen zu empfehlen ist.



Parallel zum Betrieb des Leach Bed Systems und des UASB-Reaktors wurde in Batchversuchen untersucht, welche urbanen Substrate sich für die anaerobe Vergärung am besten eignen. Insgesamt wurden 13 ausgewählte urbane Substrate untersucht. Fast alle getesteten urbanen Substrate erwiesen sich für den Einsatz in dem dezentralen, anaeroben System als geeignet. Das größte Methangaspotenzial unter realen Betriebsbedingungen wies das Substrat Wiesenkerbel auf mit  $0,412 \pm 0,01 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{oTR}$ . Urbane Gräser zeigten zudem großes Potenzial für die Verwendung als Substrat in zentralen Systemen, wie der Kofermentation in der Klärschlammfaulung. Laub erwies sich jedoch aufgrund des höheren Ligningehalts als ungeeignet.

Auf Grundlage der erzielten Ergebnisse aus den Batchversuchen und einer GIS-Analyse für die Metropolregion Rhein-Ruhr wurde ein Energiekonzept für energieautarke Wohneinheiten aufgestellt. Unter Berücksichtigung der an dezentraler Stelle zur Verfügung stehenden Substratmengen Schwarzwasser/Bioabfall und Grünschnittaufkommen pro Einwohner ließe sich auf das Jahr gesehen für einen 3-Personenhaushalt (Einfamilienhaus) ein Überschuss von 377 kWh an elektrischer Energie und 749 kWh an Wärmeenergie in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) erzeugen. Im Vergleich zum jährlichen durchschnittlichen Verbrauch eines Einfamilienhauses von 4700 kWh an elektrischer Energie und 16150 kWh an Wärmeenergie beträgt die Abdeckung somit 8 %, bzw. 5 %. Unter Voraussetzung einer völligen Energieautarkie und aufgrund eines täglichen Biomasseaufkommen von 377 t<sub>FM</sub>/d, bzw. 86 kg<sub>FM</sub>/(d · ha) ließen sich im Hinblick auf den Strombedarf 8860 Haushalte mit je drei Personen energieautark versorgen, bzw. mit Hinblick auf den Wärmebedarf 3919 Haushalte. Die Ergebnisse der Energiebilanzierung unterstreichen somit das Potenzial urbane Biomasse als Energieträger einzusetzen.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	13
Aufgabenstellung und Ziele des Teilvorhabens	15
Arbeitsvoraussetzungen	16
Personalmittel	16
Sachmittel	16
Planung und Ablauf des Vorhabens	17
Wissenschaftlicher und technischer Stand des Wissens	17
Der anaerobe Abbau	17
Hydrolyse	19
Versäuerung	20
Acetogenese	22
Methanogenese	23
Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbau	24
Temperatur	24
pH-Wert und Pufferkapazität	
Hemmstoffe	27
Hemmung durch Schwefelverbindungen	27
Hemmung durch Ammoniumstickstoff	
Organische Säuren	31
UASB-Reaktoren	32
Dimensionierungsparameter	35
Hydraulische Aufenthaltszeit	35
CSB Raumbelastung	
Aufstromgeschwindigkeit	
Leach Bed Systeme	
Substrate	
Grünschnitt/Wiesenschnitt	
Laub	40
Zusammenarbeit mit anderen Stellen	42



Wissenschaftliche und technische Ergebnisse	43
Versuchsaufbau	43
Leach Bed System	43
UASB-Reaktor	46
Batch Versuche	49
Messtechnik	50
Versuchsprogramm	51
Leach Bed System	51
UASB-Reaktor	53
Mini-UASB-Reaktor	54
Batchversuche	56
Versuchsauswertung	58
Leach Bed System	58
Einsatz von 2-Bromethansulfonsäure Natriumsalz als Hemmstoff im Leach Bed System	52
Simulation des Massenabbaus im Leach Bed System	55
UASB-Reaktor	59
Hygienisierungsleistung des Mini-UASB-Reaktors	73
Batchversuche zur Abschätzung des Biogasertragspotentials ausgesuchter urbaner Biomasse	75
Energetische Bilanzierung für ein dezentrales anaerobes System in einem Wohngebiet	30
Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	35
Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	35
Nutzung und Verwertung der Ergebnisse	35
Fortschritt bei anderen Stellen	36
Erfolgte und geplante Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten	37
Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften	37
Bachelor- und Masterarbeiten	37
Projektarbeiten	38
Literatur	<u>89</u>



# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Der Emscher Landschaftspark (ELP) im nördlichen Ruhrgebiet und die anliegenden
	Kernstädte. Der Regionalpark nimmt eine Fläche von rund 450 km <sup>2</sup> ein15
Abb. 2:	Konzept des dezentralen, zweistufigen Anaerobsystems bestehend aus Leach Bed
	Reaktor und nachgeschaltetem UASB-Reaktor16
Abb. 3:	Schema des vollständigen aeroben Abbaus von Glucose nachgezeichnet nach
	Mudrack & Kunst (2003)18
Abb. 4:	Phasen des anaeroben Abbaus nachgezeichnet nach Gujer & Zehnder (1983)19
Abb. 5:	Übersicht der verschiedenen Temperaturoptima. Nachzeichnung nach van
	Lier et al. (1997)25
Abb. 6:	Anteil des undissoziierten, toxischen H <sub>2</sub> S in Abhängigkeit vom pH-Wert. Errechnet
	mit pKs1 = 6,06 und pKs2 = 11,428
Abb. 7:	Anteil des undissoziierten Ammoniaks in Abhängigkeit vom pH-Wert. Errechnet mit
	pKs = 9,230
Abb. 8:	Aufbau eines typischen UASB-Reaktors. Der Reaktor wird von unten nach oben mit
	Abwasser durchströmt. Dabei passiert das Abwasser das Schlammbett, das sich
	aufgrund seiner guten Absetzeigenschaften im unteren Bereich des Reaktors befindet.
	Durch das entstehende Biogas und den Aufstrom werden die Pellets mit in den oberen
	Bereich des Reaktors gerissen. Um die Biomasse im System zu halten, sind
	Abscheideeinrichtungen im UASB-Reaktor angeordnet, die die Pellets zurückhalten.
	So kann das Biogas aufgefangen und anschließend in einem BHKW in Energie (in
	Form von Wärme und Strom) umgewandelt werden
Abb. 9:	Kommunale Abwasserreinigung mit UASB-Reaktoren, Biogasgewinnung und
	landwirtschaftliche Wasserwiederverwendung
Abb. 10:	Schematischer Aufbau eines Leach Bed Systems. Das Leachate wird aus dem
	Zwischenspeicher über eine peristaltische Pumpe in den Reaktor gepumpt und dort
	gleichmäßig über die Biomasse versprüht
Abb. 11:	Chemische Zusammensetzung von Gras in Abhängigkeit von der Wachstumsperiode,
	nachgezeichnet und verändert nach (Nizami et al., 2009)40
Abb. 12:	Darstellung des Leach Bed Systems (0,1 EW). Aus dem Zwischenspeicher (Volumen
	42 L) werden täglich 12 L Leachate gleichmäßig über die Biomasse in den beiden
	Leach Bed Reaktoren (Volumen 32 L) versprüht. In regelmäßigen Abständen werden
	2 L Leachate aus dem Zwischenspeicher für analytische Zwecke entnommen und das
	fehlende Volumen durch Leitungswasser aus dem Vorlagebehälter ausgeglichen43
Abb. 13:	Darstellung des Gasausgleichs zwischen den Leach Bed Reaktoren und dem
	Zwischenspeicher
Abb. 14:	Aufbau des UASB-Reaktors (Arbeitsvolumen 17,7 L). Im Zulauf zum UASB befindet
	sich synthetisches Abwasser mit einer CSB-Konzentration von 700 mg/L. Der
	Volumenstrom im Zulauf wurde auf 12 L/d eingestellt, die interne Rezirkulation auf



Abb 15 <sup>.</sup>	0,6 m/h. Der Ablauf des UASB-Reaktors wurde regelmäßig beprobt. Die Biogaszusammensetzung über das Awite Gasanalysegerät automatisch bestimmt46 Mini-UASB-Reaktor ohne Heizmatte (links). Oberer Flansch mit Temperatursonde
1100. 15.	und Gasauslass (rechts oben). Oberer Abschnitt des Mini-UASB-Reaktors mit
	Dreipnasenabscheider und Deflektor (rechts unten). 1) = Flansch, 2) = Rundscheider Abdiehtung (2) – Zulauf (4) – Termenstumen de (5) – Cassuelage
	zur Abdichtung, 5) = zulaul, 4) = 1 emperatursonde, 5) = Gasausiass,
	(6) = Dreipnasenabscheider, /) = Anschluss für den Ablaul, $(8) = Anschluss für die  Parirlaulation (0) = Üherfellkente (10) = Deflektor (10)$
Abb 16.	Varsuchsaufhau dar Patah Elaschan bestahand aus dam Paaktionsgaföß (Valuman
AUU. 10.	1 L) dem aufgesetzten Drucktransmitter und zwei Kugelhähne zur Entnahme von
	Gasproben //
Abb 17.	Drucktransmitter der Firma STS Sensor Technik Sirnach AG zur Bestimmung der
A00. 17.	Gasproduktion 49
Abb 18.	Versuchsanordnung der Batch-Versuche im Wasserbad bei 35 °C 50
Abb 19:	Fluoreszierende Mikrotiterplatten (MPN-Verfahren) nach Auftragung einer
11001171	Abwasserprobe aus dem Mini-UASB-Reaktor
Abb. 20:	Darstellung der Biogasproduktion im Leach Bed System über einen Zeitraum
	von 200 Versuchstagen in Abhängigkeit steigender Substratbelastung
Abb. 21:	Darstellung der Methanproduktion im Leach Bed System über einen Zeitraum von
	200 Versuchstagen in Abhängigkeit steigender Substratbelastung
Abb. 22:	Leach Bed Temperaturverlauf und pH-Werte
Abb. 23:	Gegenüberstellung der organischen Säuren und des pH-Wertes im
	Leach Bed System
Abb. 24:	Gegenüberstellung der organischen Säuren und der CSB Konzentration im
	Leach Bed System
Abb. 25:	Gegenüberstellung der Konzentration der organischen Säuren und des
	Methangehaltes im Leach Bed System
Abb. 26:	Eudiometerversuch zur Bestimmung der optimalen BES-Hemmkonzentration
	(Kosse et al., 2015a)
Abb. 27:	Vergleich der Anlaufphasen des Leach Bed Systems unter BES Einfluss und
	ungehemmt (Kosse et al., 2015a)
Abb. 28:	Darstellung der Konzentration organischer Säuren im Leachate unter Einfluss des
	Hemmstoffes 2-Bromethansulfonsäure (Kosse et al., 2015a)
Abb. 29:	Darstellung der gemessenen und simulierten Biogasproduktion
	(Lübken et al., 2015)
Abb. 30:	Darstellung der gemessenen und simulierten Methangasproduktion
	(Lübken et al., 2015)
Abb. 31:	Darstellung der gemessenen und simulierten CSB-Gesamtkonzentration im Leachate
A 1.1 22	(Lubken et al., 2015)
Abb. 32:	Darstellung der gemessenen und simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration im
	Leachate (Ludken et al., 2015)



Abb. 33:	Darstellung der gemessenen und simulierten pH-Werte im Leachate
	(Lübken et al., 2015)
Abb. 34:	Darstellung der CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des UASB-Reaktors und
	der Eliminationsleistung. Zwischen Versuchstag 95 und 230 konnten keine
	Versuchsergebnisse aufgezeichnet werden
Abb. 35:	Darstellung der Biogasproduktion und der Methanproduktion im UASB-Reaktor.
	Zwischen Versuchstag 95 und 230 konnten keine Versuchsergebnisse aufgezeichnet
	werden71
Abb. 36:	Darstellung des pH-Wertes und der Temperatur im UASB-Reaktor. Zwischen
	Versuchstag 95 und 230 konnten keine Versuchsergebnisse aufgezeichnet werden73
Abb. 37:	Hygienisierungsgrad des UASB-Reaktors hinsichtlich E. coli und Enterokokken bei
	einer Zulaufbelastung von 12 L/d73
Abb. 38:	Verteilung ausgewählter Klassen urbaner Substrate für die Metropolregion
	Rhein-Ruhr auf Grundlage der CORINE Landcover Nomenklatur. Städtische
	Grünflächen = $44 \text{ km}^2$ , Sport/Freizeitanlagen = $50 \text{ km}^2$ , Wiesen und
	Weiden = $453 \text{ km}^2$ , Laubwälder = $302 \text{ km}^2$ , Nadelwälder = $182 \text{ km}^2$ und
	$Mischwälder = 205 \text{ km}^2 \text{ (Kosse et al., 2015b)}79$
Abb. 39:	Schematische Darstellung zum Aufbau und zur Wirkungsweise eines
	Blockheizkraftwerks (BHKW) mit Gas-Motor (Janke, 2008)81
Abb. 40:	Vergleich der Stromproduktion und des Stromverbrauchs der Anlage in
	Abhängigkeit steigender Einwohnerzahlen
Abb. 41:	Wärmeproduktion der Anlage in Abhängigkeit steigender Einwohnerzahlen
Abb. 42:	Anteile ausgewählter Positionen des Gesamtfinanzierungsplanes an den
	Gesamtausgaben in TP0685



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und den entstehenden Säuren in der	
	Versäuerungsphase	
Tabelle 2:	Abschätzung der Gefahr einer Hemmung durch Schwefelwasserstoff	
	(Mudrack & Kunst, 2003)	
Tabelle 3:	Darstellung der Hemmwirkung des gesamt Ammoniakstickstoffs in Abhängigkeit	
	des Reaktortyps und des Substrats während der anaeroben Vergärung31	
Tabelle 4:	Geeignete Grenzwerte der HRT bei verschiedenen Abwassertemperaturen	
	(Sperling & Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos, 2005)	
Tabelle 5:	Empfohlene Aufstromgeschwindigkeiten für UASB-Reaktoren (Sperling &	
	Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos, 2005)	
Tabelle 6:	Chemische Zusammensetzung von Gras nach Nizami et al. (Nizami et al., 2009).39	
Tabelle 7:	Anteile der Laubbäume in Gelsenkirchen41	
Tabelle 8:	Chemische Zusammensetzung von Birkenlaub (Johansson, 1995)41	
Tabelle 9:	Chemische Zusammensetzung von Pfirsichlaub und Apfellaub (Hassan Dar &	
	Tandon, 1987)41	
Tabelle 10:	Auf Frischmasse (FM) bezogene Biogaserträge verschiedener Substrate41	
Tabelle 11:	Abmessungen des UASB-Reaktors	
Tabelle 12:	Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter des gesiebten Faulschlamms. 51	
Tabelle 13:	Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter der Wiesenschnitte51	
Tabelle 14:	Eingesetzte Frischmassemengen und resultierende organische Raumbelastung52	
Tabelle 15:	Analyseparameter des Leach Bed Systems	
Tabelle 16:	Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter des Faulschlamms der	
	Kläranlage Bochum-Ölbachtal53	
Tabelle 17:	Zusammensetzung des synthetischen Abwassers für den Einsatz im UASB-	
	Reaktor53	
Tabelle 18:	Parameter häuslichen Abwassers nach DWA (2008)	
Tabelle 19:	Analyseparameter des UASB-Reaktors54	
Tabelle 20:	Zur Zeit der Versuchsdurchführung Ausgangskonzentrationen ausgewählter	
	Parameter des Faulschlamms für den Mini-UASB-Reaktor54	
Tabelle 21:	Eingesetzte städtische Substrate aus dem Emscher Landschaftspark56	
Tabelle 22:	Bisherige Anwendungsbereiche von BES mit den entsprechend angewandten	
	Konzentrationen. Der angegebene Wirkungsgrad bezieht sich auf die Aktivität der	
	jeweiligen Methanogenen (Kosse et al., 2015a)63	
Tabelle 23:	Spezifische Methangasproduktion für verschiedene Abwässer ausgewählter	
	Publikationen71	
Tabelle 24:	Betrieb und Leistung von UASB-Reaktoren ausgewählter Publikationen mit	
	verschiedenen Abwasserarten	



Tabelle 25:	Chemische Zusammensetzungen und theoretische Methangasausbeuten ( $Y_{Methan}$ ,	
	theor.) ausgewählter städtischer Substrate (Kosse et al., 2015b)76	
Tabelle 26:	Praktisch erzielbare Biogas- ( $Y_{Biogas, exp.}$ ) und Methanerträge ( $Y_{Methan, exp.}$ ) von 13	
	ausgewählten städtischen Substraten (Kosse et al., 2015b)77	
Tabelle 27:	Bewertung der Kofermentation als alternative zur konventionellen	
	Faulschlammbehandlung für eine typische Kläranlage in der Metropolregion	
	Rhein-Ruhr80	
Tabelle 28:	Übersicht aller für die Energiebilanz relevanten Eingangsparameter	
Tabelle 29:	Tabellarische Übersicht über die Nutzung und Verwertung der wissenschaftlichen	
	Ergebnisse aus dem Teilprojekt 06	



# Abkürzungsverzeichnis

ADM1	Anaerobic Digestion Model No. 1
ATP	Adenosintriphosphat
BHKW	Blockheizkraftwerk
B <sub>R</sub>	Raumbelastung [kg/(m <sup>3</sup> · d)]
c <sub>i</sub>	Konzentration in der Lösung [mol/m <sup>3</sup> ]
$CO_2$	Kohlenstoffdioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf [g/kg] oder [mg/L]
CSB <sub>filtr</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf (filtrierte Probe) [mg/L]
CSB <sub>hom</sub>	Chemischer Sauerstoffbedarf (homogenisierte, nicht-filtrierte Probe) [mg/L]
ELP	Emscher Landschaftspark
EW	Einwohnerwert
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Eisensulfat-Heptahydrat
FM	Frischmasse [kg]
GIS	Geographic Information System
HAc	Essigsäure [mg/L]
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit [h] oder [d]
HS⁻	Hydrogensulfid-Anion
k <sub>H,pc</sub>	Henry Konstante $[mol/(m^3 \cdot bar)]$
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Kaliumdihydrogenphosphat
Ks	Sättigungskonstante [mol/L] oder [g/L]
L <sub>N</sub>	Normliter bei 0 °C und 1013 hPa
$MgHPO_4 \cdot 3H_2O$	Magnesiumhydrogenphosphat Trihydrat
$MnSO_4 \cdot H_2O$	Mangansulfat-Monohydrat
MPN	Most Probable Number in 100 mL
MUG	4-Methly-umbelliferyl-β-D-Glucuronid
Na-Acetat $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O	Natriumacetat-Trihydrat
Na-Acetat	Natriumacetat
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe



Nges	Gesamtstickstoff [mg/L]
NH <sub>4</sub> Cl	Ammoniumchlorid
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff [mg/L]
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	Nickelsulfat Hexahydrat
oPO <sub>4</sub> -P	Orthophosphat [mg/L]
oTR	Organischer Trockenrückstand [% TR] oder [kg]
pGas	Partialdruck eines Gases [bar]
P <sub>ges</sub>	Gesamtphosphor [mg/L]
pH <sub>2</sub>	Wasserstoffpartialdruck [bar]
S	Substratkonzentration [mol/L] oder [g/L]
TAN	Total ammonia nitrogen [mg/L]
T <sub>B</sub>	Bezugstemperatur [K]
TN <sub>b</sub>	Gesamter gebundener Stickstoff [mg/L]
TR	Trockenrückstand [g/kg]
$Y_{Biogas, exp}$	Praktisch erzielbarer Biogasertrag [Nm <sup>3</sup> /kg <sub>oTR</sub> ]
Y <sub>Methan, exp</sub>	Praktisch erzielbarer Methangasertrag [Nm <sup>3</sup> /kgoTR]
YMethan, theor.	Theoretisch erzielbarer Methanertrag [Nm <sup>3</sup> /kgoTR]
ΔG	Gibbs'sche Reaktionsenergie [kJ/mol]
$\Delta G^0$	Gibbs'sche Reaktionsenergie unter Standartbedingungen [kJ/mol]
$\eta_{el}$	Elektrischer Wirkungsgrad [-]
η <sub>th</sub>	Thermischer Wirkungsgrad [-]
θ	Temperaturkoeffizient [-]
$\mu_{max}(T_B)$	Maximale Wachstumsgeschwindigkeit bei der Bezugstemperatur TB



## Aufgabenstellung und Ziele des Teilvorhabens

Ziel des Teilprojektes 06 war es, die in den Städten der Metropolregion Rhein-Ruhr anfallende Biomasse gemeinsam mit den Kohlenstoffanteilen des kommunalen Abwassers zu fermentieren und Biogas zu produzieren. Solch dezentrale anaerobe Abwasserbehandlungssysteme sind vor allem für den ländlichen Raum ökonomisch und ökologisch sinnvolle Verfahren zur alternativen Energieerzeugung (Lübken et al., 2007a), doch können sie auch für einzelne urbane Regionen interessant sein, die über eine ausreichend hohe Menge ungenutzter Biomasse verfügen. Die Metropolregion Rhein-Ruhr mit dem Emscher Landschaftspark als grüne Mitte stellt in diesem Zusammenhang eine hervorragende Modelregion dar, besonders im Hinblick auf den anhaltenden Strukturwandel im Energiesektor. Hier ist ein klarer Trend von Kohlekraftwerken hin zu nachhaltigeren Alternativen wie Energie aus Biomasse, Erdwärme, Wasserkraft, Grubengas, Solar- oder Windkraft zu erkennen (Kosse et al., 2015b).



Abb. 1: Der Emscher Landschaftspark (ELP) im nördlichen Ruhrgebiet und die anliegenden Kernstädte. Der Regionalpark nimmt eine Fläche von rund 450 km<sup>2</sup> ein.

Im Rahmen der genannten Zielsetzung wurde der Bau und Betrieb eines zweistufigen anaeroben Systems bei unterschiedlichen Substratzusammensetzungen (Abwasser, Grünschnitt und andere städtische Biomasse) untersucht. Zu diesem Zweck wurden die zu untersuchenden Substrate während des Projektverlaufs hinsichtlich relevanter Prozessgrößen wie beispielsweise des maximalen Gasertrags, der Prozessstabilität und des Methananteils untersucht sowie eine Optimierung des Systems durch die sukzessive Erhöhung der Raumbelastung vorgenommen. Aufgrund der gewonnenen Messdaten wurde weiterhin beurteilt, ob die Hygienisierungsleistung bei mesophiler Betriebsweise für eine bedenkenlose Bewässerung von Grünflächen ausreichend ist. Ferner wurde der Netto-Energieertrag der Versuchsreaktoren aus produzierter Energie aus Biogas und deren Energieverbrauch ermittelt und für die Aufstellung eines Energiekonzeptes für energieautarke Wohneinheiten herangezogen. Durch die Energieproduktion ist die Entstehung energieautarker Wohneinheiten mit angeschlossenen Parks und Freiflächen mit hohem Freizeitwert möglich, die der Forderung nach einer nachhaltigen Energieproduktion sowie geschlossener Stoffkreisläufe gerecht wird. In Abb. 2 ist das Gesamtkonzept des TP06 grapisch zusammengefasst.



Abb. 2: Konzept des dezentralen, zweistufigen Anaerobsystems bestehend aus Leach Bed Reaktor und nachgeschaltetem UASB-Reaktor.

#### Arbeitsvoraussetzungen

#### Personalmittel

Mit den von der fördernden Stelle zur Verfügung gestellten Personalmitteln wurden wissenschaftliche Mitarbeiter und studentische Hilfskräfte der Ruhr-Universität Bochum finanziert. Die Mitarbeiter des Lehrstuhls in Bochum haben langjährige Erfahrung im Bereich der Anaerobtechnik und Modellierung.

#### Sachmittel

Am Institut standen zudem zahlreiche Gerätschaften aus dem Bereich der Chemie und Mikrobiologie zur Verfügung. Für die Durchführung der Simulationen lagen die Softwareprodukte MATLAB/SIMULINK und SIMBA# vor. Ein geeigneter Simulationsrechner, der in der Lage war, auch komplexe Differentialgleichungen zeitnah zu lösen, wurde aus dem Vorhaben finanziert. Der zur Messung der Gaszusammensetzung notwendige Gaschromatograph sowie das Gerät zur Steuerung und Automatisierung der quantitativen und qualitativen Gasanalytik wurden ebenfalls aus dem Vorhaben finanziert.



#### Planung und Ablauf des Vorhabens

Während der planerischen Phase zum Teilprojekt 06 wurde ein kontinuierlicher Versuchsaufbau bestehend aus einem Leach Bed System und einem UASB-Reaktor entworfen. Beide Anlagenteile wurden auf 0,1 Einwohnerwerte (EW) hin dimensioniert. Der Betrieb der beiden Anaerobsysteme sollte unabhängig voneinander erfolgen mit jeweils steigenden Belastungen. Als Ergänzung hierzu wurden Batchversuche entworfen zur Ermittlung des praktischen Gaspotentials urbaner Pflanzenbiomasse.

Im Rahmen der geplanten Versuchsreihen wurde ein kontinuierliches Monitoring durchgeführt durch chemische und mikrobiologische Analytik. Die dabei generierten Daten wurden ausgewertet und in ein energetisches Gesamtkonzept integriert.

Die Planung und der Aufbau aller Versuche konnte innerhalb eines halben Jahres realisiert werden. Der zweite Abschnitt bestehend aus der Monitoring Kampagne beanspruchte ein ganzes Jahr Zeit, während die Auswertung der erzeugten Daten nochmals ein halbes Jahr bis Projektende andauerte.

### Wissenschaftlicher und technischer Stand des Wissens

#### Der anaerobe Abbau

Der aerobe Abbau organischer Substanz ist ein Oxidationsprozess, bei dem energiereiche, hochmolekulare Stoffe in energiearme Endprodukte unter Mitwirkung von Sauerstoff umgewandelt werden. Bei der Oxidation von Stoffen werden Elektronen abgegeben. Eine Reduktion bedeutet eine Aufnahme von Elektronen. Um einen Stoff oxidieren zu können, müssen demnach ein Elektronendonator und ein Elektronenakzeptor vorhanden sein, also ein Stoff, der oxidiert wird (Elektronen abgibt) und einer, der reduziert wird (Elektronen aufnimmt). Hierbei ist das Redoxpotential (Elektronen-Gefälle) von Bedeutung. Die Redoxreaktion kann nur dann stattfinden, wenn der Elektronenakzeptor positiver geladen ist, als der Elektronendonator. Die bei der Reaktion frei werdende Energie ist dabei umso größer, je größer das Redoxpotential zwischen zwei Stoffen ist. Durch die freie Energie (Gibbs'sche Reaktionsenergie)  $\Delta G$  ( $\Delta G^0$  ist die Gibbs'sche Reaktionsenergie unter Standartbedingungen; pH = 7; Temperatur = 25 °C; Druck = 1 bar) kann beschrieben werden, ob eine Reaktion freiwillig stattfindet. Nimmt die freie Energie einen negativen Wert an, findet eine Reaktion zwischen zwei Stoffen statt (Bischofsberger, 2005; Mudrack & Kunst, 2003).

Bei mikrobiologischen Vorgängen wird Energie in Form von ATP (Adenosintriphosphat) gespeichert, bzw. verwertet und als Wärme freigesetzt. Beim aeroben Abbau können die Mikroorganismen 38 ATP ( $\Delta G^0 = -1.100 \text{ kJ/mol}$ ) bilden, während bei der anaeroben Atmung lediglich 2 ATP ( $\Delta G^0 = -58 \text{ kJ/mol}$ ) gebildet werden können (Bischofsberger, 2005).



Wie in Abb. 3 zu erkennen ist, werden ca. 90 % des gebildeten ATP in der Atmungskette gewonnen. Lediglich je zwei ATP werden bei der Glykolyse bzw. beim Zitronensäurezyklus gebildet. Die Atmungskette kann jedoch nur dann stattfinden, wenn Sauerstoff vorhanden ist. Bei der Abwesenheit von Sauerstoff (anaerobe Verhältnisse) findet demnach keine Atmungskette statt. Da die Produkte des Zitronensäurezyklus bei fehlender Atmungskette nicht weiter abgebaut werden können, findet der Zitronensäurezyklus bei der anaeroben Atmung ebenfalls nicht statt, so dass lediglich zwei ATP gebildet werden können (Glykolyse). Der Energiegewinn beim anaeroben Abbau ist daher deutlich geringer als beim aeroben, was zur Folge hat, dass die anaeroben Mikroorganismen deutlich langsamer wachsen, als die aeroben Bakterien (Bischofsberger, 2005).



Abb. 3: Schema des vollständigen aeroben Abbaus von Glucose nachgezeichnet nach Mudrack & Kunst (2003).



Um einen vollständigen, anaeroben Abbau organischer Stoffe erreichen zu können, müssen mehrere, aufeinanderfolgende Abbauschritte erfolgen. Der anaerobe Abbau erfolgt in vier aufeinanderfolgenden Stufen: der Hydrolysephase, der Versäuerungsphase, der acetogenen und der methanogenen Phase. Hierbei ist eine Vielzahl verschiedener Bakterienarten beteiligt, die zum Teil sogar in Symbiose leben. Einen allgemeinen Überblick über die Phasen des anaeroben Abbaus liefert Abb. 4.



Abb. 4: Phasen des anaeroben Abbaus nachgezeichnet nach Gujer & Zehnder (1983).

#### Hydrolyse

Die Hydrolyse ist der erste Schritt des anaeroben Abbaus. In dieser Phase werden die polymeren Kohlenhydrate zu monomeren Kohlenwasserstoffen, die Proteine zu Aminosäuren und langkettige Fettsäuren und Glycerin zu Peptiden abgebaut. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist neben der Aktivität der Enzyme (Cellulasen, Amylasen, Proteasen und Lipasen) von weiteren Parametern wie der Mikroorganismenkonzentration, der Reaktordurchmischung, der Temperatur sowie von der Art und Konzentration des Substrates abhängig (Koch, 2007). Die verschiedenen Stoffgruppen weisen unterschiedliche Hydrolysegeschwindigkeiten auf. So werden



Kohlenhydrate vielfach am schnellsten hydrolysiert. Die für den Abbau benötigte Zeit nimmt mit zunehmender Kettenlänge der Polysaccharide und Komplexität der Struktur jedoch zu. So lassen sich Zucker und Hemicellulose leichter und schneller hydrolysieren als Cellulose, Stärke und Pektin. Proteine und Fette sind schwerer hydrolysierbar als Kohlenhydrate. Die Hydrolyse von Fetten erfordert eine vorherige Emulsion. Es sind Temperaturen von über 20 °C notwendig, da die Fette sonst nicht vollständig hydrolysiert werden können. Die Hydrolyse von Proteinen ist aufgrund ihrer komplexen Strukturen schwieriger als die von Kohlenhydraten (Bischofsberger, 2005; Mudrack & Kunst, 2003). Durch einen langsamen oder unvollständigen Abbau einiger Stoffe kann die Hydrolyse zum geschwindigkeitslimitierenden Schritt in der Abbaukette werden (Grepmeier, 2002; Miron, 2000; Vavilin et al., 1996). Des Weiteren ändert sich der CSB-Gehalt des zu reinigenden Abwassers kaum (ca. 10 % Abnahme) (Bischofsberger, 2005).

Der optimale pH-Wert der Hydrolyse- und Versäuerungsphase liegt im sauren Bereich (zwischen pH 4,5-6,0) (Weiland, 2010; Yu & Fang, 2003).

Der Abbau (Hydrolyse) erfolgt durch fermentative Bakterien, die Enzyme ausscheiden, die hochmolekulare Stoffe in niedrigmolekulare, wasserlösliche Stoffe umwandeln. Diese Enzyme sind sogenannte Exoenzyme, die an der Außenseite der Bakterien haften. Das Temperaturoptimum der hydrolysierenden Bakterien liegt bei etwa 60 °C (thermophiler Bereich). Nach Zverlov et al. (2010) sind die maßgeblichen Bakterienstämme die hydrolysierenden Bakterien Bakterien Bakterien die hydrolysierenden Bakterien Stoffe umwandeln.

#### Versäuerung

In der Versäuerungsphase (Acidogenese) werden die Produkte der Hydrolyse weiter umgewandelt. Während dieser Phase findet der Abbau bereits innerhalb der Bakterienzelle statt (Besgen, 2005).

Die Endprodukte der Versäuerungsphase sind verschiedene Säuren (u.a. Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Buttersäure, Propionsäure), Alkohole (z.B. Ethanol) und auch Gase wie Wasserstoff, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak (Bekker, 2007). Entscheidend für die Produkte der Acidogenese sind neben den eingesetzten Substraten und deren Verfügbarkeit vor allem der Wasserstoffpartialdruck und der mit ihm verknüpfte pH-Wert. Durch einen geringen pH-Wert ist die H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration im Reaktor hoch, wodurch die Produkte der Acidogenese beeinflusst werden. Dieser Zusammenhang ist in Tabelle 1 dargestellt. Wie zu erkennen ist, bildet sich bei höheren pH-Werten Essigsäure. Bei pH-Werten zwischen 5,3 und 6,0 kommt es zu einer Produktion von Propion- und Buttersäure und bei einem pH-Wert von unter pH 4,5 bildet sich Milchsäure. Dies kann ein Hinweis auf eine Übersäuerung des Reaktors sein.



	, ,		
pH-Wert	Entstehende Säuren	Auswirkungen auf den nachfolgenden Abbau	Quelle
7	Essigsäure	Optimaler Ablauf der nachfolgenden Stufen	(Bischofsberger, 2005)
5,3-6,0	Propionsäure und Buttersäure	Hemmung der Methanbakterien	(Dinopoulou et al., 1988)
< 4,5	Milchsäure	Acetogenese bekommt eine höhere Bedeutung	(Bischofsberger, 2005)

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und den entstehenden Säuren in der Versäuerungsphase.

Bei einer geringen Substratbelastung herrscht ein geringer Wasserstoffpartialdruck ( $pH_2 < 10^{-4}$  bar) im Reaktor, wodurch der pH-Wert steigt (neutraler Bereich). Es werden also überwiegend Essigsäure,  $H_2$  und CO<sub>2</sub> gebildet (Bischofsberger, 2005). Mit steigender Substratverfügbarkeit steigt der Wasserstoffpartialdruck, wodurch der pH-Wert absinkt.

Ein weiterer Einflussfaktor auf den pH-Wert stellt die Substratzusammensetzung dar. Werden überwiegend Proteine versäuert, liegt der pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5, da bei der Versäuerung von Proteinen pH-puffernde Ionen freigesetzt werden. Bei der Versäuerung von Kohlenhydraten kann der pH-Wert jedoch sehr weit absinken (< pH 4,0) (Bischofsberger, 2005; Mudrack & Kunst, 2003).

Die Produkte der Versäuerung haben einen Einfluss auf die nachfolgenden Abbaustufen. Durch die Produktion langkettiger organischer Säuren (z.B. Milchsäure) kommt der Acetogenese eine höhere Bedeutung zu, da die Methanbakterien diese nur schlecht oder gar nicht abbauen können und sie demnach in der acetogenen Phase zunächst umgewandelt werden müssen (Bischofsberger, 2005). Kommt es jedoch zu einer Akkumulation von Säuren, da diese in der nachfolgenden acetogenen Phase nicht schnell genug abgebaut werden können, führt dies zu einem Absinken des pH-Wertes. Dadurch wird vermehrt Propionsäure gebildet, die bereits in geringen Konzentrationen hemmend auf die Methanbakterien wirken kann. Demnach sollte der pH-Wert des gesamten Systems idealerweise in einem Bereich von 6,8 bis 7,2 liegen (Optimum der Methanogenen).

Bei der Versäuerung ist immer eine Mischkultur fermentativer Bakterien am Abbau beteiligt. Zu nennen wären hier strikt anaerobe Bakterien, wie beispielsweise der Gattungen *Bacteroides*, *Clostridium* und *Bifidobacterium*. Neben diesen bauen auch fakultativ anaerobe Arten wie *Streptococcus* und *Enterobacteriaceae* die Stoffe in dieser Phase ab.



#### <u>Acetogenese</u>

Bei der Acetogenese handelt es sich um eine anaerobe Oxidation, bei der Protonen (H<sup>+</sup>-Ionen) abgegeben werden. Die zuvor gebildeten organischen Säuren werden überwiegend zu Acetat, aber auch zu H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> (Bischofsberger, 2005). Sie ist aufgrund der Komplexität einzelner Stoffe und der dadurch schwierigen Umsetzung häufig der geschwindigkeitslimitierende Faktor (Bischofsberger, 2005).

Nachfolgend sind exemplarisch die Abbauwege von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure unter Standardbedingungen (pH = 7; Temperatur = 25 °C, Druck = 1 bar) in der Acetogenese dargestellt:

(1) Propionsäure:

$$C_2H_5COOH + 2H_2O \rightarrow CH_3COO^- + H^+ + 3H_2 + CO_2$$
  $\Delta G^0 = +76.1 \text{ kJ/mol}$ 

(2) Buttersäure:

 $C_3H_7COOH + 2H_2O \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2$   $\Delta G^0 = +48.1 \text{ kJ/mol}$ 

Wie zu erkennen ist, laufen diese Reaktionen unter thermodynamischen Gesichtspunkten unter Standardbedingungen nicht freiwillig ab ( $\Delta G^0 > 0$ ). Die Mikroorganismen können demnach keine Energie aus dieser Reaktion gewinnen. Um einen Energiegewinn aus dieser Reaktion zu erhalten, müssen die acetogenen Mikroorganismen demnach eine Symbiose mit den Methanbakterien eingehen. Die Wechselbeziehung dieser Bakterienarten beruht auf der Tatsache, dass die acetogenen Bakterien zwar H<sub>2</sub> produzieren, dieses jedoch bereits in geringen Konzentrationen toxisch auf die Mikroorganismen wirkt. Die methanogenen Bakterien benötigen H<sub>2</sub> für ihren Stoffwechsel und wandeln dieses zusammen mit dem gebildeten CO<sub>2</sub> in Methan um. Bei dieser Reaktion wird Energie frei, die die Methanbakterien an die acetogenen Mikroorganismen abgeben. So können die Acetogenen Energie aus dieser Reaktion gewinnen und gleichzeitig wird der auf diese Mikroorganismen toxisch wirkende Wasserstoff von den Methanogenen entfernt Der Wasserstoff-Austausch den (Bischofsberger, 2005). zwischen verschiedenen Bakteriengruppen wird als "Interspecies-Hydrogen-Transfer" bezeichnet und findet bei einem Abstand von ca. 1 Bakterienlänge und innerhalb von Bruchteilen von Sekunden statt (Bischofsberger, 2005).



#### **Methanogenese**

In der Methanogenese, dem letzten Schritt des anaeroben Abbaus, werden die Produkte der Acetogenese in Methan, Kohlendioxid und Wasser umgewandelt. Methan kann aus H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ameisensäure, Methanol, Essigsäure oder Methylen gewonnen werden. Methanbakterien sind obligat anaerobe Mikroorganismen (Mudrack & Kunst, 2003). Der Luftsauerstoff wirkt toxisch auf sie, da sie nicht die Enzyme Katalase oder Superoxid-Dismutase besitzen, welche für den Abbau von Superoxid-Radikalen notwendig sind. Sie gehören zu den ältesten Lebewesen und haben sich schon früh von anderen Bakteriengruppen abgegrenzt. Sie besitzen Besonderheiten, durch die sie den Archaeen zugeordnet werden können. So besitzen sie eine andere Zellwandstruktur (ohne Murein), Cytoplasmamembranen und Coenzyme (Bischofsberger, 2005; Mudrack & Kunst, 2003). Nachstehend sind exemplarisch die Abbauwege für Wasserstoff und Essigsäure dargestellt:

(3) Methanbildung aus Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid:

$4\mathrm{H}_2 + \mathrm{CO}_2 \rightarrow \mathrm{CH}_4 + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O}$	$\Delta G^0 = -135,4 \text{ kJ/Reaktion}$
(4) Methanbildung aus Essigsäure:	
$CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$	$\Delta G^0 = -31 \text{ kJ/Reaktion}$

Die Mikroorganismen, die den jeweiligen Abbauweg nutzen können, werden als hydrogenothrophe (Verwertung von H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>) bzw. acetoklastische Bakterien (Verwertung von Essigsäure) bezeichnet. Wie in (3) und (4) zu erkennen ist, ist der Abbauweg aus Wasserstoff und Kohlendioxid energetisch günstiger, als der aus Essigsäure. Außerdem sind die wenigsten Mikroorganismen in der Lage, dieses in Methan umzuwandeln. Trotzdem werden ca. 70 Prozent des Methans aus Acetat gebildet (vgl. Abb. 4) (Mudrack & Kunst, 2003). Ein vollständiger anaerober Abbau findet nur über die acetogene Phase statt, da die methanogenen Bakterien die Produkte der versäuernden Bakterien nicht oder nur teilweise (z.B. Ameisensäure) als Substrat verwerten können. Daher muss die energetisch schlechtere Alternative über Acetat in Methan umgewandelt werden. Des Weiteren wird der Großteil des CSB über Acetat abgebaut (Koster & Lettinga, 1984). Der optimale pH-Wert der Methanogenese liegt zwischen 6,8 und 7,2.

Die Mikroorganismen, die aus Essigsäure Methan bilden können, sind die folgenden drei Gattungen der Ordnung *Methanomicrobiales* (Mudrack & Kunst, 2003):

- *Methanosarcina barkeri* (Viererpaket von Zellen)
- Methanosaeta (stäbchenförmig, filamentös)
- *Methanosarcina mazei* (Aggregate oder einzeln)

Acetatverwertende Mikroorganismen sind bisher nur wenige bekannt (Mudrack & Kunst, 2003):

- Methanosarcina barkeri
- Methanobacterium söhngenii
- Methanobacterium thermoautotrophicum



#### Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbau

Eine Vielzahl von Faktoren hat einen Einfluss auf die Abbauleistung und die Abbauwege des anaeroben Abbaus. Da es sich um einen mikrobiellen Prozess handelt, sind insbesondere die Faktoren Temperatur, pH-Wert und hemmende Stoffe zu berücksichtigen. Eine Übersicht über die Haupteinflussfaktoren liefert der nächste Abschnitt.

#### Temperatur

Da es sich beim anaeroben Abbau um biochemische Prozesse handelt, unterliegen diese den Gesetzen der Thermodynamik. Durch eine höhere Temperatur steigen die Geschwindigkeit der Stoffwechselreaktion, die damit verbundene Wachstumsgeschwindigkeit und die Stoff-Umsatzrate (Singh & Viraraghavan, 2003). Dieser Effekt kann durch die maximale Wachstumsgeschwindigkeit ( $\mu_{max}$ ) in der Monodkinetik beschrieben werden.

(5) 
$$\mu = \mu_{\max}(T_B) \cdot e^{(T-T_B)} \cdot \frac{[S]}{[S] + K_S} \left[\frac{1}{d}\right]$$

mit: T: Temperatur [K]

 $\mu_{max}(T_B)$ : maximale Wachstumsgeschwindigkeit bei der Bezugstemperatur  $T_B$ 

(keine Inhibierung; ausreichende Substratkonzentration) [1/d]

S: Substratkonzentration [mol/L] oder [g/L]

K<sub>s</sub>: Sättigunskonstante [mol/L] oder [g/L]

O: Temperaturkoeffizient [-]

Doch auch diesen Gesetzen sind Grenzen gesetzt, da eine beliebige Erhöhung der Temperatur bei mikrobiellen Prozessen zum Erliegen des Abbaus führen kann, da die am Prozess beteiligten Proteine denaturieren können. Das bedeutet, dass sie sich in Ihrer Struktur verändern oder ihre komplexe dreidimensionale Struktur zerstört wird, so dass sie z.B. nicht mehr als Enzym oder Substrat agieren können, und so letztendlich der gesamte Prozess zum Erliegen kommt (Bischofsberger, 2005).

Die Temperatur wirkt sich jedoch unterschiedlich stark auf die am Abbau beteiligten Bakteriengruppen aus. So zeigen die versäuernden Bakterien eine größere Anpassungsfähigkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Temperaturerhöhungen auf, als andere Gattungen wie beispielsweise die methanogenen Bakterien. Die verschiedenen Bakteriengruppen werden anhand ihrer verschiedenen Temperaturbereiche eingeteilt in: Psychrophile (15 °C – 20 °C), Mesophile (25 °C – 40 °C), Thermophile (45 ° – 80 °C) und Hyperthermophile (> 80 °C) (Lübken et al., 2007b). In Abb. 5 sind nach van Lier et al. (1997) die unterschiedlichen Temperaturbereiche und -optima der verschiedenen Bakteriengruppen graphisch dargestellt.





Abb. 5: Übersicht der verschiedenen Temperaturoptima. Nachzeichnung nach van Lier et al. (1997).

Wie zu erkennen ist, bilden sich zum Teil ausgeprägte Temperaturoptima aus. Der psychrophile Bereich hat ein eher flaches Optimum, der thermophile Temperaturbereich zeigt ein ausgeprägtes Optimum bei ca. 65 °C. Dies macht sich auch in der Stabilität der Prozesse bemerkbar. So laufen die Abbauprozesse bei geringeren Temperaturen stabiler ab, als bei höheren, da bereits geringe Temperaturschwankungen einen großen Einfluss auf den Prozess haben. Der größte Anteil der methanogenen Bakterien favorisiert den mesophilen Temperaturbereich. Sie erzielen demnach die höchstmögliche Stoffwechselaktivität bei einer Temperatur zwischen 35 °C und 37 °C. Es wurde jedoch bereits einige thermophile Methanbakterienstämme entdeckt, die optimale Temperatur zwischen 50 °C und 55 °C aufweisen. Aufgrund der hohen Temperaturempfindlichkeit der Methan bildenden Bakterien ist die Einhaltung des Temperaturoptimums im Reaktor äußerst wichtig (Bischofsberger, 2005).

Im mesophilen Temperaturbereich ist das Bakterienwachstum langsamer als im thermophilen. Deswegen benötigen die Bakterien in mesophilen Reaktoren längere Aufenthaltszeiten für denselben Abbaugrad. Die Vielfalt an Mikroorganismen ist jedoch höher als beim thermophilen Betrieb, da das Temperaturoptimum vieler Bakterien im mesophilen Bereich liegt. Dadurch wird der Prozess stabiler. Im mesophilen Prozess sind überwiegend Vertreter der methanogenen Ordnungen Methanosarcinales (acetoklastisch und hydrogenotroph), Methanomicrobiales und Methanobacteriales (beide hydrogenotroph) zu finden (Bauer et al., 2008).

Der Gasertrag wird im thermophilen Bereich durch die bei hohen Temperaturen schlechtere Löslichkeit von  $CO_2$  in der Flüssigkeit höher. Der Methangehalt des entstandenen Biogases ist jedoch nicht wesentlich höher als bei mesophiler Betriebsweise. Es entsteht demnach mehr  $CO_2$ , was einen scheinbar höheren Gasertrag bewirkt, der jedoch aus energetischen Gesichtspunkten qualitativ schlechter ist.



Der Anteil des im Wasser gelösten CO<sub>2</sub> ergibt sich aus dem Henry'sche Gesetz und dem Partialdruck des Gases.

(6) 
$$k_{H,pc} = \frac{c_i}{p_{Gas}}$$

mit:  $k_{H,pc}$ : Henry Konstante [mol/(m<sup>3</sup> · bar)]

ci: Konzentration in der Lösung [mol/m<sup>3</sup>]

pGas: Partialdruck des Gases [bar]

Des Weiteren kommt es bei höheren Temperaturen zur Akkumulation von organischen Säuren, die zur Hemmung der Bakterienaktivität führen kann. Die Konzentrationserhöhung resultiert aus der besseren Anpassungsfähigkeit der versäuernden Bakterien, im Vergleich zu den acetogenen Bakterien, an die steigende Temperatur (Kotsopoulos et al., 2006).

#### pH-Wert und Pufferkapazität

Wie bereits erwähnt, liegt der optimale pH-Wert der Methanbakterien zwischen pH 6,8 und 7,2. Durch ein Absinken des pH-Wertes können die Methanbakterien gehemmt werden. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation der gebildeten Säuren, die nun nicht mehr weiter zu Methan umgewandelt werden können. Dies hat zur Folge, dass der pH-Wert weiter sinkt und der gesamte Reaktor versäuert. Sinkt der pH-Wert noch weiter ab (unter 4,5) werden auch die hydrolysierenden und versäuernden Bakterien durch ihre eigenen Stoffwechselprodukte gehemmt (Zoetemeyer et al., 1982).

Beim anaeroben Abbau entsteht neben CH<sub>4</sub> permanent CO<sub>2</sub>, welches eine pH-regulierende Wirkung besitzt (die sogenannte Carbonat Pufferkapazität). Dadurch stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssiger und gasförmiger Phase ein. Grundsätzlich besitzt fast jede wässrige Lösung eine Pufferkapazität, welche es ermöglicht, geringe Schwankungen der Hydronium- bzw. Hydroxidionen-Konzentration zu kompensieren. Das Verteilungsgleichgewicht ist in (7) dargestellt.

(7)  $\mathrm{CO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{CO}_3^- + \mathrm{H}^+ \leftrightarrow \mathrm{CO}_3^{2-} + 2\mathrm{H}^+$ 

Steigt jedoch die Konzentration der Hydronium-Ionen im Reaktor, sinkt der pH-Wert ab. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht nach (7) zugunsten des im Wasser gelösten CO<sub>2</sub>, welches in die Gasphase diffundiert und das Absinken des pH-Wertes abpuffert. Steigt hingegen die Konzentration der Hydroxid-Ionen im Reaktor, steigt der pH-Wert. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht nach (7) zugunsten des gasförmigen CO<sub>2</sub>, welches in die wässrige Phase diffundiert. Somit wird das Ansteigen des pH-Wertes abgepuffert.



#### <u>Hemmstoffe</u>

Neben der Temperatur und dem pH-Wert haben einzelne Stoffe einen großen Einfluss auf die Biozönose. Dabei sind vor allem die Konzentration der Hemmstoffe und der vorliegende pH-Wert von Bedeutung. Der Begriff "Hemmung" beschreibt eine reversible Veränderung der kinetischen Parameter der am Abbauprozess beteiligten Bakterien. Ursachen für Hemmungen können beispielsweise bestimmte Abwasserinhaltstoffe sein. Sie können jedoch auch durch die auftretenden Zwischen- oder Endprodukte des Abbaus (Substrathemmung) ausgelöst werden. Eine toxische Wirkung von Abwasserinhaltsstoffen ist jedoch mit einer irreversiblen Veränderung der Bakterien verbunden (Bischofsberger, 2005).

#### Hemmung durch Schwefelverbindungen

Schwefelwasserstoff ist ein weiteres Produkt des Fermentationsprozesses, falls Schwefelverbindungen im Abwasser/Substrat vorhanden sind. Er kann in gelöster Form als Zellgift auf die Mikroorganismen hemmend wirken. Auf der anderen Seite ist Schwefel ein essenzielles Spurenelement und damit ein bedeutender Mineralstoff der Methanbakterien. Schwefel ist häufig in proteinhaltigen Abwässern vorhanden, Schwefelsäure kann aus der Reinigung von Edelstahlbehältern oder Sulfate z.B. aus der Schwefelung von Kartoffeln vor der Verarbeitung stammen (Grepmeier, 2002; Parravicini et al., 2007; Schmidt, 1996).

Eine Hemmung des anaeroben Abbaus aufgrund erhöhter Sulfatkonzentrationen kann zum einen durch die Konkurrenz zwischen methanogenen und Sulfat reduzierenden (Desulfurikanten) Bakterien hervorgerufen werden, da beide Bakteriengruppen H<sub>2</sub> und Acetat als Substrat nutzen können (Bischofsberger, 2005). Nachstehend sind die Reaktionsgleichungen der Methanogenen und Desulfurikanten dargestellt (Bischofsberger, 2005).

(8) Methanbildung:

$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	$\Delta G^0 = -135 \text{ kJ}$
$CH_3COOH \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	$\Delta G^0 = -28,5 \text{ kJ}$
(9) Sulfatreduktion:	
$SO_4^{2-} + 4H_2 \leftrightarrow H_2S + 2H_2O + 2OH^-$	$\Delta G^0 = -154 \text{ kJ}$
$SO_4^{2-} + CH_3COOH \leftrightarrow H_2S + 2HCO_3$	$\Delta G^0 = -43 \text{ kJ}$

Wie in (8) und (9) erkennen ist, ist der Abbauweg für die Sulfatreduzenten unter energetischen Gesichtspunkten wesentlich günstiger als die Methanbildung durch die Methanogenen. Dadurch werden die Substrate Wasserstoff und Essigsäure bevorzugt für die Sulfatreduktion genutzt, wodurch die Methanproduktion verringert wird.

Zum anderen kann eine Hemmung des anaeroben Abbaus, vor allem der acetoklastischen Methanbakterien, durch den undissoziierten gelösten Schwefelwasserstoff hervorrufen werden. Die folgenden drei Formen der durch die Sulfatreduktion entstandenen Sulfide können im Reaktor vorliegen (Bischofsberger, 2005):



- als Schwefelwasserstoff im Gas (H<sub>2</sub>S)
- als gelöster Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit (H<sub>2</sub>S), also undissoziiert und hemmend
- in dissoziierter, d.h. gelöster, Form (HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>)

Das chemische Gleichgewicht zwischen der undissoziierten und dissoziierten Form  $(H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+)$  hängt im Wesentlichen vom pH-Wert ab.



Abb. 6: Anteil des undissoziierten, toxischen  $H_2S$  in Abhängigkeit vom pH-Wert. Errechnet mit pKs1 = 6,06 und pKs2 = 11,4.

Wie in Abb. 6 zu erkennen ist, ist die toxische und/oder hemmende Wirkung des vorhandenen Gesamtsulfids mit sinkendem pH-Wert stärker, da der undissoziierte Anteil (H<sub>2</sub>S) steigt (Mudrack & Kunst, 2003). Bei einem pH-Wert von pH 6 liegen ca. 90 % des Gesamtsulfides als Schwefelwasserstoff vor und im Gegensatz dazu liegen bei pH 8 nur ca. 10 % als H<sub>2</sub>S vor. Falls es demnach zu einer Überbelastung des Reaktors kommen sollte, sinkt der pH-Wert und steigt gleichzeitig die hemmende Wirkung des H<sub>2</sub>S.

Eine Hemmung auf die Methanbakterien verursacht meistens eine Anreicherung der organischen Säuren im Reaktor. Dies führt allerdings dazu, dass der pH-Wert und die Gasproduktion deutlich sinken. Die Senkung des pH-Wertes bewirkt wiederum eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der undissoziierten Form des Sulfids. Dies verstärkt noch zusätzlich die Hemmung der Methanproduktion. Außerdem wird die Konzentration an Schwefelwasserstoff im Gas mit sinkendem Gasanfall höher, was eine weitere Steigerung des undissoziierten H<sub>2</sub>S im Wasser hervorruft (Bischofsberger, 2005).

Doch auch Sulfidionen können toxisch auf anaerobe Mikroorganismen wirken. Ab einer Konzentration von 100 mg/L H<sub>2</sub>S kann es zu einer Hemmung des Metabolismus der Organismen kommen. Nach einer längeren Adaptionsphase können auch doppelt so hohe Konzentrationen keine negative Wirkung auf die Bakterien haben. Es besteht nach Bischofsberger (2005) eine



Verknüpfung zwischen dem Schwefelwasserstoffgehalt im Gas und dem Verhältnis zwischen abbaubarem CSB und reduziertem Schwefel ( $CSB_{red}/S_{red}$ ). In Tabelle 2 ist die Abschätzung der Gefahr einer Hemmung durch H<sub>2</sub>S anhand des  $CSB_{red}/S_{red}$ – Verhältnis dargestellt.

5	0	,	,	
CSB <sub>red</sub> /S <sub>red</sub> – Verhältnis		Effekt		
$CSB_{red}/S_{red} \ge 100$	Kei	ine Probleme durch H <sub>2</sub>	S zu erwarten	
15 < CSB / S < 100	Anae	erobe Behandlung mög	llich, aber H <sub>2</sub> S	;-
15 < C3Bred/3red < 100	Prob	bleme müssen berücks	ichtigt werden	1
	Γ	Methanproduktion nur r	mit speziell	
C3Dred/3red < 15		angepassten Verfahren möglich		

Tabelle 2: Abschätzung der Gefahr einer Hemmung durch Schwefelwasserstoff (Mudrack & Kunst, 2003).

Je größer der Anteil des reduzierten Schwefels ist, desto größer wird das Risiko einer Hemmung der Mikroorganismen. Das  $CSB_{red}/S_{red}$  – Verhältnis ist außerdem stark pH-Wert abhängig. Je niedriger der pH-Wert, desto stärker ist die Gefahr einer Hemmung durch H<sub>2</sub>S. Bis zu einer Konzentration von ca. 2 % H<sub>2</sub>S im Gas liegt die Hemmung im akzeptablen Bereich. Ab einer Konzentration von 4 % H<sub>2</sub>S im Gas kann jedoch die Bildung von Methan aus Essigsäure und damit auch ein stabiler anaerober Abbau nicht mehr gesichert aufrechterhalten werden. Dazwischen existiert ein Bereich (z.B. durch Berücksichtigung der Wachstumshemmung der acetatverwertenden Methanbakterien), in dem noch ein stabiler Prozess erfolgen kann.

Weiterhin beeinflusst die Temperatur die Toxizität des Schwefelwasserstoffes ebenfalls. Mit zunehmender Temperatur steigt die Toxizität des Schwefelwasserstoffes.

Eine Verminderung der Hemmung durch Schwefelwasserstoff kann durch eine Erhöhung des pH-Wertes im Reaktor hervorgerufen werden. Mit höherer Temperatur ist die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff im Wasser schlechter, was zur Reduzierung der Konzentration an gelöstem H<sub>2</sub>S im Anaerobreaktor führt. Ein weiterer Parameter zur Steuerung der H<sub>2</sub>S-Konzentration ist der Sauerstoff. Durch eine gesteuerte Zugabe kleiner Sauerstoffmengen kann die Entstehung von Schwefelwasserstoff unterbunden werden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass so viel Sauerstoff zugegeben wird, dass eine vollständige Oxidation von H<sub>2</sub>S zu molekularem Schwefel stattfinden kann (Bischofsberger, 2005; Mudrack & Kunst, 2003).



#### Hemmung durch Ammoniumstickstoff

Stickstoff kann in unterschiedlicher Form im kommunalen Abwasser vorhanden sein. In Rohabwasser kommt er in organischer Form, als Harnstoff oder als Ergebnis von bereits anfangenden Abbauprozessen in Form von Ammoniak vor (Hartmann, 1992). Besonders beim Abbau stickstoffhaltiger Verbindungen (insbesondere Proteine) wird Ammoniak freigesetzt. Ammonium bildet in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur ein Gleichgewicht mit Ammoniak (Dissoziationsgleichgewicht):

(10)  $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$ 

Für die hemmende Wirkung, bzw. die Ausprägung einer bestimmten Archaea-Gemeinschaft ist vorranging die Ammonium Konzentration ( $NH_4^+$ ) und/oder der Anteil an freiem Ammoniak ( $NH_3$ ) verantwortlich (Koch et al., 2010; Nettmann et al.). Die Konzentration ist hierbei vom pH-Wert abhängig. Wie das Speziationsdiagramm in Abb. 7 zeigt, steigt in wässrigen Lösungen der Anteil des Ammoniaks mit steigendem pH-Wert. Bei einem pH-Wert von über pH 9 liegt das Gleichgewicht (vgl. (10)) sogar vollständig aufseiten des undissoziierten Ammoniaks. Ammoniak ist vor allem bei niedrigen Temperaturen in Wasser sehr gut löslich.



Abb. 7: Anteil des undissoziierten Ammoniaks in Abhängigkeit vom pH-Wert. Errechnet mit pKs = 9,2.

In der Literatur wird eine hemmende Wirkung bei einer gesamt Ammoniakstickstoffkonzentration (TAN, engl. Total Ammonia Nitrogen) von 1700 mg/L – 1800 mg/L angegeben (Albertson, 1961; Melbringer & Donnellon J, 1971). Hierbei wird unter dem Begriff gesamt Ammoniakstickstoff die Konzentration an freiem Ammoniak und Ammonium zusammengefasst. Nichtsdestotrotz ist die hemmende Wirkung des gesamt Ammoniakstickstoffs reaktorspezifisch wie sich anhand einiger ausgewählter Publikationen darstellen lässt (vgl. Tabelle 3).



Reaktor	Substrat	TAN [mg/L]	Freies Ammoniak [mg/L]	Quelle
Batchreaktor	ausgefaulter Klärschlamm	> 5000	-	(van Velsen, 1979)
Batchreaktor	Schweinegülle	> 3075	-	(van Velsen, 1979)
Halbkontinuierlicher Reaktor	Feste Siedlungsabfälle	2800	-	(Poggi-Varaldo et al., 1997)
UASB	Synthetisches Abwasser	6000	800	(Aspé et al., 2001)
Rührkessel	Schlachthausabfälle mit Siedlungsabfällen	4100	377	(Cuetos et al., 2008)
Halbkontinuierlicher Reaktor	Klärschlamm	3000	400	(Duan et al., 2012)
Rührkessel	Rindergülle	6000	700	(Angelidaki & Ahring, 1994)
Trockenfermenter	Siedlungsabfälle	2500	-	(Kayhanian, 1994)

Tabelle 3: Darstellung der Hemmwirkung des gesamt Ammoniakstickstoffs in Abhängigkeit des Reaktortyps und des Substrats während der anaeroben Vergärung.

#### Organische Säuren

Laut der Definition des dänischen Chemikers Johannes Nicolaus Brønsted, werden Wasserstoffverbindungen, welche  $H_3O^+$ -Ionen abgeben (Protonendonator), als Säuren bezeichnet. Laut Gilbert Newton Lewis hingegen definiert eine Säure einen Stoff, der mit einem Elektronenpaar einer Base reagiert und nicht wie bei Brønsted, eine Wasserstoffverbindung ist (Forst et al., 1993). Als Maß der Charakterisierung einer Säure dient der pH-Wert. Er wird definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H_3O^+$ -Ionenkonzentration:

(11) 
$$ph = -log(H_3O^+)$$

Eine Lösung wird als Säure bezeichnet, wenn ihr pH-Wert unter 7 liegt. Oberhalb eines pH-Wertes von 7 wird ein Stoff als Base bezeichnet.

Eine weitere Stoffkonstante zur Bestimmung der Stärke einer Säure ist die sog. Säurekonstante  $pK_s$ . Durch die Betrachtung des Massenwirkungsgesetzes kann dieser Wert bestimmt werden. Es wird zunächst die Reaktion einer Säure HA mit Wasser betrachtet.

(12) 
$$HA + H_2 0 \leftrightarrow H_3 0^+ + A^-$$

Liegt bei der Protolysereaktion das Gleichgewicht rechts, so ist die Säure HA eine starke Säure. Liegt das Gleichgewicht jedoch auf der linken Seite, so ist HA eine schwache Säure. Die Massenwirkungskonstante dieser Protolysereaktion nennt man Säurekonstante  $K_S$ . Diese lässt sich wie folgt berechnen:

(13) 
$$K_{\rm S} = \frac{c_{\rm H_3O^+} + c_{\rm A^-}}{c_{\rm HA}}$$

Der pKs-Wert lässt sich in den Ks-Wert umrechnen (Riedel & Meyer, 2013).

Als organische Säuren, sogenannte Carbonsäuren, werden saure Verbindungen bezeichnet, die sich durch eine organische Gruppe (wie z.B. Methyl- oder Ethylverbindungen) und der namensgebenden Carboxylgruppe COOH auszeichnen. Die Namensgebung erfolgt in



Deutschland methodisch nach Angabe der Endung *-säure* plus des vorangestellten Grundgerüsts. Allerdings werden auch untypische Trivialnamen verwendet, denen man das Grundgerüst nicht direkt ansieht (z.B. Ameisensäure).

Während der Versäuerungsphase entstehen neben Acetat, Alkoholen, Wasserstoff und Sauerstoff auch kurzkettige organische Säuren wie Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure, Ameisensäure und Milchsäure (Bischofsberger, 2005).

In einem stabil und optimal ablaufenden Vergärungsprozess stehen das Säureangebot und der Abbau der flüchtigen Säuren durch die Methanbakterien im Gleichgewicht. Es kann jedoch durch die Überschreitung der maximalen Abbaurate der Methanbakterien zu einer Anreicherung von organischen Säuren im Reaktor kommen, wodurch es zu einer Hemmung der Methan bildenden Bakterien kommen kann. Um dies zu vermeiden, sollte daraufhin die Säurebelastung des Reaktors verringert werden. Dies kann durch die Rücknahme der CSB-Belastung (weniger Substrat) erfolgen oder durch die Zugabe von pH-puffernden Substanzen wie NaOH oder Ca(OH)<sub>2</sub> (Bischofsberger, 2005).

Kroiss (1985) beobachtete in seinen Untersuchungen, dass die Hemmung der methanogenen Bakterien immer mit einem Anstieg der Konzentration an undissoziierter Propionsäure zusammenfällt. Bei pH-Werten zwischen 6,8 und 7,4 beginnt die Hemmung bereits bei geringen Konzentrationen von ca. 3 mg/L und erreicht bei 5 mg/L bereits eine Hemmung von etwa 50 %. Essigsäure hemmt dagegen erst ab einer Konzentration von ca. 1000 mg/L (pH = 7) die Methanproduktion. Hemmungen durch Buttersäure sind durch den wesentlich stabileren Abbauprozess weniger zu erwarten. Es ist anzunehmen, dass auch die langkettigen Säuren Hemmungen hervorrufen können, jedoch nur dann, wenn sie bereits mit dem Substrat in erhöhten Konzentrationen ins System eingetragen wurden (Bischofsberger, 2005; Kroiss, 1985).

#### **UASB-Reaktoren**

Der UASB-Reaktor (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) gehört zu den am weitesten verbreiteten Verfahren zur anaeroben, biologischen Abwasserreinigung. Er wurde im Jahr 1972 von Lettinga und seinen Mitarbeitern in den Niederlanden entwickelt und gehört mittlerweile zu den etablierten Verfahren zur Abwasserreinigung. Der Vorteil dieser Reaktoren liegt in den hohen stofflichen Umsatzraten, verursacht durch hohe Konzentrationen an Belebtschlamm, in Verbindung mit einer relativ simplen Konstruktion und einer kostengünstigen Betriebsweise (Lin & Yang, 1991). Das Prinzip des UASB-Reaktors beruht auf der Fähigkeit der Mikroorganismen, gut absetzbare Bakterienzusammenschlüsse, sog. Pellets, zu bilden. Der grundlegende Aufbau besteht aus einem zylindrischen oder rechteckigen Reaktor und einer Apparatur (Dreiphasenabscheider), die eine Phasentrennung zwischen Gas, Wasser und Feststoffen ermöglicht (Abb. 8).





Abb. 8: Aufbau eines typischen UASB-Reaktors. Der Reaktor wird von unten nach oben mit Abwasser durchströmt. Dabei passiert das Abwasser das Schlammbett, das sich aufgrund seiner guten Absetzeigenschaften im unteren Bereich des Reaktors befindet. Durch das entstehende Biogas und den Aufstrom werden die Pellets mit in den oberen Bereich des Reaktors gerissen. Um die Biomasse im System zu halten, sind Abscheideeinrichtungen im UASB-Reaktor angeordnet, die die Pellets zurückhalten. So kann das Biogas aufgefangen und anschließend in einem BHKW in Energie (in Form von Wärme und Strom) umgewandelt werden.

Durch den am Boden des Reaktors angebrachten Einlauf durchströmt das Abwasser den Reaktor von unten nach oben. Das Abwasser durchfließt dabei zunächst das bodennahe Schlammbett im UASB-Reaktor, daraufhin die sich anschließende Trennzone und letztendlich die oberflächennahe Sedimentationszone. Im Schlammbett erfolgt der Kontakt zwischen Abwasser und Biomasse und auch der Großteil des anaeroben Substratumsatzes findet in dieser Zone statt. Bereits in der darüber liegenden Trennzone werden zum ersten Mal schwere Schlammflocken, das aufsteigende Abwasser und das Biogas voneinander getrennt. Anhaftende Biogasbläschen ermöglichen dennoch einen weiteren Aufstieg von feineren Flocken. Im oberen Teil des UASB-Reaktors werden Gasfanghauben mit der Ausbildung von Sedimentationstrichtern kombiniert. Das erzeugte Biogas lässt sich zum größten Teil in den Gasfanghauben auffangen. Die zur Wasseroberfläche offenen Räume zwischen den Gasfanghauben weisen eine Wirkung wie Sedimentationstrichter auf, in denen die Geschwindigkeit der Strömung weiterhin reduziert wird, so dass sich die Schlammflocken zu größeren Aggregaten gruppieren und letztendlich wieder in das Schlammbett absinken. Durch die Kombination des starken Absetzverhaltens der Pellets und der Entspannung der Hydraulik wird ein Auswaschen dieser verhindert. Nach dem Passieren des Schlammbettes und des Dreiphasenabscheiders wird das gereinigte Abwasser über Überlaufrinnen bzw. getauchte Rohre abgeführt. Die eingebauten Deflektoren führen dazu, dass



der größte Teil des Biogases im Einflussbereich der Deflektoren aufsteigt und somit nicht in die Atmosphäre gelangt (Riße, 2001).

Um eine möglichst hohe Biogasproduktion bzw. Eliminationsleistung erzielen zu können, ist ein intensiver Kontakt zwischen dem zufließenden Abwasser und den Anaerobschlammflocken bzw. -granula von großer Bedeutung. Aus diesem Grund sollte das Abwasser flächig durch eine große Anzahl von Einlaufpunkten in den Reaktor verteilt werden.

Da es sich um ein anaerobes Verfahren handelt, werden die Nährstoffe, wie beispielsweise Phosphor und Stickstoff, nicht abgebaut. Die Mikroorganismen reduzieren lediglich den Anteil der Nährstoffe, den sie für ihren eigenen Stoffwechsel benötigen.

UASB-Reaktoren können in drei Temperaturbereichen betrieben werden: im psychrophilen (< 20 °C), im mesophilen (ca. 35 °C) oder im thermophilen Bereich (ca. 55 °C). Aufgrund der niedrigen Temperaturen von kommunalem Abwasser ist in Deutschland eine thermophile Betriebsweise von UASB-Reaktoren generell nicht üblich, da zu große Mengen Energie notwendig wären, um das Abwasser auf das thermophile Temperaturniveau zu erwärmen (Elmitwalli & Otterpohl, 2011). Der Einsatz von thermophilen UASB-Reaktoren ist nur zur Hygienisierung und beim Anfall großer Mengen warmen Abwassers (i. d. R. Industrieabwasser) üblich (Edelmann, 1996). Klassischerweise werden kommunale UASB-Anlagen mesophil betrieben. Da die Abwassertemperaturen in Deutschland jedoch zwischen 10 und 20 °C liegen, ist auch ein mesophiler Betrieb in Deutschland mit erheblichen Kosten verbunden. In wärmeren Klimaten, wie beispielsweise Marokko, Brasilien oder Indien, in denen die durchschnittliche Abwassertemperatur oftmals bei über 20 °C liegt, ist der mesophile Betrieb von UASB-Reaktoren üblich.

Die Vorteile des Einsatzes von UASB-Reaktoren im Gegensatz zu einer aeroben Verfahrensweise liegen vor allem in den hohen Umsatzraten der Pellets, der relativ simplen und günstigen Bauweise der Reaktoren, dem geringen Platzbedarf sowie einer geringen Überschussschlammproduktion. Die entscheidenden Nachteile dieses Verfahrens liegen in den langen Einfahrphasen dieser Systeme und in der Nachbehandlung des Ablaufs, falls das gereinigte Abwasser in ein Gewässer eingeleitet werden soll.

In Abb. 9 ist ein mögliches Konzept zur Reinigung kommunalen Abwassers in UASB-Reaktoren und die darauf folgende Wasserwiederverwendung schematisch dargestellt.





Abb. 9: Kommunale Abwasserreinigung mit UASB-Reaktoren, Biogasgewinnung und landwirtschaftliche Wasserwiederverwendung.

#### Dimensionierungsparameter

Die wichtigsten Parameter zur Dimensionierung eines UASB-Reaktors sind die hydraulische Aufenthaltszeit, die Aufstromgeschwindigkeit und die CSB-Raumbelastung. Bei der Konstruktion des UASB-Reaktors spielt des Weiteren die Auslegung des Dreiphasenabscheiders eine entscheidende Rolle. Nachfolgend sind die wichtigsten Bemessungsparameter aufgeführt und erläutert.

#### Hydraulische Aufenthaltszeit

Ein UASB-Reaktor kann entweder auf Grundlage der Raumbelastung (B<sub>R</sub>) oder anhand der hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT) im System dimensioniert werden. Üblicherweise wird die HRT bei einem Abwasser mit einer CSB-Konzentration von < 5000 mg/L für die Dimensionierung maßgebend. Sie ist durch das Reaktorvolumen und den Abwasservolumenstrom definiert:

(14) 
$$HRT = \frac{V[m^3]}{q[\frac{m^3}{h}]}$$

mit: V: Reaktorvolumen [m<sup>3</sup>]

Q: Abwasserstrom [m<sup>3</sup>/h]

Die Aufenthaltszeit des Abwassers im UASB-Reaktor ist stark von der Temperatur abhängig. Mit steigender Temperatur (demnach auch steigender Aktivität der Mikroorganismen) verringert sich die HRT. In Tabelle 4 sind Richtwerte der HRT in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



Aburgagertemperatur [°C]	Hydraulische Aufenthaltszeit HRT [h]		
Abwassertemperatur [ C]	Tagesmittel	Stoßbelastung	
16 – 19	> 10 – 14	> 7 – 9	
20 – 26	> 6 – 9	> 4 - 6	
> 26	> 6	> 4	

Tabelle 4: Geeignete Grenzwerte der HRT bei verschiedenen Abwassertemperaturen (Sperling & Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos, 2005).

#### CSB Raumbelastung

Liegt die CSB-Konzentration eines Abwassers (beispielsweise bei industriellem Abwasser) bei über 5000 mg/L wird die Dimensionierung anhand der Raumbelastung [kg/( $m^3 \cdot d$ )] durchgeführt. Diese ist der Quotient der CSB-Fracht und des Rauminhaltes des Reaktors. Die CSB-Raumbelastung berechnet sich wie folgt:

(15) 
$$B_{R} = \frac{Q\left[\frac{m^{3}}{d}\right] \cdot c\left[\frac{kg}{m^{3}}\right]}{V[m^{3}]}$$

mit: V: Reaktorvolumen [m<sup>3</sup>]

Q: Volumenstrom [m<sup>3</sup>/d]

c: CSB-Konzentration [kg/m<sup>3</sup>]

Kleinere Raumbelastungen werden generell bei schwach belasteten Abwässern wie kommunalem Abwasser und höhere Raumbelastungen bei stärker belasteten Abwässern wie industriellen Abwässern gefahren. Typische Raumbelastungen in UASB-Reaktoren liegen für industrielles Abwasser um 10 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) (Meyer, 2004), während bei der Behandlung von kommunalem Abwasser die Raumbelastung mit etwa 4 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) deutlich niedriger liegt, aufgrund der deutlich geringeren CSB-Belastung gegenüber industriellem Abwasser.

#### Aufstromgeschwindigkeit

Durch eine ausreichende Aufstromgeschwindigkeit im Reaktor soll gewährleistet werden, dass die granulierte Biomasse im System gehalten wird und sich gleichzeitig nicht absetzt. Des Weiteren wird die Durchmischung des Reaktors im Wesentlichen durch die Größe der Aufstromgeschwindigkeit hervorgerufen. Sie ist abhängig von dem Volumenstrom und der Grundfläche des Reaktors:

(16) 
$$\mathbf{v} = \frac{\mathbf{Q}\left[\frac{\mathbf{m}^3}{\mathbf{h}}\right]}{\mathbf{A}[\mathbf{m}^2]}$$

mit: Q: Volumenstrom [m<sup>3</sup>/h]

A: Reaktorgrundfläche [m<sup>2</sup>]


Vergleichsweise schlanke Reaktoren besitzen eine geringere Grundfläche und somit in der Regel eine höhere Aufstromgeschwindigkeit (vgl. (16)). Mit Hilfe der Aufstromgeschwindigkeit kann die Hydraulik im Reaktor beeinflusst werden. Höhere Geschwindigkeiten verursachen eine höhere Turbulenz und verbessern somit den Kontakt zwischen Mikroorganismen und Substrat. Gleichzeitig wird durch eine höhere Geschwindigkeit jedoch ein höherer selektiver Druck auf die Pellets ausgeübt (McHugh et al., 2003). Tabelle 5 zeigt die nach von Sperling et al. (2005) empfohlenen Aufstromgeschwindigkeiten. Die Aufstromgeschwindigkeit sollte typischerweise zwischen 0,5 - 1 m/h liegen. Bei kommunalem Abwasser sollte die Aufstromgeschwindigkeit einen Wert von 0,5 m/h im Mittel nicht überschreiten.

Tabelle 5: Empfohlene Aufstromgeschwindigkeiten für UASB-Reaktoren (Sperling & Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos, 2005).

Zufluss	Aufstromgeschwindigkeit [m/h]
Mittlerer Volumenstrom (Zufluss)	0,5 - 0,7
Maximaler Volumenstrom (Zufluss)	< 0,9 - 1,1
Spitzenbelastung	< 1,5

# Leach Bed Systeme

Das Leach Bed System ist ein Verfahren der anaeroben Behandlung von organischen Feststoffen. Dabei wird ein festes Substratbett mit Wasser besprüht, so dass die Kohlenstoffverbindungen aus dem organischen Material ausgewaschen werden. Das mit diesen Verbindungen angereicherte Wasser wird Leachate genannt. Das Leachate wird im Kreis geführt, so dass sich die Konzentration der Kohlenstoffverbindungen weiter erhöht. Es handelt sich zumeist um ein Batch-Verfahren, bei dem regelmäßig das Substratbett teilweise oder gänzlich ausgetauscht wird. In Abb. 10 ist beispielhaft der Aufbau eines Leach Bed Systems dargestellt.



Abb. 10: Schematischer Aufbau eines Leach Bed Systems. Das Leachate wird aus dem Zwischenspeicher über eine peristaltische Pumpe in den Reaktor gepumpt und dort gleichmäßig über die Biomasse versprüht.



Durch das Leach Bed Verfahren wird das Problem der konventionellen Rührkesselreaktoren umgangen, nämlich dass faserhaltiges Substrat (z.B. Gras) auf der Flüssigphase aufschwimmt und daher kein ausreichender Kontakt zwischen Biomasse und Substrat hergestellt werden kann. Des Weiteren liegt ein entscheidender Vorteil darin, dass auf eine Durchmischung verzichtet werden kann, was unter Umständen Energie einsparen kann (Nizami et al., 2009).

Die auf dem organischen Material vorhandenen Mikroorganismen produzieren unter Abwesenheit von Sauerstoff Biogas. Dabei entsteht ein für Batch-Versuche charakteristischer Verlauf der täglichen Biogasproduktion. So steigt nach der Befüllung des Reaktors mit dem Substratbett zunächst die Biogasproduktion sukzessive an, bildet ein Maximum und fällt dann wieder ab. Das Substratbett wird daraufhin ausgetauscht, so dass die Biogasproduktion erneut diesen charakteristischen Verlauf annimmt (Nizami et al., 2010).

Um das Abfallen der Biogasproduktion abfangen zu können, werden Leach Bed Reaktoren oft sequentiell mit mehreren Reaktoren betrieben (Nizami et al., 2011).

Leach Bed Systeme können sowohl einstufig als auch zweistufig betrieben werden. Bei einem zweistufigen Betrieb findet die Biogasproduktion in einem nachgeschalteten Anaerobreaktor (z.B. einem UASB-Reaktor oder einem Festbettreaktor) statt. Das Leachate wird dabei in den Anaerobreaktor geleitet und dort zu Biogas umgewandelt. Der Ablauf des Anaerobreaktors wird daraufhin zumeist in das Leach Bed zurückgeführt, um eine Frischwasserzugabe zu vermeiden.

# Substrate

In Biogasanlagen können viele verschiedene Substrate zur Anwendung kommen. Die Anzahl an Substrate in Deutschland, die zur Erzeugung von Biogas genutzt werden beläuft sich nach einer Einschätzung auf rund 4000 Pflanzen (Lübken et al., 2007c). Hierbei handelt es sich meist um landwirtschaftliche Substrate wie Maissilage, Futtergräser und Getreideganzpflanzen. Da es sich bei den meisten Substraten jedoch um Nahrungsmittel handelt, die für den Anbau eine große Fläche in Anspruch nehmen, wird es in Zukunft immer wichtiger werden, auf alternative Substrate zurückzugreifen, die in ausreichender Menge vorhanden sind.

Ein besonders hohes Aufkommen bietet dabei vor allem der in der Landschaftspflege anfallende Grünschnitt. Er ist reichlich vorhanden und wird zwischen Mai und Oktober regelmäßig "geerntet". Ein weiteres für den Betrieb von Biogasanlagen interessantes Substrat ist das im Herbst anfallende Laub.



# Grünschnitt/Wiesenschnitt

Aufgrund von produktionstechnischer- und züchterischer Fortschritte vor allem bei der Milchviehhaltung sind in einigen Bundesländern der Bundesrepublik Deutschland Überschussgrünlandflächen vorhanden, die nun nicht mehr für den Anbau von Gras für die Tierhaltung genutzt werden. 2006 handelte es sich in Baden-Württemberg nach Angaben des Instituts für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse (ITAS) noch um eine Fläche von ca. 135000 ha, was etwa 21 Prozent der gesamten Grünlandfläche entsprach. Für 2015 wird ein Überschuss von rund 167000 ha (26 Prozent) prognostiziert.

Doch auch der in der Landschaftspflege anfallende Grünschnitt bietet ein großes Potential für den Betrieb von Biogasanlagen. Er setzt sich beispielsweise aus Straßenbegleitgrün und dem Grünschnitt von Streuobstwiesen und Naturschutzgebieten zusammen. Doch auch die Verwertung von Wiesenschnitten der extensiven Landschaftspflege wäre denkbar. In der bayrischen Stadt Regen fand 2007 bereits ein erstes Pilotprojekt zur Nutzung von Grünschnitt aus der Landschaftspflege zusammen mit kommunalem und privatem Grünschnitt und NawaRo in Biogasanlagen statt. Das Grünschnittaufkommen in der Kommune lag dabei bei ca. 55000 t/a (privat/kommunal, Pflegematerial von Streuobstwiesen, Hecken, Naturschutzflächen).

Gras bzw. Grünschnitt bietet daher ein sehr großes Potential für den Einsatz in Biogasanlagen, da es in ausreichender Menge vorhanden ist, wenig Energie bis keine zur Erzeugung eingesetzt werden muss und es hohe Anteile an organischer Trockensubstanz besitzt.

Die Hauptkomponenten von Gras und anderen lignocellulosehaltigen Substraten sind vor allem Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose und Hemicellulose sind Makromoleküle, die aus Kohlenhydraten aufgebaut sind, wohingegen Lignin ein aromatisches Polymer ist. Es ist demnach chemisch gesehen kein Kohlenhydrat. Neben den drei Hauptkomponenten besteht Gras vor allem aus Proteinen, Fetten, Pektin und nicht strukturierten Kohlenhydraten. In Tabelle 6 ist die chemische Zusammensetzung von Gras dargestellt, wie sie von mehreren Autoren analysiert wurde und von Nizami et al. (2009) zusammengetragen wurde.

Zusammensetzung	Menge	
Cellulose	25 – 40 %	
Hemicellulose	15 – 50 %	
Lignin	10 – 30 %	
Asche	1,5 %	

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von Gras nach Nizami et al. (Nizami et al., 2009).

Der anaerobe Abbau der drei Hauptkomponenten ist sehr unterschiedlich. Cellulose besitzt eine kristalline Struktur, die als Barriere für jegliche Mikroorganismen wirkt. Dies bedeutet, dass Cellulose nicht leicht zu hydrolysieren ist. Hemicellulose weist eine etwas andere Struktur auf, als Cellulose und ist durch ihre amorphe Struktur leichter zu hydrolysieren. Lignin hingegen ist durch seine Wasserunlöslichkeit nicht abbaubar. Das bedeutet, dass die Abbaubarkeit von Gras in einem anaeroben Prozess vor allem durch die kristalline Struktur von Cellulose und Lignin bestimmt ist (Nizami et al., 2009). Cellulose wird beim Abbau in Glucose umgewandelt. Die



Hydrolyse findet durch mehrere Enzyme statt, die als Cellulasen bezeichnet werden. Die Hydrolyse von Gras ist daher zunächst eine enzymatische Reaktion und in zweiter Linie eine mikrobielle. Um die Hydrolyse von Gras zu vereinfachen, sind mehrere Vorbehandlungsmaßnahmen möglich. So kann man das Gras entweder chemisch, physikalisch oder biologisch vorbehandeln (Nizami et al., 2009). Der Gehalt der drei Hauptkomponenten schwankt über die Wachstumsperiode des Grases (vgl. Abb. 11).



Abb. 11: Chemische Zusammensetzung von Gras in Abhängigkeit von der Wachstumsperiode, nachgezeichnet und verändert nach (Nizami et al., 2009).

Wie in Abb. 11 zu erkennen ist, steigt sowohl der Gehalt an Lignin als auch der Gehalt an Cellulose mit zunehmendem Wachstum der Pflanze. Die Zellwand wird durch den steigenden Gehalt an Lignin gestärkt.

# Laub

Laub fällt in großen Mengen bei der Landschaftspflege an. So zeigte eine Studie des Landes Berlin (2011) eine Menge von 17 000 t/a an. Der Laubanfall ist jedoch auf die Monate September bis Januar beschränkt, wobei besonders viel Laub im Oktober und November vorhanden ist. Die Bäume, die im Stadtbild am häufigsten vorkommen, sind vor allem Ahorn, Platane und Linde, aber auch Eiche, Hainbuche und Birke usw. Der Baumbestand in Gelsenkirchen ist in Tabelle 7 dargestellt. In Gelsenkirchen kommen vor allem die Baumarten Platane, Ahorn und Linde vor, die insgesamt einen Anteil von etwa 56 % ausmachen. Die Verteilung der Bäume über die Stadt ist jedoch sehr ungleichmäßig. So sind die meisten Bäume in den Stadtteilen Buer-Mitte, Feldmark, Altstadt, Schalke und Bulmke-Hüllen vorhanden. In einer Studie von Johansson (1995) wurde die chemische Zusammensetzung von dem Laub einer Weißbirke untersucht (vgl. Tabelle 8).



Wissenschaftlicher Name	Deutsche Bezeichnung	Anteil [%]
Platanus	Platane	19,44
Tilia	Linde	19,06
Acer	Ahorn	17,74
Quercus	Eiche	14,18
Carpinus	Hainbuche	7,56
Robinia	Robinie	4,14
Corylus	Baumhasel	4,04
Aesculus	Rosskastanie	2,94
Betula	Birke	2,16
Crataegus	Weißdorn	1,73
Fraxinus	Esche	1,56

Tabelle 7: Anteile der Laubbäume in Gelsenkirchen.

Wie in Tabelle 8 zu erkennen ist, besteht Birkenlaub zu ca. 30 Prozent aus Lignin. Es ist demnach schwer bis gar nicht abbaubar und dadurch nur bedingt für den Einsatz in Biogasanlagen geeignet. Durch eine Vorbehandlung des Laubes, beispielsweise durch eine Alkalibehandlung, kann der Methanertrag jedoch gesteigert werden (Lo Liew et al., 2011).

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung von Birkenlaub (Johansson, 1995).

Element	Durschnitt [%]	Bereich [%]
Lignin	28,35	27,50 – 29,17
Cellulose	21,25	19,07 – 23,23
Hemicellulose	21,91	21,03 - 22,76

In Tabelle 9 sind die Untersuchungsergebnisse für das Laub von einem Pfirsichbaum und einem Apfelbaum nach Hasan Dar & Tandon (1987) dargestellt.

	ng von i molomado ana reponada	
Element	Pfirsichlaub [%]	Apfellaub [%]
Lignin	7,5	7,0
Cellulose	30,7	29,9

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung von Pfirsichlaub und Apfellaub (Hassan Dar & Tandon, 1987).

Der Ligninanteil dieser Laubarten liegt in einem deutlich niedrigeren Bereich als der des Birkenlaubs. Das Laub wurde zunächst für sieben Tage mit einer 1 %igen NaOH Lösung vorbehandelt. Da Laub einen relativ hohen Anteil von Lignin aufweist, liegen die Biogaserträge eher in einem niedrigen Bereich. Die Biogaserträge verschiedener Substrate sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Auf Frischmasse (FM) bezogene Biogaserträge verschiedener Substrate.

. ,		-	
Substrat	TS [%]	Biogasertrag [m <sup>3</sup> /t <sub>FM</sub> ]	CH4-Gehalt [%]
Biotonne	40 – 75	80 – 120	50 – 65
Laubsack	46	25	55
Laub lose (ungefasst)	40	15	55
Grünschnitt (leicht angewelkt)	20	90	60



Wie in Tabelle 10 zu erkennen ist, liegt der Biogasertrag von Laub mit 15 bis 25  $m^3/t_{FM}$  weit unter dem Potential von beispielsweise Grünschnitt.

# Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Zuge des Forschungsprojektes wurde mit unterschiedlichen Partnern aus dem Verbundprojekt sowie mit außenstehenden Partnern zusammengearbeitet.

Hierbei ist vor allem der Austausch der ermittelten Daten mit den Teilvorhaben TP01 und TP09 zu benennen, die sich u.a. mit der Entwicklung einer regionalen Biomassestrategie beschäftigt haben.

Ferner wurde mit Heinemann & Partner (Rechtsanwälte) die rechtswissenschaftliche Einschätzung der Bewässerung von städtischen Grünflächen mit gereinigtem Abwasser diskutiert.

Ebenso erfuhr das Teilprojekt 06 Unterstützung durch außenstehende Partner wie die Städte Bochum und Dortmund, die verschiedenste Biomassesubstrate zur Verfügung gestellt hatten.

Zuletzt wurden die wissenschaftlichen Ergebnisse auf verbundinternen Konferenzen und Messen vorgestellt und diskutiert.



# Wissenschaftliche und technische Ergebnisse

Über den Versuchszeitraum wurden insgesamt drei verschiedene Systeme betrieben. Zum einen das Leach Bed System, in dem sich die Kohlenstoffverbindungen und Nährstoffe aus dem Gras/Grünschnitt lösen. Ein weiterer Versuchsaufbau bestand aus einem UASB-Reaktor, in dem das Abwasser gereinigt und gleichzeitig Biogas produziert wird. Außerdem wurden mikrobiologische Tests durchgeführt, um den Grad der Hygienisierung im UASB-Reaktor zu bewerten. Zum anderen wurden begleitende anaerobe Batch-Tests mit unterschiedlichen städtischen Substraten durchgeführt.

# Versuchsaufbau

## Leach Bed System

Der Aufbau des Leach Bed Systems ist in Abb. 12 zu sehen.



Abb. 12: Darstellung des Leach Bed Systems (0,1 EW). Aus dem Zwischenspeicher (Volumen 42 L) werden täglich 12 L Leachate gleichmäßig über die Biomasse in den beiden Leach Bed Reaktoren (Volumen 32 L) versprüht. In regelmäßigen Abständen werden 2 L Leachate aus dem Zwischenspeicher für analytische Zwecke entnommen und das fehlende Volumen durch Leitungswasser aus dem Vorlagebehälter ausgeglichen.

Das Leach Bed System besteht aus zwei Leach Bed Reaktoren mit einem Volumen von jeweils ca. 32 Litern aus doppelwandigem Edelstahl. Der Boden läuft konisch mit geringem Gefälle zu einem Auslass mit einem Zoll Gewinde zu. Der Deckel besteht aus Plexiglas und ist geflanscht. Er kann zur Erneuerung des Grünschnittes entfernt werden. Im Deckel der Leach Bed Reaktoren befindet sich ein Gießkannenaufsatz, der gewährleisten soll, dass das rezirkulierte Wasser gleichmäßig auf die Biomasse gesprüht wird. Des Weiteren befinden sich eine Temperatursonde



(Typ Pt1000, FuehlerSysteme eNET International GmbH, Nürnberg, Deutschland) und die Gasableitung am Deckel der Leach Bed Reaktoren. Die Gasableitung ist über ein T-Stück sowohl mit einem Gasausgleichsbehälter als auch mit dem anderen Leach Bed Reaktor und dem Zwischenspeicher verbunden (vgl. Abb. 13).



Abb. 13: Darstellung des Gasausgleichs zwischen den Leach Bed Reaktoren und dem Zwischenspeicher.

Der Gasvolumenstrom, welcher das System verlässt, ist über ein Rückschlagventil mit einem Trommelgaszähler verbunden. Dieser misst den Gasvolumenstrom und gibt ein Signal aus, welches von dem Awite Gasanalyse-System erfasst wird (Typ AwiFLEX, Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland). Hinter dem Trommelgaszähler befindet sich ein Gassack, in dem das Biogas gesammelt wird. Bei einem Volumen von ca. 4,5 Liter wird automatisch eine Gasprobe entnommen und analysiert. In den Reaktoren befindet sich jeweils ein Siebkorb mit einem Volumen von ca. 12 Litern (Durchmesser: 25 cm, Höhe: 24,5 cm), in welchem sich das Gras, bzw. der Grünschnitt befindet. Der Siebkorb ist zur Erneuerung des Leach Beds entnehmbar. Unterhalb des Siebkorbes ist ein Filter (Filterschaustoffmatte) eingelegt, der sicherstellen soll, dass die Partikel aus dem Gras/Grünschnitt zurückgehalten werden und nicht in den Zwischenspeicher gelangen. Der Ablauf der Leach Bed Reaktoren wird über ein T-Stück miteinander verbunden und zusammen in den Zwischenspeicher abgeleitet.

Der Zwischenspeicher besitzt ein Volumen von ca. 42 Litern und ist vollständig aus Plexiglas gefertigt. Der Deckel ist geflanscht und abnehmbar. Im Deckel befinden sich drei Bohrungen von ½ Zoll. Er ist mit einem Vorlagebehälter verbunden, über den Frischwasser hinzugefügt werden kann. Im Deckel des Zwischenspeichers befindet sich außerdem der Anschluss an einen Gasausgleichsbehälter. Dadurch sollen Druckschwankungen im System ausgeglichen werden.



Des Weiteren befindet sich im Deckel des Reaktors der Zulauf der beiden Leach Bed Reaktoren. Da der Reaktor nicht gerührt wird, wurde diese Anordnung der Zulaufvolumenströme gewählt. Durch den Einlass im Deckel des Reaktors entsteht eine Umwälzung im Reaktor. Am Boden des Reaktors sind sowohl der Anschluss der internen Rezirkulation des Leachates als auch der Ablauf des Leach Bed Systems vorhanden. Der Anschluss der internen Rezirkulation ist mit einer Pumpe verbunden. Die Pumpe fördert halbstündig zwei Liter in die Leach Bed Reaktoren. Ein automatisierter Kugelhahn (Typ KH 32 L EL 012 MSV 230 AC, Fluid Concept GmbH, Karlsdorf-Neuthard, Deutschland) regelt den Zulauf zu den Reaktoren. Er dreht sich ebenfalls alle 30 Minuten, um den Zufluss zu jeweils einem Reaktor zu verhindern, so dass nur ein Reaktor mit zwei Litern Flüssigkeit beschickt wird. Dies entspricht einem Volumenstrom von 48 L/(Reaktor · d). Der Ablauf des Zwischenspeichers ist über eine Schlauchpumpe geschaltet. Sie entnimmt täglich zwischen 17°° und 18°° Uhr dem System ca. zwei Liter Leachate. Dies erfolgt mit Hilfe eines Schwimmerschalters, mit dem ein Magnetventil angesprochen wird, welches sich bei einem Wasserstand von einem Liter (in einem kleinen Auffangbehälter) öffnet. Seitlich am Zwischenspeicher befinden sich im Winkel von 45° eine Gewindebohrung zum Anschluss einer Temperatur- und pH-Wert-Messsonde (Typ InPro4260i/SG/225, Mettler-Toledo, Columbus, Vereinigte Staaten).

Als Vorlagebehälter dient ein doppelwandiger Plexiglasbehälter mit einem Volumen von ca. 11 Litern. Im Deckel befinden sich zum einen ein Anschluss für die Frischwasserzugabe und zum anderen ein Anschluss für einen Gasausgleichsbehälter. Im Boden des Gefäßes befindet sich der Anschluss zum Zwischenspeicher. Dieser wird manuell durch die Betätigung eines Schalters im System InTouch (Fenster "Wassersensoren"  $\rightarrow$  Pumpe an) zum Starten der Zulaufpumpe mit zwei Liter Frischwasser befüllt. Dies entspricht exakt der Menge an Flüssigkeit, die das System über den Ablauf am Zwischenspeicher verlässt.

Die Reaktoren wurden doppelwandig geplant, um sie mit Hilfe eines Durchlauferhitzers heizen zu können. Die Systemtemperatur wurde mit Hilfe eines Heizungssystems geregelt. Sie betrug  $35 \pm 1,5$  °C.



#### **UASB-Reaktor**

Der Aufbau des UASB-Reaktors ist in Abb. 14 dargestellt.



Abb. 14: Aufbau des UASB-Reaktors (Arbeitsvolumen 17,7 L). Im Zulauf zum UASB befindet sich synthetisches Abwasser mit einer CSB-Konzentration von 700 mg/L. Der Volumenstrom im Zulauf wurde auf 12 L/d eingestellt, die interne Rezirkulation auf 0,6 m/h. Der Ablauf des UASB-Reaktors wurde regelmäßig beprobt. Die Biogaszusammensetzung über das Awite Gasanalysegerät automatisch bestimmt.

Der UASB-Reaktor besitzt ein Arbeitsvolumen von ca. 17,7 Liter (abzüglich der Einbauten). Er besteht aus Plexiglas und ist doppelwandig gestaltet, um den Reaktor beheizen zu können. Sowohl der Deckel als auch der Boden des Reaktors sind geflanscht und können für Revisionsarbeiten geöffnet werden. Der Reaktor wird von unten nach oben durchströmt. Der Zulauf erfolgt mittig durch eine Bodenöffnung. Im unteren Bereich des Reaktors befinden sich drei Probenahmestellen in einem Abstand von ca. 20 cm. Des Weiteren befindet sich im mittleren Bereich des Reaktors eine pH-/Temperatursonde (Typ InPro4260i/SG/225, Mettler-Toledo, Columbus, Vereinigte Staaten). Auf einer Höhe von etwa 80 cm befinden sich die Einbauten/Deflektoren. Sie sind kreisrund und besitzen eine Neigung von 45° (demnach eine Höhe von 15 cm und eine breite von 7,5 cm), so dass eine kreisförmige Öffnung von 7,5 cm Durchmesser verbleibt. Auf einer Höhe von ca. 100 cm befindet sich die Überfallkante des Ablaufs des UASB-Reaktors. Zwischen dem Deflektor und dem Ablauf befindet sich der Dreiphasenabscheider, welcher aus einem Glastrichter und einem Plexiglasrohr besteht. Diese beiden Elemente sind mittels eines Dichtungsrings abgedichtet. Der Glastrichter weist einen Durchmesser von etwa 10 cm auf. Er besitzt einen Neigungswinkel von etwa 60°. Auf einer Höhe von ca. 90 cm, über dem Deflektor, befindet sich der Anschluss der internen Rezirkulation. Die Rezirkulation wird über eine Schlauchpumpe gesteuert. Der Ablauf des UASB-Reaktors erfolgt im Freispiegelgefälle. Im geflanschten Deckel des Reaktors befindet sich ein Auslass für das entstandene Biogas. Dieses wird durch einen Trommelgaszähler geleitet und daraufhin in einem Gassack gesammelt. Bei



einem Gasvolumen von etwa 4,5 Liter misst das Awite Gasanalysegerät automatisch die gesammelte Gasprobe. In Tabelle 11 sind die Abmessungen des UASB-Reaktors dargestellt.

UASB-Reaktor	
Durchmesser (innen)	150 mm
Gesamthöhe	1150 mm
Höhe bis zum Deflektor	725 mm
Höhe bis Überfallkante	1000 mm
Höhe bis zur 1. Probenahmestelle	200 mm
Höhe bis zur 2. Probenahmestelle	400 mm
Höhe bis zur 3. Probenahmestelle	600 mm
Flächeninhalt	0,0177 m <sup>2</sup>
Gesamtvolumen	20,32 L
Arbeitsvolumen	17,7 L
Volumen mit Einbauten	ca. 17 L

Tabelle 11: Abmessungen des UASB-Reaktors.

## Mini-UASB-Reaktor

Der Reaktor bestand aus einer zylindrischen 500 mm hohen und 120 mm breiten Säule, die zu beiden Öffnungen hin geflanscht wurde. Als Material wurde Plexiglas eingesetzt. An den jeweiligen Enden wurde der Reaktor mittels einer Rundscheibe abgedichtet. Ein mittig platziertes Gewindebohrloch diente an der unteren Rundscheibe zur Anbringung des Zulaufs. Das Arbeitsvolumen des Mini-UASB-Reaktors lag bei 5,1 L. Um einem Verlust des Substrates sowie dem Ausströmen des produzierten Gases vorzubeugen, wurde zwischen dem Flansch und der Konterscheibe eine Flächendichtung angebracht. In die als Deckel verwendete Rundscheibe wurden zwei Gewindelöcher gebohrt. Diese dienten zum einen der Anbringung der Temperatursonde und zum anderen der Anbringung des Gasauslasses. Der Gasauslass ermöglichte das Anbringen eines Gassacks. Die Messung der Gaszusammensetzung erfolgte per Handmessung mittels des Awite Gasanalysegeräts (Typ AwiFLEX, Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland). Dieses zieht die Probe bei einer Handmessung über eine eingebaute Pumpe. Durch die Zwischenschaltung eines Trommelgaszählers kann während der Messung entstandene Gasvolumen festgehalten und abgelesen werden. ebenfalls das Der Dreiphasenabscheider wurde aus einem Glastrichter und einem Plexiglasrohr konstruiert. Für die Sicherung einer effektiven Fest-Flüssig-Phasentrennung und die Anbringung einer Temperatursonde wurde das Glasrohr auf eine Länge von 100 mm dimensioniert. Der Gas-Kollektor (Glastrichter) besaß einen Winkel von 60°, eine Höhe von 50 mm und eine Breite von 70 mm. Die Anschlüsse für den Ablauf und die Rezirkulation wurden jeweils oberhalb des Glastrichters gebohrt. In der Höhe des Ablaufs wurde ein als Überfallkante dienender Ring mit einer rechtwinkligen 10 mm hohen Kante eingeklebt. Auf einer Höhe von 300 mm wurde einer zur Mitte hin konisch gefräster Ring als Deflektor angebracht. Dieser war 50 mm hoch und hatte einen Winkel von 45°. Im Abstand von 120 mm wurden Kugelhahnventile zur Probennahme angebracht. Das erste Kugelhahnventil wurde dabei bei einer Höhe von 30 mm installiert. Für die Regulierung der Temperatur wurde eine Heizmatte genutzt, welche um die Außenwand des



Zylinders angebracht wurde. Zur Verbesserung der Isolierung wurde zusätzlich eine Isolierung aus Armaflex angebracht. Wahlweise konnte diese in Höhe der Probeventile abgenommen werden. Dies ermöglichte eine visuelle Beobachtung des Reaktorinhaltes. Abb. 15 illustriert den Aufbau des UASB-Reaktors.



Abb. 15: Mini-UASB-Reaktor ohne Heizmatte (links). Oberer Flansch mit Temperatursonde und Gasauslass (rechts oben). Oberer Abschnitt des Mini-UASB-Reaktors mit Dreiphasenabscheider und Deflektor (rechts unten). 1) = Flansch, 2) = Rundscheibe zur Abdichtung, 3) = Zulauf, 4) = Temperatursonde, 5) = Gasauslass, 6) = Dreiphasenabscheider, 7) = Anschluss für den Ablauf, 8) = Anschluss für die Rezirkulation, 9) = Überfallkante, 10) = Deflektor.

Für die Bohrlöcher wurden <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Zoll Gewindebohrungen gewählt. Diese verringern die Wahrscheinlichkeit von Clogging (Verstopfungen) durch die Biomasse im Reaktor. Als Ventile dienten Kugelhähne. Diese erlaubten eine Probennahme an den unteren drei Ventilen und ein wahlweises Schließen des Abflusses und der Rezirkulation. An den Kugelhähnen von Abfluss und Rezirkulation wurden jeweils <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Zoll Schläuche mittels Schlauchschellen montiert. Die Beschickung und die Rezirkulation erfolgten mit zwei Schlauchpumpen (ECOLINE VC-380/381, ISMATEC<sup>®</sup>, IDEX Health & Science GmbH, Wertheim, Deutschland).



## Batch Versuche

Der Aufbau der Batch-Versuchsanordnung ist in Abb. 16 dargestellt.



Abb. 16: Versuchsaufbau der Batch-Flaschen bestehend aus dem Reaktionsgefäß (Volumen 1 L), dem aufgesetzten Drucktransmitter und zwei Kugelhähne zur Entnahme von Gasproben.

Die Flaschen besitzen ein Volumen von etwa einem Liter. Auf den Flaschen befindet sich eine Schraubkappe mit Loch. Zwischen dem Deckel und dem Flaschenhals ist eine Silikondichtung vorhanden. Die Aufsätze auf den Flaschen wurden aus Edelstahl gefertigt und besitzen je zwei Anschlüsse mit <sup>1</sup>/<sub>8</sub> Zoll Innengewinde und einen Anschluss mit <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Zoll Innengewinde. An die beiden <sup>1</sup>/<sub>8</sub> Zoll Gewinde sind zwei Kugelhähne angeschlossen, durch die Gasproben entnommen werden können. Sie dienen außerdem der Spülung der Flaschen mit Stickstoff zu Beginn eines Batch-Versuch Zyklus. Die beiden Anschüsse sind in einem 90°-Winkel positioniert, so dass es beim Durchspülen der Flasche nicht zu einer Kurzschlussströmung kommen kann und dadurch gewährleistet wird, dass die Flasche möglichst von Sauerstoff befreit wird. An das <sup>1</sup>/<sub>4</sub> Zoll Gewinde ist ein Drucktransmitter angeschlossen (ATM.ECO, Druckbereich 0,5 bis 3 bar, STS Sensor Technik Sirnach AG, Sindelfingen, Deutschland) (vgl. Abb. 17). Durch diesen wird kontinuierlich der Druck in der Flasche mit Hilfe eines I/O-Systems (WAGO Kontakttechnik GmbH & Co. KG, Minden, Deutschland) aufgezeichnet. Das Gasvolumen kann mit Hilfe des Druckes berechnet werden.



Abb. 17: Drucktransmitter der Firma STS Sensor Technik Sirnach AG zur Bestimmung der Gasproduktion.



Die Flaschen befinden sich in einem Wasserbad, welches bei einer Temperatur von 35 °C betrieben wird. Das Wasser des Wasserbades wird anhand eines eingestellten Pegels konstant gehalten. Bei Anspringen eines Wassersensors wird eine Pumpe geschaltet, wodurch frisches Wasser aus einem Vorlagebehälter in das Wasserbad transportiert wird. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 18 dargestellt.



Abb. 18: Versuchsanordnung der Batch-Versuche im Wasserbad bei 35 °C.

# **Messtechnik**

Die Aufzeichnung des Gasvolumenstroms und der Gaszusammensetzung des Leach Bed Systems und des UASB-Reaktors wurde kontinuierlich mit Hilfe eines Awite Gasanalyse-Systems gemessen (Typ AwiFLEX, Awite Bioenergie GmbH, Langenbach, Deutschland). Der pH-Wert des Zwischenspeichers des Leach Bed Systems und des UASB-Reaktors und die Temperatur der gesamten Reaktoren (sowohl des Leach Bed Systems als auch des UASB-Reaktors) wurden ebenfalls kontinuierlich über ein I/O-System (WAGO Kontakttechnik GmbH & Co. KG, Minden, Deutschland) aufgezeichnet.

Die Aufzeichnung des Drucks der Batch-Flaschen erfolgte ebenfalls kontinuierlich über ein I/O-System (WAGO Kontakttechnik GmbH & Co. KG, Minden, Deutschland).

Die Analysen erfolgten im Labor des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik. Sowohl die Bestimmung des CSB (chemischer Sauerstoffbedarf) als auch des Ammoniums erfolgte mittels Küvettentest LCK 014, 314, 514, 914, 303, 305 und 304 (HACH LANGE GmbH, Düsseldorf, Deutschland). Die Analyse des Gesamtstickstoffs wurde mit einem TN<sub>b</sub> Modul DIMA-N angeschlossen an ein DIMATOC durchgeführt (DIMATEC Analysentechnik GmbH, Essen, Deutschland). Bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs von



Feststoffen (z.B. des Gärrestes) wurden die Proben zunächst vorbereitet (gemahlen und rückgelöst). Der Gesamtphosphorgehalt wurde über einen Aufschluss mit Salpeter- und Schwefelsäure in Anlehnung an die DIN bestimmt. Die Konzentration des ortho-Phosphats wurde mittels eines Photometers bestimmt. Sowohl der TR als auch der oTR wurden nach DIN bestimmt.

Die Biogaszusammensetzung der Batch-Versuche wurde mittels eines Gaschromatographen bestimmt (Clarus 580 GC, PerkinElmer Inc., Waltham, Vereinigte Staaten). Die Analyse der organischen Säuren erfolgte gaschromatographisch nach einer Feststoffabtrennung durch Carrez-Reagenz und Zugabe von Phosphorsäure (Clarus 580 GC, PerkinElmer Inc., Waltham, USA).

## Versuchsprogramm

## Leach Bed System

Zu Beginn der Einfahrphase wurde der Zwischenspeicher zunächst mit 28 Liter Leitungswasser und 2 Liter gesiebter Faulschlamm (1 mm Siebweite) befüllt. Der Faulschlamm besaß zunächst die folgenden Ausgangswerte:

Parameter	Faulschlamm
CSBhom	6300 mg/L
CSBfilt	1300 mg/L
TR	21,5 g/kg
oTR	54 % TR
Nges	1830 mg/L
P <sub>ges</sub>	56 mg/L
Essigsäure-Äquivalent	108 mg/L

Tabelle 12: Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter des gesiebten Faulschlamms.

Die Leach Bed Reaktoren wurden zunächst mit je 1,75 kg Frischmasse (Grünschnitt/Wiesenschnitt aus dem Wiesental in Bochum, Mai 2012, 1. Schnitt) befüllt. Die Parameter des Wiesenschnittes sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter der Wiesenschnitte.

	Parameter	Wert
	CSBhom	1090 g/kgғм
Wildwiese (Mai 2012)	TR	224 g/kgғм
	oTR	87 % TR
	CSB <sub>hom</sub>	1180 g/kg <sub>FM</sub>
Wildwiese (Juli 2012)	TR	162 g/kg <sub>FM</sub>
	oTR	85 % TR
	CSB <sub>hom</sub>	890 g/kg <sub>FM</sub>
Wildwiese (Oktober 2012)	TR	375 g/kg <sub>FM</sub>
	oTR	52 % TR
	CSB <sub>hom</sub>	1010 g/kg <sub>FM</sub>
Wildwiese (Mai 2013)	TR	230 g/kg <sub>FM</sub>
	oTR	78 % TR



Daraufhin erfolgte eine Einfahrphase, in der der Wiesenschnitt nicht ausgetauscht wurde und auch keine Frischwasserzugabe erfolgte. Nach 2 Wochen wurde begonnen, die Reaktoren wechselseitig neu zu beschicken (zunächst je 1,75 kg<sub>FM</sub>). Des Weiteren wurde in den ersten 3 Wochen lediglich die interne Rezirkulation des Leach Bed Systems angeschaltet. Dadurch sollten sich die organischen Säuren zunächst im Reaktor akkumulieren. Ab dem 12. Versuchstag wurden dem System daraufhin zunächst 2,1 Liter Frischwasser hinzugefügt. Um das Volumen in dem Reaktor konstant bei 30 Litern zu halten, wurden täglich ebenfalls 2,1 Liter Leachate abgezogen.

Nachdem die Einfahrphase abgeschlossen war, erfolgte nach der Stabilisierung des Systems die sukzessive Steigerung der Raumbelastung. In Tabelle 14 sind die dazugehörigen Daten dargestellt. Die Steigerung der Raumbelastung erfolgte in einem Abstand von etwa 4 Wochen.

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Stufe	Frischmasseeinsatz [kg]	Organische Raumbelastung [kg₀⊤ʀ/(m³ · d)]
1	1,75	0,75
2	2,00	0,80
3	2,25	0,90
4	2,50	1,00

Tabelle 14: Eingesetzte Frischmassemengen und resultierende organische Raumbelastung.

Während der ersten zwei Wochen der Inbetriebnahme wurden täglich Proben genommen und sowohl der chemische Sauerstoffbedarf (CSB) also auch die organischen Säuren im Leachate gemessen. Danach erfolgte die Probenahme wöchentlich vor der Neubefüllung des Systems. Nach einer Laufzeit von ca. sechs Monaten wurde die Probenahme auf zweimal wöchentlich (vor der Neubefüllung und einen Tag nach der Neubefüllung) umgestellt. Wöchentlich wurden das Leachate und der Gärrest beprobt und zusätzlich einmal in der Woche (einen Tag nach der Neubefüllung) ebenfalls das Leachate. Der Gärrest wurde nach Beendigung des Zyklus gewogen. Die Parameter, die nach der Einfahrphase ermittelt wurden, sind in Tabelle 15 illustriert.

Tabelle 15: Analyseparameter des Leach Bed Systems.

Probenahmestelle	Parameter	Intervall
	Nges, NH4-N, Pges, oPO4-P	Wöchentlich
Im Leach Bed System (Leachate)	CSBhom, CSBfilt, org. Säuren	Zweimal wöchentlich (nach einem halben Jahr Betriebszeit)
Gärrest	TR, oTR, CSBhom, Nges, Pges	Wöchentlich (wechselseitig)

Sowohl der Gärrest als auch das Leachate wurden mikrobiologisch untersucht. Die Probenahme erfolgte unregelmäßig nach der Umstellung einzelner Systemparameter.



# UASB-Reaktor

Der Reaktor wurde zu Beginn der Einfahrphase mit dem Faulschlamm der Faulbehälter der Kläranlage Bochum-Ölbachtal angeimpft (10 L) und bis zum Überlauf mit Leitungswasser befüllt. Der Faulschlamm besaß die folgenden Ausgangsparameter (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter des Faulschlamms der Kläranlage Bochum-Ölbachtal.

Parameter	Faulschlamm
CSBhom	6900 mg/L
CSB <sub>filtr</sub>	880 mg/L
TR	22,9 g/kg
oTR	54 % TR
N <sub>ges</sub>	1810 mg/L
Pges	35 mg/L
Essigsäure-Äquivalent	300 mg/L

Es wurde zunächst eine Temperatur von 35 °C eingestellt. Die Pumpe wurde so eingestellt, dass sie eine Fördermenge von 12 L/d in den UASB pumpte. Als Substrat wurde synthetisches Abwasser verwendet (Tabelle 17).

Verbindung	Einwaage pro Liter in mg	Einwaage pro 12 L in mg/L	Einwaage in g für 3 L Konzentrat (140 mL/d)	Einwaage in g für 9 L Konzentrat (280 mL/d)
Harnstoff	156	1871,5	37,43	112,29
NH <sub>4</sub> CI	21,7	260,1	5,2	15,6
Na-Acetat oder	134,9	1619,1	32,38	97,14
Na- Acetat · 3H <sub>2</sub> O	223,8	2685,5	53,71	161,13
Pepton	29,6	355,2	7,1	21,3
MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	49,3	592	11,84	35,52
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	39,8	477,4	9,55	28,65
FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	9,9	118,3	2,37	7,11
Stärke	110	1320	26,4	79,2
Milchpulver	190	2280	45,6	136,8
Hefe	88,8	1065,7	21,31	63,93
Kaffeeweißer	150	1800	36	108
$MnSO_4 \cdot H_2O$	0,2	2,2	0,044	0,132
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,6	6,9	0,137	0,411

Tabelle 17: Zusammensetzung des synthetischen Abwassers für den Einsatz im UASB-Reaktor.



Die CSB-Zulauffracht lag zunächst bei 8,1 g/d. Dies ergibt sich aufgrund der Annahme, dass das System für 0,1 Einwohner ausgelegt ist. Häusliches Abwasser weist die folgenden Parameter auf (siehe Tabelle 18).

Parameter	Urin (Median) [g/(E · d)]	Fäzes (Median) [g/(E · d)]	Grauwasser (Median) [g/(E · d)]	Gesamt [g/(E · d)]	Nach der VK (bei t <sub>∨K</sub> = 1,5 h) [g/d]
CSB	10	60	47	117	≈ 78
N	10,4	1,5	1,0	12,9	≈ 8,6
Р	1,0	0,5	0,5	2,0	≈ 1,3

Tabelle 18: Parameter häuslichen Abwassers nach DWA (2008).

Nach der Einfahrphase wurde der Volumenstrom des UASB-Reaktors auf 48 L/d erhöht und somit eine CSB-Zulauffracht von 32,4 g/d eingestellt. Die Temperatur des UASB-Reaktors wurde im Zuge der Umstellung des Volumenstroms auf 25 °C reduziert. Der Ablauf des UASB-Reaktors wurde wöchentlich beprobt. Das Schlammbett wurde ebenfalls analysiert, um die Eigenschaften des Schlammes im Reaktor beurteilen zu können. Der Schlamm konnte dabei aus drei verschiedenen Höhen des Reaktors entnommen werden. Die Probenahme erfolgte unregelmäßig nach der Änderung einzelner Systemparameter. Die Analyseparameter, welche regelmäßig ermittelt wurden, sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Analyseparameter des UASB-Reaktors.

Probenahmestelle	Parameter	Intervall
Ablauf UASB-Reaktor	CSB <sub>hom</sub> , CSB <sub>filtr.</sub> , org. Säuren, N <sub>ges</sub> , NH4-N, P <sub>ges</sub>	Wöchentlich
	oPO <sub>4</sub> -P	Monatlich
Schlammbett	TR, oTR	unregelmäßig

## Mini-UASB-Reaktor

Der Betrieb des Mini-UASB-Reaktors diente zur Untersuchungen des Hygienisierungsgrad, bzw. der Keimelimination im Hinblick auf *E. coli* und Enterokokken bei einer Betriebstemperatur von 35 °C. Aus diesem Grund wurde der Mini-UASB-Reaktor anstelle des synthetischen Abwassers mit kommunalem Abwasser der Kläranlage Bochum-Ölbachtal betrieben sowie mit Faulschlamm aus den Faulbehälter der gleichnamigen Kläranlage angeimpft. Der Faulschlamm besaß zur Zeit der Versuchsdurchführung im Mittel die folgenden Ausgangsparameter (Tabelle 20).

Tabelle 20: Zur Zeit der Versuchsdurchführung Ausgangskonzentrationen ausgewählter Parameter des Faulschlamms für den Mini-UASB-Reaktor.

Parameter	Faulschlamm
CSBhom	1477 mg/L
CSBfiltr	1142 mg/L
TR	31,3 g/kg
$NH_4$	44 mg/L



Das verwendete kommunale Abwasser hatte im Mittel eine CSB-Konzentration von 179 mg/L, eine NH<sub>4</sub>-Konzentration von 45 mg/L und eine Gesamtstickstoffkonzentration von 49 mg/L. Der Volumenstrom im Zulauf des Mini-UASB-Reaktors wurde auf 12 L/d eingestellt, so dass die CSB-Zulauffracht im Mittel bei 2,14 g/d lag.

Um die Konzentration der der Indikatororganismen *E. coli* und Enterokokken messen zu können, wurde während der ersten acht Wochen der Einfahrphase des UASB-Reaktors Proben entnommen. Hierbei wurde das sogenannte Most Probable Number (MPN) Verfahren nach EN ISO 9308-3 mit Mikrotiterplatten der Firma Bio-Rad Laboratories GmbH, München, durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein statistisches fluoreszenzoptisches Verfahren (Schmidtlein et al., 2015).



Abb. 19: Fluoreszierende Mikrotiterplatten (MPN-Verfahren) nach Auftragung einer Abwasserprobe aus dem Mini-UASB-Reaktor.

Eine Mikrotiterplatte besteht aus insgesamt 96 Vertiefungen, in denen sich ein getrocknetes Nährmedium befindet. Die Aufteilung der Vertiefungen auf einer Platte ergibt sich zu 12 Reihen mit jeweils acht Vertiefungen. Die sich auf der Platte befindlichen Vertiefungen sind durch eingravierte Planquadrate gekennzeichnet, so dass eine Einteilung in Verdünnungsstufen vorgenommen werden kann. Je nach der zu erwartenden Keimzahl werden die 96 Vertiefungen in zwei, vier oder sechs Verdünnungsstufen untereilt. Die Probenverdünnungen werden anhand der Probenherkunft (Badegewässer, Oberflächengewässer, Abwässer) in drei Kategorien eingeteilt, wobei Abwässer am stärksten verdünnt werden müssen mit insgesamt sechs Stufen. Nach Auftragen einer Probe wird der sich im Nährmedium befindliche Stoff 4-Methly-umbelliferyl- $\beta$ -D-Glucuronid (MUG) durch das nur bei *E. coli* Bakterien vorkommende Enzym  $\beta$ -Glucuronidase gespalten und es entsteht das Spaltprodukt Methylumbelliferon. Letzteres erzeugt eine Fluoreszenz im UV-Licht bei 366 nm. Enterokokken katalysieren 4-Methly-umbelliferyl- $\beta$ -D-Glucuronid zu 4-Methyl-umbelliferyl- $\beta$ -D-Glucosid, welches ebenfalls unter



UV-Licht fluoreszierend wirkt. Anhand von Statistiktabellen kann aus der Anzahl der positiven Röhrchen (fluoreszierende Röhrchen, vgl. Abb. 19) eine Kennzahl bestimmt werden, die die wahrscheinliche Anzahl (MPN) der in 100 ml Abwasser enthaltenen Bakterien mit einem Konfidenzintervall von 95 % angibt.

## Batchversuche

Die Batch-Versuche wurden jeweils über einen Zeitraum von etwa zwei Monaten bei 35 °C betrieben. Es wurden verschiedene städtische Substrate eingesetzt. Die Liste der eingesetzten Substrate sowie deren CSB-Gehalt sind in Tabelle 21 dargestellt.

Substrat	CSB [g/kg]	TR [g/kg]	oTR [% TR]
Esche	1210	679	90
Bambus	4700	49	43
Buche	1230	348	92
Birke	1390	463	94
Kastanie	1160	730	87
Wiesenknäuelgras	1090	197	92
Wiesenkerbel	944	142	88
Wiesenbärenklau	1100	145	87
Ackerkratzdistel	1050	196	90
Löwenzahn	1170	161	89
Mehrschnittrasen I (geerntet am 02.05.2013)	1130	245	86
Mehrschnittrasen II (geerntet am 14.06.2013)	1090	218	81
Mehrschnittrasen III (geerntet am 04.07.2013)	1090	260	80
Mehrschnittrasen IV (geerntet am 05.09.2013)	1180	479	85
Giersch	1125	210	91
jap. Staudenknöterich	1200	128	90
gem. Rainkohl	1160	281	94
Linde	1150	392	89
Beifuß	1160	238	92
gr. Brennnessel	992	150	80
Spitzahorn	1150	350	91
Platane	1240	608	92
Spitzwegerich	1130	168	93
Wiesenschafgarbe	1200	219	90

Tabelle 21: Eingesetzte städtische Substrate aus dem Emscher Landschaftspark.

Als Inokulum wurde Faulschlamm der Kläranlage Bochum-Ölbachtal (Ruhrverband, Essen) verwendet. Dieser wurde zunächst homogenisiert, portioniert und bis zur Verwendung eingefroren gelagert. Sechs Tage vor Beginn der Batch-Versuche wurde der Schlamm aufgetaut und über einen Zeitraum von fünf Tagen ausgefault.

Zu Beginn der Batch-Versuche wurden 400 mL ausgefaulter Schlamm in die Flaschen gefüllt. Der Schlamm wurde dabei auf einem Magnetrührer kontinuierlich gerührt, um ein Absetzen des Schlamms zu vermeiden und so eine möglichst homogene Zusammensetzung des Schlamms zu gewährleisten. Danach wurde die zuvor ermittelte Masse des jeweiligen Substrats hinzugefügt.



Die Masse des Substrates wurde so eingestellt, dass der CSB-Gehalt des Substrates einem CSB-Gehalt von etwa 13,4  $g_{CSB}$  entsprach und somit bei allen Batch-Versuchen gleich hoch war. Zuletzt wurde der Inhalt der Flasche auf ein Volumen von 700 mL mit Wasser aufgefüllt. Um den verbleibenden Sauerstoff nach dem Schließen der Flasche möglichst vollständig entfernen zu können, wurde der Flasche Stickstoff hinzugefügt. Dabei wurde zunächst bei geöffnetem Deckel für ca. fünf Minuten Gas hinzugefügt. Der Deckel wurde daraufhin zügig geschlossen und dann wurde durch die beiden Kugelhähne nochmals Gas hinzugefügt. Durch die Anordnung der Kugelhähne in einem 90°-Winkel sollte gewährleistet werden, dass es nicht zu Kurzschlussströmungen kommt und der Restsauerstoff ausgespült werden kann.

Da die Flaschen lediglich für einen Überdruck von 1,5 bar ausgelegt sind, wurde regelmäßig, spätestens bei Erreichen dieses Druckes, Gas abgelassen. In regelmäßigen Abständen (einmal pro Woche) wurden Gasproben genommen und analysiert.

Nach einer Aufenthaltszeit von acht bis neun Wochen wurde der jeweilige Versuch beendet. Es wurde ein letztes Mal Gas entnommen und analysiert. Der Gärrest wurde ebenfalls vollständig entnommen, gewogen (ab den 4. Batch-Versuchen) und dem Labor zur Analyse übergeben. Es wurden die Parameter TR, oTR und CSB des Gärrestes ermittelt.



## Versuchsauswertung

## Leach Bed System

Das Leach Bed System konnte über einen Zeitraum von 200 Tagen störungsfrei betrieben werden. Innerhalb dieses Versuchszeitraums wurde die Substratbelastung dreimal erhöht, von anfänglichen 1,75 kg<sub>FM</sub> auf 2,00 kg<sub>FM</sub> je Reaktor, daraufhin auf 2,25 kg<sub>FM</sub> und schließlich auf 2,50 kg<sub>FM</sub> je Leach Bed Reaktor. Infolge der Erhöhung der Substratbelastung konnte die Biogasproduktion gesteigert werden und auch die damit verbundene Methangasproduktion (vgl. Abb. 20 & Abb. 21).



Abb. 20: Darstellung der Biogasproduktion im Leach Bed System über einen Zeitraum von 200 Versuchstagen in Abhängigkeit steigender Substratbelastung.

Bei einer Substratbelastung von 1,75 kg<sub>FM</sub> je Reaktor konnten etwa 15 L<sub>N, Biogas</sub>/d produziert werden. Durch die Erhöhung der Substratbelastung auf 2,00 kg<sub>FM</sub> konnte eine Steigerung um etwa 25 % auf 20 L<sub>N, Biogas</sub>/d erreicht werden. Eine weitere Steigerung der Substratbelastung auf 2,25 kg<sub>FM</sub> steigerte den Biogasertrag nochmals erheblich um etwa 43 % auf 35 L<sub>N, Biogas</sub>/d. Eine letztmalige Steigerung der Substratbelastung auf 2,50 kg<sub>FM</sub> zeigte jedoch keine nennenswerte Erhöhung der Biogasausbeute. Bei der höchsten Substratbelastung lag die tägliche Biogasproduktion zwischen 25 und 37 L<sub>N, Biogas</sub>/d. Durch die sukzessive Erhöhung der Substratbelastung konnte nicht nur die Biogasproduktion gesteigert werden, sondern auch die damit verbundene Methangasausbeute (Abb. 21). Entscheidend hierbei ist der Methananteil im Biogas, welcher durchschnittlich bei etwa 45 ± 7 % lag.

Endbericht Teilprojekt 06 – Cluster 02





Abb. 21: Darstellung der Methanproduktion im Leach Bed System über einen Zeitraum von 200 Versuchstagen in Abhängigkeit steigender Substratbelastung.

Die Substratbelastung von 1,75 kg<sub>FM</sub> je Reaktor erzielte nach einer Anstiegsphase innerhalb der ersten 30 Tage einen Methanertrag zwischen 3 L<sub>N, Methan</sub>/d und 5 L<sub>N, Methan</sub>/d. Durch die Erhöhung der Substratbelastung auf 2,00 kg<sub>FM</sub> nach 65 Tagen konnte die Methanausbeute auf bis zu 8 L<sub>N, Methan</sub>/d gesteigert werden. Durch eine weitere Erhöhung der Substratbelastung auf 2,25 kg<sub>FM</sub> wurde eine größere Bandbreite der Methanausbeute von 5 L<sub>N, Methan</sub>/d bis 15 L<sub>N, Methan</sub>/d erzielt. Durch eine abschließende Erhöhung der Substratbelastung auf 2,50 kg<sub>FM</sub> konnte keine signifikante Steigerung des Methanertrags gegenüber der vorherigen Substratbelastung erreicht werden. Auch hier schwankte die Methanausbeute größtenteils zwischen 5 L<sub>N, Methan</sub>/d und 15 L<sub>N, Methan</sub>/d. Im Zeitraum zwischen Tag 150 und Tag 200 verringerte sich der Schwankungsbereich auf 5 L<sub>N, Methan</sub>/d bis 10 L<sub>N, Methan</sub>/d.

Der Temperaturverlauf der Reaktoren konnte über den gesamten Zeitraum möglichst konstant bei 35 °C gehalten werden und gewährleistete somit mesophile Betriebsbedingungen (vgl. Abb. 22). Der Schwankungsbereich innerhalb der 200 Tage lag zwischen 33 °C und 37 °C. Der Verlauf des pH-Wertes in den Reaktoren lag im Zeitraum der Versuche zwischen pH 6 und pH 7. Es erfolgte zwar ein leichter Anstieg über den gesamten Versuchszeitraum hinweg, dennoch blieb der pH Wert im neutralen Bereich.





Abb. 22: Leach Bed Temperaturverlauf und pH-Werte.

Bei der Gegenüberstellung des Konzentrationsverlaufs der organischen Säuren und des pH-Wertes wurde ein gegensätzlicher Verlauf beobachtet (Abb. 23).



Abb. 23: Gegenüberstellung der organischen Säuren und des pH-Wertes im Leach Bed System.

Jedem Maximum der essigsäureäquivalenten Konzentration lag ein Minimum des pH-Wertverlaufs gegenüber. Beim Anstieg der essigsäureäquivalenten Konzentration von 0 mgHAc/L zu Beginn auf 800 mgHAc/L nach zwei Tagen ergab sich ein Absinken des pH-Werts von 6,8 auf 6,6. Beim darauf folgenden Absinken der essigsäureäquivalenten Konzentration auf 200 mgHAc/L nach sieben Tagen wurde ein Anstieg des pH-Werts auf 7 verzeichnet. Eine Wiederholung des Zyklus erfolgte alle sieben Tage. Nach jedem Konzentrationsanstieg erfolgte



ein Absinken auf einen Wert nahe null. Die maximale essigsäureäquivalente Konzentration lag nach acht Tagen bei etwa 1250 mgHAc/L. Bei der Gegenüberstellung der organischen Säuren und der CSB Konzentration wurde ein nahezu identischer Verlauf festgestellt. Jedem Maximum im CSB Konzentrationsverlauf kann ein Maximum des Essigsäurekonzentrationsverlaufs zugeordnet werden. Beim Anstieg der CSB Konzentration von 1000 mg/L auf 3000 mg/L innerhalb der ersten zwei Tage stieg ebenfalls die Essigsäurekonzentration von 0 mgHAc/L auf 800 mgHAc/L an. Darauf folgt das Absinken beider Kurven auf eine CSB Konzentration von 1250 mg/L und eine Essigsäurekonzentration von 1500 mgHAc/L nach sieben Tagen. Dieser Zyklus wiederholt sich ebenfalls alle sieben Tag (Abb. 21).



Abb. 24: Gegenüberstellung der organischen Säuren und der CSB Konzentration im Leach Bed System.

Bei der Gegenüberstellung der Konzentration der organischen Säuren und des Methangehaltes im Biogas (siehe Abb. 25) ist zu erkennen, dass die Konzentration der organischen Säuren mit steigendem Methangehalt im Biogas sinkt. Der Verlauf des Methangehaltes ähnelt dem des pH-Wertes sehr stark. So liegt der Methangehalt zu Beginn des Zyklus bei etwa 30 % und steigt dann sukzessive bis zu einem Methangehalt von ca. 53 % an. Zu Beginn des nächsten Zyklus fällt der Methangehalt wieder ab und der Anstieg des Gehaltes wiederholt sich. Zu Beginn des Zyklus wird Sauerstoff in das System eingetragen, da das Substrat wechselseitig erneuert wird, der Methangehalt im Gas ist demnach niedriger. Der Sauerstoff im System wird relativ schnell abgebaut und es entsteht ein anaerobes Milieu. Der neutrale pH-Wert, der in dem Leach Bed System vorherrscht, bietet den Methanogenen optimale Lebensbedingungen. Durch die Stoffwechselprozesse der Methanogenen wird Methan produziert, so dass der Methangehalt im Biogas mit zunehmendem pH-Wert und abnehmendem Sauerstoffgehalt steigt. Die gebildeten organischen Säuren werden demnach von den methanogenen Mikroorganismen abgebaut.





Abb. 25: Gegenüberstellung der Konzentration der organischen Säuren und des Methangehaltes im Leach Bed System.

#### Einsatz von 2-Bromethansulfonsäure Natriumsalz als Hemmstoff im Leach Bed System

Die bisher erworbenen Ergebnisse über den Betrieb des Leach Bed Systems zeigten, dass das Leach Bed System als einstufiges Verfahren ausreichend wäre Biogas zu produzieren. Dieser Effekt war, aufgrund der eingestellten Betriebsparameter (anaerobe mesophile Bedingungen), zu erwarten. Trotzdem ist die deutliche Biogasproduktion in der ersten Stufe des Gesamtsystems ein unerwünschter Nebeneffekt, da durch ein zweistufiges System die Biogasausbeute um ein vielfaches besser sein kann. Aus diesem Grund bietet es sich für das Leach Bed System an, einen Hemmstoff einzusetzen, um die am Prozess der Methanogenese beteiligten Archaeen selektiv zu hemmen und das Leach Bed als reinen Versäuerungsreaktor zu nutzten. Auf diese Weise kann die Konzentration flüchtiger organischer Säuren erhöht werden. Bisherige Hemmstrategien setzten auf pH-Modifikationen, Produktinhibierung, oder auf eine künstliche Belüftung des Systems (Bouallagui et al., 2004; Han et al., 2005; Lim & Wang, 2013). In der hier vorliegenden Studie jedoch kommt der selektive Hemmstoff 2-Bromethansulfonsäure (BES) zum Einsatz, der bereits in vorausgegangen Studien erfolgreich eingesetzt wurde, jedoch in unterschiedlichen Konzentrationen und mit unterschiedlichen Wirkungsgraden (vgl. Tabelle 22). Aus diesem Grund wurde für den Betrieb des Leach Bed Systems zunächst in einem Eudiometerversuch die optimale Hemmstoffkonzentration ermittelt.



Tabelle 22: Bisherige Anwendungsbereiche von BES mit den entsprechend angewandten Konzentrationen. Der angegebene Wirkungsgrad bezieht sich auf die Aktivität der jeweiligen Methanogenen (Kosse et al., 2015a).

Ziel/Anwendung	Angewandte Konzentration	Angegebener Wirkungsgrad [%]	Quelle
Methanobacterium thermoautotrophicum	0,0079 mmol/L	50	(Gunsalus et al., 1978)
Methanosarcina (Stamm 227), Methanotrix spp., Methanobrevibacter ruminantium	0,001 mmol/L	100	(Balch & Wolfe, 1979; Smith & Mah, 1978; Zehnder et al., 1980)
Pansen-Ökosystem	0,01 mmol/L, 0,03 mmol/L	100	(Nollet et al., 1997)
Methanosarcina (Stamm 227)	> 0,01 mmol/L	41	(Smith & Mah, 1978)
acetoklastische Methanogene	0,6 mmol/L	60	(Bouwer & McCarty, 1983)
Methanobacterium sp., Methanothrix sp.	1 mmol/L 50 mmol/L	100	(Zinder et al., 1984)
Anoxische marine Sedimente	10 mmol/L, 50 mmol/L	0	(Alperin & Reeburgh, 1985)
"Paddy Soil" (anthropogen geprägter/gebildeter Boden unter Nassreisanbau)	25 mmol/L	100	(Nozoe, 1997)
Methanogene	0,0005 mmol/L	100	(Zehnder et al., 1980; Zehnder & Brock, 1979)
Methanogene	50 mmol/L	100	(Aguilar et al., 1995)
acetoklastische Methanogene	10 mmol/L	100	(Chidthaisong & Conrad, 2000; Conrad et al., 2000)

Abb. 26 zeigt die Ergebnisse aus dem Eudiometerversuch. Das Diagramm zeigt, dass die Biogasproduktion ohne Zusatz von BES als Hemmstoff stetig ansteigt von anfänglichen 0,220 L<sub>N</sub>/d bis hin zu 1,150 L<sub>N</sub>/d. Bereits bei der niedrigsten BES-Konzentration von 10 mM ist bereits eine hemmende Wirkung festzustellen. Hier betrug die Biogasproduktion anteilig  $33 \pm 7$  % des ungehemmten Ansatzes. Die höchste angewandte Hemmstoffkonzentration von 50 mM zeigte die stärkste Hemmwirkung mit einer Biogasproduktion im Bereich von 0,033 L<sub>N</sub>/d zu Beginn bis 0,325 L<sub>N</sub>/d zum Ende des Experiments. Damit konnte die Biogasproduktion um etwa 80 % gesenkt werden im Vergleich zum ungehemmten Ansatz. Die Ergebnisse für den Ansatz mit 40 mM waren ähnlich denen für 50 mM. Hier lag die Biogasproduktion im Bereich von 0,035 L<sub>N</sub>/d bis 0,280 L<sub>N</sub>/d. Unter der Berücksichtigung der Standardabweichung ( $\sigma = 5$  %) brachte das Experiment statistisch eine optimale Hemmstoffkonzentration von 40 mM BES hervor, welche nun in den Betrieb des Leach Bed Systems integriert wurde. Hierzu wurde BES zu Beginn der Anlaufphase dem Zwischenspeicher des Leach Bed Systems zu dosiert und über die Pumpen im System gleichmäßig verteilt.

Endbericht Teilprojekt 06 – Cluster 02





Abb. 26: Eudiometerversuch zur Bestimmung der optimalen BES-Hemmkonzentration (Kosse et al., 2015a).

In Abb. 27 sind die jeweiligen Anlaufphasen des Systems (ungehemmt/gehemmt) miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass durch den Einsatz von 40 mM BES die Biogasproduktion zum Erliegen kommt, während der ungehemmte Ansatz sukzessive ansteigt.



Abb. 27: Vergleich der Anlaufphasen des Leach Bed Systems unter BES Einfluss und ungehemmt (Kosse et al., 2015a).

Endbericht Teilprojekt 06 – Cluster 02





Abb. 28: Darstellung der Konzentration organischer Säuren im Leachate unter Einfluss des Hemmstoffes 2-Bromethansulfonsäure (Kosse et al., 2015a).

Als positive Konsequenz aus der selektiven Hemmung konnte eine erhöhte Konzentration an flüchtigen organischen Säuren im Leachate festgestellt werden, welche zudem relativ konstant zwischen 1700 mg/L und 2000 mg/L lag für Essigsäure (vgl. Abb. 28). Daraus kann geschlossen werden, dass die methanogenen Archaeen erfolgreich selektiv gehemmt wurden, während die zur Versäuerung benötigten Mikroorganismen weiterhin aktiv waren. Obwohl während der Anlaufphase das Substrat insgesamt zweimal gewechselt wurde für beide Reaktoren (Versuchstag 14 und 21), konnte kein negativer Einfluss auf den Hemmeffekt oder auf die Konzentration organischer Säuren festgestellt werden. Demnach muss BES als Hemmstoff nur einmalig zugegeben werden, um den gewünschten Hemmeffekt zu erzielen und aufrechtzuerhalten. Diese Form der Optimierung bei einem Leach Bed System wurde, soweit bisher bekannt, erstmalig durchgeführt.

## Simulation des Massenabbaus im Leach Bed System

Die anaerobe Vergärung ist ein komplexer biologischer Prozess, der die Einbeziehung einer Vielzahl von Mikroorganismen benötigt. Mathematische Modelle können für das Verständnis der einzelnen Prozessschritte sehr nützlich sein (Koch et al., 2010; Lübken et al., 2007c). Nach erfolgreicher Kalibration können mathematische Modelle Vorhersagen zum Prozessverhalten bei variierenden äußeren Randbedingungen treffen. Ein solches Modell ist das "IWA Anaerobic Digestion Model No. 1" (ADM1) (Batstone et al., 2002), das über die Jahre zum Standardmodel für die Modellierung anaerober Prozesse geworden ist. Die anaerobe Vergärung verschiedenster Substrate wurde bisher mit dem ADM1 simuliert, wie beispielsweise Rindergülle, Mais,



Grassilage oder Wasserpflanzen (Amon et al., 2007b; Amon et al., 2007a; Lübken et al., 2007c; Myint et al., 2007; Schoen et al., 2009; Wichern et al., 2009). Aus diesem Grund wurde das ADM1 im Rahmen dieses Forschungsvorhabens gewählt, um den Verlauf der Biogas- und Methangasproduktion in den Leach Bed Reaktoren, sowie die CSB-Gesamtkonzentration im Leachate, die NH<sub>4</sub>-N Konzentration im Leachate und der Verlauf des pH-Wertes im Leachate nachzubilden. Alle nachstehenden Modellierungen des Leach Bed Systems wurden mit der Software SIMBA# durchgeführt. SIMBA# (ifak e.V., Magdeburg, Deutschland) ist eine eigenständige Simulationsumgebung zur Modellierung biochemischer Transformationsprozesse in Abwassersystemen, Kläranlagen, Flüssen und Biogasanlagen.



Abb. 29: Darstellung der gemessenen und simulierten Biogasproduktion (Lübken et al., 2015).

Die gemessene und simulierte Biogas- und Methangasproduktion ist in Abb. 29 und Abb. 30 dargestellt. Hierbei verlaufen die gemessenen und simulierten Methangaskurven etwa 50 % niedriger im Vergleich zu den Biogaskurven, was auf die Zusammensetzung des Biogases zurückzuführen ist. Der zackenförmige Verlauf der simulierten Kurven ist hierbei auf den 14tägigen Betriebszyklus des Leach Bed Systems zurückzuführen. Innerhalb dieses Zyklus werden zunächst organische Säuren produziert und anschließend in Biogas umgewandelt. Ist der Vorrat an organischen Säuren erschöpft, sinkt auch die Biogasproduktion wieder ab.





Abb. 30: Darstellung der gemessenen und simulierten Methangasproduktion (Lübken et al., 2015).

Auffallend bei beiden Darstellungen ist, dass durch die Simulation der Trend der gemessenen Daten wiedergegeben werden kann, jedoch schwanken die simulierten Ergebnisse weitaus geringer als die real gemessenen Werte. Zudem ist die Erhöhung der Substratbelastung bei den gemessenen Methan- und Biogaswerten deutlich ausgeprägter, während die simulierten Ergebnisse nur einen sehr geringen Anstieg andeuten. Insbesondere bei den simulierten Biogaswerten ist kein Unterschied zwischen der Substratbelastung von 2,25 kg<sub>FM</sub> (Versuchstag 106) und 2,50 kg<sub>FM</sub> (Versuchstag 134) zu erkennen. Abb. 31 vergleicht die gemessene und simulierte CSB-Gesamtkonzentration im Leachate. Es ist offensichtlich, dass die Ergebnisse aus der Simulation den Verlauf der CSB-Konzentration nicht wiedergeben können. Während die gemessenen CSB-Werte über einen großen Konzentrationsbereich streuen, steigen die simulierten CSB-Werte stetig an von anfänglichen 1000 mg/L bis zu 4000 mg/L. Dabei zeigt sich auch hier ein zackenförmiger Verlauf, der auf den wechselseitigen Ablauf von der Produktion organischer Säuren und deren Abbau zu Methangas hinweist. Darüber hinaus ist die CSB-Konzentration zu einem gewissen Grade beeinflusst durch lose Partikel, die aus den Leach Bed Reaktoren in den Zwischenspeicher gelangen. Das Model berücksichtigt diesen Effekt bereits durch die Einführung eines Abriebfaktors, jedoch kann dieser die realen Gegebenheiten nur annähernd wiederspiegeln.

Endbericht Teilprojekt 06 – Cluster 02





Abb. 31: Darstellung der gemessenen und simulierten CSB-Gesamtkonzentration im Leachate (Lübken et al., 2015).

Abb. 32 zeigt die Simulation der Ammoniumstickstoffkonzentration im Leachate und vergleicht diese mit den gemessenen Konzentrationen im Leachate.



Abb. 32: Darstellung der gemessenen und simulierten Ammoniumstickstoffkonzentration im Leachate (Lübken et al., 2015).

Obwohl die Simulationsergebnisse den gleichen Trend wiederspiegeln wie die gemessenen Werte, liegen die Simulationsergebnisse um etwa 50 mg/L höher. Eine Absenkung der Ausgangskonzentration (Versuchstag 0) um 50 mg/L hätte eine bessere Übereinstimmung von



gemessenen und simulierten NH<sub>4</sub>-N Konzentrationen zur Folge, jedoch tendiert das angewandte Model unter diesen Startvoraussetzungen zur Instabilität. Nichtsdestoweniger zeigen auch hier die simulierten Ergebnisse einen zackenförmigen Verlauf, der wie auch zuvor erwähnt auf das Wechselspiel zwischen dem Aufbau organischer Säuren und deren Umwandlung zu Biogas zurückzuführen ist.Abb. 33 stellt die simulierten pH-Werte im Leachate gegenüber den gemessen Werten dar.



Abb. 33: Darstellung der gemessenen und simulierten pH-Werte im Leachate (Lübken et al., 2015).

Während die gemessenen pH-Werte in einem Bereich zwischen pH 6 und pH 7 verlaufen, liegen die simulierten pH-Werte nahe pH 6,5. Durch die Simulation lassen sich demnach die gemessenen pH-Werte sehr gut darstellen. Wie auch bei allen anderen simulierten Parametern lässt sich auch hier ein zackenförmiger Verlauf feststellen, der jedoch weitaus weniger ausgeprägt erscheint. Da der pH-Wert stark von der Konzentration organischer Säuren im Leachate abhängig ist, ist der Verlauf der Simulationskurve auf deren Produktion und Abbau zurückzuführen.

## UASB-Reaktor

In den ersten Wochen der Einfahrphase unter mesophilen Betriebsbedingungen lag die hydraulische Aufenthaltszeit im UASB-Reaktor bei 35,4 Stunden, eingestellt durch den täglichen Volumenstrom von 12 L/d. Die tägliche CSB-Fracht war durch das synthetische Abwasser auf 8,1 g/d (0,7 g/L CSB<sub>hom</sub>) eingestellt, so dass sich eine CSB-Raumbelastung von 0,47 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) ergab. Es konnte zunächst eine konstante CSB-Eliminationsleistung von etwa 90 % erzielt werden (siehe Abb. 34).





- --- CSB<sub>hom</sub> Zulauf [mg/L] - --- - CSB<sub>hom</sub> Ablauf [mg/L] - --- - CSB<sub>hom</sub> Elimination [%] ---- CSB<sub>in</sub> Ablauf [mg/L]

Abb. 34: Darstellung der CSB-Konzentrationen im Zu- und Ablauf des UASB-Reaktors und der Eliminationsleistung. Zwischen Versuchstag 95 und 230 konnten keine Versuchsergebnisse aufgezeichnet werden.

Die gesamt CSB-Zulaufkonzentration lag im Mittel konstant bei etwa 700 mg/L (durch das synthetische Abwasser eingestellt). Im Ablauf des UASB-Reaktors wurde eine mittlere CSB<sub>hom</sub>-Konzentration von etwa 70 mg/L gemessen und eine mittlere CSB<sub>filt</sub>-Konzentration von etwa 52 mg/L. Aufgrund dessen das beide CSB-Fraktionen sehr nah beieinander liegen kann darauf geschlossen werden, dass der Ablauf feststofffrei war und sich die Biomasse im System halten konnte. Nichtsdestotrotz konnte eine Pelletisierung im UASB-Reaktor nicht erreicht werden, was auf die geringe CSB-Belastung des synthetischen Abwassers zurückzuführen ist. Die vergleichsweise hohe mittlere CSB-Eliminationsleistung von 93 % führte zu einer mittleren Biogasproduktion von ca. 2  $L_N$ /d und zu einer Methanproduktion von 1,7  $L_N$ /d, bzw. eines CSB-spezifischen Methanertrages von 0,21  $L_{CH4}/(g_{CSB} \cdot d)$  (Abb. 35).





Abb. 35: Darstellung der Biogasproduktion und der Methanproduktion im UASB-Reaktor. Zwischen Versuchstag 95 und 230 konnten keine Versuchsergebnisse aufgezeichnet werden.

Die Ergebnisse der Einfahrphase des UASB-Reaktors sind im Vergleich zu anderen publizierten Studien plausibel, wie der Vergleich mit anderen Publikationen zeigt (vgl. Tabelle 24). Die spezifische Methanproduktion ist im Vergleich zu anderen Studien eher durchschnittlich (Tabelle 23), obwohl ein viel höherer Methangasertrag zu erwarten wäre. Ähnlich wie bei Venkatesh et al. (2013), aufgrund der fehlenden inerten Bestandteile des synthetischen Abwassers.

Abwasser	Spez. Methangasproduktion [L <sub>CH4</sub> /(g <sub>CSB</sub> · d)]	Quelle
Synthetisches Abwasser	0,21	Eigene Studie
Synthetisches Abwasser	0,37	(Venkatesh et al., 2013)
Synthetisches Abwasser	0,25	(Bourque et al., 2008)
Deponiesickerwasser	0,24	(Ağdağ & Sponza, 2005)
Häusliches Abwasser	0,39	(Behling et al., 1997)
Städtisches Abwasser	0,23	(Singh & Viraraghavan, 1998)

Tabelle 23: Spezifische Methangasproduktion für verschiedene Abwässer ausgewählter Publikationen.

Venkatesh et al. (2013) betrieben einen UASB-Reaktor (9,97 L Arbeitsvolumen) mesophil mit synthetischem Abwasser, das eine CSB-Konzentration von 700 – 1000 mg/L hatte. Während einer Einfahrphase von 84 Tagen wurde hierbei eine CSB-Eliminationsleistung von 91 % erzielt und eine Biogasproduktion von 4,72 L/d bei einer organischen Raumbelastung von 1,293 kg<sub>CSB</sub>/m<sup>3</sup> · d). Rizvi et al. (2013) beobachteten eine CSB-Eliminationsleistung von 77 – 83 % beim Betrieb eines mesophilen UASB-Reaktors (4,6 L Arbeitsvolumen) in welchem Abwasser mit einer CSB-Konzentration von 474 mg/L behandelt wurde.



Abwasser	CSB <sub>hom</sub> [g/L]	B <sub>R</sub> [kg <sub>CSB</sub> /(m³ ⋅ d)]	HRT [d]	CSB- Eliminationsleistung [%]	Quelle
Synthetisches Abwasser	0,7	0,47	1,46	90	Eigene Studie
Synthetisches Abwasser	0,7	1,90	0,37	60	Eigene Studie
Synthetisches Abwasser	0,7 – 1,0	1,293	-	91	(Venkatesh et al., 2013)
Synthetisches Abwasser	0,423	1,21	0,32	85	(Bourque et al., 2008)
Deponiesickerwasser	20	16	4,5	79	(Ağdağ & Sponza, 2005)
Häusliches Abwasser	0,39	1,21	0,32	85	(Behling et al., 1997)
Häusliches Abwasser	0,37	2,93	0,125	57	(Moawad et al., 2009)
Städtisches Abwasser	3,2	1,05	0,42	86	(Singh & Viraraghavan, 1998)
Städtisches Abwasser	0,56	0,09	0,17	85	(Sperling et al., 2001)

Tabelle 24: Betrieb und Leistung von UASB-Reaktoren ausgewählter Publikationen mit verschiedenen Abwasserarten.

Nach der Einfahrphase wurde der Volumenstrom von 12 L/d auf 48 L/d erhöht, wodurch sich eine erhöhte CSB-Zulauffracht von 32,4 g/d und eine höhere CSB-Raumbelastung von 1,90 kg<sub>CSB</sub>/(m<sup>3</sup> · d) ergab. Aufgrund der kürzeren hydraulischen Aufenthaltszeit von 8,85 Stunden sank die CSB-Eliminationsleistung zunächst im Mittel von 90 % auf 30 % ab, konnte sich aber anschließend wieder auf einen Wert von etwa 60 % etablieren. Infolgedessen, erhöhten sich die CSB-Konzentrationen im Ablauf für beide Fraktionen (homogenisiert und filtriert) auf 300 – 400 mg/L CSB<sub>hom</sub> und 140 – 180 mg/L CSB<sub>filt</sub>. Nach Umstellung des Systems veränderte sich die Biogasproduktion jedoch nicht und blieb bei 2 L<sub>N</sub>/d. Die tägliche Methangasproduktion zeigte jedoch einen leichten Rückgang und lag im Mittel bei 1,5 L<sub>N</sub>/d.

Der pH-Wert im UASB-Reaktor lag während der Einfahrphase in einem neutralen Bereich zwischen pH 6,8 und pH 7,0. Es ist ein leichter Anstieg des pH-Wertes während des Anlagenbetriebes zu erkennen, der auf die Umsetzung organischer Säuren zu Methangas zurückzuführen ist (Abb. 36). Trotz des leichten Anstiegs und der Umstellung des Systems im Bezug auf den Volumenstrom im Zulauf, die CSB-Fracht und die Raumbelastung herrschten über den gesamten Versuchszeitraum hinweg optimale Bedingungen für die methanogenen Archaeen vor.




Abb. 36: Darstellung des pH-Wertes und der Temperatur im UASB-Reaktor. Zwischen Versuchstag 95 und 230 konnten keine Versuchsergebnisse aufgezeichnet werden.

#### Hygienisierungsleistung des Mini-UASB-Reaktors

In Abb. 37 sind die Ergebnisse zur Untersuchung der Hygienisierungsleistung dargestellt.



Abb. 37: Hygienisierungsgrad des UASB-Reaktors hinsichtlich E. coli und Enterokokken im Ablauf bei einer Zulaufbelastung von 12 L/d.



Die dargestellten Werte beziehen sich auf die E. coli und Enterokokken Konzentration im Ablauf des Mini-UASB-Reaktors. Der tägliche Zulaufstrom lag bei 12 L/d. Bei einem Arbeitsvolumen von 5,1 L und einer täglichen CSB-Zulaufkonzentration von 705 mg/L im kommunalen Abwasser ergab sich eine CSB-Raumbelastung von 1,66  $kg_{CSB}/(m^3 \cdot d)$  und eine hydraulische Aufenthaltszeit von 10,2 Stunden. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, lag die Konzentration der E. coli Bakterien im Ablauf des UASB Reaktors zu Beginn der Einfahrphase bei etwa  $5 \cdot 10^7$  MPN/100 mL und sank dann auf ein relativ konstantes Niveau von etwa  $5 \cdot 10^5$  MPN/100 mL ab. Auch die Konzentration der Enterokokken lag zunächst bei etwa  $7 \cdot 10^5$  MPN/100 mL und sank daraufhin auf etwa  $5 \cdot 10^3$  MPN/100 mL ab. Die hier erzielten Ergebnisse entsprechen damit voll und ganz den Erwartungen. Sperling et al. (2002) benennt in seiner Studie einen für E. coli konkret zu erwartenden Hygienisierungsgrad von etwa einer Log-Stufe und beruft sich dabei auf vorausgegangene Publikationen. In der selbigen wurde in diesem Zusammenhang eine finale Ablaufkonzentration eines 9 m<sup>3</sup> UASB-Reaktors von 10<sup>6</sup> MPN/100 mL gemessen, bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 5,5 h (Sperling et al., 2002). Tawfik et al. (2003) erzielten ebenfalls ein ähnliches Ergebnisse von  $1,2 \cdot 10^6$  MPN/100 mL für kommunales Abwasser, das in einem UASB-Reaktor bei 30 °C behandelt wurde. In einer weiteren Studie konnten Tawfik et al. (2010) die Abhängigkeit des Hygienisierungsgrad von der hydraulischen Aufenthaltszeit im UASB-Reaktor nachweisen. Bei einer Aufenthaltszeit von 13,3 h konnten zunächst  $8.9 \cdot 10^4$  MPN/100 mL coliforme Bakterien im Ablauf festgestellt werden. Bei 10 h Aufenthaltszeit lag die Zahl coliformer Bakterien eine Log-Stufe höher bei  $4.9 \cdot 10^5$  MPN/100 mL. Eine nochmalige Halbierung der Aufenthaltszeit auf 5 h beeinflusste die Zahl coliformer Bakterien nur leicht. Hier lag die Konzentration bei  $9.4 \cdot 10^5$  MPN/100 mL. Khan et al. (2012) erzielten in ihren Untersuchungen eine Reduktion der Konzentration an fäkalen Indikatororganismen um zwei Log-Stufen bei einer relativ kurzen Aufenthaltszeit von 1 h. Hierbei wird allerdings der Hygienisierungsgrad von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs abhängig gemacht, der bei der entsprechenden Aufenthaltszeit mit 5 - 6 mg/L angegeben wird.

Gesetzliche Anforderungen an die Qualität von zur Wiederverwendung potentiell geeignetem Abwasser aus UASB-Reaktoren, oder auch anderen dezentralen Abwasserreinigungssystemen sind bisher in keinem Regelwerk definiert. Es gibt jedoch zwei Richtlinien, die als Grundlage für die Bewässerung herangezogen werden können. Zum einen die EG-Badegewässerrichtlinie (EU-Richtlinie 2006/7/EG), die den Grenzwert definiert bezüglich der Keimbelastung für ein Binnengewässer, sowie die DIN 19650, die für die hygienischen Belange von Bewässerungswasser in der Landwirtschaft, im Gartenbau, im Landschaftsbau sowie für Parkund Sportanlagen gilt. Die Grenzwerte, bzw. Leitwerte sind in oben stehender Abbildung eingefügt. Auf Basis der vorgestellten Richtlinien und im Vergleich mit den hier erzielten Ergebnissen zur Keimelimination ist eine nachgeschaltete Desinfektion aus hygienischen Gründen klar zu empfehlen. Mögliche Verfahren können eine Behandlung mit Chlor, Chlordioxid, Ozon, Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), UV-Licht, oder durch AOP (engl. Advanced Oxidation Process, z.B. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Sonnenlicht) sein.



Batchversuche zur Abschätzung des Biogasertragspotentials ausgesuchter urbaner Biomasse

Durch die digitale Datenaufzeichnung wurde der Druck in den Flaschen kontinuierlich gemessen. Die Umrechnung des Drucks in ein Volumen erfolgte über das ideale Gasgesetz.

(17)  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T}$ 

mit: p: Druck [Pa]
V: Volumen [m<sup>3</sup>]
n: Stoffmenge [mol]
R: Gaskonstante [J/(mol · K)]
T: Temperatur [K]

Zunächst wurde der Differenzdruck  $\Delta p$  eines jeden Zeitintervalls (6-Minuten-Werte) ermittelt. Mit Hilfe des Differenzdrucks kann daraufhin die Stoffmengenänderung berechnet werden, in dem man Gl. (17) nach n umstellt:

(18) 
$$\Delta n[mol] = \frac{\Delta p \cdot V}{R \cdot T}$$

mit: V: Headspace der Flasche [m<sup>3</sup>]

T: Temperatur der Batch-Versuche ( $35 \degree C = 308, 15 \text{ K}$ )

Das Volumen, welches das Gas unter Normbedingungen einnehmen würde, kann daraufhin mit der nachfolgenden Gleichung berechnet werden:

(19) 
$$V[m^3] = \frac{\Delta n \cdot R \cdot T}{p}$$

mit: T: Temperatur unter Normbedingungen (0 °C = 273,15 K) p: Druck unter Normbedingungen (1,01325 bar = 1,01325  $\cdot$  10<sup>5</sup> Pa)

Mit Hilfe des maximalen Gasvolumens aus dem Substratabbau (maximales Gasvolumen - maximales Gasvolumen der Blindproben) und des Methananteils aus den gaschromatografischen Untersuchungen, kann der maximale Methanertrag berechnet werden:

(20) 
$$Y\left[\frac{Nm^3}{kg_{oTR}}\right] = \frac{V_{CH_4}}{oTR}$$

mit: V<sub>CH4</sub>: Gasvolumen aus dem eingesetzten Substrat [Nm<sup>3</sup>]

oTR: organischer Trockenrückstand des Substrates zu Beginn der Versuche [kgoTR]

Zusätzlich zu dem maximalen Methanertrag, der aus den Batch-Versuchen ermittelt wurde, wurde ebenfalls der maximale, theoretische Methanertrag mit Hilfe einer Elementaranalyse berechnet. Durch die Elementaranalyse wurden die Masseprozentwerte der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ermittelt. Da das jeweilige Substrat nicht zu 100 % aus diesen Elementen, sondern auch aus anderen Spurenelementen etc. besteht, wird der Masseprozentwert dieser Elemente zunächst auf 100 % umgerechnet. Mit Hilfe der molaren Masse der Elemente konnte dann das Molprozent der Elemente berechnet werden, wodurch die



Summenformel des Substrates bekannt war. Um nun die Methan und CO<sub>2</sub> Produktion (Stoffmenge) bestimmen zu können, wurde die erweiterte Formel nach Buswell herangezogen (Boyle, 1977).

(21) 
$$C_{a}H_{b}O_{c}N_{d}S_{e} + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2}\right) \cdot H_{2}O \rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{b} + \frac{e}{4}\right) \cdot CO_{2} + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} - \frac{3d}{8} - \frac{e}{4}\right) \cdot CH_{4} + c \cdot NH_{3} + d \cdot H_{2}S$$

Mit Hilfe der berechneten Stoffmengen konnten nun der Methan- und der CO<sub>2</sub>-Gehalt bestimmt werden. Über die ermittelte Summenformel des jeweiligen Substrates konnte dann die molare Masse bestimmt werden. Um den Methanertrag bestimmen zu können, wurde die Stoffmenge von Methan mit 22,4 L/mol (ein Mol eines beliebigen Gases nimmt unter Normbedingungen ein Volumen von 22,4 Litern ein) multipliziert und durch die molare Masse des Substrates geteilt. In Tabelle 25 sind zunächst die theoretischen Methangasausbeuten (Y<sub>Methan, theor.</sub>) und jeweiligen chemischen Zusammensetzungen einiger ausgewählter urbaner Substrate dargestellt. Die theoretischen Methangasausbeuten liegen zwischen 0,393 und 0,576 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub>.

	· · ·	
Substrat	Chemische Zusammensetzung	Y <sub>Methan, theor.</sub> [Nm <sup>3</sup> /kg <sub>oTR</sub> ]
Esche	C3.999H6.181O2.761N0.097S0.006	0,458
Bambus	C4.261H6.740O2.434N0.194S0.011	0,513
Buche	C4.124H5.448O2.718N0.096S0.005	0,454
Birke	C4.660H6.724O2.198N0.133S0.007	0,576
Kastanie	C4.422H5.564O2.513N0.070S0.003	0,504
Wiesenknäuelgras	C3.862H5.331O2.832N0.192S0.007	0,407
Wiesenkerbel	C3.974H5.836O2.715N0.194S0.007	0,440
Wiesenbärenklau	$C_{3.918}H_{5.882}O_{2.663}N_{0.291}S_{0.010}$	0,429
Ackerkratzdistel	$C_{3.840}H_{4.938}O_{2.898}N_{0.139}S_{0.018}$	0,393
Löwenzahn	$C_{4.050}H_{5.775}O_{2.529}N_{0.336}S_{0.011}$	0,445
Mehrschnittrasen I	$C_{3.904}H_{5.434}O_{2.760}N_{0.220}S_{0.012}$	0,416
Mehrschnittrasen II	$C_{3.978}H_{5.863}O_{2.680}N_{0.224}S_{0.009}$	0,440
Mehrschnittrasen III	$C_{3.899}H_{6.049}O_{2.732}N_{0.222}S_{0.008}$	0,434
Mehrschnittrasen IV	$C_{4.079}H_{5.999}O_{2.653}N_{0.167}S_{0.005}$	0,462
Giersch	$C_{3.903}H_{5.244}O_{2.844}N_{0.156}S_{0.005}$	0,411
jap. Staudenknöterich	$C_{4.071}H_{5.877}O_{2.526}N_{0.315}S_{0.011}$	0,452
gem. Rainkohl	$C_{4.007}H_{5.637}O_{2.767}N_{0.122}S_{0.006}$	0,441
Linde	$C_{4.142}H_{5.873}O_{2.661}N_{0.114}S_{0.005}$	0,469
Beifuß	$C_{3.972}H_{5.985}O_{2.729}N_{0.172}S_{0.006}$	0,445
gr. Brennnessel	$C_{3.763}H_{5.639}O_{2.726}N_{0.330}S_{0.027}$	0,397
Spitzahorn	$C_{4.065}H_{5.585}O_{2.779}N_{0.063}S_{0.006}$	0,450
Platane	$C_{4.354}H_{5.372}O_{2.542}N_{0.090}S_{0.011}$	0,488
Spitzwegerich	$C_{3.961}H_{6.058}O_{2.776}N_{0.113}S_{0.010}$	0,448
Schafgarbe	$C_{4.030}H_{5.834}O_{2.750}N_{0.113}S_{0.005}$	0,451

Tabelle 25: Chemische Zusammensetzungen und theoretische Methangasausbeuten (Y<sub>Methan, theor.</sub>) ausgewählter städtischer Substrate (Kosse et al., 2015b).

Tabelle 26 zeigt die praktisch erzielbaren Biogas- und Methanerträge sowie die Aufenthaltszeiten in den Batchversuchen von insgesamt 13 ausgewählten urbanen Substraten. Bei allen untersuchten Substraten, mit Ausnahme von Kastanie, konnte die theoretische



Methangasausbeute annähernd erreicht werden. Die praktisch erzielten Werte lagen im Durschnitt bei etwa 66 % der theoretischen Werte. Hier muss berücksichtigt werden, dass während der anaeroben Vergärung ca. 3 % bis 10 % des Substrats in Biomasse umgewandelt werden und somit für die Biogasbildung nicht zur Verfügung stehen (Verein Deutscher Ingenieure, 2006). Die experimentellen Methangasausbeuten reichen hierbei von  $0,118 \pm 0,01 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{0TR}$  für Rainkohl, bis  $0,412 \pm 0,01 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{0TR}$  für Wiesenkerbel.

•	,		
Substrat	Y <sub>Biogas, exp.</sub> [Nm <sup>3</sup> /kg <sub>oTR</sub> ]	Y <sub>Methan, exp.</sub> [Nm <sup>3</sup> /kg₀ <sub>TR</sub> ]	Aufenthaltszeit [d]
Kastanie	0,253 ± 0,01	0,167 ± 0,01	36
Wiesenknäuelgras	0,575 ± 0,05	$0,334 \pm 0,03$	29
Wiesenkerbel	0,893 ± 0,01	0,412 ± 0,01	64
Wiesenbärenklau	0,567 ± 0,02	$0,389 \pm 0,02$	29
Ackerkratzdistel	0,457 ± 0,02	0,264 ± 0,01	27
Löwenzahn	$0,632 \pm 0,02$	0,246 ± 0,06	43
Mehrschnittrasen I	$0,540 \pm 0,02$	0,335 ± 0,02	29
Mehrschnittrasen II	0,516 ± 0,04	0,328 ± 0,03	29
Mehrschnittrasen III	0,583 ± 0,05	0,301 ± 0,02	30
Mehrschnittrasen IV	0,535 ± 0,02	0,319 ± 0,01	34
Giersch	0,688 ± 0,03	0,368 ± 0,01	51
gem. Rainkohl	0,299 ± 0,01	0,118 ± 0,01	27
Beifuß	$0,439 \pm 0,02$	0,253 ± 0,01	30
gr. Brennnessel	0,851 ± 0,04	$0,392 \pm 0,02$	57
Spitzwegerich	0,485 ± 0,08	$0,265 \pm 0,04$	31
Schafgarbe	0,445 ± 0,02	0,290 ± 0,01	32

Tabelle 26: Praktisch erzielbare Biogas- (Y<sub>Biogas, exp.</sub>) und Methanerträge (Y<sub>Methan, exp.</sub>) von 13 ausgewählten städtischen Substraten (Kosse et al., 2015b).

Die Methangasausbeuten unterliegen verschiedensten Einflüssen, wie beispielsweise physiologischen Faktoren wie Wachstumsbedingungen, Pflanzenspezies, Ernteintervall und dem Reifestadium der Pflanze zum Zeitpunkt der Ernte (Hassan Dar & Tandon, 1987; Koster & Lettinga, 1984; Nizami et al., 2011; Schlegel H. G., 1977; Vavilin et al., 1996). Dies zeigt sich besonders anhand von Literaturstellen zu Methangasausbeuten für Gras: 0,298 - 0,315 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Zauner & Küntzel, 1986), 0,270 - 0,350 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Kaparaju et al., 2002), 0,410 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Weiland, 2003), 0,300 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Lehtomäki et al., 2008), 0,123 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Owens & Chynoweth, 1993), 0,361 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Silage) (Asam et al., 2011), 0,310 - 0,360 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Mahnert et al., 2005) und 0,250 - 0,330 Nm<sup>3</sup>/kgoTR (Owens & Chynoweth, 1993). Aus diesem Grund wäre ein direkter Vergleich der hier erzielten praktischen Methangaserträge unpräzise. Nichtsdestotrotz lassen sich die in der hier vorliegenden Studie erzielten Ergebnisse den bisherigen Ergebnissen aus der Literatur beifügen.

Literaturstellen mit Bezug zu urbanen Substraten sind generell sehr rar. Nichtsdestotrotz lassen sich für einzelne ausgewählte Substrate Vergleiche ansetzten mit Ergebnissen aus vorherigen Studien. Die erzielten Methangasausbeuten für Brennnessel ( $0,392 \pm 0,02 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{oTR}$ ) ist verglichen mit der Studie von Lethomäki et al. (2008) durchschnittlich, während sich der Wert für Wiesenknäuelgras ( $0,334 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{oTR}$ ) hervorragend an bisher veröffentlichte Werte anfügen



lässt: 0,308 - 0.382 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub> (Seppälä et al., 2009), 0,358 - 0,369 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub> (Butkutė et al., 2014), 0,650 - 0,720 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub> (Nizami et al., 2009).

Die Ergebnisse in Tabelle 26 verdeutlichen auch den Einfluss der Lignocellulose auf die biologische Abbaubarkeit von Biomasse. Die erzielte Methangasausbeute für Kastanienlaub lag um ein vielfaches unter der theoretisch möglichen Ausbeute. Bisherige Studien erwähnten einen Ligningehalt für Kastanienlaub (*Castanea sativa*) von 21,1 % bezogen auf die Trockensubstanz und zwischen 10 % und 30 % für Gräser (Lo Liew et al., 2012; Nizami et al., 2009; Sariyildiz, 2003). Es ist daher anzunehmen, dass der höhere Lignocelluloseanteil für Kastanienlaub als physikalische Barriere fungiert für die am Prozess beteiligten mikrobiellen Enzyme, welche somit nicht die Polysaccharide (Mehrfachzucker) erreichen können. Darüber hinaus war ein entsprechendes Ergebnis für Kastanienlaub zu erwarten, wie Methangasausbeuten für Laubmixturen in vorausgegangenen Studien erwarten ließ: 0,0554 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub> (Lo Liew et al., 2012), 0,123 Nm<sup>3</sup>/kg<sub>oTR</sub> (Owens & Chynoweth, 1993). Als Konsequenz aus der sehr niedrigen praktischen Methangasausbeute wurde in der hier vorliegenden Studie darauf verzichtet weitere Laubsorten zu untersuchen, da eine entsprechende mechanische oder chemische Vorbehandlung notwendig wäre.

Die Ergebnisse aus den Batchversuchen finden nicht nur Anwendung bei der Beurteilung und Findung eines geeigneten urbanen Substrats für ein dezentrales Anaerobsystem (Leach Bed/UASB), sondern können auch für zentrale anaerobe Systeme eine tragende Rolle spielen. Als Gegenstück zu einer dezentralen Biogasproduktion mit dem in dieser Studie vorgestellten Verfahren steht auf zentraler Seite Faultürme von kommunalen Kläranlagen, in denen der Faulschlamm zu Biogas umgesetzt wird. Auf diese Weise können Kläranlagenbetreiber den Energieverbrauch verringern. Ein technisch leicht machbarer und wirtschaftlich sinnvoller Ansatz, den Biogasertrag in den Faultürmen zu erhöhen ist Kofermentation. Hierbei werden verschiedenste biogene Abfälle dem Faulschlamm zu dosiert, um die Biogasausbeute zu erhöhen. Der Einsatz von urbaner Pflanzenbiomasse wurde allerdings bisher nicht herangezogen. Im nachfolgenden wird deshalb das Potential zur Kofermentation anhand einer realen Kläranlage aus der Metropolregion Ruhr berechnet.

Hierzu wird zunächst über eine GIS-basierte Anwendung die Menge an jährlich zur Verfügung stehender urbaner Pflanzenbiomasse bestimmt. Abb. 38 zeigt das Ergebnis der GIS-Auswertung für die Metropolregion Rhein-Ruhr. Die Auswertung beruht auf Grundlage der CORINE Landcover Nomenklatur, die insgesamt 44 Klassen umfasst. Für den Zweck der Potentialbetrachtung zur Kofermentation kommen jedoch nur sechs Klassen in den näheren Fokus. Diese machen zusammen eine Gesamtfläche von 1236 km<sup>2</sup> aus, aufgeteilt auf städtische Grünflächen mit 44 km<sup>2</sup>, Sport- und Freizeitanlagen mit 50 km<sup>2</sup>, Wiesen und Weiden mit 453 km<sup>2</sup>, Laubwälder mit 302 km<sup>2</sup>, Nadelwälder mit 182 km<sup>2</sup> und schließlich Mischwälder mit 205 km<sup>2</sup>.





Abb. 38: Verteilung ausgewählter Klassen urbaner Substrate für die Metropolregion Rhein-Ruhr auf Grundlage der CORINE Landcover Nomenklatur. Städtische Grünflächen = 44 km<sup>2</sup>, Sport/Freizeitanlagen = 50 km<sup>2</sup>, Wiesen und Weiden = 453 km<sup>2</sup>, Laubwälder = 302 km<sup>2</sup>, Nadelwälder = 182 km<sup>2</sup> und Mischwälder = 205 km<sup>2</sup> (Kosse et al., 2015b).

Für die hier vorliegende Studie werden allerdings nur öffentliche Grünflächen in Betracht gezogen, da diese Art von städtischer Biomasse häufig auf öffentlichen Grünflächen liegen bleibt, ohne weiter verwertet zu werden und ist demnach auch einfach zu sammeln. Darüber hinaus lag der praktisch erzielbare Methanertrag bei dem Substrat "Mehrschnittrasen" mit am höchsten  $(0,321 \pm 0,01 \text{ Nm}^3/\text{kg}_{oTR})$ , während die Aufenthaltszeit mit 29 – 34 Tagen derer von Faultürmen auf kleinen bis mittleren Kläranlagen entspricht (20 – 30 Tage). Aus diesem Grunde ist zu erwarten, dass sich das Methangaspotential während der Kofermentation vollständig entfalten kann.

Pflegeintervalle und Erntemengen für Mehrschnittrasen können stark variieren von Kommune zu Kommune. Nichtsdestotrotz kann ein Ertrag von 12  $t_{FM}/(ha \cdot Saison)$  als realistisch angenommen werden, wobei eine Saison den Zeitraum von Mai bis September darstellt. Im Zusammenspiel mit der GIS-Analyse ergibt sich somit ein Ertrag für die Metropolregion Rhein-Ruhr von 377  $t_{FM}/d$ . Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass ein Großteil der Biomasse außerhalb der Kernkommunen der Region zu finden ist. Bei genauerer Betrachtung der Anzahl an infrage kommenden Kläranlagen können insgesamt 17 Anlagen herangezogen werden mit Einwohnerwerten (EW) zwischen 33 000 und 1 340 000. Diese besitzen zusammengenommen 32 Faultürme mit einer Gesamtfaulraumkapazität von 200 040 m<sup>3</sup> und weiteren 28 400 m<sup>3</sup> als Speicherort für Biogas. Unter Annahme einer täglichen Biogasproduktion von 20 L/(EW · d) beträgt die aktuelle Biogasproduktion etwa 93 490 m<sup>3</sup>/d.

Eine typische Kläranlage aus der Region wurde nun theoretisch auf den Nutzen der Kofermentation hin betrachtet (vgl. Tabelle 27). Bei der Berechnung wurde die Raumbelastung als limitierendes Kriterium festgelegt, welche bei der hier betrachteten Kläranlage bei



1,95 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) lag. Bei einer Raumbelastung von 3 kg<sub>oTR</sub>/(m<sup>3</sup> · d) wird davon ausgegangen, dass der Faulungsprozess stabil läuft und der Reaktor nicht übersäuert. Somit wird durch die Kofermentation die aktuelle Raumbelastung um 54 % erhöht.

Tabelle 27: Bewertung der Kofermentation als alternative zur konventionellen Faulschlammbehandlung für eine typische Kläranlage in der Metropolregion Rhein-Ruhr.

	Konventioneller Betrieb	Kofermentation
EW	235	000
Faulraumkapazität [m <sup>3</sup> ]	87	/20
Raumbelastung [kg₀ <sub>TR</sub> /(m <sup>3</sup> · d)]	1,95	3
Methangasertrag [Nm <sup>3</sup> /d]	4 320	7 251
Feststofffracht im Faulturm [kgotR/d]	17 000	26 160
Abdeckung des jährlichen		
Energiebedarfs durch Methangas	40	68
[%]		
Benötigte Menge an Substrat [t <sub>FM</sub> /d]		30,48

Das Ergebnis in Tabelle 27 zeigt, dass der jährliche Stromverbrauch der gewählten Kläranlage zu 68 % durch Methangas abgedeckt werden kann, wenn Kofermentation zur Steigerung der Biogasausbeute angewandt wird. Für diesen Zweck wäre eine tägliche Substratzufuhr von 30,48 t<sub>FM</sub>/d nötig, was etwa 8,1 % der täglich in der Modellregion zur Verfügung stehenden Menge an urbaner Biomasse entspricht. Folglich ließen sich weitere 12 Kläranalgen ähnlicher Größe durch Kofermentation optimieren.

### Energetische Bilanzierung für ein dezentrales anaerobes System in einem Wohngebiet

Die dezentrale Bereitstellung von Wärme und Strom erweist sich nicht nur als umweltfreundlich, sondern sie fördert auch die daraus resultierende Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern (Energieautarkie) sowie von möglichen Preisschwankungen auf dem Energiemarkt. Nachstehend werden die Potenziale und Realisierungsmöglichkeiten einer dezentralen Biogasanale in einem Wohngebiet von bis zu 100 Einwohnern dargestellt. Um die daraus resultierenden Werte einordnen zu können, wird auf den Strom- und Wärmeverbauch eines Einfamilienhauses zurückgegriffen, welches einen jährlichen Gesamtstromverbrauch von 4700 kWh und einen Gesamtwärmestromverbrauch von 16150 kWh aufweist.

Bei der dezentralen, anaeroben Biogasgewinnung aus der Nutzung von Abwasser und regional anfallender Biomasse wird das entstandene Biogas in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) in elektrische und thermische Energie umgewandelt. Das Prinzip beruht auf der Kraft-Wärme-Kopplung. Zunächst treibt ein Verbrennungsmotor einen Elektrogenerator an. Der dabei erzeugte Strom wird entweder direkt ins eigene oder öffentliche Stromnetz eingespeist. Die produzierte Abwärme des Verbrennungsmotors wird über Wärmetauscher nutzbar gemacht.





Abb. 39: Schematische Darstellung zum Aufbau und zur Wirkungsweise eines Blockheizkraftwerks (BHKW) mit Gas-Motor (Janke, 2008).

Durch die Einsparung von Transportwegen und den damit verbundenen Energieverlusten kann die Wärme umweltschonend und effizient genutzt werden. Damit kann in BHKWs gegenüber der herkömmlichen Strom- und Wärmeerzeugung der Primärenergieeinsatz um bis zu 36 % und die CO<sub>2</sub>-Emissionen um bis zu 58 % gesenkt werden.

Für die Versorgung von Einfamilienhäusern oder Mehrfamilienhäusern sind BHKWs allerdings zu leistungsstark, weshalb man auf sogenannte Mini- oder Mikro-Blockheizkraftwerke zurückgreift. Ein Großteil der Blockheizkraftwerke wird heute mit Erdgas betrieben, allerdings gibt es auch Alternativen wie Pflanzenöl, Heizöl, Biogas, Biodiesel oder Holzpellets. Die Versorgung mit Biogas aus urbaner Pflanzenbiomasse wurde bisher noch nicht untersucht und wurde im Zuge dieses Forschungsvorhabens näher beleuchtet.

Für die Aufstellung einer energetischen Bilanzierung wird zum Teil auf die im Projektverlauf erhaltenen Ergebnisse zurückgegriffen, wie auch stellenweise auf Literaturdaten und eigene Recherchen. In Tabelle 28 sind alle relevanten Eingangsparameter und -daten aufgelistet, die zur Erstellung der Energiebilanz nötig sind.

	Parameter	Wert	Quelle
	Schwarzwasser	28 L/(E · d)	Kompetenzzentrum Hydraulische Strömungsmaschinen, Ruhr-Universität Bochum
Tagesaufkommen	Grünschnittaufkommen	0,075 kg <sub>FM</sub> /(E ⋅ d)	GIS-Analyse unter Berücksichtigung der Bevölkerungszahl in der Metropole Ruhr (ca. 5 Mio.)
Methanertrag	Schwarzwasser	200 L/kgcsв	Kompetenzzentrum Hydraulische Strömungsmaschinen, Ruhr-Universität Bochum
	Grünschnitt	321 L <sub>N</sub> /kg₀тг	Batchversuche
	Einwohner	373 967	
Stadt Bochum	Grünschnittaufkommen	17 201 t/a	Grünflächenamt der Stadt Bochum
Crüppshaitt	TR	301 g/kg	Batchversuche
Grunschnitt	oTR	250 g/kgтк	Batchversuche
BHKW Wirkungsgrad	η <sub>el</sub>	0,35	(Janke, 2008)
	n <sub>th</sub>	0,55	(Janke, 2008)
Durchschnittlicher	Strom	4700 kWh/a	Richtwert
Strom- und Wärmeverbrauch	Wärme (für Trinkwasser)	1350 kWh/a	Richtwert
eines Einfamilienhauses	Wärme (Heizungswärme)	14800 kWh/a	Richtwert
Umrechnungsfaktor	Methan in kWh	$1 \text{ m}^{3}_{\text{Methan}} = 9.97 \text{ kWh}$	Richtwert

Tabelle 28: Übersicht aller für die Energiebilanz relevanten Eingangsparameter.

Zur Aufstellung der Energiebilanz werden zunächst das Biomasseaufkommen pro Tag, der daraus resultierende Methanertrag und anschließend das entstehende Energieaufkommen ermittelt. Bei der Berechnung wird zudem die Temperatur im Fermenter gleich der Außentemperatur gesetzt (20 °C), da es ökonomisch keinen Sinn machen würde das Substrat künstlich zu erwärmen (Lübken et al., 2007b).

Die Energiebilanzierung kann von zwei Wegen her angegangen werden. Zum einen, indem die Energiebereitstellung berechnet wird, die an dezentraler Stelle aus den zur Verfügung stehenden Substratmengen Schwarzwasser/Bioabfall und Grünschnittaufkommen pro Einwohner entsteht zum anderen, indem eine 100 %ige Energieautarkie vorausgesetzt wird und die dazu benötigte Menge an Grünschnitt berechnet wird. Durch die GIS-gestützte Analyse lässt sich anschließend berechnen wie viele Personenhaushalte autark mit Strom- und Wärmenergie versorgt werden könnten.

In Abb. 39 und Abb. 40 sind zunächst die Stromproduktion/-verbrauch sowie die Wärmeproduktion in Abhängigkeit steigender Einwohnerwerte dargestellt im Hinblick auf die pro Einwohner anfallende tägliche Menge an Grünschnitt. Es wird ersichtlich, dass der Stromverbrauch der Anlage durch die Stromproduktion komplett abgedeckt ist und ein Überschuss erzielt wird, der mit steigenden Einwohnerwerten größer wird. Auf das Jahr gesehen kann für einen 3-Personenhaushalt ein Überschuss von 377 kWh an elektrischer Energie und



749 kWh an Wärmeenergie erzielt werden. Im Vergleich zum jährlichen durchschnittlichen Verbrauch eines Einfamilienhauses von 4700 kWh an elektrischer Energie und 16150 kWh an Wärmeenergie beträgt die Abdeckung jedoch nur lediglich 8 %, bzw. 5 %.



Abb. 40: Vergleich der Stromproduktion und des Stromverbrauchs der Anlage in Abhängigkeit steigender Einwohnerzahlen.



Abb. 41: Wärmeproduktion der Anlage in Abhängigkeit steigender Einwohnerzahlen.



Unter Voraussetzung einer 100 %igen Energieautarkie eines 3-Personenhaushalts zeigt sich jedoch ein viel stärkeres Energiepotenzial. Ein 3-Personenhaushalt hat hierbei einen täglichen Strombedarf von 12,88 kWh und einen täglichen Wärmebedarf von 44,25 kWh. Da die Energiebereitstellung von Strom und Wärme miteinander gekoppelt ist und die Wirkungsgrade unterschiedlich sind, richtet sich der tägliche Gesamtenergiebedarf daran, welcher Bereich zu 100 % abgedeckt werden soll. Für eine 100 % ige Energieautarkie beim Stromverbrauch wird eine tägliche Gesamtenergie von 37,57 kWh benötigt, beim Wärmeverbrauch deutlich mehr mit 80,45 kWh. Diese tägliche Gesamtstrommenge splittet sich nun auf die Strom und Wärmebereitstellung aus Schwarzwasser/Bioabfall auf und auf die entsprechende Energiebereitstellung aus Grünschnitt. Die tägliche Strom-/Wärmebereitstellung aus Schwarzwasser/Bioabfall ist hierbei konstant bei 3,55 kWh, da sie u.a. abhängig ist von der Einwohnerzahl, dem Tagesaufkommen von 28  $L_{Schwarzwasser/Bioabfall}/(E \cdot d)$ , der CSB-Konzentration von 0,021 kg<sub>CSB</sub>/L<sub>schwarzwasser/Bioabfall</sub> und dem Methanertrag von 200 L<sub>CH4</sub>/kg<sub>CSB</sub>. Aufgrund dessen muss durch Grünschnittvergärung 34,02 kWh/d an Energie erzeugt werden (Energieautarkie beim Stromverbrauch), bzw. 76,90 kWh/d (Energieautarkie beim Stromverbrauch). Bei einem Energiegewinn von 9,97 kWh pro Kubikmeter Methangas ergibt sich somit ein täglicher Methangasbedarf von 3412 L<sub>CH4</sub>/d, bzw. 7713 L<sub>CH4</sub>/d. Unter Berücksichtigung des in dieser Studie verwendeten Grünschnitts (TR = 301 g/kg, oTR = 250 g/kgTR, 321 L<sub>CH4</sub>/kg<sub>oTR</sub>), ergibt sich ein täglicher Frischmassebedarf von 42,55 kg<sub>FM</sub>/d, bzw. 96,18 kg<sub>FM</sub>/d. Die in dieser Studie durchgeführte GIS-Analyse ergab für die Metropolregion Rhein-Ruhr ein tägliches Biomasseaufkommen von 377 t<sub>FM</sub>/d, bzw. 86 kg<sub>FM</sub>/( $d \cdot ha$ ). Aufgrund dessen lässt sich festhalten, das für eine völlige Energieautarkie im Hinblick auf den Strombedarf 8860 Haushalte mit je drei Personen Energieautark versorgt werden können, bzw. im Hinblick auf den Wärmebedarf 3919 Haushalte zu je drei Personen. Dies entspricht einer Gesamteinwohnerzahl von 26 580, bzw. 11 757. Die Ergebnisse der Energiebilanzierung unterstreichen somit nochmals das Potenzial urbane Biomasse als Energieträger einzusetzen.



## Wesentliche Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Abb. 42 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der größte Teil der Kosten durch wissenschaftliches Personal entstanden ist, das insgesamt 59,97 % der Gesamtausgaben ausmachte, wobei davon 7,65 % auf Beschäftigungsentgelte für studentische Hilfskräfte fielen. An zweiter Stelle folgen allgemeine Verwaltungsausgaben mit 20,57 %, welche sich durch Verbrauchsmaterialien begründen lassen. Unmittelbar darauf folgen Gegenstände > 400 € mit einem Anteil von 18,16 %. Hierbei fällt u.a. die Anschaffung des Gaschromatographen und des Awite Gasanalyse-System stark ins Gewicht. Die Kosten für Dienstreisen machen nur einen marginalen Anteil aus, da es sich bei KuLaRuhr um ein sehr lokales Verbundprojekt handelt und die Wege zu den Verbundpartnern und -treffen kurz waren.



Abb. 42: Anteile ausgewählter Positionen des Gesamtfinanzierungsplanes an den Gesamtausgaben in TP06.

## Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten

Alle geleisteten Arbeiten innerhalb des Teilprojektes 06 waren notwendig und angemessen, da sie den Inhalten des Projektantrages entsprachen und zur Erfüllung der im Arbeitsplan vorformulierten Projektziele beitrugen. Über die zur Verfügung gestellten Projektmittel hinaus wurden keine zusätzlichen finanziellen Mittel benötigt.

## Nutzung und Verwertung der Ergebnisse

Die Nutzung und Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse aus TP06 ist in Tabelle 29 dargestellt. Die Projektergebnisse trugen maßgeblich zum Erfolg weiterer Teilprojekte aus dem



Verbund bei. Darüber hinaus fanden die Projektergebnisse Nutzen bei einer Vielzahl studentischer Abschlussarbeiten sowie in der Lehre.

Tabelle 29: Tabellarische Übersicht über die Nutzung und Verwertung der wissenschaftlichen Ergebnisse aus dem Teilprojekt 06.

Nummer der Verwertung	Art der Verwertung	Zeithorizont
1	1.1 Präsentationen a.) KuLaRuhr Abschlussveranstaltung	
2	<ul> <li>1.2 Studentische Arbeiten und Promotionen <ul> <li>a.) 5 Abschlussarbeiten und 5 Projektarbeiten im Studiengang</li> <li>"Umwelttechnik und Ressourcenmanagement" der Ruhr-Universität Bochum.</li> </ul> </li> <li>b.) 1 Vertiefungspraktikum im Studiengang "Water Science" der Universität Duisburg-Essen</li> </ul>	2012 bis 2014
3	<ul> <li>1.3 In die Lehre eingeflossen         <ul> <li>a.) Vorlesung Bachelor/Master UTRM und BI: "Internationale</li> <li>Siedlungswasserwirtschaft" an der RUB (ab WS 2012)</li> </ul> </li> </ul>	
4	<ul> <li>1.4 Beiträge zum Projektverbund <ul> <li>a.) Austausch mit TP07 über den Einsatz geeigneter, urbaner Substrate von Brachflächen (Dr. Bunzel) zur Untersuchung in Batchversuchen</li> <li>b.) Austausch mit Heinemann &amp; Partner (Rechtsanwälte, Herr Sondermann) zur rechtswissenschaftlichen Einschätzung der Bewässerung mit gereinigtem Abwasser</li> <li>c.) Austausch der ermittelten Daten mit TP01</li> <li>d.) Austausch der ermittelten Daten mit TP09</li> <li>e.) Leitfaden</li> <li>f.) Projektübergreifender Schlussbericht</li> </ul> </li> </ul>	a.) 2012 b.) – f.) 2011
5	1.5 Fachverbände	
6	<ul><li>1.6 Zuarbeit zu anderen Projekten</li><li>a.) Diskussion und Austausch der Erfahrungen mit TP01</li><li>b.) Diskussion und Austausch der Erfahrungen mit TP09</li></ul>	2012 bis 2014

## Fortschritt bei anderen Stellen

Nach Kenntnisstand der Projektbearbeiter wurden im Berichtszeitraum keine vergleichbaren Ergebnisse erarbeitet.



# Erfolgte und geplante Veröffentlichungen und wissenschaftliche Arbeiten

Die Erkenntnisse aus dem Teilprojekt 06 wurden und werden im Rahmen wissenschaftlicher Fachzeitschriften veröffentlich sowie auf nationalen Messen. Alle bisherigen Veröffentlichungen und Arbeiten zum TP06 sind nachstehend detailliert aufgeführt.

### Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften

- Pascal Kosse, Manfred Lübken, Marc Wichern, 2015. Urban lignocellulosic biomass can significantly contribute to energy production in municipal wastewater treatment plants a GIS-based approach for a metropolitan area. *Biomass & Bioenergy (eingereicht Dezember 2014)*
- Manfred Lübken, Michael Ogurek, Ingolf Seick, Pascal Kosse, Tito Gehring, Marc Wichern, 2015. Dynamic modeling of high solids biomass fermentation in sequentially fed leach bed reactors. *Energy & Fuels (eingereicht Dezember 2014)*
- Pascal Kosse, Manfred Lübken, Marc Wichern, 2015. Selective inhibition of methanogenic archaea in leach bed systems by sodium 2-bromoethanesulfonate. *Biochemical Engineering* (eingereicht März 2015)

### **Bachelor- und Masterarbeiten**

- Monika Brand, Eignung von gereinigtem Abwasser zur Bewässerung nach der anaeroben Behandlung in UASB-Reaktoren, Masterarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Arne Steinkamp, Konstruktion und Inbetriebnahme eines UASB-Reaktors im Labormaßstab, Bachelorarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Gülkader Uzun, Vergleich der Inbetriebnahme und Hygienisierung von UASB-Reaktoren bei mesophilen und thermophilen Temperaturen, Bachelorarbeit. Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Anne Busch, Untersuchung zur Hemmwirkung des Inhibitors 2-Bromethansulfonsäure (BES) auf die Aktivität und Diversität methanogener Archaeen, Bachelorarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Patrick Rauscher, Stoffliche und energetische Bilanzierung zweier Anaerobverfahren anhand des CSB, N und P, Bachelorarbeit. Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum



### Projektarbeiten

- Nicolas Eickhoff, Aufbau und Inbetriebnahme eines Leach-Bed Systems, Master Projektarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Monika Brand, Vergleich von thermophilen und mesophilen UASB Reaktoren hinsichtlich Granulabildung, Gasertrag, Prozessstabilität und CSB-Elimination, Master Projektarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Gülkader Uzun & Frank Großlindemann, Einflussfaktoren auf die Pelletisierung in UASB-Reaktoren, Bachelor Projektarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Frank Großlindemann, GIS-basierte Potentialbetrachtung zur Biogasproduktion aus urbaner Biomasse für die Metropole Ruhr, Bachelor Projektarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Pascal John & Tim Wischnewski, Ermittlung der optimalen Hemmkonzentration von 2-Bromethansulfonsäure gegenüber methanogener Archaeen im Eudiometerversuch, Bachelor Projektarbeit, Studiengang Umwelttechnik und Ressourcenmanagement (UTRM), Ruhr-Universität Bochum
- Yildiz Danisan, Study on the applicability of 2-bromo-1-ethanesulfonic acid (BES) for selective inhibition of methanogenic archaea in a pilot-scale leach bed system, Vertiefungspraktikum Master, Studiengang Water-Science, Universität Duisburg-Essen



## Literatur

- Ağdağ, O.N., Sponza, D.T., 2005. Anaerobic/aerobic treatment of municipal landfill leachate in sequential two-stage up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB)/completely stirred tank reactor (CSTR) systems. Process Biochemistry 40 (2), 895–902.
- Aguilar, A., Casas, C., Lema, J.M., 1995. Degradation of volatile fatty acids by differently enriched methanogenic cultures: Kinetics and inhibition. Water Research 29 (2), 505–509.
- Albertson, O.E., 1961. Ammonia nitrogen and the anaerobic environment. Water Pollution Control Federation 33 (9), 978–995.
- Alperin, M.J., Reeburgh, W.S., 1985. Inhibition experiments on anaerobic methane oxidation. Applied and Environmental Microbiology 50 (4), 940–945.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Machmüller, A., Hopfner-Sixt, K., Bodiroza, V., Hrbek, R., Friedel, J., Pötsch, E., Wagentristl, H., Schreiner, M., Zollitsch, W., 2007a. Methane production through anaerobic digestion of various energy crops grown in sustainable crop rotations. Bioresource Technology 98 (17), 3204–3212.
- Amon, T., Amon, B., Kryvoruchko, V., Zollitsch, W., Mayer, K., Gruber, L., 2007b. Biogas production from maize and dairy cattle manure – Influence of biomass composition on the methane yield. Agriculture, Ecosystems and Environment 118 (1-4), 173–182.
- Angelidaki, I., Ahring, B., 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. Water Research 28 (3), 727–731.
- Asam, Z.-u.-Z., Poulsen, T.G., Nizami, A.-S., Rafique, R., Kiely, G., Murphy, J.D., 2011. How can we improve biomethane production per unit of feedstock in biogas plants? Applied Energy 88 (6), 2013–2018.
- Aspé, E., Martí, M.C., Jara, A., Roeckel, M., 2001. Ammonia inhibition in the anaerobic treatment of fishery effluents. Water Environment Research 73 (2), 154–164.
- Balch, W.E., Wolfe, R.S., 1979. Transport of coenzyme M (2-mercaptoethanesulfonic acid) in Methanobacterium ruminantium. Journal of Bacteriology 137 (1), 264–273.
- Batstone, D.J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S.V., Pavlostathis, S.G., Rozzi, A., Sanders, W.T., Siegrist, H., Vavilin, V.A., 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). Water Science and Technology 45 (10), 65–73.
- Bauer, C., Korthals, M., Gronauer, A., Lebuhn, M., 2008. Methanogens in biogas production from renewable resources – a novel molecular population analysis approach. Water Science and Technology 58 (7), 1433–1439.
- Behling, E., Diaz, A., Colina, G., Herrera, M., Gutierrez, E., Chacin, E., Fernandez, N., Forster, C.F., 1997. Domestic wastewater treatment using a UASB reactor. Bioresource Technology 61 (3), 239– 245.
- Bekker, M., 2007. Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen. Dissertation – Karlsruhe, 2007. Verlag Siedlungswasserwirtschaft, Karlsruhe, 134 pp.
- Besgen, S., 2005. Energie- und Stoffumsetzung in Biogasanlagen: Ergebnisse messtechnischer Untersuchungen an landwirtschaftlichen Biogasanlagen im Rheinland.
- Bischofsberger, W., 2005. Anaerobtechnik, 2<sup>nd</sup> ed. Springer, Berlin, XXXVII, 718.
- Bouallagui, H., Torrijos, M., Godon, J.J., Moletta, R., Ben Cheikh, R., Touhami, Y., Delgenes, J.P., Hamdi, M., 2004. Two-phases anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes: bioreactors performance. Biochemical Engineering Journal 21 (2), 193–197.
- Bourque, J.-S., Guiot, S.R., Tartakovsky, B., 2008. Methane production in an UASB reactor operated under periodic mesophilic–thermophilic conditions. Biotechnology and Bioengineering 100 (6), 1115–1121.



- Bouwer, E.J., McCarty, P.L., 1983. Effects of 2-bromoethanesulfonic acid and 2- chloroethanesulfonic acid on acetate utilization in a continuous-flow methanogenic fixed-film column. Applied and Environmental Microbiology 45 (4), 1408–1410.
- Boyle, W.C., 1977. Energy recovery from sanitary landfills review, in: Schlegel H. G. (Ed.), Microbial energy conversion. The proceedings of a seminar sponsored by the United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) and the Ministry. Pergamon Press, Oxford, 119–138.
- Butkutė, B., Lemežienė, N., Kanapeckas, J., Navickas, K., Dabkevičius, Z., Venslauskas, K., 2014. Cocksfoot, tall fescue and reed canary grass: Dry matter yield, chemical composition and biomass convertibility to methane. Biomass and Bioenergy 66, 1–11.
- Chidthaisong, A., Conrad, R., 2000. Specificity of chloroform, 2-bromoethanesulfonate and fluoroacetate to inhibit methanogenesis and other anaerobic processes in anoxic rice field soil. Soil Biology and Biochemistry 32 (7), 977–988.
- Conrad, R., Klose, M., Claus, P., 2000. Phosphate inhibits acetotrophic methanogenesis on rice roots. Applied and Environmental Microbiology 66 (2), 828–831.
- CORINE Land Cover (CLC2006); Umweltbundesamt, DLR-DFD 2009.
- Cuetos, M.J., Gómez, X., Otero, M., Morán, A., 2008. Anaerobic digestion of solid slaughterhouse waste (SHW) at laboratory scale: Influence of co-digestion with the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW). Biochemical Engineering Journal 40 (1), 99–106.
- Dinopoulou, G., Rudd, T., Lester, J.N., 1988. Anaerobic acidogenesis of a complex wastewater: I. The influence of operational parameters on reactor performance. Biotechnology and Bioengineering 31 (9), 958–968.
- Duan, N., Dong, B., Wu, B., Dai, X., 2012. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study. Bioresource Technology 104, 150–156.
- DWA, 2008. Neuartige Sanitärsysteme. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft Abwasser und Abfall, Hennef, 326.
- Edelmann, W., 1996. Biogas aus festen Abfällen und Industrieabwässern, 147.
- Elmitwalli, T., Otterpohl, R., 2011. Grey water treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor at different temperatures. Water Science and Technology 64 (3), 610.
- Forst, D., Kolb, M., Roßwag, H., 1993. Chemie für Ingenieure. VDI-Verl, Düsseldorf, XVII, 284.
- Grepmeier, M., 2002. Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial. Dissertation.
- Gujer, W., Zehnder, A. J. B., 1983. Conversion Processes in Anaerobic Digestion. Water Science and Technology (8-9), 127–167.
- Gunsalus, R.P., Romesser, J.A., Wolfe, R.S., 1978. Preparation of coenzyme M analogs and their activity in the methyl coenzyme M reductase system of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. Biochemistry 17 (12), 2374–2377.
- Han, S.K., Kim, S.H., Kim, H.W., Shin, H.S., 2005. Pilot-scale two-stage process: A combination of acidogenic hydrogenesis and methanogenesis. Water science and technology 52 (1-2), 131–138.
- Hartmann, L., 1992. Biologische Abwasserreinigung, 3<sup>rd</sup> ed. Springer, Berlin, XVI, 258.
- Hassan Dar, G., Tandon, S.M., 1987. Biogas production from pretreated wheat straw, lantana residue, apple and peach leaf litter with cattle dung. Biological Wastes 21 (2), 75–83.
- Janke, H.D., 2008. Umweltbiotechnik: Grundlagen und Verfahren ; 99 Tabellen, 2. Ausgabe Ulmer, Stuttgart, 527.
- Johansson, M.-B., 1995. The chemical composition of needle and leaf litter from Scots pine, Norway spruce and white birch in Scandinavian forests. Forestry 68 (1), 49–62.
- Kaparaju, P., Luostarinen, S., Kalmari, E., Kalmari, J., Rintala, J., 2002. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch-scale and farm-scale evaluation. Water Science and Technology 45 (10), 275–280.



- Kayhanian, M., 1994. Performance of a high-solids anaerobic digestion process under various ammonia concentrations. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 59 (4), 349–352.
- Khan, A.A., Gaur, R.Z., Tyagi, V.K., Lew, B., Diamantis, V., Kazmi, A.A., Mehrotra, I., 2012. Fecal coliform removal from the effluent of UASB reactor through diffused aeration. Desalination and Water Treatment 39 (1-3), 41–44.
- Koch, K., 2007. Optimierung einer automatisierten Technikumsanlage und Durchführung von Vergärungsversuchen zur dezentralen Abwasser- und Abfallbehandlung. Diplomarbeit, Institut für Abfall- und Ressourcenwirtschaft, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Koch, K., Lübken, M., Gehring, T., Wichern, M., Horn, H., 2010. Biogas from grass silage Measurements and modeling with ADM1. Bioresource Technology 101 (21), 8158–8165.
- Kosse, P., Lübken, M., Wichern, M., 2015a. Selective inhibition of methanogenic archaea in leach bed systems by sodium 2-bromoethanesulfonate. *In Vorbereitung*.
- Kosse, P., Lübken, M., Wichern, M., 2015b. Urban lignocellulosic biomass can significantly contribute to energy production in municipal wastewater treatment plants a GIS-based approach for a metropolitan area. *In Vorbereitung*.
- Koster, I.W., Lettinga, G., 1984. The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge. Agricultural Wastes 9 (3), 205–216.
- Kotsopoulos, T.A., Zeng, R.J., Angelidaki, I., 2006. Biohydrogen production in granular up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors with mixed cultures under hyper-thermophilic temperature (70 °C). Biotechnology and Bioengineering 94 (2), 296–302.
- Kroiss, H., 1985. Anaerobe Abwasserreinigung. TU Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Wien, 134.
- Lehtomäki, A., Viinikainen, T.A., Rintala, J.A., 2008. Screening boreal energy crops and crop residues for methane biofuel production. Biomass and Bioenergy 32 (6), 541–550.
- Lim, J.W., Wang, J.-Y., 2013. Enhanced hydrolysis and methane yield by applying microaeration pretreatment to the anaerobic co-digestion of brown water and food waste. Waste Management 33 (4), 813–819.
- Lin, K., Yang, Z., 1991. Technical review on the UASB process. International Journal of Environmental Studies 39 (3), 203–222.
- Lo Liew, N., Shi, J., Li, Y., 2011. Enhancing the solid-state anaerobic digestion of fallen leaves through simultaneous alkaline treatment. Bioresource Technology 102 (19), 8828–8834.
- Lo Liew, N., Shi, J., Li, Y., 2012. Methane production from solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass. Biomass and Bioenergy 46, 125–132.
- Lübken, M., Ogurek, M., Seick, I., Kosse, P., Gehring, T., Wichern, M., 2015. Dynamic modeling of high solids biomass fermentation in sequentially fed leach bed reactors. *In Vorbereitung*.
- Lübken, M., Wichern, M., Bischof, F., Prechtl, S., Horn, H., 2007a. Development of an empirical mathematical model for describing and optimizing the hygiene potential of a thermophilic anaerobic bioreactor treating faeces. Water Science and Technology 55 (7), 95.
- Lübken, M., Wichern, M., Letsiou, I., Kehl, O., Bischof, F., Horn, H., 2007b. Thermophilic anaerobic digestion in compact systems: investigations by modern microbiological techniques and mathematical simulation. Water Science and Technology 56 (10), 19.
- Lübken, M., Wichern, M., Schlattmann, M., Gronauer, A., Horn, H., 2007c. Modelling the energy balance of an anaerobic digester fed with cattle manure and renewable energy crops. Water Research 41 (18), 4085–4096.
- Mahnert, P., Heiermann, M., Linke, B., 2005. Batch- and semi-continuous biogas production from different grass species. Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal.
- McHugh, S., O'Reilly, C., Mahony, T., Colleran, E., O'Flaherty, V., 2003. Anaerobic granular sludge bioreactor technology. Reviews in Environmental Science and Biotechnology 2 (2-4), 225–245.



- Melbringer, N.R., Donnellon J, 1971. Toxic effects of ammonia nitrogen in high-rate digestion. Water Pollution Control Federation (43), 1658–1670.
- Meyer, H., 2004. Leistungsfähigkeit anaerober Reaktoren zur Industrieabwasser-Reinigung.
- Miron, Y., 2000. The role of sludge retention time in the hydrolysis and acidification of lipids, carbohydrates and proteins during digestion of primary sludge in CSTR systems. Water Research 34 (5), 1705–1713.
- Moawad, A., Mahmoud, U.F., El-Khateeb, M.A., El-Molla, E., 2009. Coupling of sequencing batch reactor and UASB reactor for domestic wastewater treatment. Desalination 242 (1-3), 325–335.
- Mudrack, K., Kunst, S., 2003. Biologie der Abwasserreinigung: 18 Tabellen, 5. Ausgabe Spektrum Akad. Verl, Heidelberg, IX, 205.
- Myint, M., Nirmalakhandan, N., Speece, R.E., 2007. Anaerobic fermentation of cattle manure: Modeling of hydrolysis and acidogenesis. Water Research 41 (2), 323–332.
- Nettmann, E., Bergmann, I., Klocke, M. Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, in: Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Band 2: Biogas Science 2009, pp. 303–318.
- Nizami, A.S., Thamsiriroj, T., Singh, A., Murphy, J.D., 2010. Role of leaching and hydrolysis in a twophase grass digestion system. Energy Fuels 24 (8), 4549–4559.
- Nizami, A.-S., Korres, N.E., Murphy, J.D., 2009. Review of the integrated process for the production of grass biomethane. Environmental Science & Technology 43 (22), 8496–8508.
- Nizami, A.-S., Singh, A., Murphy, J.D., 2011. Design, commissioning, and start-up of a sequentially fed leach bed reactor complete with an upflow anaerobic sludge blanket digesting grass silage. Energy Fuels 25 (2), 823–834.
- Nollet, L., Demeyer, D., Verstraete, W., 1997. Effect of 2-bromoethanesulfonic acid and Peptostreptococcus productus ATCC 35244 addition on stimulation of reductive acetogenesis in the ruminal ecosystem by selective inhibition of methanogenesis. Applied and Environmental Microbiology 63 (1), 194–200.
- Nozoe, T., 1997. Effects of methanogenesis and sulfate-reduction on acetogenetic oxidation of propionate and further decomposition of acetate in paddy soil. Soil Science and Plant Nutrition 43 (1), 1–10.
- Owens, J.M., Chynoweth, D.P., 1993. Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. Water Science and Technology (Vol 27 No 2), 1–14.
- Parravicini, V., Svardal, K., Kroiss, H., 2007. Application of anaerobic biological treatment for sulphate removal in viscose industry wastewater. Water Science and Technology 55 (6), 181–189.
- Poggi-Varaldo, H.M., Rodríguez-Vázquez, R., Fernández-Villagóme, G., Esparza-García, F., 1997. Inhibition of mesophilic solid-substrate anaerobic digestion by ammonia nitrogen. Applied Microbiology and Biotechnology 47 (3), 284–291.
- Riedel, E., Meyer, H.-J., 2013. Allgemeine und anorganische Chemie, 11. Ausgabe de Gruyter, Berlin, X, 452.
- Riße, H., 2001. Kombination anaerober und aerober Festbettreaktoren zur Behandlung kommunaler Abwässer. Zugl.: Aachen, Dissertation. Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft, Aachen.
- Rizvi, H., Ahmad, N., Abbas, F., Bukhari, I.H., Yasar, A., Ali, S., Yasmeen, T., Riaz, M., 2013. Start-up of UASB reactors treating municipal wastewater and effect of temperature/sludge age and hydraulic retention time (HRT) on its performance. Arabian Journal of Chemistry.
- Sariyildiz, T., 2003. Litter decomposition of Picea orientalis, Pinus sylvestris and Castanea sativa trees grown in Artvin in relation to their initial litter quality variables. Turkish Journal of Agriculture and Forestry (27), 237–243.
- Schlegel H. G. (Ed.), 1977. Microbial energy conversion: The proceedings of a seminar sponsored by the United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) and the Ministry. Pergamon Press, Oxford.



Schmidt, K., 1996. Konzeption und Aufbau einer kleintechnischen Biogasanlage. Diplomarbeit, Iserlohn.

- Schmidtlein, F., Lubken, M., Grote, I., Orth, H., Wichern, M., 2015. Photoreactivation and subsequent solar disinfection of *Escherichia coli* in UV-disinfected municipal wastewater under natural conditions. Water Science and Technology 71 (2), 220–226.
- Schoen, M.A., Sperl, D., Gadermaier, M., Goberna, M., Franke-Whittle, I., Insam, H., Ablinger, J., Wett, B., 2009. Population dynamics at digester overload conditions. Bioresource Technology 100 (23), 5648–5655.
- Seppälä, M., Paavola, T., Lehtomäki, A., Rintala, J., 2009. Biogas production from boreal herbaceous grasses Specific methane yield and methane yield per hectare. Bioresource Technology 100 (12), 2952–2958.
- Singh, K.S., Viraraghavan, T., 1998. Start-up and operation of UASB reactors at 20°C for municipal wastewater treatment. Fermentation and Bioengineering 85 (6), 609–614.
- Singh, K.S., Viraraghavan, T., 2003. Impact of temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater. Water Science and Technology 48 (6), 211–217.
- Smith, M.R., Mah, R.A., 1978. Growth and methanogenesis by Methanosarcina strain 227 on acetate and methanol. Applied and Environmental Microbiology 36 (6), 870–879.
- Sperling, M. von, Chernicharo, Carlos Augusto de Lemos, 2005. Biological wastewater treatment in warm climate regions. IWA, London, 835 pp.
- Sperling, M. von, Chernicharo, C.A., Am Soares, Am Zerbini, 2002. Coliform and helminth eggs removal in a combined UASB reactor baffled pond system in Brazil: Performance evaluation and mathematical modelling. Water Science and Technology 45 (10), 237–242.
- Sperling, M. von, Freire, V.H., Chernicharo, C.A., 2001. Performance evaluation of a UASB activated sludge system treating municipal wastewater. Water Science and Technology 43 (11), 323–328.
- Tawfik, A., El-Gohary, F., Temmink, H., 2010. Treatment of domestic wastewater in an up-flow anaerobic sludge blanket reactor followed by moving bed biofilm reactor. Bioprocess Biosyst Eng 33 (2), 267–276.
- Tawfik, A., Zeeman, G., Klapwijk, A., Sanders, W., El-Gohary, F., Lettinga, G., 2003. Treatment of domestic sewage in a combined UASB/RBC system. Process optimization for irrigation purposes. Water Science and Technology 48 (1), 131–138.
- van Lier, J., Rebac S., Lettinga, G., 1997. High-rate anaerobic wastewater treatment under psychrophilic and thermophilic conditions. Water Science and Technology 35 (10), 199–206.
- van Velsen, A., 1979. Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. Water Research 13 (10), 995–999.
- Vavilin, V.A., Rytov, S.V., Lokshina, L., 1996. A description of hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic matter. Bioresource Technology 56 (2-3), 229–237.
- Venkatesh, K.R., Rajendran, M., Murugappan, A., 2013. Start-up of an upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength wastewater inoculated with non-granular sludge. International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES) (2), 46–53.
- Verein Deutscher Ingenieure, 2006. Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche.
- Weiland, P., 2003. Production and Energetic Use of Biogas from Energy Crops and Wastes in Germany. ABAB 109 (1-3), 263–274.
- Weiland, P., 2010. Biogas production: current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology 85 (4), 849–860.
- Wichern, M., Gehring, T., Fischer, K., Andrade, D., Lübken, M., Koch, K., Gronauer, A., Horn, H., 2009. Monofermentation of grass silage under mesophilic conditions: measurements and mathematical modeling with ADM 1. Bioresource Technology 100 (4), 1675–1681.



- Wiegel, 2011. Hochwertige und klimaschonende Verwertung von Mähgut und Laub im Land Berlin. Endbericht.
- Yu, H.Q., Fang, H.H., 2003. Acidogenesis of gelatin-rich wastewater in an upflow anaerobic reactor: influence of pH and temperature. Water Research 37 (1), 55–66.
- Zauner, E., Küntzel, U., 1986. Methane production from ensiled plant material. Biomass 10 (3), 207–223.
- Zehnder, A.J., Brock, T.D., 1979. Methane formation and methane oxidation by methanogenic bacteria. Journal of Bacteriology 137 (1), 420–432.
- Zehnder, A.J., Huser, B.A., Brock, T.D., Wuhrmann, K., 1980. Characterization of an acetatedecarboxylating, non-hydrogen-oxidizing methane bacterium. Archives of Microbiology 124 (1), 1– 11.
- Zinder, S.H., Anguish, T., Cardwell, S.C., 1984. Selective inhibition by 2-bromoethanesulfonate of methanogenesis from acetate in a thermophilic anaerobic digestor. Applied and Environmental Microbiology 47 (6), 1343–1345.
- Zoetemeyer, R.J., van den Heuvel, J.C., Cohen, A., 1982. pH influence on acidogenic dissimilation of glucose in an anaerobic digestor. Water Research 16 (3), 303–311.
- Zverlov, V.V., Hiegl, W., Köck, D.E., Kellermann, J., Köllmeier, T., Schwarz, W.H., 2010. Hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic degradation of plant biomass. Engineering in Life Sciences 10 (6), 528–536.