

# Propfenstromreaktor-basierte Hydrolysevorstufe mit Gradientenüberwachung in der Flüssigphase

Autoren: Theresa Menzel<sup>1</sup>, Peter Neubauer<sup>1</sup>, Stefan Junne<sup>1</sup>

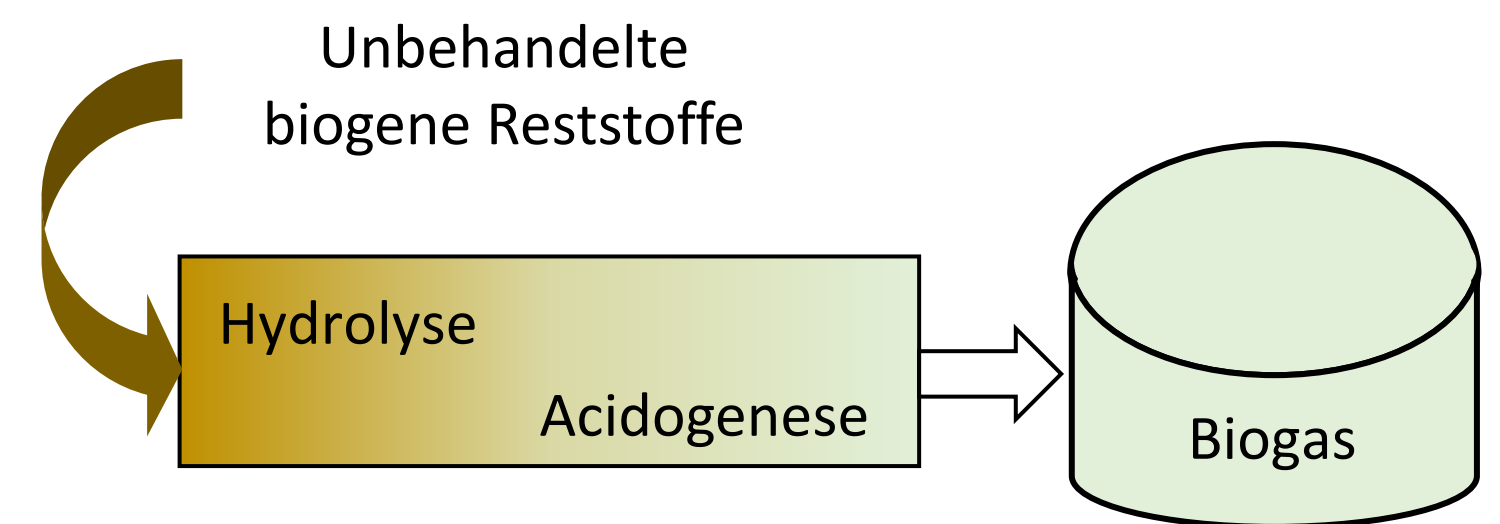
1) Technische Universität Berlin, Fakultät III Prozesswissenschaften, Institut für Biotechnologie, Fachgebiet Bioverfahrenstechnik

## Einleitung

Die anaerobe Vergärung von biogenen Reststoffen aus der Landwirtschaft ermöglicht eine nachhaltige Betriebsweise und die Einbindung in lokale Stoffkreisläufe. Dabei können Vorbehandlungsmethoden zum Aufschluss schwer vergärbare Substrate genutzt werden. Alternativ erfolgt die hydrolytische Vorbehandlung in einem separaten Vorvergärer unter Bedingungen, die zur Anreicherung hydrolytischer Mikroorganismen führen. Für diese Vorvergärer bestehen bisher keine standardisierten Verfahren zum Betrieb oder der Prozessüberwachung. Hier wird die Eignung und Effizienz einer Propfenstrom-basierten Hydrolysevorstufe als Vorvergärer und Optimierungsoptionen untersucht.

Folgende Fragen sollen beantwortet werden:

- Welchen Nutzen hat eine Multipositions-Überwachung, auch eventueller Gradienten, zur Prozessstabilisierung?
- Inwiefern können zellphysiologische Parameter wie die anisotrope Polarisierbarkeit zur Prozessbewertung beitragen?
- Lassen sich aus den Erkenntnissen Konzepte für einen optimierten Betrieb ableiten?

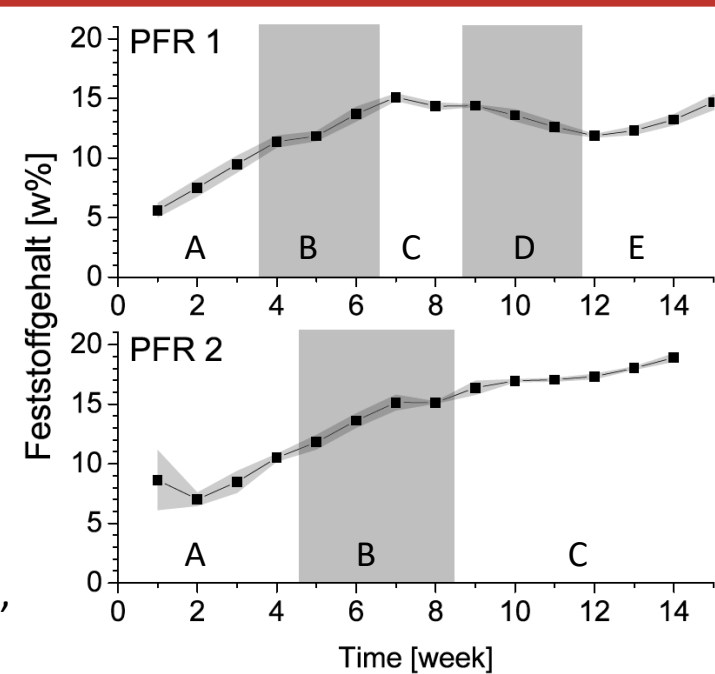


## Material und Methoden

Zwei baugleiche Propfenstrom-Reaktoren (PFR) wurden parallel und semi-kontinuierlich unter verschiedenen hydraulischen Verweilzeiten (HRT) und Rezirkulationsmustern zunächst mit Ganzpflanzen-Maissilage unter dynamischen Bedingungen betrieben. Die Beladungsrate wurde dabei konstant bei  $4 \text{ g}_{\text{VS}} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$  und der Feststoffgehalt zwischen 12 – 18 % gehalten.

### Analytik

- Online: pH, Leitfähigkeit, Redoxpotential, Temperatur, Gasproduktion und Gaszusammensetzung (nur PFR2)
- Atline: Messung der anisotropen Polarisierbarkeit (AP)
- Offline: pH, kurzkettinge Carboxylsäuren (SCCA) via HPLC, totale reduzierende Zucker mit Nelson-Somogyi Methodik, löslicher CSB (sCOD)



Darstellung des Feststoffgehalts der Reaktoren PFR1 und PFR2 unter verschiedenen Bedingungen: A – Batch, B – 14 Tage HRT, C – 14Tage HRT mit 20% Rezirkulation, D – 7 Tage HRT, E – 7 Tage HRT mit 20% Rezirkulation

### Rechnungen:

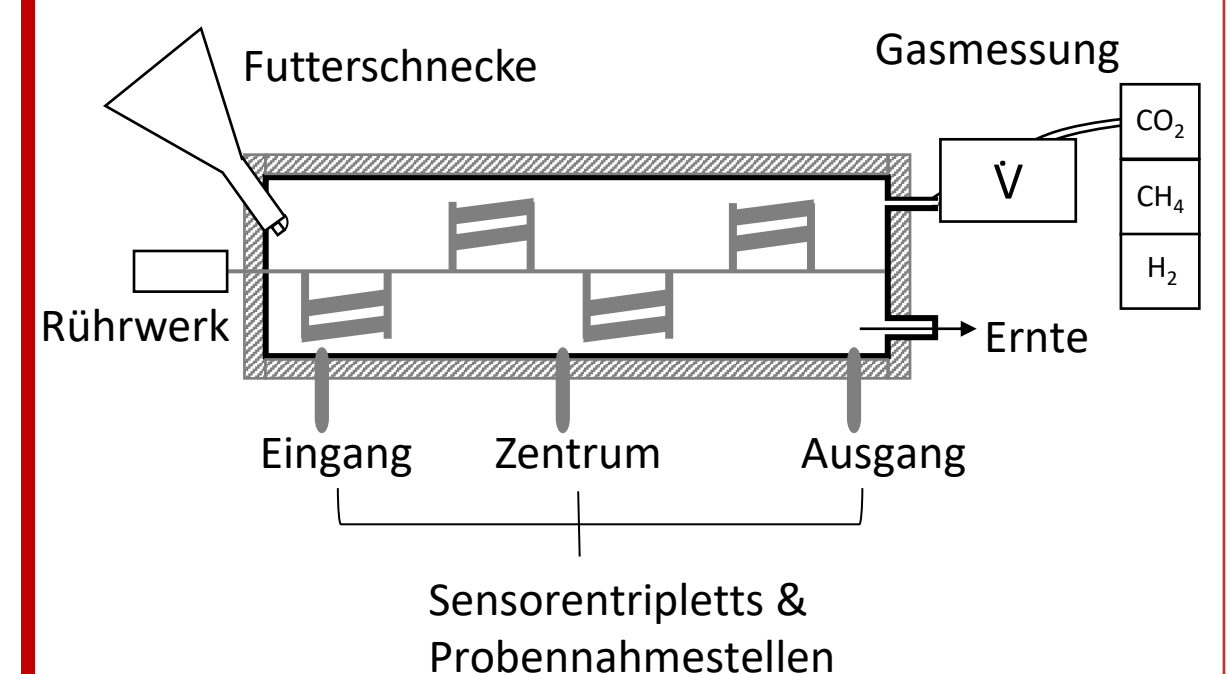
$$\text{Hydrolyse [\%]} = \frac{s\text{COD}(t)}{t\text{COD}(t)} * 100$$

$$\text{Acidogenese [\%]} = \frac{\text{COD}_{t\text{SCCA}}(t)}{s\text{COD}(t)} * 100$$

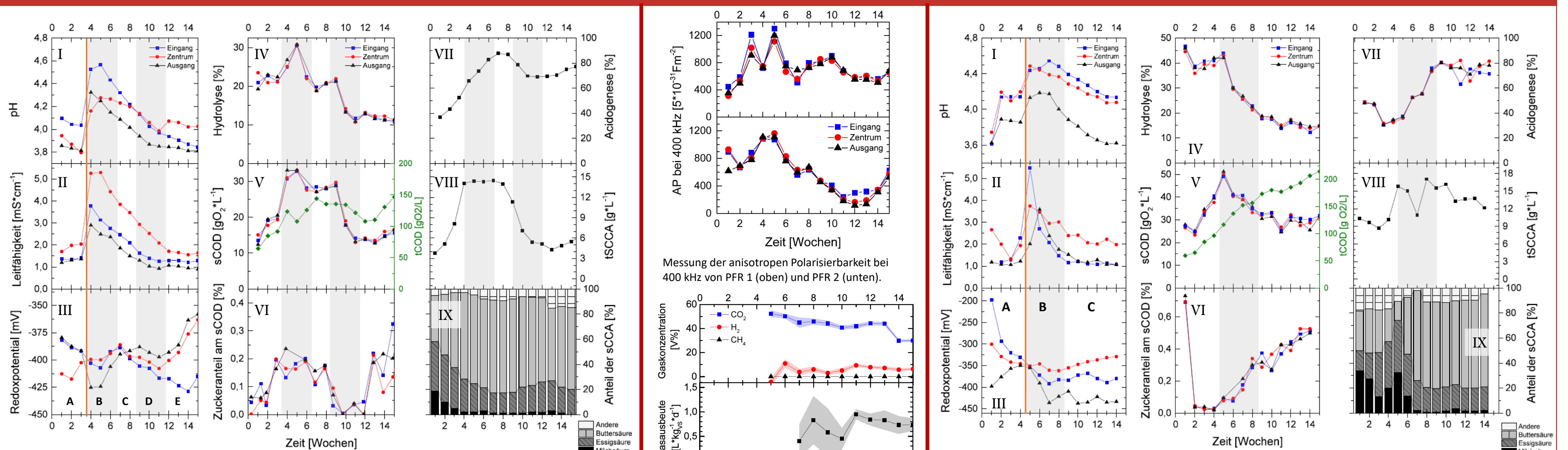
$$t\text{COD}(t) = t\text{COD}_{\text{initial Substrate}} + t\text{COD}_{\text{Feed}} - t\text{COD}_{\text{Harvest}}$$

Die Berechnung der theoretischen COD-Äquivalente der Säuren und Zucker aus deren gemessener Konzentration erfolgte über den jeweiligen Faktor der chemischen Oxidation.

### Schematischer Aufbau der Reaktoren:



## Ergebnisse



**Messwerte von PFR 1:** Darstellung der Online-Gradientenüberwachung mittels pH-Wert (I), Leitfähigkeit (II) und Redoxpotential (III); sowie der Werte für Hydrolyse (IV), sCOD/totaler COD (V), Anteil der reduzierenden Zucker am sCOD (VI), Acidogenese (VII)\*, totale SCCA (VIII)\* und prozentualer Verteilung der SCCA (IX)\*. Die Werte sind im Wochendurchschnitt angegeben (\*gemittelt über Probenahmestellen).  
Woche 4: Zugabe von NaOH und NaHCO<sub>3</sub> zur einmaligen pH-Wert Korrektur.

**Messung der anisotropen Polarisierbarkeit bei 400 kHz von PFR 1 (oben) und PFR 2 (unten).**  
Abgasmessung von PFR 2: Gaskonzentration in von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> oben und die Gasausbeute unten. Dargestellt ist der Wochendurchschnitt mit Standardabweichung.

**Messwerte von PFR 2:** Darstellung der Online-Gradientenüberwachung mittels pH-Wert (I), Leitfähigkeit (II) und Redoxpotential (III); sowie der Werte für Hydrolyse (IV), sCOD/totaler COD (V), Anteil der reduzierenden Zucker am sCOD (VI), Acidogenese (VII), totale SCCA (VIII)\* und prozentualer Verteilung der SCCA (IX)\*. Die Werte sind im Wochendurchschnitt angegeben (\*gemittelt über Probenahmestellen).  
Woche 5: Zugabe von NaOH und NaHCO<sub>3</sub> zur einmaligen pH-Wert Korrektur.

- Hydrolyseeffizienz zwischen 20 – 40 %
- Starke Acidogenese stabil über 70 %
  - Freisetzung von Buttersäure, Essigsäure und Wasserstoff
  - starke Versäuerung mindert die Hydrolyseaktivität über die Zeit
- Gradienten zwischen den Messstellen sind bei allen Online-Parametern Zustands-abhängig erkennbar
- 14 Tage HRT sind für die Vorbehandlung von Maissilage besser geeignet als 7 Tage
- Dünnschlammrezirkulation erhöht den Anteil verfügbarer reduzierende Zucker in der Flüssigphase
- Anisotrop. Polarisierbarkeit kann als Indikator für Hydrolyseaktivität genutzt werden

## Schlussfolgerung

Unter dynamischen Betriebsbedingungen ist eine stabile Säurebildung mit Buttersäure und Essigsäure und Konzentrationen von 14 – 16 g/L bei 14 Tagen Retentionszeit vorhanden. Die Gasproduktion wird durch die Rezirkulation gleichmäßiger und stärker.

Deutlich erkennbar ist der Leitfähigkeitsgradient mit den Maximalwerten im Zentrum beider Reaktoren. Dies ist ein Hinweis auf erhöhte metabolische Aktivität im Zentrum der Reaktoren. Die Gradientenbildung insbesondere bei der Leitfähigkeitsmessung genauso wie beim Redoxpotential lässt Aussagen über den Prozesszustand zu.

Die Polarisierbarkeit kann zur Bewertung der metabolischen Aktivität in dieser Betriebsweise nur bedingt beitragen.

### Nächste Schritte:

- Bioaugmentation hydrolytischer Organismen mit Dünnschlammrückführung und Untersuchung möglicher Einflüsse auf die Gradientenbildung
- Regressionsanalyse zwischen online und offline gemessenen Parametern zur Etablierung einer Überwachungsstrategie
- Untersuchung von Substrat mit höheren Anteil an schwer zu vergärenden Komponenten.

## Danksagung

Das Projekt „Hydroflex“ wird vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft unter der Projektträgerschaft der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) gefördert (Förderkennzeichen: 22039818). Wir danken Pierre Haider von FWE GmbH für technische Unterstützung und Substratbereitstellung, sowie B.Sc. Emina Jahic für Assistenzarbeiten.