

F + E - Programm  
Biomasse

# Prozessverhalten von in der Schweiz eingesetzten MSW-Gärsystemen unter dem Einfluss steigender Anteile an Küchenabfällen

## Teil II

ausgearbeitet durch  
Dr. A. Wellinger, Dr. G. Schober  
Nova Energie GmbH  
Elggerstrasse 36, 8356 Ettenhausen

im Auftrag des  
**Bundesamtes für Energie**

Projektnummer: 32 985  
Vertrags-/Verfügungsnummer: 72 903

# 1. Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Inhaltsverzeichnis</u> .....	1
2.	<u>Zusammenfassung</u> .....	3
2.1.	<u>Die Gärssysteme</u> .....	3
2.2.	<u>Der Einfluss des Proteingehalts auf den Gärprozess</u> .....	3
2.3.	<u>Der Einfluss des Protein- und Fettgehalts im Substrat auf den Gärprozess</u> .....	5
2.4.	<u>Der Einfluss des Salzgehalts im Substrat auf den Gärprozess</u> .....	5
2.5.	<u>Der Zusammenhang zwischen dem Ammoniak-Gehalt und dem Gärgleichgewicht</u> .....	6
2.6.	<u>Der Zusammenhang zwischen dem C:N-Verhältnis und dem Gärgleichgewicht</u> .	7
2.7.	<u>Das Acetat : Propionat-Verhältnis</u> .....	7
3.	<u>Ausgangslage</u> .....	8
4.	<u>Zielsetzung</u> .....	8
5.	<u>Literaturübersicht</u> .....	9
6.	<u>Vorgehen</u> .....	10
7.	<u>Material und Methoden</u> .....	11
7.1.	<u>Die untersuchten Gärssysteme</u> .....	11
7.2.	<u>Substrate</u> .....	12
7.3.	<u>Analytik</u> .....	13
7.4.	<u>Berechnen von Gasausbeute und Verweilzeit</u> .....	15
8.	<u>Resultate</u> .....	15
8.1.	<u>Versuchsplan der kontinuierlich beschickten Fermentersysteme und der Batch-Reaktoren</u> .....	15
8.2.	<u>Phase I: Testen des Belastungsvermögens der drei Reaktor-Systeme</u> .....	16
8.3.	<u>Phase II: Einfluss des Ammoniumgehalts auf den Gärprozess</u> .....	17
	<u>8.3.1. Einfluss des Ammoniumgehalts auf die Gasausbeute</u> .....	17
	<u>8.3.2. Einfluss des Ammoniumgehalts auf die Akkumulation flüchtiger Fettsäuren</u> .....	18
	<u>8.3.3. Einfluss des Ammoniumgehalts auf den Methangehalt</u> .....	21
	<u>8.3.4. Einfluss des Ammoniumgehalts auf das C:N-Verhältnis</u> .....	22
	<u>8.3.5. Schlussfolgerungen</u> .....	25
8.4.	<u>Phase III: Anheben des Fettgehalts bei konstanter Raumbelastung und konstantem Ammoniumgehalt</u> .....	26
	<u>8.4.1. Einfluss des Fettgehalts auf die Gasausbeute und die Akkumulation flüchtiger Fettsäuren</u> .....	26
	<u>8.4.2. Einfluss des Fettgehalts auf den Methangehalt</u> .....	31
	<u>8.4.3. Schlussfolgerungen</u> .....	32

<u>8.5.</u>	<u>Gärversuche bei erhöhten Salzkonzentrationen</u> .....	32
	<u>8.5.1. Phase IV.1: Schwellenwert der Salzkonzentration (NaCl) und der Einfluss von Betain, einem Antagonisten von Na<sup>+</sup></u> .....	32
	<u>8.5.2. Phase IV.2: Wirkung von hohen Salz- und Ammoniumkonzentrationen auf die Gasproduktion und der Einfluss von Betain</u> .....	35
	<u>8.5.3. Schlussfolgerungen</u> .....	36
<u>9.</u>	<u>Schlussfolgerungen</u> .....	37
<u>10.</u>	<u>Abkürzungen</u> .....	38
<u>11.</u>	<u>Literatur</u> .....	39

## 2. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Belastungsgrenze des Gärprozesses in drei verschiedenen Gärssystemen bei steigenden Anteilen von simulierten Küchenabfällen untersucht. Küchenabfälle enthalten insbesondere drei für die Vergärung kritische Komponenten: Proteine, Fette und Salze. Sie wurden daher mittels Zudosierung von Blutplasma (einem proteinreichen Substrat), Schweineschmalz und Kochsalz simuliert; alle drei Komponenten wurden einzeln und in Kombination untersucht. Als Grundsubstrat kamen getrennt gesammelte Grünabfälle zum Einsatz.

### 2.1. Die Gärssysteme

Bei den untersuchten Gärssystemen handelt es sich um zwei durchmischte und ein nicht durchmisches System, welche in vergleichbarer Form in der Praxis eingesetzt werden. Der durchmischte STR-Reaktor (Stirred Tank Reactor) und das MKS-System (Mehr-Kammer-System) simulieren das Haase- und Linde- bzw. ROM-Verfahren, der VPF-Reaktors (Vertikaler Plug Flow) entspricht in etwa dem Dranco-System.

Der Trockensubstanz-Gehalt im Substrat wurde für die Vergärung im MKS- und VPF-System auf seinem ursprünglichen Wert belassen. Er betrug während der Versuche zwischen 30 und 35 %, einem charakteristischen Bereich für die Feststoff-Fermentation. Der STR-Reaktor wird typischerweise für fließfähige Abfallstoffe verwendet; deshalb wurde das Substrat hier auf 20 % TS eingestellt, was die obere mechanische Grenze für diesen Reaktortyp darstellt. Durch diese Verdünnung - die auch ein grösseres Substratvolumen verursacht - verkürzte sich die Verweilzeit bei gleicher OLR im Vergleich zu den anderen beiden Reaktorsystemen.

Die drei Gärssysteme wurden während der Erhöhung des Protein- und Fettanteils bei einer Raumbelastung von 6,0 g OS/l\*d betrieben. Die daraus resultierende Verweilzeit (HRT) wird in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Verweilzeit (HRT) während der Gärversuche

Versuchszeitraum	STR	MKS, VPF
Woche 34-49 (1999)	23-26	33-37
Woche 3-18/21 (2000)	26-34	32-43

### 2.2. Der Einfluss des Proteingehalts auf den Gärprozess

Bei der Zudosierung von Blutplasma wird durch den mikrobiellen Abbau Ammonium freigesetzt; dieses hatte auf die Stabilität der Gärprozesse in den drei untersuchten Reaktorsystemen STR, MKS und VPF unterschiedliche Wirkung.

Die maximale Ammoniumkonzentration, bei der die Gärprozesse ohne Einbusse der Gasausbeute und Säureakkumulationen verliefen, war bei allen Reaktorsystemen 2,0 g NH<sub>4</sub>/l.

Erhöhte Säurekonzentrationen wurden in allen Reaktor-System ab Ammoniumkonzentrationen von 2,2 g/l festgestellt. Eine Adaptation und die daraus resultierende Stabilisierung des Gärverlaufes stellte sich im STR-Reaktor nach 2 Wochen, im MKS- und VPF-Reaktor erst nach 4-6 Wochen ein.

Bei steigendem Ammoniumgehalt stieg auch der Säuregehalt, was die zunehmende Belastung des Gärprozesses andeutete. Bei einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/l zeigten alle Gärssysteme eine leichte Destabilisierung und eine schwach rückläufige Gasausbeute. Bei einem Ammoniumgehalt von 3,5 g/l konnte im VPF-System eine stabile Vergärung zwei Wochen nach Einstellung des Ammoniumgehalts noch nicht erreicht werden. Auch beim MKS-System war der Gärprozess durch hohe Säurekonzentrationen und eine weiter sinkende Gasausbeute gekennzeichnet. Die tiefen Acetat, Propionat- und Butyratgehalte im STR-Reaktor sprechen dafür, dass ein stabiler Gärprozess - bei niedrigerer Gasausbeute von 217 Nm<sup>3</sup>/t OS, das sind rund 90 % vom Nullwert bei 2,2 g/l - auch bei 3,5 g NH<sub>4</sub>/l noch möglich ist.

Aus Tabelle 2 können die Gasausbeuten der drei Reaktor-Systeme während der Erhöhung des Ammoniumgehalts entnommen werden. Aufgrund eines Chargenwechsels des Grundsubstrats bei einem Ammoniumgehalt von 2,0 g/l wurde als Vergleichswert für die Gasausbeuten der Wochen 43 bis 49 der Wert von Woche 43 gewählt (2,2 g/l Ammonium).

Beim STR-Reaktor ist die Gasausbeute bezogen auf den Frischmüll (Nm<sup>3</sup>/t Frischmüll) im Vergleich mit der Gasausbeute auf OS (Nm<sup>3</sup>/t OS) relativ niedrig. Dieser systembedingter Unterschied ist auf den niedrigen TS- und OS-Gehalt im STR-Reaktor zurückzuführen.

Tabelle 2: Gasausbeute bei den drei Gärssystemen mit Ammoniumkonzentration von 2,2 und 3,0 g/l.

Reaktor-System	STR		MKS		VPF	
	2,2 g/l	3,0 g/l	2,2 g/l	3,0 g/l	2,2 g/l	3,0 g/l
Ammoniumgehalt	2,2 g/l	3,0 g/l	2,2 g/l	3,0 g/l	2,2 g/l	3,0 g/l
Gasausbeute (Nm <sup>3</sup> /t OS)	247	263	184	175	254	182
Gasausbeute (Nm <sup>3</sup> /t Frischmüll)	57	62	40	40	61	46

Die Ergebnisse im STR-Reaktor zeigen eine stabile Gasproduktion bei 2,2 g/l und 3,0 g/l Ammonium bei rund 60 Nm<sup>3</sup>/t Frischmüll. Im MKS-Reaktor erreichte die Gasausbeute bei 2,2 g NH<sub>4</sub>/l wegen Temperierungsproblemen nur 40 Nm<sup>3</sup>/t Frischmüll und blieb auch bei 3,0 g NH<sub>4</sub>/l auf dem niedrigen Niveau. Im undurchmischten VPF-System sind deutliche Verluste bei der Gasproduktion zu verzeichnen: Die Gasausbeute sank von 61 auf 46 Nm<sup>3</sup>/t Frischmüll.

Durch die Steigerung der Blutplasma-Dosierung stieg der Stickstoffgehalt in allen Reaktoren an. Dadurch sank das C:N-Verhältnis in allen Reaktoren. Das C:N-Verhältnis (hier definiert als TOC:N<sub>total</sub>) sank von durchschnittlich 15 auf 8 ab.

### 2.3. Der Einfluss des Protein- und Fettgehalts im Substrat auf den Gärprozess

Der Einfluss von Fett (Teil I des Projekts) und Protein (vorliegende Arbeit) auf den Gärprozess wurde untersucht, weil diese Substanzen im Gärprozess oft erhebliche Probleme verursachen. Da in der Praxis die Küchenabfälle zumeist beide Substanzen enthalten, wird in diesem Kapitel der kombinierte Effekt von Fett und Protein herausgearbeitet. Bei den Versuchen wurden die Grenzbelastungen eingestellt, die bei der Einzeluntersuchung noch einen stabilen Gärverlauf gewährleisten konnten.

Bei einer Ammoniumkonzentration von 3,0 g/l wurde Fett zum Substrat beigemischt und dessen Anteil am organischen Gehalt von 0 auf 20 % gesteigert. Die Ammoniumkonzentration wurde auf 3,0 g/l eingestellt, da die Gärprozesse hier zwar belastet, aber noch nicht überlastet waren.

Beim STR-Reaktor verlief der Gärprozess bei einem Fettgehalt von bis zu 20 % bei gleichbleibender Gasausbeute stabil. Beim MKS-System konnte nur mit 5 % Fettanteil ein stabiler Gärprozess realisiert werden. Es zeigte sich, dass bei zunehmender Belastung eine Änderung der Verweilzeiten in den einzelnen Reaktoren vorgenommen werden musste. Beim VPF-Reaktor konnte der Gärprozess bei einem Fettanteil von bis zu 20 % der OS stabil betrieben werden, die Gasausbeute war - entgegen den Erwartungen - trotz der Fettzugabe rückläufig (Tabelle 3).

Tabelle 3: Gasausbeuten (Nm<sup>3</sup>/t Frischmüll) bei steigendem Fettanteil und einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/l.

Fettanteil (%)	STR (Nm <sup>3</sup> /t Frischmüll)	MKS (Nm <sup>3</sup> /t Frischmüll)	VPF (Nm <sup>3</sup> /t Frischmüll)
0	100	42	82
5	64	45	51
10	112	-	52
20	104	-	51

Das C:N-Verhältnis während der Zudosierung von Fett lag während des gesamten Versuchszeitraumes durchschnittlich bei 11,0.

### 2.4. Der Einfluss des Salzgehalts im Substrat auf den Gärprozess

Ein weiterer Faktor, der den Gärprozess beeinflusst, ist der Salzgehalt. Bei der Vergärung von Grünabfällen in Batch-Ansätzen wurde zwischen 0 bis 40 g/l Kochsalz (NaCl) zudosiert. Die Leitfähigkeit variierte dabei von 15 mS/cm im Nullansatz bis zu 81 mS/cm bei 40 g/l.

Die Ergebnisse zeigten eine Hemmung der Gasbildung bei einer Salzdosierung höher als 15 g/l (43 mS/cm).

Die Zugabe von Betain, einem Antagonisten von Na<sup>+</sup>, bewirkte bei hohen Salzkonzentrationen eine Steigerung der Gasausbeute. Diese Steigerung kann

nicht auf den Abbau des Betains zurückgeführt werden, da dieses nur in sehr geringen Mengen zugegeben wurde (10 mM).

Bei einem Anstieg des Ammoniumgehaltes auf über 3,0 g/ l konnten die auftretenden Hemmwirkungen ebenfalls durch Zugabe von Betain teilweise aufgehoben werden.

Unsere Versuche zeigen, dass die Leitfähigkeit nicht abnimmt, wenn ein Antagonist die Wirkung des Ions unterbindet. Somit ist die Leitfähigkeit als Summenparameter nur bedingt aussagefähig.

## 2.5. Der Zusammenhang zwischen dem Ammoniak-Gehalt und dem Gärgleichgewicht

Das Ammonium-Ion selbst übt bei den hier eingestellten Konzentrationen keine hemmende Wirkung auf die Bakterien aus, es ist vielmehr der Ammoniak, der auf die Methanbildung und das Wachstum der methanbildenden Bakterien einen negativen Einfluss hat. Ammoniak hemmt auch die Umsetzung von Acetat, was zu einer Akkumulation der flüchtigen Fettsäuren führt (Angelidaki et al. 1994, Hendriksen et al. 1991).

Wenn die Temperatur und der pH-Wert ansteigen, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ). Die Berechnung des Ammoniakgehaltes erfolgt wie in Kapitel 7.3. beschrieben.

Aus Tabelle 4 kann entnommen werden, welche Menge des gemessenen Ammoniums als Ammoniak vorliegt. Dabei wurde die thermophile Temperierung (55 °C) und der jeweils gemessene pH-Wert in die Bestimmung miteinbezogen.

Tabelle 4: Der Ammoniakgehalt (g/ l) während der Erhöhung des Proteingehalts (Durchschnittswerte)

Ammoniumgehalt (g $\text{NH}_4^+$ / l)	Ammoniakgehalt (g $\text{NH}_3$ / l)			
	STR	Reaktor 2	Reaktor 3	VPF
1,0	0,146	0,286	0,249	0,240
2,0	0,272	0,304	0,460	0,403
2,2	0,610	0,390	0,612	0,579
2,5	0,774	0,307	0,865	0,802
3,0	1,059	0,478	0,935	1,023
3,5	1,343	0,376	1,027	1,013

Die ersten Hemmerscheinungen traten bei einer Ammoniumkonzentration von 2,2 g/ l auf; 2,2 g  $\text{NH}_4^+$ / l entsprechen einem Ammoniak-Gehalt von 0,6 g  $\text{NH}_3$ / l. Im Reaktor 2 des MKS-Systems lag der Ammoniak-Gehalt durchgehend tiefer, was auf einen niedrigeren pH-Wert zurückzuführen ist.

Die Studien von Speece (1996) belegen die einsetzende Hemmwirkung von Ammoniak ab 0,7 g  $\text{NH}_3$ / l.

Während der Erhöhung des Fettgehalts (Phase III) lagen die Ammoniak-Konzentrationen im STR durchschnittlich bei 0,949, im Reaktor 2 bei 0,346, im Reaktor 3 bei 1,042 und im VPF-Reaktor bei 1,239 g/ l. Diese hohen Ammoniakgehalte können die niedrigen Gasausbeuten - trotz der Verwendung von Fett als Gärs substrat - verursachen.

## 2.6. Der Zusammenhang zwischen dem C:N-Verhältnis und dem Gärgleichgewicht

Bei der Verwendung von Bioabfall und Blutplasma als Substrat wurde ersichtlich, dass der steigende Anteil von Blutplasma das Verhältnis von TOC:  $N_{\text{total}}$  direkt verändert. Durch das proteinreiche Substrat wurde Ammonium freigesetzt, welches eine Hemmung des Gärprozesses verursachte. Somit trat bei einem abnehmenden TOC:  $N_{\text{total}}$  - Verhältnis eine zunehmende Destabilisierung auf.

Das Verhältnis von TOC :  $N_{\text{total}}$  sowie DOC :  $NH_4$  selbst ist für die Beurteilung der Stabilität von Gärprozessen aber ungeeignet. Es ist vielmehr entscheidend, ob der im Substrat gebundene Stickstoff als Ammonium freigesetzt wird und so den Gärprozess beeinflusst.

Ein deutlicher Zusammenhang besteht zwischen der Prozessstabilität und dem Ammoniumgehalt. Ab 2,5 g  $NH_4$ /l nahm die Gasausbeute in allen Reaktorsystemen bei zunehmendem Ammoniumgehalt linear ab.

## 2.7. Das Acetat : Propionat-Verhältnis

In der Arbeit von Ahring et al. (1997) wurde der Zusammenhang zwischen der Prozessstabilität und dem Verhältnis der Fettsäuren Acetat zu Propionat untersucht. Das Resultat war, dass eine Destabilisierung nicht generell mit einer Veränderung des Acetat:Propionat-Verhältnisses gekoppelt ist. Diese Aussage kann durch die vorliegende Arbeit unterstützt werden.

Die Gärversuche der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass zu Beginn einer Belastung (z. B. Substratwechsel, Steigerung des Ammonium- oder Fettgehalts) der Acetatgehalt steigt, was in einem steigenden Acetat:Propionat-Verhältnis wiedergegeben wird. Hält die Belastung an, so ist nach einigen Wochen auch der Propionatgehalt angestiegen, was das Acetat:Propionat-Verhältnis verringert, obwohl dies einer Stabilisierung nicht gleichgesetzt werden kann. Erholt sich der Gärprozess aufgrund einer erfolgten Adaptation, sinkt erst der Acetatspiegel, was das Verhältnis noch weiter verringert. Von einem stabilen Verlauf kann aber auch dann nicht gesprochen werden.

Das Acetat:Propionat-Verhältnis ist also stark abhängig von der „Vorgeschichte“ des Gärprozesses und kann nicht zum absoluten Vergleich herangezogen werden.

### 3. Ausgangslage

Während unserer Beratungstätigkeiten und langjährigen Laboruntersuchungen haben wir wiederholt festgestellt, dass bei steigendem Anteil von Bioabfall aus Haushalt, Grossküchen und Schlachtereien der Gärprozess suboptimal verlaufen kann, was an hohen Säurekonzentrationen und niedrigen Gasausbeuten zu erkennen ist. Eine Reihe von Parametern können dieses Problem verursachen, wie:

- ◆ hoher Fettanteil
- ◆ hoher Ammoniumgehalt
- ◆ tiefes C:N-Verhältnis
- ◆ hoher Salzgehalt
- ◆ zu schnell wechselnde Substratzusammensetzung

In der Praxis wird der Einfluss verschiedener Fermentersysteme auf die Stabilität des Gärprozesses diskutiert. Dabei stehen sich im Wesentlichen die voll durchmischten und die nicht bzw. teil-durchmischten Systeme gegenüber. In den ersteren werden in der Regel flüssige Substrate behandelt, während in den nicht bzw. teil-durchmischten Systemen die sogenannte Feststoff-Fermentation durchgeführt wird.

Küchenabfälle treten in der Praxis als komplexes Substrat auf. Inhaltsstoffe wie Protein und Fett verursachen oft erhebliche Probleme und werden deshalb in der vorliegenden Arbeit getrennt voneinander untersucht. Durch ein schrittweises Anheben des Fett- und Proteingehalts im Substrat ist erkennbar, ab welcher Konzentration der Gärprozess überlastet wird.

Im ersten Teil des Projekts (Wellinger, 1999) wurde der Einfluss des Fettgehalts auf die Abbauleistung in drei verschiedenen Reaktor-Systemen untersucht. Dabei wurde der Fettanteil im Substrat auf 50 % erhöht und die Stabilität der drei Gärsysteme untersucht. Auch bei hohen Fettgehalten verlief der Gärprozess mit adaptierten Kulturen in allen untersuchten Reaktortypen stabil.

In dem hier vorgelegten zweiten Teil des Projekts wird der Gehalt weiterer kritischer Inhaltsstoffe von Küchenabfällen im Gärsubstrat erhöht. Ziel ist, die Belastbarkeitsgrenze der drei Gärsysteme herauszuarbeiten. Anhand dieser Ergebnisse soll dem Praktiker ermöglicht werden, Küchenabfälle als Gärsubstrat optimal einsetzen zu können, ohne dabei das Risiko einer Destabilisierung des Gärprozesses eingehen zu müssen.

### 4. Zielsetzung

Das Verhalten von drei verfahrenstechnisch verschiedenen Reaktorsystemen soll bei zunehmender Belastung durch steigende Anteile von Küchenabfällen untereinander verglichen werden. Dabei werden folgende Schwerpunkte gesetzt:

- ◆ Der Einfluss steigender Protein-, d. h. letztlich Ammoniumkonzentrationen (2,0 - 3,5 g/l) auf das Gärsystem soll dokumentiert werden. Es wird erwartet, dass bei 3,5 g/l die Gasproduktivität deutlich gehemmt wird.
- ◆ In einem weiteren Schritt wird der Gärprozess bei dem höchstmöglichen Ammoniumgehalt zusätzlich durch einen hohen Fettanteil belastet. Dadurch wird

ersichtlich, ob eine gleichzeitig hohe Belastung mit Ammonium und Fett, wie sie bei hohen Anteilen an Küchenabfällen auftritt, eine zusätzliche Destabilisierung des Gärprozesses verursacht.

- ◆ Das C:N-Verhältnis wird während der Versuchsreihen bestimmt. Es wird untersucht, ob das oft empfohlene Verhältnis von 10-15 den optimale Bereich für den Gärprozess darstellt.
- ◆ Der Einfluss des Salzgehalts (gemessen als Leitfähigkeit) auf die Gasausbeute wird bestimmt und die Wirkung des Antagonisten „Betain“ untersucht. Diese Versuche werden bei niedrigen und bei hohen Ammoniumkonzentrationen durchgeführt.

Mit diesen Untersuchungen werden die Grenzen der Belastbarkeit von den untersuchten Gärssystemen herausgearbeitet. Dadurch ist es möglich, eine genaue Dosierung von Küchenabfällen in Vergärungsanlagen vorzunehmen.

## 5. Literaturübersicht

Ammonium ist ein häufig anzutreffendes Endprodukt bei der Vergärung proteinhaltiger Abfälle. Bei niedrigen Konzentrationen wirkt Ammonium stimulierend auf den Abbauprozess; in hohen Konzentrationen wirkt es aber hemmend. Dies ist vor allem auf die Wirkung des Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) zurückzuführen, welches sich aus Ammonium, vor allem bei pH-Werten über 7,5 und hohen Temperaturen, bildet (Zeeman et al., 1983, Angelidaki et al., 1993; de Baere et al., 1984; Guerrereo et al., 1997). Der Grenzwert bei Ammonium für eine stabile Vergärung ist stark von der Substratbeschaffenheit abhängig: Bei Koster und Lettinga (1984) trat ab einer Ammoniumkonzentration von 1600 mg/l ein Rückgang der Methanproduktion ein, wobei nur Fettsäuren als Substrat eingesetzt wurden. Zeeman et al. (1983) beschreiben in ihrer Arbeit eine starke Hemmung des Gärprozesses ab einer Ammoniumkonzentration von 3 g/l in Kuhgülle. Zum Erliegen kam der Gärprozess nach Angelidaki (1993) erst bei 13 g  $\text{NH}_4\text{-N/l}$ . In diesem Fall war die Hemmung irreversibel.

Die säurebildenden Bakterien bleiben bei einer Steigerung des Ammoniumgehalts in dem zu untersuchenden Bereich unbeeinträchtigt; deshalb steigt der Säurespiegel bei erhöhten Ammoniumkonzentrationen an (Angelidaki et al., 1993).

Betain wurde von Yerkes et al. (1997) als Antagonist zur  $\text{Na}^+$ - Toxizität beschrieben. Die Wirkung beruht auf der Bindung an das  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{NH}_4^+$ - Ion; damit werden die Ionen dem Reaktionsraum entzogen und sind für Mikroorganismen nicht mehr zugänglich (McCarty P. L., 1964. Kugelmann J., Chin K. K., 1970). Indirekt wird somit auch die Bildung des toxischen Ammoniaks aus Ammonium unterbunden.

## 6. Vorgehen

Zu Beginn von Teil II des Projekts wird die Beladung der Gärssysteme erhöht, indem unter Verwendung von typischem gartenabfallreichem Bioabfall aus getrennter Sammlung als Gärsubstrat mit niedrigem Ammoniumgehalt die Raumbelastung von 6,5 auf 10 kg OS/ m<sup>3</sup>·d heraufgesetzt wird. Durch einen stabilen Gärverlauf bei erhöhter Raumbelastung wird sichergestellt, dass die folgenden Untersuchungen nicht nahe der Belastungsgrenze durchgeführt werden und Hemmerscheinungen nicht allein dadurch auftreten.

Mit einem stufenweisen Anheben der Ammoniumkonzentration, welches den Bakterien Zeit zur Adaptation an die höheren Stickstoffgehalte gibt, wird der maximale Ammoniumgehalt bestimmt, bei dem der Gärprozess noch stabil verläuft. Die Ammoniumkonzentration wird durch eine gezielte Zugabe von Blutplasma eingestellt.

In der Praxis entsteht Ammonium zum Grossteil beim Abbau von Protein. Deswegen soll bei diesen Untersuchungen auch Protein und nicht gleich Ammonium zudosiert werden.

Die bei den Versuchen eingestellten Ammoniumkonzentrationen werden jeweils für mindestens zwei Wochen beibehalten, um eine Adaptation der Mikroorganismen zu ermöglichen. Die Stabilität des Gärprozesses wird anhand der Fettsäurekonzentrationen im Fermenter und der Gasausbeute beurteilt.

Die Raumbelastung wird während der Steigerung des Ammoniumgehalts konstant gehalten.

Um die Belastung des Gärprozesses noch zu erhöhen, soll anschliessend bei hohem Ammoniumgehalt der Fettanteil auf bis zu 20 % des organischen Anteils erhöht werden. Ein Anheben des Fettanteils erfolgt, nachdem eine Stabilisierung des Gärprozesses stattgefunden hat.

Diese Versuche werden durch Experimente ergänzt, bei denen der Einfluss des Salz- und Ammoniumgehalts beziehungsweise dem Antagonisten "Betain" auf die Gasproduktion untersucht wird. Der Ammoniumgehalt wird in den einzelnen Versuchsansätzen variiert, indem der Proteingehalt im Gärsubstrat auf verschiedene Gehalte eingestellt wird. Nach dem Abbau des Proteins liegen dann die gewünschten Ammoniumkonzentrationen vor.

Durch diese Versuchsreihen wird die Maximalbelastung des Gärprozesses bezüglich einzelner Komponenten des Küchenabfalls bzw. Mischungen davon bestimmt. Anhand dieser Maximalwerte ist es möglich, Praxisanlagen optimal mit Küchenabfällen zu beschicken.

## 7. Material und Methoden

### 7.1. Die untersuchten Gärssysteme

Bei diesen Untersuchungen kamen drei verschiedene Gärssysteme zum Einsatz (Abbildung 1).

Der volldurchmischte Reaktor **STR** (Stirred Tank Reactor) war mit einem getakteten Rührwerk ausgestattet (2 Minuten ein, 3 Minuten aus). Das Reaktionsvolumen betrug 20 l. Der TS-Gehalt des Substrats wurde mit Leitungswasser und Rezirkulat im Verhältnis 1:1 bis 1:2 auf 20 % eingestellt, die Zudosierung wurde von Hand einmal täglich vorgenommen. Die Fermentation erfolgte bei 55 °C. Das System des voll durchmischten Reaktors wird in grosstechnischen Anlagen der Firmen Linde (Deutschland), Citec (Finnland) u. a. eingesetzt.

Das Mehrkammersystem (**MKS**) ist durch drei in Reihe geschalteter Reaktoren charakterisiert. Das Gärsubstrat wurde im ersten Reaktor, dem sog. Hydrolyse-Behälter (R 1) bei einer Verweilzeit von 1,5 Tagen und bei 37 °C vorversäuert. Dieses Material wurde dann in dem ersten Gärreaktor (R 2) und anschliessend im zweiten Gärreaktor (R 3) bei 55 °C vergoren. Die Durchmischung erfolgte bei Reaktor R 1 und R 3 auf einem speziell angefertigten Schüttler und bei Reaktor R 2 durch ein Rührwerk, das den am stärksten belasteten Reaktionsraum mischen konnte (10 min ein, 10 min aus). Die Gärvolumen von R 2 und R 3 wurden jeweils auf 20 l eingestellt. Dadurch ergaben sich gleiche Verweilzeiten in beiden Reaktoren (Verhältnis 1:1).

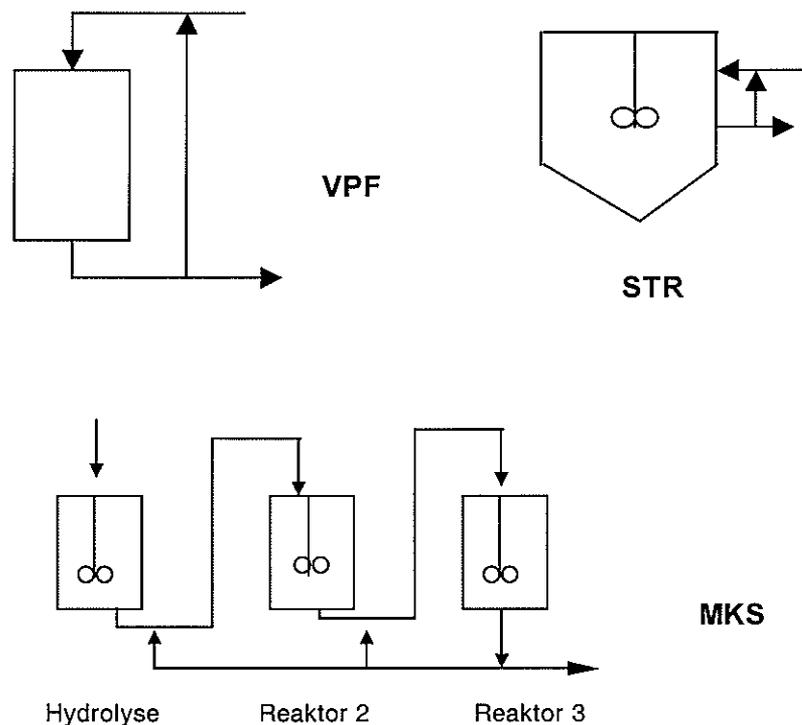


Abbildung 1: Die untersuchten Gärssysteme "Vertical Plug-Flow" **VPF**, "Stirred Tank Reactor" **STR**, und das "Mehr-Kammer-System" **MKS**.

In Phase III wurde das Volumen von R 2 und R 3 von insgesamt 40 l auf 30 l reduziert, um das Verweilzeit-Verhältnis auf 1:2 und später 2:1 einstellen zu können.

Die Beschickung erfolgte einmal täglich von Hand.

Eine grosstechnische Anlage der R.O.M. AG (Frauenfeld) zur Verwertung von Bioabfall arbeitet nach diesem Prinzip, wobei dort drei Gärreaktoren betrieben werden, die alle voll durchmischt sind.

Der vertikale Pfropfstrom-Reaktor (**VerticalPlugFlow**) wurde im Labor mit einer 1,2 m hohen PE-Säule und einem Reaktorinhalt von netto 60 l simuliert. Die Beschickung erfolgte einmal täglich von Hand, wobei vier Teile Gärgut vor der Beschickung aus dem Reaktor entnommen wurden. Davon wurden drei Teile mit einem Teil Frischsubstrat vermengt und mit Wasserdampf vorgewärmt, der vierte Teil wurde verworfen. Die Temperaturregulierung im Reaktor auf 55 °C erfolgte zusätzlich durch einen Heizmantel.

Dieses Verfahren und die Art der Beschickung gleicht in den Grundsätzen dem Dranco-System von OWS (Organic Waste Systems, Belgien), mit dem in der Praxis Grossanlagen betrieben werden.

## 7.2. Substrate

Der Bioabfall, der als Grundsubstrat für die Vergärung eingesetzt wurde, stammte von einem Kompostplatz (ROM) in Frauenfeld. Dieser Bioabfall bestand hauptsächlich aus Gartenabraum und zu geringem Anteil aus Haushaltsabfällen. Das Material wurde für den Einsatz im Labormassstab mit einem Häcksler auf eine Korngrösse von maximal 3 cm zerkleinert und tagesportionsweise tiefgefroren. Die Parameter der verwendeten Substrat-Chargen können Tabelle 5 entnommen werden.

Das getrocknete Blutplasma, welches einen Proteinanteil von 77 % aufwies, wurde über die Firma PROVIMI Kliba (Cossonay-Gare) bezogen. Bei der Zugabe in die Gärreaktoren wurde das Blutplasma in Wasser gelöst, wobei das Wasservolumen möglichst gering gehalten wurde (50 - 150 ml).

Als Fett wurde handelsüblicher Schweineschmalz verwendet.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der maximalen Salzkonzentration wurde handelsübliches Kochsalz (NaCl) verwendet.

Tabelle 5: Parameter der einzelnen Substrat-Chargen, die im Teil II des Projekts zum Einsatz kamen

Woche Nr.	TS (%)	OS (%)	pH	TOC (g/l)	N <sub>total</sub> (g/l)	NH <sub>4</sub> (g/l)	Acetat (mg/l)	Propionat (mg/l)	Butyrat (mg/l)
25/1999	35,5	52,2	5,41	79,6	n.b.*	0,73	4209	1190	2227
39/1999	42,0	60,9	7,37	72,8	6,85	0,24	1416	606	46
1/2000	35,9	76,1	6,05	74,7	5,85	0,17	167	75	47
12/2000	31,4	66,6	5,40	68,7	5,54	0,07	417	97	13

\*n.b.: nicht bestimmt

### 7.3. Analytik

#### **Trockensubstanz (TS):**

Das Probenmaterial wurde eingewogen und im Trockenschrank bei 105 °C für 24 Stunden getrocknet. Das Material musste vorher nicht zerkleinert werden, eine Probe hatte rund 50 ml Volumen.

#### **Organische Trockensubstanz (OS):**

Die getrockneten Proben wurden in einem Muffelofen bei 550 °C für 4 Stunden verascht. Der Glühverlust wird als Mass für den organischen Anteil der TS verwendet.

#### **Gasproduktion:**

Die Gasproduktion wurde volumetrisch mit Nass-Laborgaszählern (Wohlgroth) gemessen. Unter Berücksichtigung der Raumtemperatur wurde das Gasvolumen auf Standardbedingungen umgerechnet.

#### **Methan:**

Die Gasprobe wurde mittels WLD-Gaschromatographen (Shimadzu GC-7A) ermittelt. Als Standard diente eine Gasmischung mit 60 % Methananteil und 40 % CO<sub>2</sub>. Als Trägergas diente Helium.

#### **Flüchtige Fettsäuren (Volatile Fatty Acids):**

1,0 g Probe wurde in ein verschliessbares Reagenzglas vorgelegt und mit 10 ml Diethyläther-Kresol-Lösung versetzt. Diese Lösung wurde mit 30 mg 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol auf 1 Liter Diethyläther hergestellt. Dabei diente Kresol als interner Standard. Zu dieser mit der Ätherlösung versetzten Probe wurden 100 µl HCl<sub>konz</sub> zugeben, das Reagenzglas verschlossen und gut durchmischt. Das Einspritzvolumen betrug 10 µl. Die Analyse erfolgte in einem Gaschromatographen (Carlo Erba Fractovap, Serie 2150) mit FID. Als Trägergas wurde verdichtete Luft verwendet.

Die Trennsäule war eine Kapillarsäule (Fused Silica Kapillarsäule PERMABOND FFAP-DF-1.00, Macherey-Nagel AG, Oensingen), die Temperatur der Kolonne wurde auf 150 °C, die des Injektors auf 175 °C eingestellt. Die Auswertung erfolgte mit einem separaten Integrator (Hewlett Packard 3390 A).

#### **Leitfähigkeit:**

(Methode nach „Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V., 1994“): Nach 2 Stunden Inkubation auf dem Schüttler (200 rpm) wurde die Leitfähigkeit der mit deionisiertem H<sub>2</sub>O auf 1:10 verdünnten Probe mittels Sonde bestimmt (Dr. Lange). Deionisiertes Wasser hatte eine Leitfähigkeit von 8 µS/cm.

**DOC:**

Die Proben wurden bei 27000 g zentrifugiert, filtriert (Einmalfilter, Siebweite 0,45 µm) und im TOC-Messgerät (Shimadzu TOC-500) analysiert. Als Trägergas wurde synthetische Luft verwendet.

**TOC:**

1 g Probe wurden mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure bei 103 °C für 16 h in einem verschlossenen Reagenzglas inkubiert. Von der unfiltrierten Probe wurde der Organische Kohlenstoffgehalt im TOC-Messgerät (Shimadzu TOC-500) analysiert.

**NH<sub>4</sub>-N:**

Die Probe wurde bei 27000 g für 10 Minuten zentrifugiert. Mit dem Überstand wurde der Küvettentest nach Fa. Merck durchgeführt. Gemessen wurde die Konzentration des Ammoniums NH<sub>4</sub>.

**NH<sub>3</sub>:**

Die Berechnung des Ammoniak-Gehalts in den Fermentern wurde über den Ammoniumgehalt unter Berücksichtigung des pH-Werts und der Temperatur durchgeführt:

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{NH}_4^+]}{1 + 10^{\text{pK}_a - \text{pH}}}$$

Der pK<sub>a</sub>-Wert bei 55 °C beträgt 8,415.

**N<sub>total</sub>:**

0,5 g Probe wurden mit 2 ml konzentrierter Schwefelsäure (selenhaltig) bei 330 °C für 30 Minuten in einem verschlossenen Reagenzglas inkubiert. Der Stickstoffgehalt wurde mittels Küvettentest (Fa. Merck) gemessen.

**C : N-Verhältnis:**

Das C:N-Verhältnis wurde über den gesamten organischen Kohlenstoffgehalt (TOC) und den Gesamt-Stickstoffgehalt (N<sub>total</sub>) ermittelt. Zusätzlich wurde auch das Verhältnis des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) zu Ammonium (NH<sub>4</sub>) bestimmt.

## 7.4. Berechnen von Gasausbeute und Verweilzeit

Die Verweilzeit des Gärguts in den Reaktoren wurde über das Gewicht des zugegebenen Substrats berechnet. Das Substrat besteht aus dem Bioabfall, Blutplasma, Schweineschmalz und Leitungswasser, welches zum Lösen des pulverförmigen Blutplasmas verwendet wurde.

Die Gasausbeute wurde über das Verhältnis von gebildetem Gas zu zugegebenem Substrat berechnet. Bei dem Vergleich der Gasausbeuten wurde der Durchschnittswert der letzten Woche vor der Erhöhung des Ammonium- oder Fettgehalts verwendet.

Um die drei Fermentertypen miteinander vergleichen zu können, wurde jeweils die gleiche organische Raumbelastung (OLR) in den Reaktoren eingestellt.

Das Rezirkulat bei den jeweiligen Gär-Fermentern wird als system-intern betrachtet und wird daher bei den Berechnungen nicht berücksichtigt.

Bei der Auswertung der Ergebnisse (Kapitel 8) wird die gebildete Gasmenge auf die zugegebene Menge Organik ( $\text{Nm}^3/\text{t OS}$ ) bezogen, da ein Vergleich zwischen den Prozessen damit leichter fällt. Im Kapitel „Zusammenfassung“ wird dann die für den Praktiker interessantere Gasausbeute ( $\text{Nm}^3/\text{t FM}$ ), bezogen auf die zugegebene Menge Frischmüll - ohne Verdünnungswasser - , eingeführt.

## 8. Resultate

### 8.1. Versuchsplan der kontinuierlich beschickten Fermentersysteme und der Batch-Reaktoren

Phase I. Woche 25-32 (1999): Verhalten bei steigender Raumbelastung  
Erhöhen der OLR von 6,5 auf 10  $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$

Phase II. Woche 33-49 (1999): Steigerung des Ammoniumgehalts  
Anheben der Ammoniumkonzentration bis auf 3,5 g/l bei einer OLR von 6,0  $\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$  durch Erhöhung des Blutplasma-Anteils.

Phase III. Woche 1-18/21 (2000): Steigerung des Fettanteils  
Erhöhen des Fettgehalts bei einer Ammoniumkonzentration von 3,0 g/l auf bis zu 20 % des organischen Materials.

Phase IV. Woche 19-25 (2000): Wirkung des Salzgehalts und des Salz-Antagonisten Betain

1. Bestimmen der Gasausbeute bei verschiedenen Salzkonzentrationen
2. Bestimmen der Gasausbeute bei hohen Salz- und Ammoniumkonzentrationen

## 8.2. Phase I: Testen des Belastungsvermögens der drei Reaktor-Systeme

Zu Beginn der Experimente wurden die drei Gärssysteme bei einer niedrigen Raumbelastung von  $6,5 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  betrieben. Als Substrat diente dabei reiner Bioabfall.

Um die Belastbarkeit der Gärssysteme zu prüfen, wurde die Raumbelastung innert 4 Wochen von  $6,5$  auf  $10 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  angehoben (Abbildung 2).

Die Verweilzeit verkürzte sich hierbei beim STR von 26 auf 14 Tage und beim MKS- und VPF-Reaktor von 28 auf 20 Tage.

Ab Woche 25 wurde eine neue Substrat-Charge verwendet. Drei Wochen nach dem Chargenwechsel war im STR- und im MKS-System eine Adaptation an die neue Charge anhand der gestiegenen Gasproduktionen erkennbar. Beim VPF-System war erst 6 Wochen nach dem Chargen-Wechsel die maximale Gasausbeute erreicht.

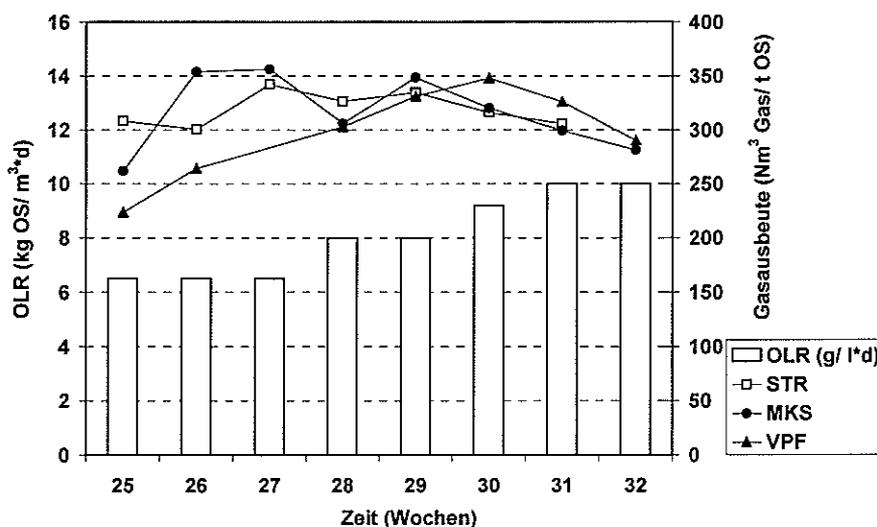


Abbildung 2: Gasausbeuten der STR-, MKS- und VPF-Reaktoren bei zunehmender Raumbelastung von  $6,5$  bis  $10 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$ .

Bei der Raumbelastung (OLR) von  $6,5 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  betrug die Gasausbeute beim STR- Reaktor durchschnittlich  $317 \text{ Nm}^3/\text{t OS}$ , beim MKS-Reaktor  $324 \text{ Nm}^3/\text{t OS}$  und beim VPF-Reaktor  $244 \text{ Nm}^3/\text{t OS}$  (Der Wert in Woche 27 konnte aufgrund eines Defekts in der Heizsteuerung nicht berücksichtigt werden).

Bei der Steigerung der Raumbelastung auf  $8,0 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  blieb die Gasausbeute in den Reaktionssystemen STR und MKS jeweils konstant, im VPF stieg sie noch leicht an.

Nach Erhöhung der OLR auf  $10 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  zeigten alle Reaktionssysteme gleichermassen eine zunehmende Belastung der Gärprozesse, die sich in den sinkenden Gasausbeuten widerspiegelte.

Diese Ergebnisse belegen, dass die Gärssysteme bei einer OLR von  $6,5 \text{ kg OS/ m}^3\cdot\text{d}$  deutlich unter der Belastungsgrenze liegen.

Die Gasausbeuten lagen im Vergleich zu dem im Vorprojekt verwendeten Biomüll relativ niedrig, dort erreichte die Gasausbeute  $460\text{-}510 \text{ Nm}^3/\text{t OS}$  (Wellinger, 1999). Die niedrigeren Werte dieser Arbeit sind auf einen jahreszeitlich bedingten hohen Anteil an Gartenabraum zurückzuführen.

### 8.3. Phase II: Einfluss des Ammoniumgehalts auf den Gärprozess

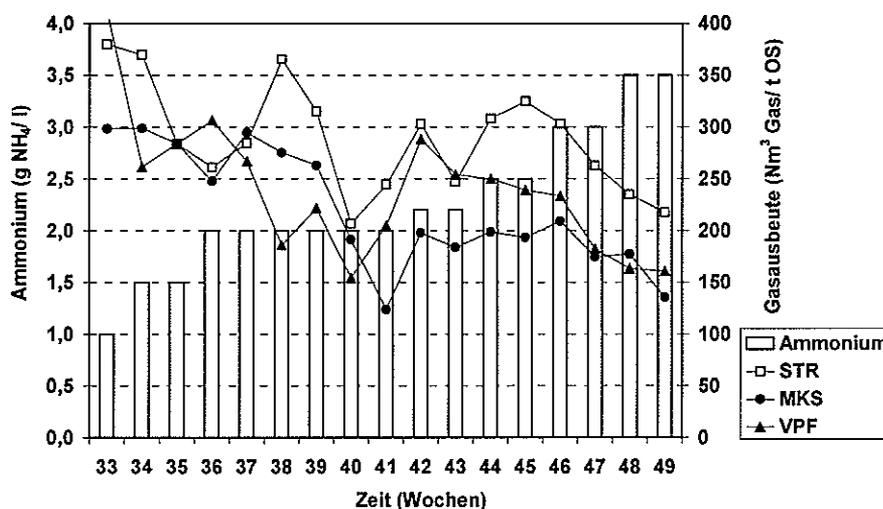
#### 8.3.1. Einfluss des Ammoniumgehalts auf die Gasausbeute

Die Fermenter wurden ab Woche 33 bis zum Versuchsende bei einer Raumbelastung von 6,0 kg OS/m<sup>3</sup>\*d betrieben. In Woche 33 lag die Gasausbeute beim VPF mit 410 Nm<sup>3</sup>/t OS höher als bei den anderen Reaktorsystemen, da hier noch unvergorenes Substrat mit einem hohen Gehalt an Fettsäuren aus Woche 32 (bei einer OLR von 10 kg OS/m<sup>3</sup>\*d) im Fermenter verblieben war.

Bei der alleinigen Vergärung von Bioabfall lag die Ammoniumkonzentration in allen Fermentern in Woche 33 bei 1 g/l. Ab Woche 34 wurde mit der Blutplasma-Zudosierung begonnen. Das Blutplasma wurde während der Vergärung gut abgebaut und der gebundene Stickstoff vollständig zu Ammonium umgewandelt.

Bei 2,0 g/l Ammonium betrug die Gasausbeute 304 Nm<sup>3</sup>/t OS beim STR, 272 Nm<sup>3</sup>/t OS beim MKS und 286 Nm<sup>3</sup>/t OS beim VPF-Reaktor (Durchschnittswerte von Woche 36 bis 38). Der Wert vom VPF-Reaktor in Woche 38 wird aufgrund eines Defekts der Gasuhr nicht berücksichtigt. Verglichen mit den Gasausbeuten in Woche 33 bis 35 (273-344 Nm<sup>3</sup>/t OS) erreichte die Gasausbeute bei 2,0 g/l Ammonium das selbe Niveau.

Wegen dem Substrat-Chargenwechsel in Woche 39 wurde der Ammoniumgehalt erst in Woche 42 weiter auf 2,2 g/l gesteigert (Abbildung 3).

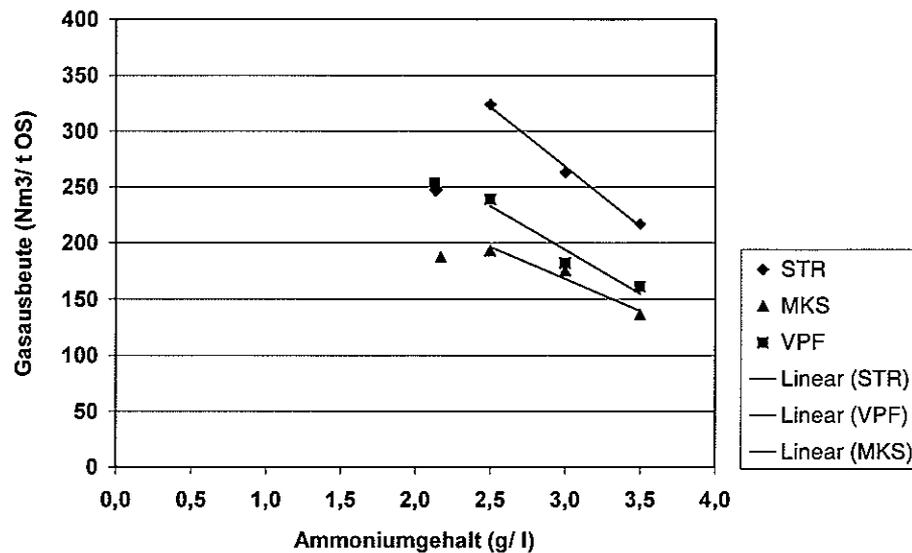


**Abbildung 3:** Gasausbeute bei den Reaktorsystemen STR, MKS und VPF bei einem Ammoniumgehalt von 1,0 bis 3,5 g/l.

Zwei Wochen nach Erhöhen des Ammoniumgehalts auf 2,2 g/l betrug die Gasausbeute im STR- und VPF-Reaktor rund 250 Nm<sup>3</sup>/t OS, womit ein vergleichbares Niveau wie vor dem Chargenwechsel erreicht wurde. Im MKS-System wurden nur 184 Nm<sup>3</sup>/t OS produziert, was deutlich unter dem Wert vor dem Chargenwechsel liegt (272 Nm<sup>3</sup>/t OS). Die tiefe Gasbildung im MKS-System in Woche 41 ist auf einen Ausfall der Heizsteuerung zurückzuführen und wurde nicht berücksichtigt.

Das Anheben des Ammoniumgehalts auf 2,5 g/l hatte in allen Reaktoren auf die Gasausbeute keinen negativen Einfluss.

Ab einer Ammoniumkonzentration von 2,5 g/l sanken die Gasausbeuten in allen Reaktoren, wobei die Hemmung beim STR-Reaktor bei höherer Gasausbeute einsetzte als in den anderen beiden Reaktionssystemen (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Gasausbeute in Abhängigkeit von der Ammoniumkonzentration in den Reaktoren STR, MKS und VPF

Diese Tendenz setzte sich bei weiterer Erhöhung des Ammoniumgehalts fort: Bei 3,5 g/l Ammonium betrug die Gasausbeute im MKS-System nur noch 136 Nm³/t OS, im VPF-System 161 Nm³/t OS und beim STR 217 Nm³/t OS.

Während der Steigerung des Ammoniumgehalts von 2,2 auf 3,5 g/l wurden die Versuche mit der selben Substrat-Charge durchgeführt.

### 8.3.2. Einfluss des Ammoniumgehalts auf die Akkumulation flüchtiger Fettsäuren

Während der Erhöhung des Ammoniumgehalts wurden in allen Reaktoren bei einem von 2,2 g NH<sub>4</sub>/l Säureakkumulationen festgestellt. Dieser Ammoniumgehalt entspricht einer Ammoniak-Konzentration von 0,4 g/l im Reaktor 2 und rund 0,6 g/l in den übrigen Reaktoren. Im STR-Reaktor stabilisierte sich der Gärprozess wieder innerhalb der nächsten drei Wochen bei niedrigen Säurekonzentrationen. Beim MKS- und VPF-Reaktor ging das Säure-Niveau nicht wieder auf die Ausgangswerte zurück.

Im **STR-Reaktor** verlief der Gärprozess auch bei hohen Ammoniumkonzentrationen von 3,5 g/l stabil, was an den niedrigen Säurekonzentrationen zu erkennen ist (Abbildung 5). Einzig die im Vergleich hohen Propionatkonzentrationen und die leicht rückläufige Gasproduktion (90 % des Nullwerts bei 2,2 g/l) deuten auf eine leichte Hemmung hin. Bei dieser Ammoniumkonzentration betrug der Ammoniakgehalt im STR-Reaktor 1,3 g NH<sub>3</sub>/l.

Während der Erhöhung der Ammoniumkonzentration ist parallel zu der Gaseinbusse in Woche 43 im STR-Reaktor ein hohes Acetat/Propionat-Verhältnis von 5,5 bestimmt worden.

Bei 3,0 g NH<sub>4</sub>/l betragen die Säurekonzentrationen im STR-Reaktor 1077 mg/l Acetat und 827 mg/l Propionat, was einem Acetat:Propionat-Verhältnis von 1,3 entspricht. In diesem Fall war das Acetat:Propionat-Verhältnis bei stabilem Gärverlauf relativ niedrig.

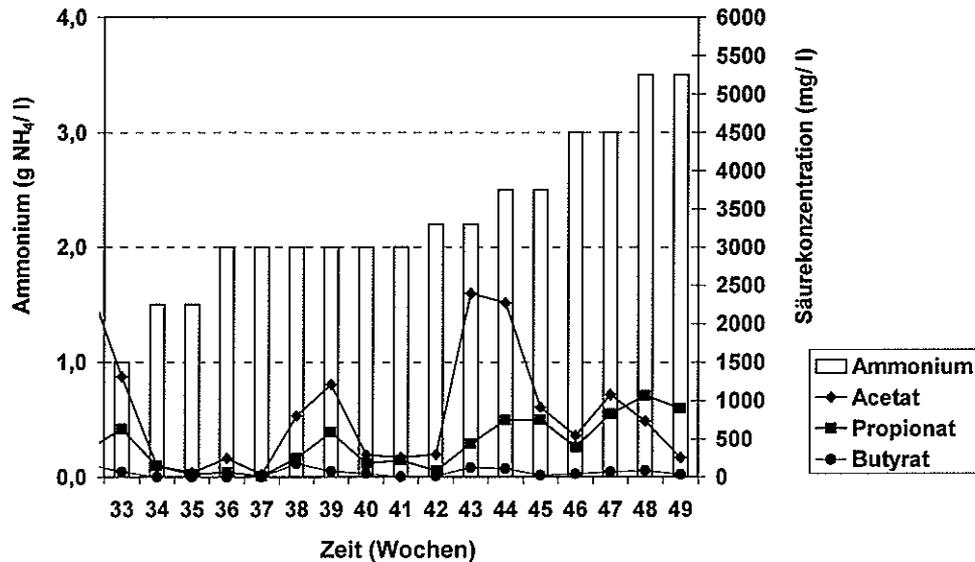


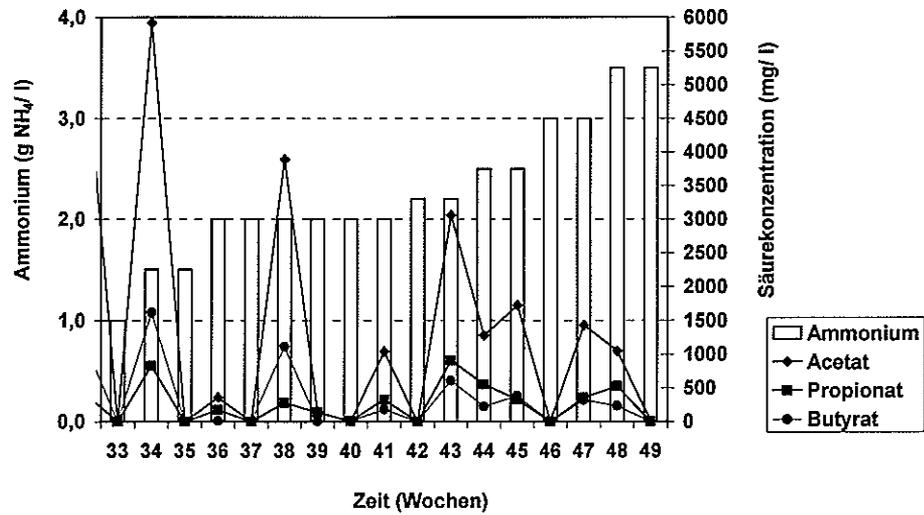
Abbildung 5: VFA-Konzentrationen während der Steigerung des Ammoniumgehalts im STR-Reaktor

Bei dem **MKS-System** wurden im **Hydrolysebehälter** ausser zeitweise erhöhten Acetatkonzentrationen während des ganzen Versuchs keine hohen Säurekonzentrationen festgestellt. Dabei besteht zwischen dem regelmässigen Ansteigen der Säurekonzentrationen im 2-3 Wochen-Rhythmus und der Substratzugabe kein Zusammenhang. Die hohen Acetatkonzentrationen sind auf eine verstärkte Aktivität der Versäuerung zurückzuführen, was in der Versäuerungsstufe auch erwünscht ist (Abbildung 6a).

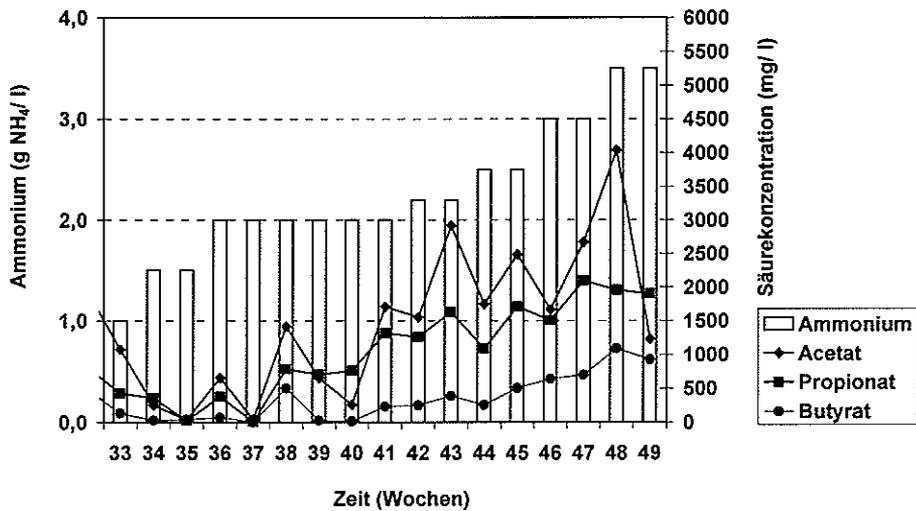
In **Reaktor 2** ist ab einem Ammoniumgehalt von 2,0 g/l eine stetig zunehmende Säureakkumulation zu verzeichnen (Abbildung 6b). Bei 3,0 g NH<sub>4</sub>/l lagen hohe Säurekonzentrationen mit 2668 mg/l Acetat und 2096 mg/l Propionat vor, das entspricht einem Säureverhältnis von 1,3. Hier trat demnach ein niedriges Säureverhältnis gleichzeitig mit einer sinkenden Gasausbeute auf. Im weiteren Gärverlauf nahmen die Säurekonzentrationen wieder ab, obwohl der Ammoniumgehalt nochmals um 0,5 g/l heraufgesetzt wurde. Die Acetatkonzentration betrug 1231 mg/l, die Propionatkonzentration 1901 mg/l.

Auch in **Reaktor 3** ist die Belastung durch die zunehmende Ammoniumkonzentration deutlich. Nach der Erhöhung des Ammoniumgehalts von 2,2 auf 3,5 g/l blieben die Säurekonzentrationen auf mittlerem Niveau weitgehend konstant (Abbildung 6c), was auf einen guten Säureabbau hindeutet. Bei 3,0 g NH<sub>4</sub>/l betrug das Säureverhältnis mit 1237 mg/l Acetat und 1317 mg/l Propionat 0,9. Im Vergleich zu Reaktor 2 nahm die Acetatkonzentration um rund 50 %, die Propionatkonzentration um knapp 20 % ab.

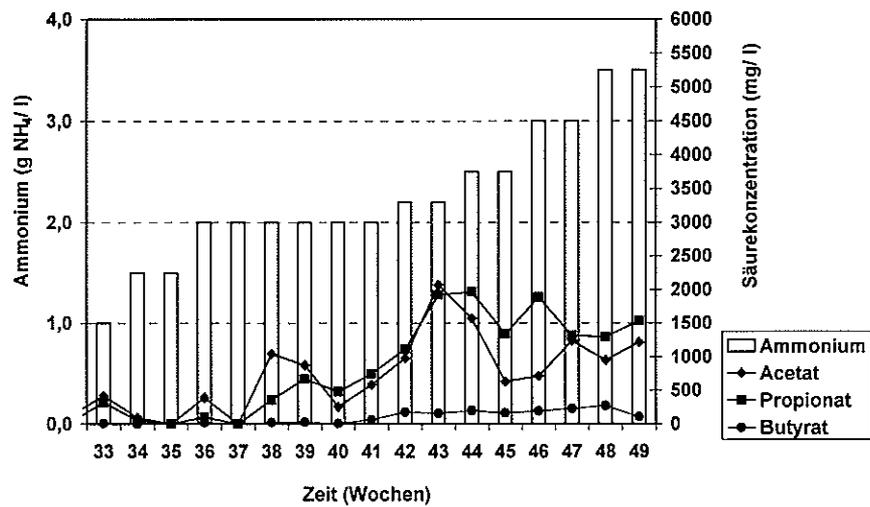
Der Ammoniakgehalt blieb im Reaktor 2 wegen des relativ niedrigen pH-Werts bei 0,4 g NH<sub>3</sub>/l konstant, im Reaktor 3 stieg er von 0,6 auf 1,0 g NH<sub>3</sub>/l an.



**Abbildung 6a:** VFA-Konzentrationen während der Steigerung des Ammoniumgehalts im Hydrolysebehälter des MKS-Systems



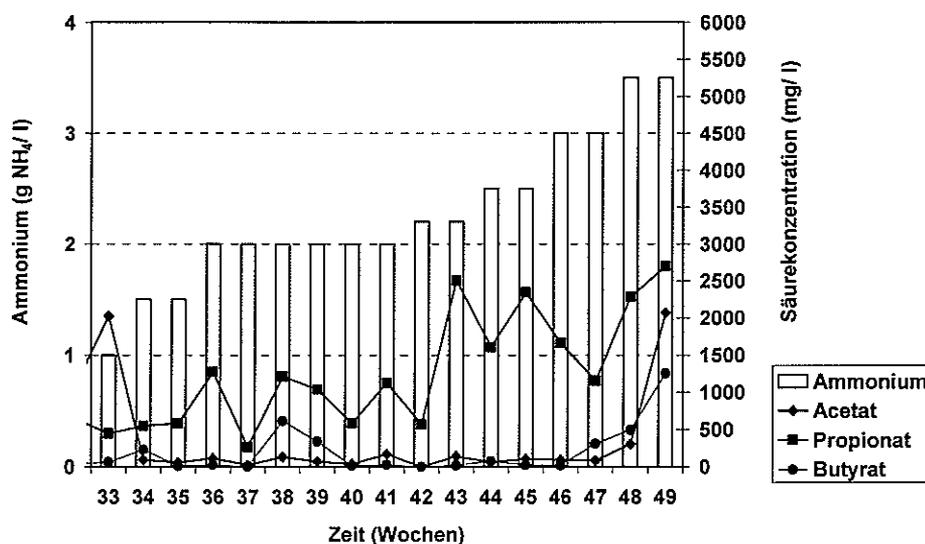
**Abbildung 6b:** VFA-Konzentrationen während der Steigerung des Ammoniumgehalts im R 2-Reaktor des MKS-Systems



**Abbildung 6c:** VFA-Konzentrationen während der Steigerung des Ammoniumgehalts im R 3-Reaktor des MKS-Systems

Das Säurespektrum im **VPF-Reaktor** ist auch ohne starke Belastung des Gärprozesses durch einen im Vergleich mit den anderen Reaktionssystemen hohen Propionatgehalt gekennzeichnet. Das Anheben des Ammoniumgehalts auf 2,2 g/l bewirkte zusätzlich einen Anstieg der Propionatkonzentration (Abbildung 7). Das Propionat wurde zu einem Teil in rund fünf Wochen wieder abgebaut, obwohl zwischenzeitlich die Ammoniumkonzentration auf 3,0 g/l gesteigert wurde. Eine vergleichbare Reaktionszeit wurde schon während der Belastungssteigerung (Kapitel 8.2.) festgestellt. Daraus kann geschlossen werden, dass ein stabiler Gärverlauf bei Ammoniumkonzentration bis zu 3,0 g/l nach einer mehrwöchigen Adaptationsphase möglich ist. Ab einer Konzentration von 3,5 g/l wurde ein schnelles Ansteigen aller Säurekonzentrationen festgestellt, was andeutet, dass der Gärprozess destabilisiert war.

Die Belastung durch die Fettsäuren bei 3,0 g NH<sub>4</sub>/l betrug 87 mg/l Acetat und 1157 mg/l Propionat, was einem Acetat:Propionat-Verhältnis von 0,1 entsprach.



**Abbildung 7:** VFA-Konzentrationen während der Steigerung des Ammoniumgehalts im VPF-Reaktor

### 8.3.3. Einfluss des Ammoniumgehalts auf den Methangehalt

Der Methangehalt ist in den beiden MKS-Gärreaktoren, dem VPF-Reaktor und dem STR-Reaktor während der Erhöhung des Ammoniumgehalts rückläufig (Tabelle 6). Dieser Rückgang ist darauf zurückzuführen, dass die methanbildenden Bakterien durch hohe Ammoniumkonzentrationen stärker gehemmt werden als die CO<sub>2</sub>-bildenden. Diese unterschiedliche Wirkung schlägt sich in einer niedrigeren Methanbildung bei gleichbleibender CO<sub>2</sub>-Produktion nieder.

Im STR-Reaktor ist der Methangehalt höher als in den beiden Feststoffsystemen. Dies ist auf das grössere Substratvolumen im STR-Reaktor zurückzuführen, in dem sich mehr CO<sub>2</sub> lösen kann und dadurch dem Gasraum entzogen wird.

**Tabelle 6:** Methangehalt (%) in den drei Reaktorsystemen in Abhängigkeit des Ammoniumgehalts

Ammonium (g/l)	Methangehalt (%)			
	STR	R 2	R 3	VPF
2,0-2,5	58,0	54,0	52,1	56,3
3,0	56,0	51,6	53,6	52,1
3,5	56,7	46,7	51,2	51,1

### 8.3.4. Einfluss des Ammoniumgehalts auf das C:N-Verhältnis

Durch die Zugabe von Blutplasma wurde das Substrat mit Protein angereichert, wodurch der Stickstoffgehalt im Gärgut angehoben wurde. Durch die Erhöhung der Blutplasmadosierung resultierte eine ansteigende Ammoniumkonzentrationen (Tabelle 7).

Tabelle 7: DOC, TOC, Ammonium und Gesamtstickstoffgehalt während der Erhöhung des Ammoniumgehalts und die resultierenden Verhältnisse TOC:N<sub>total</sub> und DOC:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

STR-Reaktor	Woche	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	N <sub>total</sub> (mg/l)	DOC (mg/l)	TOC (mg/l)	TOC: N <sub>total</sub>	DOC: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	33	1,0	n.b.*	3870	37620	n.b.*	3,9
	34-35	1,5	n.b.*	5160	45540	n.b.*	3,4
	36-38	2,0	2949	6810	50220	17,0	3,4
	39-41	2,0	4113	9840	61520	15,0	4,9
	42-43	2,2	3961	8630	52050	13,1	3,9
	44-45	2,5	4514	10490	52665	11,7	4,2
	46-47	3,0	4834	6640	45690	9,5	2,2
	48-49	3,5	5770	6620	42600	7,4	1,9

MKS-System Hydrolyse	Woche	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	N <sub>total</sub> (mg/l)	DOC (mg/l)	TOC (mg/l)	TOC: N <sub>total</sub>	DOC: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	33	1,0	n.b.*	n.b.*	n.b.*	n.b.*	n.b.*
	34-35	1,5	6285	5587	49000	7,8	3,7
	36-38	2,0	6121	7560	56167	9,2	3,8
	39-41	2,0	4904	5000	54333	11,1	2,5
	42-43	2,2	4638	6480	60000	12,9	2,9
	44-45	2,5	5299	5760	62122	11,7	2,3
	46-47	3,0	6430	5860	54650	8,5	2,0
	48-49	3,5	6661	3820	62700	9,4	1,1

MKS-System Reaktor 2	Woche	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/l)	N <sub>total</sub> (mg/l)	DOC (mg/l)	TOC (mg/l)	TOC: N <sub>total</sub>	DOC: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	33	1,0	n.b.*	3340	55200	n.b.*	3,3
	34-35	1,5	4271	2540	63420	14,8	1,7
	36-38	2,0	4750	4860	57280	12,1	2,4
	39-41	2,0	5157	5100	55375	10,7	2,6
	42-43	2,2	5630	4400	56580	10,0	2,0
	44-45	2,5	5942	5900	65580	11,0	2,4
	46-47	3,0	6801	11520	64800	9,5	3,8
	48-49	3,5	6761	9100	62435	9,2	2,6

MKS- System Reaktor 3	Woche	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/ l)	N <sub>total</sub> (mg/ l)	DOC (mg/ l)	TOC (mg/ l)	TOC: N <sub>total</sub>	DOC: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	33	1,0	n.b.*	3700	n.b.*	n.b.*	3,7
34-35	1,5	4817	4320	46350	9,6	2,9	
36-38	2,0	5112	3680	46200	9,0	1,8	
39-41	2,0	5632	4160	51600	9,2	2,1	
42-43	2,2	5345	3880	40800	7,6	1,8	
44-45	2,5	5065	5720	39600	7,8	2,3	
46-47	3,0	5547	8340	46200	8,3	2,8	
48-49	3,5	6273	9020	52800	8,4	2,6	

VPF- System	Woche	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g/ l)	N <sub>total</sub> (mg/ l)	DOC (mg/ l)	TOC (mg/ l)	TOC: N <sub>total</sub>	DOC: NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	33	1,0	n.b.*	3950	60720	n.b.*	4,0
34-35	1,5	5193	4900	63420	12,2	3,3	
36-38	2,0	5884	6230	67600	11,5	3,1	
39-41	2,0	5606	4160	71520	12,8	2,1	
42-43	2,2	5545	4640	65970	11,9	2,1	
44-45	2,5	6176	3140	62010	10,0	1,3	
46-47	3,0	7037	4460	50400	7,2	1,5	
48-49	3,5	8038	4100	60900	7,6	1,2	

n.b.\*: nicht bestimmt

In den Gärreaktoren sank das TOC:N<sub>total</sub>-Verhältnis während der Blutplasmadosierung. Es betrug vor der Blutplasmadosierung zwischen 12 und 17 (Woche 33), zu Ende des Versuches bei einem Ammoniumgehalt von 3,5 g/ l war es auf 7 bis 9 abgesunken.

Die steigenden Stickstoffgehalte in den Reaktoren sind direkt auf die Dosierung des Blutplasmas zurückzuführen. Das Verhältnis von TOC:N<sub>total</sub> wird massgeblich vom Ammoniumgehalt des Gärguts beeinflusst.

Wird der Ammoniumgehalt vom Gesamtstickstoffgehalt herausgerechnet, weist das Gärgut einen konstanten Stickstoffgehalt von 1,8 g/ l (STR-Reaktor), 3,0 bis 3,3 g/ l (MKS-System) und 3,8 g/ l (VPF-Reaktor) auf, der durch das Grundsubstrat (Bioabfall) in die Fermenter eingetragen wird. Die Unterschiede zwischen dem STR und den beiden undurchmischten Systemen sind auf die Verdünnung im STR-Reaktor zurückzuführen.

Aus Abbildung 8 wird ersichtlich, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von TOC:N<sub>total</sub> und der Gasausbeute gibt: Bei allen Reaktoren sinkt die Gasausbeute bei abnehmendem TOC:N<sub>total</sub>-Verhältnis.

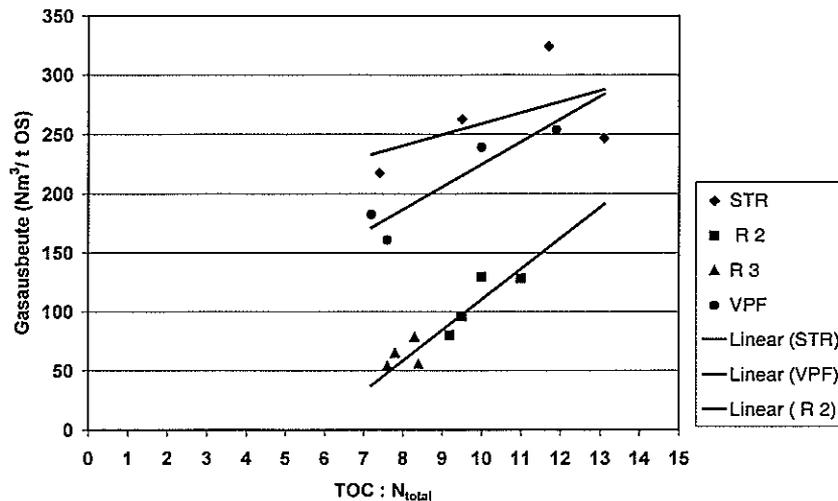


Abbildung 8: Gasproduktion in Abhängigkeit vom Verhältnis von TOC : N<sub>total</sub>

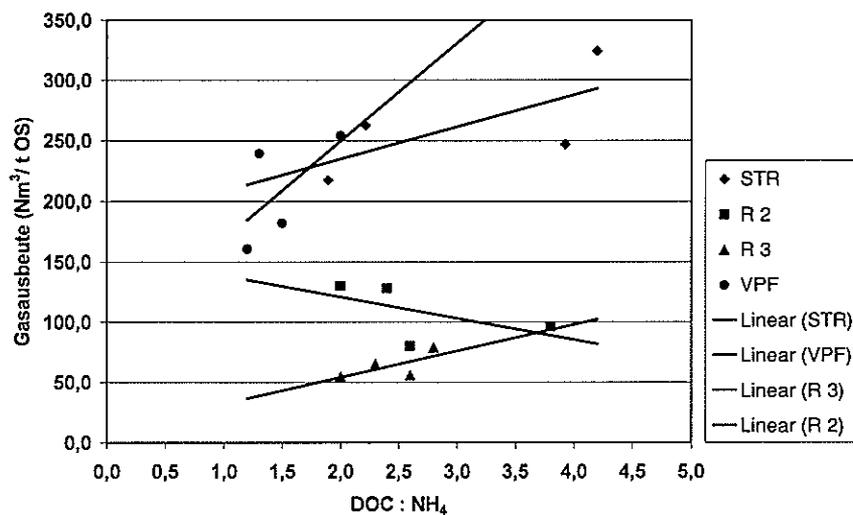


Abbildung 9: Gasproduktion in Abhängigkeit vom Verhältnis von DOC : NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

Die Korrelation zwischen Gasproduktion und dem DOC : NH<sub>4</sub>-Verhältnis ist nicht gesichert (Abbildung 9). Beim VPF-Reaktor lag dieses Verhältnis beispielsweise bei unterschiedlichen Gasausbeuten im niedrigen Bereich zwischen 1,2 und 2,0.

Der DOC ist ein Summenparameter und erfasst nicht nur flüchtige Fettsäuren sondern auch andere lösliche Substanzen. Die Säurekonzentrationen beeinflussen deshalb den DOC-Wert nur geringfügig.

Da der Gesamtstickstoffgehalt nach Abzug des NH<sub>4</sub>-Gehalts konstant bleibt und sich der TOC-Gehalt wenig ändert, darf geschlossen werden, dass nicht aus dem Verhältnis von TOC : N<sub>tot</sub> Rückschlüsse auf die Gasausbeute gezogen werden können, sondern einzig aus dem Ammoniumgehalt. Dieser Schluss wird durch die gute Korrelation zwischen der Gasausbeute und dem Ammoniumgehalt (ab 2,5 g/l) unterstützt (Abbildung 4).

### 8.3.5. Schlussfolgerungen

Ammoniumkonzentrationen bis 2,0 g/l beeinflussten den Gärverlauf in den untersuchten Reaktorsystemen nicht. Die ersten Hemmerscheinungen traten bei einer Ammoniumkonzentration von 2,2 g/l auf; 2,2 g  $\text{NH}_4$ /l entsprachen einem Ammoniak-Gehalt von 0,4 g  $\text{NH}_3$ /l im Reaktor 2 des MKS-Systems und 0,6 g  $\text{NH}_3$ /l in den übrigen Reaktoren. Bei 3,5 g  $\text{NH}_4$ /l erreichte der Ammoniakgehalt Werte bis 1,3 g  $\text{NH}_3$ /l.

Bei weiterer Erhöhung der Ammoniumkonzentration bis 3,0 g/l trat in allen Reaktorsystemen eine momentane Destabilisierung (hohe Fettsäurekonzentrationen) ein. Im STR-Reaktor stabilisierte sich der Gärprozess wieder innerhalb der nächsten drei Wochen. Beim MKS- und VPF-Reaktor blieben die Fettsäurekonzentrationen hoch.

Die Gasproduktion war ab 2,5 g  $\text{NH}_4$ /l in den Gärsystemen leicht rückläufig, wobei beim STR-Reaktor die Hemmung auf höherem Niveau einsetzte als bei den anderen beiden Reaktorsystemen.

Bei 3,5 g/l Ammonium deutete der steile Säueanstieg beim VPF- und MKS-Reaktor auf eine Destabilisierung hin. Der STR konnte auch hier noch stabil betrieben werden. Die Gasausbeute war in allen Reaktionssystemen weiter rückläufig.

Das Verhältnis von  $\text{TOC} : \text{N}_{\text{total}}$  sowie  $\text{DOC} : \text{NH}_4$  ist für die Beurteilung der Stabilität von Gärprozessen ungeeignet. Ein deutlicher Zusammenhang besteht aber zwischen der Gasausbeute und dem Ammoniumgehalt. Ab 2,5 g  $\text{NH}_4$ /l nahm die Gasausbeute in allen Reaktorsystemen bei zunehmendem Ammoniumgehalt linear ab.

## 8.4. Phase III: Anheben des Fettgehalts bei konstanter Raumbelastung und konstantem Ammoniumgehalt

### 8.4.1. Einfluss des Fettgehalts auf die Gasausbeute und die Akkumulation flüchtiger Fettsäuren

Nach einer ein-wöchigen Pause wurde der Betrieb der Gärreaktoren in Woche 1 (Jahr 2000) bei einer OLR von  $6,0 \text{ kg OS/ m}^3 \cdot \text{d}$  und einem Ammoniumgehalt von  $3,0 \text{ g/ l}$  wieder aufgenommen. Nach einer 5-wöchigen Betriebsphase erreichten die Gasausbeuten wieder das Niveau vor der Pause.

Bei stabilem Gärverlauf wurde mit der Fettdosierung begonnen. Der Fettanteil im Substrat wurde jeweils nach der Prozessstabilisierung in den einzelnen Reaktoren weiter gesteigert. Dies war bei einer durchschnittlichen Gasausbeute und sinkenden Säurekonzentrationen gegeben.

Beim **STR-Reaktor** stiegen nach dem Chargenwechsel in Woche 4 die Säurekonzentrationen (Abbildung 10). Drei Wochen nach Beginn der Fettdosierung mit 5 % Fett am organischen Anteil stabilisierte sich der Gärprozess wieder.

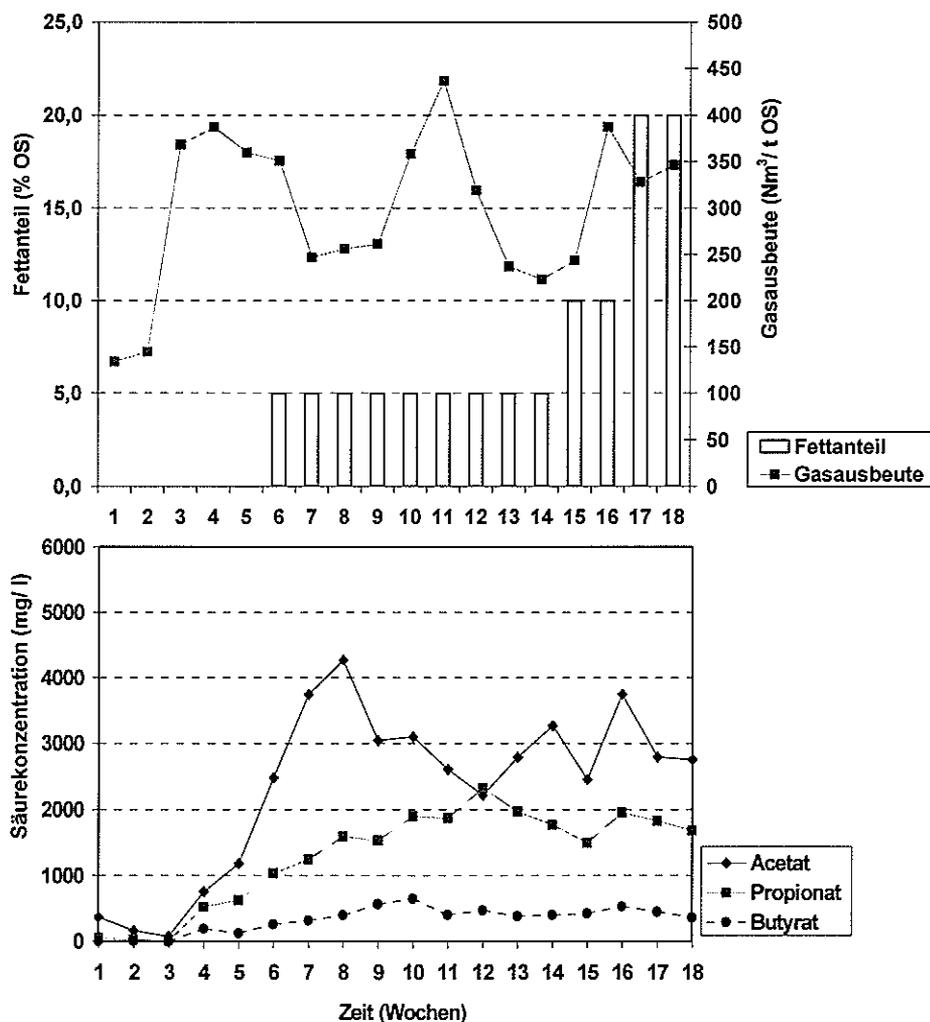


Abbildung 10: Gasausbeute und VFA-Konzentrationen im STR-Reaktor bei steigendem Fettanteil

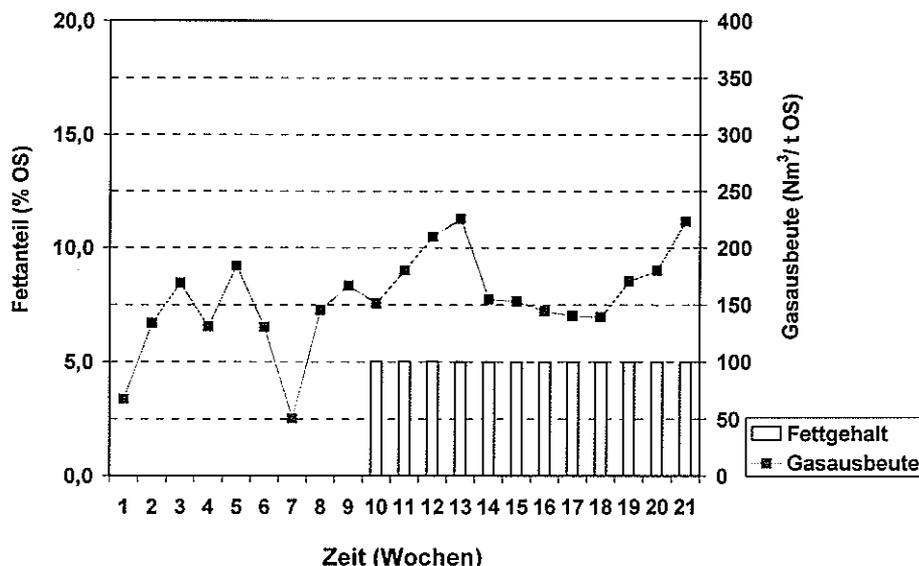
Da in Woche 12 wegen eines Heizungsdefekts die Temperatur auf unter 40 °C absank, nahm die Gasausbeute ab.

Die Steigerung des Fettanteils auf 10 % in Woche 15 und auf 20 % in Woche 17 bewirkte keinen weiteren Säureanstieg. Die insgesamt hohen Säuregehalte belegen aber die Belastung des Gärprozesses durch die hohen Fett- und Ammoniumkonzentrationen. Trotz dieser Belastung ist ein stabiler Gärprozess bei einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/l und einem Fettanteil von 20 % im STR-Reaktor realisierbar.

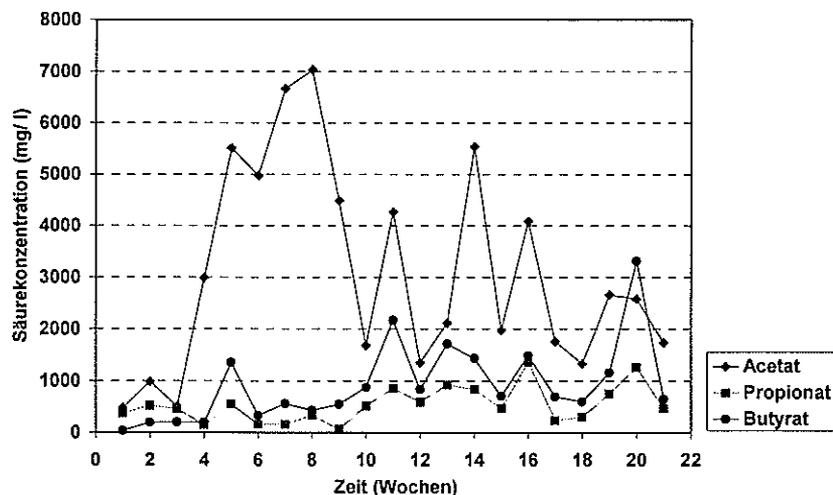
Die Gasausbeute stieg trotz der Steigerung des Fettgehalts mit seinem hohen Gaspotential nicht weiter an.

Das **MKS-System** destabilisierte sich nach dem Chargenwechsel in Woche 4 zusehends. Erst nach neuem Animpfen mit Gärgut aus dem STR-Reaktor in Woche 7 gingen die Säurekonzentrationen zurück.

Nachdem die Gasausbeute wieder angestiegen war, wurde in Woche 10 mit der Fettdosierung (5% im Organikanteil des Substrats) begonnen (Abbildung 11a).



**Abbildung 11a:** Gasausbeute im gesamten **MKS-System** bei einem Fettanteil von 5 % ab Woche 10.



**Abbildung 11b:** Säurekonzentrationen in der **Hydrolysestufe** des **MKS-Systems** bei einem Fettanteil von 5 % ab Woche 10.

In Woche 11 stiegen die Säurekonzentrationen in Reaktor 2 wieder stark an (Abbildung 11c), die Gasausbeute sank erneut ab.

Ende der Woche 12 wurde zur Reduzierung der Säuregehalte in Reaktor 2 der Fermenterinhalt mit Ablauf des STR-Reaktors neu angesetzt. Ab Woche 13 wurden als Massnahme gegen die Instabilität des Gärprozesses die Verweilzeiten der beiden Gärreaktoren verändert (Abbildung 11c und 11d). Das Verhältnis der Verweilzeiten des Reaktors 2 und 3 betrug bisher 1:1; für die folgenden Wochen wurde die Verweilzeit im Gärreaktor R 2 von 16 Tagen auf 11 Tage herabgesetzt und im Reaktor R 3 von 16 auf 21 Tage erhöht, was einem Verhältnis von 1:2 entspricht.

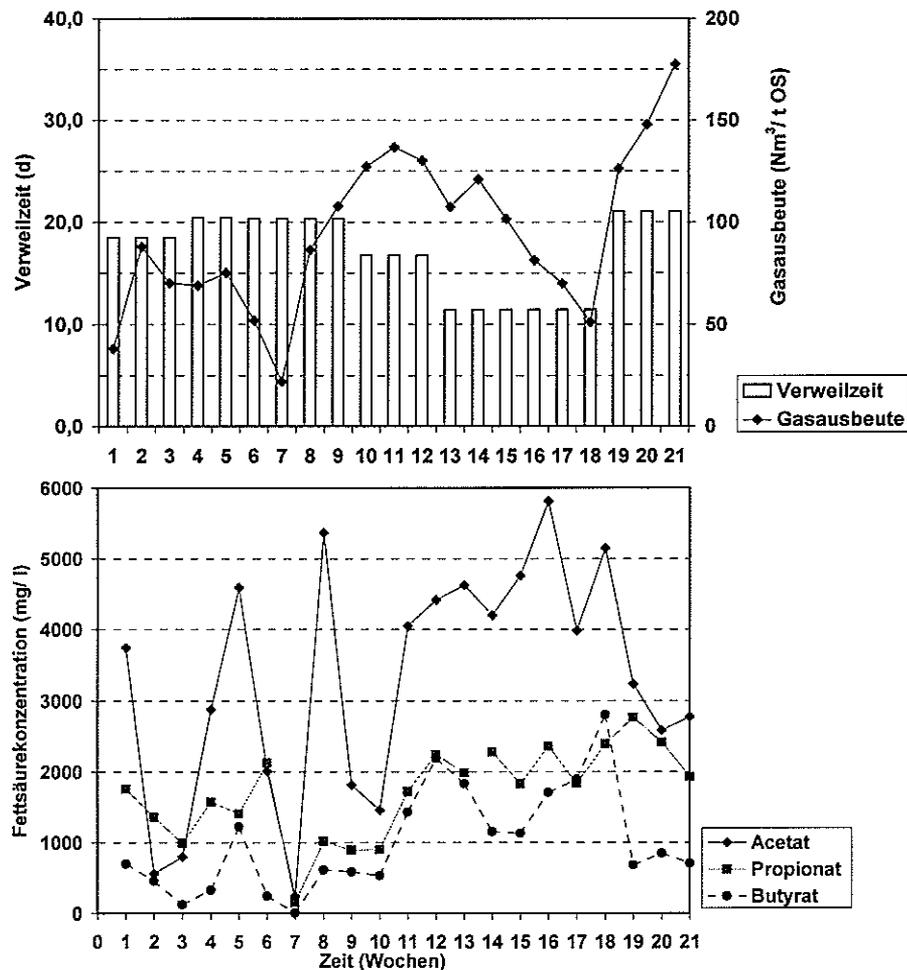


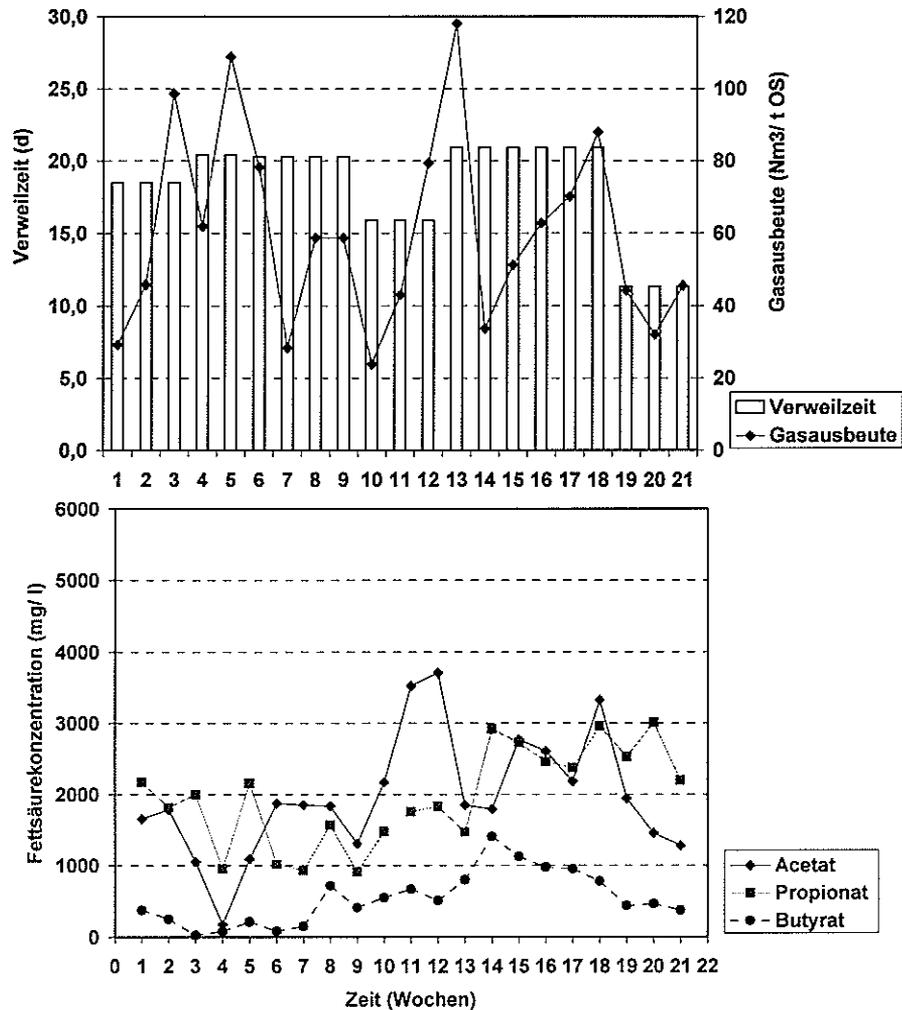
Abbildung 11c: Gasausbeute, Verweilzeit und Säurekonzentrationen beim Reaktor 2 des MKS-Systems bei einem Fettanteil von 5 % ab Woche 10.

Mit den neuen Verweilzeiten sank die Gasausbeute im MKS-System; auch die Säurekonzentrationen im Reaktor 2 deuteten auf eine zunehmende Destabilisierung hin.

Es wurde daher wieder die ursprüngliche Verweilzeit von jeweils 16 Tagen in Reaktor 2 und 3 eingestellt (Abbildung 11c und 11d).

Als weitere Massnahme, eine stabile Vergärung einzustellen, wurde das Fett in Woche 17 und 18 direkt in den ersten Gärreaktor (Reaktor 2) und nicht in die Hydrolysestufe zugegeben. In der Hydrolysestufe hatte diese Massnahme tatsächlich eine schwächere Versäuerung zur Folge (Abbildung 11b). Im Reaktor 2

und 3 stiegen bei sinkender Gasausbeute die Säurewerte allerdings wieder stark an. Diese Versuchsanordnung ist nicht praxisrelevant, da der Fettanteil der Küchenabfälle nicht separat zudosiert werden kann. Die Massnahme zur Verbesserung des Gärprozesses wurde deshalb nicht weiter verfolgt.



**Abbildung 11d:** Gasausbeute, Verweilzeit und Säurekonzentrationen beim **Reaktor 3** des MKS-Systems bei einem Fettanteil von 5 % ab Woche 10.

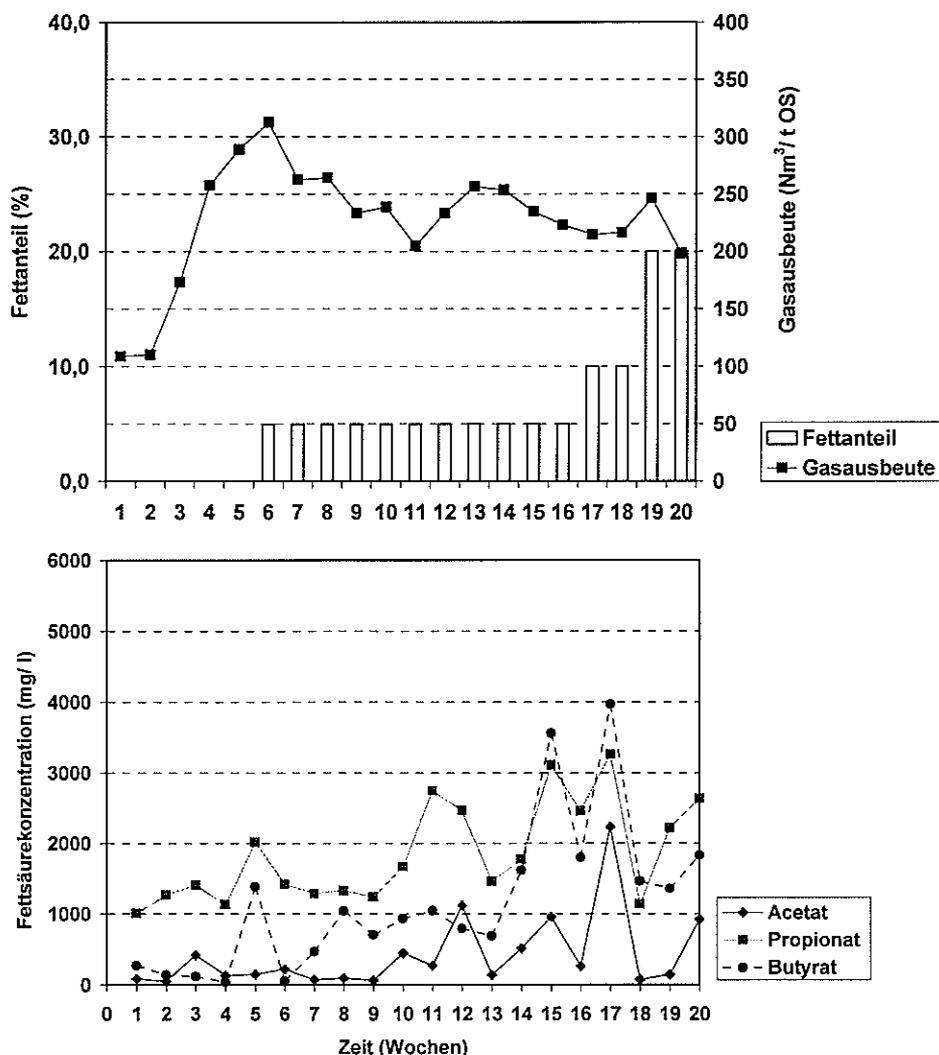
Als weiterer Versuch, der starken Säurebildung entgegenzuwirken, wurde ab Woche 19 die Verweilzeit in Reaktor 2 auf 21 Tage heraufgesetzt und in Reaktor 3 auf 11 Tage reduziert und somit das Verhältnis der Verweilzeit zu 2:1 geändert. Das Resultat war eine steigende Gasausbeute im gesamten MKS-System. Die gleichzeitig stark gesunkenen Säurekonzentrationen und der gestiegene Methangehalt lassen auf eine optimale Betriebsweise schliessen.

Aufgrund dieser langwierigen Einstellung der Verweilzeiten konnte aus zeitlichen Gründen das Gärsystem bei höherem Fettgehalt nicht mehr untersucht werden.

Im **VPF-Reaktor** wurde mit der Fettdosierung (5%) in Woche 6 begonnen (Abbildung 12).

Der Gärprozess reagierte mit einer abnehmenden Gasausbeute und leicht steigenden Fettsäurekonzentrationen, welche im Verlauf der folgenden Wochen in etwa gleich blieben. Deshalb konnte in Woche 17 der Fettanteil auf 10 % erhöht werden. Die niedrigen Säurekonzentrationen zwei Wochen nach der Erhöhung des Fettanteils auf 10 % der OS zeigten einen stabilen Gärverlauf; die Gasproduktion blieb bei 220 Nm<sup>3</sup>/ t OS.

Zwei Wochen nach Erhöhung des Fettgehalts von 10 % auf 20 % verringerte sich die Gasausbeute auf 198 Nm<sup>3</sup>/ t OS. Gleichzeitig stiegen die Säurekonzentrationen an, allerdings blieben sie unter dem Niveau der Wochen 17 und 18. Dies zeigt, dass der Gärprozess im VPF-Reaktor bei einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/ l und einem Fettanteil von 20 % leicht destabilisiert ist.



**Abbildung 12:** Gasausbeute und VFA-Konzentrationen beim **VPF-System** bei steigendem Fettanteil.

Tabelle 8 kann entnommen werden, dass bei einem hohen Ammoniumgehalt von 3,0 g/l und steigendem Fettanteil - aber gleicher OLR - die Gasausbeute nicht ansteigt, wie es bei niedrigeren Ammoniumkonzentrationen zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass die Gärssysteme durch die Hemmung der hohen Ammoniumkonzentration das Fett nicht mehr vollständig abbauen konnten.

Auch bei dieser hohen Doppelbelastung zeigte der STR-Reaktor die besten Resultate.

Tabelle 8: Einfluss des Fettgehalts auf die Gasausbeute (bei 3,0 g/l Ammonium)

Fettanteil	Gasausbeute (Nm <sup>3</sup> /t OS)			
	0 %	5 %	10 %	20 %
STR	359	223	387	346
MKS	167	224	-	-
R 2	108	178		
R 3	59	46		
VPF	289	223	216	198

#### 8.4.2. Einfluss des Fettgehalts auf den Methangehalt

Bei der Zudosierung von fettreichen Substraten kann von einem steigenden Methangehalt ausgegangen werden. In den untersuchten Reaktionssystemen traf dies nur auf den STR-Reaktor zu; der Methananteil stieg von 59,8 auf 61,2 % an (Tabelle 9). Beim VPF-Reaktor stieg der Methangehalt - wie auch die Gasausbeute (s.o.) - nicht an, was bedeutet, dass das zugegebene Fett zu grossem Anteil nicht abgebaut wurde. Beim MKS-System konnten wie in Kapitel 8.4.1. beschrieben keine Daten zu höheren Fettgehalten bestimmt werden.

Tabelle 9: Methangehalt (%) in den drei Reaktorsystemen bei einer Ammoniumkonzentrationen von 3,0 g/l und steigendem Fettgehalt.

Fettgehalt (% OS)	STR	R 2	R 3	VPF
0	59,8	54,4	58,9	54,3
5	54,1	55,7	55,4	50,6
10	58,6	n.b.*	n.b.*	54,3
20	61,2	n.b.*	n.b.*	54,2

\* nicht bestimmt

### 8.4.3. Schlussfolgerungen

Der Gärprozess im STR-Reaktor konnte bei einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/l und einem Fettanteil von 20 % ohne Destabilisierung betrieben werden. Auch beim VPF-System war der Gärprozess bei 3,0 g/l Ammonium und einem Fettanteil von 20 % noch stabil, verlief aber bei einer geringeren Gasausbeute. Der Fettabbau war durch die hohen Ammoniumkonzentrationen gehemmt.

Der Gärprozess im STR-Reaktor lieferte die höchsten Gasausbeuten mit dem höchsten Methananteil.

Das MKS-System konnte bei 3,0 g/l Ammonium und einem Fettgehalt von 5 % nur stabil betrieben werden, indem die Verweilzeiten im Reaktor 2 verlängert und im Reaktor 3 verkürzt wurden.

Ein hohes oder tiefes TOC:N<sub>total</sub>-Verhältnis (> 20 oder <10) scheint nicht Ursache für einen destabilisierten Gärverlauf zu sein. Es hat sich deutlich abgezeichnet, dass der Ammoniumgehalt, kombiniert mit einer hohen Fettbelastung, für die beobachtete Hemmung verantwortlich ist.

## 8.5. Gärversuche bei erhöhten Salzkonzentrationen

### 8.5.1. Phase IV.1: Schwellenwert der Salzkonzentration (NaCl) und der Einfluss von Betain, einem Antagonisten von Na<sup>+</sup>

Die Abbildungen 13a-13c zeigen die Gasbildung bei der Vergärung von Bioabfall mit verschiedenen Salzkonzentrationen und einem Ammoniumgehalt von 2,2 g NH<sub>4</sub>/l. Die Batch-Ansätze (Doppelansätze) wurden mit Ablauf vom STR-Reaktor (2,5 g/l Ammonium) angesetzt. Der Versuch wurde begonnen, nachdem das noch im Gärgut abbaubare Material zu Biogas umgewandelt und kein Gas mehr produziert wurde (hier nicht dargestellt).

Beim Batch-Ansatz ohne Salzzugabe wurde eine Leitfähigkeit von 15 mS/cm bestimmt. Zu diesem Ansatz wurden parallel Batch-Ansätze mit 15, 30 bzw. 45 g NaCl/l angesetzt. Diese wiesen Leitfähigkeiten von 42,5 mS/cm, 65 mS/cm und 80,5 mS/cm auf. Die Ansätze mit Betain (10 mM) wiesen jeweils eine um 0,5-2 mS/cm niedrigere Leitfähigkeit auf.

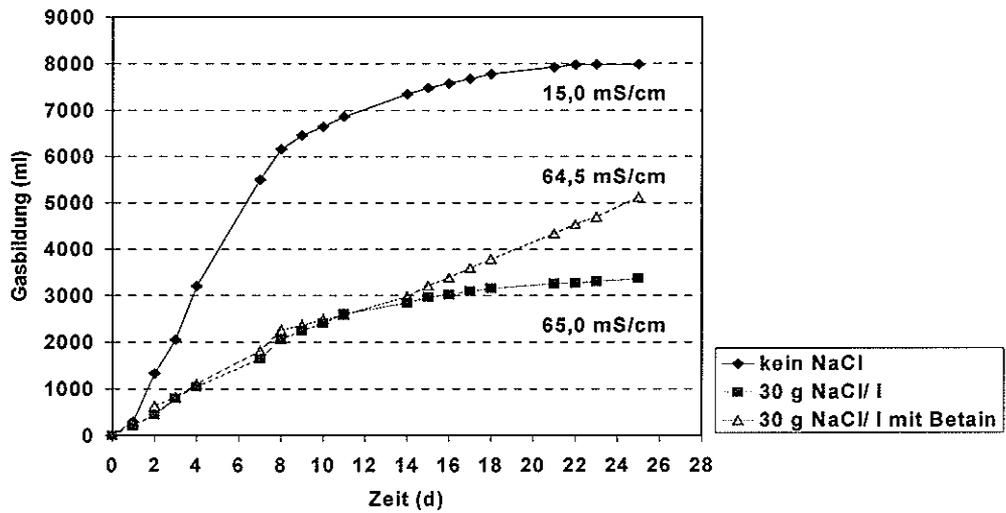
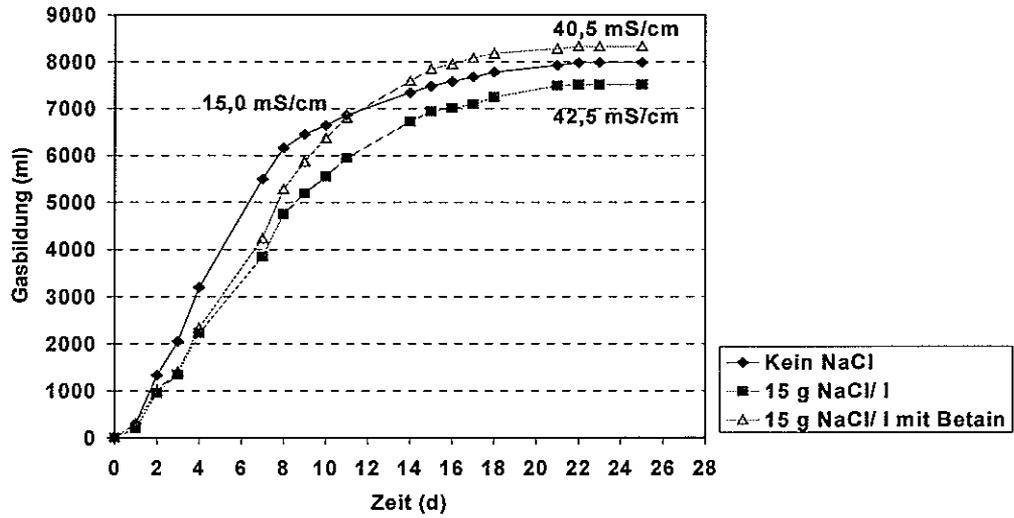


Abbildung 13a: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 15 g/l  
 Abbildung 13b: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 30 g/l

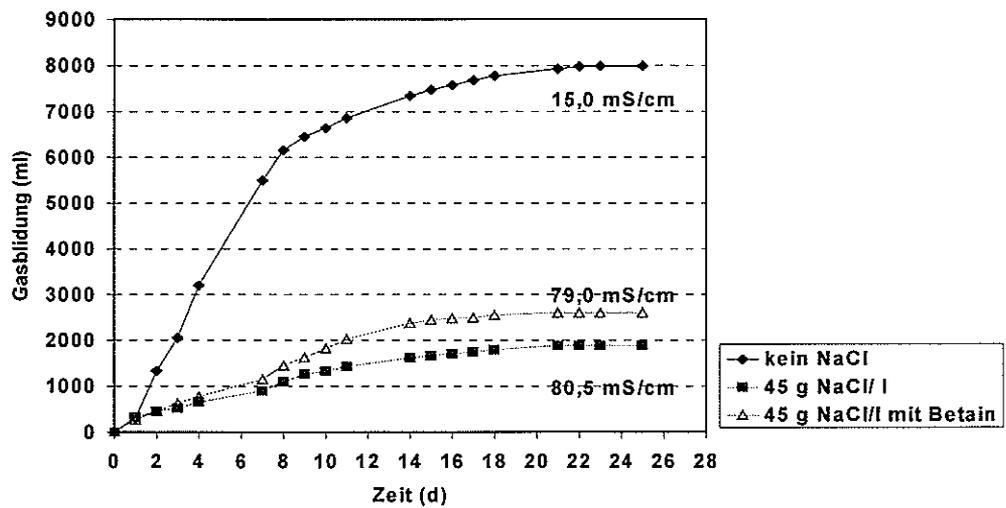


Abbildung 13c: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 45 g/l

In dem Ansatz ohne Salzzugabe wurden bis zum Versuchsende 7980 ml Gas gebildet. Bei der Salzdosierung von 15 g/l erfolgte die Gasproduktion ohne nennenswerte Hemmerscheinungen, es wurden 7520 ml Gas produziert (Abbildung 13a).

Bei einer Salzdosierung von 30 g/l verlief die Gasbildung langsamer als im Blindansatz (Abbildung 13b): während der Versuchsdauer wurden nur 3370 ml Gas gebildet, während im Ansatz mit Betain 5120 ml Gas produziert wurden. Die Zugabe von Betain (10 mM) konnte die Gasproduktion deutlich steigern.

Der Ansatz, in dem 45 g/l Salz zudosiert worden war, wies eine Gasproduktion von nur 1880 ml auf (Abbildung 13c). Das entspricht rund 25 % der Gasproduktion des Nullansatzes ohne Salzzugabe. Im Ansatz mit Betain wurden 2600 ml Gas produziert. Somit wurde die Hemmwirkung des Salzes teilweise aufgehoben.

Die Ergebnisse zeigen eine Hemmung der Gasbildung bei einer Salzdosierung höher als 15 g/l. Die Zugabe von Betain bewirkt bei hohen Salzkonzentrationen eine Steigerung der Gasausbeute.

Die Leitfähigkeit von 42,5 mS/cm, bei der die Gärversuche ohne Hemmung erfolgten, wurde in den Gärprozessen bei steigendem Ammonium- und Fettgehalt nicht überschritten (Tabelle 10 und 11).

**Tabelle 10:** Leitfähigkeit (mS/cm) der Reaktoren während der Versuche bei steigendem Ammoniumgehalt

	Hydrolyse	R 2	R 3	STR	VPF
<b>Leitfähigkeit (mS/cm)</b>	14,3	14,5	14,7	12,2	14,1

**Tabelle 11:** Leitfähigkeit (mS/cm) der Reaktoren während der Versuche bei steigendem Fettanteil und einer Ammoniumkonzentration von 3,0 g/l

	Hydrolyse	R 2	R 3	STR	VPF
<b>Leitfähigkeit (mS/cm)</b>	15,2	19,5	20,8	15,4	17,2

### 8.5.2. Phase IV.2: Wirkung von hohen Salz- und Ammoniumkonzentrationen auf die Gasproduktion und der Einfluss von Betain

Ziel dieser Versuchsreihe war es, die Gasausbeute bei hohen Salz- und Ammoniumkonzentrationen zu untersuchen.

Bei einem Salzgehalt unterhalb der Hemmschwelle wurde die Ammoniumkonzentration zwischen 2,0 und 3,5 g/l variiert und in Parallelansätzen Betain (10mM) zudosiert, um festzustellen, ob Betain auch die hemmende Wirkung von Ammonium unterbinden kann (Abbildung 14a-c).

Bei dieser Versuchsreihe betrug der Salzgehalt in allen Ansätzen 15 g/l; hier treten noch keine Hemmwirkungen bezüglich der Gasproduktion auf. Als Inokulum wurde gesiebtes Ablaufmaterial aus dem STR-Reaktor verwendet; die Ammoniumkonzentration betrug 2,5 g/l. Durch die Verdünnung mit Substrat wurde im Nullansatz ein Ammoniumgehalt von 2,0 g/l eingestellt.

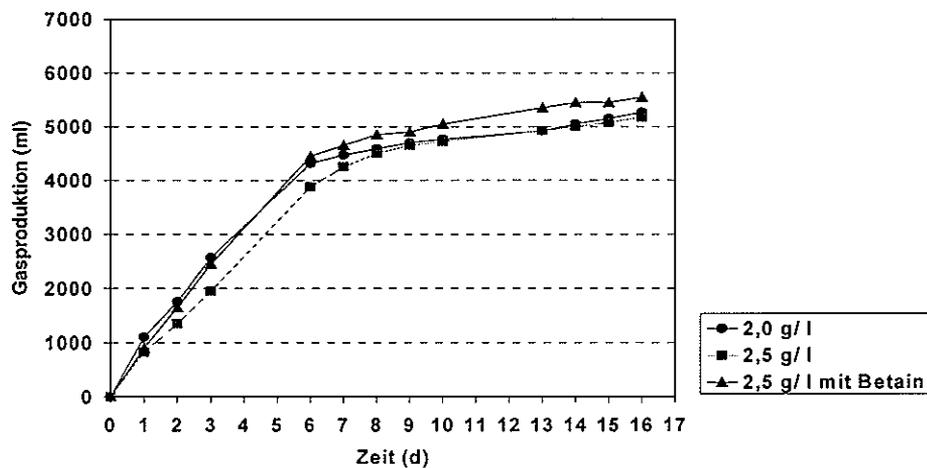


Abbildung 14a: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 15 g/l und einem Ammoniumgehalt von 2,5 g/l

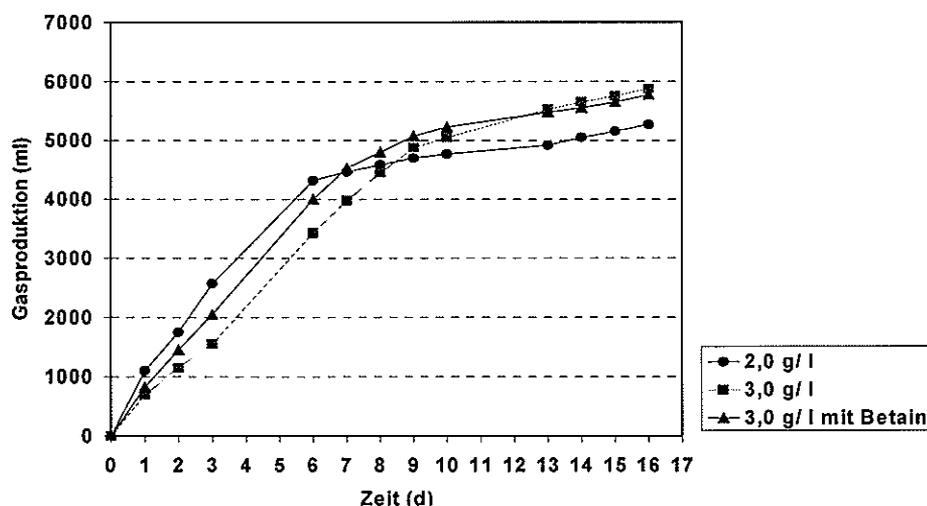


Abbildung 14b: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 15 g/l und einem Ammoniumgehalt von 3,0 g/l

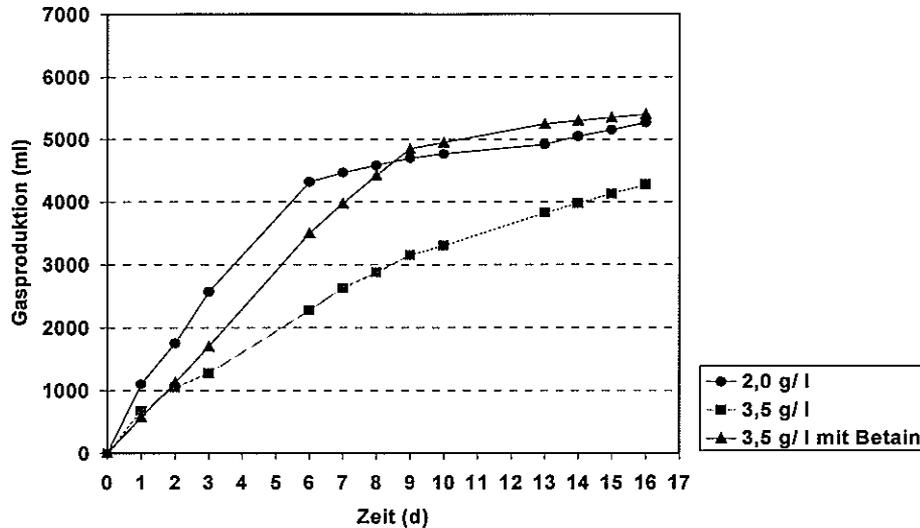


Abbildung 14c: Vergärung von Bioabfall bei einer Salzkonzentration von 15 g/l und einem Ammoniumgehalt von 3,5 g/l

Der Ammoniumgehalt wurde mittels Zudosierung von Blutplasma auf 2,5 g/l, 3,0 g/l und 3,5 g/l eingestellt. Der Ansatz mit 2,0 g/l Ammonium lieferte den Vergleichswert für die Ansätze mit den höheren Ammoniumkonzentrationen. Nach dem Abbau des Blutplasmas und der entsprechenden Gasproduktion (hier nicht dargestellt) wurde zu allen Ansätzen Bioabfall zugegeben (je 25 g OS), um die Gasproduktion bei verschiedenen Ammoniumgehalten sowie die Wirkung des Betains zu bestimmen.

Die Gasproduktion bei einer Ammoniumkonzentration von 2,5 g/l war identisch mit dem Nullwert (Abbildung 14a).

Bei einer Ammoniumkonzentration von 3,0 g/l war eine schwache Hemmung in dem Ansatz ohne Betain zu erkennen. In dem Ansatz mit Betain verlief die Gasproduktion schneller, was an der steileren Kurve (Abbildung 14b) zu erkennen ist.

Bei 3,5 g Ammonium/l war die Hemmwirkung des Ammoniums deutlich zu erkennen (Abbildung 14c): zu Versuchsende erreichte die Gasausbeute nicht das Niveau des Blindversuchs. Der Parallelansatz mit Betain hingegen erreichte 9 Tage nach Substratzugabe das Niveau des Blindversuchs, was zeigt, dass Betain die hemmende Wirkung bei hohen Salz- und Ammoniumkonzentrationen teilweise aufheben kann.

### 8.5.3. Schlussfolgerungen

Der Gärprozess ist bei einem Salzgehalt von 15 g/l und einer Ammoniumkonzentration von bis zu 2,5 g/l nicht gehemmt. Bei höheren Ammoniumkonzentrationen können die auftretenden Hemmwirkungen durch Zugabe von Betain (10 mM) teilweise aufgehoben werden.

## 9. Schlussfolgerungen

Grundsätzlich ist die Vergärung von Küchenabfällen in allen Reaktor-Systemen möglich.

Der STR-Reaktor ist aus biologischer Sicht am besten geeignet.

Das MKS-System kann bei geeigneter Betriebsweise auch unter hohen Belastungen eingesetzt werden.

Die längsten Adaptationsphasen nach einem Substratwechsel oder einer Belastungssteigerung zeigte der VPF-Reaktor; dieses System sollte nur für Abfälle mit gleichbleibender Zusammensetzung eingesetzt werden.

Der Grenzwert für tierisches proteinreiches Material ist direkt abhängig von dem Ammoniumgehalt, der bei dessen Abbau resultiert.

Die Hemmkonzentration für Ammonium liegt ohne eine vorangegangene Adaptation bei 2,2 g/l.

Eine stabile Prozessführung ist in allen Reaktionssystemen bis zu einem Ammoniumgehalt von 3,0 g NH<sub>4</sub>/l nach einer Adaptationszeit von 2 Wochen beim STR bzw. 4-6 Wochen beim MKS und VPF gewährleistet.

Eine zusätzliche Belastung durch einen hohen Fettanteil von bis zu 20 % im Substrat (Anteil an der OS) konnte im STR- und VPF-Reaktor auch bei hohem Ammoniumgehalt von 3,0 g NH<sub>4</sub>/l bewältigt werden. Beim MKS-Reaktor ist ein stabiler Gärprozess bei höherem Fettanteil realisierbar, wenn die Verweilzeit im ersten Gärreaktor verlängert wird.

Die Prozess-Stabilität hatte sich während der Erhöhung des Ammoniumgehalts im MKS- und VPF-System nicht verbessert. Zehn Wochen nach der Erhöhung des Ammoniumgehalts auf 3,0 g/l traten noch Instabilitäten in den Reaktorsystemen auf. Das MKS- und VPF-System benötigen zur Adaptation und auch zur Steigerung ihrer Leistungsfähigkeit eine längere Zeitspanne.

Beim STR-Reaktor hingegen lagen sieben Wochen nach Erhöhung der Ammoniumkonzentrationen auf 3,0 g/l keine Hemmerscheinungen mehr vor.

Bei der Beurteilung der Prozessstabilität ist die Kenntnis über das C:N-Verhältnis (TOC : N<sub>total</sub> sowie DOC : NH<sub>4</sub>) nicht hilfreich. Vielmehr entscheidet der Gehalt des verfügbaren Stickstoffs - Ammonium - über die Stabilität des Gärprozesses.

## 10. Abkürzungen

d	Tage
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
HRT	Hydraulic Retention Time (hydraulische Verweilzeit)
MKS	Mehrkammersystem
Nm <sup>3</sup>	Gasvolumen (m <sup>3</sup> ) unter Standardbedingungen (0 °C, 1013 mbar)
OLR	Organic Loading Rate (Organische Raumbelastung)
OS	Organische Trockensubstanz
STR	Stirred Tank Reactor (Volldurchmischer Reaktor)
TOC	Total Organic Carbon (Gesamter Organischer Kohlenstoff)
TS	Trockensubstanz
VPF	Vertikaler Plug Flow (Vertikaler Pfropfenstrom)

## 11. Literatur

- Ahring, B. K.; Angelidaki, I. (1997):** Monitoring and Controlling the Biogas Process. Proc. 8<sup>th</sup> Conf. on Anaerobic Digestion, Vol. 1, P. 40-50.
- Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (1993):** Thermophilic Anaerobic Digestion of Livestock Waste: The Effect of Ammonia. Appl. Microbiol. Biotechnol., P. 560-564.
- Angelidaki, I.; Ellegaard L.; Ahring, B. K. (1994):** A Mathematical Model for Dynamic Simulation of Anaerobic Digestion of Complex Substrates: Focusing on Ammonia Inhibition. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 42, P. 159-166
- Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (1994):** Methodenbuch zur Analyse von Kompost. Abfall Now e. V., Stuttgart, Kompost-Information Nr. 222, P. 27-30.
- de Baere, L. A. ; Devocht, M. ; van Assche, P. ; Verstraete, W. (1984):** Influence of high NaCl and NH<sub>4</sub>Cl Salt Levels on Methanogenic Associations. Water Research 18, P. 573-548.
- Guerrereo, L.; Omil, F.; Méndez, R.; Lema, J. M. (1997):** Treatment of Saline Wastewaters from Fish Meal Factories in an Anaerobic Filter under extreme Ammonia Concentrations. Bioresource Technology 61, P. 69-78.
- Hendriksen, H. V.; Ahring, B. K. (1991):** Effects of Ammonia on Growth and Morphology on Thermophilic Hydrogen-oxidizing Methanogenic Bacteria. FEMS Microbiology Ecology 85, P. 241-246
- Koster I. W.; Lettinga G. (1984):** The Influence of Ammonium-Nitrogen on the Specific Activity of Pelletized Methanogenic Sludge. Agricultural Wastes 9, P. 205-316.
- Kugelman J., Chin K. K., (1970):** Toxicity, Synergism and Antagonism in Anaerobic Waste Treatment Process. Anaerobic Biological Treatment Processes, P. 55-90.
- McCarty P. L. (1964):** Anaerobic Waste Treatment Fundamentals. Public Works, P. 91-94.
- Speece R. E. (1996):** Anaerobic Biotechnology. For Industrial Wastewaters. Archae Press, P. 270-273.
- Wellinger (1999):** Schlussbericht Teil I: Prozessverhalten von in der Schweiz eingesetzten MSW-Gärsystemen unter dem Einfluss steigender Anteile von Küchenabfällen. Bundesamt für Energie, Programm Biomasse
- Yerkes D. W.; Boynakitsombut S.; Speece R. E. (1997):** Antagonism of Sodium Toxicity by the Compatible Solute Betaine in Anaerobic Methanogenic Systems. Proc. 8<sup>th</sup> Conf. on Anaerobic Digestion, Vol. 2, P. 224-231.
- Zeeman G., Wiegant W. M., Treffers M. E. (1983):** The Influence of Ammonia on the Thermophilic Digestion of Dairy Cow Slurry. Proc. AWWT, P. 529-530.