



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech

Schlussbericht vom 22. März 2024

ManuMax II

Betrieb einer Pilotanlage mit wärmeintegriertem Dampfexplosion-Vorbehandlungsprozess zur Erhöhung der Biogasausbeute in der anaeroben Vergärung von Rindergülle



Quelle: Patrice Bühler, 2023



Berner Fachhochschule

► Hochschule für Agrar-, Forst- und
Lebensmittelwissenschaften HAFL

Datum: 22. März 2024

Ort: Bern

Subventionsgeberin:

Bundesamt für Energie BFE
Sektion Energieforschung und Cleantech
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Subventionsempfänger/innen:

Hochschule für Agrar-, Forst- und Lebensmittelwissenschaften
Länggasse 85, 3052 Zollikofen
<https://www.bfh.ch/hafl/de/>

Autor/in:

Dr. Michael Studer, BFH-HAFL, michael.studer1@bfh.ch
Patrice Bühler, BFH-HAFL, patrice.buehler@bfh.ch

BFE-Projektbegleitung:

Dr. Men Wirz, Men.Wirz@bfe.admin.ch
Dr. Sandra Hermle, Sandra.Hermle@bfe.admin.ch

BFE-Vertragsnummer: SI/502118-01

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren dieses Berichts verantwortlich.



Zusammenfassung

Hofdünger wie z.B. Rindergülle ist das grösste noch zusätzlich nutzbare Biomassepotential der Schweiz und kann als Substrat für die Herstellung von Biogas verwendet werden. Allerdings können landwirtschaftliche Biogasanlagen, die nur Rindergülle vergären, unter den heutigen Rahmenbedingungen nicht ökonomisch betrieben werden, da die Biogasausbeute von Rindergülle zu tief ist und die Anlagen wegen dem hohen Wasseranteil des Substrats einen hohen Eigenenergieverbrauch aufweisen.

In einem Vorgängerprojekt konnte demonstriert werden, dass eine Dampfexplosion-Vorbehandlung auf Labormassstab die Biogasausbeute aus Gülle um bis zu 50% erhöht. Bei dieser Methode wird Biomasse durch die Injektion von Dampf auf Temperaturen von 130 bis 215°C aufgeheizt, und nach einer definierten Zeitspanne explosionsartig in einen Auffangbehälter überführt, wobei die Faserstruktur aufgebrochen wird. In dem hier vorliegenden Projekt wurde basierend auf den im Vorgängerprojekt erworbenen Erkenntnissen eine wärmeintegrierte Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage auf Pilotmassstab entworfen, am IAG Grangeneuve gebaut und unter realen Bedingungen getestet, um den Effekt der Vorbehandlung auf die Biogasausbeute zu ermitteln und die Umsetzbarkeit abzuschätzen.

In der Pilotvorbehandlungsanlage wurde Gülle in Güllefeststoffe und Dünngülle separiert und nur der Feststoff vorbehandelt, da das Vorgängerprojekt gezeigt hatte, dass nur die Biogasausbeute aus den Feststoffen durch die Vorbehandlung erhöht werden konnte. In der Pilotanlage werden die vorbehandelten Güllefeststoffe mit der Dünngülle rückvermischt, wodurch nahezu die gesamte für die Vorbehandlung aufgewendete Wärmeenergie zurückgewonnen wird und das Substrat damit auf die für die Biogasproduktion notwendige Temperatur von 40°C aufgeheizt wird. Im Vergleich zu einer konventionellen Biogasanlage ohne Vorbehandlung, in der das Substrat ebenfalls auf Fermentertemperatur aufgeheizt werden muss, wird für die Vorbehandlung also keine zusätzliche Wärmeenergie benötigt.

Ein Verlust von verdaubaren organischen Substanzen kann während der Vorbehandlung durch den thermischen Zerfall von in Lösung gehenden Molekülen wie Xylose oder Aminosäuren geschehen, insbesondere wenn die Vorbehandlungsbedingungen sehr harsch sind. Um diesen ungewollten Effekt zu minimieren, wurde die Pilotanlage so gebaut, dass während der Vorbehandlung die durch die Dampfinjektion und -kondensation entstehende Flüssigphase, welche die gelösten Substanzen enthält, kontinuierlich aus dem heißen Reaktor abgezogen werden kann. Dieses Vorgehen wurde vorgängig mit der Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage auf Labormassstab getestet, wobei hier die gleichen Güllefeststoffe wie in der Pilotanlage verwendet wurden. Hierbei zeigte sich, dass nach der Vorbehandlung mit Flüssigkeitsabzug circa 5 Prozentpunkte mehr organische Substanz wiedergefunden werden konnte als bei der herkömmlichen Vorbehandlung. Dadurch konnte auch der Effekt der Vorbehandlung gesteigert werden, die Verbesserung der Methanausbeute des Feststoffes stieg von 44 auf 59%.

Um genügend vorbehandelte Gülle als Substrat für den kontinuierlich betriebenen 3 m³ Pilotbiogasreaktor bereitzustellen, wurde über einen Zeitraum von 11 Wochen insgesamt 10'500 kg Gülle vorbehandelt. Bedauerlicherweise war die mittlere Methanproduktion mit der vorbehandelten Gülle um 13% geringer als mit der nicht vorbehandelten Gülle. Der auf Labormassstab erzielte positive Effekt auf die Methanproduktion konnte demnach auf Pilotmassstab bisher nicht erreicht werden. Die Gründe dafür konnten noch nicht abschliessend evaluiert werden. Ein ungenügender Effekt auf die Partikelgrösse, welche sich durch die Vorbehandlung verkleinern soll, konnte ausgeschlossen werden. Auch nach der Vorbehandlung auf Pilotmassstab sind 85% der Partikel in der vorbehandelten Gülle kleiner als 0.05 mm. Es ist möglich, dass während der Vorbehandlung des Feststoffes trotz Kondensatabzug Inhibitoren gebildet wurden und die Biogasproduktion aus der Dünngülle durch die eingemischten vorbehandelten Güllefeststoffe verringert wurde. Da die verwendete Rindergülle einen sehr tiefen Trockensubstanzanteil aufwies, trug der separierte Güllefeststoff nur einen geringen Teil (ca. 15 %) zur gesamten Biogasproduktion bei, so dass eine



mögliche positive Auswirkung der Vorbehandlung auf die Verdaubarkeit der Feststoffe insgesamt nur einen kleinen Einfluss auf die Gesamtbioegasausbeute haben kann, während sich ein negativer Einfluss auf die Biogasproduktion aus der Dünngülle stark auswirkt.

Nachfolgende Arbeiten werden darauf fokussieren, die Gründe für den negativen Einfluss der Dampfexplosion-Vorbehandlung auf Pilotmassstab zu verstehen sowie eine Nachoptimierung der Vorbehandlungsbedingungen und Versuche mit Substraten mit einem höheren Trockensubstanzanteil durchzuführen.

Résumé

Les engrais de ferme, comme le lisier de bovins, représentent le plus grand potentiel de biomasse supplémentaire utilisable en Suisse et peuvent être utilisés comme substrat pour la production de biogaz. Cependant, les installations de biogaz agricole qui ne fermentent que le lisier de bovins ne peuvent pas être exploitées de manière économique dans les conditions actuelles, car le rendement en biogaz du lisier de bovins est trop faible et les installations consomment beaucoup d'énergie propre en raison de la forte teneur en eau du substrat.

Dans un projet précédent, il a été démontré qu'un prétraitement par explosion de vapeur à l'échelle du laboratoire permettait d'augmenter jusqu'à 50% le rendement en biogaz du lisier. Dans cette méthode, la biomasse est chauffée à des températures de 130 à 215°C par injection de vapeur et, après un laps de temps défini, elle est transférée par explosion dans un récipient collecteur, ce qui provoque la rupture de la structure fibreuse. Dans le présent projet, une installation de prétraitement par explosion de vapeur intégrée à la chaleur a été conçue à l'échelle pilote sur la base des connaissances acquises dans le projet précédent, construite à l'IAG de Grangeneuve et testée dans des conditions réelles afin de déterminer l'effet du prétraitement sur le rendement en biogaz et d'évaluer la faisabilité.

Dans l'installation pilote de prétraitement, le lisier a été séparé en solides de lisier et en lisier mince, et seuls les solides ont été prétraités, car le projet précédent avait montré que seul le rendement en biogaz des solides pouvait être augmenté par le prétraitement. Dans l'installation pilote, les solides de lisier prétraités sont remixer avec le lisier mince, ce qui permet de récupérer la quasi-totalité de l'énergie thermique dépensée pour le prétraitement et de chauffer ainsi le substrat à la température de 40°C nécessaire à la production de biogaz. Par rapport à une installation de biogaz conventionnelle sans prétraitement, dans laquelle le substrat doit également être chauffé à la température du digesteur, aucune énergie thermique supplémentaire n'est donc nécessaire pour le prétraitement.

Une perte de substances organiques digestibles peut se produire pendant le prétraitement en raison de la décomposition thermique de molécules en solution comme la xylose ou les acides aminés, en particulier si les conditions de prétraitement sont très sévères. Pour minimiser cet effet indésirable, l'installation pilote a été construite de manière que, pendant le prétraitement, la phase liquide résultant de l'injection et de la condensation de la vapeur et contenant les substances dissoutes puisse être soutirée en continu du réacteur chaud. Cette procédure a été testée au préalable avec l'installation de prétraitement par explosion de vapeur à l'échelle du laboratoire, en utilisant les mêmes matières solides du lisier que dans l'installation pilote. Il s'est avéré qu'après le prétraitement avec extraction de liquide, il était possible de retrouver environ 5 points de pourcentage de matière organique en plus qu'avec le prétraitement traditionnel. De ce fait, l'effet du prétraitement a également pu être augmenté, l'amélioration du rendement en méthane des matières solides est passée de 44 à 59%.

Afin de fournir suffisamment de lisier prétraité comme substrat pour le réacteur pilote de biogaz de 3 m³ fonctionnant en continu, un total de 10'500 kg de lisier a été prétraité sur une période de 11 semaines. Malheureusement, la production moyenne de méthane avec le lisier prétraité était inférieure de 13% à celle du lisier non prétraité. L'effet positif sur la production de méthane obtenu à l'échelle du laboratoire n'a donc pas pu être atteint à l'échelle pilote. Les raisons de ce phénomène n'ont pas encore pu être évaluées de manière définitive. Un effet insuffisant sur la taille des particules,



qui doit être réduite par le prétraitement, a pu être exclu. Même après le prétraitement à l'échelle pilote, 85% des particules dans le lisier prétraité sont inférieures à 0,05 mm. Il est possible que des inhibiteurs aient été formés pendant le prétraitement des solides, malgré l'extraction des condensats, et que la production de biogaz à partir du lisier mince ait été réduite par les solides du lisier mélangés. Comme le lisier bovin utilisé présentait une très faible teneur en matière sèche, les solides de lisier séparés n'ont contribué que pour une faible part (environ 15 %) à la production totale de biogaz, de sorte qu'un éventuel effet positif du prétraitement sur la digestibilité des solides ne peut avoir qu'une faible influence globale sur le rendement total en biogaz, alors qu'une influence négative sur la production de biogaz à partir du lisier mince a un impact important.

Les travaux suivants viseront à comprendre les raisons de l'influence négative du prétraitement par explosion de vapeur à l'échelle pilote, ainsi qu'à optimiser les conditions de prétraitement et à réaliser des essais avec des substrats présentant une teneur en matière sèche plus élevée.

Summary

Farmyard manure, such as cattle slurry, is the largest additional biomass potential in Switzerland and can be used as a substrate to produce biogas. However, agricultural biogas plants that only ferment cattle manure cannot be operated economically under current conditions, as the biogas yield of cattle manure is too low, and the plants have a high energy consumption due to the high water content of the substrate.

In a previous project, it was demonstrated that steam explosion pre-treatment on a laboratory scale increases the biogas yield from liquid manure by up to 50%. In this method, biomass is heated to temperatures of 130 to 215°C by injecting steam and, after a defined period of time, transferred explosively into a collecting tank, breaking up the fiber structure. In this project, a heat-integrated steam explosion pre-treatment plant was designed on a pilot scale based on the knowledge gained in the previous project, built at the IAG Grangeneuve and tested under real conditions in order to determine the effect of pre-treatment on the biogas yield and to assess its feasibility.

In the pilot pretreatment plant, liquid manure was separated into liquid manure solids and thin slurry and only the solids were pre-treated, as the previous project had shown that only the biogas yield from the solids could be increased by pretreatment. In the pilot plant, the pretreated liquid manure solids are re-mixed with the thin slurry, whereby almost all of the heat energy used for pretreatment is recovered and the substrate is heated to the temperature of 40°C required for biogas production. Compared to a conventional biogas plant without pre-treatment, in which the substrate must also be heated to fermenter temperature, no additional thermal energy is required for pretreatment.

A loss of digestible organic substances can also occur during pretreatment due to the thermal decomposition of molecules that go into solution, such as xylose or amino acids, especially if the pretreatment conditions are very harsh. To minimize this undesirable effect, the pilot plant was constructed in such a way that the liquid phase containing the dissolved substances produced by steam injection and condensation can be continuously withdrawn from the hot reactor during pretreatment. This procedure was tested in advance with the steam explosion pre-treatment plant on a laboratory scale, using the same slurry solids as in the pilot plant. This showed that after pretreatment with liquid extraction, around 5 percentage points more organic matter could be recovered than with conventional pretreatment. This also increased the effect of the pretreatment, improving the methane yield of the solids from 44 to 59%.

To provide sufficient pretreated liquid manure as a substrate for the continuously operated 3 m³ pilot biogas reactor, a total of 10,500 kg of liquid manure was pre-treated over a period of 11 weeks. Unfortunately, the average methane production with the pre-treated slurry was 13% lower than with the non-pretreated slurry. The positive effect on methane production achieved on a laboratory scale has therefore not yet been achieved on a pilot scale. The reasons for this have not yet been



conclusively evaluated. An insufficient effect on the particle size, which is supposed to be reduced by the pretreatment, could be ruled out. Even after pretreatment to pilot scale, 85% of the particles in the pretreated slurry are smaller than 0.05 mm. It is possible that inhibitors were formed during the pretreatment of the solids despite condensate removal and that biogas production from the thin slurry was reduced by the mixing of the slurry solids. Since the cattle slurry used had a very low dry matter content, the separated slurry solids only contributed a small proportion (approx. 15 %) to the total biogas production, so that a possible positive effect of the pretreatment on the digestibility of the solids can only have a small influence on the total biogas yield, while a negative influence on the biogas production from the thin slurry has a strong effect.

Subsequent work will focus on understanding the reasons for the negative influence of the steam explosion pretreatment on pilot scale as well as on a post-optimization of the pretreatment conditions and trials with substrates with a higher dry matter content.

Take-home messages

- Eine vollständig wärmeintegrierte Pilotanlage zur Dampfexplosion-Vorbehandlung von separierten Güllefeststoffen konnte erfolgreich errichtet und in Betrieb genommen werden.
- Technische Lösungen zur Vermeidung des Verlusts von vergärbaren Substanzen durch Evaporation und thermischen Zerfall wurden umgesetzt.
- Der kontinuierliche Abzug von Kondensat mit den darin gelösten Substanzen aus dem heißen Labor-Vorbehandlungsreaktor erhöht die Wiederfindungsrate und verbessert die Biogasausbeute aus den Feststoffen um 59%.
- Die auf Pilotmassstab getesteten Vorbehandlungsbedingungen konnten die Biogasausbeute nicht steigern, obwohl die Partikelgrößen deutlich reduziert wurden.
- Die in der Laboranlage ermittelten optimalen Vorbehandlungsbedingungen können nicht direkt auf die Pilotanlage übertragen werden, es ist eine Nachoptimierung notwendig.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Résumé.....	4
Summary	5
Take-home messages	6
Inhaltsverzeichnis	7
Abkürzungsverzeichnis	9
1 Einleitung	10
1.1 Ausgangslage und Hintergrund	10
1.2 Motivation des Projektes	13
1.3 Projektziele	15
2 Vorgehen und Methode.....	16
2.1 Substrat für die Biogasproduktion	16
2.2 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Laboranlage	16
2.2.1 Anlagenbeschrieb	16
2.2.2 Vorbehandlungsbedingungen.....	17
2.3 Bestimmung des Biomethanpotenzials (BMP)	17
2.4 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Pilotanlage	18
2.4.1 Anlagenbeschrieb	18
2.4.2 Theoretische Massen- und Energiebilanz	22
2.4.3 Getestete Vorbehandlungsbedingungen.....	24
2.5 Biogasproduktion in der Pilotanlage	24
2.6 Analytische Methoden	25
2.6.1 Bestimmung des Gehalts an Trockenmasse, organischer Substanz und Asche	25
2.6.2 Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	25
3 Ergebnisse und Diskussion	25
3.1 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Laboranlage	27
3.2 Dampfexplosionsvorbehandlung und Biogasproduktion in der Pilotanlage	28
3.2.1 Biogasproduktion mit Rohgülle.....	28
3.2.2 Design und Betrieb der Pilot-Vorbehandlungsanlage	31
3.2.3 Separierung der Rohgülle in Güllefeststoffe und Dünngülle	32
3.2.4 Methanproduktion mit vorbehandelter Gülle	33
3.2.5 Partikelgrößenverteilung der vorbehandelten Rindergülle	37
3.2.6 Einfluss der Vorbehandlungsbedingungen auf das BMP	37
4 Schlussfolgerungen und Fazit	40
5 Ausblick und zukünftige Umsetzung	40



6	Nationale und internationale Zusammenarbeit	41
7	Literaturverzeichnis	41



Abkürzungsverzeichnis

BHKW	Blockheizkraftwerk
BMP	Biomethanpotenzial
GVE	Grossviecheinheiten
OLR	Organic loading rate
OS	organische Trockensubstanz
TS	Trockensubstanz



1 Einleitung

1.1 Ausgangslage und Hintergrund

Hofdünger ist mit 27 PJ das grösste noch zusätzlich nutzbare Biomassepotential der Schweiz (Abbildung 1) (Brethauer et al. 2021), wobei Rindergülle hierin den grössten Anteil (ca. 67 %) beiträgt. Dieses Potenzial kann jedoch technisch und ökonomisch nicht genutzt werden, da das Substrat einen hohen Wasseranteil aufweist und nur circa 25% des organischen Materials der Rindergülle in der anaeroben Vergärung zu Biogas umgewandelt wird. Insgesamt ist die Biogasausbeute mit Rindergülle als alleiniges Substrat zu tief und in allen landwirtschaftlichen Anlagen werden zusätzlich Co-Substrate vergärt, deren inländisches Potential schon heute weitestgehend ausgeschöpft ist.

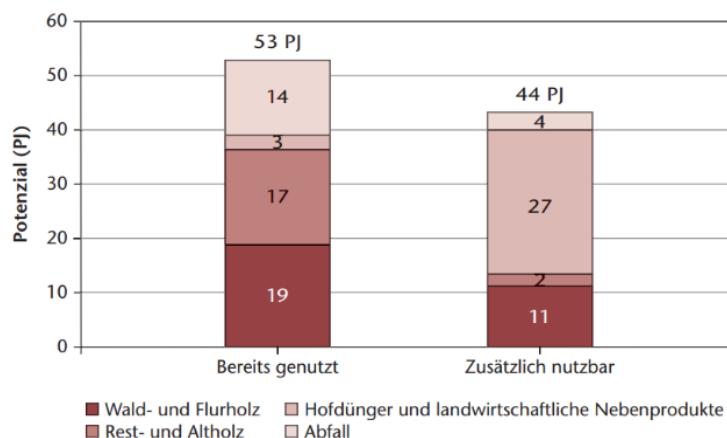


Abbildung 1: Biomassepotenzial der Schweiz (Brethauer et al. 2021)

Ein Vorbehandlungsverfahren, welches den tiefen Abbaugrad von 20 – 50 % der organischen Substanz während der anaeroben Vergärung verbessert und die Biogasausbeute des Hofdüngers erhöht, könnte die breitere Erschliessung des energetischen Potentials von Hofdünger erreichen. Eine Variante ist die Dampf-Vorbehandlung, welche in diesem Projekt pilotiert wird. Hierbei wird die Biomasse mit Dampf auf Temperaturen von bis zu 230°C aufgeheizt, bei dieser Temperatur und dem daraus resultierenden hohem Druck von bis zu 30 bar für eine definierte Zeitspanne inkubiert und anschliessend durch eine schlagartige Entspannung des Drucks explosionsartig in einen Auffangbehälter überführt. Durch dieses Verfahren wird die Hemizellulose und zu einem geringen Anteil die Zellulose solubilisiert und die Partikelgrösse der Biomasse reduziert. In der Literatur sind für Hofdünger Ausbeutesteigerungen von bis zu -7% bis 133% (Cazier et al. 2024) veröffentlicht. Andere alternative Verfahren zur Vorbehandlung von Rindergülle zur Biogasausbeutesteigerung können grob in drei Kategorien eingeteilt werden: physikalische, chemische und biochemische Methoden. Zu den physikalischen Vorbehandlungsverfahren gehören primär Zerkleinerungs- und Desintegrationsverfahren. Diese werden heute kommerziell angeboten und sind weit verbreitet im Einsatz. Angestrebgt wird eine starke Partikelzerkleinerung zur Schaffung grösserer spezifischer Oberflächen bis hin zum Zellaufschluss. Dazu werden Grundoperationen wie Schneiden, Scheren, Prallen oder kavitationsbasierte Verfahren angewandt (Muhammad Nasir and Mohd Ghazi 2015). Ein ähnlicher Effekt kann auch elektro-physikalisch mit Mikrowellen oder Elektronenstrahlung erreicht werden. Alle diese Technologien benötigen hohe spezifische Leistungen und verbrauchen elektrische Energie. Die Verfahren werden vor allem für Feststoffe und nicht für Vollgülle angewandt. Die angegebenen prozentualen Ausbeutesteigerungen liegen im tiefen zweistelligen Bereich (Tabelle 1). In chemischen Vorbehandlungen wird mithilfe von Chemikalien wie z.B. den Basen NaOH oder NH₃ eine Hydrolyse der Hemizellulose und eine Depolymerisation des Lignins angestrebt. Mit diesen



Verfahren können Ausbeutesteigerungen von über 100% erreicht werden, sie haben aber den Nachteil, dass grosse Mengen an Chemikalien, sowohl für die Vorbehandlung als auch für die anschliessende Neutralisation benötigt werden. Daher wird dieses Verfahren nur für Feststoffe mit einem niedrigen Wasseranteil und nicht für Rindergülle eingesetzt (Orlando and Borja 2020). Die biochemischen Verfahren können in enzymatische und mikrobielle Verfahren unterteilt werden. Bei den enzymatischen Verfahren werden der Biomasse kommerzielle hydrolytische Enzyme - meistens Xylanasen - zugegeben, um die Hemizellulose in der Biomasse in wasserlösliche Zucker zu spalten. Es konnten für Rindergülfeststoffe Ausbeutesteigerungen bis zu 30% erreicht werden. Da aber Enzyme teuer sind, wird dieses Verfahren kommerziell nicht für verdünnte Substrate wie Gülle verwendet, sondern für Biomasse mit höheren Trockensubstanzgehalt (Zheng et al. 2014). Bei mikrobiellen Vorbehandlungsverfahren werden auf dem Substrat aerobe oder auch anaerobe hydrolytische Mikroorganismen, meist in einem zusätzlichen Reaktor, kultiviert, um dadurch die Abbaubarkeit des Substrats in der anschliessenden anaeroben Vergärung zu verbessern. Eine Herausforderung bei diesem vorgeschalteten Prozess ist, die Konsumation der leicht abbaubaren Substrate in der Gülle zu verhindern, da diese sonst anschliessend zur Biogasproduktion fehlen. Die getrennte Hydrolyse für Biogasanlagen wird am Markt nur sporadisch und primär für nachwachsende Rohstoffe angeboten und ist noch nicht zum Stand der Technik entwickelt. Die erreichten maximalen Ausbeutesteigerungen liegen im tiefen zweistelligen Bereich. An der Berner Fachhochschule wurde ein mikrobielles *in-situ* Verfahren im Labormassstab erprobt, bei welchem ein aerober Biofilm in den Biogasreaktor integriert wurde, was die Biogasausbeute um den Faktor drei verbesserte (Studer and Brethauer 2020). Dieses Verfahren muss vor einer möglichen kommerziellen Anwendung erst noch in einem für die Biogasproduktion üblichen kontinuierlichen Prozess getestet und pilotiert werden.

Tabelle 1: Darstellung unterschiedlicher Vorbehandlungsmethoden zur Steigerung der Methanausbeute von Rindergülle:

Substrat	Vorbehandlung	Verbesserung Methanausbeute	Referenz
Rindergülle	Mazeration mit 0.35 mm Abstand	20.0%	(Hartmann et al. 2000)
Rindergülle	Hydrothermale Kavitation bei 8 bar	5.9%	(Langone et al. 2018)
Rindergülle + Weizenstroh (1:1 basierend auf TS)	Ultraschall 40 kHz, 20 min	43.9%	(Zou et al. 2016)
Rindergülle	Thermische Vorbehandlung 125°C, 37.5 min	36.0%	(McVoitte and Clark 2019)
Rindergülle	Thermische Vorbehandlung 170°C, 60 min	13.3%	(Qiao et al. 2011)
Rindergülle + Maissilage + Zuckerrüben (2:1:1 basierend auf TS)	Thermische Vorbehandlung 180°C, 60 min	100.6%	(Şenol et al. 2020)
Rindergülle Feststoff	Dampfexplosions-verfahren 130°C, 20 min	40.0%	(Cazier et al. 2024)
Rindergülle	H ₂ SO ₄	116.0%	(Li et al. 2009)
Rindergülle	4% H ₂ SO ₄	13.8%	(Yang et al. 2017)
Rindergülle	8% NaOH	53.0%	(Yang et al. 2017)
Rindergülle	7% NaOH + 2% Polyethylenglykol	32.5%	(Yang et al. 2017)
Rindergülle	7% NaOH + Thioharnstoff	19.3%	(Yang et al. 2017)



Rindergülle	3% NaOH 180°C, 30 min	127.0%	(Usman Khan and Kiaer Ahring 2021)
Rindergülle	15% NaOH, 24 h	152.5%	(Kim and Karthikeyan 2021)
Rindergülle	10% NaOH + 15% H ₂ O ₂ , 80°C, 2 h	136.2%	(Kim and Karthikeyan 2021)
Rindergülle	4% HCl, 24 h	87.2%	(Kim and Karthikeyan 2021)
Rindergülle	9% H ₂ SO ₄ + 4% Na ₂ SO ₄ , Mikrowelle, 180°C, 20 min	150.4%	(Kim and Karthikeyan 2021)
Rindergülle Fasern	Nassoxidation, 180°C, 10 min	136%	(Biswas et al. 2012)
Gärgülle	Dampfbehandlung mit 2.1 Gew.-% H ₂ SO ₄ , 155°C, 15 min	67%	(Bruni et al. 2010)
Getrocknete Rindergülle	Nassoxidation 4 bar O ₂ , 170°C, 25 min	350.0%	(Ahring et al. 2015)
Rindergülle	Mikro-Belüftung, 5 mL O ₂ / g OS	10%	(Tsapekos et al. 2021)
Rindergülle	Inkubation mit Enzymen (Pektat-Lyase, Cellulase, Protease), 50°C, 3 d	4.4%	(Sutaryo et al. 2014)
Rindergülle	<i>In-situ</i> Hydrolyse durch <i>A. fumigatus</i> (Sauerstoff Nische)	214.0%	(Studer and Brethauer 2020)

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Dampfbehandlung eine vielversprechende Methode ist, da sie ohne den Zusatz von Chemikalien auskommt, hohe Ausbeutesteigerungen ermöglicht und in anderen Prozessen wie der Herstellung von Zellulose-Ethanol bereits industriell etabliert ist. Die Verbesserung der Energiebilanz durch Wärmeintegration und die Optimierung der Prozessführung zur Vermeidung des Verlusts von abbaubaren Substanzen sind die Ziele der vorliegenden Arbeit.

Die prinzipielle Anwendbarkeit dieses Vorbehandlungsverfahrens wurde im Vorgängerprojekt ManuMax I (BFE Projekt SI501741) im Labormassstab demonstriert, die Biogas-Ausbeute aus Rindergülle konnte mit diesem Verfahren um bis zu 50% erhöht werden. Folgende Erkenntnisse aus dem Vorgängerprojekt wurden als Basis für die Entwicklung der Vorbehandlungs-Pilotanlage verwendet:

- Das BMP von Dünngülle verringert sich durch die Vorbehandlung und bis zu 25% der oTS in der Dünngülle gehen bei der Vorbehandlung verloren.
- Die Vorbehandlung der gewaschenen Göllefeststoffe konnte das BMP um bis zu 50% erhöhen. Die besten Vorbehandlungsbedingungen waren 130°C/20 min und 170°C/10 min.
- Hemicellulose aus der Gülle wird erst bei Vorbehandlungstemperaturen von ≥ 170°C solubilisiert, aber zerfällt auch gleichzeitig.
- Besonders die Proteine aus der Gülle sind empfindlich gegenüber hohen Temperaturen, ihre Wiederfindungsrate war mit 40 – 80% am tiefsten von den untersuchten Gülle-Bestandteilen.
- Es ist wahrscheinlich, dass bei der Dampfexplosion flüchtige Substanzen wie organische Säuren über die Flash-Evaporation verloren gehen.



- Rindergülle kann nicht störungsfrei durch einen wärmeintegrierten Vorbehandlungs-Rohrreaktor gepumpt werden.

1.2 Motivation des Projektes

In dem hier vorliegenden Projekt sollte basierend auf den im Vorgängerprojekt erworbenen Erkenntnissen eine wärmeintegrierte Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage auf Pilotmassstab entworfen, gebaut und unter realen Bedingungen getestet werden, um zu einem präziseren technischen und ökonomischen Verständnis des Vorbehandlungsprozesses zu gelangen und dessen Effekt auf die Biogasausbeute und die Umsetzbarkeit abzuschätzen. Bisher wurde die Vorbehandlung nur im Labormassstab erfolgreich getestet und optimiert. In diesem Projekt soll die Anlage für ein Betrieb mit einem für die Schweiz typischen Tierbestand von 50 Grossvieheinheiten (GVE), wie dies in Grangeneuve am IAG der Fall ist, gebaut werden.

Langfristig soll damit eine ökonomisch tragbare Biogasproduktion in Gülle-Monovergärungsanlagen, also ohne Zugabe von Co-Substraten, ermöglicht werden, um das bisher ungenutzte nachhaltige Potential zu erschliessen und sogar erhöhen zu können, wie folgende Abschätzungen verdeutlichen.

Thees et al. publizierte im Jahr 2017 einen Bericht zum Biomassepotenzial der Schweiz für die energetische Nutzung. Für die Abschätzung des nachhaltig nutzbaren Potenzials von Rindergülle wurden Mindestgrössen für Biogasanlagen auf Einzelbetrieben und für überbetriebliche

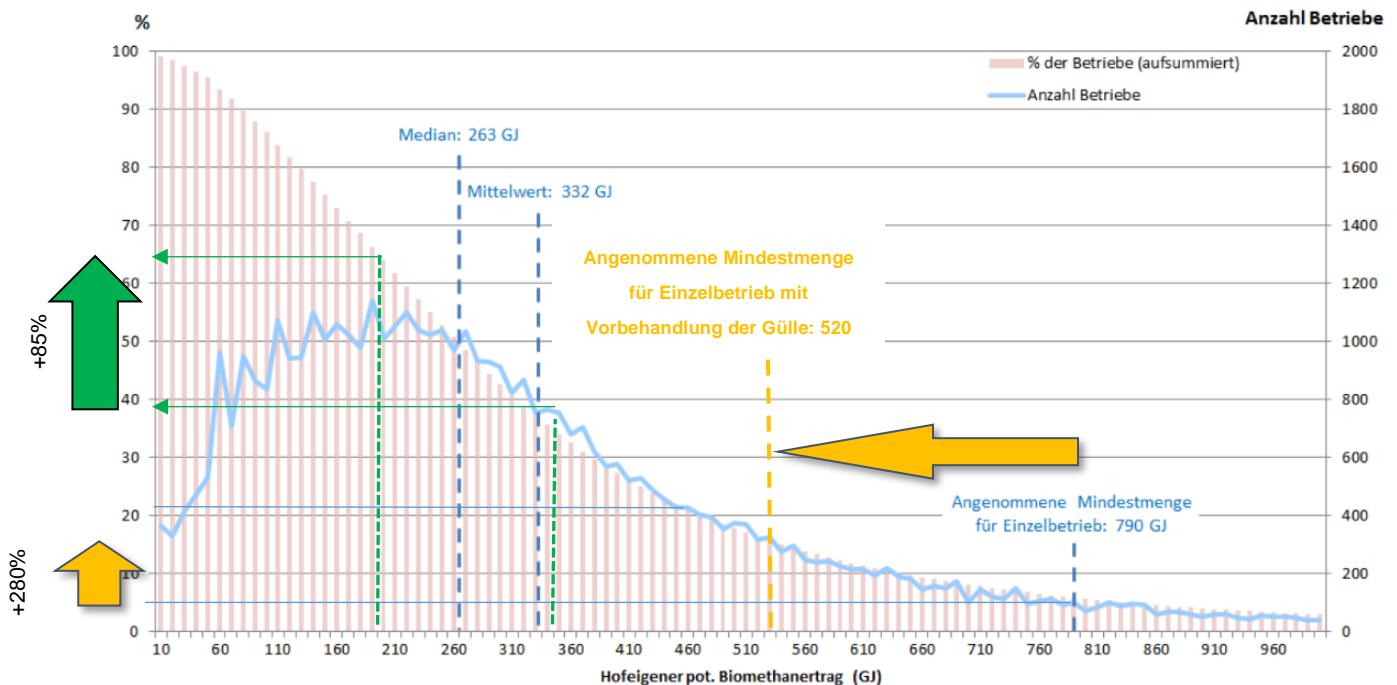


Abbildung 2: Anzahl landwirtschaftlicher Betriebe in Abhängigkeit des potenziellen hofeigenen Biomethanertrages nach Abzug von Verlusten durch Weidegang (nach Thees et al. 2017). 6 % aller Einzelbetriebe in der Schweiz verfügen über genügend Gülle, um in einer eigenen Biogasanlage eine elektrische Leistung von 10 kW_{el} erreichen zu können. Durch die mit der Vorbehandlung erreichten Ausbeutesteigerung, wird für die gleiche Leistung nicht mehr Gülle mit einem potenziellen Biomethanertrag von 790 GJ benötigt, sondern nur noch 520 GJ (Faktor 1.5). Dadurch könnte neu die Gülle von 17 % aller Betriebe genutzt werden (gelbe Linie und Pfeile). Unter der Annahme, dass derselbe Reduktionsfaktor auch für alle Gülle-Biogasanlagen (auch überbetriebliche) verwendet werden darf, könnte die Gülle von ca. 65 % aller Höfe verwendet werden (grüne Linie und Pfeile).



Biogasanlagen definiert. Die Untergrenze für Einzelbetriebe wurde bei einer elektrischen Leistung des Blockheizkraftwerks (BHKW) von 10 kW_{el} gesetzt. Diese Leistungsgrenze erfordert bei einem angenommenen elektrischen Wirkungsgrad von 38 % einen hofeigenen Biomethanertrag von 790 GJ pro Jahr, welcher ohne Vorbehandlung mit der Gülle von 75 GVE erzielt werden kann. Nur gerade 6% aller Schweizer Betriebe erfüllen dieses Kriterium (Abbildung 2) und könnten zusammen 20% des schweizweiten theoretischen Güllepotentials energetisch nutzen. Würde die Methanausbeute durch die Vorbehandlung erhöht, bräuchte es weniger GVE, um die erforderliche Mindestmenge an Biomethan zu erzeugen und mehr Einzelbetriebe würden die Kriterien erfüllen. 790 GJ entsprechen bei einem um 50 % erhöhten Methanertrag der Göllemenge von nur noch 50 GVE anstatt 75. Mit 50 GVE liessen sich in einer herkömmlichen Biogasanlage ohne Vorbehandlung 520°GJ Biomethan erzeugen, und gemäss Abbildung 2 würden dann 17% der Schweizer Einzelbetriebe genügend Gülle produzieren, um die erforderliche Mindestleistung erbringen zu können und das nachhaltige nutzbare Güllepotential zu nutzen.

Für die Biogasanlagen, in denen Gülle von mehreren Betrieben verwendet wird, wurde in der WSL-Studie i) ein maximaler Umkreis von 1 km und ii) eine Mindestleistung des BHKWs in der zentralen Biogasanlage von 40 kW_{el} festgelegt. Wenn der Biogasertrag durch die Vorbehandlung gesteigert wird, werden auch mehr Betriebsgemeinschaften dieses Kriterium erfüllen können. Leider fehlen zur exakten Berechnung des zusätzlich erschliessbaren nachhaltigen Potentials die GIS-Daten, so dass basierend auf Abbildung 2 nur eine grobe Abschätzung gemacht werden kann. Gemäss Thees et al. (2017) liegt der Mittelwert der notwendigen jährlichen Biogasproduktion bei 360 GJ pro an einer Betriebsgemeinschaft beteiligtem Betrieb. Analog zu den Abschätzungen für die Einzelbetriebe liesse sich dieser Wert mit einer Vorbehandlung um den Faktor 1.5 auf 204 GJ reduzieren, womit die Gülle von ca. 65% aller Betriebe genutzt werden könnte (Abbildung 2). Dies entspricht fast 90 % des Zwischenpotenzials von 42.2 PJ (Tab 6 in Kapitel 'Hofdünger aus der landwirtschaftlichen Tierhaltung' in (Thees et al. 2017)), d.h. das nachhaltige nutzbare Primärenergiepotential würde sich von 27 auf 37 PJ erhöhen. Zusätzlich zu dieser Steigerung des Primärenergiepotentials erhöht sich auch der Biomethanertrag durch die Vorbehandlung um 50 %, was zusammen zu mehr als einer Verdoppelung des nachhaltig erzielbaren Biomethanpotenzials führen kann (Abbildung 3).

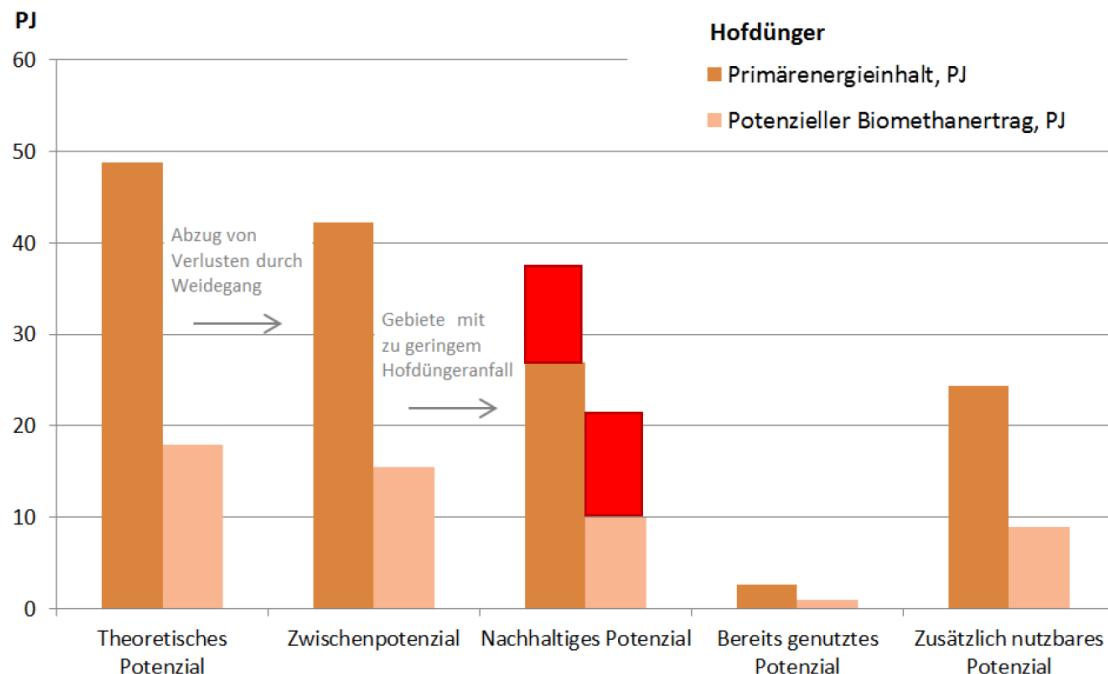


Abbildung 3: Potenzialanalyse des Hofdüngers aus der landwirtschaftlichen Nutztierhaltung der Schweiz (Thees et al. 2017). In rot eingezzeichnet ist das zusätzliche Potential, das durch die Vorbehandlung und die dadurch ermöglichte, grösstere nutzbare Güllemenge und die Ausbeutesteigerung zustande kommt.

1.3 Projektziele

Die Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage soll in Grangeneuve (IAG, Kompetenzzentrum des Kantons Freiburg im Bereich Landwirtschaft) pilotiert werden, wo im Rahmen des Neubaus des Kuhstalls auch eine neue Biogasanlage gebaut wird. Das Ziel des Projekts ist das Design, die Inbetriebnahme und die Testung einer Vorbehandlungsanlage, welche unter anderem die folgenden Anforderungen erfüllt:

- Energieoptimierter Betrieb durch Vorbehandlung von separiertem Rindergülle-Feststoff und vollständiger Wärmeintegration
- Mehrstufige Vorbehandlung
- Kontinuierliche Abtrennung der Flüssigphase während der Vorbehandlung zur Minimierung des thermischen Zerfalls von hitzelabilen Substanzen
- Störungssarmer Betrieb

Um den Effekt der Vorbehandlung auf die Biogasausbeute von Rindergülle unter realistischen Bedingungen zu quantifizieren, soll zudem ein kontinuierlich betriebener Pilotbiogasreaktor in Betrieb genommen werden.



2 Vorgehen und Methode

2.1 Substrat für die Biogasproduktion

Für alle Versuche wurde ausschliesslich Milchviehgülle von dem Schulbetrieb des IAG verwendet. Diese Rohgülle beinhaltete Exkreme der Kühne, Kurzstroh (Einstreu) sowie Waschwasser des Stalles. Die Vollgülle wurde für ausgewählte Experimente in zwei Fraktionen - Gülle-Feststoff und Dünngülle - separiert (siehe Abschnitt 2.4.1)

2.2 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Laboranlage

2.2.1 Anlagenbeschrieb

Die Anlage zur Dampfexplosion-Vorbehandlung auf Labormassstab besteht aus einem stehenden rostfreien (1.4571) Zylinder mit einem Volumen von 7 L, welcher durch zwei Kugelhähne oben und unten verschlossen wird. Die Biomasse wird über einen Trichter oben in den Reaktor gefüllt. Danach wird der Reaktor über den pneumatisch angetriebenen Kugelhahn geschlossen. Sattdampf, bereitgestellt von einem elektrischen Boiler (18 kW, Fulton Boiler LTD, Bristol, England), wird über zwei Leitungen direkt in den oberen und den unteren Teil des Rektors eingeblasen. Der Reaktor und der untere Kugelhahn sind mit einem Doppelmantel ausgestattet und werden mit Dampf beheizt. Am unteren Ende des Rektors befindet sich vor dem Auslassventil eine Siebzone mit Löchern mit einem Durchmesser von 1.0 mm. Mit einem Handventil kann durch diese Siebzone Kondensat, das im Reaktor durch das Aufheizen mit Sattdampf angefallen ist, abgetrennt werden und separat aufgefangen werden.

Der Reaktor ist druckgeregelt und die Vorbehandlungstemperatur sowie -dauer können durch den Anwender definiert werden. Innerhalb eines Vorbehandlungsprozesses kann die Temperatur bei Bedarf stufenweise oder kontinuierlich erhöht werden. Nach der definierten Vorbehandlungsdauer wird die Biomasse explosiv in einen Auffangbehälter auf Umgebungsdruck entspannt.



2.2.2 Vorbehandlungsbedingungen

Bei den Versuchen auf Labormassstab wurde jeweils Milchviehgülle entsprechend einer Masse von 70 g OS vorbehandelt. Der Reaktor wurde auf 130°C aufgeheizt und anschliessend innerhalb von 30 min einer linearen Temperaturrampe folgend auf 230°C.

Es wurden zwei Varianten untersucht:

- Vorbehandlung von Gülle-Feststoff ohne Kondensatabzug. Nach der Vorbehandlung wurde der Feststoff mit der nicht vorbehandelten Dünngülle vereint, um das BMP zu messen.
- Behandlung des Rindergülle Feststoffes mit Kondensatabzug. Während der Temperaturrampe wurde alle 5 Min die Flüssigkeit über die Siebzone mit dem Handventil abgezogen. Die abgetrennte Flüssigkeit wurde direkt in die Dünngülle geleitet.

2.3 Bestimmung des Biomethanpotenzials (BMP)

Das Biomethanpotenzial (BMP) der verschiedenen Proben wurde im Labor mit zwei Messgeräten bestimmt - dem AMPTS (BPC Instruments, Lund, Sweden) und dem ETMP (Eigenentwicklung). Die Biogasproduktion findet in gerührten 500 mL Schottflaschen statt, welche mit 8 g organischer Substanz in einem Gesamtvolumen von 400 mL gefüllt werden. Das Inokulum zu Substrat Verhältnis (bezogen auf die OS) betrug 2 zu 1. Als Inokulum wurde der Gärrest einer kommerziellen Biogasanlage (Best Pellet Wärme AG, Düdingen) verwendet, welches durch ein 4 mm-Sieb von grossen Feststoffpartikeln getrennt wurde.

Die Reaktoren wurden während 30 Tagen bei 38°C inkubiert und das Volumen an produziertem Methan nach der Absorption des CO₂-Anteils des Biogases in 3 M NaOH bestimmt. Für jeden Reaktor gibt es eine Absorptionsflasche, über die das produzierte Biogas kontinuierlich geleitet wird. Im AMPTS fliesst das Methan durch Durchflusszellen zur Volumenmessung. Im ETMP wird das produzierte Methan über druckgesteuerte Ventile aus jedem Reaktor einzeln absatzweise durch einen Massedurchflussregler geleitet. Die Ventile öffnen bei einem Druck von 15 mbar und bleiben für ein Zeitdauer von maximal 20 Sekunden offen, währenddessen wird der Methan-Massenstrom gemessen (red-y smart series, GSC-A9TA-BB12, Vögtlin Instruments GmbH, Muttenz, Schweiz), aufsummiert und gespeichert. Als Positivkontrolle wurde kristalline Zellulose (Avicel, Sigma Aldrich, USA) vergärt. Alle BMP-Bestimmungen wurden in Triplikaten durchgeführt.

Zur Berechnung des BMP wurde Gleichung 1 verwendet, die bei den vorbehandelten Proben auch den Verlust an organischer Substanz während der Vorbehandlung berücksichtigt:

$$BMP = \frac{V_{CH4_Probe} - V_{CH4_Inokulum}}{2.67 \text{ g OS}} \cdot r_{OS} \quad (1)$$

V_{CH4_Probe} entspricht dem gemessenen Methanvolumen der Probe und $V_{CH4_Inokulum}$ dem gemessenen Methanvolumen des Inokulums. r_{OS} beschreibt den Wiederfindungsanteil der organischen Substanz nach der Dampfexplosionsvorbehandlung. Bei nicht vorbehandelten Proben wird r_{OS} auf 1 gesetzt. Die Verbesserung des BMP aufgrund der Vorbehandlung bezogen auf die nicht vorbehandelte, nicht separierte Rohgülle wurde mit Gleichung 2 berechnet.

$$\text{Verbesserung (Rohgülle)} = \frac{BMP_{Probe} - BMP_{Rohgülle}}{BMP_{Rohgülle}} \quad (2)$$

Vorbehandelter Gülle-Feststoff wurde vor der Bestimmung des BMP mit nicht vorbehandelter Dünngülle vereint, um möglichst vergleichbare Bedingungen bei der BMP-Bestimmung zu haben. Um hier die Verbesserung des BMP bezogen nur auf die Gülle-Feststoffe zu berechnen, wurde Gleichung 3 verwendet.



$$\text{Verbesserung (Feststoff)} = \frac{BMP_{\text{Probe}} - BMP_{\text{Rohgülle}}}{BMP_{\text{Rohgülle}} - BMP_{\text{Dünggülle}}} \quad (3)$$

2.4 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Pilotanlage

2.4.1 Anlagenbeschrieb



Abbildung 4: Biogasanlage am IAG mit dem Vorbehandlungscontainer (blauer Container) und dem BHKW der Biogasanlage (weisser Container).

Die Pilotanlage zur Dampfexplosionsvorbehandlung von Milchviehgülle wurde in Grangeneuve in unmittelbarer Nähe des Kuhstalls und der Biogasanlage in einem Container errichtet (Abbildung 4). Die Pilotanlage umfasst drei Teile: die Einheit zur Gülleseparierung, die Dampfexplosions-Vorbehandlungsanlage sowie einen Biogasreaktor (siehe Abschnitt 2.5). Die Anlagenkomponenten wurde aus Edelstahl (1.4404) von der Burgherr Urech AG gefertigt und montiert.

Rohgülle wird aus der Vorgrube des Kuhstalls über die Pumpe P1 zum Gülleseparator (Shunxin Engineering, Zhengzhou, China) gepumpt. Der Separator (Abbildung 5) besteht aus einem Schrägsieb mit einer Schlitzweite von 1 mm. Die Flüssigphase wird in einem 400 Liter Sammelbehälter aufgefangen. Der vorseparierte Feststoff rutscht über das Schrägsieb in eine Schneckenpresse mit einer Schlitzweite von ebenfalls 1 mm und wird dadurch weiter entwässert. Der resultierende Feststoff fällt in eine schwenkbare Verteilschnecke, mit welcher die beiden Dampfexplosion-Vorbehandlungsreaktoren befüllt werden können. Die Verteilschnecke hat einen Durchmesser von 206 mm am Einlass, danach wird der Durchmesser reduziert auf 114.3 mm (DN 100) und gleichzeitig wird die Steigung der Schneckenblätter von 40 mm auf 130 mm erhöht, um den Feststoff aufzulockern.



Abbildung 5: Zweistufige Separationseinheit mit schrägem Sieb und Schneckenpresse

Die Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage umfasst zwei Reaktoren, die simultan betrieben werden können. Die Reaktoren sind aus rostfreiem Stahl (1.4404) gefertigt, haben einen Durchmesser von 273 mm und eine Höhe von 1'200 mm und fassen ein Volumen von je 50 Liter. Im Reaktor befindet sich ein zylindrischer Siebkorb mit einem Durchmesser von 212 mm und einer Höhe von 1'200 mm und axialen Schlitzten von 0.5 mm. Am unteren Ende der Reaktoren befindet sich ein Konus. Der Dampf wird oben über vier 1'000 mm lange, mit 0.2 mm Löchern perforierten Dampfplatten auf verschiedenen Höhen in den Reaktor eingetragen. Zusätzlich wird Dampf von unten über einen 20 mm hohen Flansch mit weiteren 0.2 mm Schlitzten in den Reaktor eingetragen. Beide geschlitzte Zonen dienen ebenfalls zur Abtrennung des gebildeten Kondensats im Reaktor (Abbildung 6). Über zwei Kugelhähne kann entweder Dampf eingetragen werden oder Kondensat abgetrennt werden.

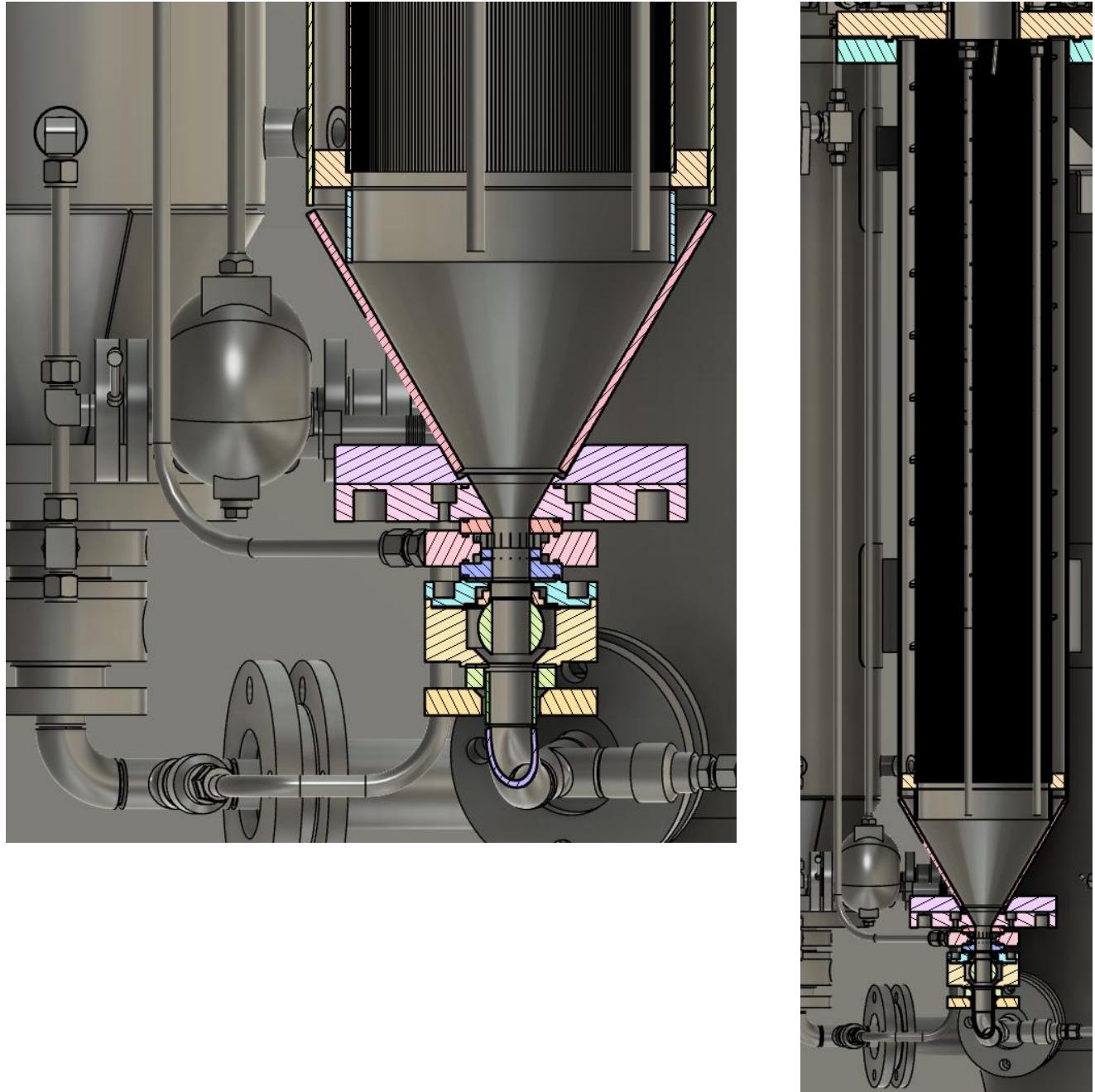


Abbildung 6: CAD-Schnitt des Dampfvorbehandlungsreaktors mit Schlitzsieb inkl. Dampfplanzen. Darstellung der Sieb- und Dampfeinlasszone oberhalb des Kugelhahns des Reaktors.

Der Dampf für den Vorbehandlungsprozess wird über einen Durchfluss-Dampfgenerator bereitgestellt, der auf der Heisswassereinheit eines Hochdruckreinigers basiert (Abbildung 7). Die Heisswassereinheit besteht aus einem doppelwandigen Feuerungsbehälter mit einer ca. 33 m langen spiralförmig aufgewickelten Rohrschlange im Inneren (Kränzle AG, Bremgarten, Schweiz). Vorgewärmte Frischluft wird über einen Lüfter zusammen mit Diesel aus einer Einspritzdüse vermischt und entzündet. Die Flamme brennt senkrecht nach unten im Inneren der Spirale. Das Rauchgas umströmt die Rohre und wird durch den Ringspalt zur Behälterwand nach oben abgeführt. Entionisiertes Wasser wird mithilfe einer Hochdruckpumpe (Kränzle HD10/122 TS) durch die

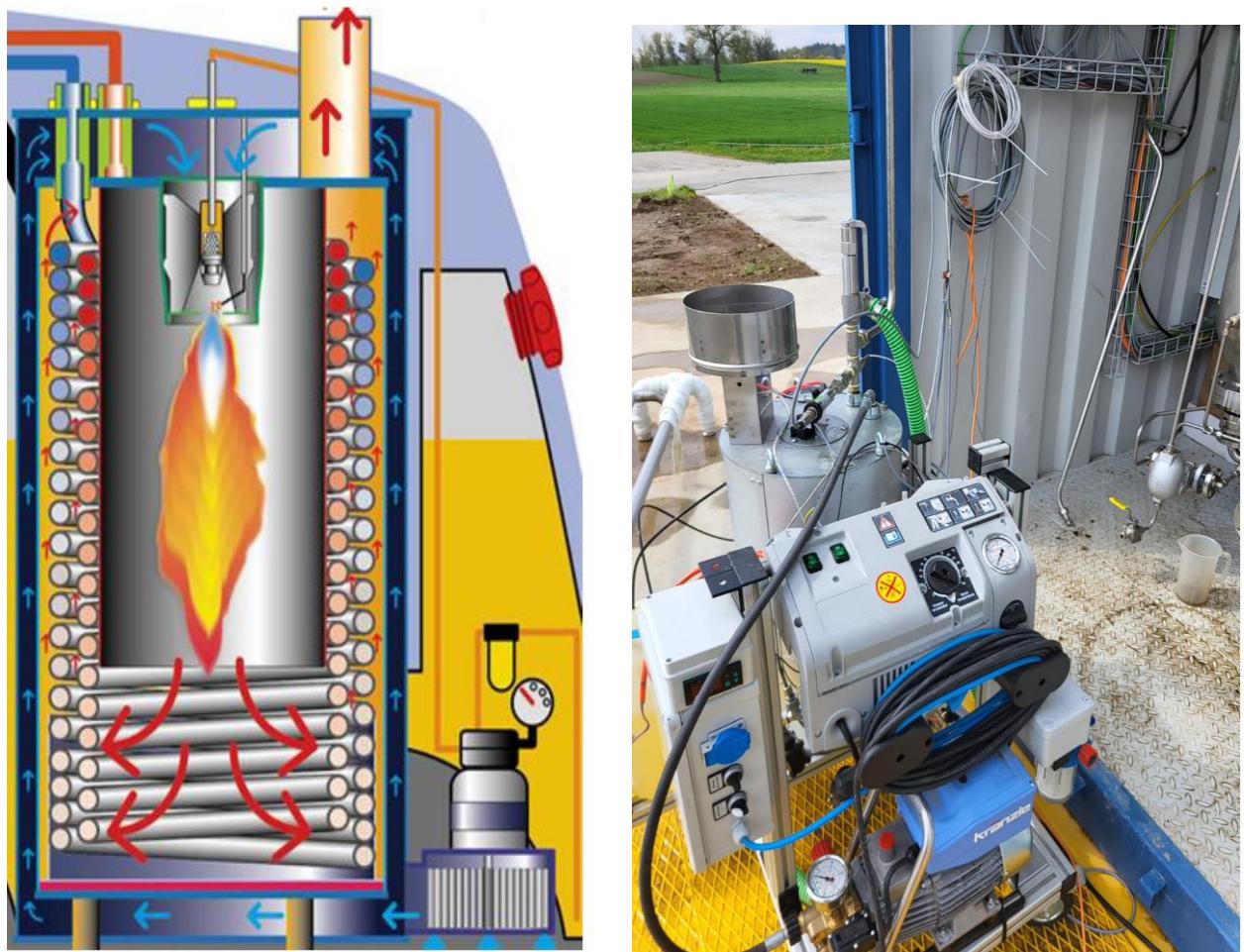


Abbildung 7: Links schematische Darstellung der Brennkammer des Dampfgenerators. Rechts: Dampfgenerator umgebaut für das Projekt ManuMax II.

Rohrschlange gefördert und dabei aufgeheizt und verdampft. Um sicher zu stellen, dass tatsächlich alles Wasser in der Rohrschlange verdampft und somit nur Wasserdampf in den Reaktor gefördert wird, wird um 5 K überhitzter Dampf produziert. Die Hochdruckpumpe wird deshalb als Funktion des Druckes und der Temperatur des Dampfs am Ausgang der Rohrschlange geregelt. Somit kann Dampf ohne zusätzlichen Dampfspeicher «on demand» produziert und in den Reaktor eingetragen werden.

Bei der Befüllung der Reaktoren erfasst ein Lasersensor (ILR2250-100, MICRO-EPSILON, Wittenbach, Schweiz) das Niveau im Reaktor und sobald dieser einen Füllstand von 90% erreicht, wird die Gülleseparation gestoppt und der Reaktor über pneumatisch angetriebene DN100 Kugelhähne geschlossen (V1 & V3) (Peter Meyer & Co. AG, Schaffhausen, Schweiz). Sobald der Reaktor geschlossen ist, wird der Vorbehandlungsprozess unter den gewählten Bedingungen gestartet. Die Anlage ist so gebaut und geregelt, dass auch mehrstufige Vorbehandlungen bei unterschiedlichen Temperaturniveaus durchgeführt werden können. Das Kondensat, das während des Vorbehandlungsprozesses anfällt und die aus dem Feststoff herausgelösten Substanzen enthält, wird alle 4 Minuten über die Siebzonen des Reaktors abgezogen. Das Kondensat wird in den Sammelbehälter abgelassen, damit die darin gelösten Substanzen nicht durch hohe Temperaturen zerstört werden.



Am Ende des Vorbehandlungsprozesses wird der DN25 Auslasskugelhahn des Reaktors (Ventile V2 & V4, Peter Meyer & Co. AG, Schaffhausen, Schweiz) geöffnet und der Reaktorinhalt wird über eine Düse (Dampfstrahlerhitzer G3/4, Körting, Hannover, Deutschland) explodiert und anschliessend in den Sammelbehälter gemischt. Durch die Druckdifferenz verdampft ein Teil der Flüssigkeit im Reaktor schlagartig und kondensiert danach wieder. Durch das Vermischen der behandelten Feststoffe mit der Dünngülle wird die Dünngülle auf nahezu Fermentertemperatur (40°C) erwärmt und die für die Vorbehandlung aufgewendete Wärmenergie wird zurückgewonnen. Die so vorbehandelte Gülle kann entweder in die bestehende grosse Biogasanlage oder in den Pilotbiogasreaktor gefördert werden.

2.4.2 Theoretische Massen- und Energiebilanz

Bei 50 GVE beträgt der tägliche Gülleanfall 6.336 m³ (TS = 3.6 Gew-%), was einem konstanten Gülle Volumenstrom von 4.4 l/min entspricht. Die Güllepumpe fördert 100 l Rohgülle/min und füllt einen Reaktor und den Sammelbehälter innerhalb von 4.5 Minuten. (Bemerkung: Die Göllemengen nach der Separation variieren stark aufgrund des stark schwankenden TS-Gehaltes der Rohgülle. Im Durchschnitt wurden 450 l in 50 l Güllefeststoff und 400 l Dünngülle separiert.) Danach wird der Güllefeststoff für 60 Minuten vorbehandelt und mit der Dünngülle vermischt. Die vorbehandelte Rindergülle wird in den Fermenter gefördert und der Reaktor kann neu befüllt. Daraus resultiert eine tägliche Betriebsdauer der Vorbehandlungsanlage von 14.08 h (6336 l / 450 l), wenn die gesamte Gülle vorbehandelt werden soll.

Abbildung 8 stellt die Energiebilanz im Sankey Diagramm einer hypothetischen Biogasanlage die Rindergülle einmal ohne Vorbehandlung (a) und einmal mit Vorbehandlung (b) verwertet. Aus der von 50 GVE anfallenden Göllemenge ($P_{chem} = 43.0 \text{ kW}$) kann nach Vorbehandlung unter der Annahme einer Steigerung der Methanausbeute um 50% eine Methanmenge von 56 Nm³/d produziert werden ($P_{chem} = 23.3 \text{ kW}$). Dies entspricht einer elektrischen Leistung von 7 kW ($\eta_{el} = 0.3$) und einer Wärmeleistung von 12.1 kW ($\eta_{therm} = 0.82 - 0.3 = 0.47$). Bei der Nutzung des Biogases durch ein BHKW kann entsprechend von einer Nettoleistung von 19.1 kW ausgegangen werden. Die Förderung und Separation der Gülle werden maximal 1.1 kW Leistung benötigt, die Leistung für das Bereitstellen des Dampfes für die Vorbehandlung plus das Aufheizen der Gülle auf 40°C für die Fermentation beträgt 5.8 kW. Für den Referenzfall ohne Vorbehandlung resultieren aufgrund des tieferen Methanertrages Leistungen von 4.7 kW in Form von elektrischem Strom bzw. 8 kW in Form von Wärme, somit eine Nettoleistung von 12.7 kW. Die benötigte Leistung für die Standard-Biogasanlage ohne Vorbehandlung liegt im gleichen Bereich wie für die Anlage mit Vorbehandlung (ca. 1.0 kW für die Förderung und 5.8 kW für das Aufheizen der Gülle). Zusammenfassend resultiert eine Steigerung der Nettoleistung von 6.4 kW für eine 50 GVE-Anlage mit Vorbehandlung gegenüber einer Standard-Biogasanlage.

Der Unterschied im Wärmebedarf zwischen der Biogasanlage mit Vorbehandlung und der Standardanlage ist lediglich, dass die Wärme bei einer höheren Temperatur bereitgestellt werden muss, z.B. 250°C und nicht mehr die gesamte Wärme bei z.B. 70°C, was einem üblichen Temperaturniveau für Biogasanlagen, die bei 40°C betrieben werden, entspricht. 'Hochtemperatur-Wärme' wird für die Dampfproduktion bzw. zur Vorbehandlung der Rindergülle benötigt. Diese Wärme kann über einen geeigneten, druckgeführten (und separat vom restlichen Wärmemanagement geführten) Wärmetauscher/Dampfgenerator zum Beispiel dem Abgasstrom des BHKWs (ca. 400°C) entnommen werden. In konventionellen Biogasanlagen werden die Wärmeströme aus den Wärmetauschern zur Motorenölkühlung und aus dem Wärmetauscher im Abgasstrom zusammengeführt. In der bestehenden Anlage wird die Wärme für die Versuche durch die Verbrennung von Diesel bereitgestellt.

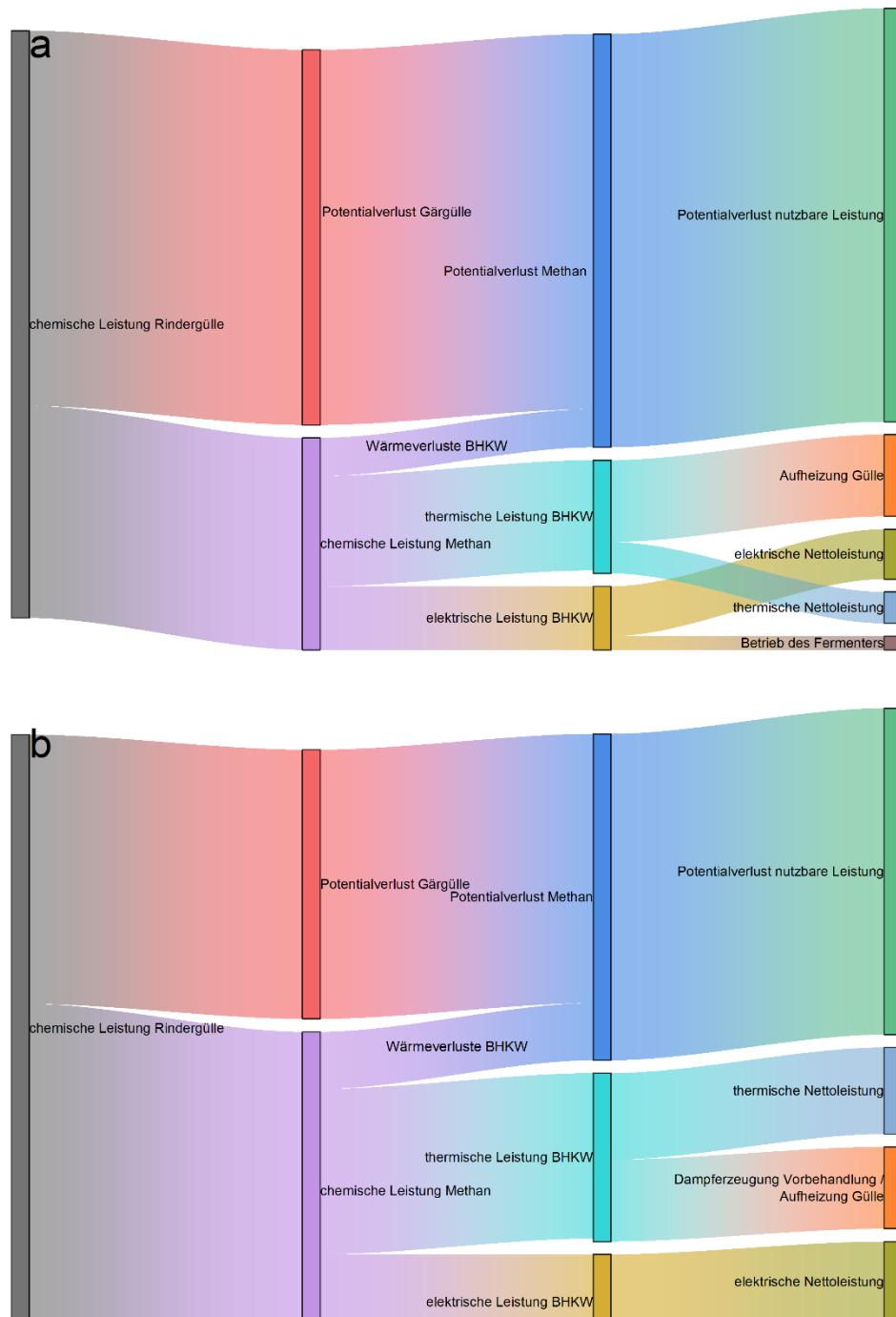


Abbildung 8: a) Energiebilanz der hypothetischen Biogasanlage bei der Verwertung von unbehandelter Rindergütle. Links beginnt das Sankey Diagramm mit der chemischen Leistung der Rindergütle (unterer Heizwert von Rindergütle). Am Ende des Diagramms ist die thermische und elektrische Nettoleistung des BHKW sowie die nötige Leistung für den Betrieb und die Aufheizung der Gütle dargestellt. Der grösste Teil beinhaltet die Potentialverluste der Gärslüle die mit 40°C und noch 75% der organischen Masse die Biogasanlage verlässt.
b) Energiebilanz der hypothetischen Biogasanlage bei Verwertung von vorbehandelter Rindergütle. Ausgangslage ist die gleiche chemische Leistung der Rindergütle wie ohne Vorbehandlung. Nur wird durch die Vorbehandlung die thermische und elektrische Nettoleistung verbessert.



2.4.3 Getestete Vorbehandlungsbedingungen

Zur Vorbehandlung von Gülle-Feststoff in der Pilotanlage wurden vier verschiedene Bedingungen getestet, die in Abbildung 9 graphisch dargestellt sind:

1. Aufheizen auf 130°C, 20 min bei 130°C, aufheizen auf 170 °C, 10 min bei 170°C
2. Wie 1, dann aufheizen auf 215°C
3. Aufheizen auf 190°C, 30 min bei 190°C
4. Wie 3, dann aufheizen auf 215°C

Bei allen Versuchsbedingungen wird im Reaktor entstandenes Kondensat kontinuierlich in den Auffangbehälter mit der Düng Gülle abgezogen und der vorbehandelte Feststoff wird in die Düng Gülle explodiert.

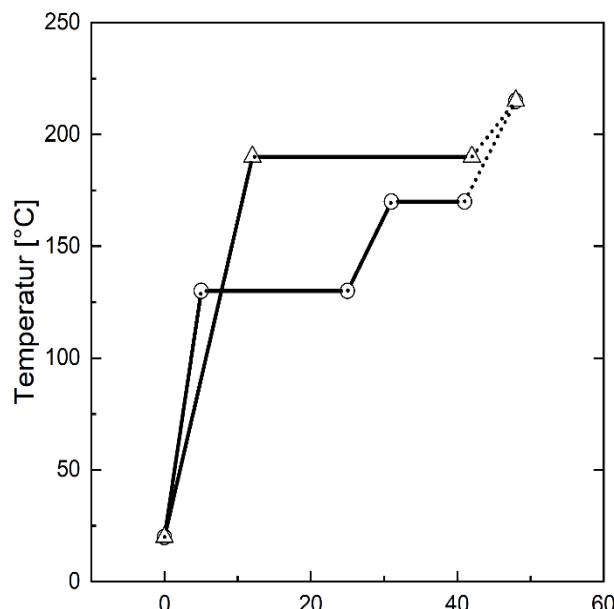


Abbildung 9: Vorbehandlungsbedingungen: Bedingung 1 (○ durchgezogene Linie): 130°C / 20 min, 170°C / 10 min; Explosion bei 7.9 bar. Bedingung 2 (○ gestrichelte Linie): 130°C / 20 min, 170°C / 10 min; Explosion bei 21 bar; Bedingung 3 (Δ durchgezogene Linie): 190°C / 30 min; Explosion bei 12.6 bar; Bedingung 4 (Δ gestrichelte Linie): 190°C / 30 min; Explosion bei 21 bar

Für alle Bedingungen wurde der Effekt auf das BMP des Substrats untersucht, während die Biogasproduktion im Pilotbiogasreaktor nur für Bedingung 2 getestet wurde.

2.5 Biogasproduktion in der Pilotanlage

Um realistische Biogasausbeuten zu bestimmen, wurde Rohgülle sowie vorbehandelte Gülle in einem kontinuierlich betriebenen 3 m³ Pilotbiogasreaktor (Norups Gård, Knislinge, Schweden) vergärt.

Das Substrat wurde über eine Tauchpumpe in einen Vorlagebehälter gefördert und darin alle 15 min gerührt, um eine homogene Durchmischung zu gewährleisten. Chargen à 25 kg Substrat wurden aus dem Vorlagebehälter viermal pro Tag über einen RotaCut (RCQ 20G, Siebgrösse von 10 mm, Vogelsang GmbH & Co. KG, Essen, Deutschland) zerkleinert und in den Fermenter gefördert. Dies entspricht einer mittleren hydraulischen Verweilzeit des Substrats im Reaktor von 30 d. Die



produzierte Biogasmenge wurde über einen Massedurchflussmesser (red-y smart, GSC-C9KS-BB12, mit 5 Kalibrationskurven für CH₄/CO₂-Konzentrationen zwischen 50/50 und 70/30, Vögtlin Instruments GmbH, Muttenz, Schweiz) gemessen. Zusätzlich wurde online die Methankonzentration (SSM 6000 LT, Pronova Analysentechnik GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) gemessen. Die aktuelle Methankonzentration wurde für die Selektion der korrekten Kalibrationskurve an den Massedurchflussmesser übermittelt, um auch die Methanproduktionsrate berechnen zu können.

Während der Versuchsdauer wurde zudem regelmässig der OS-Gehalt des Substrats und der Gärölle gemessen. Zur Bestimmung der Methanausbeute wurde die Methanmenge pro Tag durch die Masse an OS, die pro Tag in den Reaktor gefördert wurde, dividiert.

Die Messperiode zur Bestimmung der Methanausbeute der nicht vorbehandelten Rohölle dauerte 70 d vom 12. April 2022 bis zum 20. Juni 2022, während die Biogasproduktion aus vorbehandelter Öl während 85 d vom 7. November 2023 bis zum 28. Januar 2024 gemessen wurde.

2.6 Analytische Methoden

2.6.1 Bestimmung des Gehalts an Trockenmasse, organischer Substanz und Asche

Zur Bestimmung des Gehalts an Trockensubstanz (TS) wurde die eingewogene Probe bei 105°C für 24 h getrocknet, im Exsikkator abgekühlt und erneut gewogen. Anschliessend wurde sie zur Bestimmung der organischen Trockensubstanz (OS) und des Aschegehalts bei 550°C für 1 h in einem Mikrowellen-Ofen (Phoenix, CEM Corporation, Charlotte, USA) verbrannt und erneut gewogen.

2.6.2 Bestimmung der Partikelgrössenverteilung

Die Partikelgrössenverteilung wurde sowohl von der Rohölle als auch von der in der Pilotanlage vorbehandelten Öl mit Hilfe einer Nasssiebmaschine bestimmt. Es wurden sechs Siebe mit den Maschenweiten 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 0.18 mm und 0.05 mm verwendet sowie ein Sammelbehälter. Über einen Zeitraum von 30 min wurde die Öl auf der Siebmaschine gerüttelt und mit deionisiertem Wasser gespült. Nach diesem Prozess wurden die Siebe und der Sammelbehälter bei einer Temperatur von 80°C getrocknet und anschließend gewogen. Das Leergewicht der Siebe wurde vom Gewicht der getrockneten Siebe subtrahiert, um die Partikelgrößenverteilung zu berechnen. Zudem wurde von jeder Fraktion der OS- und der Aschegehalt bestimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

Um die Biogasausbeute aus Öl zu erhöhen und somit potenziell eine ökonomisch tragbare Biogasproduktion in Öl-Monovergärungsanlagen zu ermöglichen, sollte in diesem Projekt die Möglichkeit einer Dampfexplosionsvorbehandlung auf Pilotmassstab evaluiert werden. Die prinzipielle Anwendbarkeit dieses Vorbehandlungsverfahrens wurde im Vorgängerprojekt ManuMax I (BFE Projekt SI501741) im Labormassstab demonstriert. Folgende Erkenntnisse aus dem Vorgängerprojekt wurden als Basis für die Entwicklung der Vorbehandlungs-Pilotanlage verwendet:

- Das BMP von Dünngölle verringert sich durch die Vorbehandlung und bis zu 25% der oTS in der Dünngölle gehen bei der Vorbehandlung verloren.
- Die Vorbehandlung der gewaschenen Ölreststoffe konnte das BMP um bis zu 50% erhöhen. Die besten Vorbehandlungsbedingungen waren 130°C/20 min und 170°C/10 min.
- Hemicellulose aus der Öl wird erst bei Vorbehandlungstemperaturen von ≥ 170°C solubilisiert, aber zerfällt auch gleichzeitig.
- Besonders die Proteine aus der Öl sind empfindlich gegenüber hohen Temperaturen, ihre Wiederfindungsrate war mit 40 – 80% am tiefsten von den untersuchten Öl-Bestandteilen.



- Es ist wahrscheinlich, dass bei der Dampfexplosion flüchtige Substanzen wie organische Säuren über die Flash-Evaporation verloren gehen.
- Rindergülle kann nicht störungsfrei durch einen wärmeintegrierten Vorbehandlungs-Rohrreaktor gepumpt werden.



Entsprechend dieser Erkenntnisse sollten folgende weitere Anpassungen des Vorbehandlungsprozesses ermöglicht, getestet und pilotiert werden:

- Eine mehrstufige Vorbehandlung auf verschiedenen Temperaturniveaus mit der kontinuierlichen Abtrennung des entstehenden Kondensats, welches die solubilisierten Substanzen enthält, um den Verlust an OS durch thermischen Zerfall zu minimieren.

Zudem sollte ein neues Design der Vorbehandlungsanlage auf Pilotmasstab eine Rückgewinnung der für die Vorbehandlung notwendigen Wärme ermöglichen und der Effekt der Vorbehandlung auf die Biogasproduktion unter realen Bedingungen untersucht werden.

Die mehrstufige Vorbehandlung mit kontinuierlicher Abtrennung des Kondensats wurde zunächst auf Labormassstab getestet (Abschnitt 3.1). Das Design der Pilotanlage entsprechend den genannten Vorgaben und die damit erzielten Resultate sind im Abschnitt 3.2 beschrieben.

3.1 Dampfexplosionsvorbehandlung in der Laboranlage

Im Vorgängerprojekt ManuMax I wurden die Bedingungen für die einstufige Vorbehandlung von Rindergülle optimiert. Die Hypothese, dass der kontinuierliche Abzug von Kondensat die thermische Zersetzung der in Lösung gegangenen Verbindungen reduziert, konnte in dem Vorgängerprojekt noch nicht überprüft werden. Dies wurde nach den erforderlichen Anpassungen der Laborvorbehandlungsanlage im Rahmen einer Semesterarbeit getan. Zu diesem Zweck wurde Güllefeststoff (70 g OS) auf 130°C und anschliessend innerhalb von 30 min einer linearen Temperaturrampe folgend auf 230°C aufgeheizt - einmal mit und einmal ohne Abzug des entstehenden Kondensats. Der Güllefeststoff wurde am IAG mit demselben Gülleseparator bereitgestellt, der auch in der Pilotanlage eingesetzt wurde (vgl. Abschnitt 2.4.1). Im Gegensatz zu den Versuchen im Vorprojekt wurde der Güllefeststoff hier nicht vorgängig gewaschen und enthielt demnach auch einen Teil Dünngülle mit den darin gelösten Substanzen.

Tabelle 2: Wiederfindung der OS des Güllefeststoffs nach der Dampfexplosionsvorbehandlung mit und ohne Abzug des während der Vorbehandlung anfallenden Kondensats.

Vorbehandlung	Wiederfindung OS [g]	Wiederfindung OS [%]
Feststoff ohne Flüssigkeitsabzug	58.4	83.4
Feststoff mit Flüssigkeitsabzug	61.7	88.2

Die erhöhte Wiederfindung kann auf zwei Effekte zurückzuführen sein. Zum einen werden gelöste temperaturempfindliche Substanzen durch den Abzug vor dem Zerfall in gasförmige oder flüchtige Moleküle geschützt. Zum anderen werden bereits in der Biomasse vorhandene flüchtige Moleküle, wie organische Säuren, mit dem Kondensat abgetrennt und werden demnach nicht der Dampfexplosion ausgesetzt. Bei der Dampfexplosion kühlt der Reaktorinhalt auf 100 °C ab, und Substanzen, die unter diesen Bedingungen gasförmig sind, gehen zusammen mit dem entstehenden Flash-Dampf über die Abluft verloren.

Etwas mehr als 10% der OS können aber bei der Massenbilanz trotz Flüssigkeitsabzug nicht wiedergefunden werden. Im Vorgängerprojekt wurde bei einstufiger Vorbehandlung von Rindergülle bei Temperaturen von 130°C bis 170°C eine Wiederfindung der OS von durchschnittlich 77% gemessen. Eventuell wird durch die Präsenz der Dünngülle der pH-Wert während der Vorbehandlung im basischen oder neutralen Bereich stabilisiert und dadurch wird weniger OS zersetzt.



Tabelle 3 zeigt das BMP der vorbehandelten Feststoffe, welche vor der Bestimmung wieder mit Dünngülle gemischt wurden, wobei der Anteil Dünngülle entsprechend dem Ursprungsverhältnis von Dünngülle zu Feststoff gewählt wurde. Die Vorbehandlung der Feststoffe erhöhte die Verdaubarkeit der Gülle, das BMP bezogen auf die im BMP-Test tatsächlich vorliegenden OS liegt sowohl mit als auch ohne Flüssigkeitsabzug im Bereich von 230 Nml/gos, während die unbehandelte Rohgülle ein BMP von 181.3 Nml/gos aufweist.

Tabelle 3: BMP der in der Laboranlage vorbehandelten Feststoffe, die mit der zuvor abgetrennten Dünngülle wiedervereint wurden. Die Messwerte sind auf die absolute (tatsächlich im BMP-Assay vorliegenden) OS wie auch auf die vor der Vorbehandlung vorliegenden OS bezogen. Für unbehandelte Dünngülle wurde ein BMP von 151.9 Nml/ gos Rohgülle gemessen.

Vorbehandlung	BMP [Nml/gos] bezogen auf OS im Assay	BMP [Nml/gos] bezogen auf OS vor der Vorbehandlung	Verbesserung bezogen auf Rohgülle [%]	Verbesserung bezogen auf den Feststoff [%]
Rohgülle	181.3±18.3	181.3±18.3	-	-
Feststoff ohne Flüssigkeitsabzug	233.1±8.7	194.4±8.7	7.2	44.3
Feststoff mit Flüssigkeitsabzug	225.1±14.5	198.6±14.5	9.5	58.5

Berücksichtigt man bei der Berechnung des BMPs den Verlust an OS während der Vorbehandlung (siehe Tabelle 3), sinken die Werte (3. Spalte der Tabelle), sind aber immer noch leicht höher als bei der Rohgülle (die relative Verbesserung bezogen auf den Feststoff ist in der 4. Spalte gezeigt). Bezieht man die durch die Vorbehandlung erzielte Verbesserung der Biogasausbeute nur auf die Feststoffe (welche 29.4 Nml/gos zu dem BMP der Rohgülle beitragen), da ja nur diese vorbehandelt wurden, errechnet sich eine Verbesserung des Methanertrags von 44.3 % (ohne Kondensatabzug) bzw. 58.5% (mit Kondensatabzug), wobei hier die OS-Verluste mit einbezogen sind. Da bei der Vorbehandlung mit Kondensatabzug ein geringerer OS-Verlust auftrat, ist der Wert höher als bei der Vorbehandlung ohne Kondensatabzug.

3.2 Dampfexplosionsvorbehandlung und Biogasproduktion in der Pilotanlage

3.2.1 Biogasproduktion mit Rohgülle

Um einen Vergleichswert für den Effekt der Vorbehandlung der Gülle auf die Biogasproduktion zu bestimmen und die Biogaspilotanlage (siehe Abschnitt 2.5 für eine technische Beschreibung) in Betrieb zu nehmen, wurde zunächst unbehandelte Rohgülle in dem kontinuierlich betriebenen 3 m³ Pilotbiogasreaktor vergärt. Die Rohgülle aus dem Kuhstall wird in einem IBC gelagert und über eine Tauchpumpe in einen gerührten Vorlagebehälter gefördert. Für einen kontinuierlichen Betrieb wurden viermal pro Tag Chargen à 25 kg Rohgülle aus dem Vorlagebehälter über einen RotaCut zur Verkleinerung der Partikelgrösse in den Fermenter gefördert. Dies entspricht einer mittleren hydraulischen Verweilzeit des Substrats im Reaktor von 30 d. Einige Impressionen des Pilotbiogasreaktor sind in Abbildung 10 gezeigt.

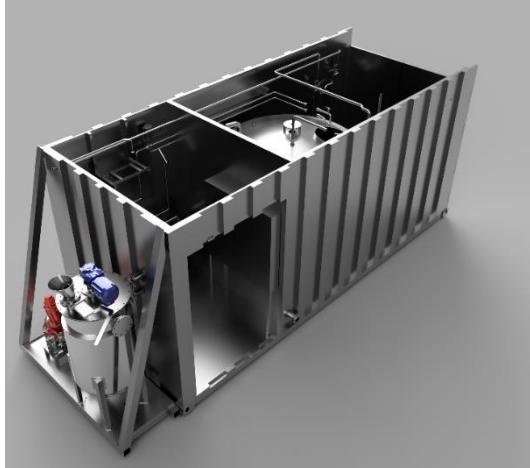


Abbildung 10: Bilder des 3 m³ Pilotbiogasreaktors mit aussen installiertem Vorlagebehälter und RotaCut. Für die Bestimmung der Methanproduktion der nicht-vorbehandelten Gülle wurde Gülle aus der Vorgrube des Kuhstalls mithilfe von IBCs zum Pilotbiogasreaktor transportiert.

Die tägliche Methanproduktion belief sich auf Werte zwischen 325 und 425 L (Abbildung 11). Die Schwankungen in der Biogasproduktion lassen sich mit der schwankenden Zusammensetzung der Rohgülle erklären. In der Vorgrube des Kuhstalls wird neben der Gülle auch das auf dem Vorplatz gesammelte Regenwasser und das Waschwasser des Stalls gesammelt. Dies führt zu einer beträchtlichen Variation der OS-Konzentration in der Rohgülle, wie ebenfalls in Abbildung 11 gezeigt.

Aufgrund dieser Schwankung wurde für die Berechnung der spezifischen Methanproduktion (in Nl/kgos) der Mittelwert über die gesamte Messdauer im stationären Zustand sowohl für die Gasproduktion als auch für die organische Substanz herangezogen (Tabelle 4).

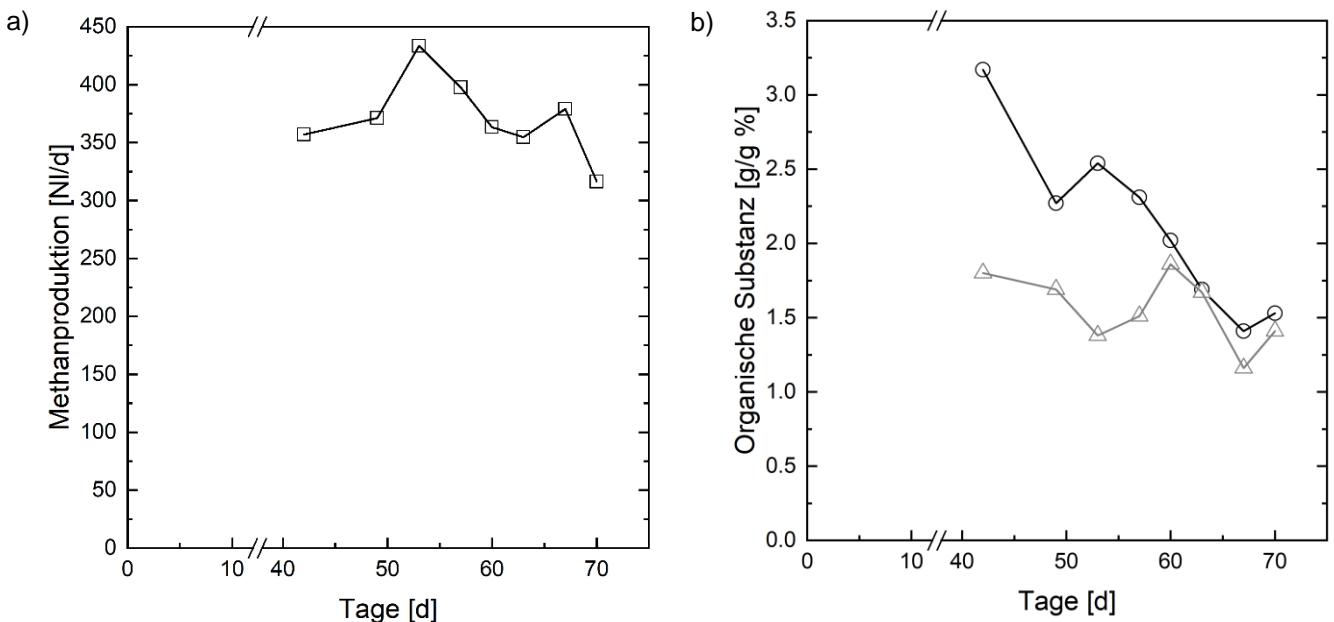


Abbildung 11: Methanproduktion aus Rohgülle im Pilotbiogasreaktor. Gezeigt sind die a) tägliche Methanproduktion (□), sowie b) der OS-Gehalt der Rohgülle (○) und der Gärgülle (Δ).

Tabelle 4: Kenngrössen aus eigenen Messungen und Literatur für die Biogasproduktion aus Rohgülle.

	Messwert	Literaturwert	Quelle
TS [w/w%]	3.1		
OS [w/w%]	2.3		
Organic loading rate (OLR) [kgos/(m ³ *d)]	0.688±0.18	2.5	(Ahlb erg-Eliasson et al. 2017)
Methanproduktion [Nl/kgos]	183.8	178 – 217	(Ahlb erg-Eliasson et al. 2017)
Abbaugrad [%]	25.6	33	(Ahlb erg-Eliasson et al. 2017)
Verweilzeit [d]	30	32	(Ahlb erg-Eliasson et al. 2017)

Die gemessene Methanproduktion ist im Bereich der aufgrund der Literaturwerte zu erwartenden Grösse. Die im Vergleich sehr viel tiefere OLR ist durch den geringen OS-Gehalt der verwendeten Gülle zu erklären. Während der anaeroben Vergärung im Pilotbiogasreaktor wurden 25.6% der OS abgebaut, was zeigt, dass entsprechend noch Potential ist, um die Ausbeute an Biogas zu erhöhen, indem die Verdaubarkeit der Gülle gesteigert wird.



3.2.2 Design und Betrieb der Pilot-Vorbehandlungsanlage

Das Vorprojekt ManuMax I, bei dem Güllefeststoffe und Dünngülle separat vorbehandelt wurden, zeigte, dass nur das BMP der Güllefeststoffe durch die Vorbehandlung erhöht wurde, während sich das BMP der Dünngülle durch die Vorbehandlung bei jeder getesteten Bedingung reduzierte und zudem ein beträchtlicher OS-Verlust beobachtet wurde. Deshalb wurde in der Pilotanlage die Rohgülle in die zwei Fraktionen Feststoff und Dünngülle separiert und nur der Feststoff vorbehandelt. Aufgrund der vielversprechenden Resultate in der Laborvorbehandlung mit Kondensatabzug wurde diese Funktion auch in die Pilotanlage integriert. Wie in den Versuchen in der Laboranlage wird auch hier das Kondensat in die Dünngülle geleitet.

Durch die Vermischung des separierten Feststoffes mit der Dünngülle wird die gesamte für die Vorbehandlung aufgewendete Wärme zurückgewonnen, indem der bei der Explosion produzierte Flash-Dampf kondensiert wird und somit auch die latente Wärme zum Aufheizen der Dünngülle auf Fermentertemperatur (40°C) genutzt werden kann. Im Vergleich zu einer konventionellen Biogasanlage ohne Vorbehandlung, in der das Substrat ebenfalls auf Fermentertemperatur aufgeheizt werden muss, wird für die Vorbehandlung also keine zusätzliche Wärmeenergie benötigt. Einzig das Temperaturniveau der Wärme muss für die Vorbehandlung höher liegen, als wenn nur die Gülle aufgeheizt werden muss.

Technische Details des Anlagendesigns können Abschnitt 2.4.1 entnommen werden. Einige Impressionen der Vorbehandlungsanlage sind in Abbildung 12 gezeigt.



Abbildung 12: Bilder der Vorbehandlungsanlage. Gesamtanlage und Dampfgenerator

Bei der anfänglichen Inbetriebnahme gab es zunächst einige Probleme mit der Produktion des Dampfes zum Aufheizen der Gülle, die mit der Regelung zusammenhingen. Zudem war die Auslassdüse der Vorbehandlungsanlage anfänglich häufig mit kleinen Steinchen im Gülle-Feststoff blockiert, so dass zunächst weder Versuchsreihen zur Nachoptimierung der Vorbehandlung noch eine Kampagne zur Produktion von vorbehandelter Gülle als Substrat für die Biogasproduktion auf Pilotmassstab möglich waren. Durch das Vergrößern des Düsendurchmessers und durch Anpassung der Regelparameter der Dampfproduktion konnten die Anfangsschwierigkeiten behoben werden und



ein stabiler Anlagenbetrieb war möglich. Um genügend vorbehandelte Gülle für die Produktion von Biogas in der Pilotanlage bereitzustellen, wurde während 11 Woche eine Kampagne gefahren, bei der alle 3 Tage 400 kg Gülle separiert und vorbehandelt wurde. Insgesamt wurden so 10'500 kg Gülle vorbehandelt, wobei dies erfolgreich von studentischen Mitarbeitern durchgeführt werden konnte.

3.2.3 Separierung der Rohgülle in Göllefeststoffe und Dünngülle

Da in diesem Projekt nur Gülle-Feststoff vorbehandelt werden sollte, war eine Gülle-Separationseinheit Teil der Pilotvorbehandlungsanlage.

Für eine Charakterisierung dieser Separationseinheit und der zwei erhaltenen Fraktionen Gülle-Feststoffe und Dünngülle, wurde die Partikelgrößenverteilung der Rohgülle und die jeweilige Zusammensetzung der Partikel gemessen. Die in der Rohgülle vorliegende TS verteilt sich jeweils zu einem Drittel auf die Partikel der Grösse < 0.05 mm, 0.05 bis 2.0 mm und > 2.0 mm (Abbildung 13). In der Fraktion < 0.05 mm sind auch die gelösten Stoffe enthalten, welche circa 50% zu dieser Fraktion beitragen (Abbildung 13b). Zudem zeigte die Analyse der Zusammensetzung der verschiedenen Partikelfraktionen, dass der Anteil an OS in den grossen Partikeln etwas höher ist als in den kleineren Partikeln.

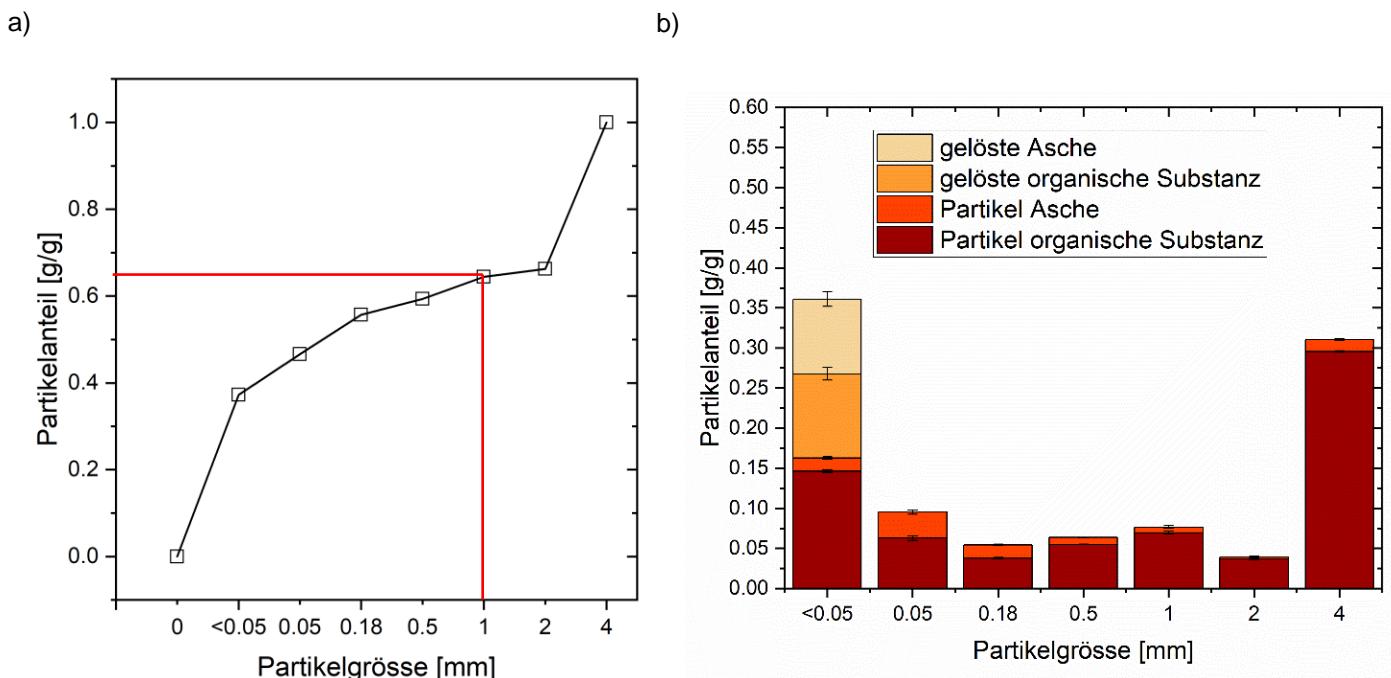


Abbildung 13: a) Partikelgrößenverteilung der TS in der Rohgülle. Die rote Linie zeigt den Cut-off des Siebs von 1mm. Alle Partikel, welche sich innerhalb des roten Quadrats befinden, passieren das Sieb und gelangen in die Dünngülle. b) Zusammensetzung der Partikelfraktionen.

Das Sieb der Separationseinheit hat einen cut-off von 1 mm, entsprechend sollten etwas weniger als 2/3 der TS nach der Separation in der Dünngülle verbleiben und 1/3 in den Feststoffen. Die Messung der Masse und Zusammensetzung der Gülle-Feststoffe und der Dünngülle bestätigen diese Vorhersage aufgrund der Partikelgrößenverteilung (Tabelle 5). Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Gülle in Grangeneuve sehr verdünnt ist und einen hohen Anteil kleiner Partikel hat, was dazu führt, dass nur ein Drittel der OS tatsächlich vorbehandelt wird.



Tabelle 5: TS und OS der auf Pilotmassstab separierten Gülle-Fraktionen.

	Gülle-Feststoff	Dünngülle
TS [% w/w]	32.9	2.8
OS [% w/w]	31.9	2.0
Anteil TS aus Vollgülle in Fraktion [%]	27.5	72.5
Anteil OS aus Vollgülle in Fraktion [%]	33.7	66.3

3.2.4 Methanproduktion mit vorbehandelter Gülle

Für die exemplarische Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlung von Gülle auf die Biogasproduktion auf Pilotmassstab, wurden die Vorbehandlungsbedingungen basierend auf den Ergebnissen des Vorgängerprojekts ausgewählt. Eine vorgängige Nachoptimierung der Vorbehandlungsbedingungen auf Pilotmassstab konnte aufgrund der anfänglichen technischen Schwierigkeiten mit der Anlage aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden. Die separierten Göllefeststoffe wurden entsprechend Bedingung 2 (Abschnitt 2.4.3; 130°C / 20 min, 170°C / 10 min, aufheizen auf 215°C, Explosion in die Dünngülle) vorbehandelt und im Pilotbiogasreaktor vergärt.

In Abbildung 14 sind stellvertretend für alle, bei diesen Bedingungen vorbehandelten Batches die Temperaturverläufe des Göllefeststoffs und der Dünngülle während einer Vorbehandlung am 27.12.2023 dargestellt. Der separierte Göllefeststoff und die Dünngülle hatten an jenem Tag eine Temperatur von 10.1°C. Der Göllefeststoff wurde während einer Zeitspanne von 5 min auf die Solltemperatur der ersten Stufe aufgeheizt. Die Soll-Temperatur von 130°C wurde erst kurz vor Ende der ersten Phase nach 20 min erreicht. Die Gründe dafür sind, dass der Reaktor druckgesteuert ist und die Programmierung so gelöst ist, dass dem Reaktor nur so lange Dampf zugeführt wird, bis der Soll-Druck, d.h. der zur Soll-Temperatur zugehörige Dampfdruck, erreicht ist. Danach wird der Dampfgenerator abgeschaltet und erst bei einem Unterdruck von mehr als 0.2 bar unter dem Zieldruck wieder gestartet. Dies führte zu der 'gezackten' Temperaturkurve. Wiederum innerhalb von 5 min wurde die Temperatur von 130°C auf 170°C erhöht. Bei der zweiten Stufe ist die gemessene Temperaturkurve glatter und die Soll-Temperatur wurde rascher erreicht, da eine Druckdifferenz von 0.2 bar Dampfdruck im Bereich von 170°C einer kleineren Temperaturdifferenz entspricht als bei 130°C. Nach einer weiteren Erhöhung des Drucks auf 19 bar / 210°C wird der behandelte Feststoff des Rektors nach 46 min explodiert. Die Temperatur im Reaktor sinkt abrupt ab und gleichzeitig steigt durch die anschliessende Vermischung die Temperatur im Dünngüllebehälter an, in diesem Fall auf 25.6°C. Die Gülle wurde somit durch die Vorbehandlung des Feststoffs und die Rückvermischung mit der Dünngülle vor der Zugabe in den Biogasfermenter erwärmt. Die restliche benötigte Wärme, um die Temperatur der vorbehandelten Gülle auf 40°C zu erhöhen, muss dem Substrat im Fermenter zugeführt werden.

Um abzuschätzen bis zu welchem Feststoffgehalt diese Vorbehandlung durchgeführt werden kann, ohne das Substrat gegenüber der Fermentationstemperatur zu überhitzen, wurden die Mischtemperaturen bei adiabatem Betrieb für verschiedene TS-Gehalte berechnet. Für die Berechnung wurden Annahmen basierend auf den realen Vorbehandlungsbedingungen gewählt (Tabelle 6). Tabelle 7 stellt die basierend auf der Energiebilanz berechnete Mischtemperatur nach der Vorbehandlung (Explosion des Feststoffes in die Dünngülle) für unterschiedliche TS-Werte der Rohgülle dar.



Tabelle 6: Datengrundlage für die Berechnung der Energiebilanz für die Mischtemperatur

	Wert	Quelle
Dichte Güllefeststoff [kg/m ³]	198	Messwert
Dichte Dünngülle [kg/m ³]	1021	Messwert
Temperatur Rohgülle [°C]	10°C	Annahme
TS-Anteil Güllefeststoff [% w/w]	32.9	Messwert
TS-Anteil Dünngülle [% w/w]	2.8	Messwert
C _{p,Wasser} [kJ/(kg K)]	4.18	(Stephan et al. 2019)
C _{p,Stroh} [kJ/(kg K)]	2.10	(Stephan et al. 2019)
C _{p,Dünngülle} [kJ/(kg K)]	4.15	Berechnet basierend auf TS mit C _{p,Stroh} und C _{p,Wasser}
C _{p,Feststoff} [kJ/(kg K)]	3.52	Berechnet basierend auf TS mit C _{p,Stroh} und C _{p,Wasser}

Tabelle 7: Berechnete Mischtemperatur von adiabat zusammengeführtem vorbehandelter Rindergüllefeststoff und unbehandelter Dünngülle. Die Werte, der in der Pilotanlage eingesetzten Gülle, sind kursiv dargestellt.

Trockensubstanz Rohgülle [% w/w]	Güllefeststoffmenge im Reaktor [l]	Dünngüllemenge [l]	Mischtemperatur nach Vorbehandlung [°C]
3	50	1480.0	11.1
3.5	50	416.1	14.0
3.7	50	306.7	15.3
4	50	237.8	16.8
4.5	50	166.4	19.6
5	50	126.4	22.4
5.5	50	100.5	25.4
6	50	83.2	28.3
6.5	50	71	31.1
7	50	60.9	34.2
7.5	50	53.5	37.1
8	50	47.4	40.1
8.5	50	42.4	43.0
9	50	38.2	46

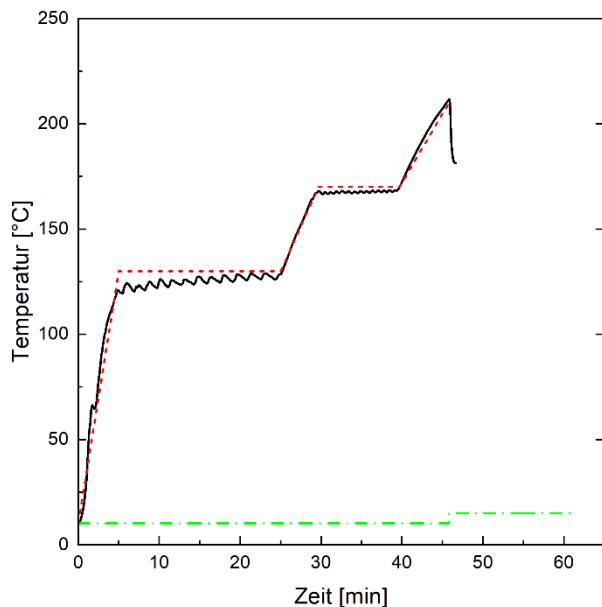


Abbildung 14: Temperaturverlauf der Vorbehandlung von Rindergülle. Gezeigt sind Soll-Temperatur im Reaktor (rote gestrichelte Linie), gemessene Temperatur (schwarze Linie), sowie die Temperatur der Dünngülle vor und nach der Explosion (grüne Linie).

Die Mischtemperatur steigt mit steigendem Feststoffgehalt in der Rohgülle an, da im Verhältnis zum Feststoff weniger Wasser in der Dünngülle aufgeheizt werden muss. Aus den Werten der Mischtemperatur zeigt sich eine Grenze des Trockensubstanzgehaltes der Rohgülle für die Dampfvorbehandlung von ca. 8%, um eine Mischtemperatur von maximal 40°C zu erhalten. Liegt der TS-Gehalt tiefer muss die vorbehandelte Gülle im Fermenter weiter aufgeheizt werden. Liegt der TS-Gehalt jedoch höher, müsste die Gülle gekühlt werden.

Wie aus Tabelle 7: Berechnete Mischtemperatur von adiabat zusammengeführt vorbehandelter Rindergüllfeststoff und unbehandelter Dünngülle. Tabelle 7 ersichtlich, hätte sich die vorhandene Gülle mit einem TS-Gehalt von 3.7% durch die Vorbehandlung auf maximal 15.3°C erwärmen sollen, in der Pilotanlage wurde die Gülle aber auf 25.6°C erwärmt. Der Grund für diesen höheren Wärmeverbrauch kommt daher, dass der Dampfgenerator und auch der Druckreaktor in der Pilotanlage noch nicht optimal isoliert waren, um möglichst wenig Wärme zu verlieren. Durch den Wärmeverlust wird mehr Dampf in der Leitungen zwischen Dampfgenerator und Reaktor und im Reaktor auskondensiert, das Kondensat aus dem Reaktor abgetrennt und mit der Dünngülle vermischt, wodurch diese stärker aufgeheizt wird.

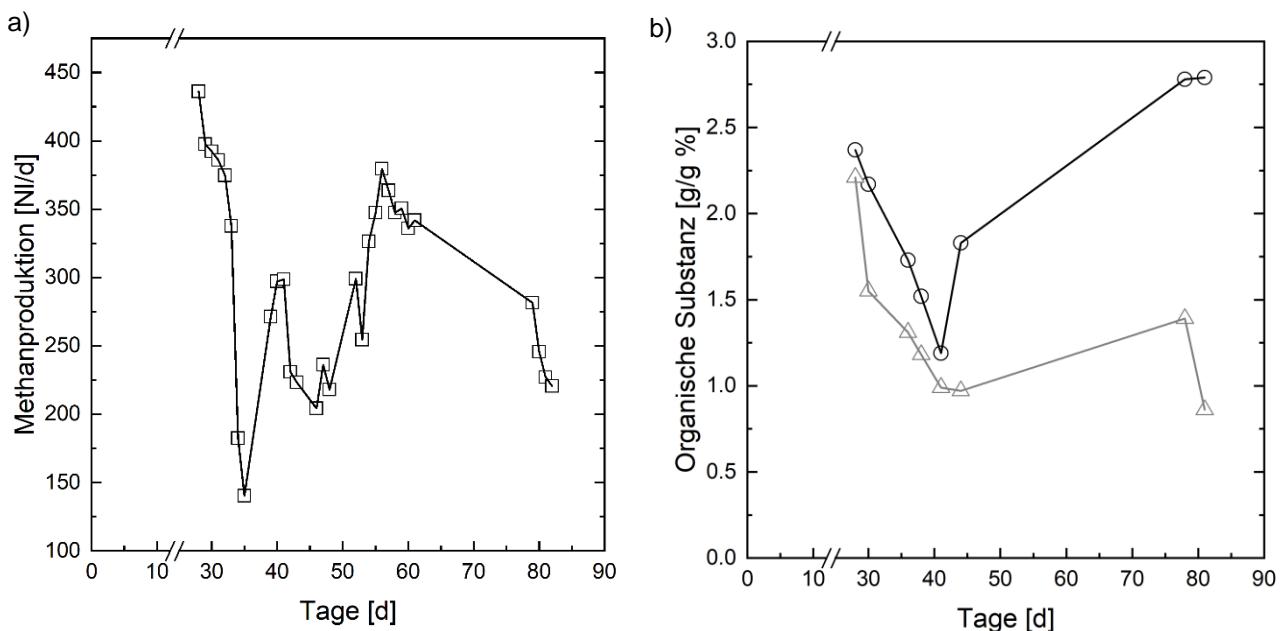


Abbildung 15: Methanproduktion aus Rohgülle im Pilotbiogasreaktor. Gezeigt sind a) die tägliche Methanproduktion (□), sowie b) der OS-Gehalt der Rohgülle (○) und der Gärung (Δ).

Die tägliche Methanproduktion sowie die ein- und ausgetragene OS schwankte wiederum beträchtlich (Abbildung 15).

Die über die Messperiode gemittelten Werte für die Methanproduktion und der Abbaugrad der OS sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8: Kenngrößen der Biogasproduktion aus vorbehandelter Rindergülle und Rohgülle.

	Vorbehandelte Rindergülle	Rohgülle
TS [% w/w]	2.4	3.1
OS [% w/w]	1.8	2.3
OLR [kgos/m ³ *d]	0.60 ± 0.14	0.69 ± 0.18
Methanproduktion [Nl/kgos]	160.6	183.8
Abbaugrad OS [%]	24.0	25.6

Bedauerlicherweise ist die gemittelte Methanproduktion mit der vorbehandelten Gülle um 12.6 % geringer im Vergleich zu Rohgülle als Substrat und auch der Abbaugrad der OS ist leicht tiefer. Im Unterschied zur Rohgülle war der OS-Gehalt der vorbehandelten Gülle tiefer, was durch das erhöhte Regenaufkommen im Dezember 2023 erklärt werden kann. Dies führt zu einer noch tieferen OLR als bei der Vergärung von Rohgülle, wobei dies aber nicht den tieferen Methanertrag erklärt.

Für ein besseres Verständnis der möglichen Ursachen für diese Resultate wurde die Partikelgrößenverteilung für die vorbehandelte Rindergülle bestimmt und für die gewählte als auch für weitere Vorbehandlungsbedingungen das BMP im Labor gemessen.

3.2.5 Partikelgrößenverteilung der vorbehandelten Rindergülle

Ein gewünschter Effekt der Dampfvorbehandlung ist die Zerkleinerung der Feststoffpartikel durch die Explosion des Feststoffs während der Entspannung. Um diesen Effekt zu maximieren, wurden Vorbehandlungstemperatur direkt vor der Explosion auf 215°C angehoben, da dies die Druckdifferenz zwischen Reaktor und Umgebung erhöht. Eine frühere Studie zur Vorbehandlung von Nadelholz konnte zeigen, dass eine starke Reduktion der Partikelgrößen, und die damit zusammenhängende Zunahme der Verdaubarkeit der Biomasse, erst ab einer Druckdifferenz von > 19 barg eintritt (Pielhop et al. 2016).

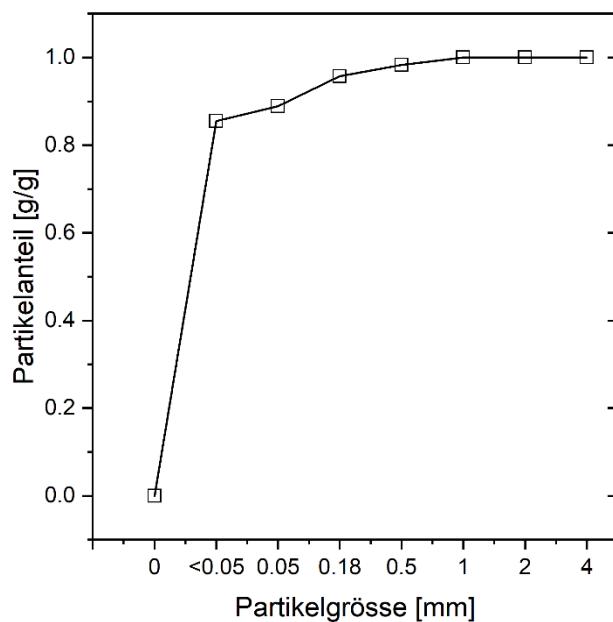


Abbildung 16: Partikelgrößenverteilung der in der Pilotanlage vorbehandelten Gülle.

Die Partikelgrößenverteilung der vorbehandelten Rindergülle (Abbildung 7) unterscheidet sich deutlich von der der Rohgülle (Abbildung 5). 85% der Partikel in der vorbehandelten Gülle sind kleiner als 0.05 mm und es existieren nahezu keine Partikel grösser 1.0 mm. Folglich hat die Vorbehandlung bei den gewählten Bedingungen, sowie die anschliessende Dampfexplosion den erwarteten Effekt auf die Reduktion der Partikelgrösse gezeigt und die Partikelgrößenverteilung hat sich deutlich zu den kleineren Partikeln hin verschoben. Eine ungenügende Partikelverkleinerung aufgrund der anderen Dimensionierung der Auslassdüse auf Pilotmassstab ist somit nicht der Grund für die verminderte Biogasausbeute.

3.2.6 Einfluss der Vorbehandlungsbedingungen auf das BMP

Um zu untersuchen, ob die auf Pilotmassstab beobachtete Verschlechterung der Biogasausbeute nicht auf unerkannten Problemen mit dem Biogasreaktor beruht, wurde auch auf Labormassstab das BMP der vorbehandelten Gülle bestimmt. Zudem wurden noch weitere Vorbehandlungsbedingungen getestet, um den Einfluss der abschliessenden Temperaturerhöhung und einer einstufigen Vorbehandlung bei höherer Temperatur zu untersuchen.



In dieser Versuchsreihe bestätigte sich der Befund der verringerten Biogasproduktion bei Vorbehandlung der Göllefeststoffe auf Pilotmassstab. Alle getesteten Vorbehandlungsbedingungen führten zu einer Verringerung des BMP um 17 bis 26 % (Tabelle 9). Die abschliessende Erhöhung der Temperatur zur Erzeugung einer grösseren Druckdifferenz hatte keinen positiven Effekt, im Gegenteil, das BMP wurde dadurch in beiden getesteten Fällen geringer. Die einstufige Vorbehandlung bei 190°C ergab ein höheres BMP als die zweistufige Vorbehandlung.

Tabelle 9: BMP von auf Pilotmassstab unter verschiedenen Bedingungen vorbehandelter Rindergülle. Das BMP der Rohgülle betrug in dieser Versuchsreihe 264.3 ± 8.8 Nml/gvs.

Vorbehandlungsbedingungen	BMP [Nml/gvs]	Veränderung des BMP [%]
130°C/20 min, 170°C/10 min, Explosion bei 7.9 bar	204.4 ± 2.4	-23
130°C/20 min, 170°C/10 min, 215°C, Explosion bei 21 bar	196.9 ± 0.64	-26
190°C/30 min, Explosion bei 16 bar	219.4 ± 3.7	-17
190°C/30 min, 215°C, Explosion bei 21 bar	204.2 ± 7.1	-23

Der zeitliche Verlauf der Methanproduktion zeigte, dass die Vorbehandlung bei 190°C die initiale Biogasproduktionsrate bis Tag 6 erhöhte (Abbildung 17). Dies zeigt, dass bei 190°C mehr gelöste Substanzen wie z.B. C5-Zucker vorlagen, welche schneller zu Biogas umgewandelt werden können als die Feststoffe. Allerdings flachte die Methanproduktion aller vorbehandelten Proben zu einem früheren Zeitpunkt ab als die der unbehandelten Probe, was darauf hindeutet, dass die eigentliche Verdaubarkeit der rekalzitranten Substanzen durch die Vorbehandlung nicht verbessert wird, sondern nur der Abbau der gut verdaulichen Substanzen beschleunigt wird.

Bei der vorbehandelten Rindergülle, die bei 190°C/30 min und Explosion bei 21 bar vorbehandelt wurde, sind bereits nach 10 bis 13 Tagen 90% der Methanmenge produziert. Bei der Rohgülle hingegen dauert es 17 bis 18 Tage, bis 90% der Methanmenge produziert sind. Die Vorbehandlung 130°C/20 min, 170°C/10 min mit Explosion bei 21 bar/215°C benötigt 13 bis 16 Tage, um 90% der



Methanproduktion zu erreichen, während die direkte Explosion bei 170°C nach 10 Minuten die 90% Marke nach 13 bis 17 Tagen erreicht.

Es ist auch möglich, dass während der Vorbehandlung trotz Abzug des Hydrolysats inhibitorische Zerfallsprodukte entstanden sind. Durch die Vermischung der vorbehandelten Feststoffe mit der

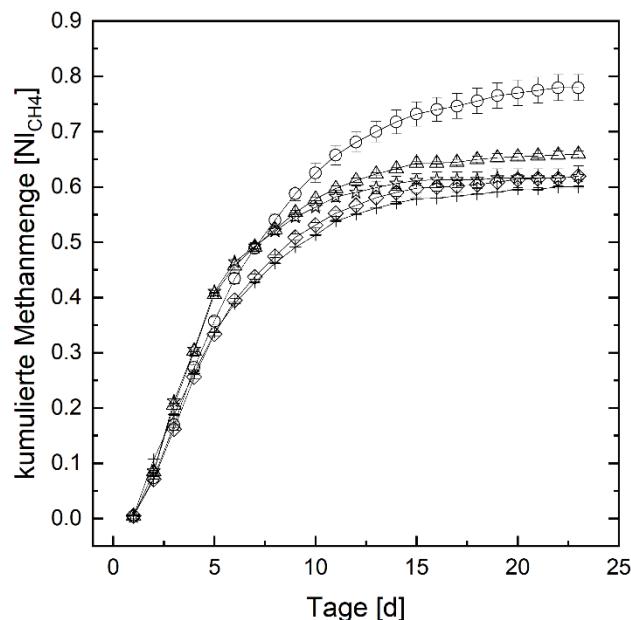


Abbildung 17: Zeitlicher Verlauf der Methanproduktion bei der Bestimmung des BMP von auf Pilotmassstab vorbehandelter Rindergülle. Rohgülle (\circ); $130^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$, $170^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ (\diamond); $130^{\circ}\text{C}/20\text{ min}$, $170^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$, 215°C (+), $190^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$ (Δ), $190^{\circ}\text{C}/30\text{ min}$, 215°C (\star)

Dünngülle, könnten Inhibitoren somit auch die Biogasausbeute der Dünngülle vermindern. Bei dem Vorprojekt ManuMax I wurden in der auf Labormassstab vorbehandelten Gülle nur sehr niedrige Konzentrationen an HMF, Furfural und Ameisensäure gemessen, die sich in exemplarischen Versuchen nicht negativ auf die Biogasproduktion auswirkten. Dies wurde getestet, indem das Hydrolysat mit den gelösten Inhibitoren und gewaschener, vorbehandelter Feststoff einmal getrennt und einmal zusammen zu Biogas umgewandelt wurden. Die Gesamtproduktion an Biogas war in beiden Fällen identisch, was den Schluss zuliess, dass die Biogasproduktion nicht inhibiert war.

Ein weiterer Grund für die reduzierte Methanausbeute könnte der niedrige pH-Wert der vorbehandelten Rindergülle sein. Dieser lag im Mittel bei 6.5. Zur Untersuchung dieser Hypothese wurde eine vorbehandelte Gülleprobe durch Zugabe von Natronlauge auf pH 7.5 eingestellt. Anschliessend wurde das BMP dieser Probe und das einer nicht pH-Wert korrigierten Probe gemessen. Die Resultate zeigten keinen statistisch signifikanten Unterschied: die pH-korrigierte Probe wies ein BMP von 233.1 ± 24.4 Nml/gos auf und die nicht pH-korrigierte Rindergülle erreichte einen Wert von 244 ± 6.1 Nml/gos. Dadurch kann der pH als Begründung für die reduzierte Methanausbeute ausgeschlossen werden.



4 Schlussfolgerungen und Fazit

In dem hier vorliegenden Projekt wurde basierend auf den im Vorgängerprojekt erworbenen Erkenntnissen eine wärmeintegrierte Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage auf Pilotmassstab entworfen, am IAG Grangeneuve gebaut und unter realen Bedingungen getestet. In der Pilotvorbehandlungsanlage wurde Gülle in Göllefeststoffe und Dünngülle separiert und nur der Feststoff vorbehandelt, welche anschliessend mit der Dünngülle rückvermischt wurde. Dadurch wird nahezu die gesamte für die Vorbehandlung aufgewendete Wärmeenergie zurückgewonnen, indem damit das Substrat auf die für die Biogasproduktion notwendige Temperatur von 40°C aufgeheizt wird. Zudem konnte der Verlust von verdaubaren organischen Substanzen durch den thermischen Zerfall von in Lösung gehenden Molekülen während der Vorbehandlung minimiert werden, indem die während der Vorbehandlung entstehende Flüssigphase, welche die gelösten Substanzen enthält, kontinuierlich aus dem heissen Reaktor abgezogen wird. Dieses Vorgehen wurde vorgängig mit der Dampfexplosion-Vorbehandlungsanlage auf Labormassstab getestet, wobei hier die gleichen Göllefeststoffe wie in der Pilotanlage verwendet wurden. Hierbei zeigte sich, dass nach der Vorbehandlung mit Flüssigkeitsabzug circa 5 Prozentpunkte mehr organische Substanz wiedergefunden werden konnte als bei der herkömmlichen Vorbehandlung. Dadurch konnte auch der Effekt der Vorbehandlung gesteigert werden, die Verbesserung der Methanausbeute des Feststoffes stieg von 44 auf 59%.

Nach Überwindung einiger anfänglicher Probleme mit der Anlagensteuerung konnte die Vorbehandlungsanlage störungsfrei über einen Zeitraum von 11 Wochen von studentischen Hilfskräften betrieben werden und es wurde insgesamt 10'500 kg Gülle vorbehandelt. Bedauerlicherweise war die mittlere Methanproduktion mit der vorbehandelten Gülle um 13% geringer als mit der nicht vorbehandelten Gülle. Der auf Labormassstab erzielte positive Effekt auf die Methanproduktion konnte demnach auf Pilotmassstab bisher nicht bestätigt werden. Die Gründe dafür konnten noch nicht abschliessend evaluiert werden. Ein ungenügender Effekt auf die Partikelgrösse, welche sich durch die Vorbehandlung verkleinern soll, konnte ausgeschlossen werden. Auch nach der Vorbehandlung auf Pilotmassstab sind 85% der Partikel in der vorbehandelten Gülle kleiner als 0.05 mm. Es ist möglich, dass während der Vorbehandlung des Feststoffes trotz Kondensatabzug Inhibitoren gebildet wurden und die Biogasproduktion aus der Dünngülle durch die vorbehandelten, eingemischten Göllefeststoffe verringert wurde. Da die verwendete Rindergülle einen sehr tiefen Trockensubstanzanteil aufwies, trug der separierte Göllefeststoff nur einen geringen Teil (ca. 15 %) zur gesamten Biogasproduktion bei, so dass eine mögliche positiv Auswirkung der Vorbehandlung auf die Verdaubarkeit der Feststoffe insgesamt nur einen kleinen Einfluss auf die Gesamtbiogasausbeute haben kann, während sich ein negativer Einfluss auf die Biogasproduktion aus der Dünngülle stark auswirkt.

5 Ausblick und zukünftige Umsetzung

Nachfolgende Arbeiten werden darauf fokussieren, die Gründe für den negativen Einfluss der Dampfexplosion-Vorbehandlung auf Pilotmassstab zu verstehen. Zudem soll eine Nachoptimierung der Vorbehandlungsbedingungen auf Pilotmassstab unter Einschluss von harscheren Bedingungen geschehen und Tests mit Substraten mit einem höheren Trockensubstanzanteil durchgeführt werden.

Nächste Schritte zur praktischen Umsetzung werden erst geplant, wenn die Vorbehandlung auch die Biogasausbeute erhöht.



6 Nationale und internationale Zusammenarbeit

Die Burgherr & Urech AG koordinierte den Bau der Anlage und fertigte alle Anlageteil. Die Firma KOWE war verantwortlich für die Planung und den Bau der Gülleleitungen zu der Vorbehandlungsanlage in Grangeneuve und unterstützte die Planung der Vorbehandlungsanlage mit ihrer Gülleexpertise. Bürki Electric AG plante die Steuerung der Anlage und unterstützte die Inbetriebnahme vor Ort.

Das IAG stellte Gülle für die Laborversuche zur Verfügung und war verantwortlich für die Planung und den Bau der neuen Biogasanlage sowie die Anbindung der Vorbehandlung in die neue Biogasanlage verantwortlich.

International war die IAP GmbH aus Graz (AT) verantwortlich für die Konstruktion der Vorbehandlungsanlage und erstellte alle Konstruktionspläne.

7 Literaturverzeichnis

- Ahlberg-Eliasson, Karin; Nadeau, Elisabet; Levén, Lotta; Schnürer, Anna (2017): Production efficiency of Swedish farm-scale biogas plants. In *Biomass and Bioenergy* 97, pp. 27–37. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.12.002.
- Ahring, Birgitte K.; Biswas, Rajib; Ahamed, Aftab; Teller, Philip J.; Uellendahl, Hinrich (2015): Making lignin accessible for anaerobic digestion by wet-explosion pretreatment. In *Bioresource technology* 175, pp. 182–188. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.082.
- Biswas, Rajib; Ahring, B. K.; Uellendahl, H. (2012): Improving biogas yields using an innovative concept for conversion of the fiber fraction of manure. In *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 66 (8), pp. 1751–1758. DOI: 10.2166/wst.2012.298.
- Brethauer, Simone; Riediker, Martin; Thees, Oliver; Hans-Peter Studer, Michael (2021): Die Rolle von Biomasse im zukünftigen schweizerischen Energie- und Rohstoffsystem. In *Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen* 172 (1), pp. 7–15.
- Bruni, Emiliano; Jensen, Anders Peter; Angelidaki, Irini (2010): Steam treatment of digested biofibers for increasing biogas production. In *Bioresource technology* 101 (19), pp. 7668–7671. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.064.
- Cazier, Elisabeth Anne; Brethauer, Simone; Bühler, Patrice Claude; Studer, Michael H. (2024): Steam explosion pretreatment of separated dairy cattle manure: mass balances and effect on biomethane potential. In *Waste management*.
- Hartmann, H.; Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (2000): Increase of anaerobic degradation of particulate organic matter in full-scale biogas plants by mechanical maceration. In *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 41 (3), pp. 145–153. DOI: 10.2166/wst.2000.0066.
- Kim, Joonrae Roger; Karthikeyan, K. G. (2021): Effects of severe pretreatment conditions and lignocellulose-derived furan byproducts on anaerobic digestion of dairy manure. In *Bioresource technology* 340, p. 125632. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125632.



Langone, Michela; Soldano, Mariangela; Fabbri, Claudio; Pirozzi, Francesco; Andreottola, Gianni (2018): Anaerobic Digestion of Cattle Manure Influenced by Swirling Jet Induced Hydrodynamic Cavitation. In *Applied biochemistry and biotechnology* 184 (4), pp. 1200–1218. DOI: 10.1007/s12010-017-2612-3.

Li, Rongping; Chen, Shulin; Li, Xiujin; Saifullah Lar, Jam; He, Yanfeng; Zhu, Baoning (2009): Anaerobic Codigestion of Kitchen Waste with Cattle Manure for Biogas Production. In *Energy Fuels* 23 (4), pp. 2225–2228. DOI: 10.1021/ef8008772.

McVoitte, Wilton P. A.; Clark, O. Grant (2019): The effects of temperature and duration of thermal pretreatment on the solid-state anaerobic digestion of dairy cow manure. In *Heliyon* 5 (7), e02140. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02140.

Muhammad Nasir, Ismail; Mohd Ghazi, Tinia Idaty (2015): Pretreatment of lignocellulosic biomass from animal manure as a means of enhancing biogas production. In *Engineering in Life Sciences* 15 (7), pp. 733–742. DOI: 10.1002/elsc.201500019.

Orlando, Meneses-Quelal; Borja, Velázquez-Martí (2020): Pretreatment of Animal Manure Biomass to Improve Biogas Production: A Review. In *Energies* 13 (14), p. 3573. DOI: 10.3390/en13143573.

Pielhop, Thomas; Amgarten, Janick; Rohr, Philipp Rudolf von; Studer, Michael H. (2016): Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility. In *Biotechnology for biofuels* 9, p. 152. DOI: 10.1186/s13068-016-0567-1.

Qiao, Wei; Yan, Xiuyi; Ye, Junhui; Sun, Yifei; Wang, Wei; Zhang, Zhongzhi (2011): Evaluation of biogas production from different biomass wastes with/without hydrothermal pretreatment. In *Renewable Energy* 36 (12), pp. 3313–3318. DOI: 10.1016/j.renene.2011.05.002.

Şenol, Halil; Açıkel, Ünsal; Demir, Serkan; Oda, Volkan (2020): Anaerobic digestion of cattle manure, corn silage and sugar beet pulp mixtures after thermal pretreatment and kinetic modeling study. In *Fuel* 263, p. 116651. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116651.

Stephan, Peter; Kabelac, Stephan; Kind, Matthias; Mewes, Dieter; Schaber, Karlheinz; Wetzel, Thomas (Eds.) (2019): VDI-Wärmeatlas. Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. 12. Aufl. 2019. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg (VDI Springer Reference). Available online at <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1564812>.

Studer, Michael H.; Brethauer, Simone (2020): Mikrobielle Strategie zur Erhöhung der Biogas-Ausbeute. Abschlussbericht. Edited by Bundesamt für Energie. Available online at <https://www.aramis.admin.ch/Grunddaten/?ProjectID=38267>.

Sutaryo, Sutaryo; Ward, Alastair James; Møller, Henrik Bjarne (2014): The effect of mixed-enzyme addition in anaerobic digestion on methane yield of dairy cattle manure. In *Environmental technology* 35 (17-20), pp. 2476–2482. DOI: 10.1080/09593330.2014.911356.

Thees, O.; Burg, V.; Erni, M.; Bowman, G.; Lemm, R. (2017): Biomassepotenziale der Schweiz für die energetische Nutzung. Ergebnisse des Schweizerischen Energiekompetenzzentrums SCCER BIOSWEET. WSL Ber. 57: 299 S.

Tsapekos, Panagiotis; Alvarado-Morales, Merlin; Kougias, Panagiotis G.; Treu, Laura; Angelidaki, Irini (2021): Enhancing anaerobic digestion of agricultural residues by microaerobic conditions. In *Biomass Conv. Bioref.* 11 (6), pp. 2325–2333. DOI: 10.1007/s13399-019-00430-4.

Usman Khan, Muhammad; Kiaer Ahring, Birgitte (2021): Improving the biogas yield of manure: Effect of pretreatment on anaerobic digestion of the recalcitrant fraction of manure. In *Bioresource technology* 321, p. 124427. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.124427.



Yang, Qiang; Wang, Hui; Larson, Rebecca; Runge, Troy (2017): Comparative study of chemical pretreatments of dairy manure for enhanced biomethane production. In *BioRes* 12 (4), pp. 7363–7375. DOI: 10.15376/biores.12.4.7363-7375.

Zheng, Yi; Zhao, Jia; Xu, Fuqing; Li, Yebo (2014): Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. In *Progress in Energy and Combustion Science* 42, pp. 35–53. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.01.001.

Zou, Shuzhen; Wang, Hui; Wang, Xiaojiao; Zhou, Sha; Li, Xue; Feng, Yongzhong (2016): Application of experimental design techniques in the optimization of the ultrasonic pretreatment time and enhancement of methane production in anaerobic co-digestion. In *Applied Energy* 179, pp. 191–202. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.06.120.