



**Universität Rostock**  
Agrar- und Umwelt-  
wissenschaftliche Fakultät



Aus dem Institut für Umweltingenieurswesen

**Entwicklung, Implementierung und Validierung  
eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung  
von Biogas- bzw. Methanerträgen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von:

**M.Eng., Dipl.-Wirtschaftsingenieur (FH) Thomas Fritz**  
geboren am 12.05.1978 in Bad Salzungen, wohnhaft in Göttingen

betreut durch:

Prof. Dr. Michael Nelles  
Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke  
Prof. Dr.-Ing. Rainer Wallmann  
Dr.agr. Edmund Mathies

Rostock, Dezember 2008

urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0216-6

## Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen zahlreicher Forschungsprojekte in den Jahren 2004 bis 2008 an der Fakultät Ressourcenmanagement der Hochschule für angewandte Wissenschaft und Kunst angefertigt. Für die Unterstützung der beteiligten Personen und Institutionen möchte ich mich hiermit herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michael Nelles, dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, mich am Fachgebiet Technischer Umweltschutz weiter zu entwickeln und dass ich mit meiner Tätigkeit zum Aufbau des Fachgebietes beitragen konnte. Bedanken möchte ich mich besonders für die Möglichkeit der freien Forschung bei gleichzeitiger stets freundschaftlicher Diskussionsbereitschaft. Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke möchte ich dafür danken, dass er trotz seines sehr engen Terminkalenders als 2. Gutachter zur Verfügung steht. Weiter gilt mein Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Wallmann, der mir als Nachfolger von Herrn Prof. Dr. Nelles die von mir lieb gewonnene Freiheit und Selbstständigkeit erhalten und die Aufgaben als 3. Gutachter übernommen hat. Weiter möchte ich mich bei Herrn Dr. agr. Mathies von der IS-Forschungsgesellschaft für die Übernahme der Gutachterfunktion bedanken. Durch die Einbindung eines Gutachters aus der Industrie meine ich, die Praxisrelevanz der Arbeit, welche mir sehr am Herzen lag, zusätzlich unterstreichen zu können. Für die Unterstützung auf finanzieller Ebene möchte ich mich bei Herrn Dr. von Felde bedanken. Durch ein von ihm initiiertes und vom Niedersächsischen Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Verbraucherschutz und Landesentwicklung, vertreten durch Herrn Dr. Höher, finanziertes Forschungsprojekt konnte die zur Untersuchung notwendige Technologie in Göttingen installiert und damit der Grundstein für die Arbeit geschaffen werden. Mein weiterer Dank gilt den Mitarbeitern der Union Agricole Holding AG sowie der H. Wilhelm Schaufmann GmbH, Herrn Dr. Kramer, Frau Dr. Mayrhuber und Herrn Dipl.-Ing. Ramhold, für das hohe Interesse an dem von mir entwickelten Testverfahren und der gemeinschaftlichen Weiterentwicklung.

Ein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern des Fachgebietes in Göttingen für die kameradschaftliche Zusammenarbeit. Stellvertretend für das Umwelt- und Brennstoffanalytische Labor möchte ich mich bei dem Leiter Herrn Dr. Zelinski bedanken. Mein weiterer Dank gilt den Wissenschaftlichen Mitarbeitern der Universität Rostock, Herrn Dipl. Ing. Dirk Banemann und Herrn Dipl. Ing. Nils Engler, für die gute Zusammenarbeit.

Für die Übernahme der Korrektur möchte ich mich bei meinen Freunden Simone und Petja bedanken. Durch ihren schnellen und flexiblen Einsatz haben sie zum Gelingen der Arbeit wesentlich beigetragen.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern, meiner Familie und meinen Freunden bedanken. Habt vielen Dank dafür, dass ihr auch in den schwierigen Zeiten während der Erstellung der Arbeit immer für mich da wart.





3.5	Berechnung des Biogasertrags aus dem gesamten organischen Kohlenstoff .....	42
<b>4</b>	<b>PRAKTISCHE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER BIOGAS- BZW. METHANERTRÄGE NACH VDI 4630 .....</b>	<b>44</b>
4.1	Probennahme .....	44
4.1.1	Probenentnahme .....	44
4.1.2	Probentransport und -konservierung .....	49
4.2	Probenaufbereitung .....	50
4.3	Gärtestverfahren .....	51
4.3.1	Apparatur nach DIN 38414 (S8) .....	51
4.3.2	Apparatur nach DIN EN ISO 11734 .....	51
4.3.3	Apparatur mit Gassammelrohr .....	52
4.3.4	Großes Gärgefäß mit Folienbeutel .....	53
4.3.5	Apparatur mit geringem Innendruck und Gaszähler ohne Gasspeicherung .....	53
4.3.6	Hohenheimer Gärtest .....	54
4.4	Anforderungen an das Inokulum .....	55
4.5	Anforderungen an die Versuchsdurchführung .....	56
4.6	Anforderungen an die Versuchsauswertung .....	57
<b>5</b>	<b>DIE METHODE DES GRW-BIOGASERTRAGSTESTS .....</b>	<b>60</b>
<b>6</b>	<b>METHODEN ZUR BESCHREIBUNG DER EINSATZSTOFFE .....</b>	<b>64</b>
6.1	Trockenmasse (TM) .....	64
6.2	Gehalt an organischer Trockenmasse (oTM), bestimmt als Glühverlust .....	64
6.3	Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) .....	64
6.4	Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) .....	65
6.5	Bestimmung der biochemischen Metabolite durch Nah-Infrarotspektroskopie .....	65
<b>7</b>	<b>VERGLEICH VERSCHIEDENER METHODEN ZUR BESTIMMUNG DES BIOGASERTRAGS .....</b>	<b>68</b>
7.1	Theoretische Biogas- und Methanerträge aus den Proteinen, Fetten, Rohfasern und stickstofffreien Extraktstoffen .....	68
7.2	Theoretische Biogas- und Methanerträge aus dem chemischen Sauerstoffbedarf .....	69
7.3	Theoretische Biogas- und Methanerträge aus dem gesamten organischen Kohlenstoff .....	71
7.4	Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen .....	71

<b>8</b>	<b>EINFLÜSSE AUF PRAKTISCHE METHODEN ZUR BESTIMMUNG DER BIOGASERTRÄGE .....</b>	<b>73</b>
8.1	Einflüsse durch fehlerhafte Probennahme .....	74
8.2	Einflüsse auf den Methanertrag durch Zerkleinern .....	75
8.3	Einflüsse auf den Methanertrag durch Trocknung .....	78
8.4	Inkubationstemperatur .....	83
8.4.1	Einfluss der Temperatur auf den Biogasertrag .....	83
8.4.2	Untersuchung der Temperaturverteilung in der Versuchsanlage .....	85
8.5	Löslichkeit von Biogasbestandteilen im Testsystem .....	87
8.5.1	Thermodynamische Grundlagen .....	88
8.5.1.1	Löslichkeit von Gasen .....	88
8.5.1.2	Dissoziation der gelösten Bestandteile im Biogas .....	91
8.5.2	Theoretischer Anteil an gelösten Komponenten in Biogassubstraten .....	93
8.5.3	Gelöstes Kohlenstoffdioxid im GRW-Biogasertragstest .....	94
8.5.3.1	Methoden zur Bestimmung des gelösten Kohlenstoffdioxides .....	94
8.5.3.2	Ergebnisse aus Wahlstedt .....	95
8.5.3.3	Ergebnisse aus Göttingen .....	96
8.5.4	Korrekturverfahren für gelöstes Kohlenstoffdioxid .....	99
8.6	Verfügbarkeit von Mikronährstoffen .....	100
8.7	Hemmstoffe im Inokulum oder im Substrat .....	105
8.7.1	Ammoniak .....	106
8.7.2	Dihydrogensulfid .....	107
8.7.3	Organische Säuren .....	109
8.7.4	Schwermetalle .....	111
8.7.5	Antibiotika und Desinfektionsmittel .....	112
8.8	Rührtechnik .....	112
8.9	Gasdichtigkeit des Testsystems .....	112
8.10	Druckverhältnisse im Fermenter .....	115
8.11	Belastung des Inokulums mit organischer Substanz .....	115
8.12	Restgaspotential des Inokulums .....	118
8.13	Einfluss des Abbruchkriteriums auf den Biogasertrag .....	120
8.14	Korrektur des Gasvolumens auf Normbedingung .....	123
8.15	Wasserdampfsättigung des Biogases .....	123
8.16	Kopfraumkorrektur .....	127
8.17	Genauigkeit der Messsysteme .....	128
8.18	Zusammenfassende Darstellung der einzelnen Einflussfaktoren .....	132

<b>9</b>	<b>ERGEBNISSE DER UNTERSUCHUNG ZUR VALIDIERUNG DES GRW-BIOGASERTRAGSTESTS .....</b>	<b>134</b>
9.1	Wiederholpräzision .....	134
9.1.1	Wiederholpräzision der Göttinger Untersuchungen.....	135
9.1.2	Wiederholpräzision der Wahlstedter Untersuchungen .....	138
9.1.3	Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Wiederholpräzision.....	139
9.2	Laborpräzision .....	140
9.2.1	Laborpräzision der Göttinger Untersuchungen.....	140
9.2.2	Laborpräzision der Wahlstedter Untersuchungen .....	141
9.2.3	Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Laborpräzision.....	142
9.3	Vergleichspräzision zwischen Wahlstedt, Göttingen und Rostock .....	143
9.3.1	Ergebnisse 1. interner Ringversuch .....	144
9.3.2	Ergebnisse 2. interner Ringversuch .....	145
9.3.3	Ergebnisse 3. interner Ringversuch .....	147
9.3.4	Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Vergleichspräzision .....	149
<b>10</b>	<b>KONZEPT EINER PRAXISNAHEN METHODE ZUR BESTIMMUNG DES BIOGASERTRAGS.....</b>	<b>151</b>
10.1	Probennahme und Probenlagerung .....	151
10.2	Probenaufbereitung .....	152
10.3	Testverfahren.....	152
10.3.1	Bezugsbasis .....	154
10.3.2	Technische Realisierung .....	154
10.3.3	Anforderungen an das Inokulum .....	157
10.3.4	Anforderungen an die Versuchsdurchführung.....	160
10.3.5	Anforderungen an die Versuchsauswertung .....	161
10.4	Genauigkeit des Messverfahrens.....	164
<b>11</b>	<b>WEITERER FORSCHUNGSBEDARF .....</b>	<b>165</b>
<b>12</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>167</b>
<b>13</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>169</b>
13.1	Literatur.....	169
13.2	Verwendete Abkürzungen/Begriffe .....	176
13.3	Tabellen .....	180
13.4	Abbildungen .....	182

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

Die steigende Zahl der Weltbevölkerung, verbunden mit einem verbesserten Lebensniveau in den Ländern der Dritten Welt, führten und führen weiter zu einem starken Ansteigen des Energieverbrauchs weltweit. Die gleichzeitig kurzfristige Endlichkeit der Ressourcen von fossilen Energieträgern lassen zukünftig eine Lücke in der weltweiten Energieversorgung entstehen. Zusätzlich verschärft wird die Problematik durch die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre, bedingt durch die Nutzung fossiler Energieträger. Diese Freisetzung steht denen im Kyoto-Protokoll ratifizierten Zielen zum Schutze des Klimas entgegen. Nachdem diese Problematik auch auf politischer Ebene erkannt worden ist, hat die Europäische Union mit der Veröffentlichung des Weißbuches der Kampagne „Energie für die Zukunft: Erneuerbare Energien“ reagiert. In dem Weißbuch wird, gemessen am Jahr 1995, mit einer Verdoppelung des Anteils an erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch auf 12 %, eine klare Zielvorgabe gesetzt [EU 2000]. Durch dieses Weißbuch hat sich auch die Situation in Deutschland verändert. Denn aus diesem Grund hat die Bundesregierung im März 2000 das Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien, auch Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) genannt, und im Juni 2001 die Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse, die so genannte Biomasseverordnung (BiomasseV), erlassen. Insbesondere die gesetzlich gesicherten Erträge über 20 Jahre und die damit verbundene Planungssicherheit führten zu einem Boom im Bereich der regenerativen Energieerzeugung in allen Sektoren. Dieser Boom wurde nach der Novellierung des EEG im Jahre 2004 insbesondere im Sektor der Energieerzeugung aus Biomasse durch die Einführung einer zusätzlichen Vergütung für den Einsatz von Energiepflanzen weiter verstärkt. Zum 1. Januar 2009 tritt die dritte Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes in Kraft.

Die Energieerzeugung aus Biomasse hat besonders für den ländlichen Raum wesentliche Vorteile. So ist diese Art der Energieerzeugung nicht nur in der Lage, nachhaltig Stoffkreisläufe (CO<sub>2</sub>-Kreislauf und den Nährstoffkreislauf) zu schließen und damit dem Klimaschutz zu dienen, sondern bringt durch eine dezentrale Energieversorgung die Wertschöpfung in ländliche und damit wirtschaftlich schwache Regionen. Damit sind die regenerativen Energien insbesondere in der Lage, die festgelegten energiepolitischen Ziele der Bundesregierung wie die Versorgungssicherheit und die ökologische Nachhaltigkeit mit dem Hauptpunkt des Klimaschutzes und der Ressourcenschonung umzusetzen. Unter dem Ziel der Versorgungssicherheit wird insbesondere die Versorgung der Bevölkerung mit Energie in einem wirtschaftlich zumutbaren Niveau verstanden.

Damit die Technologie der Energieerzeugung aus Biogas die Zielvorgaben erreichen kann, ist ein Technologiesprung in den Bereichen des Energiepflanzenanbaus, der Biogaserzeugung und der Biogaskonversion notwendig. Hauptziel des Energiepflanzenanbaus muss es sein, pro Flächeneinheit möglichst viel bakterienverfügbare Biomasse zu produzieren. Der mikrobiologische Biogasproduktionsprozess muss zum einen stabilisiert und zum anderen bezüglich höherer Ausbeuten (hier der Abbau von lignocellulosehaltigen Substanzen)

optimiert werden. Im Bereich der Biogaskonversion müssen Konzepte mit besserem elektrischem und gesamtem Wirkungsgrad entwickelt werden. Eine weitere Aufgabe besteht darin, die Technologie zur spitzenlastfähigen Stromerzeugung nutzbar zu machen. Ein erster Ansatz, der alle diese Anforderungen vereinigt, wurde in einigen Projekten durch die Biogaseinspeisung in das Erdgasnetz schon im Jahr 2007 realisiert. Die Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes zum 1. Januar 2009 wird diese Entwicklungen weiter unterstützen.

Grundlage jeder Optimierung ist eine gesicherte Bilanzierung vor und nach der ergriffenen Maßnahme. Dadurch sollen die Vorteile der Optimierungsmaßnahme herausgearbeitet und dargestellt werden. Im Bereich der Optimierung der Einsatzstoffe, deren Aufarbeitung sowie der Optimierung des Biogasprozesses ist die Bilanzierung des Biogas- bzw. Methanertrags von entscheidender Bedeutung. Zur Untersuchung von Biomasse bedient man sich dem Vergärungstest nach der VDI-Richtlinie 4630. Diese Untersuchungen basieren auf der Vergärung der Substrate in Batch- und Feedbatchfermenter. Zusätzlich existieren theoretische Modelle zur näherungsweise Berechnung des Biogas- bzw. Methanertrags. Alle diese Methoden haben Vor- und Nachteile, welche einen entscheidenden Einfluss auf die Aussagekraft der Ergebnisse haben. Durch die Vielzahl der zugelassenen Methoden nach VDI 4630 und den zahlreichen weiteren Möglichkeiten zur Bestimmung von Biogas- und Methanerträgen fehlt es derzeit in der Praxis an einer standardisierten und reproduzierbaren Methode, welche vergleichbare Ergebnisse für solche Untersuchungen liefert.

## 1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, eine Methode zu erarbeiten, mit der verlässlich und praxisnah die Untersuchungen zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen durchgeführt werden können.

Auf Grundlage dieser Aufgabenstellung wurde zu Beginn 2005 mit dem Aufbau einer Versuchsanlage in Anlehnung an die VDI 4630 am Fachgebiet Nachhaltige Energie- und Umwelttechnik der HAWK Hildesheim/Holzminden/Göttingen begonnen. Bei der Anlage handelt es sich um eine Batchanlage, an der verschiedene Abänderungen zur Norm durchgeführt worden sind. In den anschließenden 3 Jahren wurden insgesamt ca. 400 Proben einer Untersuchung des Biogasertrags in der Anlage unterzogen. Zusätzlich wurden in diesem Zeitraum eine zweite Versuchsanlage in Wahlstedt und eine dritte Versuchsanlage in Rostock nach dem Prinzip aufgebaut. Insgesamt stehen damit deutschlandweit ca. 200 Fermenter nach dem Göttinger, Rostocker und Wahlstedter Biogasertragsmodell (GRW-Biogasertragstest) für Untersuchungen zur Verfügung. Während der letzten 4 Jahre sind verschiedenste Untersuchungen zu den Einflussgrößen durchgeführt worden. Neuerungen zur Minimierung verschiedener Einflüsse sind in die Konzeption neuer und bestehender Anlagen eingeflossen.

In dieser Arbeit wird zunächst die Technologie des derzeit in der Praxis existierenden Anlagenbestandes dargestellt. Anschliessend werden daraus die Notwendigkeiten auf ein praxisnahes Testsystem abgeleitet. Dies soll dazu dienen, nicht nur ein im Labor gut

reproduzierbares Testsystem, dessen Ergebnisse nur sehr schwer zu übertragen sind, zu entwickeln. Dabei wird insbesondere aus der Sicht des Potentials verschiedener Inputstoffe auf weitere mögliche Entwicklungen im Bereich der anaeroben Behandlung von Biomasse eingegangen. Aus diesen Ableitungen, zusammen mit den dargestellten Anforderungen der VDI 4630, werden die Entwicklungen des GRW-Biogasertragstest vorgestellt. Zusätzlich werden die Möglichkeiten zur Bestimmung des theoretischen Biogasertrags vorgestellt. Hierzu existieren mehrere Möglichkeiten. Eine Hypothese ist, ähnlich dem Vorgehen in Zuckerfabriken, mittels der Nah-Infrarotspektroskopie die biochemischen Metaboliten der Substrate zu analysieren und über deren theoretische Gasbildungspotentiale den Biogas- bzw. den Methanertrag zu errechnen. Aus der Abwassertechnik ist die Methode bekannt, den chemischen Sauerstoffbedarf zu bestimmen und über den stöchiometrischen Zusammenhang den Methanertrag zu errechnen. Eine weitere Methode ist, den organischen Kohlenstoff zu bestimmen und aus diesem den theoretischen Biogasertrag zu errechnen. Ziel soll es sein, eine Möglichkeit zu finden, die Ergebnisse von Biogaserträgen durch eine Analyse der Inhaltsstoffe der Substrate schneller verfügbar zu machen. Dies ist nicht nur für die Forschung und Entwicklung von entscheidender Bedeutung. Auch für den Anlagenbetrieb ist eine schnelle Einschätzung des Biogasbildungspotentials von hoher Relevanz. Ein möglicher Zusammenhang zwischen den aus der chemischen Zusammensetzung errechneten theoretischen Biogas- bzw. Methanerträgen und den in der oben vorgestellten Versuchsanlage ermittelten Erträgen soll im Rahmen der Arbeit untersucht werden.

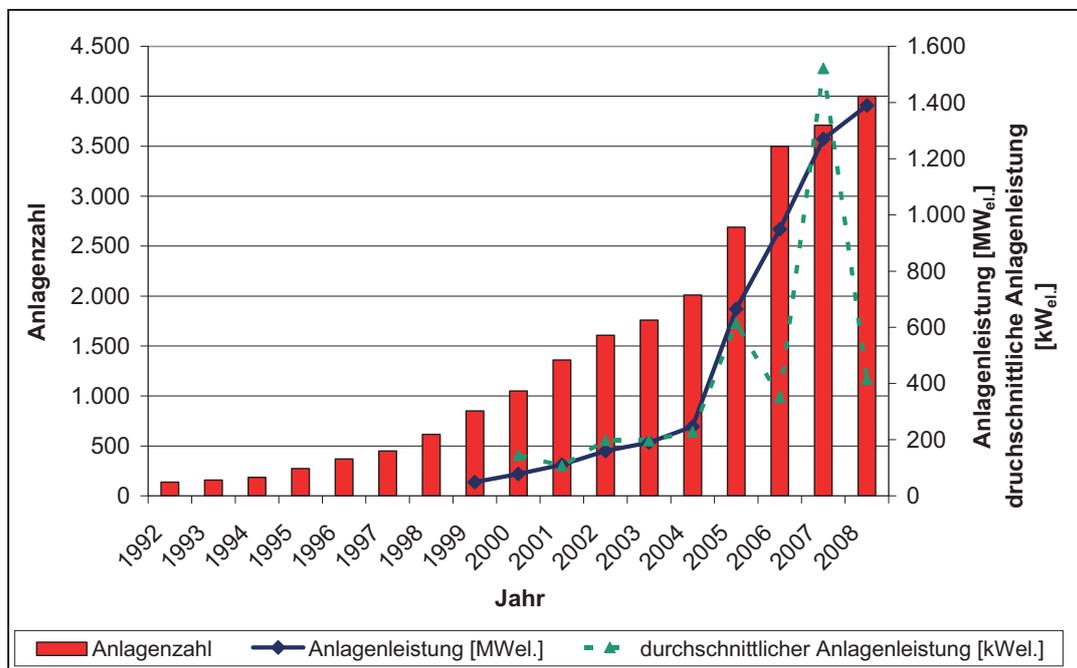
Im dritten Teil der Arbeit werden die verschiedene Einflüsse, die auf die praxisnahen Methoden zur Bestimmung des Biogas- und Methanertrags dargestellt. Dies wird durch eigene Untersuchungen und Überlegungen ausgeführt. Zusätzlich werden Untersuchungen von Dritten in die Ausarbeitung mit einbezogen. Hieraus können weitere Optimierungen, wie zum Beispiel verschiedene Korrekturverfahren, abgeleitet werden. Die Darstellung der Untersuchungen zur Validierung des GRW-Biogasertragstests in den verschiedenen Laboren dient zum einen der Bestandsaufnahme und der Kontrolle des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses. Sie kann aber auch eine Aussage darüber liefern, in wie weit verschiedene Fragestellungen mit einem solchen Testsystem überhaupt geklärt werden können.

Aus den Untersuchungen der theoretischen Bestimmungsmethoden, den Untersuchungen der verschiedenen Einflussfaktoren und den Ableitungen aus der Praxis der Biogastechnologie wird abschließend eine Methode für einen möglichst praxisnahen Test abgeleitet. Dieser Vorschlag soll dazu dienen, die Untersuchungen auf diesem Gebiet weiter zu standardisieren und damit die Vergleichbarkeit unter den Laboren weiter zu erhöhen. Es soll eine Aussage getroffen werden, mit welcher Genauigkeit unterschiedliche Fragestellungen untersucht werden können.

## 2 Stand der Biogastechnologie in Deutschland

Um ein praxisnahes Testsystem für Biogasanlagen zu entwickeln, ist es notwendig, die derzeitige Praxis der Biogastechnologie detailliert zu kennen. In diesem Kapitel wird deshalb zunächst der Stand der Biogastechnologie erläutert, um im Anschluss daran die Anforderungen an ein praxisnahes Testsystem abzuleiten.

Seit der Novellierung des EEG im Jahr 2004 entwickelten sich in Deutschland zwei bzw. drei Typen von Biogasanlagen. Zum einen entstanden landwirtschaftliche Biogasanlagen und zum anderen industrielle Biogasanlagen, die entweder nachwachsende Rohstoffe oder Abfälle einsetzen. Kennzeichnend für landwirtschaftliche Biogasanlagen sind ein Leistungsbereich bis 500 kW<sub>el.</sub>, eine relativ unkomplizierte Technik, verbunden mit geringen Anforderungen an die Prozesssteuerung, sowie eine einfache Gasaufbereitungstechnologie. Industrielle Biogasanlagen liegen im Leistungsbereich meist deutlich über 500 kW<sub>el.</sub>. Sie setzen aufwendige Technologien zum Beispiel für Substrataufbereitung oder Gärrestekonditionierung ein und haben einen hohen Grad an Automatisierung. Derzeit nutzen beide Typen von Anlagen die gleiche Technologie zur Gasverwertung. Hier werden bei beiden Arten von Anlagen Blockheizkraftwerke eingesetzt. Zukünftig wird für die industriellen Biogasanlagen die Gasaufbereitung auf Erdgasqualität zur Einspeisung in das Erdgasnetz eine Nutzungsoption für das produzierte Biogas. In Abbildung 2.1 ist die Entwicklung der Anlagenleistung, die im Jahr 2007 die Schwelle von einem Gigawatt überschritten hat, sowie die Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland aufgezeichnet.



**Abbildung 2.1: Entwicklung der Biogasanlagentechnologie in Deutschland [verändert nach FACHVERBAND 2008]**

Zusätzlich ist die durchschnittliche Anlagenleistung der in diesem Jahr zugebauten Anlagen dargestellt. Sie berechnet sich aus dem Zuwachs an elektrischer Leistung des entsprechenden Jahres, dividiert durch den Zuwachs der Anzahl an Biogasanlagen. Während die durch-

schnittliche elektrische Anlagenleistung in den Jahren 2000 bis 2004 zwischen 100 kW<sub>el.</sub> und 230 kW<sub>el.</sub> lag, ist sie in den Jahren 2005 und 2006 auf rund 500 kW<sub>el.</sub> angewachsen und hat im Jahr 2007 über ein Megawatt erreicht.

## 2.1 Substrate

Die Substrate für Biogasanlagen lassen sich analog zur Anlagentechnik in zwei unterschiedliche Gruppen einteilen. Zum einen Substrate, die aus dem landwirtschaftlichen Bereich resultieren, und zum anderen Bioabfall.

### 2.1.1 Biomasse aus dem landwirtschaftlichen Umfeld

Bei dieser Art von Biomasse handelt es sich um Nebenprodukte aus der Tierhaltung (Fäkalien aus der Schweine-, Rinder- und Geflügelzucht), die auch als Wirtschaftsdünger bezeichnet werden, oder um eigens für die energetische Verwertung in Biogasanlagen angebaute Biomasse, den so genannten nachwachsenden Rohstoffen oder Energiepflanzen. Während in der Vergangenheit Wirtschaftsdünger das hauptsächliche Substrat für den Einsatz in Biogasanlagen darstellte, gewinnt nach der Einführung des Bonus für nachwachsende Rohstoffe im EEG die Vergärung von Energiepflanzen an Bedeutung. Diesen Sachverhalt verdeutlicht auch die Abbildung 2.7 auf Seite 11.

Bei Anlagen, die zwischen den Jahren 1999 und 2001 in Betrieb genommen worden sind, wird der Großteil (70 %) mit einem Wirtschaftsdüngeranteil des Inputs von über 50 Masse-% betrieben. Dieses Bild kippt bei den Anlagen, die zwischen 2004 und 2007 in Betrieb genommen wurden. Die Erhöhung des Anteils an Energiepflanzen spiegelt sich auch in der Entwicklung der Anbaufläche für nachwachsende Rohstoffe in Deutschland (vgl. Abbildung 2.2) wider.

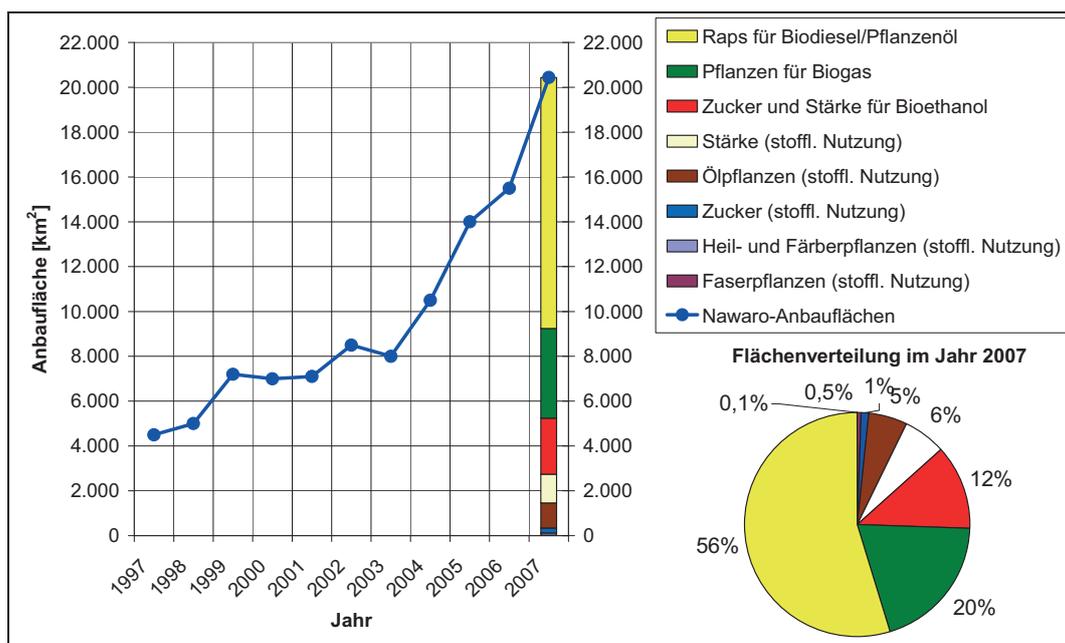
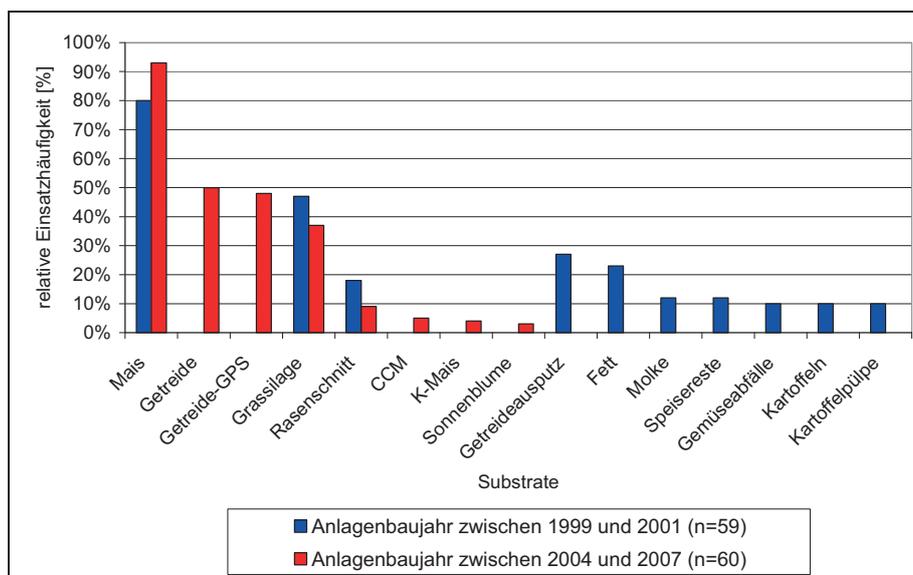


Abbildung 2.2: Entwicklung der Anbaufläche für Energiepflanzen in Deutschland inklusive der Aufteilung der Fläche auf verschiedene Nutzungswege in 2007 [verändert nach FNR 2007]

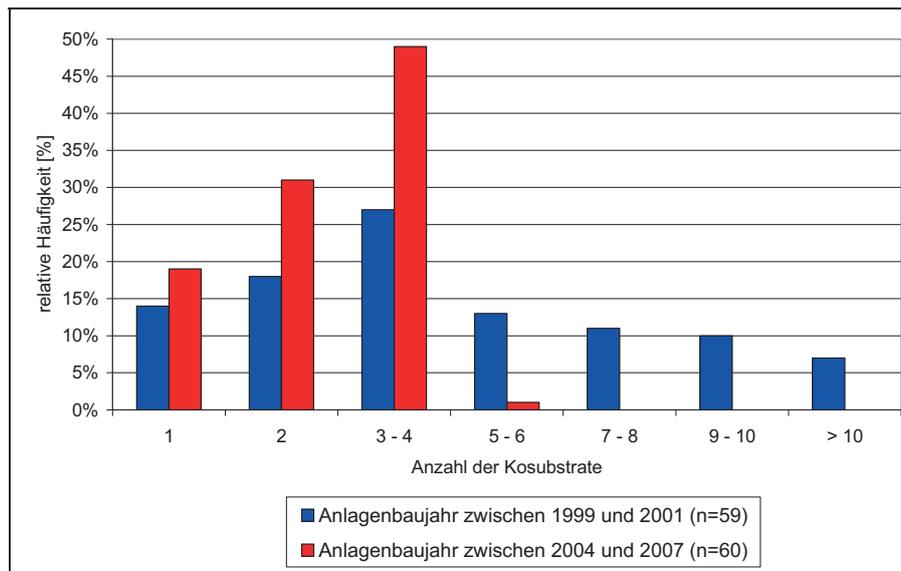
Demnach hat sich, abgesehen vom Jahr 2006, in dem die Anbaufläche für Energiepflanzen um 11 % wuchs, seit dem Jahr 2003 die Anbaufläche jährlich um ca. 30 % pro Jahr erhöht. Somit konnte die Anbaufläche von 4.500 km<sup>2</sup> im Jahr 1997 in zehn Jahren auf 20.440 km<sup>2</sup> fast verfünffacht (4,5) werden. Von der deutschlandweiten landwirtschaftlichen Ackerfläche von 119.000 km<sup>2</sup> in 2005 [FAULSTICH 2007] werden im Jahr 2007 insgesamt 18 % zum Anbau von nachwachsenden Rohstoffen genutzt. Von den zum Anbau von nachwachsenden Rohstoffen genutzten Flächen werden in 2007 etwa 88 % für den Energiepflanzenanbau genutzt. Der größte Teil hiervon entfällt auf den Anbau von Raps zur Biodieselproduktion. Auf 20 % der Flächen (4.000 km<sup>2</sup>) werden Energiepflanzen für die energetische Verwertung in Biogasanlagen angebaut. Basierend auf dem Anbau von Energiepflanzen auf einer Fläche von 20.000 km<sup>2</sup> ergibt sich hieraus nach Berechnungen der Wissenschaftler im Institut für Energetik und Umwelt in Leipzig [SCHEUERMANN 2003] ein theoretisches Potential von 234 PJ pro Jahr.

Abbildung 2.3 stellt den anteiligen Einsatz von Energiepflanzen in Biogasanlagen in Masse-% inklusive der zeitlichen Entwicklung dar.



**Abbildung 2.3: Häufigkeitsverteilung des Einsatzes von Energiepflanzen und Abfällen aus der landwirtschaftlichen Produktion in Biogasanlagen [FNR 2005, WEILAND 2007]**

Die am häufigsten in Biogasanlagen eingesetzte Energiepflanze ist der Mais. Sie findet in 93 % der Anlagen ihren Einsatz. Getreidekorn und Getreide-Ganzpflanzensilage werden insbesondere in Anlagen neueren Baujahrs verstärkt eingesetzt, während die Abfälle aus landwirtschaftlicher Produktion inklusiv nachgelagerter Produktionsstufen in neueren Anlagen keine Anwendung mehr finden. Auch Abbildung 2.4 verdeutlicht, dass Abfälle in neueren Anlagen weniger zum Einsatz kommen.



**Abbildung 2.4: Einsatzhäufigkeit verschiedener Cosubstrate in Biogasanlagen [FNR 2005, WEILAND 2007]**

Während in Anlagen, die zwischen 1999 und 2001 gebaut worden sind, über 41 % der Anlagen mehr als fünf Cosubstrate pro Anlage einsetzen, setzen 99% der Anlagen, die zwischen 2004 und 2007 in Betrieb genommen worden sind, weniger als 3 verschiedene Cosubstrate ein. Eine hohe Anzahl an Cosubstraten, insbesondere bei über fünf Substraten, deutet auf einen Einsatz von Abfällen hin.

Allerdings ist durch die EEG-Novelle 2009 auch mit einer Aufweichung des Ausschließlichkeitskriteriums zu rechnen, so dass die energetische Verwertung von Abfällen zusammen mit nachwachsenden Rohstoffen teilweise wieder erfolgen kann.

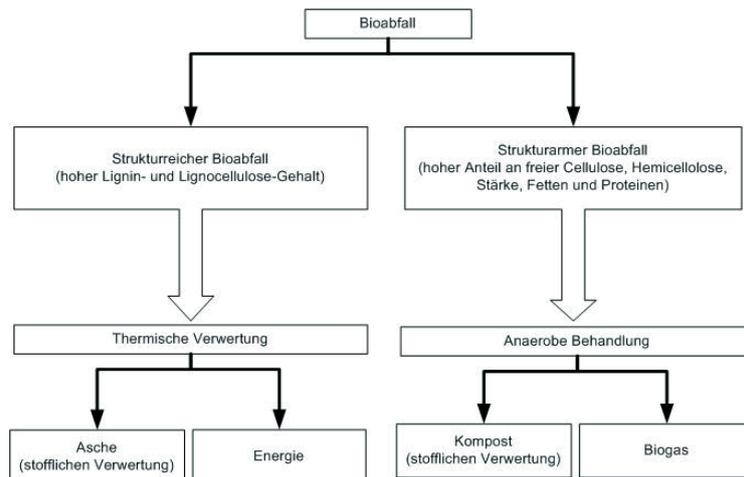
### 2.1.2 Biomasse aus biogenen Abfällen

Im europäischen Vergleich wird in der Bundesrepublik Deutschland mit 65 % der größte Anteil des Potentials an Bio- und Grünabfällen separat erfasst. Im Jahr 2005 wurden nach Angaben des Statistischen Bundesamtes [BECKER 2007] 12,4 Mio. Mg Abfälle in biologischen Abfallbehandlungsanlagen angeliefert und behandelt. Davon kamen 8,3 Mio. Mg organische Abfälle aus der Sammlung von Haushalten. Der Rest (4,1 Mio. Mg organische Abfälle) stammt demnach aus der gewerblichen Sammlung. Laut Turk et al. [TURK 2006] bestehen die 8,3 Mio. Mg organischer Abfälle aus der Sammlung von Haushalten zu 50 Masse-% aus Bioabfällen und zu 50 Masse-% aus Grünabfällen. Die Behandlung dieser Abfallströme erfolgte durch ca. 900 Anlagen, von denen ca. 825 Kompostierungsanlagen und ca. 75 Vergärungsanlagen sind [BMU 2006]. Die Verarbeitungskapazität der Kompostierungsanlagen umfasste dabei ca. 9,6 Mio. Mg a<sup>-1</sup> Bioabfall, während die Vergärungsanlagen ca. 25 % der vorgenannten Gesamtmenge einsetzen können. Allerdings sind hier auch Abfälle aus Landwirtschaft, Agrarindustrie und Gewerbe eingerechnet [BISCHOFBERGER ET AL. 2005].

Systematische, überregionale Daten der Zusammensetzung des Bioabfalls und eine daraus resultierende Analyse unter Berücksichtigung der geänderten Rahmenbedingungen sowie

der nach kreislaufwirtschaftlichen und klimarelevanten Gesichtspunkten optimalen Verwertungswege fehlen gänzlich. Lediglich einzelne, regional und zeitlich begrenzte Untersuchungen und Potentialabschätzungen liegen vor [KERN 1999; LEIBLE ET AL. 2003].

Theoretisch eignet sich Bioabfall je nach Beschaffenheit zur thermisch energetischen oder zur biochemisch energetischen Verwertung. Abbildung 2.5 zeigt ein vereinfachtes Stoff- und Energiestromdiagramm der energetischen Verwertungsmöglichkeiten von Bioabfällen.



**Abbildung 2.5: Möglichkeiten zur energetischen Verwertung von Bioabfällen und die daraus resultierenden Produkte**

Die biochemisch/energetische Verwertung des Bioabfalls hat gegenüber der thermischen Verwertung den Vorteil, dass die Biomasse nach der energetischen Nutzung im Sinne der Kreislaufwirtschaft stofflich genutzt werden kann und somit zum Humusaufbau im Boden beiträgt. Mit der Zunahme der thermischen Nutzung von Biomasse seit der Einführung des EEG treten vermehrt Konkurrenzsituationen auf den Biomassemärkten auf. Diese führen dazu, dass immer häufiger Sortimente zur energetischen Verwertung genutzt werden, die aus verschiedenen Gründen nur bedingt zur thermischen Verwertung geeignet sind. Im Wesentlichen sind hier drei Problemfelder zu nennen:

- Brennstoffe, die durch mineralische Anhaftungen verunreinigt sind, können zu Problemen führen. Die mineralischen Anhaftungen tragen zur Erhöhung des Ascheanfalls (erhöhte Entsorgungskosten) und zur Verschlackung des Brennraums (Verkürzung der Wartungsintervalle) bei.
- Darüber hinaus führt ein zu hoher Wassergehalt immer wieder zu Problemen in der Verbrennung. Das im Brennstoff enthaltene Wasser muss aus dem Brennraum entfernt werden. Hierbei wird ein Teil der bei der Verbrennung frei werdenden Energie benötigt. Dies führt dazu, dass der effektiv nutzbare Energiegehalt des Brennstoffs sinkt, wodurch unter Umständen eine Verbrennung ohne Zufuhr von Stützbrennstoffen nicht möglich ist und sie ggf. zum Erliegen kommt.
- Zum dritten ist ein hoher Störstoffanteil, der insbesondere bei Sortimenten aus der kommunalen Sammlung auftreten kann, kritisch zu betrachten. Die durch Fehlwürfe enthaltenen Kunststoff- und Metallanteile führen insbesondere bei kleinen Kraftwer-

ken zu Problemen mit der Dosier- und Feuerungstechnik und im Bereich des Immissionsschutzes.

Die im Einzelfall geforderten Brennstoffeigenschaften sind sehr stark von der Feuerungstechnik abhängig. Prinzipiell kann festgestellt werden, dass diese Probleme bei Verbrennungstechniken im höheren Leistungsbereich seltener auftreten als bei Verbrennungsanlagen im kleineren Leistungsbereich.

Zusätzlich zu den technischen Anforderungen an die energetische Verwertung ist bei weltweit zunehmendem Humusabbau in den Böden eine stoffliche Verwertung der geeigneten Sortimente ökologisch sinnvoll. Hier sollte im Sinne eines geschlossenen Kohlenstoffkreislaufes die stoffliche Verwertung der für die Kompostierung/Vergärung geeigneten organischen Substanzen nicht außer Acht gelassen werden.

Allerdings ist es ebenfalls nicht sinnvoll, die gesamte Fraktion des organischen Abfalls in die biochemisch/energetische Verwertung zu geben. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in dem unmöglichen bzw. erschwerten biologischen Abbau von Lignin und lignininkrustierter Cellulose. In diesem Fall bietet sich wiederum die Nutzung des Materials mit hohem Ligninanteil als Strukturmaterial zur Nachkompostierung mit nachfolgender stofflicher Verwertung an. Alternativ hierzu ist eine thermische Verwertung durch Verbrennung oder Vergasung ebenfalls möglich. Eine differenzierte Stoffstrombetrachtung der einzelnen Verwertungsmöglichkeiten ist notwendig.

Unterstellt man den organischen Abfällen aus der gewerblichen Sammlung die gleiche Zusammensetzung wie den Abfällen aus der Sammlung in Haushalten, sowie einen Heizwert für Bioabfälle von  $3,5 \text{ MJ kg}^{-1}$  und für Grünabfälle von  $8 \text{ MJ kg}^{-1}$  [KERN2005], ergibt sich für den organischen Abfall in Deutschland ein jährliches theoretisches Potential von insgesamt 71,6 PJ. Da die Vergärung von Grünabfällen aus den oben genannten Punkten nicht als sinnvoll erachtet wird, fließt dieser Stoffstrom nicht in die Betrachtung des technischen Potentials durch Vergärung von organischen Abfällen ein. Basierend hierauf kann davon ausgegangen werden, dass aus Bioabfällen ein Methanertrag von ca.  $60 \text{ m}^3 \text{ Mg}^{-1}$  Frischmasse erzeugt werden kann. Da der Heizwert von Methan bei  $36 \text{ MJ m}^{-3}$  liegt, ergibt sich unter der Annahme der vollständigen Nutzung der entstehenden Wärme ein technisches Potential der Vergärung von 13,2 PJ pro Jahr. Wird das Biogas aus der Vergärung von Bioabfällen ausschließlich zur Verstromung verwendet, verringert sich das technische Potential entsprechend um ca. 60 %.

## 2.2 Anlagentechnik

### 2.2.1 Landwirtschaftliche Biogasanlagen

Abbildung 2.6 zeigt den typischen Aufbau einer landwirtschaftlichen Biogasanlage inklusive möglicher Zusatzoperationen. Hierbei handelt es sich um Anlagen, die häufig im landwirtschaftlichen Umfeld zu finden sind. Sie sind meist in einen Zweig eines bestehenden Betriebes integriert oder werden von einem Betreiberkonsortium aus Landwirten betrieben. Cha-

rakteristisch für diese Anlagen ist, dass Entscheidungen stark aus landwirtschaftlicher Sicht gefällt werden.

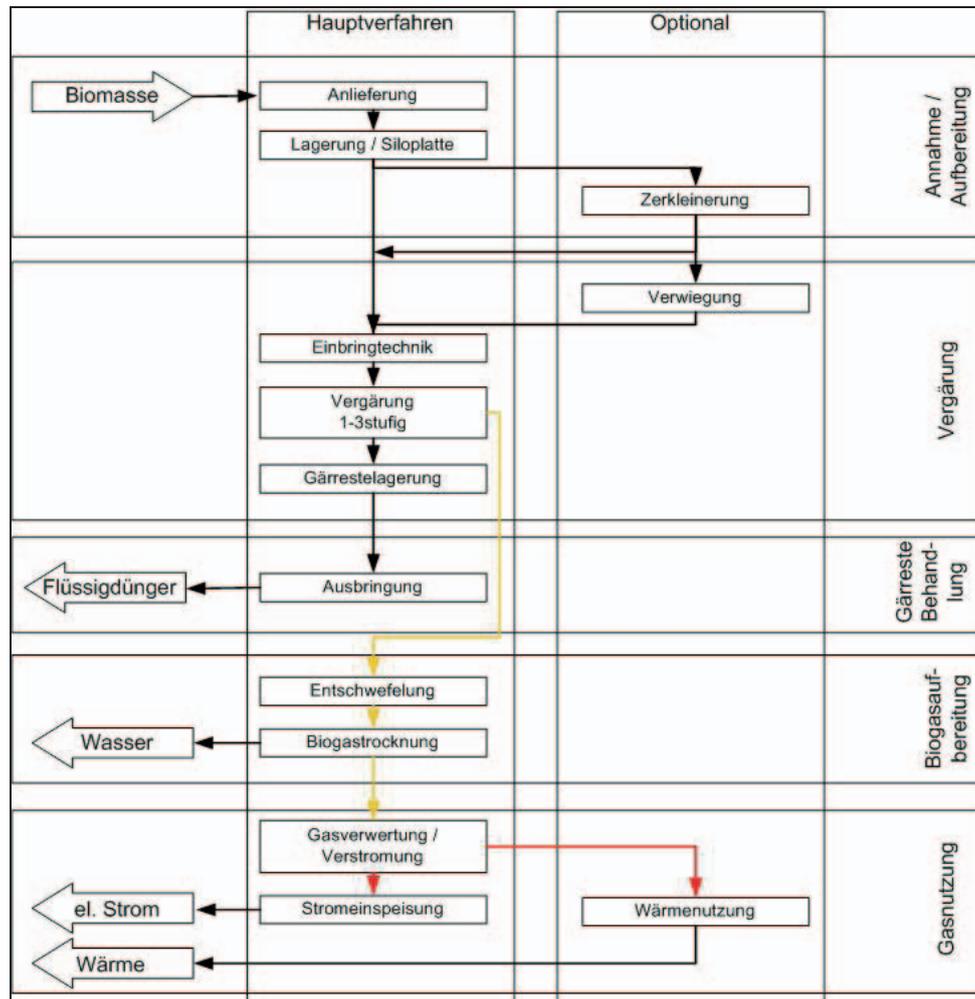
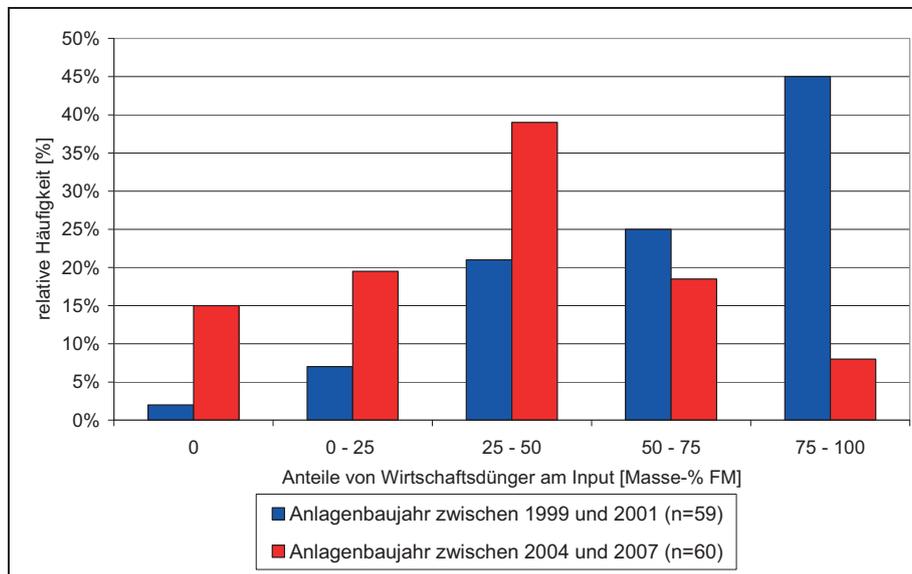


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer landwirtschaftlichen Biogasanlage

### 2.2.1.1 Anlieferung und Lagerung

Im Falle von landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird das benötigte Energiepflanzensubstrat in Form von Silage auf einer Siloplatte direkt an der Anlage gelagert. Die Anlieferung findet bei vielen Anlagen ausschließlich direkt zur Erntezeit statt. Im Gegensatz dazu wird Wirtschaftsdünger der Anlage nach der Anlieferung und kurzer Zwischenlagerung direkt zugeführt. Die Einsatzhäufigkeit von Wirtschaftsdünger zeigen die in Abbildung 2.7 dargestellten Ergebnisse des bundesweiten Biogasmessprogramms Teil I und Teil II [FNR2005, WEILAND 2007 ET AL.]. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil der Anlagen, die ohne Wirtschaftsdünger betrieben werden, von 2 % bei Anlagen mit einem Baujahr zwischen 1999 und 2001 auf 15 % bei Anlagen mit einem Baujahr zwischen 2004 und 2007 angestiegen ist. Dieser Effekt ist durch zwei Umstände zu erklären. Zum einen durch den Technologiebonus im EEG, der eine Zusatzvergütung von 2 €-Cent pro kWh<sub>el.</sub> vorsieht, wenn eine „Trockenvergä-

“ durchgeführt wird<sup>1</sup>. Zum anderen liegt es daran, dass die Biogastechnologie in die klassischen Futteranbauregionen Einzug hält. In diesen Regionen steht aufgrund der geringen Viehbesatzdichte weniger Wirtschaftsdünger zur Verfügung. Ein Transport über weite Strecken ist aufgrund der geringen Energiedichte von Wirtschaftsdünger unwirtschaftlich.



**Abbildung 2.7: Einsatzhäufigkeit von Wirtschaftsdünger in Biogasanlagen [FNR2005, WEILAND2007 ET AL.]**

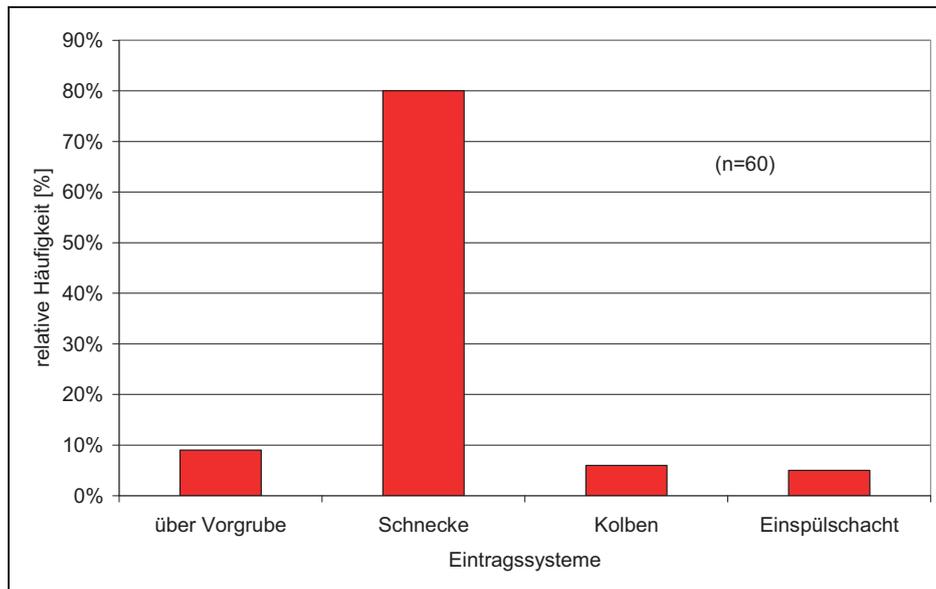
Weiter wird deutlich, dass der Anteil der Anlagen, die einen hohen Anteil (75-100 %) an Wirtschaftsdünger einsetzten, von 45 % auf 8 % zurückgegangen ist. Dies kann damit erklärt werden, dass durch die Einführung des NaWaRo-Bonusses der Einsatz von Energiepflanzen in Biogasanlagen wirtschaftlich wurde und die Technologie den Fokus von der Aufarbeitung von Gülle zur Energieproduktion gewandelt hat. Dieser Entwicklung wird mit der Einführung des Gülle-Bonusses in der Novellierung des EEG 2009 entgegen gewirkt. Dieser gewährt einen Bonus von 4 €-Cent pro kWh bis 150 kW<sub>el.</sub> und 1 €-Cent pro kWh bis 500 kW<sub>el.</sub>, wenn mindestens 30 Masse-% Gülle in der Anlage eingesetzt werden.

### 2.2.1.2 Substrataufbereitung und Einbringtechnik

Falls eine Substrataufbereitung durchgeführt wird, findet meist eine Zerkleinerung des Substrates statt. Hier werden beim Dosieren des Substrates zwei verschiedene Technologien eingesetzt. Zum einen kann eine Zerkleinerung direkt im Feststoffdosierer erfolgen, zum anderen ist eine Zerkleinerung in der Rohrleitung, die in den Fermenter führt, möglich. Abbildung 2.8 zeigt die verwendeten Einbringtechniken an Biogasanlagen und ihre Verbreitung. Es wird deutlich, dass der Großteil der Anlagen die Substrate mit Hilfe von Förderschnecken einbringt. Diese Schnecken sind entweder mit so genannten Futtermischwagen oder mit Vorratsbunkern mit Schubböden verbunden. Einbringkolben und Einspülschächte spielen eine untergeordnete Rolle. Einspülschächte spielen aufgrund der

<sup>1</sup> Um die verschiedenen Definitionen der Trockenvergärung zu erfüllen, ist es zwingend notwendig, auf die Zugabe von Wirtschaftsdünger zu verzichten.

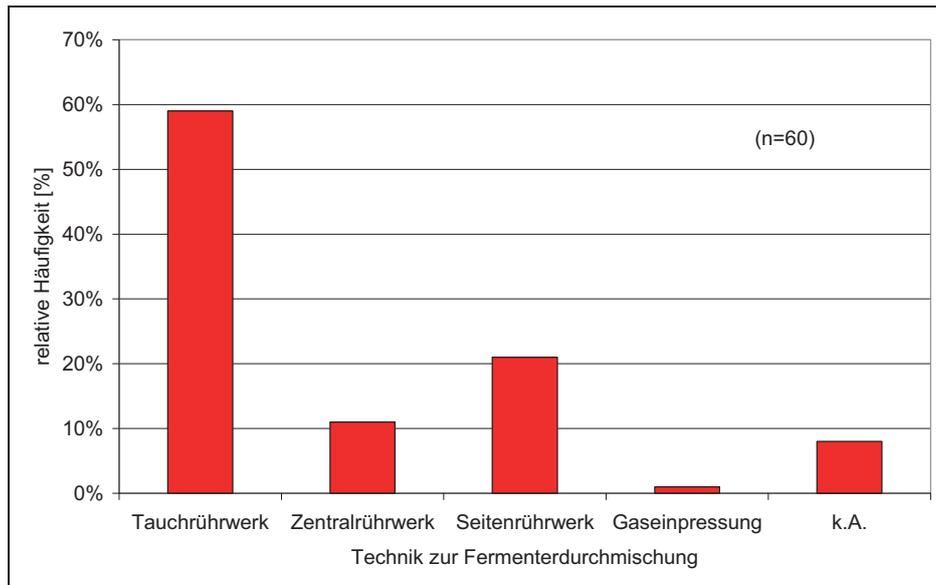
Geruchsemissionen und der hohen Menge an Fermenterinhalt, der zum Einspülen umgewälzt werden muss, in neueren Biogasanlagenkonzepten kaum noch eine Rolle.



**Abbildung 2.8: Einsatzhäufigkeit der Einbringtechnik von Feststoffen bei Anlagen mit einem Baujahr zwischen 2004 und 2007 [WEILAND 2007 ET AL.]**

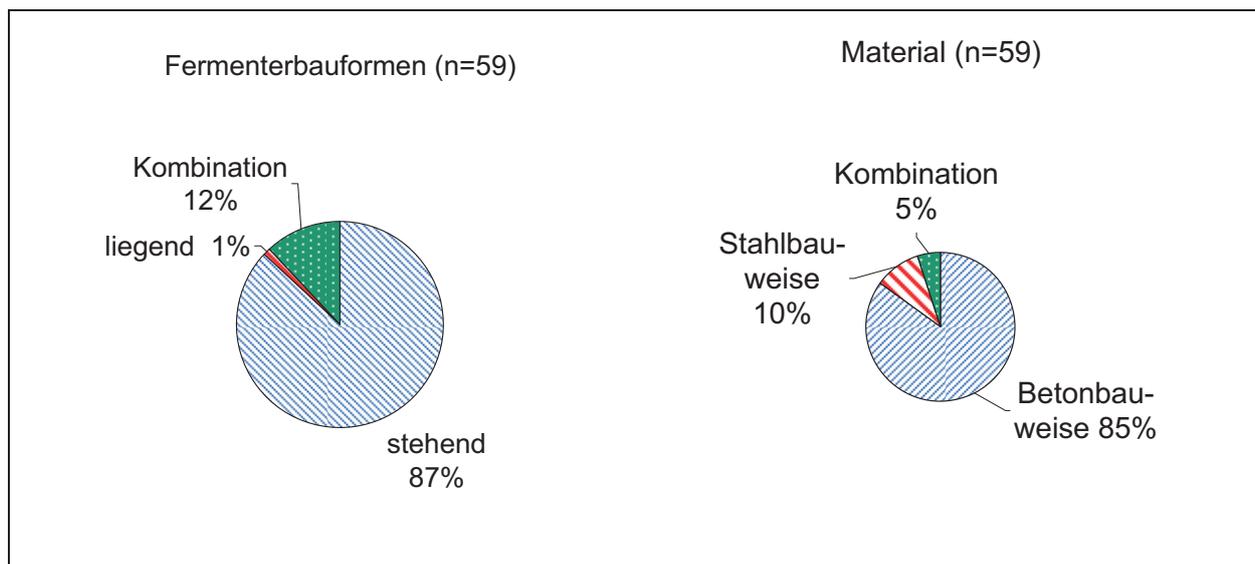
### 2.2.1.3 Fermenter

Die biologische Produktion des Methans findet in Fermentern statt. Die Fermenter können als total durchmischte Rührkesselreaktoren (Continuously Stirred Tank Reactor, kurz: CSTR) oder als Pfropfenströmer in liegender Bauweise ausgeführt werden. In der Praxis kommt es aufgrund mangelnder Durchmischung auch bei den CSTR zu Zonen, in denen andere Verhältnisse herrschen als im Rest des Fermenters [PRECHTL2007]. Dieses Phänomen kann sich so weit ausbilden, dass in einigen Zonen gar kein Stoff- und Energieaustausch stattfindet. Abbildung 2.9 zeigt eine Übersicht über die in der Praxis verwendeten Technologien zur Fermenterdurchmischung. Die sehr effektiven, langsam laufenden zentralen Rührwerke setzen sich in der Praxis bisher nicht durch, da viele Anlagen mit einem Foliendach zur Gasspeicherung ausgestattet werden und dadurch der Einsatz der Rührwerke bautechnisch nicht möglich ist. Darin liegt auch die hohe Einsatzhäufigkeit der Tauchmotorrührwerke begründet.



**Abbildung 2.9: Einsatzhäufigkeit der Technologien zur Durchmischung des Fermenterinhaltens bei Anlagen mit einem Baujahr zwischen 2004 und 2007 [FNR 2005]**

Wie in Abbildung 2.10 zu sehen ist, bestehen Fermenter in der Praxis meist aus Beton und werden als stehende Behälter realisiert. Das Verhältnis zwischen Fermenterhöhe und Fermenterdurchmesser reicht dabei von 2 bis 0,7.



**Abbildung 2.10: Einsatzhäufigkeit verschiedener Fermenterbauformen und Fermenterbaumaterial an Praxisanlagen mit dem Baujahr zwischen 1999 und 2001 [FNR 2005]**

Das Fermentervolumen bestehender Vergärungsanlagen reicht bis max. 8.000 m<sup>3</sup>, wobei im Falle von neueren Anlagen die Fermentergröße meist im oberen Bereich angesiedelt ist. Das liegt unter anderem daran, dass die Errichtung größerer Fermenter in Folge der Investitionskostendegression kaufmännisch häufig sinnvoll ist.

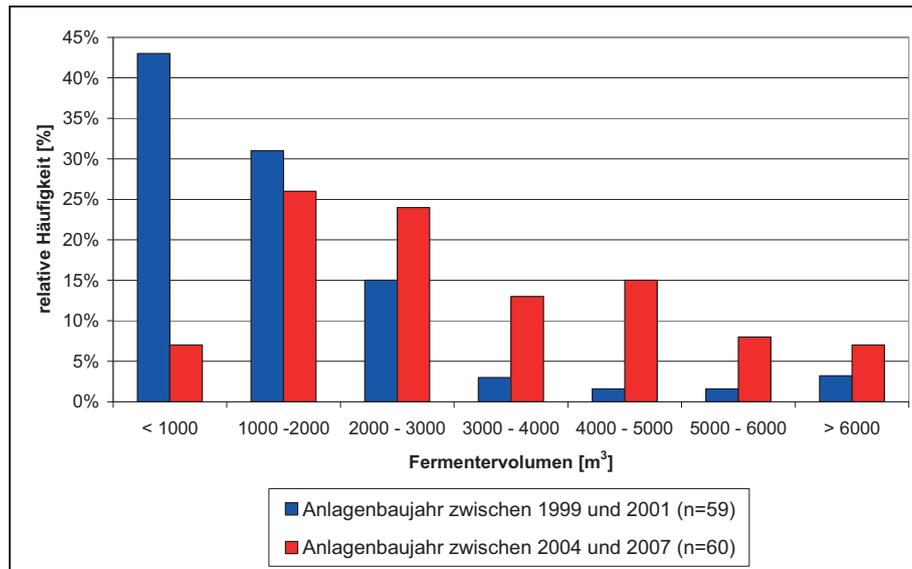


Abbildung 2.11: Häufigkeitsverteilung verschiedener Fermentervolumina [FNR 2005, WEILAND 2007 ET ATL.]

Durch kontinuierliche Fütterung wird der Fermenter mit einer durchschnittlichen Masse an organischer Substanz belastet. Als Belastungskennzahl hat sich die in Formel 2.1 dargestellte Raumbelastung in der Praxis durchgesetzt.

$$RB = \frac{\dot{V} \cdot c_0}{V_F} = \frac{\dot{m}}{V_F} \quad \left[ \frac{\text{kg oTM}}{\text{m}^3 \cdot \text{d}} \right]$$

Formel 2.1

mit:

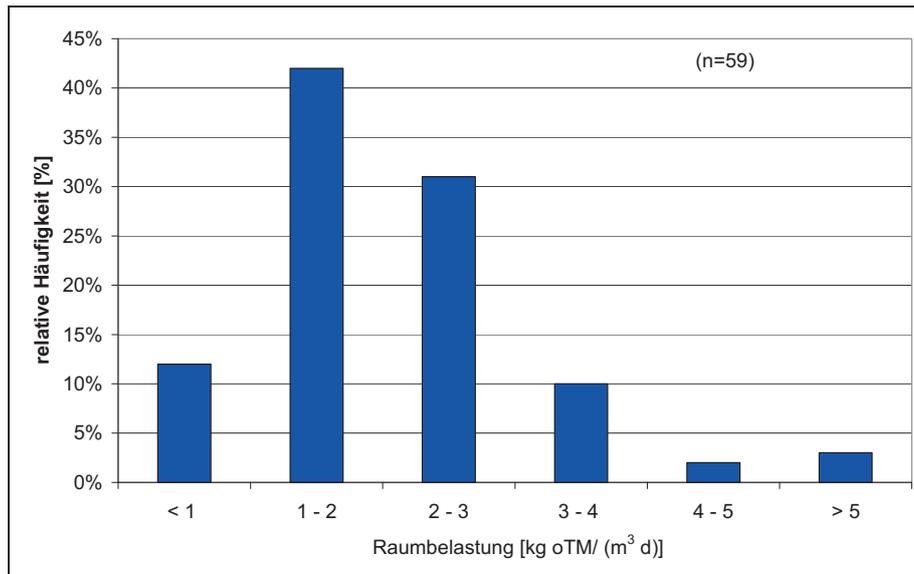
$$\dot{V} = \text{Volumenstrom} \quad \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \right]$$

$$V_F = \text{Fermentervolumen} \quad [\text{m}^3]$$

$$c_0 = \text{Konzentration an organischer Trockenmasse} \quad \left[ \frac{\text{kg oTM}}{\text{m}^3} \right]$$

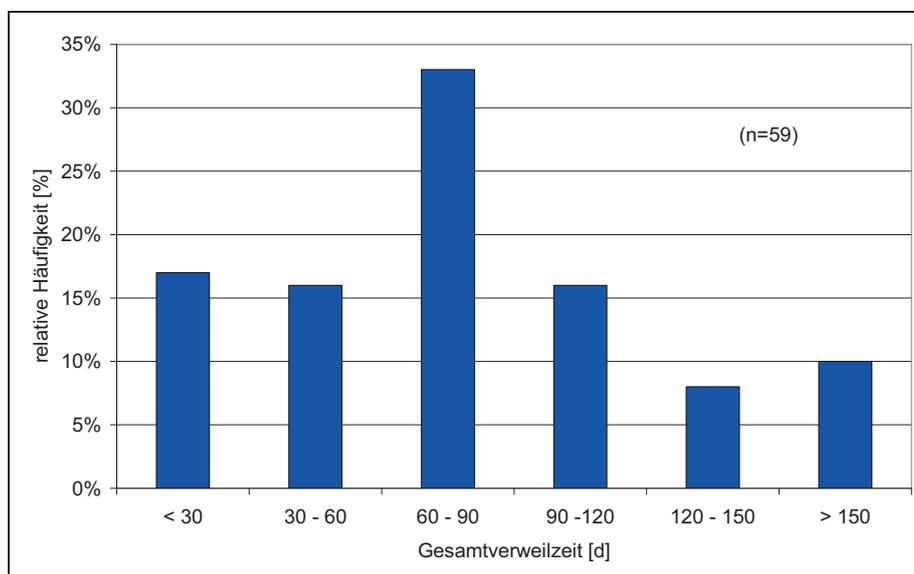
$$\dot{m} = \text{Massenstrom an organischer Trockenmasse} \quad \left[ \frac{\text{kg oTM}}{\text{d}} \right]$$

Im Betrieb der Anlagen stellen sich die in Abbildung 2.12 dargestellten Raumbelastungen ein. Vergärungsanlagen, die ausschließlich Wirtschaftsdünger einsetzen, können mit einer durchschnittlichen Raumbelastung von ca.  $4 \text{ kg oTM m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  betrieben werden. Aus der Praxis ist bekannt, dass Anlagen mit einem hohen Anteil an Energiepflanzen nur sehr selten mit einer Raumbelastung, die größer ist als  $2 \text{ kg oTM m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  betrieben werden.



**Abbildung 2.12 : Häufigkeitsverteilung der Belastung mit organischer Trockenmasse in Biogasanlagen mit dem Baujahr zwischen 1999 und 2001 [FNR 2005]**

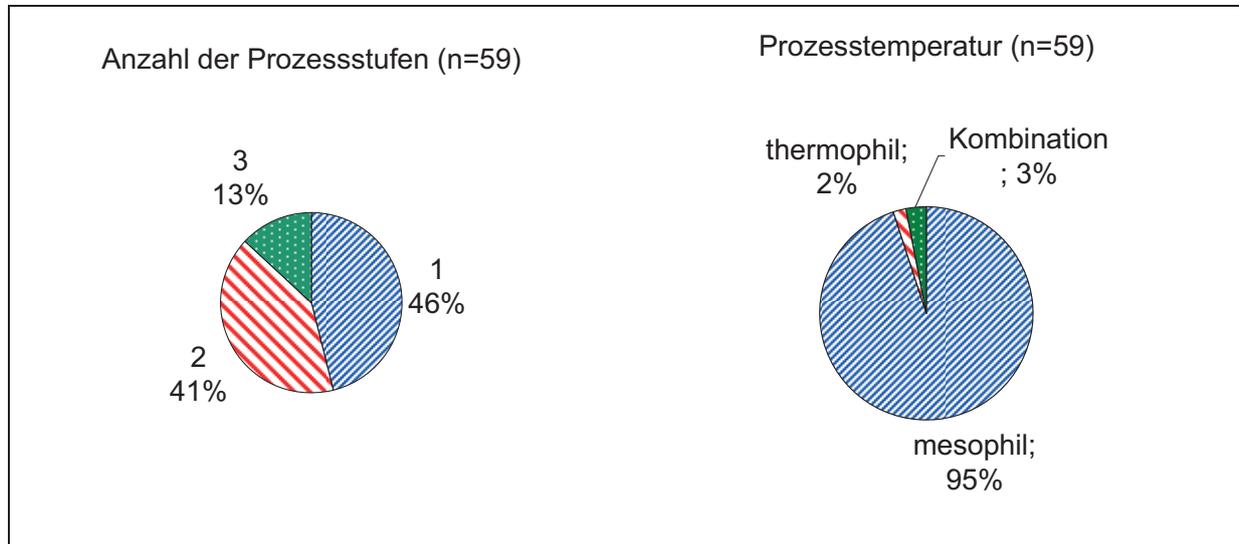
Über 55 % aller Anlagen werden mit einer Raumbelastung von unter  $2 \text{ kg oTM m}^{-3} \text{ d}^{-1}$  betrieben. Aus zahlreichen Forschungsprojekten ist allerdings bekannt, dass Anlagen auch mit wesentlich höheren Raumbelastungen betrieben werden können. Diese niedrigen Belastungen der Prozessbiologie haben sich auch bei den neu in Betrieb gegangenen Anlagen nicht wesentlich erhöht. Dies macht deutlich, dass in der Praxis ein hoher Bedarf an Optimierung der Anlagen besteht. Das veranschaulicht auch Abbildung 2.13, in der die durchschnittlichen Substratverweilzeiten dargestellt sind.



**Abbildung 2.13: Häufigkeitsverteilung der Gesamtverweilzeiten von Biogasanlagen mit dem Baujahr zwischen 1999 und 2001 [FNR 2005]**

67 % der in der Praxis betriebenen Anlagen werden mit einer Gesamtverweilzeit von mehr als 60 Tagen betrieben; 18 % der Anlagen sogar mit über 100 Tagen. Es wird also ein Großteil der Anlagen mit einer Verweilzeit über der biologischen Mindestverweilzeit von 15 Tagen betrieben. Diese ist nach verschiedenen Quellen [WEILAND 2001; HELM 2006] die minimale Verdopplungsrate der methanbildenden Bakterien. Eine Verweilzeit unter der Verdoppe-

lungsrates würde zu einer Verdünnung der bakteriellen Biomasse (Methanbakterien) im Fermenter führen. An Praxisanlagen wird eine hohe Verweilzeit meist gewählt, um einen stabilen biologischen Prozess zu gewährleisten, aber auch um möglichst viel hochmolekulare Pflanzenbiomasse zu hydrolysieren. 46 Prozent der Anlagen werden einstufig und 41 Prozent in zwei Stufen betrieben (vgl. Abbildung 2.14).



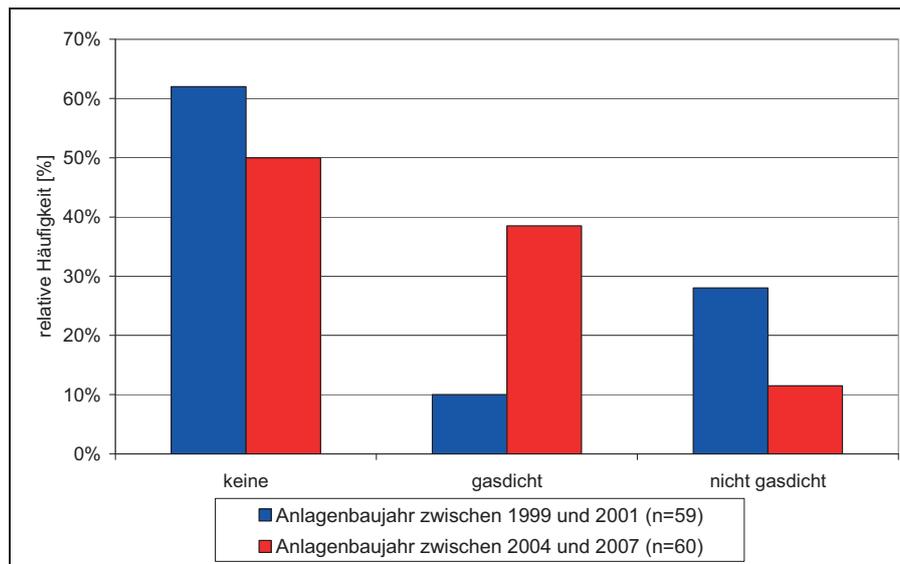
**Abbildung 2.14: Häufigkeitsverteilung der Prozessstufen und der Betriebstemperaturen von Biogasanlagen mit dem Baujahr zwischen 1999 und 2001 [FNR 2005]**

Ein Großteil der Biogasanlagen wird, wie in Abbildung 2.14 dargestellt, im mesophilen Temperaturbereich betrieben.

Eine weitere Funktion des Fermenters bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen ist die Speicherung des erzeugten Biogases. Dies erfolgt bei den meisten Anlagen durch ein Foliendach, das auf dem Fermenter installiert ist. In Einzelfällen wird das Biogas in externen Folienkissen gespeichert. Laut des im gesamten Bundesgebiet durchgeführten Biogasmessprogramms [FNR 2005] liegt die mögliche Gasspeicherzeit der untersuchten Anlagen zwischen 1,4 h und 20 h.

#### 2.2.1.4 Gärrestendlagerung

Das Verbot der Ausbringung der Gärreste auf gefrorenem oder mit einer geschlossenen Schneedecke versehenem Boden macht eine Gärrestelagerung ebenso erforderlich wie in den Phasen, in denen die Fläche zum Aufwuchs genutzt wird, und dadurch eine Ausbringung nicht möglich ist. In den meisten Fällen wird von der Genehmigungsbehörde eine große Lagerkapazität (bis zu 6 Monaten) vorgeschrieben, und die Endlager werden entsprechend groß. In der Praxis werden diese aufgrund der Größe meist ohne gasdichte Abdeckung ausgeführt.



**Abbildung 2.15: Einsatzhäufigkeit von Abdeckungen bei Gärrestlagern [FNR 2005, WEILAND 2007 ET AL.]**

In jüngster Vergangenheit wurde erkannt, dass nach Durchlaufen der letzten Stufe der Biogasanlage die Methanbildung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies ist insbesondere bei einstufigen Anlagenkonzepten der Fall. Hier kann durch Kurzschlussströmungen gerade erst zugeführtes Substrat nach sehr kurzer Verweilzeit in das Gärrestlager übergehen und dort erst abgebaut werden. Die dabei entstehenden Methanemissionen sind nicht nur aus Gründen der Energiebilanz von hoher Brisanz, sondern gerade auch aufgrund des hohen Treibhausgaspotentials von Methan unbedingt zu vermeiden. In Abbildung 2.15 ist daher zu erkennen, dass bei neueren Anlagen das Gärrestlager häufig mit gasdichter Abdeckung ausgeführt wird. Bei der hohen Anzahl an Anlagen (bei Anlagen des Baujahrs zwischen 1999 und 2001 von 90 %; bei Anlagen mit dem Baujahr zwischen 2004 bis 2007 von 62 %) besteht hoher Optimierungsbedarf im Bereich der Verhinderung der Methanemissionen aus dem Gärrestlager. Die zu erwartende EEG-Novelle in 2009 berücksichtigt dieses. Es werden entsprechende Maßnahmen ergriffen werden, die die Abdeckungsquote von Gärrestlagern erhöhen wird.

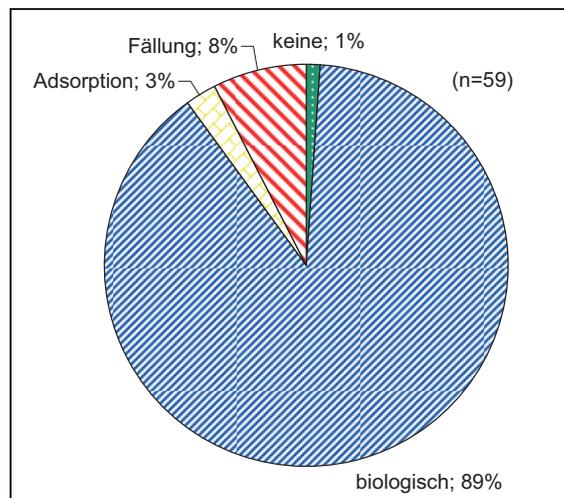
### 2.2.1.5 Biogasaufbereitung

Zur Verwertung des Biogases in Blockheizkraftwerken muss das Biogas vom Dihydrogensulfat befreit und getrocknet werden. Zur „Entschwefelung“ des Biogases stehen in der Praxis im Wesentlichen folgende Verfahren zur Verfügung:

- Biologische Entschwefelung
- Physikalische Sorption oder Membrantrennung
- Chemische Fällung der Schwefelsulfides mittels Eisen(II)-Ionen im Fermenterinhalt (z.B.: Eisen(II)chlorid)

Die biologische Entschwefelung beruht auf der bakteriellen Reduktion des Schwefelwasserstoffs zu elementarem Schwefel. Dazu wird in der Praxis meist Luftsauerstoff in den Kopf-

raum des Fermenters eingeblasen und eine zusätzliche Besiedlungsfläche für die Bakterien im Gasraum des Fermenters bereitgestellt. Die Verteilung der einzelnen Verfahren in der Praxis zeigt Abbildung 2.16.

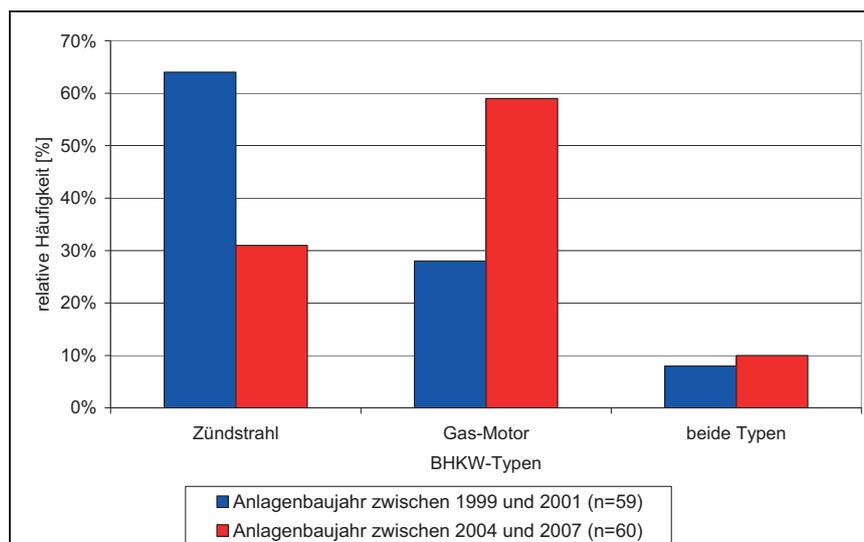


**Abbildung 2.16: Verteilung der Entschwefelungsanlagen in der Praxis [FNR 2005]**

Zur Trocknung des Biogases wird das Gas mittels Erdleitung abgekühlt. Das Kondensat wird aufgefangen und das Biogas vor dem BHKW wieder über seinen Taupunkt erwärmt, um im BHKW die Bildung von Kondensat zu vermeiden.

### 2.2.1.6 Biogasverwertung

Derzeit wird das Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen in so genannten **Block-Heiz-Kraft-Werken** zu Strom und Wärme umgewandelt. Hierzu existieren im Wesentlichen zwei Techniken, Gas-Otto-Motoren und Zündstrahlmotoren. Die Verteilung der beiden Technologien zeigt Abbildung 2.17.



**Abbildung 2.17: Häufigkeitsverteilung der BHKW-Typen [FNR 2005, WEILAND 2007 ET AL.]**

Während Zündstrahlmotoren höhere Wirkungsgrade im kleinen Leistungsbereich aufweisen, haben Gas-Otto-Motoren im höheren Leistungsbereich bessere Wirkungsgrade. Diese Tatsache begründet die unterschiedliche Verteilung der Technologien bei Anlagen mit einem

Baujahr zwischen 1999 und 2001 sowie bei Anlagen mit einem Baujahr zwischen 2004 und 2007. Während im ersten Untersuchungszeitraum kleinere Biogasanlagen gebaut worden sind, werden derzeit weitaus größere Anlagen gebaut.

## **2.2.2 Industrielle Biogasanlagen**

Industrielle Biogasanlagen unterscheiden sich von landwirtschaftlichen Biogasanlagen hauptsächlich durch die Anlagengröße bzw. -technik und das verwendete Substrat. Während landwirtschaftliche Biogasanlagen hauptsächlich Substrate aus der landwirtschaftlichen Produktion einsetzen, werden in einigen industriellen Biogasanlagen auch kommunale Abfälle und industrielle Nebenprodukte behandelt.

### **2.2.2.1 Industrielle Biogasanlagen mit Substraten aus der landwirtschaftlichen Produktion**

Die Größe von industriellen Biogasanlagen, die meist weit über 500 kW<sub>el</sub> liegt, bedingt spezielle Technologien zur Substrataufbereitung und zur Gärrestekonditionierung. Die Technologien sind notwendig, da entweder die Flächen für den Anbau des Inputs so groß sind, dass die Transportprozesse optimiert werden müssen, oder die Substrate nicht ohne weitere Behandlung in den landwirtschaftlichen Stoffkreislauf zurück geführt werden können. Dabei sind insbesondere die Stickstofffrachten zu nennen. Aufgrund der Größe von industriellen Biogasanlagen ist der Einsatz einer Gasaufbereitung wirtschaftlich, so dass diese Technologie Einzug erhält. Abbildung 2.18 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer industriellen Biogasanlage mit möglichen Zusatzoptionen.

Die Stoffströme von industriellen Biogasanlagen sind so umfangreich, dass auf eine Lagerung der Substrate nahe der Anlage verzichtet wird. Die Lagerung erfolgt meist dezentral auf den Lagerflächen der Landwirte, die die Substrate liefern. Das Material, meist Energiepflanzensilage, wird „Just in Time“ an die Anlage geliefert. Vor Ort erfolgt nur noch eine kurze Zwischenlagerung. Dieses Logistikkonzept erfordert eine besonders hohe aerobe Stabilität der Energiepflanzensilage. Untersuchungen von [HONIG 1979, FRITZ 2007; BANEMANN 2007] zeigen, dass es unter Einfluss von Sauerstoff zu erheblichen Energieverlusten in Silagen kommen kann.

Nach der Zwischenlagerung können optional noch einige Aufbereitungsschritte erfolgen. In den meisten Fällen erfolgt eine Zerkleinerung des Materials in Futtermischwaagen und/oder Vorlagebehältern mit schneidenden Schnecken oder reißenenden Paddelwellen. In einigen Aggregaten (zum Beispiel Futtermischwaagen) erfolgt zusätzlich eine Homogenisierung des Einsatzmaterials. Eine Metallabscheidung wird nur in wenigen Fällen durchgeführt, ist aber dennoch ratsam, da auch in landwirtschaftlichen Substraten Metallteile (Werkzeuge, Bruchstücke aus Häckslern) vorkommen können.

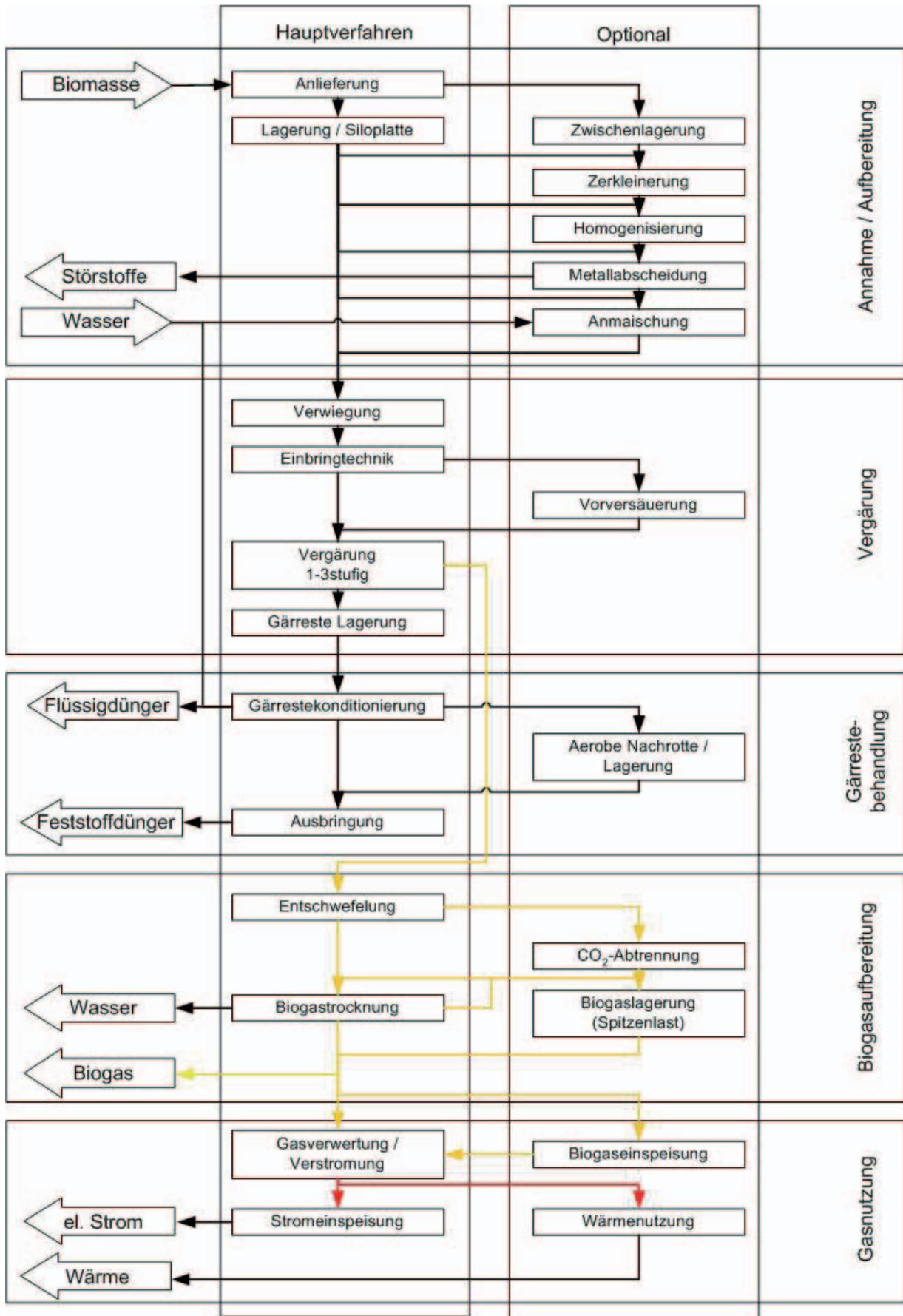


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung einer industriellen Biogasanlage

Vor der Einbringung des Substrates in die Biogasanlage wird dieses in den meisten Fällen mit Frisch- bzw. Prozesswasser vermischt und angemaischt. Ziel ist es, eine rühr- und pumpfähige Konsistenz herzustellen. Dieser Schritt erfolgt in einem Behälter, der im Batchbetrieb mit Energiepflanzensilage und Prozesswasser oder Rezirkulat gefüllt wird. Alternativ hierzu kann auch eine kontinuierliche Einbringung der Energiepflanzensilage mit Schnecken in einen Kreislaufstrom aus dem Fermenter erfolgen.

Zur Vergärung werden die gleichen Technologien eingesetzt, die auch in landwirtschaftlichen Anlagen Anwendung finden. Es findet allerdings ein entsprechendes Scale-up statt. Insbesondere die Temperaturbereiche, die Geometrie und das Baumaterial des Fermenters, Verweilzeiten sowie die Raumbelastung ähneln denen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Die Anzahl der Prozessstufen steigt bei steigender Anlagengröße bis auf drei Stufen an und die Rührtechnik variiert im Vergleich zu den landwirtschaftlichen Anlagen erheblich. Um die relativ großen Fermenter, die meist größer 1.000 m<sup>3</sup> sind, durchmischen zu können, ist es notwendig, andere Technologien einzusetzen. Es wird entweder ein zentral von oben durchmischer Fermenter eingesetzt oder eine pneumatische Durchmischung. In diesem Fall wird das gebildete Biogas verdichtet und über Lanzen am Boden in den Fermenter eingepresst. Durch den Dichteunterschied steigen die Gasblasen auf und durchmischen das Substrat vertikal. Mit entsprechenden Einbauten im Fermenter kann dieser Effekt noch optimiert werden.

Nach der Vergärung erfolgt eine Konditionierung der Gärreste. Diese hat das Ziel, die benötigten Transportkapazitäten zu minimieren, das Prozesswasser der Vergärung zurückzuführen und die anaeroben Abbauprozesse zu stoppen. Um das Prozesswasser möglichst oft im Kreislauf fahren zu können, ist unter Umständen eine Entfernung der Nährstoffe (zum Beispiel Stickstoff und Phosphat) notwendig. Als Technologien kommen die Strippung, die Verdampfung, die pH-Wertanpassung vor der Fest-/Flüssig-Separation, die Umkehrosmose, die Ultrafiltration und/oder die Fällung zum Einsatz.

Die Fest-/Flüssig-Trennung erfolgt meist in Pressschneckenseparatoren, Dekantern oder Siebbandpressen. Anschließend erfolgt eine Lagerung des Feststoffs ohne gesonderte Maßnahmen zur Verbesserung der aeroben Nachrotte.

In industriellen Biogasanlagen wird das erzeugte Biogas meist in einer externen Kolonne biologisch von Dihydrogensulfat befreit. Im Falle einer Aufbereitung des Biogases auf Qualität von Erdgas wird auf eine biologische Entschwefelung verzichtet. Stattdessen erfolgt die Entschwefelung in einem Arbeitsgang mit der Entfernung des Kohlenstoffdioxides.

Zur Aufarbeitung von Biogas auf Erdgasqualität stehen im Wesentlichen fünf Techniken zur Verfügung, die mehr oder weniger einsatzreife besitzen. Es sind folgende Techniken zu nennen:

- Druckwechseladsorption
- Druckwasserwäsche

- Absorptive Verfahren
- Membranverfahren
- Kryogene Verfahren

Die **Druckwechseladsorption** nutzt den Effekt, dass verschiedene Gase bei höheren Drücken unterschiedlich stark an Feststoffe, wie zum Beispiel Molekularsieben oder Aktivkohle, anlagern. Das Verfahren kann bei der Methananreicherung als Stand der Technik bezeichnet werden. Es liegen zahlreiche Erfahrungen mit diesem Verfahren aus dem Ausland vor.

Die **Druckwasserwäsche** beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit der Biogasbestandteile unter Druck in Wasser. In der Absorptionskolonne wird das Rohbiogas unter hohem Druck mit Wasser in Verbindung gebracht. Kohlenstoffdioxid und Dihydrogensulfat lösen sich stärker im Wasser als Methan (vgl. Kapitel 8.5). Das mit Methan angereicherte Biogas verlässt die Kolonne am Kopf. In der Desorptionskolonne wird das Wasser entspannt. Die gelösten Gase gehen dadurch wieder in die gasförmige Phase über und werden über einen Biofilter in die Umwelt abgelassen. Das Wasser kann der Absorptionskolonne erneut zugeführt werden. Die Technologie kann ebenfalls als Stand der Technik bezeichnet werden. Auch hier liegen zahlreiche Erfahrungen aus dem Ausland (Schweden) vor.

Systematisch betrachtet ist die Druckwasserwäsche eine Untergruppe der **Absorptiven Verfahren**, da die Technologie und das physikalisch-chemische Prinzip identisch sind und sich lediglich die Absorbentien unterscheiden. Eine gesonderte Nennung ist dennoch gerechtfertigt, da die Druckwasserwäsche gegenüber den anderen absorptiven Verfahren eine besondere Rolle spielt. Die Druckwasserwäsche ist im Vergleich zu den absorptiven Verfahren, welche zum Beispiel mit Kaliumcarbonat, Natriumhydroxid, Ammoniak sowie verschiedenen organischen Lösemitteln als Absorbens arbeitet, in der Praxis weitaus verbreiteter. Dies liegt unter anderem daran, dass durch die chemische Absorption die synthetisch hergestellten Lösemittel nicht vollständig regeneriert werden können und einem gewissen Verschleiß unterliegen. Die Betriebskosten für die Anlagen sind dadurch vergleichsweise hoch.

**Membranverfahren** beruhen auf der unterschiedlichen Diffusionsgeschwindigkeit der Gase durch eine Membran sowie einem Druckgefälle zwischen Feedgas und Permeat. Aufgrund der hohen Anforderungen an die Reinheit des Rohbiogases wird die Technologie derzeit nur in einigen Pilotanlagen eingesetzt.

**Kryogene Verfahren** vereinigen zwei Trennprinzipien unter einem Namen. Zum einen handelt es sich hier um die Gasverflüssigung mit anschließender Rektifikation, zum anderen um die Tieftemperaturtrennung von Kohlendioxid und Methan. Beide Verfahren haben den Vorteil, dass als Endprodukte hochreines Methan und Kohlendioxid entstehen. Allerdings sind die Investitions- und Betriebskosten der technisch sehr aufwendigen Anlagen so hoch, dass derzeit keine Anlagen in Betrieb sind, die Biogas in seine Bestandteile trennen.

### **2.2.2.2 Industrielle Biogasanlagen mit Substraten aus der kommunalen und gewerblichen Bioabfallsammlung**

Industrielle Biogasanlagen, welche Bioabfälle aus dem kommunalen oder gewerblichen Bereich einsetzen, sind technisch ähnlich aufgebaut wie industrielle Biogasanlagen, die Substrate aus der landwirtschaftlichen Produktion einsetzen. Aufgrund der Aufgabenstellung variiert lediglich die Funktion der Aggregate. Abbildung 2.19 zeigt das Schema einer Anlage zur anaeroben Behandlung von Bioabfällen, inklusive der wesentlichen Stoff- und Energieströme.

Getrennt gesammelte Bioabfälle enthalten Anteile an Störstoffen. Diese Störstoffe können sowohl den biologischen Prozess, als auch den Betriebsablauf empfindlich stören. Aus diesem Grund muss der eigentlichen Vergärung eine mechanische Vorbehandlung vorgeschaltet werden. Diese beginnt schon bei der Anlieferung, bei der eine Sichtkontrolle durchzuführen ist und zu stark mit Störstoffen verunreinigte Chargen zurückzuweisen sind. Nach der Verwiegung, Registrierung und Sichtkontrolle wird der Bioabfall in einer eingehausten Annahmehalle entladen. Der Annahmehalle dient gleichzeitig als Zwischenspeicher und sollte mit einer ausreichenden Kapazität für zwei Tage konzipiert werden. Eine Zwischenlagerung des Bioabfalls über zwei Tage hinaus ist zu vermeiden, da in dieser Zeit hohe Geruchsemissionen auftreten können und die Eigenerwärmung zu Energieverlusten führt. Die Zwischenspeicherung kann je nach Materialkonsistenz in Flach- oder Tiefbunkern oder in Tanklagern erfolgen. Struktureiches Material, wie z.B. Landschaftspflegegrün, sollte separat gelagert werden, um zu einem späteren Zeitpunkt in den Prozess eingebracht zu werden.

Nach der Zwischenlagerung wird der Bioabfall mittels Radlader oder Krananlage einer Primärzerkleinerung zugeführt. Diese hat die Aufgabe, die im Bioabfall befindlichen Plastik- und Papiersäcke aufzureißen, den Bioabfall zu homogenisieren sowie zu zerkleinern und damit die nachgeschalteten Anlagen vor Verschleiß zu schützen. Dabei sollte nur eine grobe Vorzerkleinerung durchgeführt werden, damit schadstoffbelastete Störstoffe, wie zum Beispiel Batterien, nicht zerstört werden und eine Freisetzung dieser im Bioabfall verhindert wird. Zum Einsatz kommen für diese Aufgabe häufig langsam laufende Schraubenmühlen. Eine Magnetabscheidung der Eisenmetalle erfolgt wahlweise vor und nach der Primärzerkleinerung.

Nach der Primärzerkleinerung erfolgt die Sekundärzerkleinerung. Sie dient der Herstellung einer zur Vergärung geeigneten organischen Suspension. Durch die damit verbundene Zerkleinerung wird eine größere Oberfläche zum Angriff der Bakterien geschaffen. Dieser nassmechanische Aufschluss erfolgt in einem so genannten Löser oder Abfallpulper.

Nach dem Lösevorgang wird die Abfallsuspension von biologisch inerten Sink- und Schwimmstoffen gereinigt. Damit werden die nachgeschalteten Anlagenbestandteile vor Abrasion durch mineralische Störstoffe geschützt. Als Aggregate werden in der Regel Siebtrommeln oder Hydrozyklone eingesetzt. Anschließend gelangt die Suspension in den Fermenter.

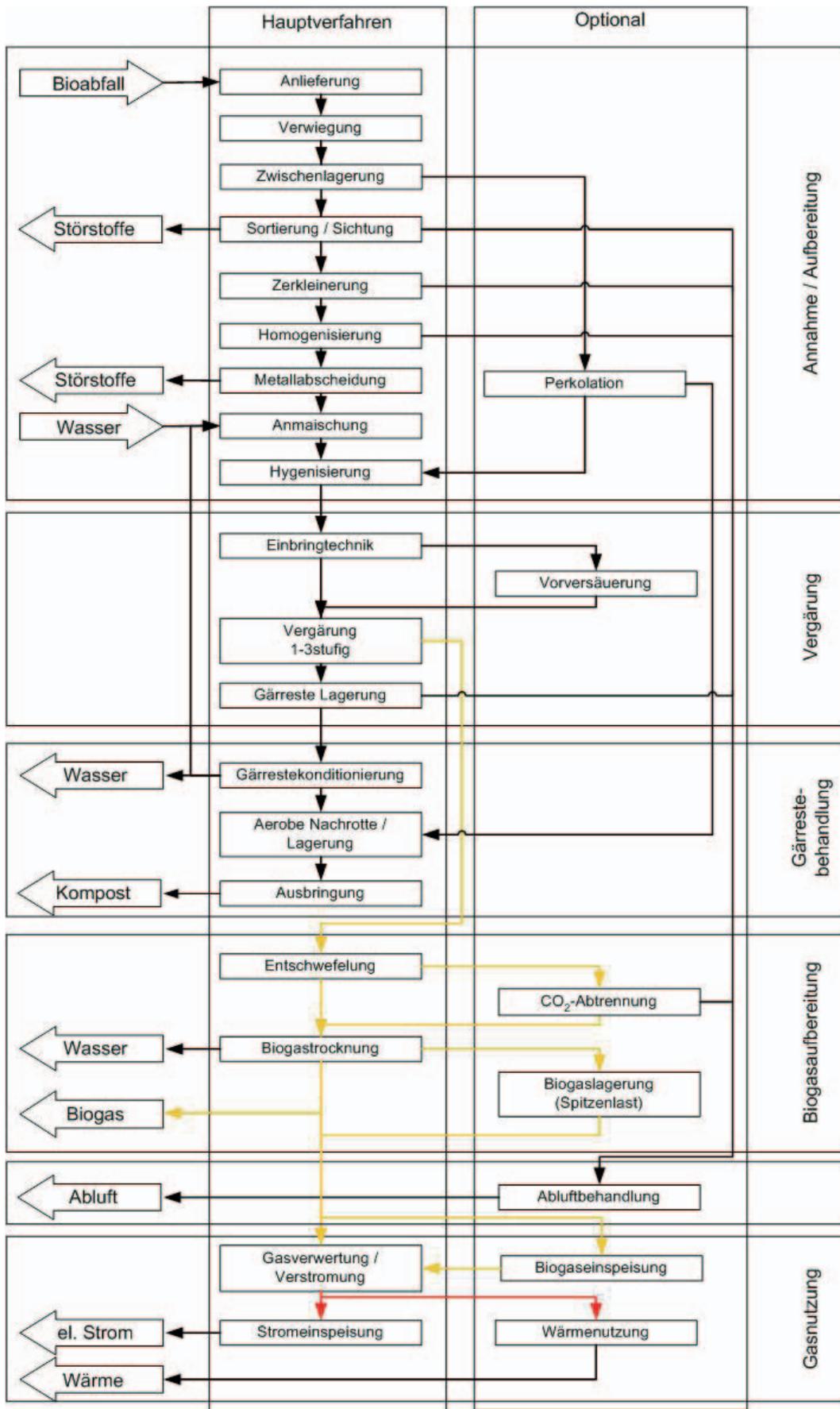


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung einer Anlage zur anaeroben Behandlung von Bioabfällen

Die Fermenter können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden. Vorstufen, wie zum Beispiel Hydrolysestufen, werden meist diskontinuierlich betrieben. Ziel solcher Vorbehandlungsstufen ist es, über eine schnelle Absenkung des pH-Wertes die Prozessbedingungen für die Enzyme der hydrolytischen Bakterien zu senken und damit zusätzliche Energieträger bakterienverfügbar zu machen. Die Temperaturbereiche, in denen die Fermenter zur Vergärung von Bioabfällen betrieben werden, liegen – genau wie im Fall von Anlagen zur Vergärung von Energiepflanzen – in den meisten Fällen im mesophilen, in seltenen Fällen auch im thermophilen Bereich. Fermenter, die im psychophilen Bereich betrieben werden, sind nur vereinzelt anzutreffen. Eine Besonderheit einiger Fermenter, in denen Bioabfälle vergoren werden, ist, dass hier auch Biomasse angereichert werden kann. Dieses geschieht entweder durch Abtrennung von Biomasse und deren Rückführung in den Fermenter, durch Schaffung von Aufwuchsflächen für die bakterielle Biomasse oder durch Aggregation der Biomasse.

Abfälle aus der tierischen oder pflanzlichen landwirtschaftlichen Produktion unterliegen generell den Hygienevorschriften der EU-Hygieneverordnung (EG Nr. 1774/2002) und der Bioabfallverordnung (BioAbfV). Die EU-Hygieneverordnung sieht dabei für tierische Nebenprodukte drei Kategorien vor.

- Kategorie I: enthält transmissible spongiforme Enzephalien-Risikomaterial (z.B: tierseuchenverdächtige Tiere)
- Kategorie II: enthält Material mit hohem tierseuchenhygienischem Risiko, aber auch Material, welches mit umweltschädigenden Stoffen kontaminiert ist. Außerdem sind Magen- und Darminhalt, sowie Wirtschaftsdünger tierischer Herkunft im Sinne des deutschen Düngemittelrechts dieser Kategorie zugeordnet.
- Kategorie III: umfasst Schlachtkörperteile, die genusstauglich für den menschlichen Verzehr sind.

Abfälle der Kategorie I dürfen in Biogasanlagen nicht eingesetzt werden. Abfälle der Kategorie II müssen bei 133°C und 3.000 hPa über zwei Stunden sterilisiert werden. Falls bei Wirtschaftsdünger keine Seuchengefahr vorliegt, kann dieser grundsätzlich von der Sterilisationspflicht ausgenommen werden. Stoffe der Kategorie III müssen bei 70°C über eine Stunde pasteurisiert werden oder nach BioAbfV in einer Anlage thermophil vorbehandelt werden.

Unter die BioAbfV fallen alle in Anhang 1 der Bioabfallverordnung aufgelisteten Stoffe wie z.B. überlagerte Lebensmittel, Schlempen, Bioabfälle etc. Diese Abfälle müssen vor der Ausbringung grundsätzlich so behandelt werden, dass sie als seuchen- und phytohygienisch unbedenklich gelten. Daraus ergeben sich folgende Vorgaben für Biogasanlagen:

- Thermophile Betriebsweise (>55°C) des Fermenters über einen Zeitraum von 24 h und mit einer hydraulischen Verweilzeit von 20 Tagen oder

- Thermische Behandlung des eingesetzten Substrates oder des Outputs bei über 70°C über 60 min oder
- Nachkompostierung des separierten Gärrückstands bei 55°C über zwei Wochen oder 65°C über eine Woche.

Insbesondere die thermophile Betriebsweise oder thermische Vorbehandlung können zu Veränderungen des Biogasertrags führen (vgl. Kapitel 8.4).

Nach der Fermentation muss insbesondere der Gärrest aus der Nassfermentation (Fermentation mit einem Wassergehalt von größer als 85 Masse-% der Frischmasse) einer Entwässerung unterzogen werden. Ziel dieser Entwässerung ist es, die zu transportierende Menge an Gärresten zur Ausbringung zu reduzieren, den anaeroben Abbau der Biomasse zu stoppen und Prozesswasser zurückzugewinnen. Durch geschickte Wahl der Parameter der Entwässerungsstufe können die Nährstoffe je nach Bedarf in die einzelnen Phasen überführt werden. Als Technik kommen Siebbandpressen, Dekanter und Pressschneckenseparatoren zum Einsatz. Mit diesen Techniken kann ein Trockenmassegehalt von 30 - 40 Masse-% der Frischmasse erzielt werden.

Die Ausgestaltung der Nachrotte des Bioabfalls ist abhängig von der Senkung der biologischen Aktivität in der vorgeschalteten Vergärungsstufe. Falls ein großer Teil der bakterienverfügbaren Biomasse hier bereits abgebaut worden ist, ist eine Nachrotte nicht mehr notwendig. Sind noch hohe Anteile vorhanden, muss eine Nachrotte erfolgen. Die Möglichkeit zur Lagerung der Gärreste in der Zeit, in der diese nicht ausgebracht werden dürfen (in der Regel 6 Monate), muss in jedem Fall geschaffen werden. Dabei ist nicht auszuschließen, dass ein aerober Abbauprozess stattfindet. Unterstützen kann man diesen Prozess durch Maßnahmen wie Belüftung, Befeuchtung und Umsetzung des Materials.

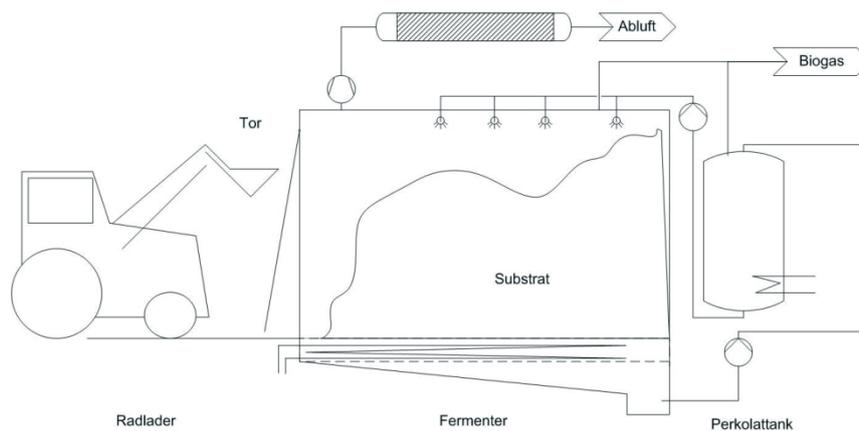
Die Biogasaufbereitung und -verwertung erfolgt anhand der in Kapitel 2.2.2.1 beschriebenen Techniken. Zur Entfernung des Dihydrogensulfates wird meist das Verfahren der biologischen Entschwefelung eingesetzt. Im Falle der Einspeisung des Biogases in das Erdgasnetz wird das Kohlenstoffdioxid durch Druckwasserwäsche, chemische Wäsche oder Druckwechseladsorption entzogen. Alternativ erfolgt eine Verstromung in der herkömmlich bekannten Blockheizkraftwerken.

### 2.2.3 Trockenfermentationsanlagen

Eine Sonderform der anaeroben Fermentation von organischer Biomasse ist die so genannte Trockenfermentation. Dabei deutet der Name des Verfahrens auf einen eigentlichen Widerspruch hin, denn die anaerobe Fermentation ist nur im wässrigen Milieu möglich. Unter der Trockenfermentation wird im Allgemeinen deshalb eine Fermentation von stapelfähigem Substrat mit einem Trockenmassegehalt von über 30 Masse-% verstanden. Die Einführung des Innovationsbonus von 2 €-Cent für die Trockenfermentation im EEG 2004 haben zu Verwirrungen bei der Abgrenzung der Technologie geführt, weshalb dieser Bonus in der Novelle des EEG in 2009 nicht mehr gewährt werden wird.

Dieser Bonus hat auch im Bereich der Technologie zu zahlreichen Neuentwicklungen geführt. Viele dieser Verfahren sind allerdings zwischen Nass- und Trockenvergärungsverfahren angesiedelt, da sie die organische Masse in einen pumpfähigen Zustand überführen, in konventionellen Fermentern vergären und anschließend im flüssigen Zustand auf die Felder ausbringen. Auf diese Verfahren soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da sie im oberen Teil des Kapitels abgehandelt worden sind.

Grundsätzlich lassen sich die Trockenfermentationsverfahren in diskontinuierliche und kontinuierliche Verfahren unterteilen. Als diskontinuierliche Verfahren werden hauptsächlich Perkolationsverfahren eingesetzt (vgl. Abbildung 2.20).

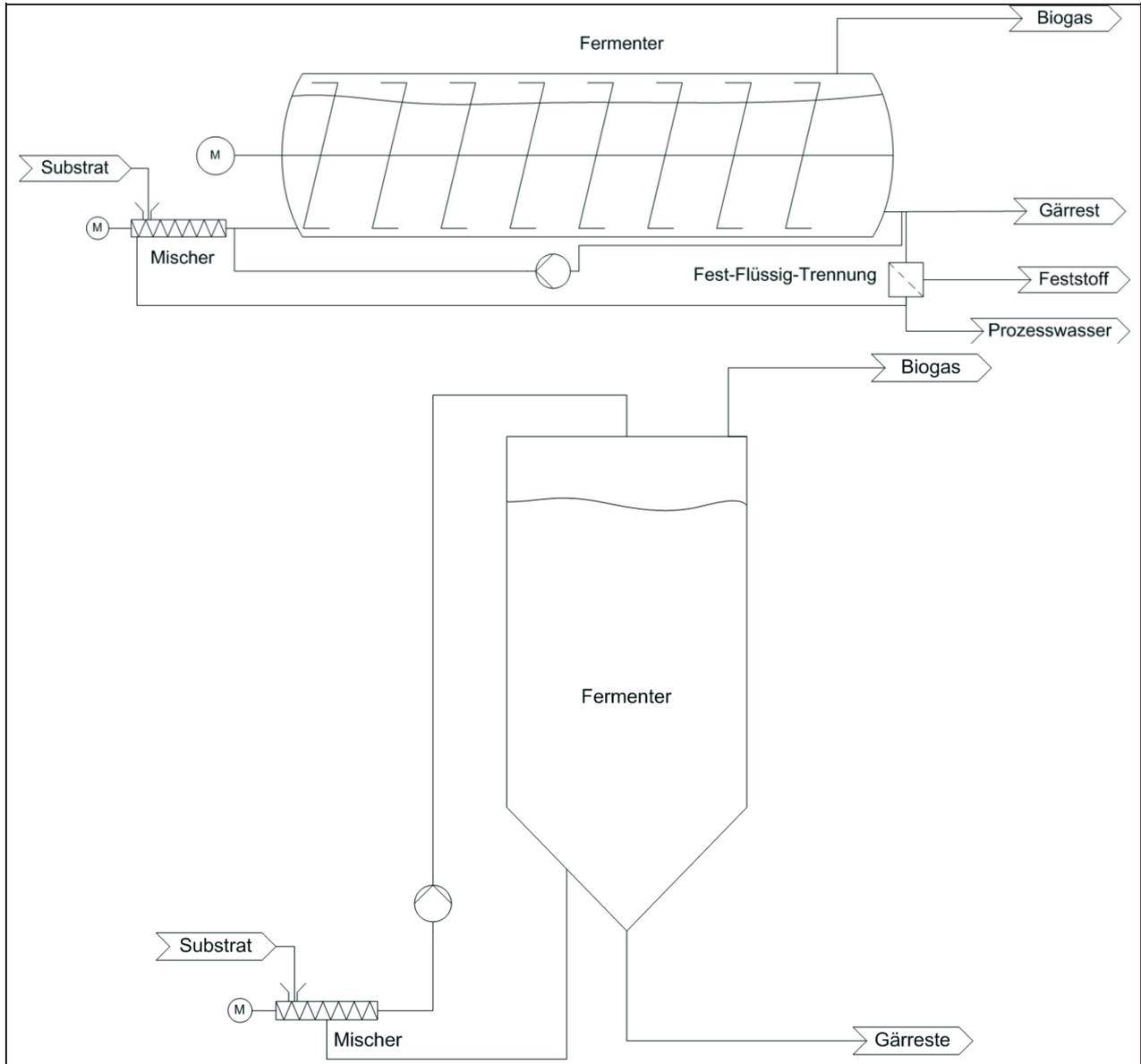


**Abbildung 2.20: diskontinuierliches Trockenfermentationsverfahren [WEILAND 2008]**

Im Erprobungsbetrieb sind derzeit noch so genannte Überstauverfahren zu finden. Um bei den diskontinuierlichen Verfahren einen gleich bleibenden Gasvolumenstrom sicher zu stellen, ist eine zeitlich versetzte Inbetriebnahme mehrerer Batchfermenter notwendig. Bei den Perkolationsverfahren wird das Substrat meist in garagenähnliche Fermenter mit Hilfe von Radladern eingefüllt und über die Zeit der Fermentation regelmäßig mit Perkolationsflüssigkeit besprüht. Die Befülltechnik bedingt, dass das Fermentervolumen meist nur zu 2/3 ausgenutzt werden kann. Der Perkolationsstank dient je nach Verfahrenskonzept als Zwischenspeicher oder als zusätzlicher Methanreaktor, der dann auch als Hochleistungsfermenter mit entsprechenden Einbauten ausgestaltet werden kann. Eine Erwärmung des Substrates erfolgt in der Regel über einen aeroben Abbau und der damit verbundenen Selbsterhitzung zu Beginn der Behandlung statt. Zum Animpfen des Inputmaterials dient zum einen die Perkolationsflüssigkeit und zum anderen das Zurückführen von Gärrückstand. Hier muss je nach Ausgangsmaterial von einer Masse von 30 -70 % ausgegangen werden. Dies führt dazu, dass die resultierende Raumbelastung im Bereich der klassischen Naßvergärungsverfahren liegt [WEILAND 2008]. Einen großen Nachteil haben die diskontinuierlichen Verfahren insbesondere bei der Beschickung und Inbetriebnahme, da hier Methan- und Geruchsemissionen durch die Arbeiten oder durch das Schwachgas zu Beginn der Fermentation auftreten.

Die Überstauverfahren arbeiten nach einem ähnlichen Prinzip wie die Perkolationsverfahren, nur dass hier der Feststoff nicht von oben berieselt, sondern von unten mit Flüssigkeit überstaut wird.

Die kontinuierlichen Verfahren sind im Wesentlichen Technologien, die zur anaeroben Behandlung von Bio- und Restabfall entwickelt worden sind. Sie resultieren auf Fermentern, die entweder mit einem horizontalen oder vertikalen Pfropfenstrom durchströmt werden. Die grundlegende Anlagentechnik der beiden Verfahren ist in Abbildung 2.21 dargestellt.



**Abbildung 2.21: Kontinuierliche Trockenfermentationsverfahren**

Der horizontale Pfropfenstrom wird durch verschiedene Rührwerke sichergestellt, während der vertikale Pfropfenstrom auf der Schwerkraft resultiert. Beide Systeme kommen wiederum nicht ohne einen gewissen Anteil an Rezyklat als Animpfmateriale aus, weshalb eine Rückführung des Gärrestes notwendig ist.

### 2.3 Anforderungen an praxisnahe Biogasertragsuntersuchungen

Aus der Beschreibung der in der Praxis eingesetzten Techniken und Substrate lassen sich Schlüsse auf ein möglichst einheitliches, praxisnahes Testsystem für den Biogasertrag ziehen.

Aufgrund des hohen Potentials der Abfallbiomasse muss ein Testsystem auch für die Analyse dieser Stoffe verwendbar sein. Diese vergleichsweise heterogenen zusammengesetzten Stoffe erfordern Eigenschaften wie hohe Probeneinwaagen, um eine repräsentative Probeneinwaage zu ermöglichen, eine hohe Toleranz gegenüber Störstoffen und bei vereinzelt Stoffen außerdem eine geringe Neigung zur Schaumbildung.

In der Praxis kommen am häufigsten kontinuierlich betriebene Nassvergärungsanlagen mit mehreren Stufen zum Einsatz. Für ein Testsystem bietet sich eine ähnliche Anlagenkonfiguration an. Allerdings sind hierbei zwei Punkte zu beachten, die maßgeblich dazu beitragen, dass ein kontinuierlicher Test nur unter extrem hohem Aufwand möglich ist. Im Falle kontinuierlicher Tests muss mit einem Inokulat gearbeitet werden. Um den Einfluss dieses Inokulates zu entfernen, sind in der Regel drei Volumenwechsel erforderlich. Würde man in diesem Fall die Praxisbedingungen auf ein Testsystem übertragen, könnte man mit einer Verweilzeit von 60 Tagen (über die Hälfte der Anlagen liegt über dieser Verweilzeit) erst nach 180 Tagen mit der Bilanzierung des Testsystems beginnen.

Eine repräsentative Probeneinwaage aus der Grundgesamtheit des zu beprobenden Materials ist bei kontinuierlichen als auch diskontinuierlichen Testsystemen von hoher Bedeutung. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten, um dieses sicherzustellen. Die Probeneinwaage kann soweit erhöht werden, dass mit den bekannten Techniken (vgl. Kapitel 4.1) eine repräsentative Probennahme möglich ist. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Probe soweit aufzuarbeiten (zerkleinern und homogenisieren), dass eine Übertragung der Eigenschaften der Grundgesamtheit der zu beprobenden Menge in die Probe erfolgt. Allerdings ist anzumerken, dass die Wahl des Verfahrens einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis hat. Um ein praxisnahes Testsystem zu betreiben, ist demnach die erste Variante zu wählen. Die Masse der möglichen Probeneinwaage ist abhängig von der Bakteriendichte des Inokulums ( $\sigma_{TM}$  Verhältnis Inokulum/Probe), dem Trockenmasseverhältnis im Fermenter (laut VDI 4630  $<10$  Masse-% der Frischmasse) und dem Fermentervolumen. Während die Variation der Bakteriendichte im Inokulum und die Trockenmasseverhältnisse im Fermenter nicht unbegrenzt zu beeinflussen sind, kann in den meisten Fällen lediglich die Größe des Fermenters variiert werden. Da zusätzlich eine repräsentative Probeneinwaage in starker Abhängigkeit von der Homogenität des Einsatzstoffes ist, gilt generell, dass eine höhere Probeneinwaage zu nutzen ist, je heterogener das Substrat ist. Damit verbunden muss auch das Fermentervolumen steigen. Aus Gründen der Praktikabilität muss demnach in der Praxis ein Kompromiss aus hoher Probeneinwaage und händelbaren Fermentergrößen gefunden werden.

Eine psychrophile Betriebsweise kommt in der Praxis kaum vor. Da auch die thermophile Betriebsweise eine nur untergeordnete Rolle spielt, bietet sich für ein praxisnahes Testsystem eine mesophile Betriebsweise an.

Obwohl die Betrachtung der in der Praxis angewandten Technologien wichtige Anhaltspunkte für ein praxisnahes Testsystem liefern kann, gilt, dass einige Fragestellungen, insbesondere unter der Prämisse, dass ein kontinuierlicher Test nicht möglich ist, nicht abschließend

zu klären sind. Einer dieser Punkt ist zum Beispiel die Verweilzeit. Die mittleren hydraulischen Verweilzeiten in den Biogasanlagen variieren in den Praxisanlagen sehr stark. Zusätzlich gilt bei kontinuierlichen Anlagen, dass die tatsächlichen Verweilzeiten durch evtl. auftretende Kurzschlussströmungen innerhalb einer Anlage extrem variieren können. Für ein praxisnahes Testsystem gibt es generell zwei Möglichkeiten zur Bestimmung der Verweilzeit. Man kann entweder eine Verweilzeit festlegen (ähnlich dem  $GB_{21}$ ) oder ein Abbruchkriterium einführen. Diese Fragestellung soll anhand der in der Arbeit erhobenen Daten behandelt werden. Ein weiterer Forschungsbereich, dessen Ergebnisse nicht direkt von kontinuierlichen Systemen auf diskontinuierliche Systeme zu übertragen sind und direkt mit der Verweilzeit zusammen hängen, ist die Frage der Raumbelastung. Auch Fragestellungen der Verfahrenstechnik, wie z.B. Rührintensität, Behältergeometrie oder Trockenmassegehalt im Fermenter bedürfen weitergehender Untersuchungen.

### 3 Theoretische Modelle zur Bestimmung der Biogas- bzw. Methanerträge

Die Bestimmung des theoretischen Biogas- bzw. Methanertrags ist durch verschiedene Modelle möglich. In diesem Kapitel sollen diese Methoden vorgestellt werden. Grundlage aller theoretischen Modelle ist die chemische Zusammensetzung der zu behandelnden Biomasse. Aus diesem Grund erfolgt zunächst ein Überblick über die generelle Zusammensetzung der beiden in Biogasprozessen eingesetzten Biomassearten. Anschließend werden die verschiedenen Modelle zur Bestimmung des theoretischen Biogas- bzw. Methanertrags vorgestellt.

#### 3.1 Zusammensetzung von Energiepflanzen und Bioabfällen

##### 3.1.1 Energiepflanzen

Wie alle Arten von Biomasse bestehen auch die Energiepflanzen aus Kohlenhydraten, Proteinen und Lipiden. **Kohlenhydrate** gehören zu der Gruppe von Biomolekülen, die aus Carbonylverbindungen (Kohlenstoff mit doppelt gebundenem Sauerstoffatom) und mehreren Hydroxylgruppen (-OH) bestehen. Die Gruppe der Kohlenhydrate lässt sich weiter in Monosaccharide, Oligosaccharide und Polysaccharide unterteilen.

Zu den pflanzlichen Monosacchariden zählen insbesondere Ribose oder auch Aldopentose, deren Vertreter (D-Xylose und L-Arabinose) als Bausteine in pflanzlichen Zellwänden vorkommen. Weiter sind die Glukose, die zur Gruppe der Aldohehexosen gehört, und Fructose, der Gruppe der Ketopentosen angehörend, von großer Bedeutung. Glukose nimmt in der Pflanze vornehmlich die Aufgabe des Speicherstoffs ein, dagegen ist die Fruktose ein Zwischenprodukt der Photosynthese [KOOLMAN 1998].

Verknüpft man die anomere Hydroxy-Gruppe eines Monosaccharids glycosidisch mit einer der OH-Gruppen eines weiteren Zuckers, erhält man ein Disaccharid. Die beiden wichtigsten pflanzlichen Disaccharide sind die Saccharose, eine Transportform des Zuckers in der Pflanze sowie die Maltose, ein Abbauprodukt der Stärke. Die Saccharose besteht aus einer Verknüpfung von Fruktose und Glukose, während die Maltose aus zwei miteinander verknüpften Glukosemolekülen besteht.

Als wichtigste Vertreter der pflanzlichen Polysaccharide sind die Cellulose, das Xyloglucan, das Arabinan, das Inulin und die Stärke zu nennen. Wobei die Stärke wiederum aus Amylose und Amylopectin zusammengesetzt ist. Cellulose besteht aus durch Polymerisation aneinander gereihten Glukoseresten. Xyloglucane setzen sich zusammen aus einer Glucose-Hauptkette und Seitenketten, bestehend aus Mono-, Di- und Trisacchariden. Wohingegen Inulin aus einem Zusammenschluss mehrerer hundert Fruktosemoleküle besteht. Amylose besteht aus einer unverzweigten Kette von Glukosemolekülen, das wasserunlösliche Aminopectin hingegen aus einer verzweigten Kette von Glukoseresten.

**Proteine** sind aus Aminosäuren verknüpfte, lineare Makromoleküle. Im Organismus findet sich eine Vielzahl von unterschiedlichen Proteinen. Sie nehmen die Aufgaben der Strukturbil-

derung, des Transportes, des Schutzes, der Abwehr, der Steuerung bzw. Regelung des Organismus, der Katalyse, der Bewegung und der Speicherung wahr. Aminosäuren oder genauer Aminocarbonsäuren bestehen wiederum aus einer Aminogruppe ( $-\text{NH}_2$ ) und aus mindestens einer Carboxylgruppe ( $-\text{COOH}$ ).

**Lipide** sind Kohlenwasserstoffe, die in Wasser nicht oder nur sehr schwer löslich sind. Unterteilt werden die Lipide in hydrolysierbare und nicht hydrolysierbare Lipide. Zu den hydrolysierbaren Lipiden gehören unter anderem einfache Ester, Fette, Wachse (bestehend aus Fettalkohol und Fettsäuren) und Stereoester (bestehend aus Sterol und Fettsäuren). Fette, die wichtigsten Vertreter der Lipide in Pflanzen, sind Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Propan-1,2,3-triol (Glycerin) und unterschiedlichen Fettsäuren. Unter Fettsäuren versteht man Carbonsäuren (Kohlenstoff mit einem doppelt gebundenen Sauerstoffatom und einer Hydroxyl-Gruppe) mit einer Kohlenwasserstoffkette ab etwa vier Kohlenstoffatomen.

Diese Zusammensetzung schwankt je nach Pflanzenart, Reifestadium und möglicher Vorbehandlung sehr stark. Tabelle 3.1 zeigt einen Überblick über Beispiele von verschiedenen Energiepflanzen.

**Tabelle 3.1: Beispielhafte biochemische Zusammensetzung verschiedener Energiepflanzen**

Energiepflanze	Gehalt an Kohlenhydraten [Masse-% TM]	Gehalt an Proteinen [Masse-% TM]	Gehalt an Lipiden [Masse-% TM]
Mais	85 – 87	5 – 7,5	3,0 – 3,5
Sonnenblume	ca. 75	ca. 7	ca. 7
Roggen GPS	81 – 86	11 – 14	3,5 – 4,5
Hirse	ca. 83	ca. 8	ca. 1
Zuckerrübe	ca. 93	ca. 6,5	ca. 0,5
Wiesengras	75 – 85	11 – 21	3,0 – 4,0
Klee	75 – 81	15 – 21	3,0 – 4,0

### 3.1.2 Bioabfall

Über die Zusammensetzung von Bioabfällen ist nur sehr wenig bekannt. Dies liegt zum einen sicher daran, dass die Zusammensetzung je nach Sammelgebiet, Jahreszeit, Wohn- und Bevölkerungsstruktur, Sammelsystem sowie nicht zuletzt der Öffentlichkeitsarbeit sehr stark schwanken kann. Weiter war es in der Vergangenheit für eine Behandlung in Kompostierungsanlagen nicht unbedingt notwendig, die stoffliche Zusammensetzung genau zu kennen. Mit den Möglichkeiten, Bioabfälle auch in Vergärungsanlagen einzusetzen, steigt das Interesse, die stoffliche Zusammensetzung genauer zu ermitteln, um mögliche Biogaserträge kalkulieren zu können. Die wenigen existierenden Daten dazu sind von Stadtmüller [STADTMÜLLER 2004] zusammengefasst worden. Demnach bestehen Bioabfälle im Mittel zu etwa 90 Masse-% der Feuchtmasse aus organischer Substanz. Dazu kommen noch etwa 2-4 Masse-% FM Papier und Pappe. Der Störstoffanteil liegt bei 3-8 Masse-% FM, wobei

1-2 Masse-% aus Kunststoff und Textilien, 1-2 Masse-% aus Feinanteil (< 10 mm) und 0,5 -2 Masse-% aus einer Restfraktion, welche aus Glas, Eisen- und Nichteisenmetallen sowie Pappverbundstoffen zusammengesetzt ist, besteht. Die 90 Masse-% organischer Anteil beinhalten eine Vielzahl von Stoffen. Hier sind hauptsächlich Baum-, Strauch- und Blumenschnitt, Obst und Gemüsereste, Speisereste sowie Tee- und Kaffeereste zu nennen.

Bei Betrachtung der chemischen Zusammensetzung werden oft nur die für die Bodenkunde und Pflanzenernährung wichtigen Parameter berücksichtigt. Tabelle 3.2 zeigt eine Übersicht dieser Inhaltsstoffe in wichtigen Bioabfallsortimenten.

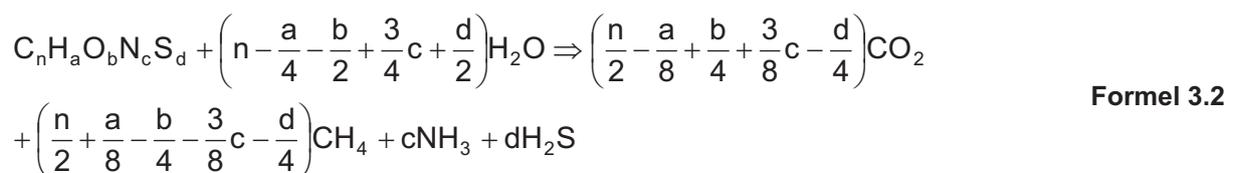
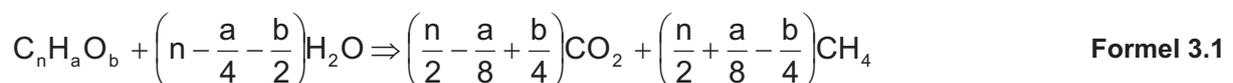
**Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung von verschiedenen Bioabfallsortimenten [STADTMÜLLER 2004]**

Bioabfall-sortiment	Glühverlust [Masse-% TM]	C/N – Verhältnis [ ]	N [Masse-% TM]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [Masse-% TM]	K <sub>2</sub> O [Masse-% TM]	CaO [Masse-% TM]	MgO [Masse-% TM]
Küchenabfälle	20 – 80	12 – 20	0,6 – 2,2	0,3 – 1,5	0,4 – 1,8	0,5 – 4,8	0,5 – 2,1
Bioabfälle	30 – 70	10 – 25	0,6 – 2,7	0,4 – 1,4	0,5 – 1,6	0,5 – 1,6	0,5 – 2,0
Garten- und Grünabfälle	15 – 75	20 – 60	0,3 – 2,0	0,1 – 2,3	0,4 – 3,4	0,4 – 1,2	0,2 – 1,5
Laub	80	20 – 60	0,2 – 0,5				

Aus diesen Werten lassen sich keine Rückschlüsse auf Erträge an Biogas bzw. Methan ziehen. Hier besteht ein hoher Forschungsbedarf; nicht zuletzt, um ein gezieltes Stoffstrommanagement der Verwertungswege vornehmen zu können.

### 3.2 Stöchiometrisches Modell der Reduzierung von Kohlenstoff zu Methan nach Buswell mit der Erweiterung nach Boyle

Zur theoretischen Bestimmung der Gasmenge und deren Zusammensetzung existiert die allgemeine Formel (vgl. Formel 3.1) von Buswell [BUSWELL 1936], die durch Boyle (vgl. Formel 3.2) ergänzt wurde [BOYLE 1977].



Auf diesem stöchiometrischen Modell basieren nahezu alle theoretischen Berechnungen der Biogas- bzw. der Methanausbeute. Von diesem maximalen theoretischen Ertragspotential muss noch die organische Masse abgezogen werden, die nicht für den bakteriellen Abbau verfügbar ist. Hierbei handelt es sich nach den Aussagen der Autoren [SCHERER 1995] und

[HÖLKER 2007] hauptsächlich um das Lignin und die in Lignin eingebaute Cellulose, die Lignocellulose. Begründet ist diese Vermutung darin, dass davon ausgegangen wird, dass Lignin unter anaeroben Bedingungen nicht abgebaut werden kann [SCHERER 1995]. Zusätzlich ist der Anteil des Kohlenstoffs von dem theoretischen Potential abzuziehen, der für den bakterieneigenen Anabolismus verbraucht wird und somit nicht mehr für die katabolische Umsetzung zur Verfügung steht. Dieser Verbrauch liegt laut der Kohlenstoffbilanz des anaeroben Abbaus [nach CHEMIEL 1991; GREPMEIER 2002, WEILAND 2001] bei zirka 10 %.

### 3.3 Berechnung des theoretischen Biogas- bzw. Methanertrags aus den biochemischen Metaboliten

Nach der Theorie von Boyle und Buswell und der in Pflanzen enthaltenen Stoffe (vgl. Kapitel 3.1 und 3.2), eignen sich alle Arten von Biomasse, deren Hauptkomponenten Kohlenhydrate, Proteine, Fette, Cellulose und Hemicellulosen sind, zur Biogasgewinnung. Der Einfluss dieser Stoffgruppen ist für die Biogaszusammensetzung von entscheidender Bedeutung. Als Basis zur näherungsweise Berechnung der maximal theoretischen Gasausbeuten von landwirtschaftlichen Futtermitteln existiert in der Wissenschaft der Ansatz von U. Keymer und A. Schilcher [MITTERLEITNER 1999], dessen Grundlage die von Kleemann/Meliss [KLEEMANN 1993], Weiland [WEILAND 2001] und Baserga [BASERGA 1998] ermittelten Biogasausbeuten (vgl. Tabelle 3.3) der Stoffgruppen sind.

**Tabelle 3.3: Gasausbeuten der Stoffgruppen**

	Kleemann / Meliss [MITTERLEITNER 1999]		Baserga [BASERGA 1998]		Weiland [WEILAND 2001]	
	Menge Biogas $\left[ \frac{l}{kg TM} \right]$	Methan- gehalt [%]	Menge Biogas $\left[ \frac{l}{kg TM} \right]$	Methan- gehalt [%]	Menge Biogas $\left[ \frac{l}{kg oTM} \right]$	Methan- gehalt [Vol. - %]
Proteine	700	70	700	71	600 – 700	70 – 75
Fette	1.200	67	1.250	68	1.000 – 1.250	68 - 73
Kohlenhy- drate	800	50	790	50	700 – 800	50 – 55

Tabelle 3.4 zeigt eine Übersicht der wichtigsten in Pflanzen vorkommenden und damit für den Biogasprozess relevanten Kohlenhydrate, Proteine und Fette bzw. Fettsäuren mit dem maximalen stöchiometrischen Biogasertrag und Methangehalt nach Boyle [BOYLE 1977].

**Tabelle 3.4: Für den Biogasprozess wichtige, organische Verbindungen und deren theoretisches Biogas- bzw. Methanbildungspotential**

Stoff- gruppe	Substanz		Summen- formel	theo. Biogas- ertrag (CH <sub>4</sub> & CO <sub>2</sub> )  $\left[ \frac{l_N}{kg} \right]$	Methan- gehalt
	Trivialname	IUPAC- Nomenklatur			
Fettsäure	Essigsäure	Ethansäure	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	746,745	50,0%
Alkohol	Glycerin	Propantriol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	730,136	58,3%
Fettsäure	Propionsäure	Propansäure	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	907,696	58,3%
Fettsäure	Milchsäure	2-Hydropropansäure	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	746,475	50,0%
Protein	D/L-Cystein	2-Amino-3- mercapto- propansäure	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N <sub>1</sub> S <sub>1</sub>	601,259	38,5%
Fettsäure	Buttersäure	Butansäure	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1.017,583	62,5%
Kohlenh.	Ribose	D,D,D-Aldopentose	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	746,475	50,0%
Fettsäure	Valeriansäure	Pentansäure	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	1.097,287	65,0
Protein	Valin	2-Amino-3-methyl- butansäure	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	956,650	60,0%
Fettsäure	Capronsäure	Hexansäure	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	1.157,742	66,7%
Kohlenh.		Cellulose	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	829,414	50,0%
Kohlenh.		Glukose	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	746,475	50,0%
Protein	Leucin	2-Amino-4-methyl- pentan-1-säure	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N <sub>1</sub>	1.025,223	62,5%
Fettsäure	Caprylsäure	Oktansäure	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	1.243,370	68,8%
Fettsäure	Caprinsäure	Decansäure	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	1.301,110	70,0%
Fettsäure	Laurinsäure	Dodecansäure	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	1.342,677	70,8%
Kohlenh.	Saccharose	2-β-D- Fructofuranosyl-1-α- D-Glucopyranosid	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	785,762	50,0%
Fettsäure	Myristinsäure	Tetradecansäure	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	1.374,032	71,4%
Fettsäure	Palmitinsäure	Hexadecansäure	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.398,527	71,9%
Fettsäure	Ölsäure	Z-9-Octadecensäure	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	1.428,311	70,8%
Fettsäure	Linolsäure	(cis,cis)-Octadeca- 9,12-diensäure	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.438,577	69,4%
Fettsäure	Linolensäure	(all-cis)-Octadeca- 9,12,15-triensäure	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	1.448,992	68,1%
Fettsäure	Stearinsäure	Octadecansäure	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	1.418,190	72,2%
Fettsäure	Arachinsäure	Eicosansäure	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	1.434,324	72,5%

Stoff- gruppe	Substanz		Summen- formel	theo. Biogas- ertrag (CH <sub>4</sub> & CO <sub>2</sub> ) $\left[ \frac{l_N}{kg} \right]$	Methan- gehalt
	Trivialname	IUPAC- Nomenklatur			
Fettsäure	Arachidonsäure	5,8,11,14- Eicosatetraensäure	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.472,308	67,5%
Fettsäure	Erucasäure	cis-13- Docosensäure	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	1.456,419	71,6%
Fettsäure	Behensäure	Docosansäure	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	1.447,799	72,7%
Fettsäure	Lignocerinsäure	Tetracosansäure	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	1.459,224	72,9%
Fettsäure	Nervensäure		C <sub>24</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	1.467,247	71,9%

Der durchschnittliche Biogasertrag für alle in Tabelle 3.4 aufgelisteten Kohlenhydrate liegt bei  $777 l_N kg^{-1} oTM$  mit einem Methangehalt von 50 %, für Proteine bei  $861 l_N kg^{-1} oTM$  und einem Methangehalt von 54 % sowie für Fettsäuren bei  $1.380 l_N kg^{-1} oTM$  und einem Methangehalt von 70 %. Diese theoretische Untersuchung untermauert damit die theoretisch möglichen Biogas- und Methanerträge aus Tabelle 3.3.

Die maximalen theoretischen Biogaserträge unterliegen Ansätzen für die Verdaulichkeit der einzelnen Stoffgruppen für Bakterien. Die bis zum jetzigen Zeitpunkt existierenden Ansätze für die Verdauung basieren auf der Annahme, dass die Umsetzungs- und Abbauprozesse ähnlich verlaufen wie im Rinderpansen [GRUBER 2003]. Aus diesem Grund sind die in Tabelle 3.5 aufgezeigten Verdauungsquoten für Grassilage (angewelkt, 1. Schnitt, Mitte der Blüte) von Rutzmoser [RUTZMOSER 2002] und für Silomais (beginnende Teigreife, körnerreich) von Weiland [WEILAND 2001] in Rinderpansen ermittelten worden.

**Tabelle 3.5: Verdauungsquoten der Metabolite [RUTZMOSER 2002, WEILAND 2001]**

	<b>Grassilage [RUTZMOSER 2002]</b>	<b>Maissilage [WEILAND 2001]</b>
TM [Masse-% FM]	40	29
Rohfaser $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg TM}} \right]$	293	185
VQ <sub>XF</sub> [%]	74	63
NfE $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg TM}} \right]$	436	628
VQ <sub>NfE</sub> [%]	70	78
Rohprotein $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg TM}} \right]$	132	92
VQ <sub>XP</sub> [%]	65	57
Rohfett $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg TM}} \right]$	37	42
VQ <sub>XL</sub> [%]	66	82

VQ<sub>XF</sub> = Verdauungsquote Rohfasern

NfE = stickstofffreie Extraktstoffe (Kohlenhydrate)

VQ<sub>NfE</sub> = Verdauungsquote stickstofffreie Extraktstoffe (Kohlenhydrate)

VQ<sub>XP</sub> = Verdauungsquote Rohprotein

VQ<sub>XL</sub> = Verdauungsquote Rohfett

Berechnet man mit Hilfe dieses Modells den Biogasertrag, so liegt der theoretische Ertrag meist weit unter dem in der Praxis ermittelten Ertrag. Dies liegt unter anderem daran, dass die Abläufe sich in Rinderpansen und Biogasanlagen zwar ähneln, sich aber im Detail sehr stark unterscheiden. Deshalb findet dieses Berechnungsmodell in der Praxis derzeit keine umfangreiche Anwendung.

Aus diesem Grund wird derzeit intensiv an einer Anpassung der Verdauungsquoten gearbeitet. Zum einen arbeitet Amon [AMON 2007] an einem sogenannten Methanenergiewertmode (MEWM). Innerhalb seiner Arbeiten sind insgesamt 114 Maisproben im Batchtest mit der Methode nach Kapitel 4.3.1 untersucht und dem Biogasertrag nach dem MEWM1, MEWM2 und MEWM3 gegenübergestellt worden. Tabelle 3.6 zeigt die verschiedenen Methanenergiewertmodelle inklusive statistischem Zusammenhang zu den praktisch bestimmten Biogaserträgen.

Tabelle 3.6: Methanenergiewertmodell nach Amon [AMON 2007]

Modelle	Regressionsgleichung	n	R <sup>2</sup>	Signifi.
MEWM1	$CH_4 = 217,47(\pm 38,85) + 18,56(\pm 3,54) \cdot XP - 9,05(\pm 4,9) \cdot XL - 0,01(\pm 1,06) \cdot XF - 9,39(\pm 6,53) \cdot XA$	114	0,27	<0,001
MEWM2	$CH_4 = 290,24(\pm 74,03) + 12,42(\pm 3,46) \cdot XP - 13,48(\pm 5,58) \cdot XL - 1,95(\pm 2,11) \cdot ADL + 0,10(\pm 0,71) \cdot HCEL - 1,69(\pm 1,24) \cdot CEL - 0,30(\pm 0,77) \cdot STK + 5,05(\pm 1,18) \cdot ZUC$	114	0,40	<0,001
MEWM3	$CH_4 = 255,65(\pm 53,75) - 1,46(\pm 0,60) \cdot XA + 27,85(\pm 13,95) \cdot \frac{XP}{BE} + 8,88(\pm 26,8) \cdot \frac{XP}{ADL} - 28,23(\pm 23,00) \cdot \frac{HCEL}{ADL} - 3,13(\pm 5,26) \cdot \frac{CEL}{ADL} - 3,42(\pm 2,97) \cdot \frac{STK}{ADL} + 26,24(\pm 5,84) \cdot \frac{ZUC}{ADL}$	114	0,49	<0,001

mit:

$$CH_4 = \text{Methanertrag} \left[ \frac{I_N}{\text{kg oTM}} \right]$$

XP = Rohprotein

XL = Rohfett

XF = Rohfaser

XA = Rohasche

ADL = Acid detergent lignin

HCEL = Hemicellulose

CEL = Cellulose

STK = Stärke

ZUC = Zucker

BE = Bruttoenergie

Für Hirse und Getreide ergeben sich die in Tabelle 3.7 dargestellten Determinationskoeffizienten für das von Amon entwickelte Methanenergiewertmodell.

Tabelle 3.7: Statistischer Zusammenhang zwischen den von Amon entwickelten Methanenergiewertmodellen und den praktisch bestimmten Methanerträgen verschiedener Arten [AMON 2007]

	N	R <sup>2</sup> nach MEWM1	R <sup>2</sup> nach MEWM2
Hirse	34	0,0576	0,4789
Getreide	13	0,2097	0,7465

Die Determinationskoeffizienten und die Signifikanzanalysen zeigen eindeutig, dass die Ergebnisse zu keiner befriedigenden Lösung des Problems geführt haben und weitere Verbes-

serungen erforderlich sind. Sinnvoll an dem MEWM 2 und 3 erscheint, dass der Anteil des Lignin, gemessen als ADL, sich negativ auf den Biogasertrag auswirkt.

Zu besseren Ergebnissen ist Kaiser [KAISER 2007] bei den Arbeiten zu seiner Dissertation gekommen. Von ihm wurden insgesamt 206 frische und silierte Proben (unterschiedlicher Arten) in Dreifachbestimmung mit der in Kapitel 4.3.5 dargestellten Methode untersucht. Die Bestimmung der Methankonzentration im Biogas erfolgt bei dem System nach folgender Methode: Die Biogaserträge werden über Milligascounter<sup>®</sup> aus jedem Fermenter einzeln ermittelt. Anschließend wird das Biogas aus den Fermentern der Dreifachbestimmung in einen Gassack geleitet. Aus dieser Mischprobe wird anschließend die Methankonzentration bestimmt. Dies führt dazu, dass bei Angabe des Methanertrags im eigentlichen Sinn nur eine Einfachbestimmung vorliegt, welche in die Auswertung dreimal eingeht.

Zusätzlich wurden das Input- und Outputsubstrat einer erweiterten Weender Futtermittelanalytik unterzogen. Aus den Ergebnissen wurde mit Hilfe des von Kaiser entwickelten Modells (Formel 3.3 zur Bestimmung des Biogasertrags und Formel 3.4 zur Bestimmung des Methanertrags) ein theoretischer Biogasertrag ermittelt und dem praktisch ermittelten Biogasertrag gegenüber gestellt.

$$y_{BG} = 0,719 \cdot XP_a + 1,768 \cdot XL_a + 0,685 \cdot XF_a + 0,871 \cdot HCEL_a + 0,914 \cdot CEL_a \quad \text{Formel 3.3}$$

$$y_{CH_4} = 0,454 \cdot XP_a + 1,442 \cdot XL_a + 0,352 \cdot XF_a + 0,564 \cdot HCEL_a + 0,432 \cdot CEL_a \quad \text{Formel 3.4}$$

mit:

$$y_{BG} = \text{Biogasertrag} \left[ \frac{l}{kg} \right]$$

$$y_{CH_4} = \text{Methanertrag} \left[ \frac{l}{kg} \right]$$

$$XP_a = \text{abgebautes Rohprotein} \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

$$XL_a = \text{abgebautes Rohfett} \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

$$XF_a = \text{abgebaute Rohfaser} \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

$$HCEL_a = \text{abgebaute Hemicellulose} \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

$$CEL_a = \text{abgebaute Cellulose} \left[ \frac{g}{kg} \right]$$

Für die Bestimmung des theoretischen Biogasertrags im Vergleich zum praktischen Biogasertrag konnten Korrelationen mit einem Determinationskoeffizienten  $R^2$  von 0,98 und für die theoretische Bestimmung des Methanertrags eine Korrelationen mit einem Determinations-

koeffizienten  $R^2$  von 0,98 gefunden werden [KAISER 2008]. Da in die Untersuchung nur der abgebaute Anteil (d.h. die Differenz der Input- und Outputanalyse) eingeflossen sind, haben die Untersuchungen zu besseren Determinationskoeffizienten als sie durch Ammon [AMON-2007] und Fritz (vgl. Kapitel 7) ermittelt wurden, führen können. Weil sich die entwickelten und dargestellten Korrelationsformeln nicht auf das Inputsubstrat beziehen, sind die Einflüsse der Verdaulichkeit nicht berücksichtigt worden. Es ist deshalb nicht möglich, mit Hilfe der Formeln aus einer Analyse der Inputstoffe auf den theoretischen Gasertrag zu schließen.

Eigene Untersuchungen zur Bestimmung der Verdauungskoeffizienten in Batchanlagen [FRITZ 2008] haben gezeigt, dass eine Untersuchung des Probenmaterials vor und nach der Vergärung notwendig ist. Hier konnten die in Tabelle 3.8 dargestellten Verdauungskoeffizienten nach einer 42-tägigen Vergärung als orientierende Werte festgestellt werden.

**Tabelle 3.8: Verdauungsquoten verschiedener Pflanzeninhaltsstoffe [FRITZ 2008]**

Material	Verdauungsquote [Masse-%]			
	XF	XP	NfE	XL
Mischung aus				
Rindergülle / Sonnenblume	36,39	36,60	26,02	42,97
Rindergülle / Weizenkorn	39,76	14,89	15,63	17,23
Rindergülle / Maissilage (geringe Belastung)	62,61	35,50	42,77	36,70
Rindergülle / Maissilage (hohe Belastung)	23,12	23,69	39,29	9,63

Der gleiche Weg, allerdings mit einem anderen Probenahmeverfahren, wird von Banemann [BANEMANN 2007] zur Bestimmung der Verdauungsquoten gegangen. Von ihm wurde die in der Tierernährung bekannte In-Sacco-Methode auf die Anwendung im GRW-Biogasertrags-test adaptiert (vgl. Abbildung 3.1).



**Abbildung 3.1: Material und Vergärungsbeutel der In-Sacco-Methode [BANEMANN 2007]**

Grundlage des Verfahrens ist die Vergärung der Substratprobe in Säckchen aus Kunststoff mit einer definierten Maschenweite. Nach der Vergärung wird die Probe im Säckchen ausgewaschen, und anschließend erfolgt zusätzlich eine Weender-Futtermittelanalyse des Reststoffs. Aus der Differenz der Ergebnisse vor und nach der Vergärung kann auf die Verdauungsquote geschlossen werden.

Mit dieser Methode sind orientierende Untersuchungen an Maissilage durchgeführt worden, die zu den in Tabelle 3.9 dargestellten Ergebnissen geführt haben.

**Tabelle 3.9: Verdauungsquoten für Maissilage ermittelt durch In-Sacco-Methode [BANEMANN 2007]**

	Abbaugrad [%]
Stärke	100
Rohproteine	90
Rohfasern	54
ADF	51
NDF	56
Hemicellulosen	64

Kritisch muss bei dieser Methode allerdings betrachtet werden, dass die in Lösung gegangenen Stoffe nicht unbedingt von der Prozessbiologie abgebaut worden, sondern ausschließlich durch den Prozess in Lösung gegangen sind. Sie werden aber dennoch als „verdaut“ bestimmt, da die Bestimmung aus der gewaschenen und getrockneten Restprobe erfolgt.

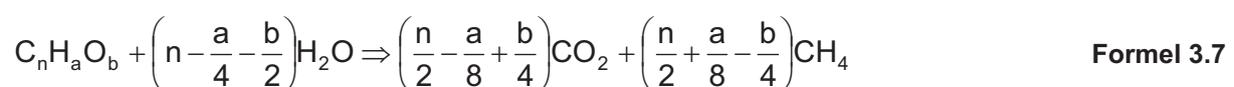
### 3.4 Berechnung des theoretischen Methanertrags aus dem chemischen Sauerstoffbedarf

Eine weitere theoretische Methode zur Bestimmung des Methanertrags beruht auf einer Berechnung über den chemischen Sauerstoffbedarf. Bei einer vollständigen Oxidation zu  $\text{CO}_2$  und mit den Atommassen von Wasserstoff ( $1,0079 \text{ g mol}^{-1}$ ), Kohlenstoff ( $12,01 \text{ g mol}^{-1}$ ) und Sauerstoff ( $15,9994 \text{ g mol}^{-1}$ ) kann der theoretische CSB anhand nachstehender Formeln (Formel 3.5 und Formel 3.6 berechnet werden:



$$\text{CSB} = n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} \cdot 2 \cdot 15,9994 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [\text{g CSB}] \quad \text{Formel 3.6}$$

Der theoretische Methanertrag kann wiederum durch die allgemeine Gleichung von Buswell [BUSWELL 1936] hergeleitet werden. Daraus ergibt sich für den Methanertrag in Litern im Normzustand:



$$V_{\text{CH}_4} = \frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} \cdot \frac{0,0821331 \cdot \text{hPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273,14\text{K} \cdot \frac{1}{1013,25\text{hPa}} \quad [\text{I}_N] \quad \text{Formel 3.8}$$

Um den Methanertrag auf den chemischen Sauerstoffbedarf zu beziehen, ist analog der Formeln 3.7 und 3.8 der theoretische Methanertrag durch den CSB zu teilen:

$$\frac{V_{\text{CH}_4}}{\text{CSB}} \left[ \frac{l_N}{\text{g CSB}} \right] = \frac{\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4} \cdot \frac{83,144 \text{ l} \cdot \text{hPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 273,14 \text{ K} \cdot \frac{1}{1013,25 \text{ hPa}}}{n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2} \cdot 2 \cdot 15,9994 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad \text{Formel 3.9}$$

Durch Vereinfachung erhält man:

$$\frac{V_{\text{CH}_4}}{\text{CSB}} \left[ \frac{l_N}{\text{g CSB}} \right] = \frac{\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}}{n + \frac{a}{4} - \frac{b}{2}} \cdot 0,700 \frac{l_N}{\text{g}} = \frac{1}{2} \cdot 0,700 \frac{l_N}{\text{g}} = 0,350 \frac{l_N}{\text{g CSB}} \quad \text{Formel 3.10}$$

Aus dem stöchiometrischen Verhältnis lässt sich somit eine theoretische Methanmenge von 350 ml<sub>N</sub> aus 1 g CSB ableiten. Zieht man von dieser Menge noch 10 % ab, die für die Neubildung von Biomasse verbraucht werden, ergibt sich das theoretisch erreichbare Methanvolumen von 315 ml<sub>N</sub> pro g CSB.

### 3.5 Berechnung des Biogasertrags aus dem gesamten organischen Kohlenstoff

Unter dem TOC (Total Organic Carbon) versteht man auch den gesamten organischen Kohlenstoff einer Probe. Da nach der Theorie von Buswell [BUSWELL 1936] (vgl. Formel 3.1) der Kohlenstoff je nach Verfügbarkeit von Sauerstoff entweder in Methan oder Kohlendioxid umgewandelt wird, lässt sich hieraus unter Zuhilfenahme der universellen Gasgleichung (Formel 3.11) der theoretische Biogasertrag ableiten.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Formel 3.11}$$

mit:

p = Druck in [hPa] (da die Biogaserträge meist in Volumen im Normzustand angegeben werden hier: 1013,25 hPa)

V = gesuchtes Volumen in [l]

n = Stoffmenge in [mol]

R = molare Gaskonstante des idealen Gases in  $\left[ \frac{\text{l} \cdot \text{hPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$  hier 83,144  $\left[ \frac{\text{l} \cdot \text{hPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$

T = Temperatur in [K] (da die Biogaserträge meist in Volumen im Normzustand angegeben werden hier: 273,15 K)

Setzt man für die Stoffmenge folgende Formel ein:

$$n[\text{mol}] = \frac{m}{M} \quad \text{Formel 3.12}$$

mit:

m = Masse Kohlenstoff in [g]

M = molare Masse in  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$

erhält man:

$$V_{[\text{N}]} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot p} \quad \text{Formel 3.13}$$

Bezogen auf den theoretischen Biogasertrag kann die Formel folgendermaßen dargestellt werden:

$$V \left[ \frac{I_{\text{N}}}{\text{kg}_{\text{Probe}} \text{TS}} \right] = \frac{\text{TOC} \cdot R \cdot T}{0,012011 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot p} \quad \text{Formel 3.14}$$

mit:

V = theoretischer Biogasertrag

TOC = gesamter organischer Kohlenstoff in [%]

Gemindert wird dieser Gasertrag, wie alle theoretischen Gaserträge, die auf der Theorie von Buswell basieren, durch den Einfluss der Bakterienverfügbarkeit des Kohlenstoffs und durch den für den Anabolismus verbrauchten Kohlenstoff. Vom theoretischen oder theoretisch maximalen Potential ist demnach noch, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, der 10 %ige Anteil an Kohlenstoff, der anabolisch verstoffwechselt wird, abzuziehen.

## 4 Praktische Methoden zur Bestimmung der Biogas- bzw. Methanerträge nach VDI 4630

Im Kapitel 4 werden die Vorgaben der VDI 4630 mit dem Ziel vorgestellt, einen Überblick über die Forderungen der Norm zu geben. Dabei wird auch auf die in der Norm vorgenommenen Verweise auf andere Vorschriften eingegangen. Die Norm gibt Hinweise auf den gesamten Untersuchungsprozess von der Probennahme über die Probenaufarbeitung, der Analyse bis hin zur Versuchsauswertung. Insbesondere soll auf die hohen Freiheitsgrade, den die Norm für die Durchführung der Probennahme, Probenaufarbeitung und für die Gärtestapparatur einräumt, aufmerksam gemacht werden.

### 4.1 Probennahme

Eine repräsentative Probennahme ist Grundlage jeder analytischen Untersuchung. Die Entnahme der Probe, der Probentransport und die Probenkonservierung haben einen erheblichen Einfluss auf den Biogasertrag und damit auf die Qualität der Ergebnisse. Alle während dieser Tätigkeiten durchgeführten Maßnahmen sollten der Fragestellung des Gärversuches angepasst und entsprechend dokumentiert werden.

#### 4.1.1 Probenentnahme

Ziel der Probennahme muss es sein, die für den Vergärungsversuch wichtigen charakteristischen Eigenschaften der Grundmenge, wie zum Beispiel durchschnittliche Stoffgehalte und physikalische Eigenschaften, in die Probenmenge zu übertragen. Sie kann nach den Vorgaben der VDI 4630, welche auf weitergehende Vorschriften wie die LAGA PN 98 [LAGAPN98 2001] oder das Methodenbuch zur Analyse von Kompost der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. [BGK 1998] verweist, erfolgen. Auch die Verordnung über die Überwachung und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelkontrolle [DÜNGMPROBV 2006] oder das Methodenbuch zur chemischen Untersuchung von Futtermitteln [NAUMANN 2004] des Verbandes deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) können Hinweise zur sachgerechten Probenentnahme geben.

Die Norm VDI 4630 empfiehlt hierzu, dass die Probennahme von einer sachkundigen, erfahrenen Fachperson vorgenommen wird, die zusätzlich mit der Fragestellung, die der Gärtest beantworten soll, vertraut ist. Als Probennahmegefäße sollten saubere Gefäße aus Materialien, die den Vergärungsprozess nicht beeinflussen, Verwendung finden. Hier sind insbesondere Polyethylen, Glas oder Edelstahl zu nennen. Einteilen lassen sich die Materialien, aus denen Proben entnommen werden, in vier verschiedene Gruppen:

- flüssige Materialien
  - in Behältern
  - in Rohrleitungen
- pastöse und stichfeste Materialien
  - in Absetzbecken
  - als Ablagerungen

- feste Materialien
  - als Haufwerke
  - als Schüttungen
  - als Materialströme aus Transportbändern
  - als Ablagerungen
- inhomogene Materialien.

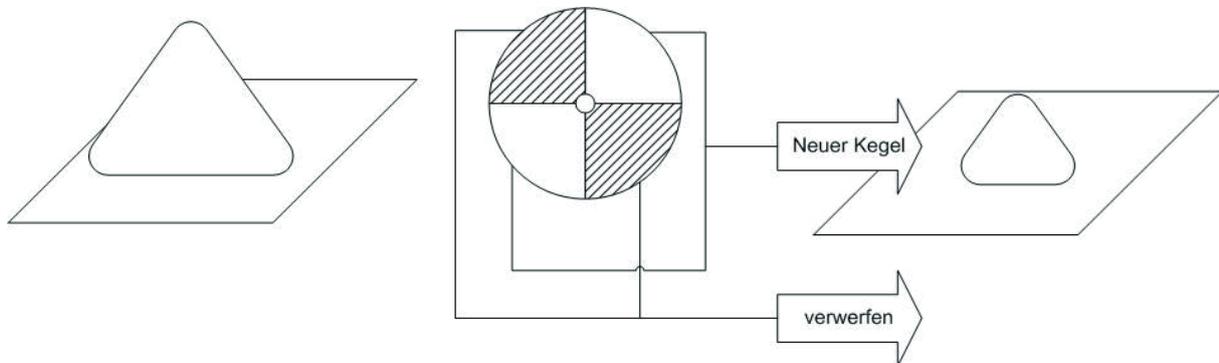
Grundsätzlich sind an verschiedenen Orten bzw. bei der Entnahme von Proben aus Transportprozessen zu verschiedenen Zeiten gleich große Einzelproben zu nehmen und diese zu einer Sammelprobe zu vereinigen. Die Anzahl und Menge der Einzelproben werden durch die Homogenität der Gesamtheit bestimmt.

Bei der Entnahme von **flüssigen Proben** aus einem Behälter muss die Flüssigkeit vor der Probennahme durch Umpumpen oder Durchmischen homogenisiert werden. Es empfiehlt sich, an mehreren Stellen und in verschiedenen Tiefen Einzelproben mit Tauchflaschen zu entnehmen. Bei der Entnahme aus Rohrleitungen muss darauf geachtet werden, dass die entnommene Probe auch dem transportierten Material entspricht. Rohrleitungsstutzen müssen ausreichend mit Probennahmematerial gespült werden. Die Norm empfiehlt an dieser Stelle, Einzelproben von mindestens 1 l zu entnehmen und diese zu einer Mischprobe von mindestens 10 l zu vereinigen.

Bei **pastösen Materialien** haben insbesondere die Eintauchtiefe und die Eintauchgeschwindigkeit wesentlichen Einfluss auf eine repräsentative Probennahme. Durch langsames Eintauchen des Probennehmers in den Schlammkörper unter Vermeidung von Durchmischungen sind Einzelproben zu entnehmen und zu einer Mischprobe zu vereinigen. Um auch tiefere Schichten beproben zu können, ist möglicherweise das Abtragen von Rand- oder Deckschichten notwendig.

Unter **festen Materialien** werden insbesondere staubförmig bis körnige und halmgutartige Materialien verstanden, die in ihrem Gesamteindruck eine makroskopische Homogenität vermitteln [VDI4630]. Bei festen Materialien verweist die Norm auf das Methodenbuch zur Analyse von Kompost [BGK 1998]. Danach sind aus Lagern mit einem Volumen von  $< 500 \text{ m}^3$  mindestens zwei Profile frei zu legen und jeweils eine Schicht mit dem Volumen von 30-40 l vom gesamten Profil zu entnehmen oder mindestens zehn über die Partie verteilte Bohrungen durchzuführen. Dabei sind die Bohrungen vertikal oder an den Schrägen im Winkel von  $45^\circ$  zur Lagerbasis durchzuführen und mindestens 6 l Probenmaterial erzeugt werden sollen. Bei Lagern  $> 500 \text{ m}^3$  sind mindestens vier Profile frei zu legen oder 15 Bohrungen durchzuführen. Bei Probenahmen aus bewegtem Gut sind, in zeitlichen Abständen verteilt, über die zu beprobende Grundgesamtheit mindestens zehn Einzelproben zu entnehmen. Bei der Probennahme aus verpackter Ware mit Packungen bis zu 2 kg entspricht jeweils die gesamte Packung einer Einzelprobe; bei Packungen mit mehr als 2 kg werden Einzelproben entnommen, deren Masse nicht unter 2 kg liegen darf. Bei Partien mit bis zu vier Packungen sind alle Packungen zu beproben, zwischen 5 – 16 Packungen mindestens die

Quadratwurzel aus der Anzahl der Packungen, aufgerundet auf ganze Zahlen, und bei über 400 Packungen sind mindestens 20 Einzelproben zu entnehmen. Die Einzelproben sind ausreichend zu mischen und mittels Kegelverfahren (vgl. Abbildung 4.1) oder mit dem vereinfachten Verfahren nach Hartge und Horn [HARTGE 1998] auf die erforderliche Endprobe zu verjüngen.



**Abbildung 4.1: Vorgehensweise bei der Probenverjüngung nach dem Kegelverfahren**

Bei dem Verfahren nach Hartge und Horn wird die Probe auf einer Folie in Form eines Kegels aufgeschüttet. Anschließend wird die Folie an den beiden gegenüberliegenden Seiten angehoben, sodass eine Rinne entsteht und der Kegel zu einem gestreckten Körper zusammen rutscht. Nach dem Wiederausbreiten der Folie wird die Hälfte des lang gestreckten Körpers verworfen und die andere Hälfte wieder zum Kegel aufgehäuft. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Probenmenge erreicht ist.

Als **inhomogene Proben** werden Proben bezeichnet, die aufgrund ihrer organoleptischen Beurteilung nicht eindeutig einer der drei vorher genannten Gruppen zugeordnet werden können. Als Beispiel können Bio- oder Siedlungsabfälle genannt werden. Große Inhomogenitäten erfordern das Erstellen von Mischproben aus Einzelproben, welche aus Fraktionen entnommen werden, die aus einer Sortieranalyse hervorgegangen sind. Die VDI 4630 verweist hierzu auf die LAGA PN 98 [LAGAPN98 2001].

Die LAGA PN 98 ist anzuwenden bei der Probennahme von festen und stichfesten Abfällen und abgelagerten Materialien. In dieser wird grundlegend zwischen zwei Möglichkeiten der Probennahme unterschieden. Zum einen die Hot-Spot-Probennahme, welche ausschließlich zur qualitativen Untersuchung einer bestimmten Eigenschaft erfolgen soll, die die Grundgesamtheit der Probe beeinträchtigen kann. Zum anderen die allgemeine Probennahme. Diese erfolgt, wenn eine Eigenschaft aus der Grundgesamtheit analysiert werden soll. Für die Durchführung der Probennahme ist folgender Ablauf vorgesehen: Zunächst erfolgt eine Schätzung des Volumens des zu beprobenden Materials. Nach der organoleptisch-sensorischen Beurteilung der Homogenität wird mit Hilfe der Tabelle 4.1 die Probenanzahl und nach Tabelle 4.2 die Probenmenge festgelegt.

**Tabelle 4.1: Anzahl an Proben nach [LAGAPN98 2001] in Abhängigkeit des Volumens**

Volumen der Grundgesamtheit [m <sup>3</sup> ]	Anzahl der Einzelproben	Anzahl der Mischproben	Anzahl der Sammelproben	Anzahl der Laborproben
< 30	8	2	keine	2
bis 60	12	3	keine	3
bis 100	16	4	keine	4
bis 150	20	5	keine	5
bis 200	24	6	keine	6
bis 300	28	7	keine	7
bis 400	32	8	keine	8
bis 500	36	9	keine	9
bis 600	40	10	keine	10
bis 700	44	10 (+1)	1	11
bis 800	48	10 (+2)	1	11
bis 900	52	10 (+3)	1	11
bis 1000	56	10 (+4)	2	12
bis 1100	60	10 (+5)	2	12
bis 1200	64	10 (+6)	2	12

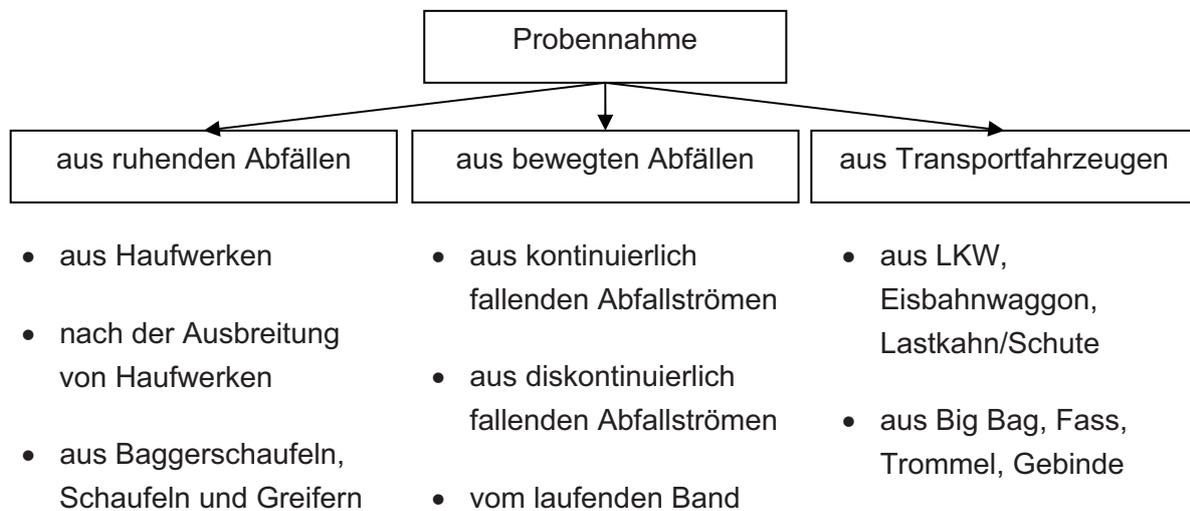
Unter einer Einzelprobe wird in diesem Fall die Probe aus einem Probennahmepunkt angesehen. Unter einer Mischprobe versteht man die Mischung aus vier Einzelproben, unter einer Sammelprobe die Vereinigung aus drei Mischproben und unter einer Laborprobe, die mit dem Kegelfverfahren, fraktionierten Schaufeln, Riffelteiler oder Rotationsteller verjüngten Probe, die dem Labor zugeführt wird.

**Tabelle 4.2: Mindestvolumen der Proben nach [LAGAPN98 2001] in Abhängigkeit der Korngröße**

Maximale Korngröße/ Stückigkeit [mm]	Mindestvolumen der Einzelprobe [l]	Mindestvolumen der Laborprobe [l]
< 2	0,5	1
>2 bis 20	1	2
> 20 bis 50	2	4
> 50 bis 120	5	10
> 120	Stück = Einzelprobe	Stück = Einzelprobe

Da Siedlungsabfall überwiegend eine Korngröße von > 120 mm aufweist, gilt dieser als Sonderfall. Hier ist eine Sortieranalyse vorgesehen und anschließend eine Beprobung der einzelnen Chargen.

Die Beprobung kann in verschiedene Arten unterteilt werden (vgl. Abbildung 4.2). Grundsätzlich soll eine Probennahme aus bewegten Abfallströmen einer Probennahme aus ruhenden Abfällen vorgezogen werden.



**Abbildung 4.2: Möglichkeiten der Probennahme nach [LAGAPN98 2001]**

Bei der Probennahme aus bereits aufgeschütteten Haufwerken sind Einzelproben so über den Haufwerkskörper zu verteilen, dass die Probennahmemengen und -orte der Verteilung des Haufwerks entsprechen. Die Probennahme kann entweder mittels Schürfschlitzes, Probennahmebohrer oder -speer erfolgen. Sollten die Haufwerke größer sein, ist es notwendig, das Haufwerk mit einem Bagger oder Radlader zu öffnen. Einzelproben können bei dem Aufbau oder der Umschichtung von Haufwerken direkt aus der Radladerschaufel entnommen werden. Dabei richtet sich die Anzahl der Einzelproben nach Tabelle 4.1. Bei der Probenentnahme soll nach Abstreifen der ersten 5 – 10 cm eine Probe aus der gesamten Tiefe der Schaufel entnommen werden. Für die Probennahme aus in Bewegung befindlichen Abfällen sollten folgende Punkte grundsätzlich eingehalten werden:

- Bei der Probennahme soll der gesamte Materialstrom geschnitten werden;
- die Probennahme ist erst nach einem angemessenen Vorlauf zu starten;
- die Einzelproben werden nach jeweils gleichen Zeiträumen entnommen.

Bei der Probennahme aus einem kontinuierlich fallenden Abfallstrom soll ein Probennahmegeräß mit einer immer gleich bleibenden Geschwindigkeit durch den Strom geführt werden, welches die gesamte Probe aufnimmt und zu keiner Klassierung des Grobkorns führt. Bei diskontinuierlich fallenden Abfallströmen, zum Beispiel Becherwerken, ist immer der gesamte Inhalt eines Behälters als Einzelprobe anzusehen. Bei der Probennahme von Förderbändern ist entweder nach dem Stilllegen eine gewisse Fläche des Bandes leer zu räumen oder bei laufendem Band ein Teilstrom vom Band abzustreifen.

Die Probennahme aus Lastkraftwagen, Eisenbahnwaggon und Schutel ist nur bei sehr homogenem, feinkörnigem (Korngröße: < 10 mm) Material möglich. Bei grobkörnigeren Materialien ist eine Probennahme direkt beim Auf- und Abladen vorzusehen. Insgesamt sollen vier Einzelproben mittels Probenstecher oder -bohrer verteilt über die Ladefläche in verschiedenen Tiefenniveaus nach Abtragen einer Deckschicht von 30 cm entnommen werden.

Die Probennahme aus Gebinden erfolgt nach dem Zufallsprinzip analog Tabelle 4.3 durch Probenstecher oder Bohrstock. Vier Einstiche in einem Gebinde ergeben dabei eine Einzelprobe. Eine sensorische Prüfung der Einheitlichkeit des Probennahmegutes hat zu erfolgen.

**Tabelle 4.3: Anzahl der zu beprobenden Gebinde nach [LAGAPN98 2001]**

Anzahl der Gebinde	Mindestzahl der sensorisch zu prüfenden Gebinde	Mindestzahl der Gebinde, aus denen Mischproben herzustellen sind
1 – 30	10	2
31 – 60	15	3
61 – 100	20	4
101 – 150	25	5
151 – 200	30	6
201 – 300	35	7
301 – 400	40	8
401 – 500	45	9
501 – 600	50	10
> 600	je 300 Gebinde + 10	je 300 Gebinde + 1

#### 4.1.2 Probentransport und -konservierung

Einen weiteren sehr wesentlichen Einfluss auf den Methanertrag haben die Art der Lagerung und die Lagerdauer. Um biologische Abbauprozesse zu minimieren, muss die Probe so gelagert werden, dass die Einwirkung von Luftsauerstoff, Wärme, Licht und Feuchtigkeit weitestgehend ausgeschlossen ist. Die Proben sollten demnach, unter Ausschluss von Luftsauerstoff, bei maximal 4°C gelagert werden. Kann die Analyse nicht binnen weniger Tage durchgeführt werden, müssen die Proben bei -25°C tiefgekühlt werden. Hierbei kann es aber insbesondere bei pflanzlichen Substraten zu Aufschlussprozessen kommen [VDI4630].

Bei Materialien mit hohem Anteil an leicht bakterienverfügbaren Substanzen kommt es nach der Einwirkung von Luftsauerstoff zu Energieverlusten. Ausführliche Untersuchungen von Honig [HONIG 1979] zeigen, dass je nach Trockenmassegehalt und Temperatur täglich bis zu 3,7 % der Trockenmasse (vgl. Tabelle 4.4) verloren gehen können.

**Tabelle 4.4: Temperaturerhöhung und Verluste instabiler Silagen mit unterschiedlichen Trockenmassegehalten [HONIG 1979]**

Trockenmasse [Masse-% FM]	Erhöhung über Umgebungstemperatur				
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
	Tägliche TM-Verluste in [Masse-% FM]				
20	1,6	3,2	-	-	-
30	1,2	2,3	3,5	-	-
50	0,7	1,5	2,2	2,9	3,7

## 4.2 Probenaufbereitung

Die Probenaufarbeitung nach der VDI 4630 lässt folgende Möglichkeiten zu:

- Separierung von Störstoffen
- Klassierung
- Zerkleinerung
- Homogenisierung

Durch die Separierung der Störstoffe sollen die Stoffe aus der Probe entfernt werden, die das Zerkleinern und/oder den Gärprozess stören. Hierbei sind insbesondere inerte Stoffe zu nennen, die aufgrund der Zusammensetzung keinen Einfluss auf den Biogasertrag haben. Die Separierung erfolgt in den meisten Fällen händisch oder kann für Metalle auch mit Magneten durchgeführt werden. Die Masse der separierten Stoffe muss notiert und bei der Errechnung des Gasertrags je Frischmasse anteilig der Frischmasse zugeschlagen werden.

Eine Klassierung kann dann hilfreich sein, wenn das in der Probe vorhandene Kornband stark variiert und eine weitere Zerkleinerung notwendig ist. Um Zeit und Energie für die Zerkleinerung einzusparen, kann das Material, das kleiner als die vorgesehene Korngröße ist, abgetrennt werden. Der Siebüberlauf wird zerkleinert und die Massenströme am Ende wieder vereinigt. Das Klassieren hat keinen Einfluss auf die Biogasausbeute.

Anders verhält sich dies bei der Zerkleinerung, die zu einer Vergrößerung der Oberfläche des Probenmaterials führt. Grundsätzlich gilt, dass eine Vergrößerung der Oberfläche durch eine Zerkleinerung einen positiven Effekt auf die Biogasbildung hat. Nach Angaben der Norm VDI 4630 soll das Material mittels Prüfsieb mit 10 mm Maschenweite und einem Hartholzzyliner erfolgen. Dabei soll die Probe durch das Prüfsieb gerückt werden. Es ist darauf zu achten, dass keine leichtflüchtigen Komponenten und Flüssigkeiten während des Zerkleinerungsvorgangs verloren gehen.

Abschließend muss die Probe mit Hilfe eines geeigneten Rührgefäßes homogenisiert werden, bevor sie für den Gärversuch verwendet wird.

## 4.3 Gärtestverfahren

### 4.3.1 Apparatur nach DIN 38414 (S8)

Bei der Apparatur nach DIN 38414 (S8) handelt es sich um in einem Wasserbad temperierte Glasflaschen. In den meisten Fällen werden Flaschen mit einem Volumen von 1-2 l eingesetzt. Die entstandene Gasmenge wird in einem Eudiometerrohr abgelesen. Dies wird durch einen Niveauegleich der Sperrflüssigkeit zwischen dem Niveaugefäß und dem Eudiometerrohr realisiert. Das entstandene Gasvolumen kann an der Skala des Eudiometerrohres abgelesen werden. Bei diesem System, wie bei allen Methoden mit Sperrflüssigkeit, ist es wichtig, zu verhindern, dass sich Biogasbestandteile, insbesondere Kohlendioxid, in der Flüssigkeit lösen. Wird die Sperrflüssigkeit angesäuert, kann die Gefahr der Lösung dieser Bestandteile eingedämmt werden.

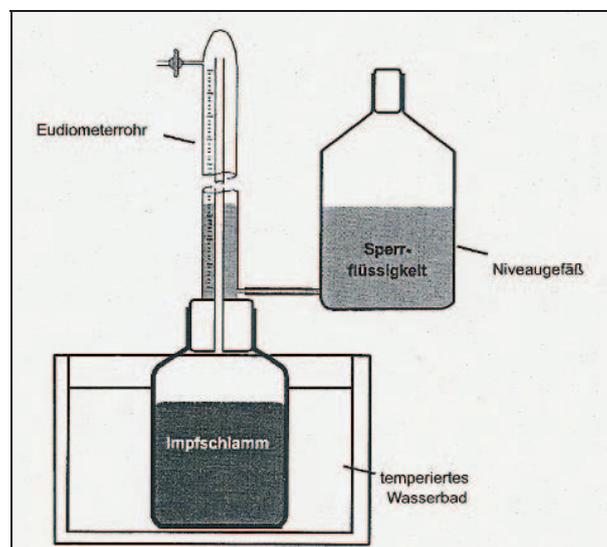
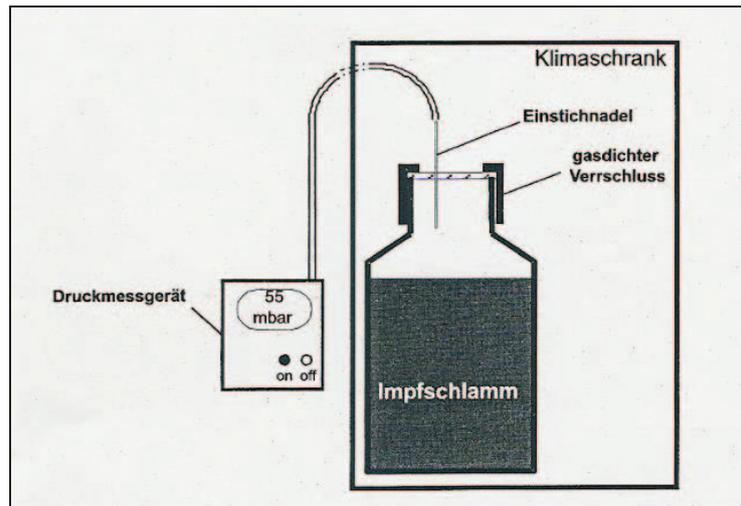


Abbildung 4.3: Gärapparatur nach DIN 38414 (S8) [VDI4630]

Eine Gasanalyse erfolgt alle drei bis vier Tage nach Entnahme des Gases aus dem Eudiometerrohr.

### 4.3.2 Apparatur nach DIN EN ISO 11734

Im Gegensatz zur Messeinrichtung nach DIN 38414 (S8) erfolgt die Bestimmung des Biogasertrags nach DIN EN ISO 11734 nicht über die Messung des Volumens, sondern über die Messung der Druckerhöhung. Als Fermenter kommen Glasflaschen mit einem Volumen von 1 l zum Einsatz. Laut Angaben der Norm sollte der Systeminnendruck 100 hPa [VDI4630] nicht überschreiten. Systeme, die auf dem Markt erhältlich sind, können Überdrücke bis 300 hPa aufzeichnen. Eine Begrenzung der Probeneinwaage erfolgt über den maximalen Druckunterschied des Testsystems.

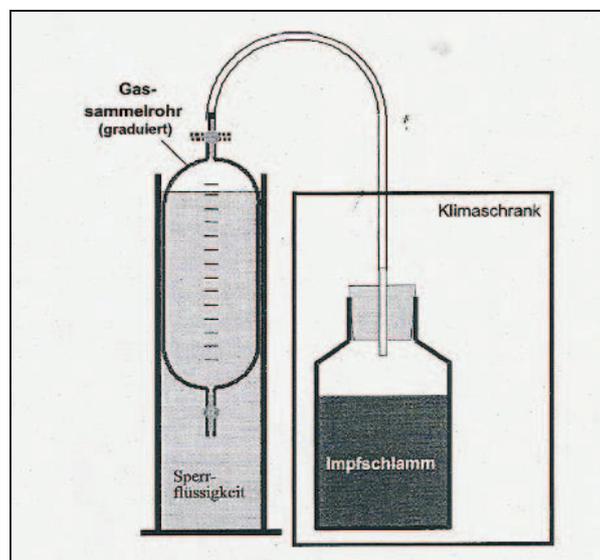


**Abbildung 4.4: Gärapparatur nach DIN EN ISO 11734 [VDI4630]**

Eine Analyse des Kohlendioxidgehaltes erfolgt durch das Einspritzen eines CO<sub>2</sub>-Absorbers in einen Köcher über dem Gasraum und der anschließenden Analyse des Druckrückgangs.

### 4.3.3 Apparatur mit Gassammelrohr

Eine Methode, die wiederum das Volumen des entstandenen Gases analysiert, kann mit der Apparatur mit Gassammelrohr realisiert werden. Das Prinzip beruht auf der Verdrängung einer Sperrflüssigkeit aus dem Gassammelrohr. Die Inkubation kann wie bei den meisten Systemen im temperierten Wasserbad oder in einer Klimakammer erfolgen. Limitiert wird die Größe der Apparatur durch das Volumen des Gassammelrohrs.



**Abbildung 4.5: Gärapparatur mit Gassammelrohr [VDI4630]**

Eine Analyse der Zusammensetzung des Gases kann direkt aus dem Gassammelrohr erfolgen. Die Bestimmung des Drucks zum Zeitpunkt der Bestimmung des Gasvolumens ist nur schwer möglich.

#### 4.3.4 Großes Gärgefäß mit Folienbeutel

Eine Methode, mit großen Fermentervolumen zu arbeiten, stellt die Fermentation mit großen Gärgefäßen mit Folienbeutel dar. Der Fermenter muss aufgrund des relativ großen Volumens durchmischt werden. Auch eine Inkubation mittels Wasserbad stellt sich bei Fermentervolumina von  $> 10$  l als schwierig dar, sodass die Inkubation meist in Klimakammern stattfindet. Das entstandene Biogas wird in Folienbeuteln gespeichert, deren Volumen an den Gasvolumenstrom angepasst sind und periodisch entleert werden.

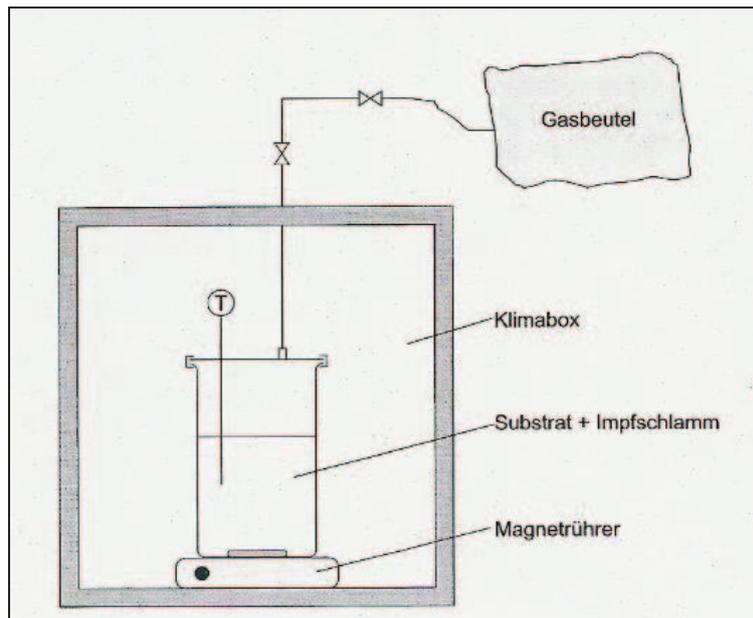


Abbildung 4.6: Gärapparatur mit großem Gärgefäß und Folienbeutel [VDI 4630]

Die Analyse der Gaszusammensetzung und des Biogasvolumens erfolgt an einer Gasmessstation. Aufgrund der meist hohen Gasvolumina pro Messung kann auf eine Analysemethode zur Bestimmung der Gaszusammensetzung zurückgegriffen werden, die aus Gründen des Messprinzips oder des Geräteaufbaus relativ große Gasmengen zur Analyse benötigt. Hier sind insbesondere die kostengünstigen Infrarot- und elektrochemischen Methoden zu nennen. Auf dem Markt sind zahlreiche mobile und stationäre Geräte, so genannte Deponie- oder Biogasmonitore verfügbar, die auf diesem Messprinzip beruhen. Stehen dagegen nur geringe Gasmengen zur Verfügung, ist die aufwendigere Analyse mittels Gaschromatographie erforderlich.

#### 4.3.5 Apparatur mit geringem Innendruck und Gaszähler ohne Gasspeicherung

Auf einem Messprinzip ohne Zwischenspeicherung beruht die Gasertragsmessung mittels Durchflussmessung. Hier kommen für Gasvolumenströme von über  $1 \text{ l h}^{-1}$  Trommelgaszähler und für Volumenströme unter  $1 \text{ l h}^{-1}$  Mikrogaszähler zum Einsatz. Das Fermentervolumen muss so angepasst sein, dass der Volumenstrom des gebildeten Biogases immer im Messbereich der Durchflussmessgeräte liegt.

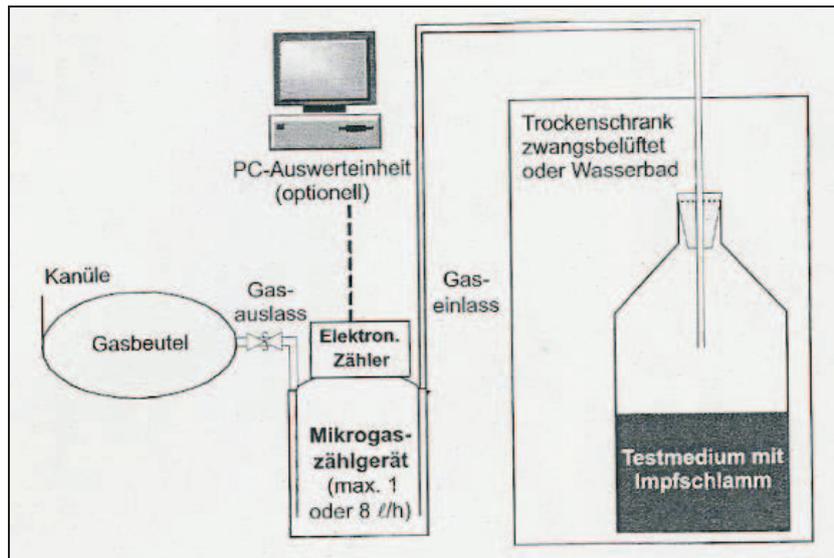


Abbildung 4.7: Gärapparat mit Gasdurchflusszählung [VDI 4630]

Auf dem Markt erhältliche Mikrogaszähler können nach Angaben des Herstellers [RITTER 2008] Durchflussströme von  $1.200 \text{ ml h}^{-1}$  bis  $1 \text{ ml h}^{-1}$  mit einer Auflösung von  $1 \text{ ml}$  und einer Messgenauigkeit von  $\pm 3 \%$  erreichen. Für eine Analyse der Gaszusammensetzung ist eine kontinuierliche Gasmessung oder eine zusätzliche Gasspeicherung erforderlich.

#### 4.3.6 Hohenheimer Gärtest

Für den so genannten Hohenheimer Biogasertragstest ist kein zusätzliches Gassammelgefäß erforderlich. Die Erfassung des über den Gärzeitraum gebildeten Biogases erfolgt im Gärraum. Dies wird mit Hilfe eines Kolbenprobers, welcher sein Volumen durch Herausdrücken des Stempels vergrößert, umgesetzt. Das entstandene Gasvolumen wird an der Skalierung des Kolbens abgelesen. Der relativ einfache Aufbau macht Untersuchungen in hoher Anzahl möglich.

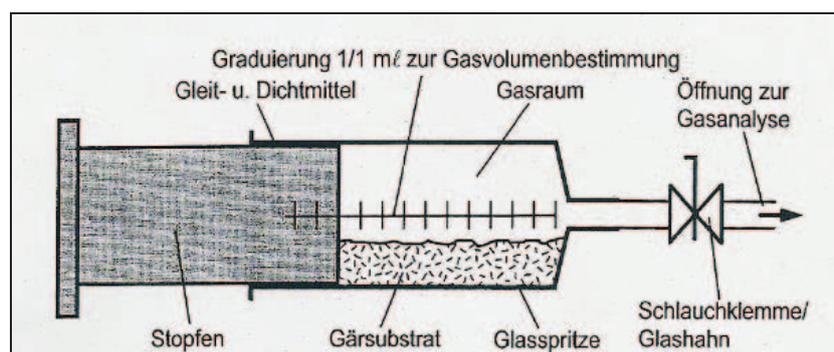


Abbildung 4.8: : Gärapparat nach dem Hohenheimer Biogasertragstest [VDI 4630]

Die Inkubation erfolgt in einem Klimaschrank. Für eine Durchmischung sorgt ein Karussell, in das die Kolbenprober eingespannt werden. Eine Analyse der Zusammensetzung des Biogases erfolgt direkt aus dem Kolbenprober. Aufgrund der geringen Gärvolumina sind nur geringe Einwaagen möglich. Eine Aufarbeitung (Trocknen und Zerkleinern) ist erforderlich. Zusätzlich ist eine Bestimmung des Drucks während der Volumenmessung und damit eine Vo-

lumenkorrektur auf das Normvolumen nur sehr schwer möglich. [HELFFRICH 2003A; HELFFRICH 2003B]

#### 4.4 Anforderungen an das Inokulum

Nach Angaben der VDI 4630 soll das Inokulum bevorzugt aus dem Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage bestehen, da dieser aufgrund der Vielzahl von Substraten eine vielseitige Biozönose enthält. Dieser soll keiner offensichtlichen Hemmung unterliegen und eine organische Trockenmasse von über 50 Masse-% der Trockenmasse aufweisen. Vor dem Einsatz im Versuch soll der Impfschlamm einer einwöchigen Hungerphase unterzogen werden, mit dem Ziel, die Eigengasproduktion zu senken. Zur Gewährleistung der Nährstoffversorgung und einer ausreichenden Pufferkapazität kann der Impfschlamm nach den Vorgaben der EN ISO 11734 gewaschen und in dem in Tabelle 4.5 beschriebenen Testmedium resuspendiert werden. Hierzu ist der Faulschlamm unmittelbar vor dem Testansatz vom anorganischen Kohlenstoff ( $< 10 \text{ mg TIC l}^{-1}$ ) zu befreien. Der Faulschlamm wird dazu bei 3.000 g über eine Zeit von 5 min abzentrifugiert. Das Zentrifugat wird im Testmedium (vgl. Tabelle 4.5) resuspendiert und erneut zentrifugiert. Danach wird der Überstand dekantiert und verworfen. Dieses Prozedere wird so lange wiederholt, bis die gewünschte TIC-Verringerung erreicht und anschließend das Zentrifugat bis zu einer Trockenmasse von 1-3 g  $\text{TM l}^{-1}$  resuspendiert ist. Abschließend wird der pH-Wert des Inokulums auf  $\text{pH } 7 \pm 0,2$  mit Salzsäure oder Lauge eingestellt.

**Tabelle 4.5: Inhaltsstoffe des Testmediums nach EN ISO 11734:1998 aufgefüllt in 1 l H<sub>2</sub>O**

Substanz	
Wasserfreies Kaliumdihydrogenphosphat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	0,27 g
Dinatriumhydrogenphosphatdodecahydrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ )	1,12 g
Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	0,53 g
Calciumchlorid-dihydrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ )	0,075 g
Magnesiumchlorid-hexahydrat ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ )	0,1 g
Eisen-II-chlorid-tetrahydrat ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ )	0,02 g
Natriumsulfid ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ )	0,1 g
Optional: Spurenelementlösung (Tabelle 4.6)	10 ml
Resazurin (Sauerstoffindikator)	0,001 g

**Tabelle 4.6: Inhaltsstoffe der Spurenelementlösung nach EN ISO 11734:1998 aufgefüllt in 1 l H<sub>2</sub>O**

Substanz	
Manganchlorid-tetrahydrat (MnCl <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O)	0,05 g
Borsäure (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	0,005 g
Zinkchlorid (ZnCl <sub>2</sub> )	0,005 g
Kupfer(II)chlorid (CuCl <sub>2</sub> )	0,003 g
Dinatriummolybdat-dihydrat (NaMoO <sub>4</sub> • 2 H <sub>2</sub> O)	0,001 g
Cobaltchlorid-hexahydrat (CoCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O)	0,01 g
Nickelchlorid-hexahydrat (NiCl <sub>2</sub> • 6 H <sub>2</sub> O)	0,01 g
Dinatriumselenit (Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> )	0,005 g

Für eine längere Lagerung des Impfschlammes soll nach DIN 38414 Teil 8 verfahren werden. Demnach ist dem bei Inkubationstemperatur (meist 37°C) gelagerten Impfschlamm alle zwei Wochen ein geringer Volumenanteil (etwa 0,1 Vol-%) an Rohschlamm<sup>2</sup> zuzusetzen. Der Impfschlamm darf erst sieben Tage nach der Fütterung im Versuch verwendet werden.

Zusätzlich erlaubt die VDI 4630, dass auch adaptierter Impfschlamm zur Untersuchung eingesetzt werden kann. Dieser kann sowohl aus einer mit dem gleichen Substrat gefütterten Biogasanlage, als auch aus einem zur Untersuchung herangezogenen Impfschlamm oder aus vorangegangenen Versuchen wieder gewonnen werden.

Um die biologische Aktivität des Inokulums zu untersuchen, soll bei jedem Ansatz ein Substrat, dessen Biogasertrag bekannt ist, mit vergoren werden. Als so genannte Referenzprobe bietet sich mikrokristalline Cellulose an. Aus ihr würde sich bei einem vollständigen Umsatz ein theoretischer Biogasertrag nach Buswell [BUSWELL 1936] von 829,4 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM<sup>-1</sup> ergeben. Zieht man hiervon noch 10 % für den anabolischen Stoffwechsel der Bakterien ab, so ergibt sich ein maximaler Biogasertrag von 746,46 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM<sup>-1</sup>. Dieser Wert sollte im Kontrollansatz zu mindestens 80 Vol-% (597,16 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM<sup>-1</sup>) erreicht werden.

## 4.5 Anforderungen an die Versuchsdurchführung

Der Versuchsansatz soll so gestaltet werden, dass 1,5 - 2 Masse-% des Ansatzes aus der organischen Trockenmasse des Inokulums bestehen. Die zweite Maßgabe der VDI 4630 besteht darin, dass das Verhältnis der organischen Trockenmassen aus der Substratprobe und dem Inokulum kleiner oder gleich 0,5 (vgl. Formel 4.1) sein soll.

$$\frac{oTM_{\text{Substrat}}}{oTM_{\text{Inokulum}}} \leq 0,5$$

**Formel 4.1**

<sup>2</sup> Nach DIN 4045: unbehandelter Schlamm aus der Abwasserreinigung

Zusätzlich soll gewährleistet werden, dass 80 Vol-% des Biogasertrages aus der Probe hervorgehen und der Versuchsansatz einen Trockenmassegehalt von nicht mehr als 10 Masse-% der Frischmasse enthält.

Laut Angaben der VDI 4630 soll die Analyse in Doppelbestimmung, besser noch in Dreifachbestimmung durchgeführt werden.

Zu Versuchsbeginn wird das Substrat und das Inokulum in den Fermenter gegeben und die Masse gravimetrisch bestimmt. Das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre wird nicht als notwendig erachtet. Allerdings ist es unbedingt nötig, den Gasraum im Fermenter mit einem Inertgas (hier Stickstoff) zu spülen. Während des Versuches ist auf eine ausreichende Homogenität im Fermenter zu achten. Dies kann laut VDI 4630 durch periodisches Mischen (einmal pro Tag) erreicht werden. Die Biogasmenge soll so häufig abgelesen werden, dass der Verlauf der Gasbildung dargestellt werden kann. Dies ist in der Regel täglich notwendig und kann nur zum Ende des Versuches in mehrtägigen Rhythmen erfolgen. Eine einmalige Bestimmung der Methankonzentration im Versuch reicht nicht aus, da die Methankonzentration während des Versuches stark schwankt. Hier ist eine mehrfache, am besten tägliche Bestimmung zweckmäßig.

Beendet wird der Versuch nach VDI 4630, wenn die tägliche Gasproduktionsrate nur noch 1 Vol-% des bis zu dem Zeitpunkt gebildeten Biogasvolumens beträgt. Nach Beendigung des Versuches muss der pH-Wert bestimmt und protokolliert werden.

## 4.6 Anforderungen an die Versuchsauswertung

Zunächst ist das gemessene Volumen auf Normbedingungen (1.013,25 hPa / 273,15 K) mit folgender Formel zu korrigieren:

$$V_0^{\text{tr}} = V \cdot \frac{(p - p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad \text{Formel 4.2}$$

mit:

$V_0^{\text{tr}}$  = Volumen des trockenen Gases [ml]

$V$  = Abgelesenes Volumen des Gases [ml]

$p$  = Druck in der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]

$p_w$  = Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes [hPa]

$T_0$  = Normtemperatur [K]

$p_0$  = Normdruck [hPa]

$T$  = Temperatur des Biogases [K]

Wird die Konzentration der Biogasbestandteile in dem feuchten Gas gemessen, so ist die Konzentration zusätzlich nach Formel 4.3 zu korrigieren.

$$c_{x1}^{tr} = c_{x1}^f \cdot \frac{p}{p - p_w} \quad \text{Formel 4.3}$$

mit:

$c_{x1}^{tr}$  = Konzentration des Gasbestandteils  $x_1$  im trockenen Gas [Vol-%]

$c_{x1}^f$  = Konzentration des Gasbestandteils  $x_1$  im feuchten Gas [Vol-%]

$p$  = Druck in der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]

$p_w$  = Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes [hPa]

Der Dampfdruck des Wassers ist in Abhängigkeit von der Temperatur aus dem h,x-Diagramm zu entnehmen. Zusätzlich verweist die VDI 4630 darauf, dass insbesondere zu Beginn des Versuches die Verdünnung des Biogases durch das Inertgas zu korrigieren ist, wenn die Versuchsanlage ein „relevantes“ Kopfraumvolumen besitzt (vgl. Formel 4.4).

$$c_{\text{korr.,}x1}^{tr} = c_{t1}^{tr} + (c_{t1}^{tr} - c_{t2}^{tr}) \cdot \frac{V_K}{V_B} \quad \text{Formel 4.4}$$

mit:

$c_{\text{korr.,}x1}^{tr}$  = Korrigierte Konzentration der Biogaskomponenten  $x_1$  im trockenen Gas [Vol-%]

$c_{x,y}^{tr}$  = Gemessene Konzentration der Biogaskomponente im trockenen Gas [Vol-%]

$V_K$  = Kopfraumvolumen [ml]

$V_B$  = Volumen des produzierten Biogases [ml]

$t$  = Messzeitpunkt ( $t_2 > t_1$ )

Werden die Konzentrationen der Hauptkomponenten des Biogases zeitgleich analysiert, kann die Zusammensetzung des trockenen Biogases ohne Feuchte- und Kopfraumkorrektur nach Formel 4.5 berechnet werden.

$$c_{\text{korr.,}x1}^{tr} = c_{x1} \cdot \frac{100}{c_{x1} + c_{x2} + \dots + c_{xn}} \quad \text{Formel 4.5}$$

mit

$c_{x,y}$  = Gemessene Konzentration der Biogaskomponente  $x_1$  bis  $x_n$  im Gas [Vol-%]

Für den Anteil des Biogas- bzw. Methanertrags, der auf das Inokulum zurückzuführen ist, soll die Formel 4.6 angewendet werden.

$$V_{\text{In,korr.}} = \frac{\sum V_{\text{In}} \cdot m_{\text{In}}}{m_{\text{M}}} \quad \text{Formel 4.6}$$

mit:

$V_{\text{In,korr.}}$  = Gasvolumen, das aus dem Inokulum gebildet wurde [ $\text{ml}_\text{N}$ ]

$\sum V_{\text{In}}$  = Summe der Gasvolumina des Versuches mit Inokulum für die betrachtete Versuchsdauer [ $\text{ml}_\text{N}$ ]

$m_{\text{In}}$  = Masse des für die Mischung eingesetzten Inokulums [g]

$m_{\text{M}}$  = Masse des im Kontrollversuch eingesetzten Inokulums [g]

Das Ergebnis der Untersuchung kann zur besseren Vergleichbarkeit auf die eingesetzte organische Trockenmasse an Substrat bezogen werden (vgl. Formel 4.7).

$$V_{\text{BG}} = \frac{\sum V_{\text{n}} \cdot 10^4}{m \cdot w_{\text{T}} \cdot w_{\text{V}}} \quad \text{Formel 4.7}$$

mit:

$V_{\text{BG}}$  = Spezifische, auf den Glühverlust bezogenen Biogasausbeute  $\left[ \frac{\text{ml}_\text{N}}{\text{kg}_{\text{GV}}} \right]$

$\sum V_{\text{n}}$  = Netto-Gasvolumen des Substrates für die betrachtete Versuchsdauer [ $\text{ml}_\text{N}$ ]

$m$  = Masse des eingewogenen Substrats [g]

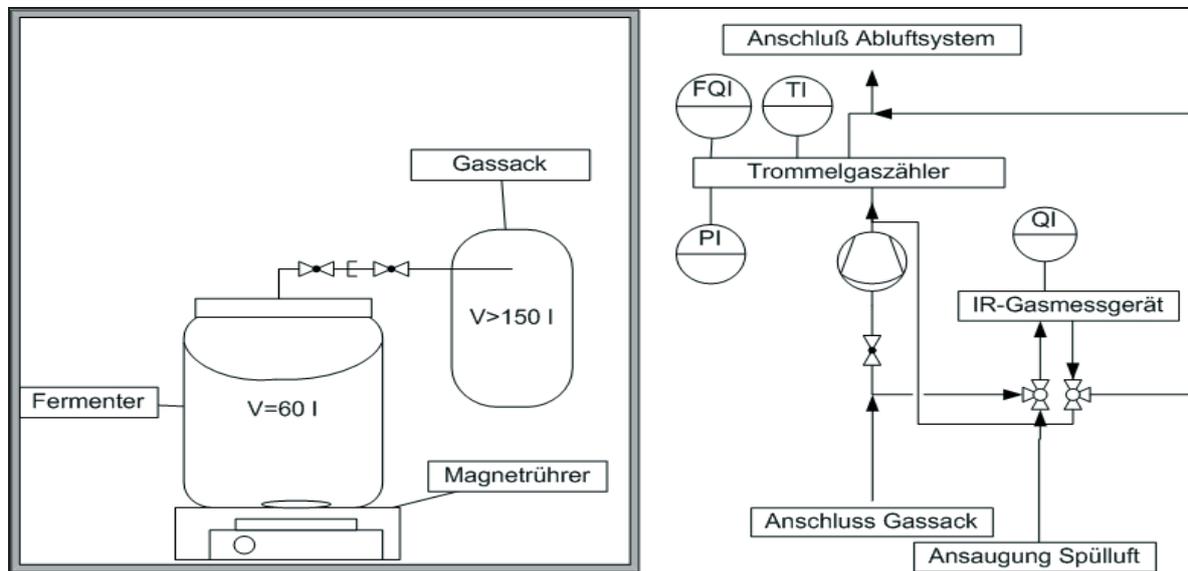
$w_{\text{T}}$  = Trockenrückstand der Probe [Masse-% FM]

$w_{\text{V}}$  = Glühverlust der Trockenmasse der Probe [Masse-% TM]

## 5 Die Methode des GRW-Biogasertragstests

Nachdem die Forderungen der VDI 4630 im vorangegangenen Kapitel vorgestellt worden sind, soll in diesem Kapitel die konkrete Umsetzung des „Göttinger, Rostocker, Wahlstedter Biogasertragstest“ dargestellt werden. Hierbei soll insbesondere auf die Lösungen für verschiedene technische Probleme und auf Abweichungen zu den Vorgaben der Norm eingegangen werden.

Der im Rahmen der Arbeit vom Autor entwickelte GRW-Biogasertragstest ist eine Weiterentwicklung der Methode „Großes Gärgefäß mit Folienbeutel“ der VDI 4630 (siehe auch Kapitel 4.3.4). Die Inkubation des zu untersuchenden Materials mit dem Inokulum und die qualitativen sowie quantitativen Untersuchungen des entstehenden Biogases erfolgen in getrennten Apparaturen. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt.



**Abbildung 5.1: Versuchsaufbau Batchversuchsanlage**

Der Batchfermenter hat ein Bruttovolumen<sup>1</sup> von 60 l, was einem Nettovolumen von 40-50 l entspricht und wird mittels Magnetrührer<sup>2</sup> einmal arbeitstäglich für ca. 3 Minuten durchmischt. Angeordnet sind die Fermenter in Regalen. Somit können die Magnetrührer von unten durch den Regalboden wirken. Die Magnetrührer und die dazugehörigen Rührstäbe sind für den Technikumsmaßstab ausgelegt und können Flüssigkeiten bis zu 200 l (Rührleistung 80 W, maximales Drehmoment 50 Ncm) durchmischen.

Die Inkubation der Ansätze erfolgt in einem Klimaraum unter mesophilen Temperaturbedingungen, bei 37°C ( $\pm$  2°C). Der Klimaraum wird über eine Umluftheizung mit Temperaturregelung auf die Solltemperatur gebracht. Zusätzlich ist der Klimaraum mit einer Gassonde<sup>3</sup> für

<sup>1</sup> PE-Faß 60 l mit Spannringsverschluss

<sup>2</sup> Mobile 200, Firma: H+P Labortechnik; Steuergerät Telemodul 80M, Firma: H+P Labortechnik

<sup>3</sup> Gasfühler 400, Firma: Afriso Euro-index GmbH; Gaswarngerät GW-S, Firma: Afriso Euro-index GmbH

Methan ausgestattet. Sollte die Konzentration an Methan 1,8 Vol-% übersteigen (Explosionsgrenze ca. 4 Vol-% [FALBE 1999]), wird ein Alarm ausgelöst. Die Klimakammer wird dann automatisch über ein angeschlossenes Lüftungssystem solange mit Frischluft gespült, bis der Alarm vom Betreuungspersonal der Anlage quittiert wird. Aus sicherheitstechnischen Gründen sind zusätzlich alle elektrischen Einrichtungen in der Klimakammer und das Lüftungssystem explosionsgeschützt ausgelegt. Um elektrostatische Aufladung zu vermeiden, sind alle Bauteile der Klimakammer geerdet.

Das Substrat wird unter Zugabe von Wasser und Impfschlamm bis zum Erreichen des Abbruchkriteriums gemäß der VDI-Richtlinie 4630 vergoren. Dieses ist erreicht, wenn die tägliche Biogasrate nur noch 1 Vol-% des bis zu diesem Zeitpunkt angefallenen Biogasgesamtvolumens beträgt. Als Kompromiss des an Wochenenden leicht zurückgehenden Biogasertrags wird der Versuch, anders als von der Norm gefordert, erst dann beendet, wenn das Abbruchkriterium auf zwei aufeinander folgenden Tagen erreicht ist. Das Verhältnis von Inokulum zu Wasser richtet sich nach der Menge des zur Verfügung stehenden Impfschlammes. Meist liegt es im Verhältnis 1:2. Das Wasser dient dazu, den Trockenmassegehalt im Fermenter zu senken und das Kopfraumvolumen zu verkleinern.

Bei dem Impfschlamm handelt es sich gemäß VDI Richtlinie 4630 um Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage. Dieser wird zirka 7-10 Tage vor Versuchsbeginn entweder in einem 1.000 l-Gefahrgut-Container oder in fünf 170 l fassenden PE-Fässern in der Kläranlage geholt und bei Inkubationstemperatur gelagert. Vor der Nutzung des Inokulums wird dieser homogenisiert und unter Einwirkung von Luftsauerstoff in die Versuchsfermenter abgefüllt.

Das Mischungsverhältnis zwischen Substrat und Impfschlamm wird in der Regel nach der anzuwendenden Formel 5.1 der VDI Richtlinie 4630 eingewogen.

$$\frac{oTM_{\text{Substrat}}}{oTM_{\text{Impfschlamm}}} \leq 0,5$$

**Formel 5.1**

Allerdings kann es aus dem Grund, dass eine Probe nach Anlieferung schnell verarbeitet werden soll, dazu kommen, dass eine Untersuchung des Trockenmassegehaltes und des Gehaltes an organischer Trockenmasse erst nach Einsatz der Probe im Vergärungsversuch erfolgt. In diesem Fall wird die Probeneinwaage nach Erfahrungswerten festgelegt. Hier kann es dazu kommen, dass das Verhältnis zwischen organischer Trockenmasse im Substrat und im Inokulum schwankt.

Nach dem Verschließen der Fermenter werden diese mit Stickstoff bis zum Erreichen einer Sauerstoffkonzentration von kleiner 1 Vol-% begast. Dieses Kriterium wird mittels des Biogasmessgerätes überprüft.

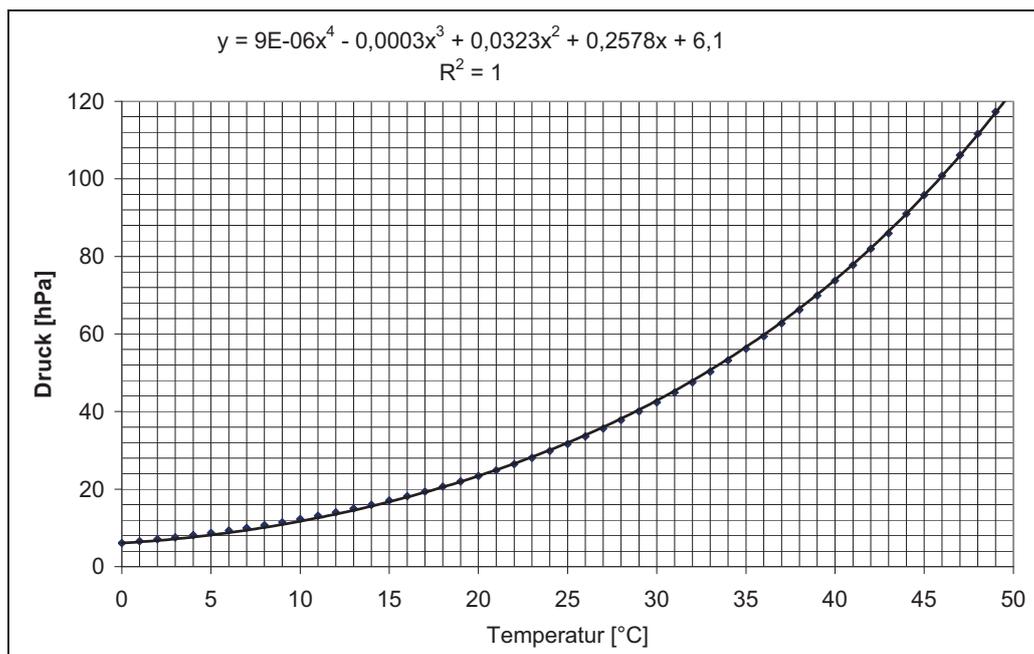
Das entstehende Gas wird in einem Folienbeutel<sup>1</sup> (Volumen = 170 l) aufgefangen, der arbeitstägig entleert wird. Dazu können der Fermenter und der Gasbeutel luftdicht abgeschlos-

---

<sup>1</sup> GSB-P/170 (Ventil V-NPB-OO)m Firma: Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH

sen und anschließend für die Zeit der Messung getrennt werden. Es erfolgt eine Bestimmung der Gasmenge<sup>1</sup>, der Gastemperatur<sup>2</sup> und des Gasdrucks<sup>3</sup> am Ort der Volumenbestimmung (im Trommelgaszähler) und die Gaszusammensetzung im Bypass. Die Zusammensetzung<sup>4</sup> (Gehalt an CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) wird mittels Infrarotspektroskopie sowie elektrochemisch bestimmt. Die Messung der Sauerstoffkonzentration dient als Dichtigkeitskontrolle der Gasbildungsapparatur. Dabei erfolgt die Messung der Bestandteile im Biogas im feuchten Biogas. Eine Korrektur der Wasserdampfbestandteile im Biogas erfolgt zusammen mit der Kopfraumkorrektur. Die Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid werden täglich nach Formel 4.5 korrigiert. In die Korrektur auf 100 % fließt zusätzlich noch die Konzentration an Sauerstoff mit ein.

Das in einem Trommelgaszähler bestimmte Volumen des Biogases wird anschließend auf Normbedingungen (273 K und 1013,25 hPa) mittels Formel 4.2 umgerechnet. Zusätzlich erfolgt die Korrektur um die Wasserbestandteile im Biogas. Der Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raums wird dabei aus einer Korrelation von Temperatur und Dampfdruck einer zu 100 % feuchten Luft aus dem h,x-Diagramm berechnet.



**Abbildung 5.2: Korrelation zwischen der Temperatur und dem Dampfdruck des Wassers eines zu 100 % mit Wasser gesättigten Gases**

Diese Korrelation ist insbesondere im Temperaturbereich von 10 bis 40° C mit einem Regressionskoeffizienten von 1 sehr gut und kann demnach für eine EDV-basierte Auswertung sehr gut genutzt werden.

<sup>1</sup> Trommelgaszähler TG 25/2 Firma: Dr.-Ing. Ritter Apparatebau GmbH

<sup>2</sup> PT-100 Element an Temperaturmessgerät 9002, Firma: Windaus Labortechnik

<sup>3</sup> Digitaler Druckanzeiger Leo2, Firma: Newport Electronics GmbH

<sup>4</sup> Visit 03, Firma: Messtechnik Eheim GmbH

Zur Bestimmung des Anteiles an Biogas, der aus dem Inokulum gebildet worden ist, wird der Impfschlamm als Nullprobe ohne Zusatz einer Probe vergoren. Anhand des täglich entstandenen Gases abzüglich des Mittelwertes des täglich in den drei Nullproben entstandenen Gases aus dem Impfschlamm, wird tagesgenau das anfallende Biogas aus der Probe ermittelt. Die Bestimmung des Methanertrags folgt der gleichen Vorgehensweise wie die Berechnung des Biogasertrags. An Tagen, an denen keine Messung durchgeführt (Samstag und Sonntag) wird, wird der Gasertrag des Tages, an dem wieder gemessen wird, auf die nicht gemessenen Tage in gleichen Teilen aufgeteilt.

## 6 Methoden zur Beschreibung der Einsatzstoffe

Im umwelt- und energietechnischen Labor wurde die chemische Zusammensetzung der innerhalb dieser Arbeit zum Biogasertragstest herangezogenen Substrate ermittelt. Die dafür durchgeführten Analysen sind im folgenden Kapitel aufgezeigt und sollen einen Überblick über die verwendeten Methoden geben.

### 6.1 Trockenmasse (TM)

Die Trockenmasse wird anhand der Vorgaben der DIN 38414-2 bestimmt. Die Methode beruht auf dem Vergleich des Gewichtes der ungetrockneten Probe mit dem Gewicht der Probe nach der Trocknung bei 105°C in Einzelbestimmung (Einwaage ca. 0,5 kg). Die Trocknung erfolgt bis zur Gewichtskonstanz, in der Regel aber mindestens 24 Stunden. Die Probe wird zur Analyse ohne weitere Aufarbeitung (wie z.B. Zerkleinerung) eingesetzt.

### 6.2 Gehalt an organischer Trockenmasse (oTM), bestimmt als Glühverlust

Die organische Trockenmasse wird anhand der Vorgaben der DIN 18121 bestimmt. Die Methode beruht auf dem Vergleich des Gewichtes der bei 105°C getrockneten Probe mit dem Gewicht der Probe nach der Veraschung bei 550°C in Dreifachbestimmung (Einwaage ca. 2 g). Für die Analyse wurde die zuvor getrocknete Probe mittels einer Scheidmühle auf eine Korngröße < 5 mm zerkleinert.

### 6.3 Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC)

Der gesamte organische Kohlenstoff wird nach DIN EN 13137 aus der Differenz des gesamten Kohlenstoffs (TC) und des anorganischen Kohlenstoffs (TIC) errechnet. Die Methode der TC-Bestimmung beruht auf der Verbrennung und anschließender Infrarotspektroskopie des Kohlendioxides. Bei der Verbrennung werden die in der Probe vorliegenden Schwefel- und Kohlenstoffanteile zu SO<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> oxidiert. Bei dem für die Analyse verwendeten CS 500-Analysator der Firma Eltra liegt die übliche Verbrennungstemperatur bei 1.350°C. Die Verbrennung erfolgt durch Zufuhr von Sauerstoff im Überschuss. Der Sauerstoff dient gleichzeitig als Trägergas. Die Durchflussmenge wird mittels eines elektronischen Durchflussreglers konstant gehalten und beträgt 180 l/h. Staubfallen und Feuchtigkeitsabsorber sorgen dafür, dass dem nachgeschalteten Infrarotanalysator ein staubfreies und trockenes Gasgemisch zugeführt wird. Die vom Infrarotanalysator abgegebenen Signale sind selektiv und entsprechen der SO<sub>2</sub> bzw. CO<sub>2</sub> Konzentration im Gasgemisch. Sie werden von der Elektronik linearisiert, integriert, durch das Probengewicht dividiert und in Masse-% S und Masse-% C digital angezeigt. Der TIC wird im CS 500 durch Austreiben der Carbonate, die als wichtigster Vertreter des anorganischen Kohlenstoffs zu nennen sind, mittels 50 %er Phosphorsäure (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und anschließender Detektion des CO<sub>2</sub> im Infrarotmodul bestimmt. Abbildung 6.1 zeigt den Analysator CS 500 der Firma Eltra.



**Abbildung 6.1: TOC-Analysator CS 500**

Die TC Bestimmung wird in Doppelbestimmung mit ca. 30 mg Probeneinwaage und die TIC-Bestimmung in Einfachbestimmung mit ca. 1 g Probeneinwaage durchgeführt. Zur Herstellung einer repräsentativen Probe wird das Probenmaterial für die Analyse mit einer Ultrazentrifugalmühle auf eine Korngröße  $< 0,25$  mm zerkleinert.

#### **6.4 Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)**

Der CSB ist die Menge (volumenbezogene Masse) an Sauerstoff, die zur vollständigen Oxidation der organischen (der überwiegende Anteil) und anorganischen (von geringer Bedeutung) Stoffe benötigt wird. Die zur Oxidation benötigte Menge an Sauerstoff wird einem starken Oxidationsmittel (hier Kaliumdichromat) entzogen. Bei dieser Reaktion wird das Chromion von der Oxidationsstufe (+VI) in die Oxidationsstufe (+III) reduziert. Bei der Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs reagieren oxidierbare Stoffe des Probenmaterials mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator. Chlorid wird mit Quecksilbersulfat maskiert. Ausgewertet wird die Grünfärbung des  $\text{Cr}^{3+}$ . Für die Bestimmung des CSB von Feststoffproben (CSB – TM) wird gemäß VDI 4630 die Probe getrocknet und zermahlen (mittels Ultrazentrifugalmühle  $< 0,25$  mm). Die pulverisierte Probe wird resuspendiert (ca. 1,25 g in einem 50 ml Messkolben) und der CSB mittels photometrischem Küvettschnelltest der Firma Dr. Lange (LCK 914) in Dreifachbestimmung ermittelt.

#### **6.5 Bestimmung der biochemischen Metabolite durch Nah-Infrarotspektroskopie**

Das Prinzip der Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie. Menschliche Sinnesorgane können dabei nur einen Teil der Strahlung wahrnehmen. Ab der Wellenlänge 750 nm beginnt der Bereich des infraroten Lichtes. Es reicht von dem nahen infraroten Bereich (750 nm bis 2500 nm) über den mittleren infraroten Bereich

(2500 nm bis 25  $\mu\text{m}$ ) bis hin zum fernen infraroten Bereich (25  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$ ) [RUDZIK 1993].

Die Analyse der Inhaltsstoffe von Pflanzen durch Nah-Infrarot-Schwingungsspektroskopie beruht auf den von verschiedenen Atomen und Molekülen ausgehenden Schwingungen. Diese Schwingungen variieren aufgrund der räumlichen Anordnung der Atome und Moleküle und ihrer charakteristischen Bindungseigenschaften. Bei der Nah-Infrarot-Schwingungsspektroskopie wird das Lambert-Beer Gesetz zugrunde gelegt und genutzt. Dieses besagt: Wird eine Probe dem Licht eines Photometers oder Spektrometers ausgesetzt, besteht eine direkte, lineare Beziehung zwischen der Konzentration einer Komponente und der Menge an Energie, die durch die Probe absorbiert wird. Mathematisch ausgedrückt ist dieses Gesetz in Formel 6.1 [TILLMANN 1996] dargestellt.

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I}{T_{\lambda}}\right)$$

Formel 6.1

mit:

$A_{\lambda}$  = Absorption an der Wellenlänge  $\lambda$  oder Extinktion

$I$  = Wellenlänge des Lichts durch die Probe

$T_{\lambda}$  = Transmission der Wellenlänge

Im nah-infraroten Bereich absorbieren vornehmlich die Oberschwingungen von Valenzschwingungen und eine Kombinationsschwingung zwischen Valenz- und Deformationsschwingung. Daher sind Verbindungen, die ein Wasserstoffatom enthalten, besonders gut mittels dieser Technik zu analysieren. Hierunter fallen demnach alle organischen  $-\text{CH}$ ,  $-\text{OH}$  sowie  $-\text{NH}$  Bindungen. Abbildung 6.2 zeigt den vereinfachten Aufbau eines NIRS-Messgerätes.

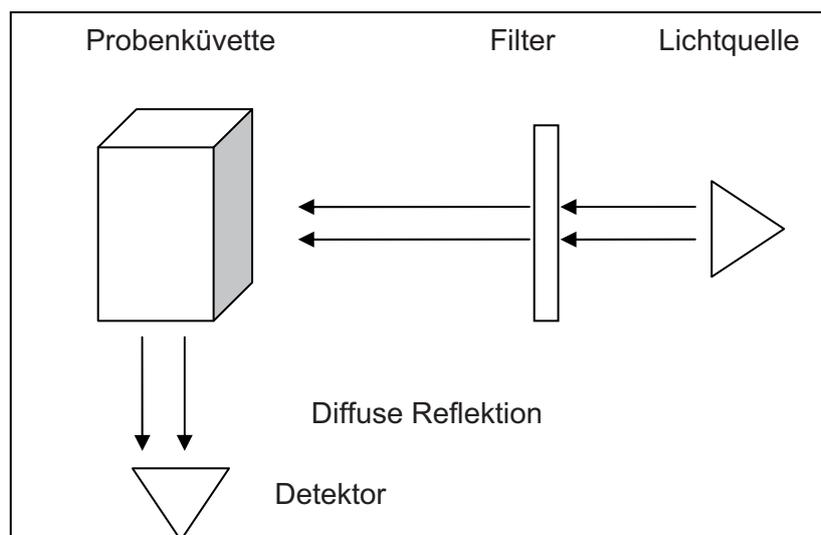
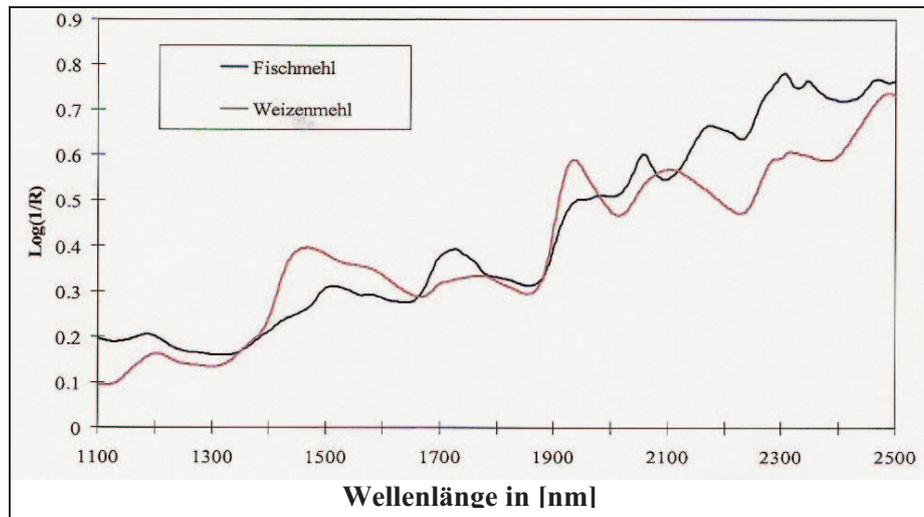


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau eines NIRS

Aus den in Abbildung 6.3 dargestellten NIR-Spektren, die von den Geräten aufgenommen worden sind, kann der Gehalt an Trockenmasse, Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten –

aufgeschlüsselt in Rohfaser, stickstofffreien Extraktstoffe sowie Stärke – über Korrelationen aus der Untersuchung von standardisierten Materialien ermittelt werden.



**Abbildung 6.3: NIR-Spektrum unterschiedlicher Proben [ANONYMUS 2003]**

Für die vorliegende Arbeit ist ein Nah-Infrarot-Spektrometer der Firma Perten des Typs DA 7200 eingesetzt worden. Das Gerät führt in einem Messgang mehrere Messungen durch und mittelt über verschiedene mathematische und statistische Verfahren die Messungen, um ein Analyseergebnis auszugeben. Abbildung 6.4 zeigt ein Foto dieses Messgerätes.



**Abbildung 6.4: DA 7200 der Firma Perten**

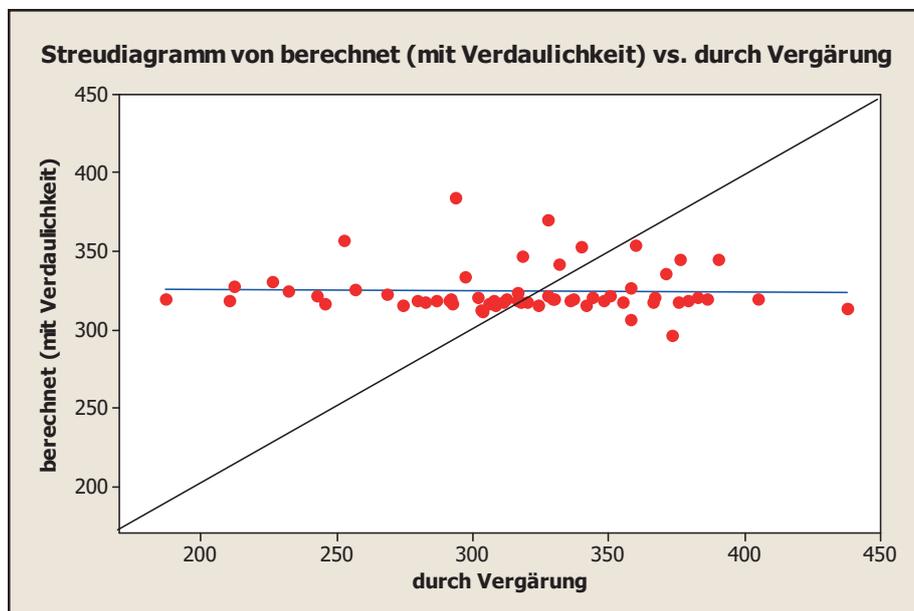
Zur Analyse wurden die zur Vergärung eingesetzten Proben ohne eine weitere Aufarbeitung eingesetzt. Aus der Probenmenge von insgesamt ca. 300 g wurden drei Messschalen mit jeweils ca. 50 g befüllt und vom Messgerät bemessen.

## 7 Vergleich verschiedener Methoden zur Bestimmung des Biogasertrags

Zur praxisnahen Untersuchung der Möglichkeit, den Biogas- bzw. Methanertrag theoretisch auf Basis der Stoffzusammensetzung zu bestimmen, wurden aus verschiedenen Mais-, Sorghum- und Roggenproben der Biogasertrag mittels GRW-Biogasertragstest analysiert und gleichzeitig eine chemische oder physikalische Untersuchung der Stoffzusammensetzung bzw. Stoffeigenschaften durchgeführt. Mittels der analysierten Daten wurde der Biogasertrag nach den in Kapitel 3 dargestellten Verfahren berechnet. In diesem Kapitel werden die Korrelationsanalysen zwischen den Methanerträgen, bestimmt durch Vergärungstest und den aus den berechneten Biogas- bzw. Methanerträgen, dargestellt und einer Bewertung unterzogen.

### 7.1 Theoretische Biogas- und Methanerträge aus den Proteinen, Fetten, Rohfasern und stickstofffreien Extraktstoffen

Abbildung 7.1 zeigt den Zusammenhang zwischen den gemäß Kapitel 3.3 errechneten Methanerträgen aus den durch Nahinfrarotspektroskopie analysierten Rohfasern, stickstofffreien Extraktstoffen, Fetten und Proteinen. In dieser Berechnung wurde die angenommene Verdaulichkeit nach [WEILAND 2001] berücksichtigt (vgl. Tabelle 3.5). Für diese Analyse wurden ausschließlich die Mais- und Roggenproben herangezogen, da für die Sorghumproben keine Kalibrierungsdaten für das Nah-Infrarotspektrometer vorhanden waren. Insgesamt sind in die Analyse 61 Datensätze eingeflossen.



**Abbildung 7.1: Zusammenhang zwischen dem theoretischen Methanertrag aus den biochemischen Metaboliten und dem gemessenen Methanertrag mittels GRW-Biogasertragstest mit Verdaulichkeit nach Weiland in  $[\text{I}_\text{N}/\text{kg oTM}]$   $n = 61$**

Die Abbildung lässt zwei Aussagen zu: Zum einen kann kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem theoretischen Methanertrag und dem Methanertrag des Batchversuches nachgewiesen werden. Zum anderen sind für einen Teil der Funktionswerte unterhalb der Winkelhalbierenden mit zu geringen Methanerträgen verrechnet worden. Hier liegt die Ver-

mutung nahe, dass mit zu hohen Verdauungsquoten gerechnet worden ist. Einige Ergebnisse liegen oberhalb der Winkelhalbierenden und sind demnach mit zu geringen Verdauungsquoten berechnet worden. Deutlich wird dies auch, wenn man die in Abbildung 7.2 dargestellten Ergebnisse in die Betrachtungen einbezieht. Hier ist die gleiche Berechnung ohne die Verdaulichkeit der einzelnen Metabolite dargestellt.

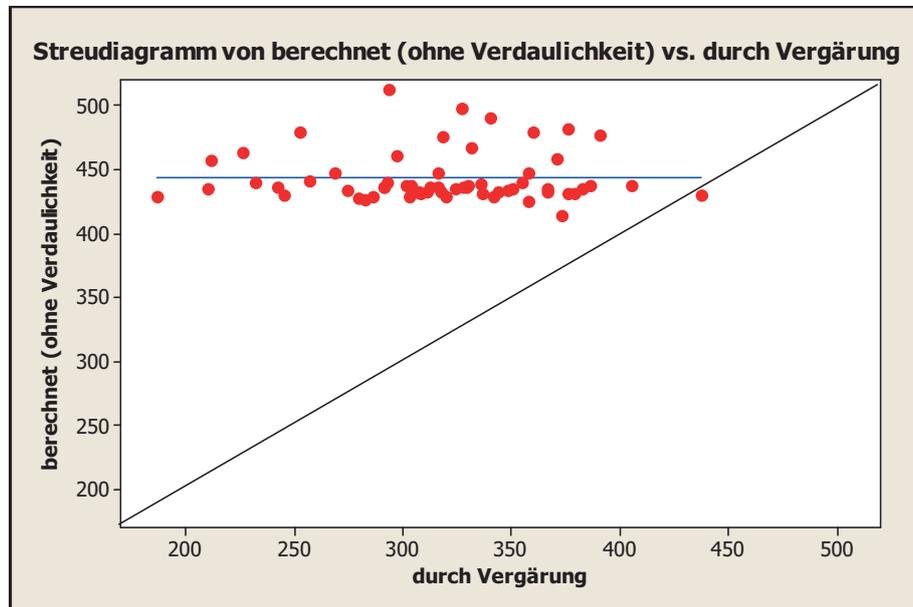


Abbildung 7.2: Zusammenhang zwischen dem theoretischen Biogasertrag aus den biochemischen Metaboliten und dem gemessenen Methanertrag mittels GRW-Biogasertragstest in  $[\text{I}_N/\text{kg oTM}]$   $n = 61$

Es zeigt sich, dass ohne Verdauungsquoten ein zu hoher Biogasertrag errechnet wird. Auch hier ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem theoretischen Modell und dem in der Praxis ermittelten Gasertrag zu erkennen.

## 7.2 Theoretische Biogas- und Methanerträge aus dem chemischen Sauerstoffbedarf

Abbildung 7.3 zeigt den Zusammenhang zwischen dem theoretischen Methanertrag, errechnet aus dem CSB (vgl. Kapitel 3.4) und dem in Batchversuchen ermittelten Methanertrag mittels GRW-Biogasertragstest. In der Analyse sind insgesamt 99 Datensätze berücksichtigt.

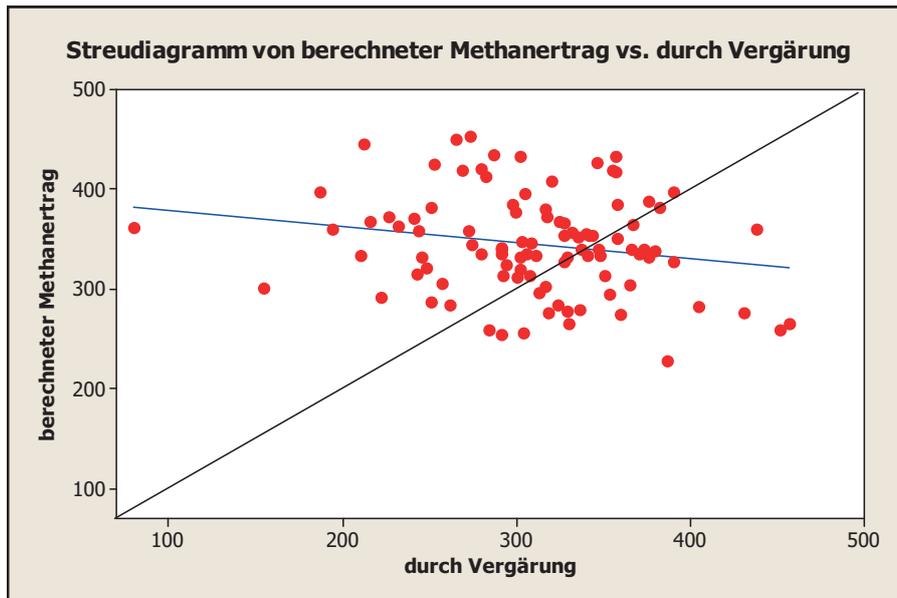


Abbildung 7.3: Zusammenhang zwischen dem theoretischen Methanertrag, berechnet aus dem chemischen Sauerstoffbedarf und dem analysierten Methanertrag mittels GRW-Biogasertragstest in  $[l_N/kg \text{ oTM}]$   $n = 99$

Es wird deutlich, dass zwischen den Analysemethoden kein signifikanter Zusammenhang vorhanden ist. Auch wenn die Abweichungen, wie in Abbildung 7.4 zu sehen, einer Normalverteilung unterliegen, ist die Streuung so erheblich, dass nur ein Determinationskoeffizient von 0,04 erreicht werden kann.

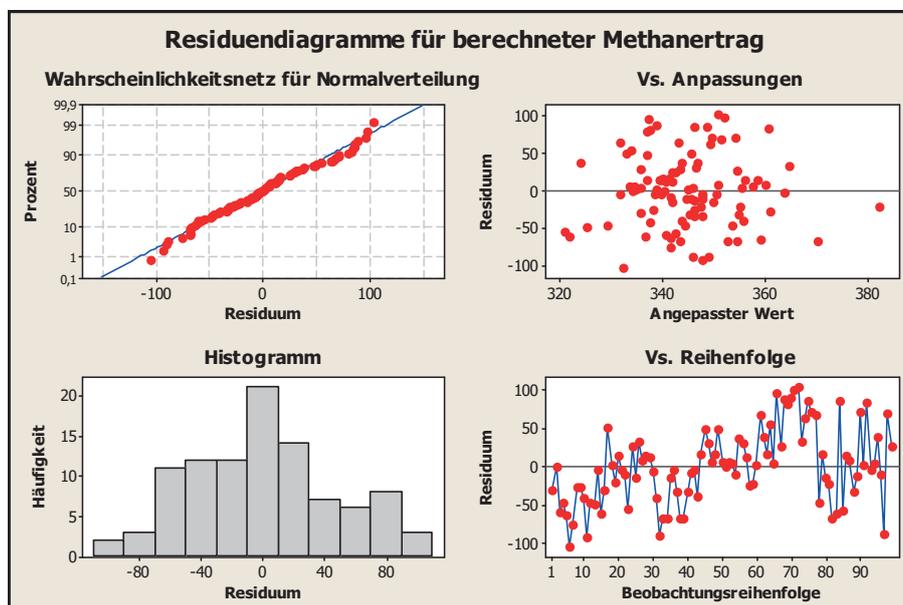
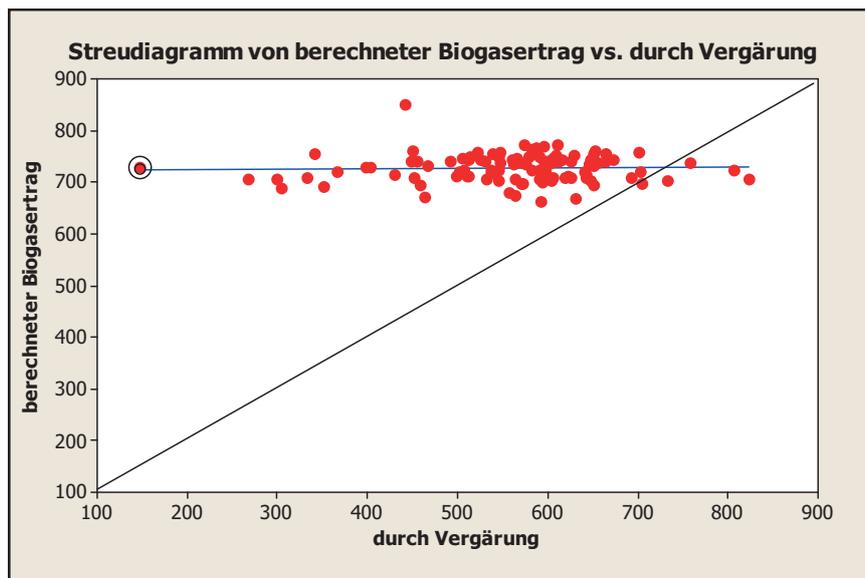


Abbildung 7.4: Zusammenfassende Übersicht über die Qualitätsparameter der Korrelationsanalyse zwischen dem errechneten Methanertrag aus dem CSB und dem Methanertrag bestimmt mittels GRW-Biogasertragstest

### 7.3 Theoretische Biogas- und Methanerträge aus dem gesamten organischen Kohlenstoff

Abbildung 7.5 zeigt den Zusammenhang zwischen den nach VDI 4630 ermittelten Biogaserträgen und den nach Kapitel 3.5, ohne Abzug des Anteils von 10 % an Kohlenstoff für den Aufbau von Bakterienbiomasse. Darauf wurde zunächst verzichtet, weil dadurch der errechnete Biogasertrag verringert worden würde, dies aber keine Auswirkung auf die Qualität der statistischen Auswertung hat. Die Analyse umfasst einen Datensatz von 107 Proben.



**Abbildung 7.5: Zusammenhang zwischen dem theoretischen Biogasertrag berechnet aus dem organischen Kohlenstoff und dem analysierten Biogasertrag mittels GRW-Biogasertragstest in  $[\text{I}_N/\text{kg oTM}]$   $n = 107$**

Aus der Graphik ist deutlich zu erkennen, dass eine einfache Verrechnung des organischen Kohlenstoffgehaltes keinen signifikanten Zusammenhang zu den in Batchversuchen ermittelten Biogaserträgen liefert. Ausreißer, wie zum Beispiel der gekennzeichnete Datenpunkt mit einem Verhältnis von  $147 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  aus der praktischen Bestimmung zu  $728 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  aus der Berechnung der TOC Analytik, zeigen hohe Abweichungen. Bei der Probe handelt es sich um eine Sorghumprobe mit einem Trockenmassegehalt von 47 Masse-% der Frischmasse. Dieser hohe Trockenmassegehalt lässt den Schluss zu, dass es sich bei der Probe um eine Pflanze mit hohem Reifegrad handelt. Mit einem hohen Reifegrad ist häufig ein höherer Lignifizierungsgrad der Pflanzen und damit eine schlechte Verfügbarkeit des Kohlenstoffes verbunden. Auch die Tatsache, dass ein Großteil der berechneten Biogaserträgen aus dem organischen Kohlenstoff deutlich über den in den Versuchen ermittelten Biogaserträgen liegt, deutet darauf hin, dass nicht der gesamte organische Kohlenstoff in gleichem Maße gut für die Bakterien verfügbar ist.

### 7.4 Schlussfolgerungen aus den Untersuchungen

Derzeit scheint es nicht möglich, einen Biogas- bzw. Methanertrag aus der stofflichen Zusammensetzung der pflanzlichen Inputstoffe mit einer zufrieden stellenden Genauigkeit zu errechnen. Dies zeigen nicht nur die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen

gen, sondern auch die in Kapitel 3 dargestellten Ergebnisse anderer Forschungseinrichtungen. Die bakterielle Verfügbarkeit des Kohlenstoffs bzw. des Wasserstoffs der pflanzlichen Biomasse ist bei allen Methoden zur theoretischen Berechnung des Biogasertrags der Punkt, an dem die Modelle scheitern. Selbst die Methode, die mit einem höheren Differenzierungsgrad innerhalb der begleiteten Analytik arbeitet und unter den einzelnen Stoffgruppen (Fette, Proteine, schwer- und leichtverdaubare Kohlenhydrate) unterscheidet, stößt mit der Verrechnung mittels Verdauungsquoten an Grenzen. Eine einfache Verrechnung über Verdauungsquoten scheint offensichtlich nur schwer realisierbar. Eine Untersuchung von Wechselwirkungen einzelner Inhaltsstoffe verspricht, zu besseren Ergebnissen führen zu können. Hier sind weitergehende Untersuchungen zur Abbaubarkeit der einzelnen Verbindungen inklusive ihrer Wechselwirkungen untereinander und unter Variation der verschiedenen Einflussfaktoren durchzuführen.

Da kein signifikanter Zusammenhang zwischen dem Biogas- bzw. Methanertrag ermittelt mit dem GRW-Biogasertragstest und dem aus dem CSB, dem TOC sowie dem Gehalt an Proteinen, Fetten und schwer- und leichtabbaubaren Kohlenhydraten errechneten Erträgen zu erkennen ist, wird eine Untersuchung des Biogas- bzw. Methanertrags mittels GRW-Biogasertragstest bzw. nach VDI 4630 weiter notwendig sein. Eine Verringerung des relativ hohen Aufwands ist damit nicht möglich.

## 8 Einflüsse auf praktische Methoden zur Bestimmung der Biogaserträge

Der Gesamtfehler eines Analysewertes setzt sich aus Fehlern der Probenahme, Probenaufarbeitung und Analyse zusammen. Die wesentlichen Einflussfaktoren, die durch die Aufarbeitung und Lagerung der Probe einwirken, sind in Abbildung 8.1 dargestellt.

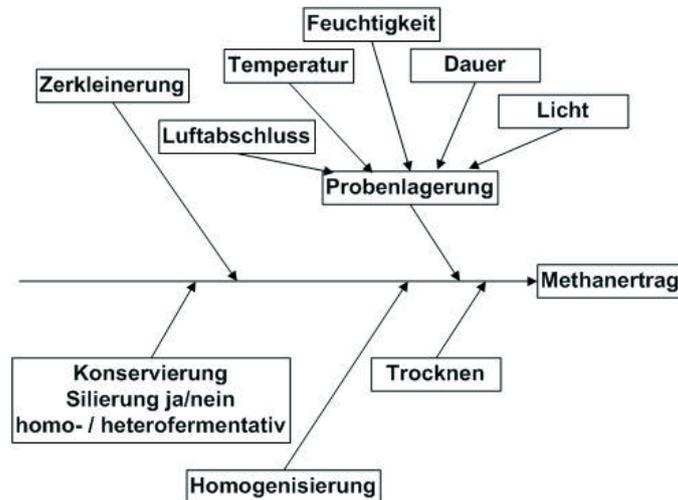


Abbildung 8.1: Ursache-Wirkungsdiagramm zwischen Probenlagerung/Probenaufarbeitung und dem Methanertrag

Nach einer repräsentativen Probenahme hat die weitere Handhabung der Probe teilweise enorme Einflüsse auf den Biogas- bzw. Methanertrag. Meist muss zur Probenaufarbeitung eine Zerkleinerung erfolgen. Dies ist insbesondere notwendig, wenn die vorliegenden Materialeigenschaften einen direkten Einsatz im Versuch nicht zulassen. Die wesentlichen, auf den Gärtest zurückzuführenden Einflussfaktoren sind in Abbildung 8.2 dargestellt.

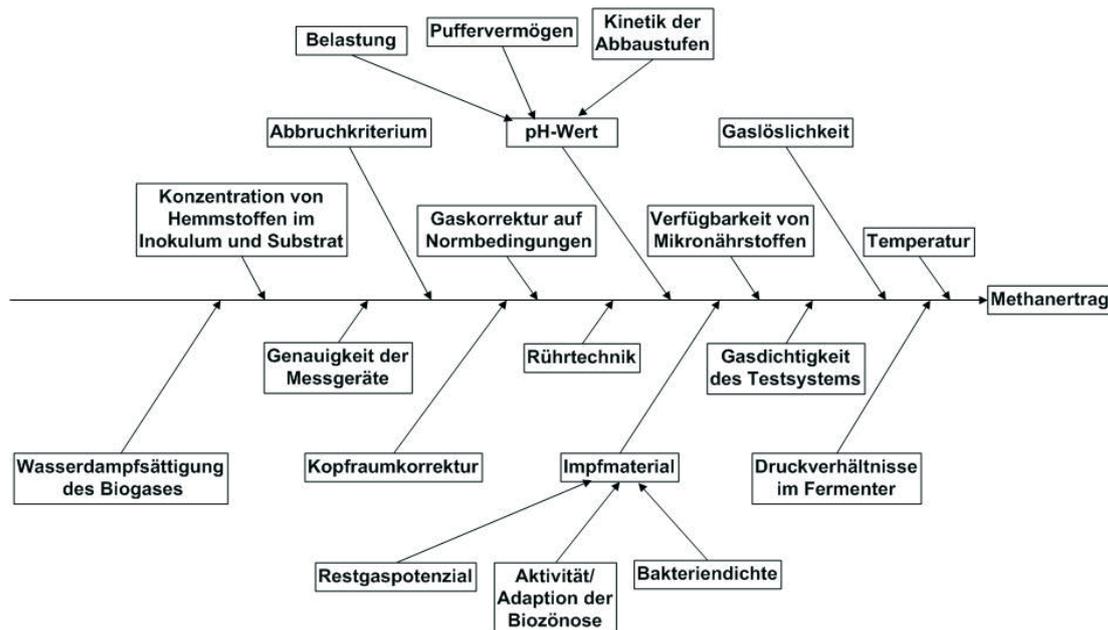


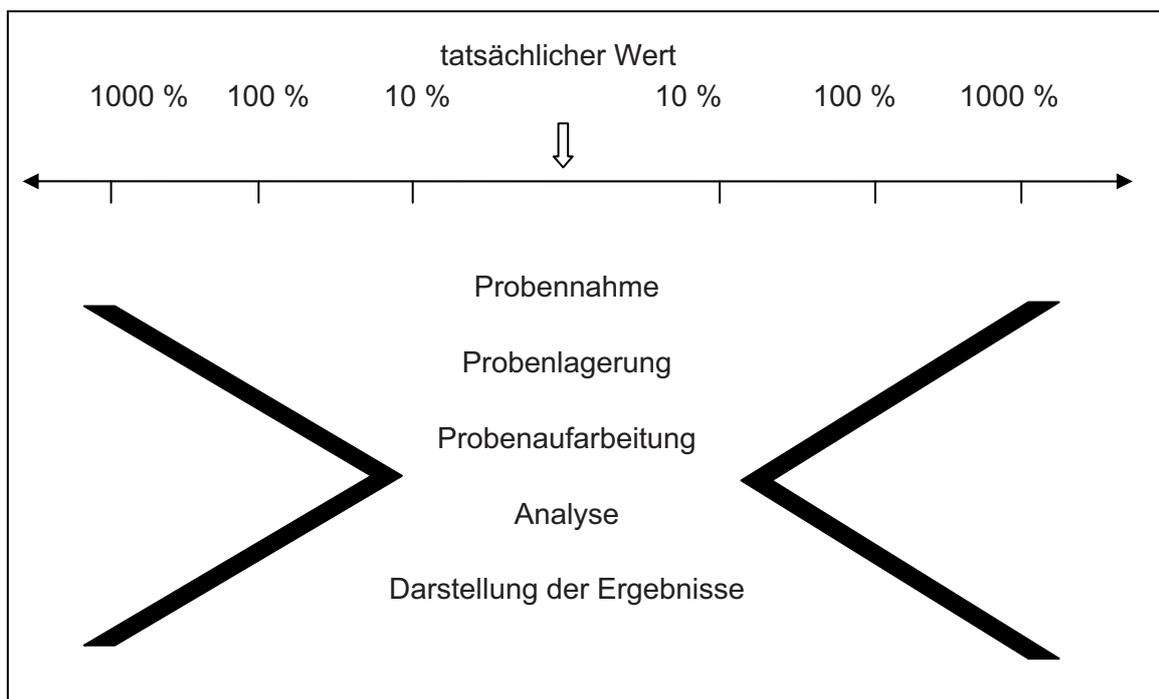
Abbildung 8.2: Ursache-Wirkungsdiagramm zwischen der Vergärungsmethode und dem Methanertrag

## 8.1 Einflüsse durch fehlerhafte Probennahme

Der Einfluss der Probennahme auf die Analyseergebnisse ist aufgrund der Vielzahl von Einflussgrößen schwer zu bestimmen, kann aber je nach Matrix von großer Bedeutung sein. Die wesentlichen Einflussfaktoren, welche bei der Probennahme zu beachten sind, sind:

- Größe der Grundgesamtheit,
- Homogenität der Grundgesamtheit,
- Neigung zur Entmischung des Probenmaterials,
- Arbeitsprinzip der Probennahme,
- Ort, Größe, Anzahl der entnommenen Proben,
- Verschleppung von Eigenschaften des Probennahmegerätes auf die Probe.

Insbesondere bei inhomogenen Gemengen, wie zum Beispiel Siedlungsabfällen, Futtermitteln bzw. Energiepflanzen und Düngemitteln nimmt die Probennahme einen erheblichen Einfluss auf das Analyseergebnis. Die ungefähre Brisanz innerhalb der Erzeugung eines Ergebnisses zeigt Abbildung 8.3.



**Abbildung 8.3: Einflüsse auf das Ergebnis einer Untersuchung<sup>1</sup> [WICHERT 1999]**

Aus diesem Grund wurde und wird der Probenentnahme ein hoher Stellenwert beigemessen. So existieren für nahezu alle Bereiche Probennahmeverfahren, die dazu dienen sollen, eine repräsentative Probe zu erzeugen. Diese Vorschriften sind durch Verankerungen in Ge-

<sup>1</sup> Die Einflussgröße der analytischen Untersuchung liegt in der üblichen Größenordnung für Untersuchungen im Laborbereich, deutet aber nicht auf die Größenordnung für die in der Arbeit entwickelten Analyseverfahren hin.

setzen teilweise rechtsbindend. Eine Übersicht über die Probennahmenvorschriften für die Matrizen, die für Biogas- bzw. Methanertrags in Frage kommen, sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

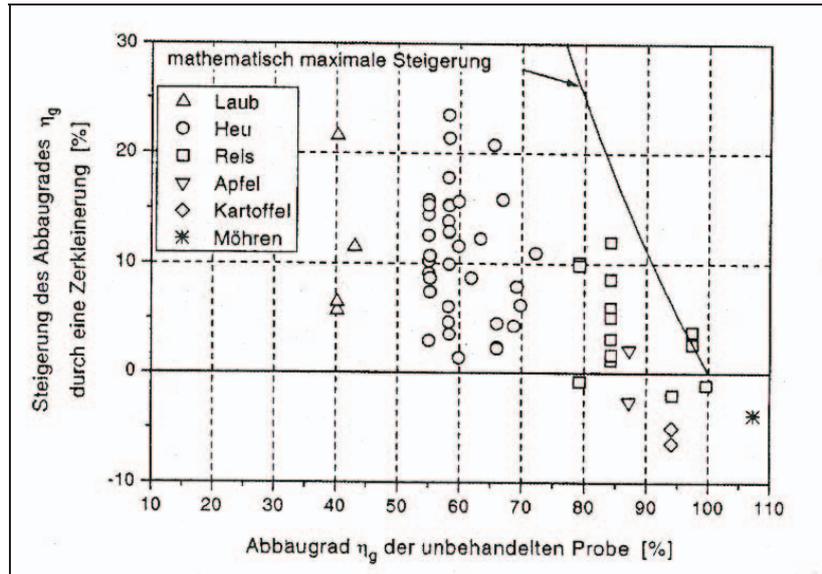
**Tabelle 8.1: Verordnungen zur Probennahme**

Bereich	Vorschrift
Biogasertragsuntersuchungen	VDI 4630
Abfallanalyse	PN 98
Futtermitteluntersuchen	Methodenbuch zur chemischen Untersuchung von Futtermitteln der VDLUFA
Düngemitteluntersuchung	Verordnung über die Überwachung und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelkontrolle DüngMProbV
Kompostuntersuchung	Methodenbuch zur Analyse von Kompost der Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V.

Diese Vorschriften sind aus dem Konsens der unterschiedlichen Experten hervor gegangen, sodass davon auszugehen ist, dass durch dessen Anwendung eine repräsentative Probe erzeugt werden kann. Dies bestätigen auch in regelmäßig durchgeführten Untersuchungen zahlreicher Institute. So hat zum Beispiel die Untersuchung von Ramke [RAMKE 2002] ergeben, dass bei der Anwendung der LAGA-Richtlinie PN 98 aus mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen (ein sehr inhomogenes Material) eine repräsentative Probennahme möglich ist.

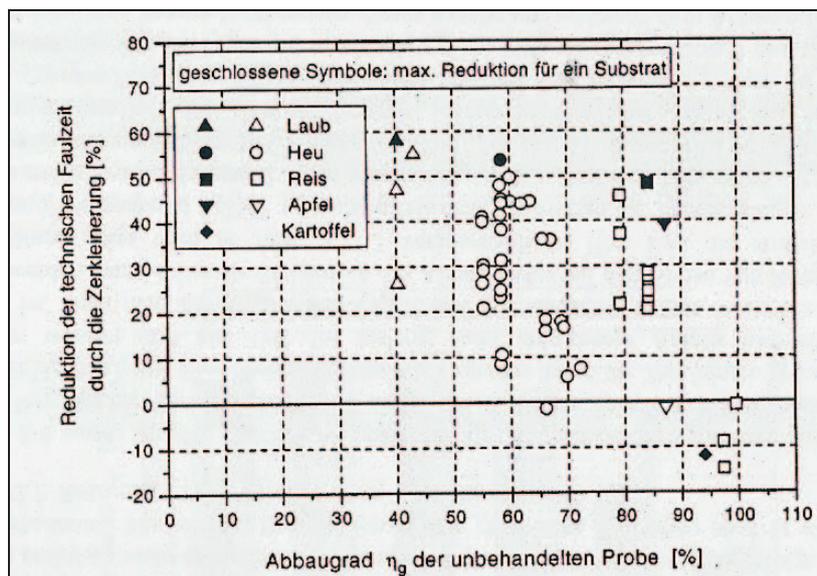
## 8.2 Einflüsse auf den Methanertrag durch Zerkleinern

Den Einfluss auf das anaerobe Abbauverhalten von organischen Stoffen (Laub, Heu, Reis, Apfel, Kartoffel und Möhre) wurde innerhalb eines Promotionsvorhabens an der Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig untersucht [PALMOWSKI 2000]. Die Autorin kommt zu der Erkenntnis, dass eine Zerkleinerung zu zwei Effekten führt. Zum einen führt eine Zerkleinerung insbesondere bei Substanzen mit hohem Ligningehalt zu einer deutlichen Steigerung des Abbaugrades und damit verbunden zu einer Steigerung des Faulgasertrages. Zum anderen führt eine Zerkleinerung bei allen getesteten Materialien zu einer verbesserten Abbaukinetik [PALMOWSKI 2000]. Deutlich werden die Ergebnisse in Abbildung 8.4, welche den Abbaugrad, gemessen als abgebaute organische Trockenmasse, und in Abbildung 8.5, welche den Zusammenhang zwischen Zerkleinerung und technischer Faulzeit (Zeitraum, in der 80 Vol-% des Biogases gebildet worden sind) darstellt.



**Abbildung 8.4: Steigerung des Abbaugrades durch Zerkleinerung verschiedener Materialien [PALMOWSKI 2000]**

Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Steigerung des Mehrertrags an Faulgas nicht abschließend beziffert werden kann. In Abhängigkeit des Zerkleinerungsergebnisses kann die Abbaubarkeit bis zu 25 % gesteigert werden.



**Abbildung 8.5: Zusammenhang zwischen der Abbaubarkeit des Substrates und der Reduktion der technischen Faulzeit durch die Zerkleinerung [PALMOWSKI 2000]**

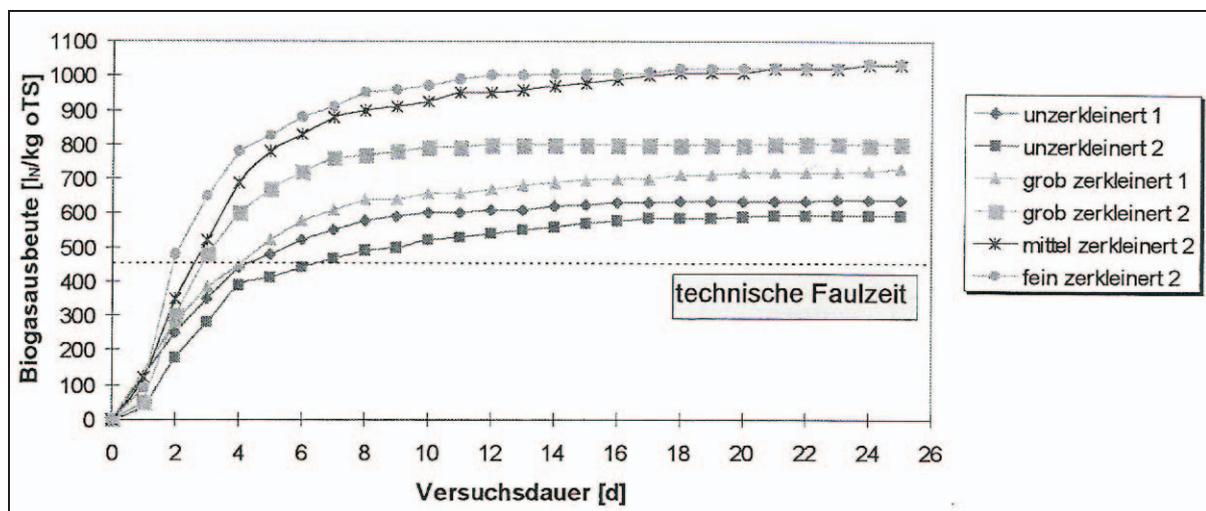
Die technische Faulzeit kann, außer bei Kartoffeln, verkürzt werden. Genau quantifizieren lässt sich die Verkürzung der Faulzeit jedoch auch bei diesen Versuchen nicht. Eine Abhängigkeit zum Ligningehalt der einzelnen Einsatzstoffe ist möglich.

Andere Autoren [KNOPF 2004] zeigen für Maissilage die in Tabelle 8.2 aufgezeigten Steigerungen des Biogasertrags auf.

**Tabelle 8.2: Ergebnisse der Vergärung unterschiedlich zerkleinerter Maissilage, verändert nach [KNOPF 2004]**

Parameter	Dimension	unzerkleinert	grob zerkleinert	mittel zerkleinert	fein zerkleinert
Mittlere Partikelgröße	[mm]	6,8	4,4	2,7	1,3
CSB filtriert	$\left[ \frac{\text{mg CSB}}{\text{g TM}} \right]$	165	201	209	212
Biogasausbeute	$\left[ \frac{\text{l}_N}{\text{kg} \cdot \text{oTM}} \right]$	554,6	708,2	944,7	948,6
Durchschnittlicher Methangehalt	[%]	57	53	53	51
Mehrertrag relativ zur unzerkleinerten Probe	[%]	100%	128%	170%	171%

Die teilweise sehr hohen Mehrerträge an Biogas durch die Zerkleinerung der Maissilage und die Verbesserung der Biogasbildungskinetik werden in Abbildung 8.6 nochmals verdeutlicht.



**Abbildung 8.6: Einfluss der Zerkleinerung auf die Biogasbildungskinetik von Maissilage [KNOPF 2004]**

Die Ergebnisse von Knopf [KNOPF 2004] machen deutlich, dass eine Zerkleinerung zu einer Steigerung des Biogasertrages führt. Er zeigt aber auch, dass eine technische Grenze existiert, an der eine weitere Zerkleinerung zu keinem nennenswerten Erfolg führt. Weiterführende Untersuchungen dazu und insbesondere zur wirtschaftlichen Grenze der Zerkleinerung fehlen.

### 8.3 Einflüsse auf den Methanertrag durch Trocknung

Durch die Trocknung der Substrate zur Biogaserzeugung gehen leichtflüchtige energiereiche Substanzen aus der Probe verloren. Trocknungsprozesse werden im Wesentlichen von zwei Gleichgewichtsreaktionen bestimmt. Zum einen von dem Gleichgewicht zwischen der dissoziierten und der undissoziierten Form des flüchtigen Stoffes und zum anderen von dem Phasengleichgewicht der flüchtigen Komponente zwischen Gasraum über der Flüssigkeit und der Flüssigkeit.

Das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase wird im Wesentlichen vom Druck über der Flüssigkeit, von der Konzentration der flüchtigen Komponente in der Gasphase und vom Dampfdruck der Flüssigkeit bestimmt. Der Dampfdruck beschreibt den Druckanteil, den die aus der Flüssigkeit austretenden Teilchen über der Flüssigkeit aufbauen. Abhängig ist der Dampfdruck von der Temperatur der Flüssigkeit (Maxwell-Boltzmann-Verteilung). Die Ermittlung der Dampfdrücke zu verschiedenen Temperaturen erfolgt empirisch. Ist der Dampfdruck gleich dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet, beginnt eine Flüssigkeit zu sieden. In einem statischen System erhöht sich die Konzentration der Teilchen über der Flüssigkeit so lange, bis die Geschwindigkeit, mit der die Teilchen die Flüssigkeit verlassen, gleich der Geschwindigkeit ist, mit der die Teilchen wieder in die Flüssigkeit eintreten.

Je nachdem, welches Vorzeichen die Druckdifferenz zwischen Dampfdruck und dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck trägt, spricht man von Verdunstungstrocknung oder Verdampfungstrocknung. Ist die Druckdifferenz positiv, siedet die Flüssigkeit und man spricht von Verdunstungstrocknung. Ist die Druckdifferenz negativ, gehen die Teilchen gemäß der Maxwell-Boltzmann-Verteilung aus der Flüssigkeitsphase in die Dampfphase über und man spricht von der Verdunstungstrocknung.

Tabelle 8.3 zeigt die Dampfdrücke und die Dissoziationskonstanten der wesentlich in Silage enthaltenen, potenziell flüchtigen Komponenten.

**Tabelle 8.3: Dampfdruck und pK<sub>a</sub>-Wert der potenziell flüchtigen Komponenten in Silagen**

	Dampfdruck [hPa] bei 20°C [BIERWERTH2005]	pK <sub>a</sub> -Wert [AYLWARD1981, FALBE1999]
Ethansäure	15,4	4,75
Propansäure	2,9	4,87
Butansäure	1,12	4,82
2-Hydroxypropansäure	0,1 (25°C)	3,86
Ethanol	79,7	-
Propanol	20,4	-
1,2-Propandiol	0,11	-
2,3-Butandiol	0,23	-

Zur näherungsweise Berechnung der Dampfdrücke bei nicht zu unterschiedlichen Temperaturen kann die Clausius-Clapeyron-Gleichung (vgl. Formel 8.1) herangezogen werden.

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_{m,v}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Formel 8.1}$$

mit:

$p_1$  = Dampfdruck bei Temperaturzustand  $T_1$  [hPa]

$p_2$  = Dampfdruck bei Temperaturzustand  $T_2$  [hPa]

$T_1$  = Temperatur im Zustand 1 [K]

$T_2$  = Temperatur im Zustand 2 [K]

$\Delta H_{m,v}$  = mittlere molare Verdampfungsenthalpie des Stoffes  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$

$R$  = allgemeine Gaskonstante  $\left[ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$

Der Grund für die nur näherungsweise Bestimmbarkeit des Dampfdrucks mit der Formel 8.2 liegt darin begründet, dass die molare Verdampfungsenthalpie nicht völlig unabhängig von der Temperatur ist.

Die Vielzahl der Einflüsse auf die Flüchtigkeit der Silageinhaltsstoffe und die nur näherungsweise richtigen mathematischen Methoden machen eine theoretische Bestimmung der Flüchtigkeit nur mit einem sehr großen Fehler möglich. Eine empirische Ermittlung ist deshalb unbedingt notwendig.

Die Art und Menge an leichtflüchtigen Substanzen variieren je nach Substrat in erheblichem Umfang. Im Wesentlichen kann man diese bei typischen Substraten für Biogasanlagen wie zum Beispiel Silagen, Wirtschaftsdünger, landwirtschaftliche Nebenprodukte und Bioabfälle, auf die Substanzgruppen der niedermolekularen organischen Säuren und Alkohole reduzieren. Tabelle 8.4 zeigt die typische Zusammensetzung einer Silage nach DLG-Schlüssel [DLG 2007].

**Tabelle 8.4: Beispielhafte Gehalte an leichtflüchtigen Komponenten in Mais- und Grassilage [DLG 2007]**

	Gehalt an 2-Hydroxypropansäure		Gehalt an Ethansäure		Gehalt an Propansäure		Gehalt an Butansäure	
	$\left[ \frac{\text{g}}{\text{kgTM}} \right]$		$\left[ \frac{\text{g}}{\text{kgTM}} \right]$		$\left[ \frac{\text{g}}{\text{kgTM}} \right]$		$\left[ \frac{\text{g}}{\text{kgTM}} \right]$	
	min	max	min	max	min	max	min	max
Grassilage	62	95	9,9	27	0	3	1	2
Maissilage	47	56	12	14	0	3,8	0	1

Verrechnet man diese maximalen Gehalte an leichtflüchtigen Komponenten, so erhält man den in Tabelle 8.5 dargestellten Biogas- und Methanverlust.

**Tabelle 8.5: Beispiele für maximale Biogas- bzw. Methanverluste durch Trocknung der Proben**

	Verlust an Biogas durch Trocknung $\left[ \frac{I_N}{\text{kg FM}} \right]$	Verlust an Methan durch Trocknung $\left[ \frac{I_N}{\text{kg FM}} \right]$
Grassilage	40,2	20,3
Maissilage	20,0	10,0

Weitergehende Untersuchungen zu diesem Bereich liegen von Weißbach [WEIßBACH 2008] vor. In den Arbeiten sind Inhaltsstoffe von Maissilagen und deren Flüchtigkeit untersucht worden. Tabelle 8.6 zeigt die Inhaltsstoffe von 142 untersuchten Maissilagen.

**Tabelle 8.6: Potenziell flüchtige Inhaltsstoffe in Maissilage [WEIßBACH 2008]**

	Konzentration $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg FM}} \right]$			Häufigkeit des Vorkommens [%]
	Mittelwert	Spannweite	Standard- abweichung	
Ethansäure	10,34	2,62 – 32,60	4,64	100
Propansäure	0,29	0 – 5,04	0,52	94
Iso-Butansäure	0,01	0 – 0,15	0,02	13
Butansäure	0,08	0 – 1,24	0,14	52
Iso-Pentansäure	0,05	0 – 0,16	0,04	65
Pentansäure	0	0 – 0,07	0,01	8
Hexansäure	0,01	0 – 0,13	0,03	17
2-Hydroxypropansäure	17,87	3,76 – 60,40	9,37	100
Ethanol	6,07	0,10 – 26,20	3,90	100
Propanol	0,29	0 – 5,01	0,67	47
Butanol	0	0 – 0,08		1
1,2-Propandiol	0,67	0 – 6,83	1,08	89
2,3-Butandiol	0,07	0,49	0,10	44

Zusätzlich wurden die Flüchtigkeiten der einzelnen Komponenten untersucht. Tabelle 8.7 zeigt die sehr unterschiedliche Konzentration und Flüchtigkeit der verschiedenen Komponenten in Maissilage.

**Tabelle 8.7: Potenziell flüchtige organische Säuren in Maissilage und deren Flüchtigkeit [WEIßBACH 2008]**

		Ethan- säure	Propan- säure	Butan- säure	2-Hydroxy- propansäure
Konzentration $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg FM}} \right]$	Mittelwert	13,7	0,4	0,1	12,9
	min	8,2	0,1	0	9,5
	max	19,2	1,0	0,5	20,5
	Standardabweichung	2,8	0,3	0,1	2,6
Flüchtigkeitsquote [Masse - %]	Mittelwert	95	97	100	8
	min	95	91		3
	max	96	100		16
	Standardabweichung	0,4	3,3		3,8
Biogasertrag $\left[ \frac{I_N}{\text{kg oTM}} \right]$		746,5	907,7	1017,6	746,5
Methangehalt [Vol.-%]		50,0%	58,3%	62,5%	50,0%

**Tabelle 8.8: Potenziell flüchtige Alkohole in Maissilage und deren Flüchtigkeit [WEIßBACH 2008]**

		Ethanol	Propanol	1,2- Propan- diol	2,3- Butandiol
Konzentration $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg FM}} \right]$	Mittelwert	5,7	0,4	2,6	0,1
	min	2,9	0	1,5	0
	max	9,3	1,6	6,8	0,4
	Standardabweichung	2,2	0,4	1,4	0,1
Flüchtigkeitsquote [Masse - %]	Mittelwert	100	100	77	100
	min	99		70	
	max	100		86	
	Stand	0,3		5	
Biogasertrag $\left[ \frac{I_N}{\text{kg oTM}} \right]$		973,1	1118,9	883,7	994,8
Methangehalt [Vol.-%]		75,0%	75,0%	66,7%	68,8%

Aus den Komponenten mit ihrer Flüchtigkeit und dem spezifischen Methanertrag der Komponenten lässt sich der maximale und minimale Einfluss auf den Methanertrag berechnen. Für eine Standard-Maissilage mit einem Biogasertrag von  $200 I_N \text{ kg}^{-1}$  der Frischmasse und einem Methangehalt von 52 Vol-% ergibt sich ein minimaler Fehler durch die Trocknung von 5,6 Vol-% und ein maximaler Fehler von 20,0 Vol-% auf den Methanertrag. Damit decken sich die Herleitung des Fehlers aus den DLG-Daten und den Untersuchungen von Weißbach. Zwischen dem minimalen und maximalen Fehler liegt der tatsächliche Wert, welcher

im Wesentlichen von der Anfangskonzentration der Komponenten und vom pH-Wert der Silage abhängt. Untersuchungen zu anderen Materialien liegen momentan noch nicht vor.

Da es sich bei den flüchtigen Stoffen um wertgebende Komponenten mit hohem Energiegehalt handelt, wird bei der Untersuchung von landwirtschaftlichen Futterstoffen deshalb eine Korrektur des Gehaltes der Trockenmasse um den Anteil an leichtflüchtigen Komponenten nach folgenden Möglichkeiten vorgenommen.

Zum einen existiert die Trockenmasserkorrektur nach dem DDR-Futterbewertungssystem [BEYER 1998 ET AL.]. Dies korrigiert nach den in Tabelle 8.9 dargestellten Formeln die Trockenmasse in Abhängigkeit vom pH-Wert.

**Tabelle 8.9: Korrektur der Trockenmasse in Abhängigkeit des pH-Wertes [BEYER 1998 ET AL.]**

pH-Wert []	Korrekturformel
< 4	$TM_K = TM \cdot 0,94 \cdot w(\text{FFS}) + 0,08 \cdot w(\text{MS}) + 0,9 \cdot w(\text{A})$
4,0 – 5,0	$TM_K = TM \cdot 0,75w(\text{FFS}) + 0,08 \cdot w(\text{MS}) + 0,47 \cdot w(\text{NH}_3)$
> 5,0	$TM_K = TM \cdot 0,52 \cdot w(\text{FFS}) + 0,08 \cdot w(\text{MS}) + 0,9 \cdot w(\text{A}) + 0,74 \cdot w(\text{NH}_3)$

mit:

$TM_K$  = Korrigierte Trockenmasse

$TM$  = Trockenmasse bestimmt bei 105°C

$w(\text{FFS})$  = Massenanteil an flüchtigen Fettsäuren  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$

$w(\text{MS})$  = Massenanteil an 2-Hydroxypropansäure  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$

$w(\text{A})$  = Massenanteil an Alkohol  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$

$w(\text{NH}_3)$  = Massenanteil an Ammoniak  $\left[ \frac{\text{g}}{\text{kg}} \right]$

Da in der Praxis eine Bestimmung der verschiedenen Massenanteile mit hohem Aufwand verbunden ist, wurde in den 60er Jahren mittels großer Probenserien Faktoren bestimmt, die von verschiedenen Institutionen verwendet werden.

**Tabelle 8.10: Vereinfachte Faktoren zur Korrektur der Trockenmassegehalte [BEYER1998 ET AL]**

TM-Gehalt [%FM]	Faktor	TM-Gehalt [%FM]	Faktor
< 15	1,12	35,1 – 40,0	1,05
15,1 – 20,0	1,10	40,1 – 50,0	1,04
20,1 – 25,0	1,08	50,1 – 60,0	1,03
25,1 – 30,0	1,07	> 60,1	1,02
30,0 – 35,0	1,06		

Eine zweite Methode zur Korrektur der Trockenmasse ist die von Weißbach und Kuhle [WEIßBACH 1995]. Diese unterteilt sich in je eine Methode für Maissilage und Grassilage.

Für Maissilage soll folgende Formel 8.2 angewandt werden:

$$TM_K = 2,22 + 0,96 \cdot TM \quad \text{Formel 8.2}$$

Für Grassilage gilt die Formel 8.3:

$$TM_K = 2,08 + 0,975 \cdot TM \quad \text{Formel 8.3}$$

Problematisch wird eine Trocknung der Proben vor der Bestimmung des Biogas- bzw. Methanertrags zusätzlich, wenn die Bezugsbasis (meist die organische Trockenmasse) um den Anteil an flüchtigen Komponenten korrigiert wird. Hier wird der Fehler der durch die Verringerung des Biogasertrags auf das Ergebnis zusätzlich durch die Aufstockung der Bezugsbasis erhöht.

## 8.4 Inkubationstemperatur

### 8.4.1 Einfluss der Temperatur auf den Biogasertrag

Die Temperatur, bei der die Inkubation erfolgt, hat zum Teil sehr unterschiedliche Einflüsse auf das Ergebnis der Biogasertragsbestimmung. Unter anderem nimmt die Temperatur Einfluss auf jedes chemische Gleichgewicht im System. Auf diesen Einfluss wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Des Weiteren hat die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die biologischen bzw. biochemischen Vorgänge im System.

Den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich auch durch die Arrhenius-Beziehung (Formel 8.4) und deren Vereinfachung von Randall (Formel 8.5) ausdrücken [RANDALL].

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad \text{Formel 8.4}$$

vereinfacht:

$$\frac{k_2}{k_1} = f_t^{(T_2 - T_1)} \quad \text{Formel 8.5}$$

mit

$T_1, T_2$  = Temperaturen in K ( $T_2$  höher als  $T_1$ )

$k_1, k_2$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 1/d bei  $T_1$  und  $T_2$  ( $k_2$  größer  $k_1$ )

$E_A$  = Aktivierungsenergie  $\left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$

$R$  = Gaskonstante  $\left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$

$f_t$  = Temperaturterm (Schweinegülle= 1,13; Rindergülle= 1,06) [RANDALL]

Demnach laufen chemische Prozesse umso schneller ab, je höher die Umgebungstemperatur ist. Dies ist bei biologischen Abbauprozessen nur teilweise zutreffend, da der Abbau organischer Substanzen durch den Einsatz von Enzymen oder Biokatalysatoren gesteuert wird. Diese Enzyme werden von den am Abbau beteiligten Bakterien produziert.

So steigt die Aktivität der Enzyme mit Erhöhung der Temperatur. Jedoch darf in Abhängigkeit von der jeweiligen Enzymart ein bestimmter Temperaturwert nicht überschritten werden, da die verwendeten Enzyme oberhalb dieser kritischen Temperatur ihre Aktivität verringern oder sogar ganz zerfallen.

Die Bakterien können entsprechend ihres bevorzugten Temperaturbereiches in psychrophile ( $<20^{\circ}\text{C}$ ), mesophile ( $20^{\circ}\text{-}45^{\circ}\text{C}$ ) und thermophile ( $>45^{\circ}\text{C}$ ) Bakterien unterteilt werden. Die optimale Temperatur der acidogenen Bakterien liegt bei ca.  $30^{\circ}\text{C}$ , bei den methanogenen Bakterien wird zwischen meso- und thermophilen Arten unterschieden. Ihre Temperaturoptima werden in Abbildung 8.7 dargestellt. Psychrophile Bakterien haben ihr Temperaturoptimum bei einer Temperatur von  $18^{\circ}\text{C}$ , kommen in der praktischen Anwendung aber kaum vor (vgl. Kapitel 2).

Verbreiteter ist hingegen der Abbau durch thermo- und mesophile Bakterien. Theoretisch müsste der Abbau durch thermophile Bakterien aufgrund der höheren Abbaugeschwindigkeit der am besten geeignete Prozess sein. Dennoch hat sich in der Praxis überwiegend der Abbau mit mesophilen Bakterien durchgesetzt. Der Grund dafür liegt darin, dass thermophile Prozesse bei Temperaturschwankungen sehr instabil (Ammoniakhemmung) sind und die Mehraufwendungen für die Erzeugung der hohen Temperaturen gescheut werden. Untersuchungen, inwieweit der erhöhte Einsatz an Prozessenergie sich energetisch rechtfertigen lässt, liegen nicht vor.

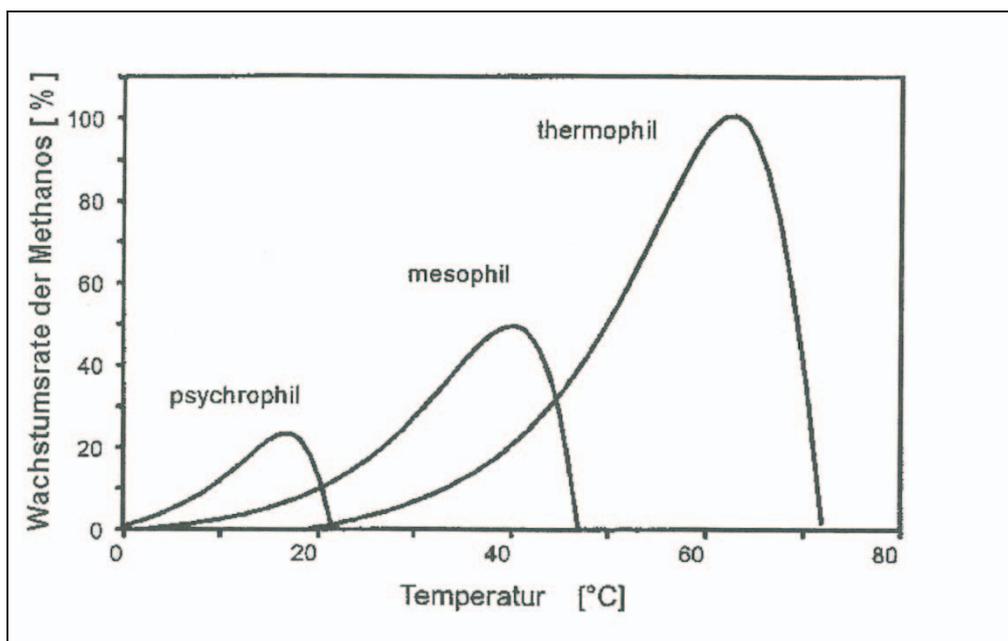
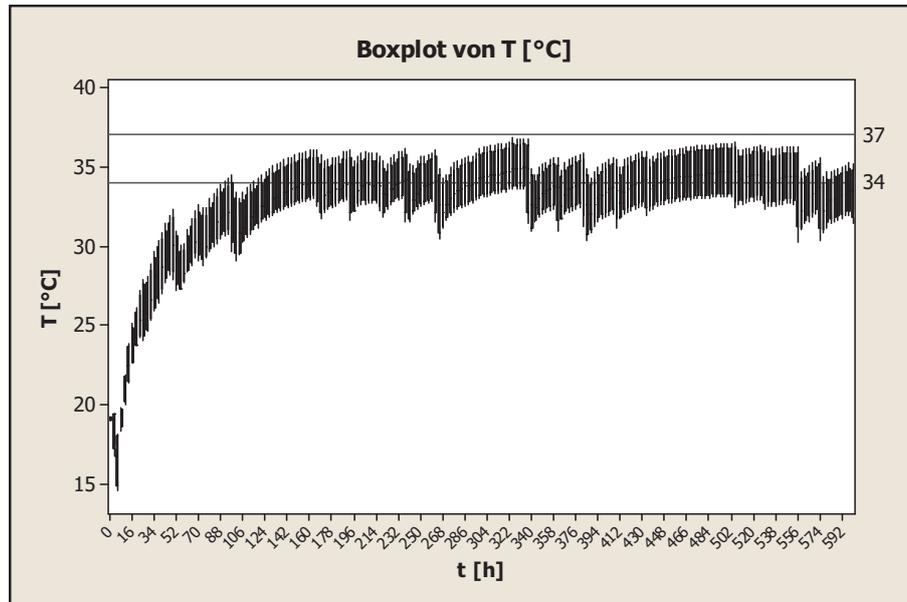


Abbildung 8.7: Wachstumskurve einer Bakterienkultur [BISCHOFBERGER 2005]

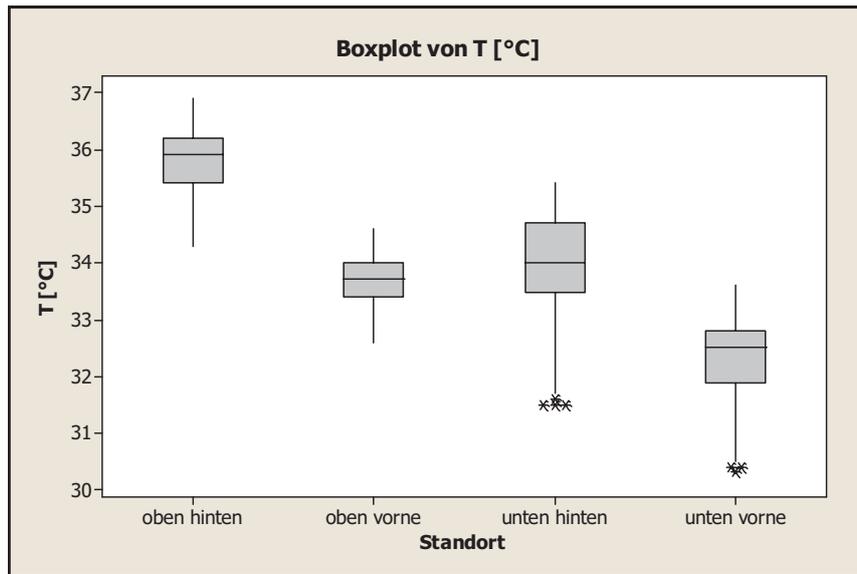
### 8.4.2 Untersuchung der Temperaturverteilung in der Versuchsanlage

Abbildung 8.8 zeigt den Verlauf der Temperaturen über 25 Tage an vier verschiedenen angeordneten Fermentern in der Versuchsanlage in Göttingen. Die Fermenter, in denen die Temperaturen ermittelt worden sind, waren jeweils in der oberen und unteren Reihe und direkt neben dem Eingang der Klimakammer und am weitesten vom Eingang entfernt angeordnet.



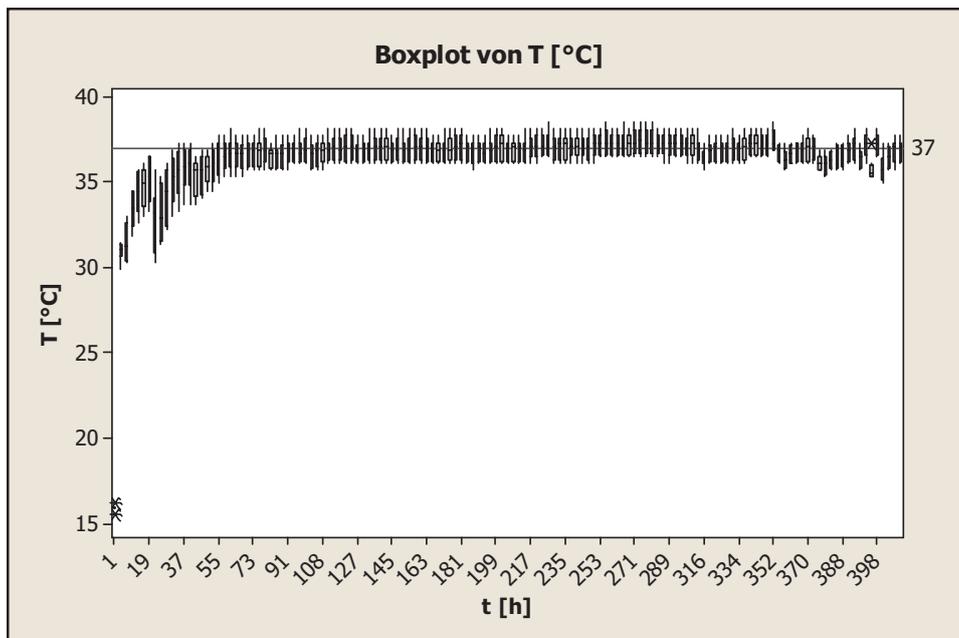
**Abbildung 8.8: Temperaturverteilung in der Versuchsanlage Göttingen**

Zunächst zeigt sich, dass die geforderten 37°C mit einer Einstellung der Solltemperatur von 37°C im Raum nicht erreicht werden können. Stattdessen stellt sich nach 154 Stunden eine mittlere Temperatur von 34°C ein. Die Temperatur schwankt innerhalb der Fermenter mit einer Standardabweichung um 1,1°C. Dies entspricht einem Variationskoeffizient von 4,1%. Zusätzlich sind die Temperatureinbrüche zu den Zeiten, an denen die Gasmessung erfolgt und damit die Tür der Kammer offen steht, deutlich zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den Temperaturen in den Fermentern unterschiedlicher Anordnung sind signifikant. Die oben angeordneten Fermenter haben eine höhere Temperatur als die unten angeordneten Fermenter. Die Fermenter am Eingang der Wärmekammer haben eine tiefere Temperatur als die Fermenter im Inneren der Wärmekammer. Zusätzlich sind die Schwankungen der Temperatur im Fermenter in den unten angeordneten Fermentern am höchsten. Die folgende Abbildung macht diese Erkenntnisse deutlich.



**Abbildung 8.9: Temperaturverteilung im Fermenter am Versuchsstandort Göttingen nach 154 h**

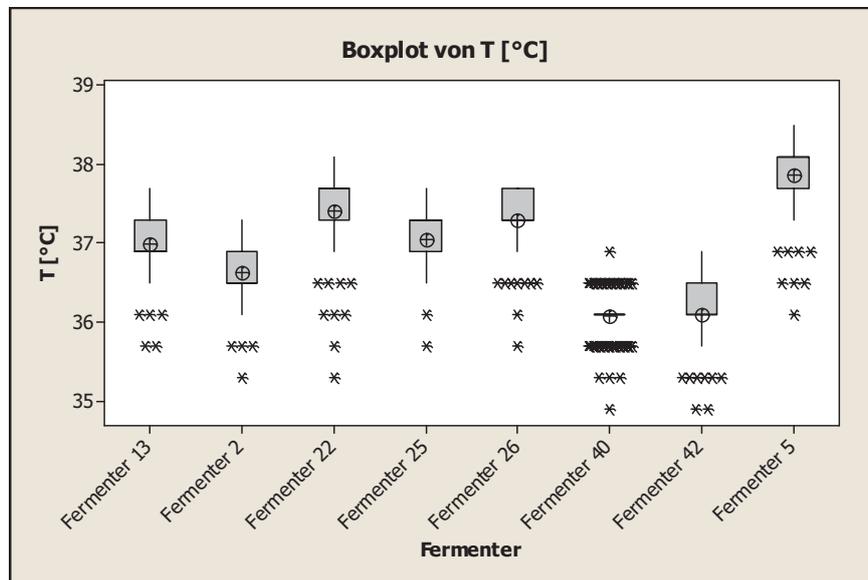
Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Verbesserung der Technologie zur Beheizung der Klimakammer notwendig ist. Auf Abbildung 8.10 ist der Temperaturverlauf in der verbesserten Versuchsanlage in Wahlstedt zu sehen. Hier wird durch die Nutzung einer Warmluftheizung eine relativ konstante Temperatur von 37°C erreicht. Die Solltemperatur stellt sich nach 55 Stunden ein. Dabei schwankt die Temperatur zwischen den Fermentern im Mittel mit einer Standardabweichung von 0,7°C. Dies entspricht einem Variationskoeffizienten von 2,19 %. Da das vorzulegende Wasser schon vorgewärmt in die Fermenter gegeben wird, wird die Solltemperatur früher erreicht als in Göttingen. Die dritte Versuchsanlage in Rostock wird analog der Anlage in Wahlstedt betrieben.



**Abbildung 8.10: Temperaturverteilung in der Versuchsanlage Wahlstedt**

Auch die Temperaturschwankungen innerhalb der Fermenter sind an den Versuchsstandorten Wahlstedt und Rostock geringer als am Standort Göttingen. Ein signifikanter Zusammen-

hang zwischen dem Standort der Fermenter und der Temperaturverteilung ist dort nicht nachzuweisen. Dies liegt auch darin begründet, dass durch die Warmluftheizung die Wärme gleichmäßig im Raum verteilt wird und dass während der Gasmessungen die Wärmekammer in Wahlstedt bzw. Rostock geschlossen bleibt.



**Abbildung 8.11: Temperaturverteilung im Fermenter am Versuchsstandort Göttingen nach 55 h**

Wie hoch der Einfluss der Temperaturschwankung auf die Ausbeute im Biogasertragsversuch tatsächlich ist, konnte nicht abschließend nachgewiesen werden. Es wird allerdings vermutet, dass die höheren Variationen am Versuchsstandort Göttingen, die in Kapitel 9 dargestellt sind, auf diese höheren Temperaturschwankungen zurückzuführen sind. Zukünftig muss der Einfluss der Temperatur auf den Biogasertrag weiter untersucht werden und an der Verbesserung der Versuchsanlage in Göttingen gearbeitet werden. Gegebenenfalls muss die Anlage in Göttingen analog der Anlagen in Rostock und Wahlstedt umgerüstet werden.

## 8.5 Löslichkeit von Biogasbestandteilen im Testsystem

Der Vorgang des Lösens von Gasen in Flüssigkeiten besteht aus mehreren physikalischen und chemischen Prozessen. Zunächst muss das Gasmolekül von der gasförmigen in die flüssige Phase übergehen. Im zweiten Schritt dissoziiert das Molekül. Dieser Prozess kann je nach Wertigkeit in mehreren Stufen ablaufen. Liegen Ionen mit metallischem Charakter in Lösungen vor, die schwer lösliche Salze bilden, kann dem System durch Fällungsreaktionen der gelöste und dissoziierte Biogasbestandteil entzogen werden. Diese Vorgänge werden von verschiedenen Faktoren beeinflusst. Alle Vorgänge sind Gleichgewichtsreaktionen unterworfen, dessen chemische und physikalische Zusammenhänge in diesem Abschnitt dargestellt werden. Anschließend erfolgt eine Betrachtung des theoretisch möglichen Ad- und Absorptionsvermögens von Biogas in dessen Substrat. Am Ende des Abschnitts werden Ergebnisse aus der Bestimmung von gelösten Biogaskomponenten dargestellt und ein Verfahren zur Korrektur dieses Anteils erarbeitet.

## 8.5.1 Thermodynamische Grundlagen

### 8.5.1.1 Löslichkeit von Gasen

Wie bei vielen chemischen bzw. physikalischen Prozessen ist die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten eine Gleichgewichtsreaktion. Der Vorgang verläuft nach dem von Le Chatelier aufgestellten Prinzip des kleinsten Zwanges. Demnach reagiert ein Gleichgewicht immer in die Richtung, aus der kein Zwang ausgeübt wird. Da das Lösen von Stoffen entweder eine exotherme oder endotherme Reaktion ist, hat das Zu- oder Abführen von Wärme einen Einfluss auf die Löslichkeit von Stoffen. Bei Stoffen, bei denen der Lösevorgang endotherm abläuft, wirkt sich eine Temperaturerhöhung von außen als Zwang auf das Gleichgewicht aus. Das System reagiert, indem diejenigen Vorgänge ablaufen, die Wärme aufnehmen können. Das Gleichgewicht verschiebt sich in Richtung des gelösten Stoffes. Die Löslichkeit des Stoffes erhöht sich. Bei Stoffen, die sich unter Abgabe von Wärme lösen, verläuft der Prozess in die andere Richtung.

Auch wenn Druck ausgeübt wird, weicht das System nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs aus, indem die Vorgänge ablaufen, die zur Volumenänderung führen. Da das Lösen von Feststoffen zu keinen großen Volumenänderungen führt, hat der Druck nur geringe Auswirkungen auf deren Löslichkeit. Anders verhält sich dies bei Gasen. Auf eine Druckerhöhung reagiert das Gleichgewicht mit einer Erhöhung der Löslichkeit. Bestimmt wurde dieser Zusammenhang von dem Henryschen Gesetz [ATKIN 1998]. Dieses besagt, dass die Löslichkeit eines Gases proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit ist. Der Proportionalitätsfaktor ist gasspezifisch und wurde Henrysche Konstante genannt. Meist wird die Henrysche Konstante nach folgender Formel definiert:

$$k_H = \frac{c_a}{p_a} \quad \text{Formel 8.6}$$

mit:

$$k_H = \text{Henrysche Konstante} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$$

$$c_a = \text{Konzentration des gelösten Gases a im Lösemittel} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$$

$$p_a = \text{Partialdruck des Gases a über der Flüssigkeitsoberfläche} [\text{Pa}]$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstante mit in die Überlegungen einzu beziehen, bedient man sich der vereinfachten Form der Van-’t-Hoffschen-Gleichung [ATKIN 1998] für Gleichgewichtsreaktionen.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta_r H_m}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{Formel 8.7}$$

mit:

$$K_2 = \text{Gleichgewichtskonstante im Temperaturzustand 2} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$$

$$K_1 = \text{Gleichgewichtskonstante im Temperaturzustand 1} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$$

$$T_1 = \text{Temperatur 1 [K]}$$

$$T_2 = \text{Temperatur 2 [K]}$$

$$R = \text{universelle Gaskonstante} \left[ \frac{\text{l} \cdot \text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$

$$-\Delta_r H_m = \text{molare Standardreaktionsenthalpie [J]}$$

Stellt man die Van-'t-Hoffsche-Gleichung um und wendet sie auf die Löslichkeit von Gasen an, erhält man folgende Formel:

$$k_H = k_H^\ominus \cdot e^{\left( \frac{-d \ln k_H}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right)} \quad \text{Formel 8.8}$$

mit:

$$k_H^\ominus = \text{Henrysche Konstante bei einer Temperatur von 298,15 K} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$$

$$T = \text{Temperatur des Gases während des Lösevorgangs [K]}$$

$$T^\ominus = \text{Temperatur bei der } k_H^\ominus \text{ ermittelt worden ist [K]}$$

Vereinfacht kann die Anpassung der Henryschen Konstante durch die Van-'t-Hoffsche-Gleichung in Abhängigkeit der Temperatur durch folgenden Zusammenhang [SANDER 1999] beschrieben werden.

$$\frac{-d \ln k_H}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{-\Delta H}{R} \quad \text{Formel 8.9}$$

mit:

$$-\Delta H = \text{Lösungsenthalpie des Gases} \left[ \frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]$$

$$R = \text{universellen Gaskonstante} \left[ \frac{\text{J} \cdot \text{l}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$

Daraus ergibt sich:

$$k_H = k_H^\ominus \cdot e^{\left( \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus} \right) \right)} \quad \text{Formel 8.10}$$

Tabelle 8.11 zeigt die Henryschen Konstanten bei Normbedingungen sowie den Quotienten aus der Standardlösungsenthalpie und der universellen Gaskonstanten der wesentlichen Gasbestandteile im Biogas und deren Quellen:

**Tabelle 8.11: Henrysche Konstanten bei Normbedingungen und Quotienten aus Standardlösungsenthalpie und universeller Gasgleichung für verschiedene Biogasbestandteile**

	$k_H^\ominus$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{atm}} \right]$	$k_H^\ominus$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$-\frac{d \ln k_H}{d \left( \frac{1}{T} \right)}$ [K]	Quelle
Kohlendioxid	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^{-7}$	2.400	[WILHEM1977]
Methan	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$	1.700	[WILHEM1977]
Schwefelwasserstoff	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$9,87 \cdot 10^{-7}$	2.100	[WILHEM1977]

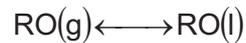
Durch die Konstanten aus Tabelle 8.11 und dem in Formel 8.10 geschilderten Zusammenhang ergeben sich folgende Henrysche Konstanten in Abhängigkeit von der Temperatur.

**Tabelle 8.12: Henrysche Konstanten verschiedener Biogasbestandteile in Abhängigkeit von der Temperatur**

T [°C]	T [K]	$k_H(\text{CO}_2)$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$k_H(\text{CH}_4)$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$k_H(\text{H}_2\text{S})$ $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$
0°C	273	$610,5 \cdot 10^{-9}$	$21,1 \cdot 10^{-9}$	$1669 \cdot 10^{-9}$
10°C	283	$447,5 \cdot 10^{-9}$	$16,9 \cdot 10^{-9}$	$1271 \cdot 10^{-9}$
20°C	293	$335,0 \cdot 10^{-9}$	$13,8 \cdot 10^{-9}$	$987,0 \cdot 10^{-9}$
30°C	303	$255,6 \cdot 10^{-9}$	$11,4 \cdot 10^{-9}$	$779,1 \cdot 10^{-9}$
37°C	310	$213,8 \cdot 10^{-9}$	$10,0 \cdot 10^{-9}$	$666,3 \cdot 10^{-9}$
40°C	313	$198,5 \cdot 10^{-9}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	$624,3 \cdot 10^{-9}$
50°C	323	$156,5 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-9}$	$507,2 \cdot 10^{-9}$
55°C	328	$139,8 \cdot 10^{-9}$	$7,4 \cdot 10^{-9}$	$459,4 \cdot 10^{-9}$
60°C	333	$125,2 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-9}$	$417,3 \cdot 10^{-9}$
70°C	343	$101,5 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-9}$	$347,2 \cdot 10^{-9}$
80°C	353	$83,2 \cdot 10^{-9}$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$291,9 \cdot 10^{-9}$
90°C	363	$69,0 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$247,8 \cdot 10^{-9}$

### 8.5.1.2 Dissoziation der gelösten Bestandteile im Biogas

Nach dem Vorgang des Lösens gehen Teile der gelösten Substanz mit den Ionen des Wassers Reaktionen ein und dissoziieren. Damit werden diese aus dem Löslichkeitsgleichgewicht entfernt und weitere Moleküle können in Lösung gehen. Der gesamte Vorgang läuft nach folgenden allgemeinen Formeln ab:



**Formel 8.11**



Je nachdem, wie vielwertig das Säurerestion ist und welcher pH-Wert vorliegt, dissoziiert dieses nach folgender Formel weiter:



**Formel 8.12**

Da die Dissoziation eines Stoffes im Wesentlichen durch die Henderson-Hasselbach-Gleichung (vgl. Formel 8.13) beschrieben wird, ist die Dissoziation dieser Stoffe stark vom pH-Wert des Fermenterinhalt abhängig.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{\{c(\text{A}^-)\}}{\{c(\text{HA})\}}$$

**Formel 8.13**

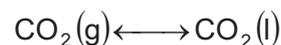
mit:

$\text{pK}_a$  = negativ dekadischer Logarithmus der Säurekonstante [ ]

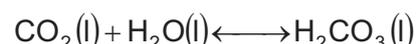
$c(\text{A}^-)$  = Konzentration des dissoziierten Stoffes  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

$c(\text{HA})$  = Konzentration des undissoziierten Stoffes  $\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$

Wendet man die Dissoziation auf die im Biogas enthaltenen Bestandteile an, wird deutlich, dass ausschließlich das Kohlenstoffdioxid und der Schwefelwasserstoff dissoziieren und damit das Löslichkeitsgleichgewicht beeinflusst wird. Kohlenstoffdioxid löst sich und dissoziiert nach folgendem Schema:



**Formel 8.14**



**Formel 8.15**



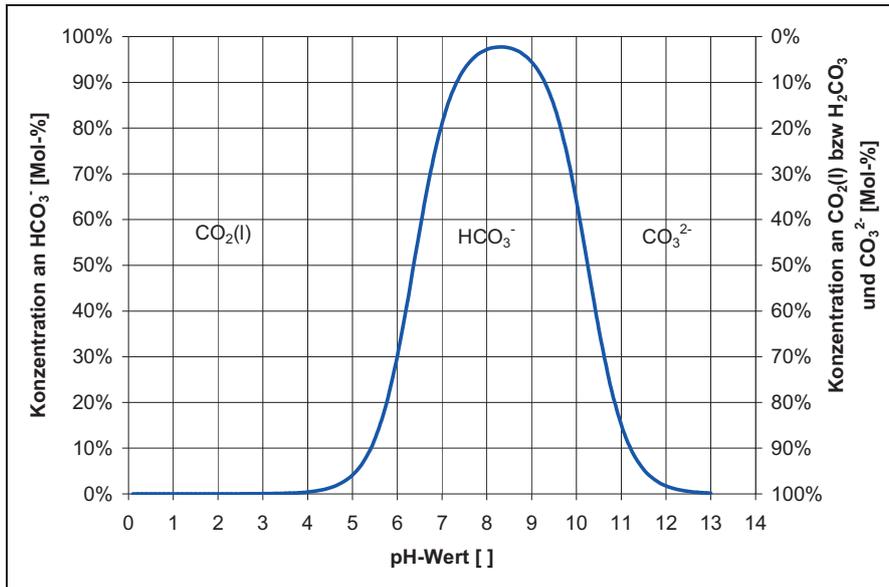
**Formel 8.16**



**Formel 8.17**

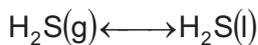
Mit einem  $\text{pK}_a$ -Wert von 6,36 [ATKIN 1998] für die Reaktion der Formel 8.16 und einem  $\text{pK}_a$ -Wert von 10,25 [ATKIN 1998] für die in Formel 8.17 dargestellten Reaktion ergibt sich der in

Abbildung 8.12 dargestellte Zusammenhang für die Dissoziation von Kohlendioxid zu Hydrogenkarbonat und Karbonat in Abhängigkeit vom pH-Wert.



**Abbildung 8.12: Konzentration der Dissoziationsprodukte von Kohlensäure**

Ähnlich verlaufen das Lösen und die Dissoziation von Schwefelwasserstoff:



**Formel 8.18**

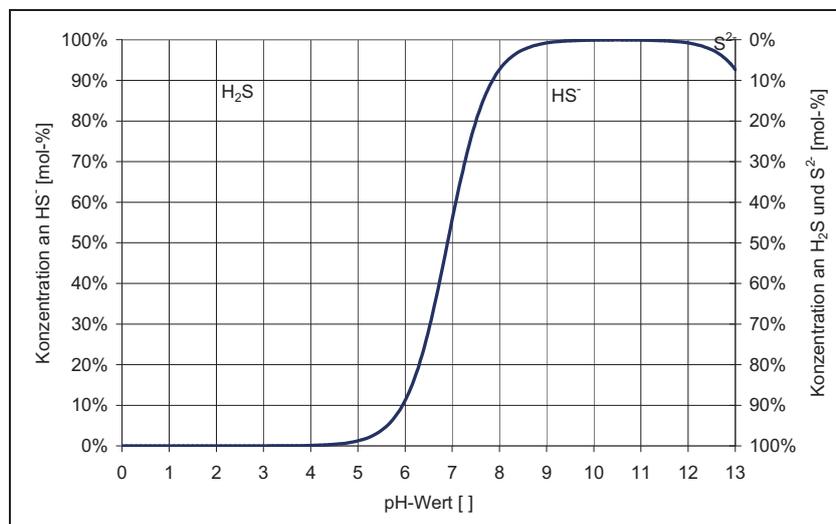


**Formel 8.19**



**Formel 8.20**

Bei einem  $\text{pK}_a$ -Wert von 6,9 [ATKIN 1998] für die in Formel 8.19 dargestellte Reaktion und ein  $\text{pK}_a$ -Wert von 14,1 [ATKIN 1998] für die in Formel 8.20 dargestellte Reaktion, ergibt sich der in Abbildung 8.13 aufgestellte Zusammenhang für Dissoziation von Schwefelwasserstoff zu Hydrogensulfid sowie weiter zu Sulfid.



**Abbildung 8.13: Konzentration der Dissoziationsprodukte von Dihydrogensulfat**

### 8.5.2 Theoretischer Anteil an gelösten Komponenten in Biogassubstraten

Um zu bestimmen, welche Menge von welcher Komponente sich nach der oben geschilderten Theorie in dem Substrat im Fermenter lösen und dissoziieren kann, sind einige Vereinfachungen sowie Annahmen von Spannweiten notwendig. Als Vereinfachung muss bei der Bestimmung festgelegt werden, dass es sich um ein statisches und nicht um ein dynamisches System handelt. Darunter ist zu verstehen, dass, anders als in der Realität, keine weiteren Teile von der gasförmigen Phase in die flüssige Phase übergehen, nachdem die gelöste Komponente dissoziiert ist. Zusätzlich muss zur Vereinfachung angenommen werden, dass das gelöste Kohlenstoffdioxid nicht den pH-Wert des Systems beeinflusst und damit keine Auswirkungen auf das Dissoziationsgleichgewicht der Komponenten im Biogas hat. Weiter muss vereinfacht werden, dass die dissoziierten Biogasbestandteile keine schwerlöslichen Salze (z.B.: Calciumcarbonat) bilden, welche ausfallen und somit weiter gelöste Bestandteile dissoziieren können. Es ist bei der theoretischen Betrachtung zunächst davon auszugehen, dass reines Wasser als Lösemittel vorliegt, welches durch Verunreinigungen keinen Einfluss auf das Lösungs- und Dissoziationsverhalten hat. Zusätzlich müssen für die variablen Einflussfaktoren auf das Löslichkeits- und Dissoziationsgleichgewicht Annahmen von realitätsnahen Spannweiten getroffen werden, da sonst keine sinnvolle Kalkulation durchgeführt werden kann.

Da es sich bei den Fermentern um ein quasi offenes System handelt, kann der Luftdruck zur Berechnung des Partialdrucks herangezogen werden. Eine Auswertung der Druckmessung über die letzten 3 Versuchsjahre an der Technikumsanlage in Göttingen ergab die in Tabelle 8.13 dargestellten Werte. Zur Berechnung des Partialdrucks fehlt noch der Gehalt an Biogasinhaltsstoffen. Hier können die praxisüblichen Konzentrationen der Tabelle 8.13 angenommen werden. Die Temperatur im Fermenter schwankt nach den Angaben von Kapitel 8.5 zwischen den in Tabelle 8.13 aufgezeigten Werten. Aus der Literatur lassen sich zur Berechnung des Dissoziationsgleichgewichts ein minimaler pH-Wert von 6,7 und ein maximaler pH-Wert von 7,5 sowie ein mittlerer pH-Wert von 7,0 für den Biogasprozess ableiten.

**Tabelle 8.13: Minimale, maximale und durchschnittliche Bedingungen bei den Einflussfaktoren inkl. Auswirkungen auf die Löslichkeit und Dissoziation von Biogaskomponenten**

		min	max	Ø
Absoluter Druck im Fermenter	[Pa]	96.000	103.100	100.300
Konzentration Methan	[Vol-%]	50	65	55
Konzentration Kohlenstoffdioxid	[Vol-%]	50	35	45
Konzentration Dihydrogensulfid	[Vol-%]	0,02	1	0,1
Temperatur im Fermenter	[°C]	30	37	35
Temperaturzugehörige Henrysche Konstante $k_H$ für Methan	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$11,4 \cdot 10^{-9}$	$10,0 \cdot 10^{-9}$	$10,4 \cdot 10^{-9}$
Temperaturzugehörige Henrysche Konstante $k_H$ für Kohlenstoffdioxid	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$255,6 \cdot 10^{-9}$	$213,8 \cdot 10^{-9}$	$255,6 \cdot 10^{-9}$
Temperaturzugehörige Henrysche Konstante $k_H$ für Dihydrogensulfid	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{l} \cdot \text{Pa}} \right]$	$779,1 \cdot 10^{-9}$	$663, \cdot 10^{-9}$	$696,2 \cdot 10^{-9}$
pH-Wert	[ ]	6,7	7,5	7,0

Aus diesen Annahmen ergibt sich, dass sich in einem Liter Wasser theoretisch zwischen 398 und 483 ml<sub>N</sub> Biogas lösen und dissoziieren. Im Mittel liegt der theoretische Wert bei 449 ml<sub>N</sub>.

### 8.5.3 Gelöstes Kohlenstoffdioxid im GRW-Biogasertragstest

Die im vorhergehenden Abschnitt getroffenen Annahmen und Vereinfachungen sowie die Tatsache, dass unter realen Bedingungen nicht Wasser das Lösemittel ist, in dem sich die Biogasbestandteile lösen, macht eine experimentelle Untersuchung der gelösten Biogasbestandteile im Fermenterinhalt notwendig.

#### 8.5.3.1 Methoden zur Bestimmung des gelösten Kohlenstoffdioxides

Zur Bestimmung der Hauptkomponente, dem Kohlendioxid, welches die Löslichkeit des Biogases maßgeblich beeinflusst, bestehen zwei unterschiedliche Methoden.

In Wahlstedt wurde das Kohlenstoffdioxid durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure und Auskochen im Ultraschallbad ausgetrieben. Das ausgetriebene Kohlenstoffdioxid wurde in einer Scrubberkolonne in Natriumhydroxidlösung ( $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) aufgefangen. Anschließend wurde die Waschlösung durch Chlorwasserstoffsäure ( $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ) zunächst mittels Phenolphthalein auf einen pH-Wert auf 8,2 und dann mit Methylrot auf 4,2 titriert. Anhand des Verbrauchs von Chlorwasserstoffsäure (vgl. Formel 8.21) konnte das Volumen an im Substrat gelösten und dissoziierten Kohlenstoffdioxid errechnet werden.

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{HCL}} \cdot 1 \cdot \frac{m_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{Fermenter}} \cdot p_0}{m_{\text{Ein}} \cdot m_{\text{Inok.}} \cdot T_0 \cdot R} \quad \text{Formel 8.21}$$

mit:

$V_{\text{CO}_2}$  = Volumen an Kohlenstoffdioxid gelöst im Fermenter [ml]

$V_{\text{HCl}}$  = Verbrauch an Chlorwasserstoffsäure bei der Titration von 8,2 auf 4,2 [ml]

$m_{\text{NaOH}}$  = Masse an Natriumhydroxidlösung in der Scrupperkolone [g]

$m_{\text{Fermenter}}$  = Masse Substrat im Fermenter [g]

$p_0$  = Normdruck [hPa]

$m_{\text{Ein}}$  = Masse der Einwaage zur Titration [g]

$m_{\text{Inok.}}$  = Masse an Inokulum, aus dem das Kohlenstoffmonoxid ausgetrieben wurde [mg]

$T_0$  = Temperatur des Faulgases [K]

$R$  = allgemeine Gaskonstante  $\left[ \frac{\text{l} \cdot \text{hPa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$

In Göttingen steht zur Analyse des gelösten Kohlenstoffdioxids ein TIC-Analysator bereit. Das Funktionsprinzip beruht auf dem Austreiben des Kohlenstoffdioxids mittels Phosphorsäure bis zu einem pH-Wert von 2 sowie einer Temperaturerhöhung auf 100°C und der anschließenden quantitativen Bestimmung des Kohlenstoffdioxids im Gasstrom durch Infrarotspektroskopie (vgl. Kapitel 6.3).

### 8.5.3.2 Ergebnisse aus Wahlstedt

Tabelle 8.14 zeigt eine Übersicht über den analysierten und errechneten Kohlendioxidgehalt im Inokulum in Wahlstedt. Dieser Gehalt ermittelt sich aus der Analyse des CO<sub>2</sub>-Gehaltes im Inokulum und der eingesetzten Menge an Inokulum.

**Tabelle 8.14: Gelöste Kohlendioxidmenge, die durch das Inokulum in den Fermenter eingebracht wurde**

	CO <sub>2</sub> -Gehalt im Fermenter aus Inokulum [l]
Inokulum 1	2,82
Inokulum 2	2,79
Inokulum 3	3,26
Inokulum 4	2,65
Inokulum 5	2,62
Inokulum 6	2,48
Inokulum 7	2,56
Inokulum 8	2,76
<b>Mittelwert</b>	<b>2,71</b>

Bei einem Einsatz von 15 l Inokulum liegt der mittlere gelöste und dissoziierte Kohlendioxidgehalt des Inokulums in Wahlstedt bei 180 ml je Liter. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Wert des in Göttingen eingesetzten Inokulums, aber durchaus noch in der Größenordnung des theoretisch möglichen Wertes.

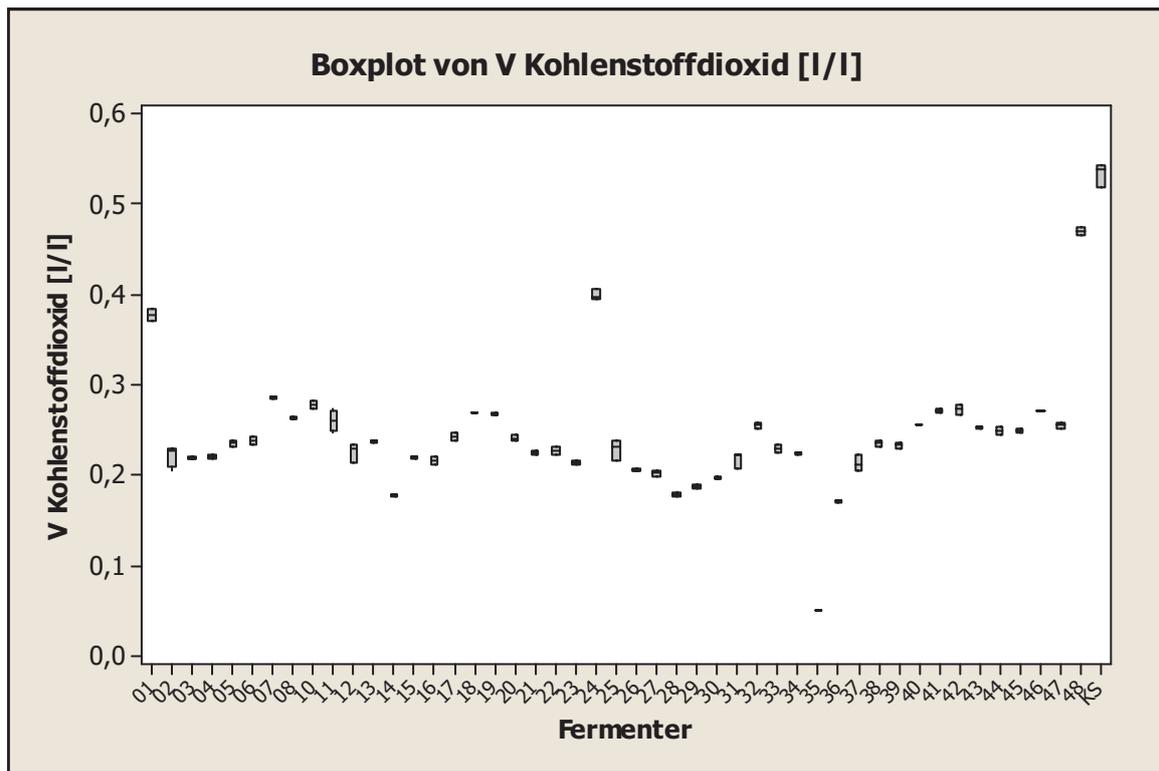
**Tabelle 8.15: Absolut gelöstes und dissoziiertes Kohlenstoffdioxid am Ende des Versuchs in Fermenter 33**

	<b>Gelöstes CO<sub>2</sub> im Fermenter am Ende des Versuchs [l]</b>
Bestimmung 1	9,25
Bestimmung 2	8,92
Bestimmung 3	8,95
Bestimmung 4	8,85
Bestimmung 5	9,22
Bestimmung 6	9,47
Bestimmung 7	9,01
Bestimmung 8	9,46
Bestimmung 9	8,95
Bestimmung 10	8,65
Bestimmung 11	9,28
Bestimmung 12	9,52
<b>Mittelwert</b>	<b>9,13</b>

Bei einem Nettofermentervolumen von 35 l ergibt sich ein gelöstes und dissoziiertes Kohlendioxidvolumen von 261 ml je Liter Substrat. Bilanziert man das gelöste Kohlendioxidvolumen im Fermenter über den Versuchszeitraum, ergibt sich ein zusätzlich während des Versuchs gelöstes Kohlendioxidvolumen von 6,42 l.

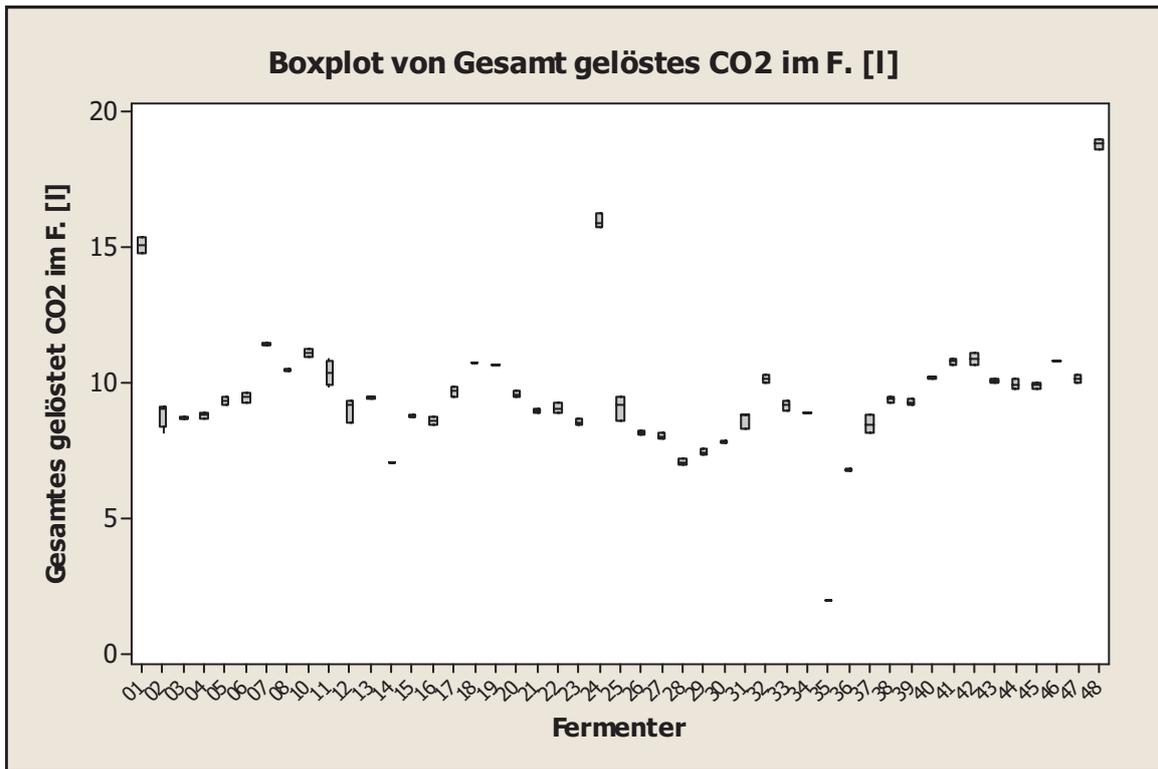
### 8.5.3.3 Ergebnisse aus Göttingen

Zur experimentellen Untersuchung des gelösten und dissoziierten Anteils an Kohlenstoffdioxid in den Fermentern wurden alle 48 Fermenter und das eingesetzte Inokulum vom Versuch 07 im Jahr 2007 analysiert.



**Abbildung 8.14: Kohlenstoffdioxidgehalt in den Fermentern nach Versuchsende und des Inokulums (KS) zu Versuchsbeginn**

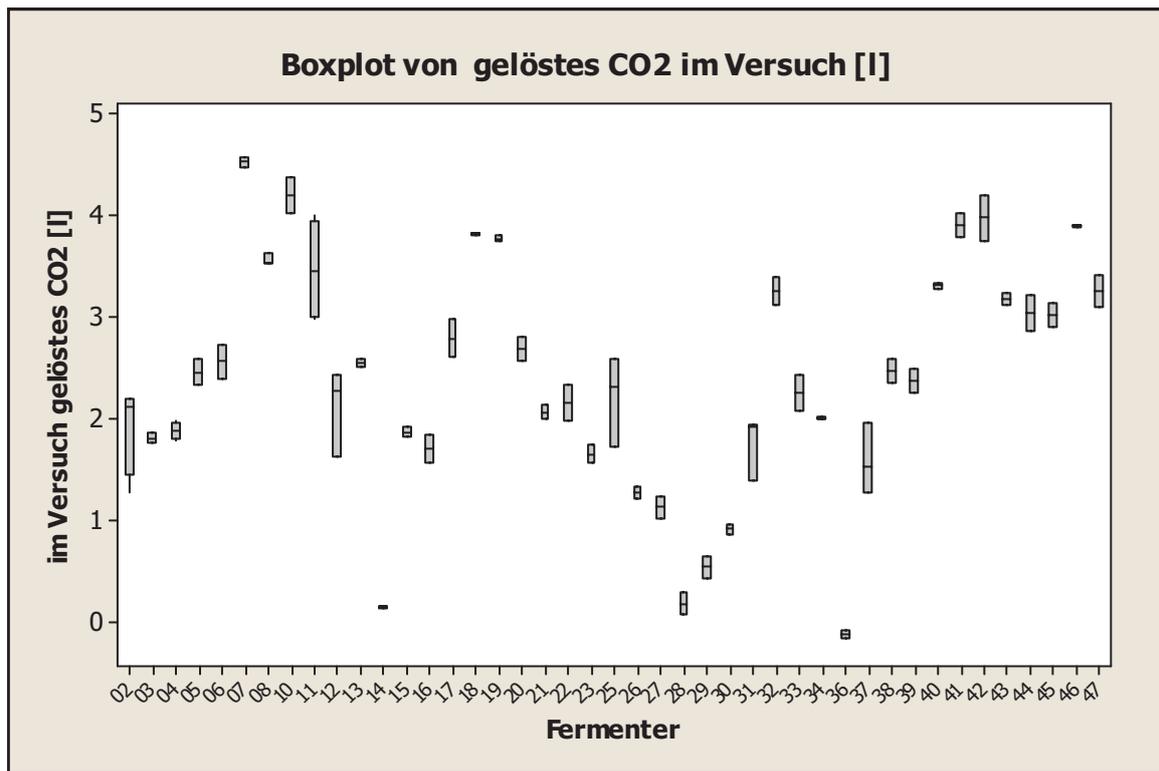
Zunächst wird deutlich, dass im Durchschnitt zwischen 200 und 300 ml Kohlenstoffdioxid in einem Liter Fermenterinhalt gelöst sind. Die auffällig hohen Konzentrationen in den Fermentern 1, 24 und 48 sind dadurch zu erklären, dass in den Fermentern die Nullprobe des Inokulums vergoren worden ist. Dieser Sachverhalt erscheint auch deshalb logisch, da das Inokulum zu Versuchsbeginn einen hohen Anteil an gelöstem und dissoziiertem Kohlenstoffdioxid besitzt. Für den sehr niedrigen Wert des Fermenters 35 liegt keine Erklärung vor. Generell liegen die praktisch ermittelten Werte der Nullprobe und des Inokulums vor Versuchsbeginn im Bereich des theoretisch ermittelten Wertes und die Werte der Fermenter leicht darunter. Dieses Bild setzt sich auch in Abbildung 8.15 fort. Hier ist die absolute Menge an gelöstem und dissoziiertem Kohlenstoffdioxid im Fermenter dargestellt.



**Abbildung 8.15: Gesamt gelöstes Kohlenstoffdioxid im Fermenter**

Der mittlere Wert der Fermenter, in denen Proben untersucht wurden, liegt mit 9,19 l unter dem theoretisch möglichen Wert von 17,96 l, aber sehr nahe den Werten, welche in Wahlstedt ermittelt worden sind. Während die Werte der Fermenter, in denen das Inokulum untersucht worden ist, dem theoretischen Wert sehr nahe liegen.

Bilanziert man die Stoffströme des Kohlendioxides über den bekannten Anteil, der durch das Inokulum in den Fermenter gekommen ist, und den Anteil, der am Ende des Versuchs im Fermenter vorlag, erhält man den Anteil, der sich während des Versuchszeitraums im Fermenter gelöst haben muss. Die Anteile in den verschiedenen Fermentern stellt Abbildung 8.16 dar.



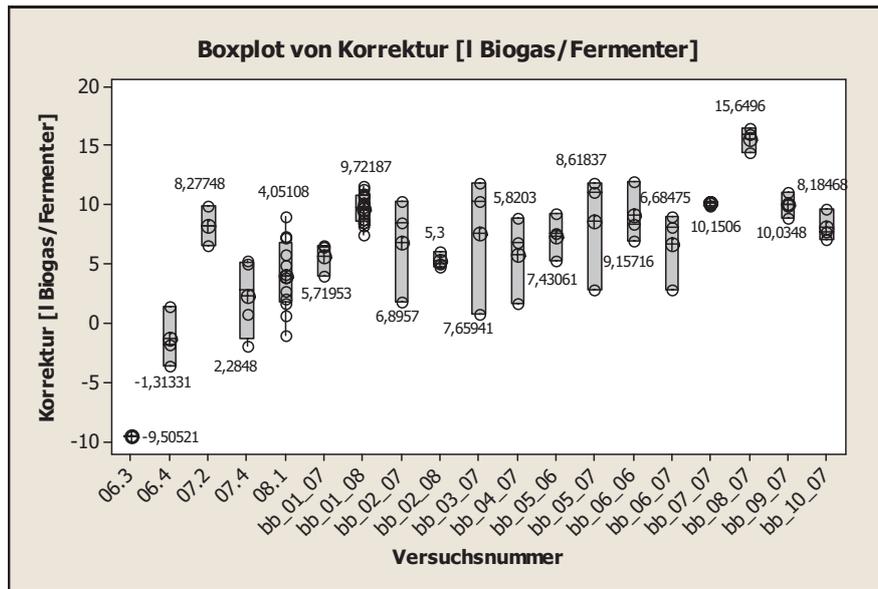
**Abbildung 8.16: Während des Versuchs im Fermenter gelöstes Kohlenstoffdioxid**

Zunächst wird deutlich, dass dieser Wert sehr stark schwankt. Er liegt zwischen 0 und 4,5 l. Im Mittel liegt er bei 2,4 und damit deutlich unter dem Wert, der in Wahlstedt ermittelt worden ist (7,82 l). Allerdings wurde zu diesem Zeitpunkt in Göttingen noch mit einem höheren Verhältnis an organischer Trockenmasse zur Probeneinwaage gearbeitet. Auch die höhere Kohlenstoffdioxid-Fracht im Inokulum kann der Grund für dieses niedrigere Ergebnis in Göttingen sein. Letztlich ist die Konzentration an Kohlenstoffdioxid im zugesetzten Wasser von entscheidender Bedeutung.

#### 8.5.4 Korrekturverfahren für gelöstes Kohlenstoffdioxid

Diese zusätzlichen, im Versuch entstehenden Gasmengen, welche bei einer Volumenbestimmung nicht mit erfasst werden, machen ein Korrekturverfahren notwendig.

Eine Möglichkeit, einen Wert zu ermitteln, der aufgrund der Kohlendioxidlöslichkeit im Fermenter dem Biogasertrag zuzuschlagen ist, besteht in einer versuchsspezifischen Auswertung der Referenzuntersuchung von Cellulose. Cellulose bildet laut stöchiometrischem Zusammenhang von Buswell [BUSWELL 1936] genau so viel Kohlenstoffdioxid wie Methan. Bei gleichem Einwaageverhältnis zwischen Inokulum und Wasser in den Fermentern und unter Vernachlässigung der geringen Temperatur- und pH-Wertunterschiede kann aus der Differenz zwischen Methanertrag und Kohlenstoffdioxid ein Korrekturwert errechnet werden. Abbildung 8.16 zeigt diese Korrekturwerte der einzelnen Versuchsdurchläufe in Göttingen und Wahlstedt.



**Abbildung 8.17: Korrekturwerte der verschiedenen Versuchsdurchläufe, ermittelt durch die "Cellulosekorrektur"**

Es zeigt sich, dass der über die Korrektur von Cellulose errechnete Korrekturwert zum einen innerhalb eines Versuchs Schwankungen unterliegt, aber auch der Mittelwert zwischen den Versuchen und den Versuchsanlagen stark variiert. Nimmt man die Versuche 06.3 und 06.4 aus Göttingen, bei denen noch mit einer sehr hohen Probeneinwaage gearbeitet worden ist, aus der Versuchsauswertung heraus, sind immer noch Schwankungen im Mittelwert zwischen 2,28 l und 15,65 l pro Fermenter zu verzeichnen. Ein Mittelwert über alle 17 Versuche ergibt einen Wert von 7,59 l je Fermenter mit einer Standardabweichung von 3,76 l kann bei einem durchschnittlichen Biogasertrag von 70 l je Fermenter und fehlender Korrektur des Biogasertrags zu einem Fehler im Mittel von 10 % (maximal 21,5 %) führen. Durch die Unsicherheiten des Korrekturverfahrens kann das Ergebnis derzeit mit einem eigenen Fehler von ca. 5 % beeinflusst werden. Dies stellt eine Verbesserung des Einflusses durch Löslichkeit des Kohlenstoffdioxids auf das Ergebnis dar und sollte deshalb zur Korrektur benutzt werden.

## 8.6 Verfügbarkeit von Mikronährstoffen

Mikronährstoffe, auch Spurenelemente genannt, nehmen in drei Wirkungsweisen Einfluss auf die am Biogasprozess beteiligten Mikroorganismen. Zum einen sind sie essentiell für die Bakterien. Hier werden sie hauptsächlich für den Aufbau neuer Biomasse und zur Bildung von Enzymen benötigt. Sind die Konzentrationen der Spurenelemente zu gering oder liegen diese in nicht bakterienverfügbaren Mengen vor, kann es zu einer Hemmung des bakteriellen Stoffwechsels führen.

In höheren Konzentrationen können die Stoffwechselprozesse der Bakterien insbesondere durch die toxisch wirkenden Schwermetalle gehemmt werden. Erhöht man die Konzentration weiter, führt dies zum Absterben der Bakterien (vgl. Kapitel 8.7.4).

Über den minimalen Bedarf an Mikronährstoffen in dem Prozess der Biogasbildung laufen momentan einige Forschungsarbeiten an verschiedenen Institutionen. Derzeit liegen Erkenntnisse aus der Literatur (vgl. Tabelle 8.16) und aus den teilweise in der Praxis zugegebenen Spurenelementlösungen für verschieden Testapplikationen (EN ISO 11734 & Applikation zur Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe unter anaeroben Bedingungen mit dem Meßsystem OxiTop® Control [SÜßMUTH 2000]) vor.

**Tabelle 8.16: Erforderliche Konzentrationen einiger Spurenelemente für einen optimalen anaeroben Abbau**

	nach Sahn [SAHM 1982] in [mol]	umgerechnet in $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$ nach [BISCHOFBERGER 2005]
Kobalt	$1 \cdot 10^{-6}$	0,06
Molybdän	$5 \cdot 10^{-7}$	0,05
Nickel	$1 \cdot 10^{-7}$	0,006
Selen	$1 \cdot 10^{-7}$	0,008
Chrom	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,005 – 50
Mangan	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,005 – 50
Blei	$10^{-7} - 1 \cdot 10^{-3}$	0,02 – 200

Die Testapplikation von WTW [SÜßMUTH 2000] empfiehlt den Einsatz von Nährstoffmischungen nach Baumann oder nach TeGeWa. Tabelle 8.17 zeigt die Zusammensetzungen der empfohlenen Nährstoffmedien. Die Zusammensetzung der Nährstoffmischung nach EN ISO 11734 ist in Kapitel 4.4 dargestellt.

**Tabelle 8.17: Zusammensetzung verschiedener Salzlösungen in 1000 ml dest. Wasser [SÜßMUTH 2000]**

Substanz	Salzlösung nach Baumann A	Salzlösung nach Baumann B	Salzlösung nach TeGeWa
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	5,44 g		85 mg
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	6,97 g		218 mg
$\text{NH}_4\text{Cl}$	10,70 g		
$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		2,19 g	
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			33 mg
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		2,03 g	
$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		0,4 g	
$\text{FeCl}_3$			0,25 mg
$\text{MnCl}_2$		6,3 mg	
$\text{ZnCl}_2$		1,0 mg	
$\text{CuCl}_2$		0,6 mg	
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		0,2 mg	
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		12,2 mg	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		1,0 mg	
$\text{Na}_2\text{SeO}_3$		1,0 mg	
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$			334 mg
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			475 mg
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$			23 mg

Zum Vergleich des Gehaltes an Mikronährstoffen im GRW-Biogasertragstest mit den Literaturwerten und den Nährstofflösungen der verschiedenen Testapplikationen wurde das Inokulum verschiedener Versuchsansätze zu Untersuchungen herangezogen. Dazu wurde die getrocknete Inokulumprobe mittels Schneidmühle auf eine Korngröße  $<1$  mm vermahlen und im Labor der IS-Forschungsgesellschaft mbH mit der Inductively Coupled Plasma-Technologie (ICP) analysiert. Die Ergebnisse der Analyse der Mikrokomponenten sind in Tabelle 8.18 dargestellt.

Tabelle 8.18: Vergleich der Gehalte an Mikrokomponenten im Inokulum mit Literaturwerten

		<b>P</b>	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Na</b>	<b>Ca</b>
<b>Fermenterinhalt 3669</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,53	0,12	0,07	0,08	0,56
<b>Fermenterinhalt 3739</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,39	0,10	0,06	0,08	0,43
<b>Fermenterinhalt 4217</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,24	0,09	0,04	0,06	0,27
<b>Fermenterinhalt 5146</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,91	0,11	0,09	0,06	0,77
<b>Mittelwert</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,52	0,10	0,07	0,07	0,51
<b>Nährstofflösung nach ISO 11734:1998</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	158,27	77,57	18,51	162,9	20,44
<b>Minimum nach Sahn [SAHM 1982]</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
<b>Nährstofflösung nach Baumann A</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	2477	1563	k.A.	1840	k.A.
<b>Nährstofflösung nach Baumann B</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	242,6	0,687	400,61
<b>Nährstofflösung nach TEGEWA</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	116,21	122,3	2,268	86,27	8,996

Auch wenn es sich bei den Nährstofflösungen nach ISO 11734:1998, Baumann A und Baumann B um Lösungen handelt, die in einem gewissen Verhältnis zugegeben werden, lässt sich deutlich erkennen, dass das im GRW-Biogasertragstest eingesetzte Inokulum aus Göttingen deutlich geringere Gehalte an Minorkomponenten aufweist, als in der Literatur als vorteilhaft beschrieben wird. Die zusätzlich durchgeführte Verdünnung des Inokulums mit Wasser verstärkt diesen Mangel. Tabelle 8.19 und Tabelle 8.20 zeigen den Vergleich der Spurenelemente des Inokulums mit den Literaturwerten in mg pro Liter Fermenterinhalt.

**Tabelle 8.19: Vergleich der Gehalte der Spurenelemente Kupfer, Nickel, Zink und Eisen im Inkulum mit Literaturwerten**

		<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>
<b>Fermenterinhalt 3669</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$26,12 \cdot 10^{-6}$	$10,39 \cdot 10^{-6}$	$87,28 \cdot 10^{-6}$	$4271,82 \cdot 10^{-6}$
<b>Fermenterinhalt 3739</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$20,13 \cdot 10^{-6}$	$8,83 \cdot 10^{-6}$	$66,32 \cdot 10^{-6}$	$4178,53 \cdot 10^{-6}$
<b>Fermenterinhalt 4217</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$5,95 \cdot 10^{-6}$	$41,57 \cdot 10^{-6}$	$2537,12 \cdot 10^{-6}$
<b>Fermenterinhalt 5146</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$58,13 \cdot 10^{-6}$	$20,74 \cdot 10^{-6}$	$205,13 \cdot 10^{-6}$	$16339,64 \cdot 10^{-6}$
<b>Mittelwert</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$26,40 \cdot 10^{-6}$	$11,48 \cdot 10^{-6}$	$100,08 \cdot 10^{-6}$	$6831,78 \cdot 10^{-6}$
<b>Nährstofflösung nach ISO 11734:1998</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,014	k.A.	2,399	5,614
<b>Minimum nach Sahn [SAHM 1982]</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	0,006	k.A.	k.A.
<b>Nährstofflösung nach Baumann A</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
<b>Nährstofflösung nach Baumann B</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	2,836	0,247	0,48	112,29
<b>Nährstofflösung nach TEGEWA</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	k.A.	0,086

**Tabelle 8.20: Vergleich der Gehalte der Spurenelemente Kobalt, Mangan, Molybdän und Selen im Inokulum mit Literaturwerten**

		Co	Mn	Mo	Se
<b>Fermenterinhalt 3669</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$1,11 \cdot 10^{-6}$	$36,76 \cdot 10^{-6}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	<0,5
<b>Fermenterinhalt 3739</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$0,96 \cdot 10^{-6}$	$18,41 \cdot 10^{-6}$	$0,67 \cdot 10^{-6}$	<0,5
<b>Fermenterinhalt 4217</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$0,65 \cdot 10^{-6}$	$15,24 \cdot 10^{-6}$	$0,43 \cdot 10^{-6}$	<0,5
<b>Fermenterinhalt 5146</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$110,07 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	2,45
<b>Mittelwert</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$45,12 \cdot 10^{-6}$	$0,86 \cdot 10^{-6}$	
<b>Nährstofflösung nach ISO 11734:1998</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,248	0,139	0,004	0,026
<b>Minimum nach Sahm [SAHM 1982]</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	0,06	0,005	0,05	0,008
<b>Nährstofflösung nach Baumann A</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
<b>Nährstofflösung nach Baumann B</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	2,47	2,75	0,793	0,527
<b>Nährstofflösung nach TEGEWA</b>	$\left[ \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right]$	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.

Auch bei diesem Vergleich zeigt sich deutlich, dass ein Mangel an essentiellen Spurenelementen im Batchtest vorliegen kann. Lediglich bei Selen könnte im Inokulum eine ausreichende Konzentration vorhanden sein. Allerdings lag hier die Konzentration bei drei Messungen unter der Nachweisgrenze des Messverfahrens, sodass eine abschließende Aussage nicht getroffen werden konnte. Eine Zugabe an Mikronährstoffen kann demnach dazu beitragen, dass es bei der Bestimmung des Biogasertrags mittels des GRW-Biogasertragstest zu einem höheren Biogasertrag oder zumindest zu einem schnelleren Abbau der Biomassen kommen kann.

## 8.7 Hemmstoffe im Inokulum oder im Substrat

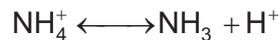
Bei der anaeroben Behandlung können unterschiedliche Hemmwirkungen durch verschiedene Stoffe hervorgerufen werden. Gehen die Stoffe dabei teilweise aus dem eigenen Stoffwechsel der Biozönose hervor, wird diese Hemmung auch Feedbackhemmung oder Hem-

mung, hervorgerufen durch Intermediärprodukte, genannt. Diese Hemmwirkung kann bei höheren Konzentrationen durchaus zu einer toxischen Wirkung führen. Eine Hemmung kann aber auch von Stoffen ausgehen, die als Verunreinigungen des Inokulums oder des Substrates in den Prozess eingebracht werden. Hier sind insbesondere Schwermetalle, Antibiotika sowie Desinfektionsmittel zu nennen. Grundsätzlich ist allerdings festzustellen, dass im Bereich der Hemmwirkungen noch sehr wenig bekannt ist. Eine Übersicht über die Literatur und Grundlagen werden in den folgenden Abschnitten dargestellt, um am Ende Empfehlungen zu geben, die diese Einflüsse auf ein Mindestmaß reduzieren können.

Stoffe wie Dihydrogensulfid, Ammoniumstickstoff und flüchtige niedermolekulare organische Säuren, die als Intermediärprodukt aus dem anaeroben Prozess hervorgehen, wirken ausschließlich in nicht-dissoziierter Form hemmend auf den Abbauprozess [KROISS 1986]. Die Dissoziation eines Stoffes ist, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen durch die Henderson-Hasselbach-Gleichung beschrieben und damit stark abhängig von dem pH-Wert des Fermenterinhalt.

### 8.7.1 Ammoniak

Für die Unterbindung der Hemmung von nicht-dissoziiertem Ammoniak, ist bei einem  $pK_a$ -Wert von 9,24 (bei 25°C) [AYLWARD 1981] ein möglichst geringer pH-Wert notwendig.



Formel 8.22

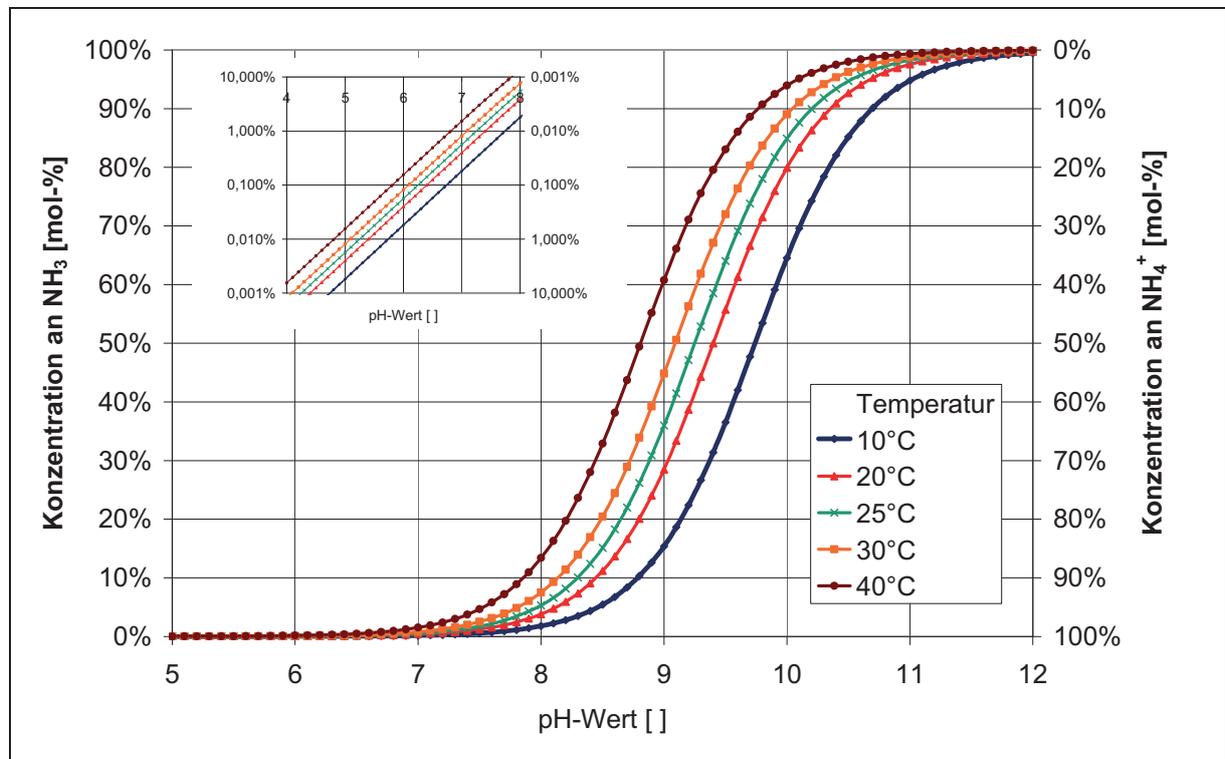


Abbildung 8.18: Dissoziationsgleichgewicht von NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>-N in Abhängigkeit vom pH-Wert

Zusätzlich verschiebt sich das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur zwischen NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und NH<sub>3</sub> zugunsten des NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, so dass, wie in Abbildung 8.19 zu sehen, die hemmende Wirkung abnimmt.

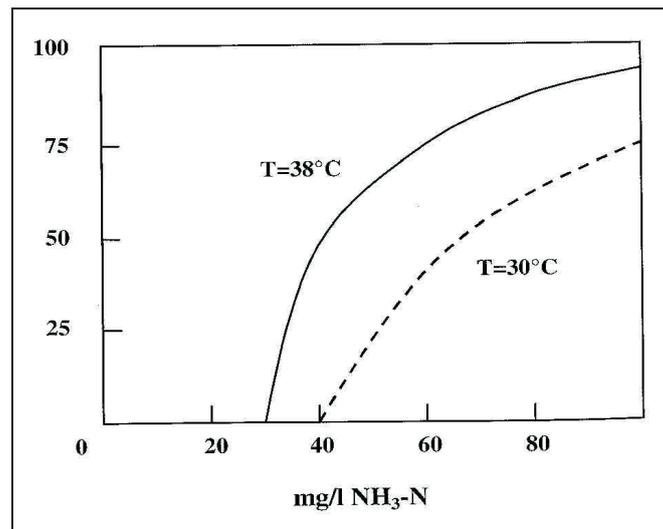


Abbildung 8.19: Hemmung von NH<sub>3</sub>-N in Abhängigkeit von der Temperatur [KROISS 1986]

Folglich ist die Hemmung durch die Konzentration von Ammoniak der einzig bekannte Hemmmechanismus, der sich bei niedrigen pH-Werten verringert. Alle anderen bekannten Mechanismen der Feedbackhemmung verstärken sich bei niedrigen pH-Werten.

Mindern kann man die Hemmung von Ammoniumstickstoff insbesondere, indem man die Vergärung von proteinhaltigen Substraten und zu hohe Inkubationstemperaturen vermeidet, die im Wesentlichen die Lieferanten des Stickstoffs für den Aufbau von Ammoniumstickstoff sind. Allerdings kann, anders als bei anderen Hemmeffekten, eine gewisse NH<sub>4</sub>-N Hemmung in Grenzen toleriert werden, da diese keine sich selbst verstärkende Hemmung in Gang setzt.

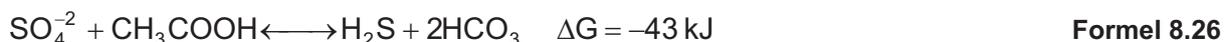
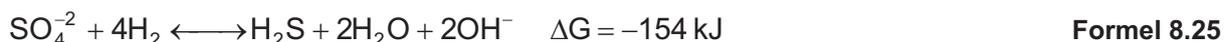
### 8.7.2 Dihydrogensulfid

Die Ursache für die Hemmung durch steigende Sulfatkonzentrationen besteht darin, dass Methanbakterien und sulfatreduzierende Bakterien die gleichen Substrate verwenden. Diesen Sachverhalt verdeutlichen die Formeln 8.23 bis 8.24 [HULSHOFF 1998].

Methanbildung:

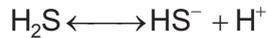


Sulfatreduktion:



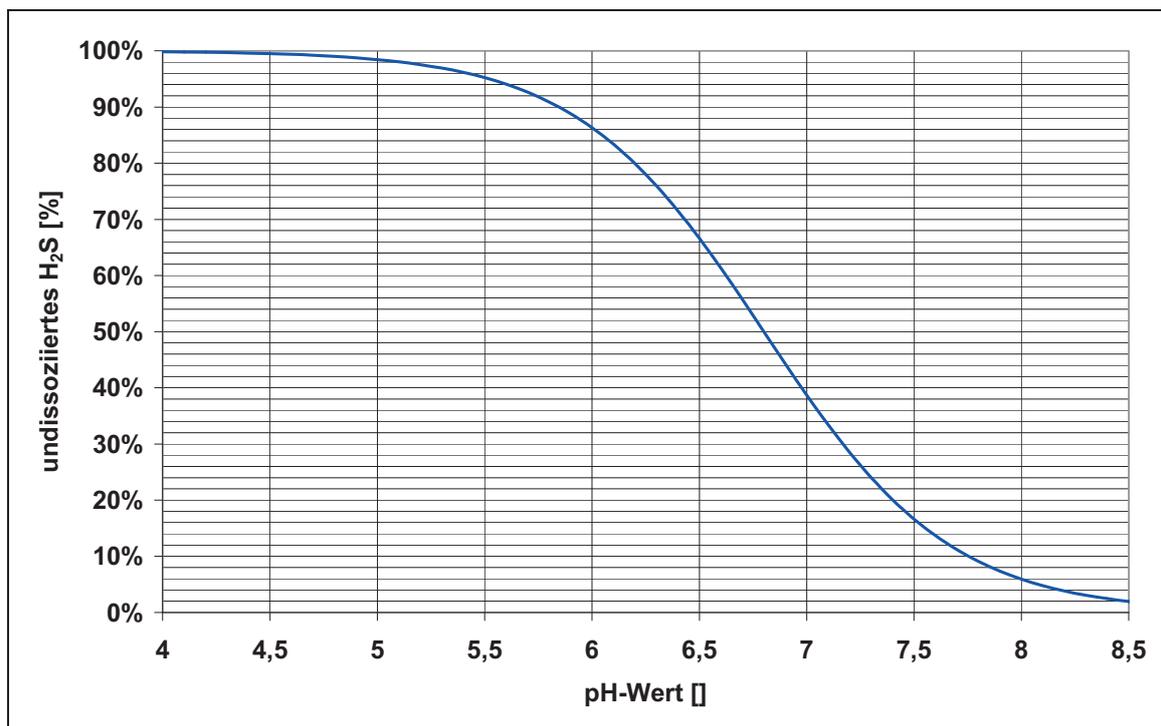
Da zwischen der Reaktion von Wasserstoff mit Sulfat bzw. Kohlendioxid ein Unterschied in der Reaktionsenthalpie von -19 kJ sowie zwischen der Reaktion von Ethansäure mit Sulfat und der Reaktion zu Methan eine Differenz in der Reaktionsenthalpie von -14,5 kJ liegt, wird

klar, dass die sulfatreduzierenden Bakterien eindeutig energetisch begünstigt sind und die Sulfatreaktion bevorzugt abläuft. Es ist daher zu erwarten, dass nach einer gewissen „Einarbeitungszeit“ der Bakterien der gesamte, durch das Substrat eingetragene Schwefel in Dihydrogensulfid umgebaut wird [BISCHOFBERGER 2005]. Das durch die Sulfatreduktion entstandene Sulfid reagiert im Reaktor weiter zu Dihydrogensulfid, das sowohl in dissoziierter Form als auch in nicht-dissoziierter Form (vgl. Formel 8.27) und in der Gasphase vorliegt.



**Formel 8.27**

Abbildung 8.20 zeigt die Konzentrationen der einzelnen Stoffe des Gleichgewichts von Dihydrogensulfid bei einem pKa-Wert von 6,9 [AYLWARD 1981].



**Abbildung 8.20: H<sub>2</sub>S - HS<sup>-</sup>- Gleichgewicht in Abhängigkeit vom pH-Wert**

Abbildung 8.20 verdeutlicht, dass bei einem pH-Wert von 6,0 über 90 % des Gesamtsulfides als toxisches Dihydrogensulfid vorliegen. Bei einem pH-Wert von 8,0 sind es hingegen nur noch 10 %.

Das Dihydrogensulfid wirkt in nicht-dissoziierter Form zusätzlich als Zellgift und kann aber auch über die Fällung wichtiger Spurenelemente in Form unlöslicher Sulfide indirekt eine Hemmung hervorrufen. Deswegen ist für die Verschiebung der Prozesstemperatur in den thermophilen Bereich mit einer Verringerung der Hemmung zu rechnen, da mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Dihydrogensulfid abnimmt (vgl. Abschnitt 8.4).

Allerdings kann die Reduktion von Sulfat auch eine positive Wirkung auf den anaeroben Abbau haben. Wie aus Formel 8.24 hervorgeht, werden bei der Reaktion auch OH<sup>-</sup>-Ionen frei, die für eine Anhebung des pH-Werts sorgen. Außerdem bewirkt die Reduktion von Sulfat zu Sulfid eine Erniedrigung des Wasserstoffpartialdrucks, was den Propansäureabbau begün-

stigt. Quellen wie zum Beispiel [SPEECS 1991] belegen, dass das fehlende Sulfat die Methanbildung negativ beeinflusst.

In Laborversuchen von Kroiss [KROISS 1986] wurde der in Abbildung 8.21 dargestellte Zusammenhang zwischen der Konzentration des gelösten nicht-dissoziierten Dihydrogensulfids und dessen Hemmung ermittelt.

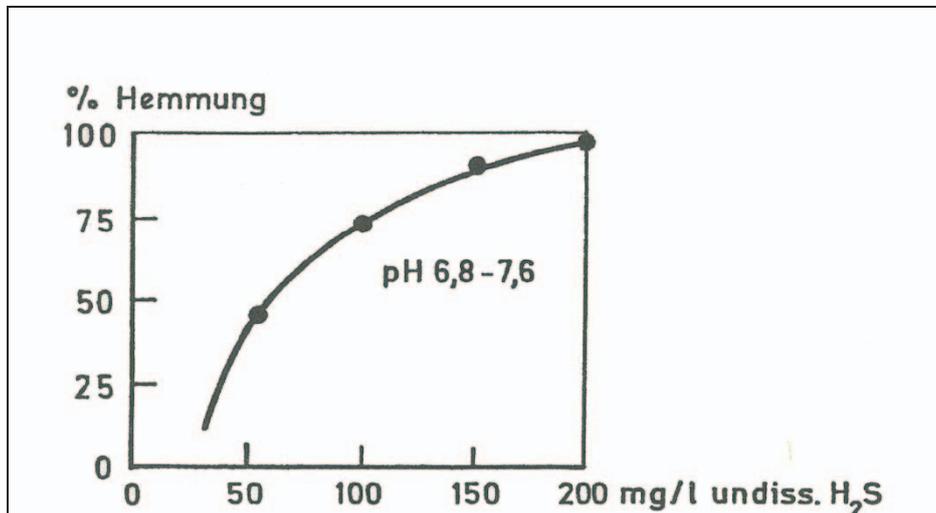
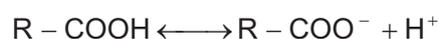


Abbildung 8.21: Hemmung der Methanbildung aus Ethansäure in Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem nicht-dissoziiertem Dihydrogensulfid [KROISS 1986]

Demnach ist ab einer Konzentration von  $30 \text{ mg l}^{-1}$ , was ca. 1 - 2 %  $\text{H}_2\text{S}$  im Biogas entspricht, im mesophilen Bereich mit einer Hemmung zu rechnen. Ab einer Hemmung von 50 %, die bei einer Konzentration von ca.  $50 - 60 \text{ mg l}^{-1}$  auftritt, wird es extrem schwierig, die Methanbildung aufrecht zu erhalten. Bei einer Konzentration von  $200 \text{ mg l}^{-1}$  (10 %  $\text{H}_2\text{S}$  im Biogas) kommt die Methanbildung aus Ethansäure völlig zum Erliegen [KROISS 1986].

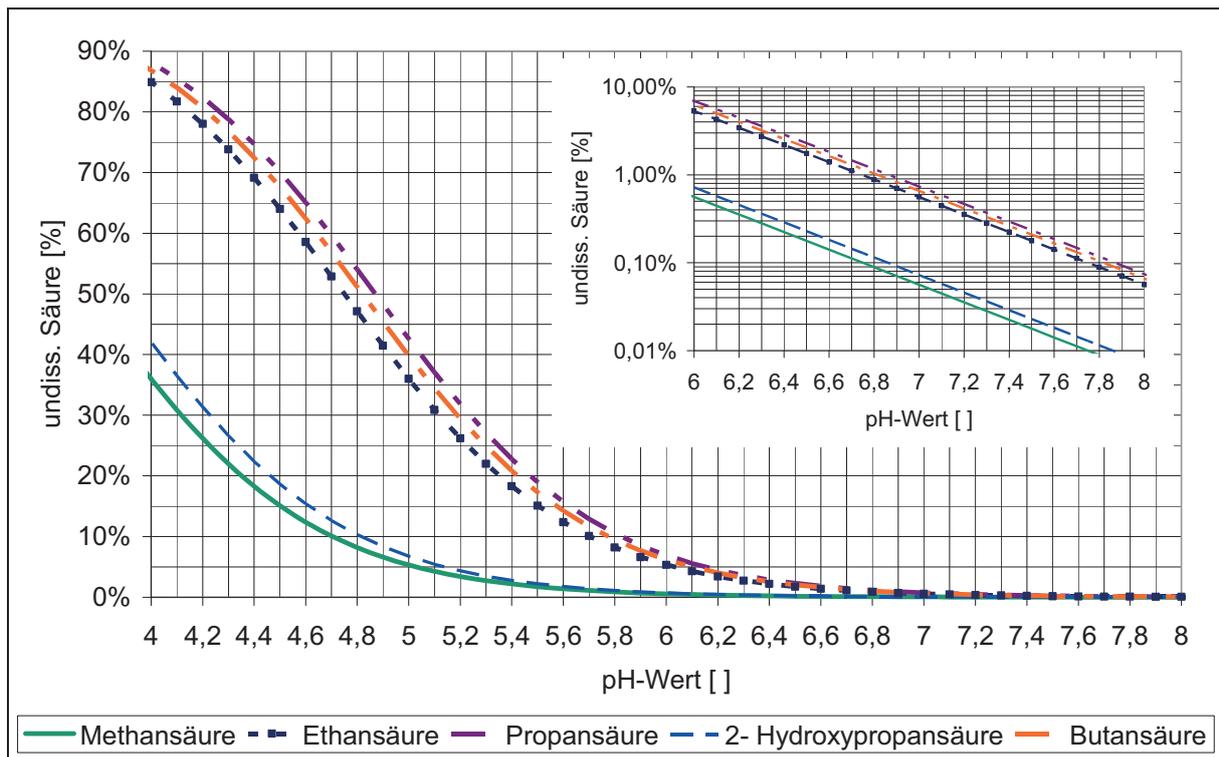
### 8.7.3 Organische Säuren

Die Hemmwirkung der organischen Säuren ist, genau wie die Hemmung des Dihydrogensulfids, von der Konzentration des undissoziierten Anteils abhängig. Formel 8.27 zeigt die zugehörige Gleichgewichtsreaktion.



Formel 8.28

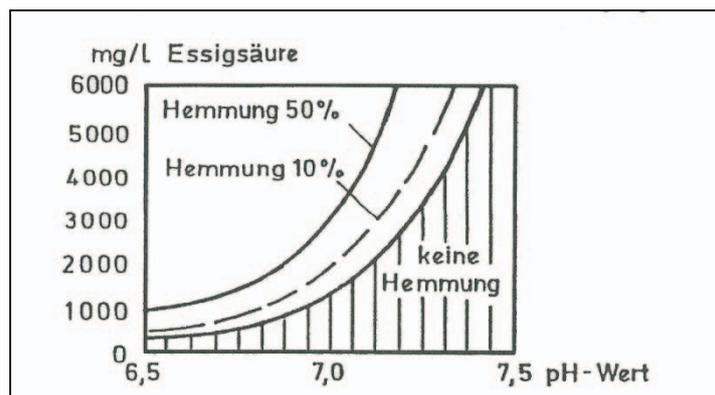
Dieses Gleichgewicht ist, wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt, abhängig vom pH-Wert. Abbildung 8.22 zeigt die Anteile an dissoziierten bzw. undissoziierten Säuren Methansäure ( $\text{pK}_a = 3,75$ ) [AYLWARD 1981], Ethansäure ( $\text{pK}_a = 4,75$ ) [FALBE 1999], Propansäure ( $\text{pK}_a = 4,87$ ) [AYLWARD 1981], 2-Hydroxypropansäure ( $\text{pK}_a = 3,86$ ) [AYLWARD 1981] und Butansäure ( $\text{pK}_a = 4,82$ ) [AYLWARD 1981] in Abhängigkeit vom pH-Wert.



**Abbildung 8.22: Anteil an dissoziierten bzw. undissoziierten Säuren in Abhängigkeit vom pH-Wert**

Daraus lässt sich schließen, dass bei höheren pH-Werten ein größerer Anteil an dissoziierter Säure vorliegt, der nicht zur Hemmung führt.

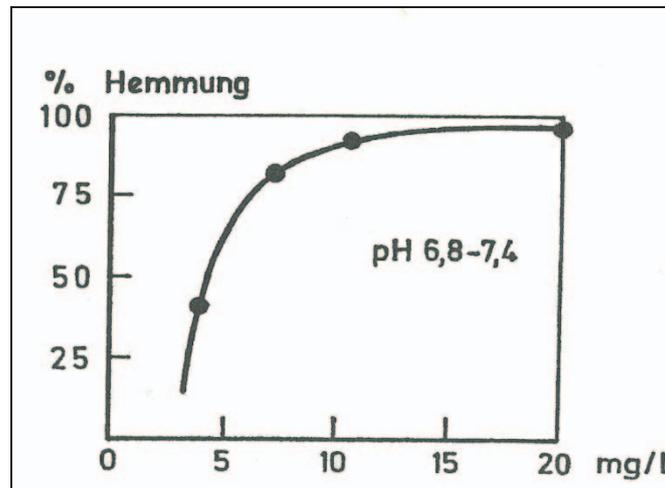
Die Darstellung des Einflusses des pH-Wertes wurde von Kroiss [KROISS 1986] durch die Konzentration von Ethansäure erweitert und in dem Diagramm der Abbildung 8.23 dargestellt.



**Abbildung 8.23: Hemmung der Methanbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Ethansäurekonzentration [KROISS 1986]**

Es zeigt sich, dass bei zunehmender Ethansäurekonzentration und abnehmendem pH-Wert die Hemmwirkung steigt. Problematisch in der Praxis ist, dass mit steigender Konzentration der organischen Säuren der pH-Wert weiter sinkt und eine Hemmwirkung dadurch zusätzlich verstärkt wird.

Ein großes Problem stellt die Propansäure durch ihren limitierenden Abbau dar. Abbildung 8.24 zeigt die Hemmung in Abhängigkeit von der Konzentration der Propansäure.



**Abbildung 8.24: Prozentuale Hemmung der Methanbildung aus der Ethansäure in Abhängigkeit der Konzentration an undissoziierter Propansäure [KROISS 1986]**

Daraus folgt, dass eine Hemmung durch undissoziierte Propansäure ab einer Konzentration von  $5 \text{ mg l}^{-1}$  auftritt. Schon bei sehr kleinen Änderungen der Konzentration steigt die Hemmung stark an, so dass bei einer Konzentration von ca.  $10 \text{ mg l}^{-1}$  (undissoziiert) mit einer über 90 %-igen Hemmung zu rechnen ist. Allerdings zeigen eigene Erfahrungen aus diversen Forschungsprojekten [FRITZ 2006; FRITZ 2008A; FRITZ 2008B] und Kenntnisse aus der Praxis, dass durchaus höhere Propansäurekonzentrationen toleriert werden können. So zeigen diese Erkenntnisse, dass bei Propansäurekonzentrationen von bis zu  $100 \text{ mg l}^{-1}$  meist kein Handlungsbedarf besteht.

Da der Abbau von Butansäure gegenüber dem der Propansäure und der Ethansäure wesentlich stabiler verläuft, sind in der Praxis keine hemmenden Effekte zu erwarten [BISCHOFBERGER 2005]. Allerdings eignen sich alle höher molekularen organischen Säuren dazu, eine Störung des biologischen Prozesses anzuzeigen. Steigt die Konzentration an, bedeutet dies, dass der Abbau der Säuren zu niedermolekularen Zwischenprodukten gestört ist und eine Aufkonzentration der Endprodukte der Hydrolyse stattfindet.

#### 8.7.4 Schwermetalle

Schwermetalle sind zum einen wichtig für den Stoffwechsel der Bakterien und wirken zum anderen als Katalysatoren. Über die genauen Hemmwirkungen und -konzentrationen liegen nur lückenhafte Daten vor, die ausschließlich im Bereich der anaeroben Abwasserbehandlung erhoben worden sind. Tabelle 8.21 zeigt die unterschiedlichen Daten verschiedener Autoren für Schwermetalle. Diese Konzentrationen können nur bedingt auf den Bereich der Biogastechnologie übertragen werden. Hier sind weitere umfangreiche Untersuchungen notwendig. Derzeit können diese Grenzwerte jedoch als Orientierungshilfe dienen.

Tabelle 8.21: Konzentration der Schwermetalle und deren Schädigung

	nach Köhler [KÖHLER 1996]		nach Schreiber u. Steiner [SCHERBER 1982]		nach Konzeli-Katsiri u. Kartsona [KONZELI- KATSIRI 1986]	
	Hemmung $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$	Toxizität $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$	Hemmung $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$	Toxizität $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$	Hemmung $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$	Toxizität $\left[\frac{\text{mg}}{\text{l}}\right]$
Kupfer	150 – 250	300	40 – 250	170 – 300	40 – 250	170 – 300
Cadmium			150 – 600			20 – 600
Zink	ca. 150	250	250 – 400	250 – 600	150 – 400	250 – 600
Nickel	100 – 300	500	10 – 300	130 – 500	10 – 300	30 – 1000
Blei			340	340	300 – 340	340
Chrom III	100 – 300	500	120 – 300	260 – 500	120 – 300	200 – 500
Chrom VI	ca. 100	200	100 – 110	200 – 220	100 – 110	200 – 420

### 8.7.5 Antibiotika und Desinfektionsmittel

Grundsätzlich kann man, insbesondere bei Substraten aus dem landwirtschaftlichen Bereich, von einer Hemmung durch Antibiotika und Desinfektionsmittel ausgehen. Allerdings liegen hierzu keine wissenschaftlichen Untersuchungen vor. Durch die hohe Verdünnung der eingesetzten Behandlungsmittel treten in Praxisanlagen kaum oder kaum merkbare Probleme mit diesen Stoffen auf. Allerdings sind diese Effekte bei der Vergärung von Gülle in Batchversuchen nicht auszuschließen, weshalb Maßnahmen getroffen werden müssen, um diese zu vermeiden.

## 8.8 Rührtechnik

Eine effiziente Rührtechnik hat bei einem Fermenterinhalt mit hoher Viskosität eine entscheidende Bedeutung. Eine Durchmischung ist notwendig, um den Stoff- und Wärmeaustausch zu gewährleisten und ein Ausgasen des Produktes aus dem Gärmedium zu unterstützen. Die Bildung von Schwimm- oder Sinkschichten kann zur partiellen Hemmung des Prozesses und zur Minderung des Biogasertrags führen. Durch mangelnde Durchmischung können im Extremfall sehr hohe Fehler entstehen. Aus diesem Grund muss sichergestellt werden, dass der Versuchsfermenter regelmäßig durchmischt wird. Zusätzlich kann eine Zugabe von Wasser in den Fermenter die Viskosität verringern und die Homogenisierung damit vereinfachen.

## 8.9 Gasdichtigkeit des Testsystems

Da insbesondere die Methanbildung nur unter strikt anaeroben Bedingungen abläuft, ist die Gasdichtigkeit des Testsystems von entscheidender Bedeutung für die Untersuchung des Biogasertrags. Unter den hydrolytischen Bakterien existieren zum Teil fakultativ anaerobe Bakterien. Diese können geringe Mengen an Sauerstoff, insbesondere zu Beginn des Versuchs, schnell verstoffwechseln. Chemisch gesehen ist die Oxidation von Kohlenstoff zu

Kohlenstoffdioxid gegenüber der Reduktion von Kohlenstoff zu Methan energetisch günstiger und läuft deshalb vorrangig ab. Ein Eintrag von Sauerstoff in den Fermenter ist demnach unbedingt zu vermeiden. Trotz unbedingt durchzuführender anfänglicher Überprüfung des Systems auf Gasdichtigkeit, kann es während der Handhabung immer wieder zu Undichtigkeiten kommen. Dieser Einfluss wirkt stärker bei Systemen, die mit erhöhtem Innendruck arbeiten.

Zum anderen wird die Diffusion von einzelnen Biogasbestandteilen durch das Material des Testsystems immer wieder als mögliche Quelle für Stoffverluste diskutiert. Als Materialien für Testsysteme kommen neben Edelstahl, Glas, Aluminium und beschichteten Kunststoffen auch Materialien zum Einsatz, die höheres Potential zur Diffusion aufweisen wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid oder Naturkautschuk.

Unter der Diffusion eines Stoffes versteht man den Konzentrationsausgleich eines Stoffes durch einen anderen Stoff (Membran) hindurch. Sie ist wesentlich von dem Stoff, durch den ein anderer Stoff hindurch diffundiert, sowie der Temperatur und dem Konzentrationsgefälle zwischen dem Feed und dem Permeat abhängig. Der Vorgang läuft in drei Schritten ab. Zunächst wird der Stoff an der Membranvorderseite absorbiert. Im zweiten Schritt diffundiert der Stoff durch die Membran. Dieser Schritt bestimmt die Geschwindigkeit des gesamten Vorgangs. Als letzter Schritt desorbiert der Stoff an der Rückseite der Membran. Mathematisch lässt sich der Vorgang durch das Ficksche Gesetz (Formel 8.31) beschreiben.

$$\dot{m} = A \cdot D \cdot K \frac{\Delta p}{d}$$

**Formel 8.29**

mit:

$$\dot{m} = \text{Massenstrom} \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]$$

$$A = \text{Fläche} [\text{m}^2]$$

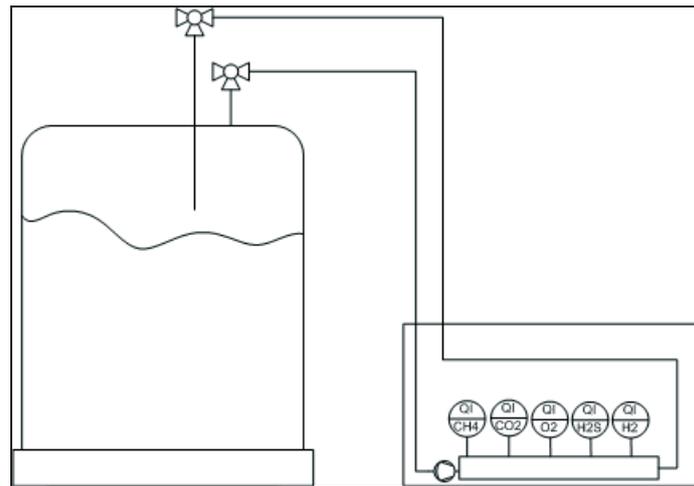
$$D = \text{Diffusionskonstante} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{K}} \right]$$

K = Sorptionsgleichgewichtskonstante

$\Delta p$  = Partialdruckdifferenz [hPa]

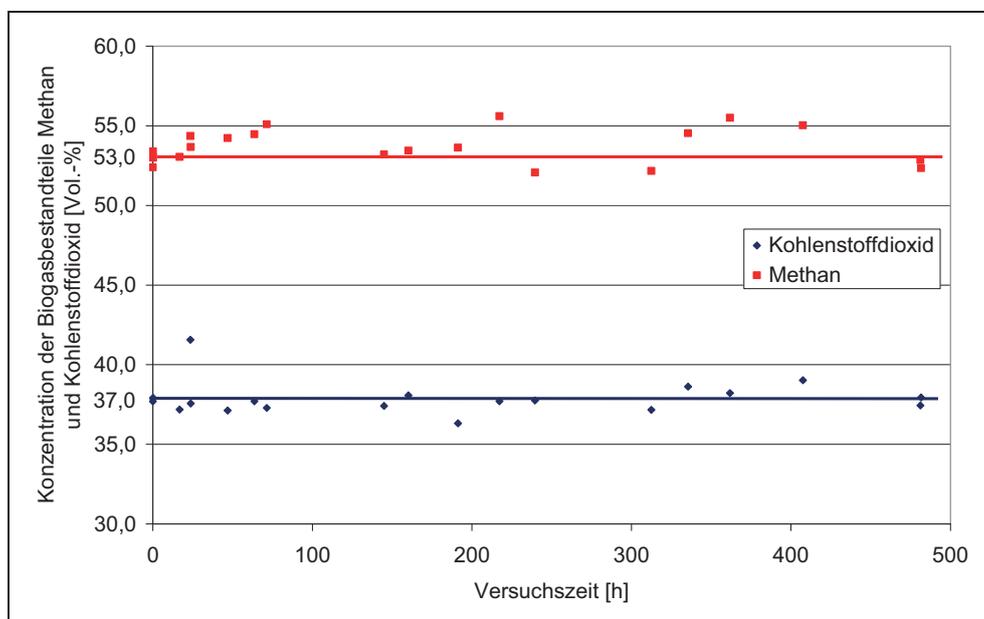
d = Membrandicke [m]

Die Diffusions- und Sorptionsgleichgewichtskonstanten werden in der Regel experimentell ermittelt. Für die im GRW-Biogasertragstest verwendeten Materialien liegen keine belastbaren Untersuchungen dazu vor, so dass im Rahmen der Arbeit ein eigener Versuch zur Diffusion durchgeführt worden ist. Abbildung 8.25 zeigt den Aufbau der orientierenden Diffusionsversuche.



**Abbildung 8.25: Aufbau Diffusionsversuche**

Hierzu wird, nah an der Praxis des Testsystems, ein Versuch zur Diffusion von Biogasbestandteilen durch den Versuchsaufbau überprüft. Der zur Fermentation verwendete Behälter wurde, um die Fläche zu begrenzen, durch die das Gas diffundieren kann, mit 40 kg Wasser befüllt. Um die Löslichkeit der Biogasbestandteile und hier insbesondere des Kohlenstoffdioxids zu begrenzen, wurde das Wasser mit Chlorwasserstoffsäure auf einen pH-Wert von  $< 2$  angesäuert und mit Natriumcarbonat gesättigt. Anschließend wurde der Gasraum mit synthetischem Biogas so lange gespült, bis sich ein Konzentrationsgleichgewicht eingestellt hat. Der Versuchsaufbau wurde in der Inkubationskammer mehrere Tage bei einer Inkubationstemperatur von ca.  $37^{\circ}\text{C}$  gelagert und mindestens täglich die Konzentration des Gases im Gasraum bestimmt. Abbildung 8.26 zeigt die Ergebnisse der Messungen.



**Abbildung 8.26: Verlauf der Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid im Gasraum des Fermenters**

Es zeigte sich, dass die Konzentrationen von Methan und Kohlenstoffdioxid innerhalb der Schwankung des Messgerätes über einen langen Zeitraum konstant blieben. Daraus lässt

sich der Schluss ziehen, dass eine Diffusion von Methan und Kohlenstoffdioxid durch die Materialien des GRW-Biogasertragstest nahezu ausgeschlossen werden kann.

## 8.10 Druckverhältnisse im Fermenter

Der Druck kann auf verschiedenste Weise Einfluss auf die Ergebnisse des Biogasertrags nehmen. Durch zu hohe Drücke im Testsystem kann es zu einer vermehrten Hemmung in der Biogasproduktion (Stichwort: Wasserstoffpartialdruck) kommen. Zusätzlich wird durch die Erhöhung des Partialdrucks der Biogaskomponenten die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass eine Produkthemmung eintreten kann. Ein erhöhter Druck im Fermenter führt zu einer erhöhten Löslichkeit der Biogaskomponenten (hauptsächlich Kohlendioxid) im Substrat. Sollten die Desorptionsvorgänge aufgrund der Matrix nicht der gleichen Kinetik folgen wie die Sorptionsvorgänge, führt dies zu einer Verringerung des Biogas- bzw. Methanertrags. Letztlich ist der Druck eines Versuchsaufbaus entscheidend für dessen Dichtigkeit. Erhöht sich der Druck, werden Dichtungen und Verbindungsstellen mit höheren Kräften belastet und ein Gasaustritt wird wahrscheinlicher. Aus diesen Gründen sollte ein Testsystem möglichst drucklos arbeiten.

## 8.11 Belastung des Inokulums mit organischer Substanz

Drei Kriterien der VDI-Norm 4630 nehmen Einfluss auf die Einwaage der Probe im Testsystem. Zuerst ist das Verhältnis der organischen Trockenmasse zwischen Probe und Inokulum von 0,5 zu nennen. Zweitens sollen 80 Vol-% des Biogases aus der Probe erzielt werden. Um eine gleich bleibende Bakteriendichte im Fermenter sicherzustellen, sollen 1,5 bis 2 Masse-% der organischen Trockenmasse im Fermenter aus dem Inokulum stammen. Abbildung 8.27 zeigt die Mittelwerte und Boxplots der Gehalte an organischer Trockenmasse im Fermenter aller bisher durchgeführten Versuchsdurchläufe in Göttingen.

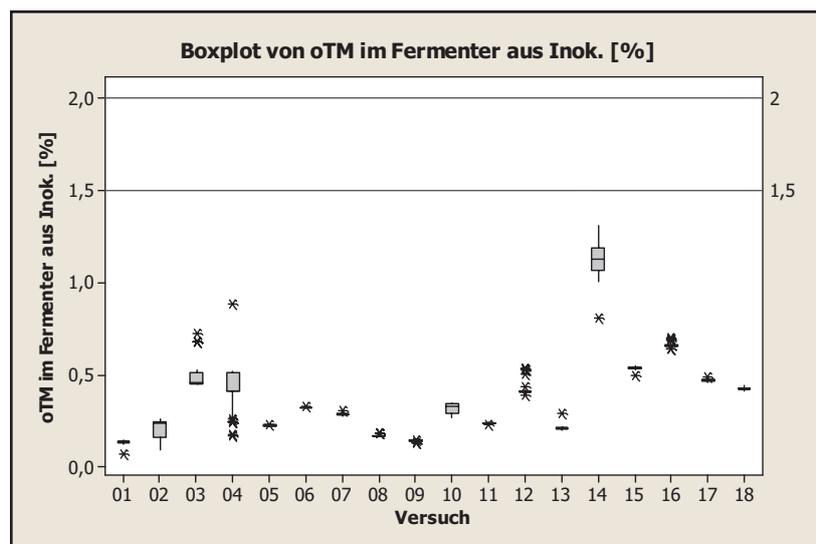
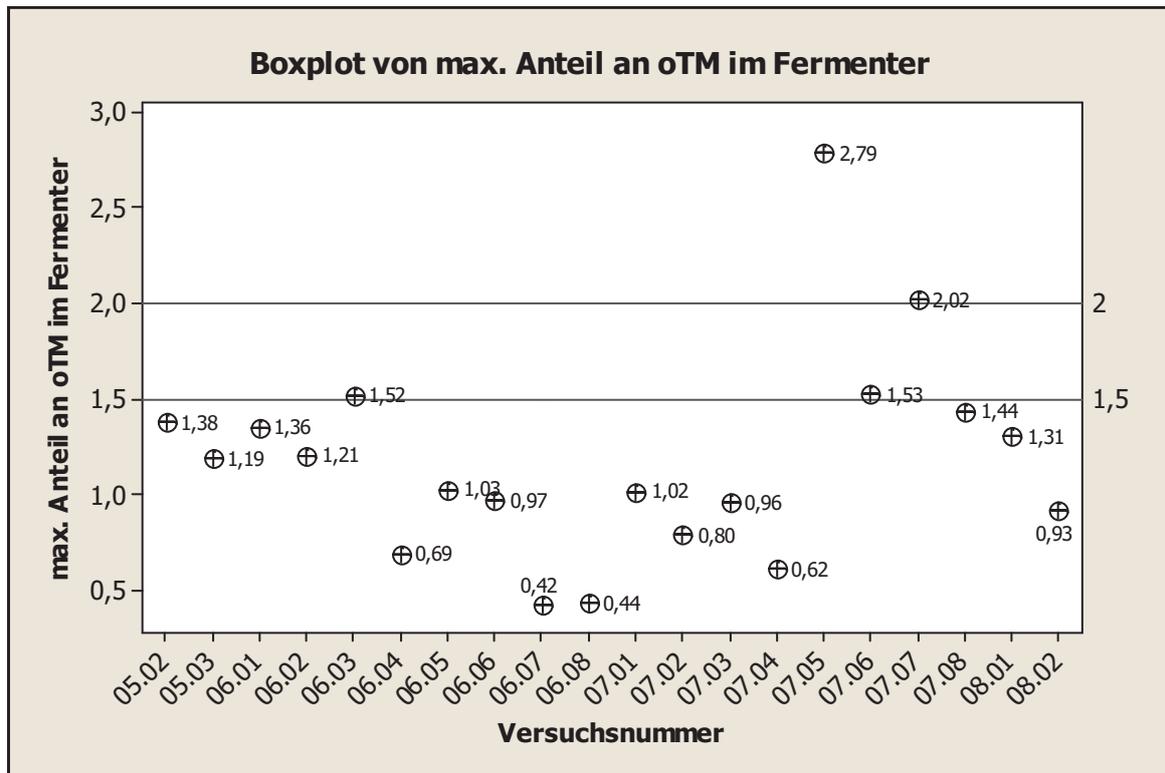


Abbildung 8.27: Tatsächlicher oTM-Gehalt im Fermenter aus dem Inokulum

Es zeigt sich deutlich, dass bei keinem Versuchsdurchlauf das Kriterium eingehalten werden konnte. Dies liegt unter anderem auch daran, dass in die Fermenter noch zusätzlich Wasser gegeben wurde. Abbildung 8.28 zeigt deshalb den maximalen Gehalt an organischer Tro-

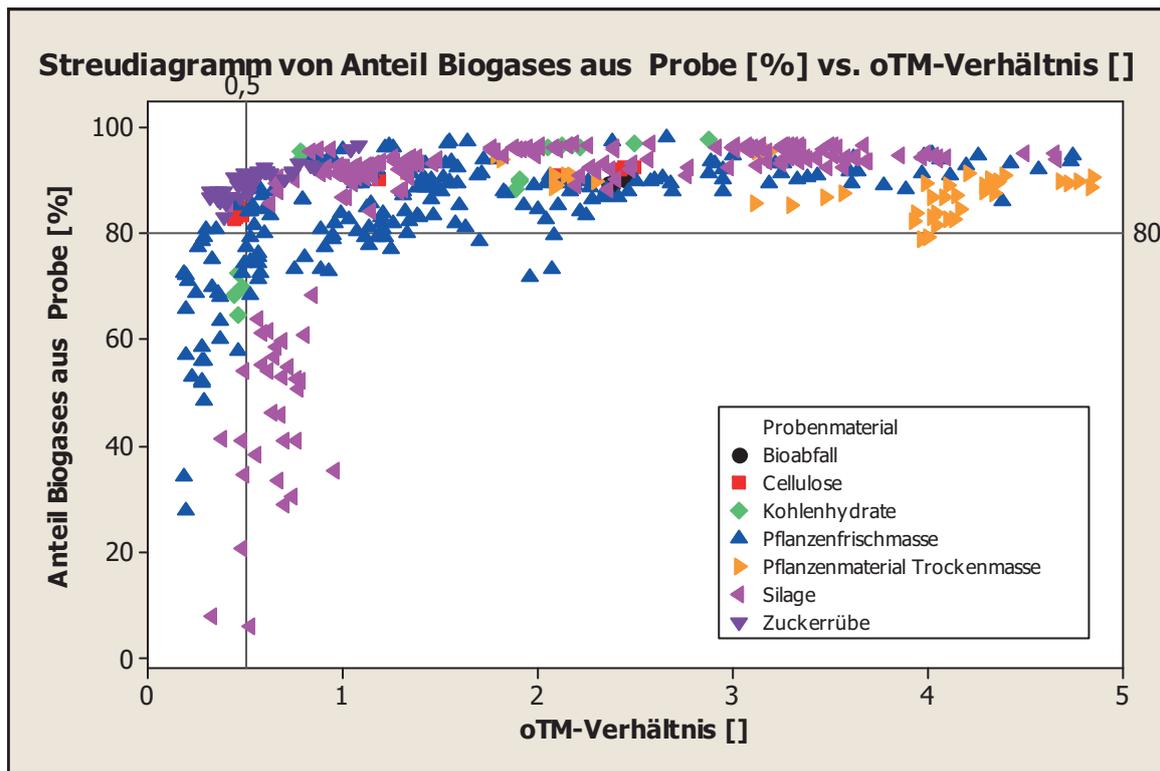
ckenmasse im Fermenter aus dem Inokulum, wenn kein Wasser dem Ansatz zugeführt worden wäre.



**Abbildung 8.28: Maximal möglicher Gehalt an oTM im Fermenter aus dem Inokulum**

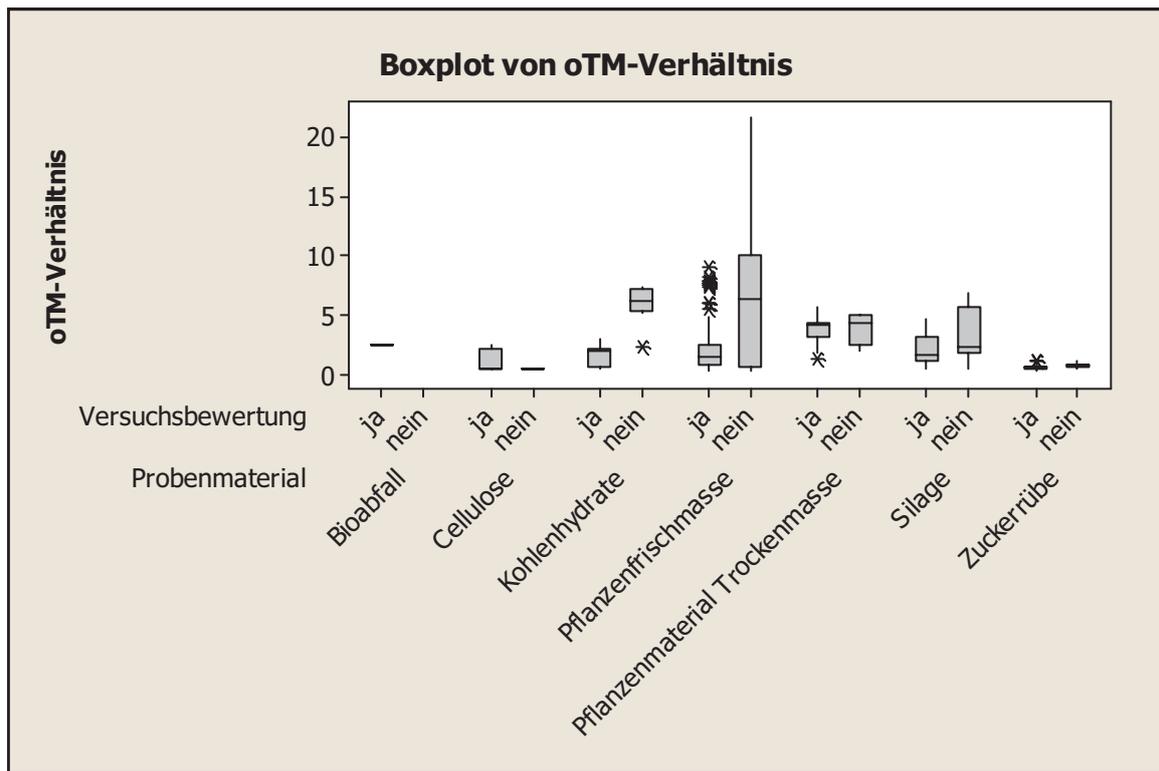
Demnach hätte man mit nur vier Impfkulturen das Kriterium der Norm erreichen können. Alle anderen Impfkulturen waren zu gering konzentriert und könnten dadurch eine zu geringe Bakteriendichte in den Fermenter eingebracht haben. Ziel sollte es sein, gleich bleibende Konzentrationen herzustellen.

Der Zusammenhang zwischen dem ersten und zweiten Kriterium ist in Abbildung 8.29 dargestellt. Sie zeigt den Zusammenhang zwischen Belastung des Inokulums mit Probenmaterial und dem Anteil des Biogasertrages aus der Probe über alle Versuche mit unterschiedlichsten Materialien von insgesamt 540 Proben. In die Aufstellung sind nur die Untersuchungen eingeflossen, bei denen augenscheinlich kein Minderertrag aufgrund von Überlastung oder Undichtigkeiten aufgetreten sind.



**Abbildung 8.29: Beziehung zwischen der Belastung des Inokulums mit organischem Material und dem Verhältnis der Gasentstehung zwischen Probe und Inokulum**

Es ist deutlich zu erkennen, dass je nach Substrat auch Gasertragstests mit weitaus höheren Belastungen mit organischem Material durchgeführt werden können. Hier spielt offensichtlich eine besondere Rolle, wie leicht einzelne Bestandteile bakterienverfügbar sind bzw. wie hoch der Anteil an hemmenden Substanzen (z.B. organische Säuren), die durch das Substrat in den Prozess als Stoßbelastung gelangt sind, ist. Bei dem von der Norm vorgeschriebenen oTM-Verhältnis von Probe zu Impfschlamm von 0,5 ist das Kriterium, dass 80 Vol-% des Biogasertrags aus der Probe kommen soll, selbst bei einem Inokulum mit sehr geringem Restgaspotential nur schwer einzuhalten. Nur bei einem oTM-Verhältnis von größer 1 kann das Kriterium bis auf wenige Ausreißer eingehalten werden. Abbildung 8.30 zeigt eine sortierte Übersicht einzelner Analysen nach Probenmaterial sowie der Einbeziehung des Versuchs in die Auswertung.



**Abbildung 8.30: Einfluss der Belastung mit organischem Material verschiedener Probenmaterialien auf die Auswertbarkeit verschiedener Versuche**

Es kann gezeigt werden, dass bis auf die Gruppe kohlenhydratreicher Probenmaterialien kein signifikanter Unterschied zwischen höheren Belastungen und der Überlastung der Prozessbiologie nachweisbar ist. Eine Nutzung der organischen Trockenmasse, bestimmt als Glühverlust, reicht als Belastungskriterium offensichtlich nicht aus, um eine Grenze der Probeninwaage festzulegen. Dies bedeutet, dass bei Probenmaterialien mit einem geringen Gehalt an leicht bakterienverfügbaren Inhaltsstoffen im GRW-Biogasertragstest mit höheren Einwaagen bzw. Verhältnissen der organischen Trockenmasse zwischen dem Inokulum und dem Probenmaterial gearbeitet werden kann.

## 8.12 Restgaspotential des Inokulums

In Abbildung 8.31 ist das Restgaspotential des Inokulums über die einzelnen Versuche hin aufgetragen. Darunter ist das Gasbildungspotential zu verstehen, welches allein aus dem Inokulum gebildet wurde. Das Inokulum wurde, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, behandelt.

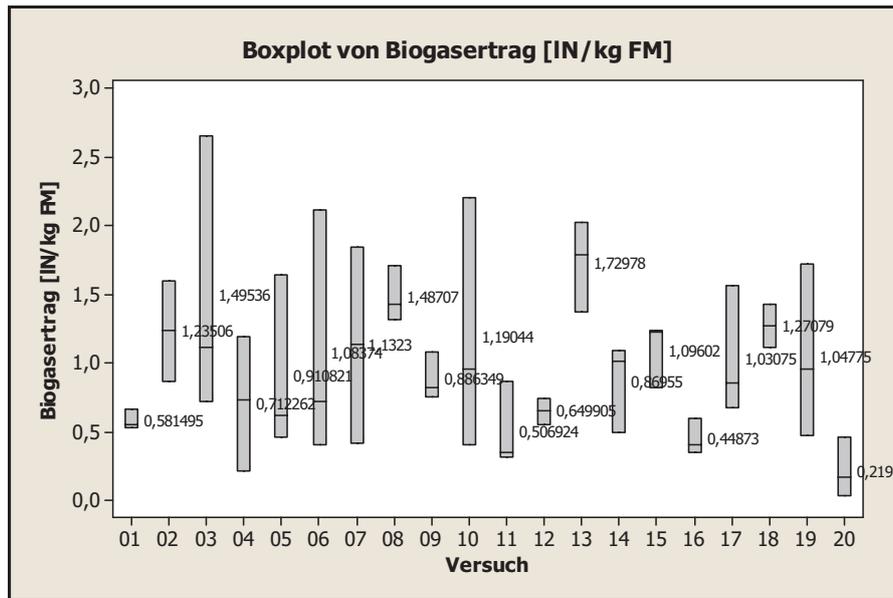


Abbildung 8.31: Restgaspotential des Inokulums aller bisher durchgeführten Versuche

Das mittlere Restgaspotential innerhalb der Versuche liegt zwischen  $1,73 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$  und  $0,22 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$ , wobei das Restgaspotential in der Einzelbestimmung zwischen  $0,03 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$  und im Maximum bei  $2,66 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$  liegt. Gemittelt über alle Versuche liegt das Restgaspotential bei  $0,97 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$  mit einer relativ hohen Standardabweichung von  $0,53 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$ .

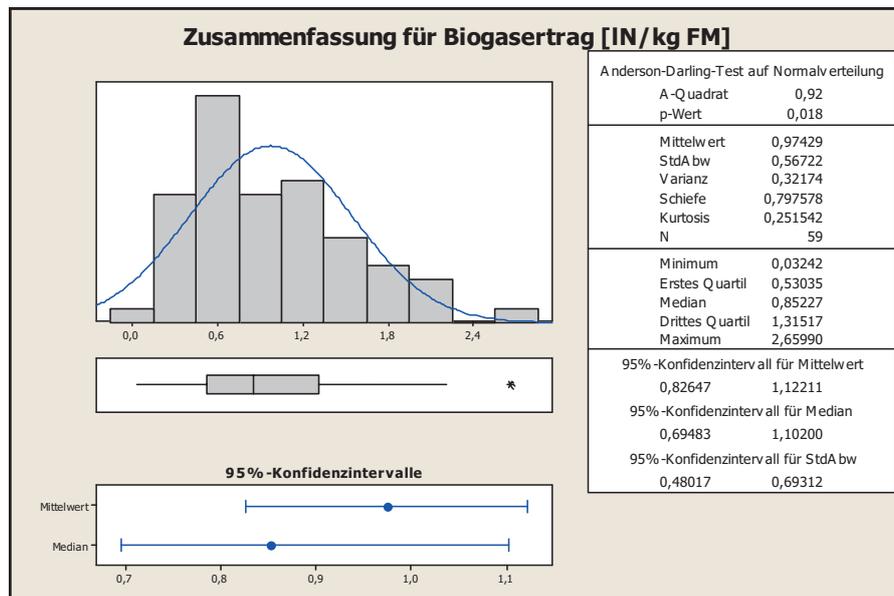
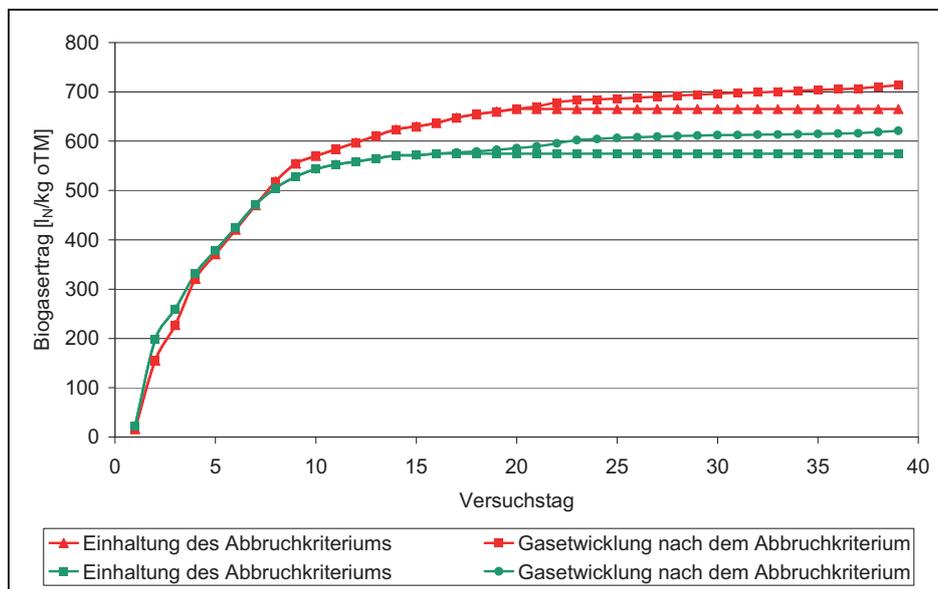


Abbildung 8.32: Zusammenfassende statistische Auswertung der Ergebnisse des Restgaspotentials des Inokulums

Diese hohe Standardabweichung und die nicht vorhandene Normalverteilung der Ergebnisse zeigen, dass auf eine Bestimmung des Restgaspotentials des Inokulums nicht verzichtet werden kann. Dennoch eignet sich das Inokulum aufgrund des geringen Restgaspotentials sehr gut als Inokulat. Mit einer Masse von ca. 13 kg pro Fermenter an Inokulat und einem durchschnittlichen Gasertrag von ca. 60-120 l pro Fermenter geht vom Inokulat ein mittlerer Einfluss von 5-10 % aus.

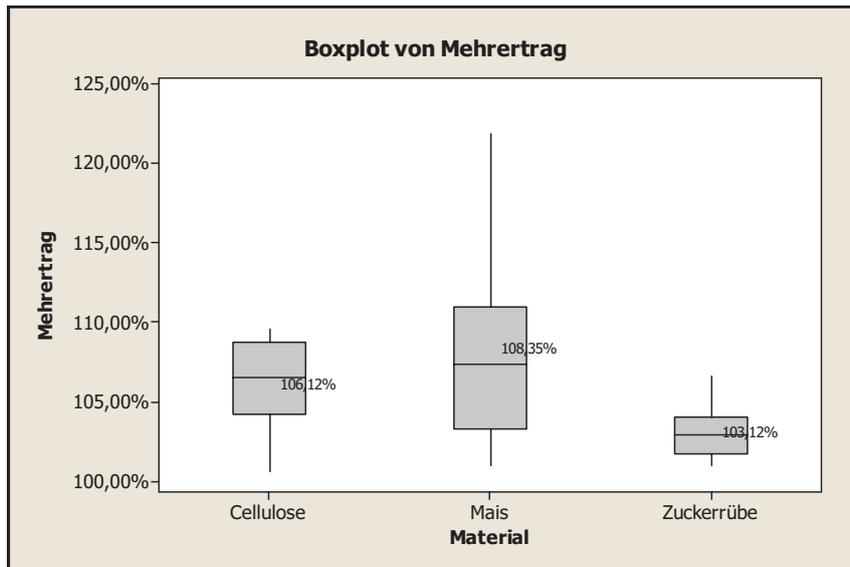
### 8.13 Einfluss des Abbruchkriteriums auf den Biogasertrag

Die Bestimmung eines definierten Endzeitpunkts eines biologischen Tests ist mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden. Zum einen kommt die biologische Aktivität der Mikroorganismen nicht zum Erliegen und zum anderen steht die abbaubare Biomasse der Biozönose bei den üblichen Substraten lange zur Verfügung. Dies führt dazu, dass Versuche, wie zum Beispiel mit Zuckerrüben, sehr schnell beendet sein können und Versuche mit z.B. Gärresten sehr lange dauern können. Ein gewisser Gasanteil wird aber auch nach Erreichen des Abschaltkriteriums immer noch gebildet. Aus diesem Grund ist in der VDI 4630 ein Abbruchkriterium formuliert worden (vgl. Kapitel 4.5). Dieses Kriterium besagt, dass eine Messung dann beendet ist, wenn an dem jeweiligen Versuchstag weniger als 1 Vol.-% des bis dahin gebildeten Gesamtvolumens gebildet worden ist. Dieses Kriterium hat allerdings den Nachteil, dass das zu einem späteren Zeitpunkt gebildete Biogasvolumen nicht mit erfasst wird. Abbildung 8.33 zeigt eine typische Biogassummenkurve von Maissilage unter Einhaltung des Abbruchkriteriums und mit der Gasentwicklung nach dem Abbruchkriterium.



**Abbildung 8.33: Beispielhafte Gasbildung mit und ohne Abschaltkriterium**

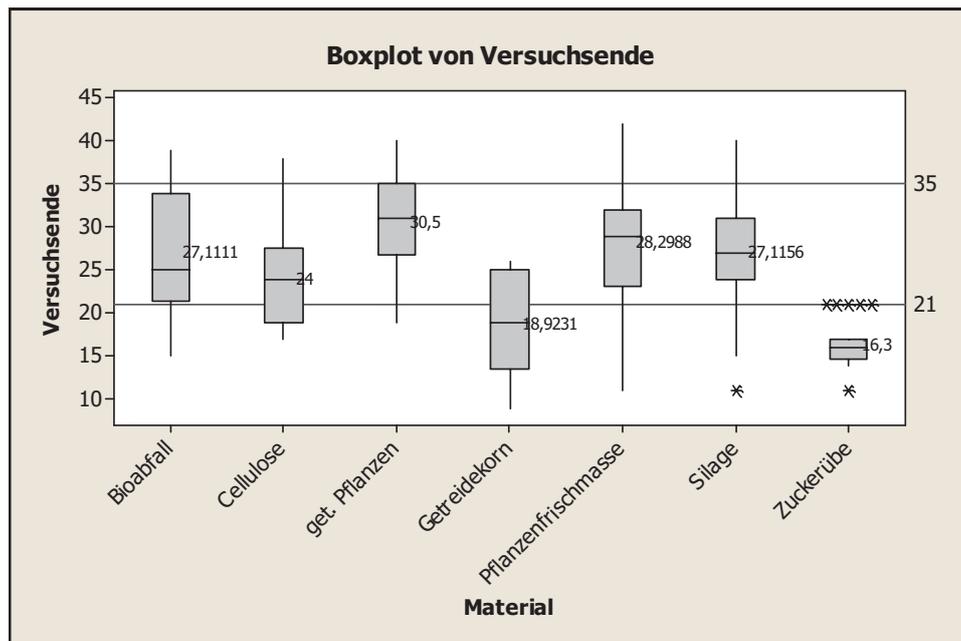
Es ist deutlich zu erkennen, dass nach dem Abbruchkriterium noch ein gewisses Restgaspotential erschlossen werden konnte. Wertet man mehrere Versuche aus, so ergibt sich der in Abbildung 8.34 dargestellte durchschnittliche Mehrertrag für verschiedene Probenmatrizen. Dabei wurden in die Auswertung für Maissilage 13 Untersuchungen, für Cellulose 11 Untersuchungen und für Zuckerrüben 10 Untersuchungen einbezogen. Die Maissilage und die Cellulose lieferten die dargestellten Mehrerträge nach dem 39sten Versuchstag und die Zuckerrübe nach dem 25sten Versuchstag. Es ist allerdings davon auszugehen, dass mit Verlängerung der Versuchsdauer, insbesondere beim Mais, noch höhere Mehrerträge erzielt werden können.



**Abbildung 8.34: Mehrerträge für verschiedene Materialien bei Untersuchung des Biogasertrags über das Abschaltkriterium hinaus**

Für Cellulose wurden Mehrerträge von 0,5 bis 9,5 %, für das leicht vergärbare Material Zuckerrübe Mehrerträge von 1 bis 6,6 % und für die lignocellulosehaltige Maissilage Mehrerträge von 1 bis zu 25 % ermittelt.

Zusätzlich ist es für manche Apparaturen zur Bestimmung des Biogaspotentials nicht möglich, die am Ende des Versuches gebildeten Kleinstvolumina des Gases täglich zu bestimmen, so dass dies in größeren Abständen erfolgt und eine Bestimmung des Abbruchkriteriums durch Extrapolation erfolgt. Aus diesem Grund existieren Methoden, die eine standardisierte Verweilzeit vorschreiben. Bei diesen Testsystemen kommt der Wahl der Versuchszeit eine sehr wichtige Bedeutung zu. Diese Auswahl kann an Hand der in der Praxis üblichen mittleren theoretischen Verweilzeiten getroffen werden oder aus einer Auswertung der Versuchszeit der Batchtest erfolgen. Eine Bestimmung einer Verweilzeit aus den praktischen Verweilzeiten ist insofern als schwierig zu beurteilen, da, wie Kapitel 2 aufgezeigt, Anlagen mit sehr kurzen Verweilzeiten ( $15\% < 30$  Tagen) und Anlagen mit einer Verweilzeit von mehr als hundert Tagen betrieben werden. Eine statistische Auswertung der Versuchszeitpunkte, nach denen das Abbruchkriterium erreicht wurde, ist in Abbildung 8.35 dargestellt.

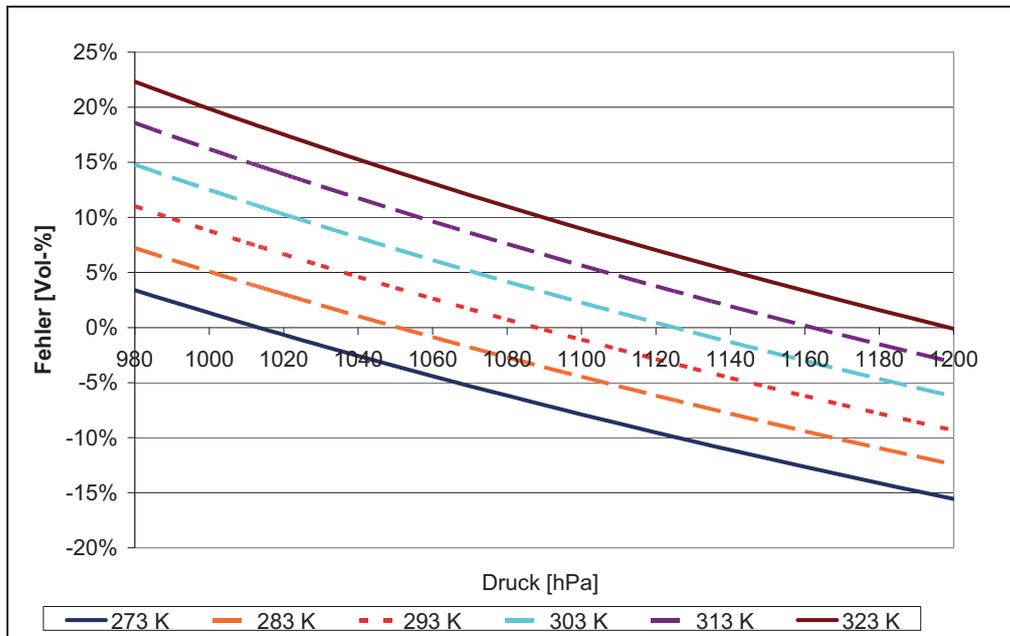


**Abbildung 8.35: Statistische Auswertung zum Erreichen des Abschaltkriteriums für verschiedene Probenmatrizen**

Insgesamt sind in die Auswertung 418 Untersuchungen eingeflossen. Für Bioabfall wurden 9 Untersuchungen ausgewertet. Es ergaben sich Extremwerte von minimal 15 und maximal 39 Versuchstagen. Aus der Untersuchung von Cellulose wurden 25 Versuche ausgewertet. Extremwerte lagen hier bei minimal 17 und maximal 38 Versuchstagen. In die Auswertung von getrocknetem Pflanzenmaterial flossen 30 Analysen ein. Extremwerte lagen hier bei 19 Tagen im Minimum und 40 Tage im Maximum. Für Getreidekorn, ein Substrat, das als leicht biologisch abbaubar gilt, wurden 13 Untersuchungen ausgewertet. Die Versuchszeiten reichten von 9 Tagen bis zu 26 Tagen. Unsiliertes Pflanzenmaterial bildete die größte in Göttingen untersuchte Gruppe mit 164 Untersuchungen. Die Untersuchungslänge lag zwischen 11 und 42 Tagen. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Untersuchung der zweitgrößten Matrixgruppe, den Silagen, mit 147 Untersuchungen erzielt. Hier lagen der Versuchszeitraum zwischen 11 und 40 Tagen. Für die Untersuchung der Zuckerrübe ( $n = 30$ ) wurden eine minimale Versuchsdauer von 11 Tagen und eine maximale Versuchsdauer von 21 Tagen erreicht. Diese Probenmatrix ist die einzige Gruppe, in der das Abbruchkriterium bei allen Untersuchungen nach 21 Tagen erreicht werden konnte. Hier könnte man durchaus mit dem  $GB_{21}$  arbeiten. Bei allen anderen Proben würde die Untersuchung des  $GB_{21}$  nicht ausreichen, um das gesamte Gaspotential zu erfassen. Der größte Teil der anderen Untersuchungen hatte nach 35 Tagen, spätestens aber nach 42 Tagen das Abbruchkriterium erreicht. Lediglich 55 der 418 Untersuchungen (Bioabfall 10; Cellulose 1; getrocknetes Pflanzenmaterial 9; unsiliertes Pflanzenmaterial 33; Silage 10) benötigen mehr als 35 Tage, um das Abschaltkriterium zu erreichen. Aus gerätetechnischen und arbeitswirtschaftlichen Gründen sowie der oben ausgeführten Begründungen ist zu empfehlen, die Tests nach einer Versuchszeit von 35 Tagen zu beenden. Dabei ist darauf zu achten, dass immer der maximal ermittelte Biogasertrag zur Auswertung herangezogen wird.

## 8.14 Korrektur des Gasvolumens auf Normbedingungung

Gasvolumina werden sehr stark von Druck und Temperatur beeinflusst. Zu der Volumenangabe gehören deshalb immer die Druck- und Temperaturverhältnisse, bei denen das Volumen bestimmt worden ist. Es empfiehlt sich, das Gasvolumen auf Normbedingungen (273,15 K = 0°C und 1013,25 hPa) umzurechnen. Welchen Einfluss ein Vernachlässigen dieser Korrektur hat, ist in Abbildung 8.36 dargestellt.



**Abbildung 8.36: Prozentualer Fehler verschiedener Isothermen von Biogas- bzw. Methanerträgen ohne Volumenkorrektur auf Normbedingungen**

Je nach Messsystem zur Volumenbestimmung können Drücke zwischen dem normalen Luftdruck und mehreren hundert Hektopascal über dem Umgebungsdruck auftreten. Die Temperatur während der Volumenbestimmung liegt in den meisten Fällen zwischen „normaler“ Raumtemperatur (20°C bzw. 293 K) und der zur Vergärung optimalen Temperatur (37°C bzw. 310 K oder 55°C bzw. 328 K). Der Fehler durch eine fehlende Volumenkorrektur kann demnach zwischen -10 % und 22 % liegen.

## 8.15 Wasserdampfsättigung des Biogases

Der im Biogas enthaltene Wasserdampf beeinflusst auf zwei Arten das Ergebnis der Biogasertragsbestimmung. Zum einen nimmt er Einfluss auf die Volumenbestimmung und zum anderen auf die Bestimmung der Konzentration der einzelnen Biogasbestandteile. Die Norm schreibt die in Kapitel 4.6 beschriebenen Verfahren vor, um diesen Einfluss zu korrigieren. Wie diese Vorgaben im GRW-Biogasertragstest umgesetzt worden sind, wurde bereits in Kapitel 5 beschrieben. Führt man diese Korrektur nicht durch, ergibt sich der in diesem Kapitel aufgeführte Fehler.

Die Sättigung der Luft über einer Flüssigkeit ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Zunächst ist von entscheidender Bedeutung, ob sich der Dampfdruck über einer Flüssigkeit oder einem Feststoff (z.B. Eis) ausbreitet. In einem Feststoff (z.B. Eis) kommen die Effekte der Subli-

mation und Resublimation zur Geltung. Hier unterliegen die Moleküle höheren Bindungskräften und sind damit weniger leicht flüchtig.

Die Temperatur des umgebenden Raumes nimmt auf die Sättigung der Luft den wesentlichsten Einfluss. Wie in Abbildung 5.2 zu sehen, steigt diese mit exponentiellem Wachstum an. Abzulesen ist die Sättigung von Wasser in Luft in dem so genannten h,x-Diagramm. Zur näherungsweise Berechnung existieren zahlreiche Korrelationsformeln zwischen Dampfdruck und der Temperatur. Tabelle 8.22 zeigt eine Auswahl verschiedener Korrelationsgleichungen.

**Tabelle 8.22: Korrelationsgleichungen zwischen Dampfdruck von Wasser und der Temperatur**

<b>Goff-Gratch-Gleichung [GOFF 1946]</b>	
$p_W = p_o \cdot 10^{-7,90298 \cdot \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) + 5,02808 \cdot \log\left(\frac{T}{T_0}\right) - 1,3816 \cdot \left(10^{11,344 \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - 1}\right) + 8,1328 \cdot 10^{-3} \cdot \left(10^{-3,49149 \cdot \left(\frac{T}{T_0} - 1\right) - 1}\right)}$	
Gültigkeitsbereich: ---	Fehler:---
<b>Polynom 4. Ordnung</b>	
$p_W = 6,1 + 0,2578 \cdot \vartheta + 0,0323 \cdot \vartheta^2 - 0,0003 \cdot \vartheta^3 + 0,9 \cdot 10^5 \cdot \vartheta^4$	
Gültigkeitsbereich: 15 – 45°C	Fehler: ---
<b>Polynom 6. Ordnung [FLATAU 1992]</b>	
$p_W = 6,11176750 + 0,443986062 \cdot (T - 273,15) + 0,014305330 \cdot (T - 273,15)^2 + 0,002650272 \cdot (T - 273,15)^3 + 0,302 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273,15)^4 + 0,204 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273,15)^5 + 0,639 \cdot 10^{-10} \cdot (T - 273,15)^6$	
Gültigkeitsbereich: -50 – 50°C	Fehler: ---
<b>Bolton-Gleichung [BOLTON 1980]</b>	
$p_W = 6,112 \cdot e^{\left(\frac{17,67 \cdot \vartheta}{\vartheta + 243,5}\right)}$	
Gültigkeitsbereich: -35 – 35°C	Fehler: 0,3 %
<b>Magnus-Gleichung [FLATAU 1992]</b>	
$p_W = 6,112 \cdot e^{\left(\frac{17,5043 \cdot \vartheta}{241,2 + \vartheta}\right)}$	
Gültigkeitsbereich: ---	Fehler:---

mit:

$p_W$  = Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes [hPa]

$p_o$  = Druck unter Normalbedingungen 1013,25 hPa

$T$  = Temperatur des Faulgases [K]

$\vartheta$  = Temperatur des Faulgases [°C]

Auch wenn die Sättigungskonzentration unabhängig davon ist, ob eine Atmosphäre über der Flüssigkeit besteht, nimmt der Druck einen geringen Einfluss auf diese. Dies beruht im Wesentlichen darauf, dass Wasserdampf kein ideales Gas ist und schwache Wechselwirkungen

(Van-der-Waals-Kräfte) zwischen den Teilchen bestehen, die mit höherem Druck zunehmen. Zusätzlich bleibt der Abstand zwischen den Wasserteilchen in der Flüssigkeit nicht ganz unbeeinflusst von dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet. Wird der Abstand zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit kleiner, werden die Bindungskräfte zwischen den Teilchen höher und die Verdunstungsrate geringer (Poynting-Effekt). Abschließend ist die Menge an gelöstem Gas in der Atmosphäre von deren Partialdruck (Raoult'sches Gesetz) und damit automatisch vom Gesamtdruck abhängig [SCHÖNBUCHER 2003].

Für die Praxis von Bedeutung ist der Einfluss der Reinheit der Flüssigkeit auf die Sättigung über der Flüssigkeit. Der so genannte Lösungseffekt bewirkt, dass die Flüssigkeitsmoleküle nur erschwert in die Gasphase übergehen können, wenn andere Stoffe in der Flüssigkeit gelöst sind. Dadurch sinkt die Verdunstungsrate und es stellt sich eine geringere Sättigungsrate ein [MERSMANN 2005].

Abschließend nimmt die Oberflächenkrümmung des Wassers einen Einfluss auf die Verdunstungsrate. Ist eine Wasseroberfläche nach außen gekrümmt, so können die Wasserteilchen aufgrund der weniger starken Bindung der Teilchen an der Oberfläche besser in die Gasphase übergehen. Aus diesem Grund steigt der Dampfdruck in einer gesättigten Luft, die im Gleichgewicht steht, wenn kleine Nebeltröpfchen in den Gasraum eingebracht werden. Dieser Effekt spielt allerdings nur in der Meteorologie eine wesentliche Rolle [MERSMANN 2005].

Kennt man die Wasserdampfsättigung des Gases, kann man den Dampfdruck aus dem  $h,x$ -Diagramm ablesen oder über die oben aufgeführten Korrelationsgleichungen bestimmen. Da eine ständige Messung der Wasserdampfsättigung sehr aufwendig ist, gehen viele Labore, so auch die Labore, die den GRW-Biogasertragstest durchführen, davon aus, dass eine 100 %ige Sättigung vorliegt. Diese Annahme kann unter Umständen zu einem Fehler führen. Um diesen auszuschließen, ist es notwendig, das Gas bei einer niedrigeren Temperatur als der Inkubationstemperatur zu messen. Durch diese Maßnahme wird das Gas, welches den Fermenter verlässt, durch Verringerung der Temperatur übersättigt und Wasserbestandteile können kondensieren. Sollte das Gas nicht zu 100 % wasserdampfgesättigt den Fermenter verlassen, wird durch diese Maßnahme sichergestellt, dass ein gesättigtes Gas zum Zeitpunkt der Messung vorliegt. Wichtig ist es insbesondere, dass das Gas nicht nachträglich abgekühlt wird, Wasserbestandteile kondensieren können und dann durch eine anschließende Temperaturerhöhung der Taupunkt überschritten wird und ein ungesättigtes Gas zum Zeitpunkt der Messung vorliegt.

Zusätzlich muss man mit der Annahme arbeiten, dass der Dampfdruck des Wassers in Luft ähnlich hoch ist wie in Biogas. Grundsätzlich kann der Fehler zwischen den beiden Gasgemischen nicht sehr hoch sein, da sich lediglich die Molekülgröße in der Gaszusammensetzung geringfügig ändert und damit die Van-der-Waals-Kräfte anders wirken.

Das Maß für die Feuchtigkeit, die in der Luft enthalten ist, kann durch verschiedene Dimensionen angegeben werden. Hier existieren zum Beispiel der Dampfdruck [Pa], absolute [ $\text{g m}^{-3}$ ] und relative Luftfeuchte [Vol-%], spezifische Luftfeuchte oder Wassergehalt [ $\text{g g}^{-1}$ ] sowie die Feuchtetemperatur [ $^{\circ}\text{C}$  oder K]. Für die weiteren Betrachtungen ist ausschließlich die re-

lative Luftfeuchte notwendig. Mit deren Hilfe ist es möglich, aus dem Sättigungsdampfdruck den Partialdruck des Wasserdampfes bei verschiedenen Sättigungsgehalten zu errechnen. Sie ist nach folgender Formel definiert [BIERWERTH 2005]:

$$\varphi = \frac{p_D}{p_{D,0}}$$

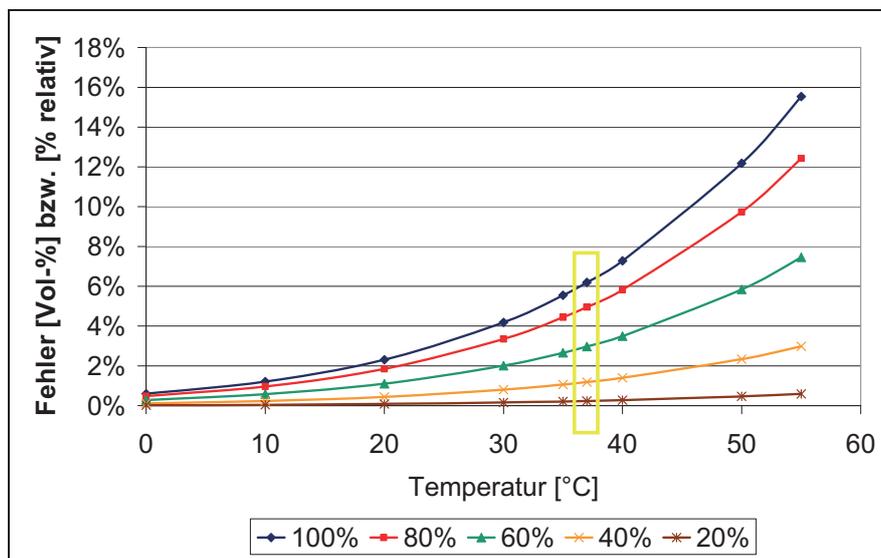
**Formel 8.30**

mit:

$p_D$  = Partialdruck des Wasserdampfes in der feuchten Luft [Pa]

$p_{D,0}$  = Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes in der feuchten Luft [Pa]

Abbildung 8.37 zeigt den möglichen Fehler bei der Volumenbestimmung des Biogases und den Fehler der Konzentrationsbestimmung der Bestandteile im Biogas, wenn der Wasserdampfgehalt im Biogas nicht berücksichtigt und nicht entsprechend korrigiert wird. Dabei wird deutlich, dass die Temperatur einen entsprechend hohen Einfluss auf den Fehler hat. Im Gegensatz dazu wirkt sich der Druck nur geringfügig auf den Fehler aus und wird daher in der folgenden Abbildung nicht berücksichtigt. Stattdessen wird eine Konstante von 1013,25 hPa angenommen. Wie der Fehler auf die Bestimmung des Volumens einwirkt, ist in Vol-% angegeben. Der Fehler, der auf die Bestimmung der Konzentration der Biogasbestandteile einwirkt, ist in relativer Prozentangabe der Konzentration dargestellt.



**Abbildung 8.37: Fehler durch fehlende Wasserdampfkorrektur in Abhängigkeit der Temperatur bei einem konstanten Druck von 1013,25 hPa und verschiedenen Sättigungskonzentrationen**

Es zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 37°C und bei einer Sättigung der Luft mit Wasserdampf von 100 % sowie einem Fehlen der Wasserdampfkorrektur ein maximaler Fehler von 6,1 Vol-% möglich ist. Je geringer die Sättigung mit Wasserdampf, desto geringer der Fehler. Demnach kann bei einem vor der Volumenbestimmung getrocknetem Gas auf eine Korrektur des Wasserdampfolumens verzichtet werden. Liegt entgegen der Annahme das Biogas nicht zu 100 % wassergesättigt vor, so ergibt sich die Größe des Fehlers aus der Differenz der Fehler der tatsächlichen Konzentrationsangabe. Ist das Biogas bei 37°C beispiel-

haft statt einer angenommenen 100 %igen Sättigung nur zu 80 % gesättigt, so ist der Fehler der Volumenbestimmung auf eine Größe von 1,24 % zu beziffern.

## 8.16 Kopfraumkorrektur

Bei einigen Testsystemen kommt es durch das Spülen des Kopfraums mit einem Inertgas zu einer Beeinflussung der Ergebnisse in der Methanausbeute. Es ist daher notwendig, diese Korrektur nach folgender Formel 8.29 durchzuführen.

$$c_{\text{korr}}^{\text{tr}} = c_{\text{CH}_4(\text{CO}_2)} \left( \frac{100}{c_{\text{CH}_4} + c_{\text{CO}_2}} \right) \quad \text{Formel 8.31 [VDI4630]}$$

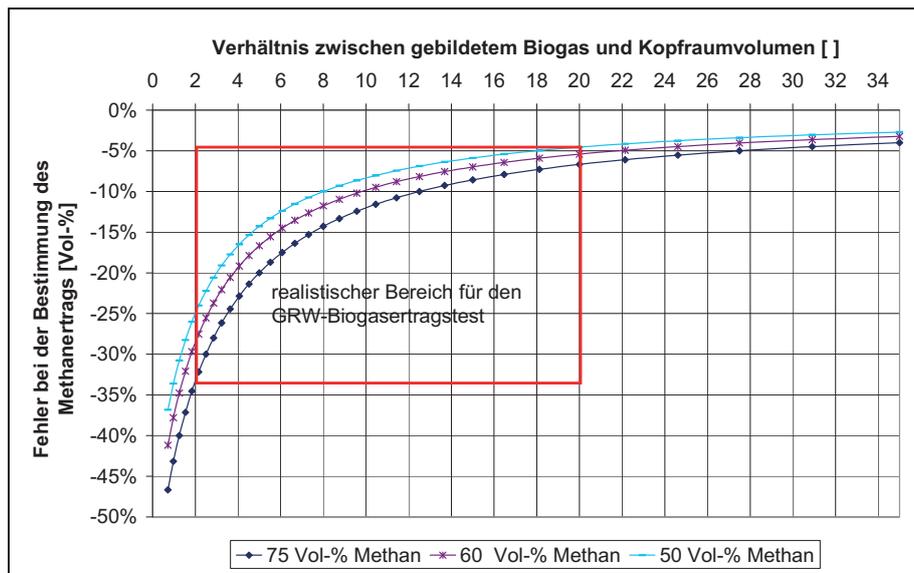
$c_{\text{korr}}^{\text{tr}}$  = korrigierte Konzentration der Biogaskomponente im trockenen Gas in [Vol.-%]

$c_{\text{CH}_4}$  = gemessene Methankonzentration im Gas in [Vol.-%]

$c_{\text{CO}_2}$  = gemessene Kohlendioxidkonzentration im Gas in [Vol.-%]

Der Ertrag an Biogas bleibt dagegen auch ohne Korrektur des Kopfraumes gleich. Eine Erweiterung der Formel um zusätzliche, im Biogas gemessene Komponenten ist möglich und verbessert die Genauigkeit der Kopfraumkorrektur. Der Hohenheimer Biogasertragstest ist das einzige Testsystem, welches ohne Kopfraumkorrektur auskommt, da hierbei der Kopfraum zu Beginn des Versuches auf null reduziert und die Vergrößerung des Raumes über dem Substrat als Biogasertrag gemessen wird. Sowohl die Verringerung des Kopfraums als auch die Ausdehnung des Gasraumes über der Flüssigkeit wird technisch durch den Kolbenprober gelöst (vgl. Kapitel 4.3.6).

Theoretisch betrachtet ist der Fehler bei einer Methanertragsuntersuchung umso höher, je größer das Verhältnis zwischen Kopfraum und gebildeten Gas ist. Zu Beginn des Versuchs ist der Kopfraum noch zu 100 Vol-% mit Inertgas gesättigt und wird nur langsam mit dem gebildeten Biogas durchmischt. Am Ende des Versuchs ist, je nachdem, wie viel Biogas gebildet worden ist, nur noch ein Restanteil an Inertgas im Kopfraum vorhanden. Diese Verdrängung des Inertgases durch Methan muss als Methanertrag mitberücksichtigt werden. Ist dies nicht der Fall, kann der in Abbildung 8.37 dargestellte Fehler bei der Angabe des Methanertrags auftreten.



**Abbildung 8.38: Prozentualer Fehler bei der Bestimmung des Methanertrags ohne Kopfraumkorrektur in Abhängigkeit zum Verhältnis zwischen gebildetem Biogas und dem Kopfraumvolumen bei verschiedenen realen Methangehalten im gebildeten Biogas**

Die Verdünnung des Methangehaltes im Kopfraum ist mit folgender Formel in die oben dargestellte Graphik eingegangen.

$$c_{\text{CH}_4}^{\text{KR}} = \frac{V_{\text{BG}} \cdot c_{\text{CH}_4}^{\text{re}}}{V_{\text{BG}} + V_{\text{KR}}} \quad \text{Formel 8.32}$$

mit:

$c_{\text{CH}_4}^{\text{KR}}$  = Methangehalt am Ende des Versuchs im Kopfraum [Vol-%]

$c_{\text{CH}_4}^{\text{KR}}$  = Methangehalt, der tatsächlich aus dem Substrat entstanden ist [Vol-%]

$c_{\text{CH}_4}^{\text{KR}}$  = Volumen des gebildeten Biogases [l]

$c_{\text{CH}_4}^{\text{KR}}$  = Volumen des Kopfraums [l]

Es wird deutlich, dass der Fehler desto stärker anwächst, je geringer das Verhältnis zwischen gebildetem Biogas und Kopfraumvolumen ist. Hier wird weniger Methan als Ertrag gemessen als tatsächlich produziert worden ist, weshalb der Fehler ein negatives Vorzeichen besitzt. Einer Reduzierung des Verhältnisses zwischen gebildetem Biogas und Kopfraumvolumen sind jedoch Grenzen gesetzt, da das Substrat einen gewissen Raum benötigt, um aufzuschäumen zu können. Mit Ausnahme des Hohenheimer Biogasertragstest liegt das Verhältnis zwischen dem gebildeten Biogasertrag und dem Kopfraumvolumen bei den Testsystemen nach VDI 4630 im Allgemeinen zwischen 2 und 20. Damit kann der Fehler zwischen 6 Vol-% und 35 Vol-% im Extremfall schwanken. Eine Korrektur ist demnach bei allen Apparaturen mit Kopfraum zwingend notwendig.

## 8.17 Genauigkeit der Messsysteme

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Genauigkeit maßgeblich vom Messsystem, mit dem die Ergebnisse produziert werden, abhängig ist. Im Fall des GRW-Biogasertragstests sind

hier insbesondere die Messgeräte zur Bestimmung des Biogasvolumens, der Biogaszusammensetzung, der Biogastemperatur und der Druckmessung während der Volumenbestimmung zu nennen.

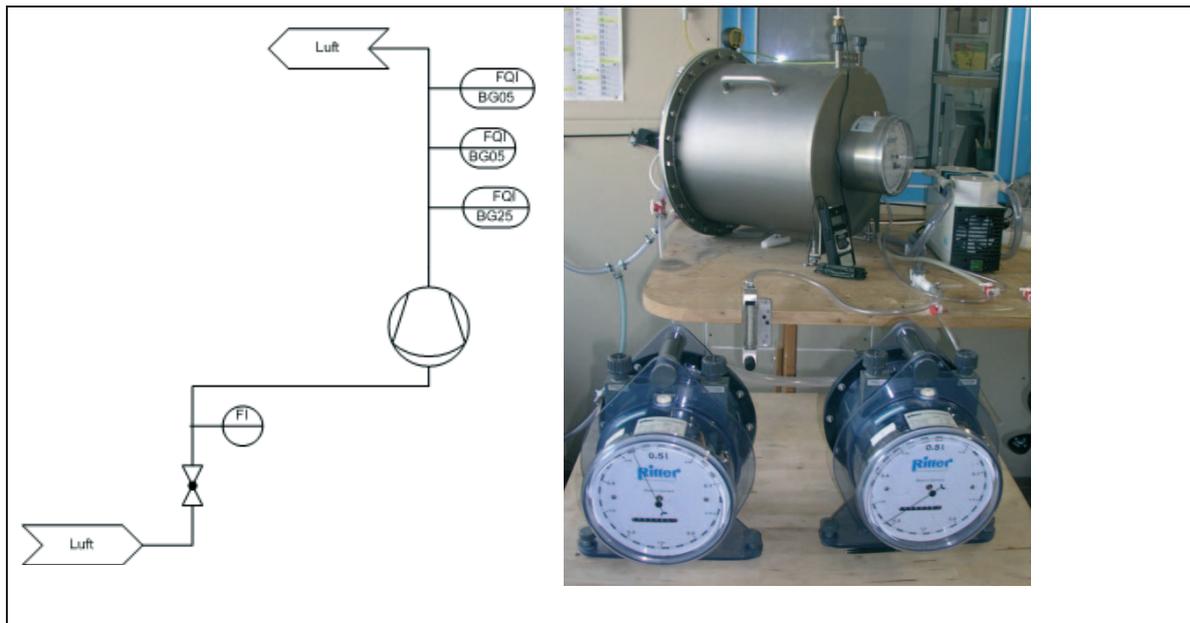
Zur Bestimmung der Biogaszusammensetzung wird innerhalb des GRW-Biogasertragstest das Messgerät Visit 03 der Firma Messtechnik Eheim GmbH eingesetzt. Mit diesem Gerät können die in Tabelle 8.23 dargestellten Komponenten im angegebenen Messbereich mit dem entsprechenden Messprinzip analysiert werden.

**Tabelle 8.23: Messtechnik zur Analyse der Komponenten im Biogas und deren Messbereiche**

Komponente	Messbereich	Messprinzip	Fehler
Methan	0 – 100 Vol-%	Infrarot	+/- 2 % MBE
Kohlenstoffdioxid	0 – 100 Vol-%	Infrarot	+/- 2 % MBE
Sauerstoff	0 – 25 Vol-%	Elektrochemisch	< 0,2 % MBE
Schwefelwasserstoff	0 – 5.000 ppm	Elektrochemisch	+/- 5 % MBE
Wasserstoff	0 – 10.000 ppm	Elektrochemisch	+/- 5 % MBE

Der maximale Fehler der Sensoren ist in Prozent des maximalen Endwertes des Messbereichs angegeben. Nachteilig an der Infrarottechnologie wirkt sich oft aus, dass für eine Messung mehr als 1 l Biogas benötigt wird. Diese Menge an Gas ist für viele Testsysteme zu hoch, um täglich Messungen durchführen zu können. Ein Vorteil der hohen Gasvolumina, welche im GRW-Biogasertragstest anfallen, ist, dass diese täglich mit einer sehr einfachen aber robusten Technik untersucht werden können. Andere Messsysteme müssen aufgrund der geringen Gasmengen zur Bestimmung der Konzentration der Biogasbestandteile auf gaschromatographische Methoden zurückgreifen. Da diese sehr aufwendig sind, wird die Zusammensetzung des Biogases dann oft nur an einzelnen Tagen gemessen, was im Vergleich zur täglichen Messung mittels Infrarottechnologie insgesamt zu einem größeren Fehler bei der Bestimmung des Methanvolumens führt. Andere Labore vereinigen die einzelnen Gasströme aus der Mehrfachbestimmung zu einem und führen daraus die Bestimmung der Methankonzentration durch. Dies führt dazu, dass die Angaben des Methanertrags nicht aus einer Mehrfachbestimmung resultieren, sondern faktisch aus einer Einfachbestimmung, die dann wiederum als Mehrfachbestimmung in die Ergebnisauswertung einfließt.

Zur Bestimmung des Biogasvolumens wird innerhalb des GRW-Biogasertragstest mit Trommelgaszählern gearbeitet. Die Messgeräte werden von der Firma Dr. Ritter Apparatechnik hergestellt. Sie sind innerhalb der Gasmessstation auf den Volumenstrom des Biogasmessgerätes und der Pumpe zur Entleerung der Biogassammelsäcke ausgelegt. Laut Herstellerangaben haben die Messgeräte eine Messgenauigkeit von 0,2 %. Zur experimentellen Bestimmung der Messgenauigkeit wurde der in Abbildung 8.39 dargestellte Versuchsaufbau realisiert.



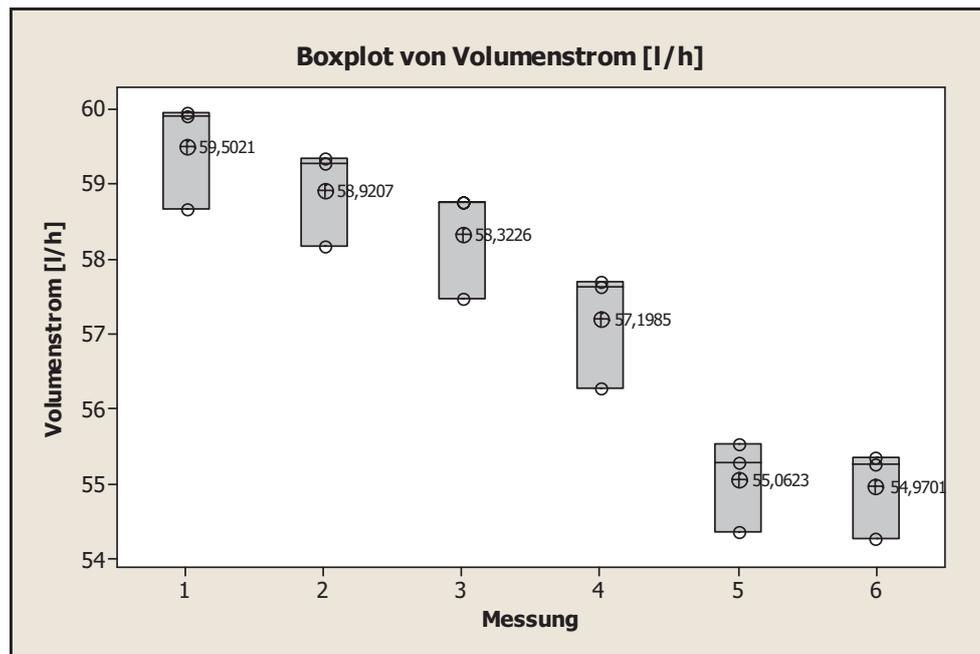
**Abbildung 8.39: Versuchsaufbau zur Fehlerbestimmung der Volumenmessung**

Ziel der Messung ist, die Messwerte der drei in den Versuchsaufbau integrierten Trommelgaszähler miteinander zu vergleichen. Da aus technischen Gründen unterschiedliche Modelle in den Versuchsaufbau integriert worden sind, ist es wichtig, die Volumenströme den einzelnen Modellen anzupassen. Tabelle 8.24 zeigt eine Übersicht über die Spezifikationen der Trommelgaszähler.

**Tabelle 8.24: Spezifikationen der Modelle zur Volumenbestimmung**

Modell	$\dot{V}_{\max} \left[ \frac{l}{h} \right]$	$\dot{V}_{\min} \left[ \frac{l}{h} \right]$	$\dot{V}_{\text{nenn}} \left[ \frac{l}{h} \right]$
TG 05	60	1	50
TG 25	7.000	50	5.000

Aus den Spezifikationen ergibt sich ein Fenster im Volumenstrom von  $50 \text{ l h}^{-1}$  bis  $60 \text{ l h}^{-1}$ , welches mittels einem in einen Schwebekörperdurchflussmesser integrierten Ventil eingestellt wurde. Abbildung 8.40 zeigt die Boxplots der Volumenbestimmung pro Stunde.



**Abbildung 8.40: Boxplots der Messungen eines Volumenstroms verschiedener Trommelgaszähler**

Im Mittel kann über die sechs Messungen ein Variationskoeffizient von 1,2 % erreicht werden. Es fällt allerdings auf, dass zwei Messwerte immer am oberen Rand des Boxplots liegen und ein Messwert etwas darunter. Dies ist darin begründet, dass die beiden oberen Messwerte von dem Modell TG 05 produziert worden sind und der untere Messwert von dem Modell TG 25. Es liegt die Vermutung nahe, dass das Modell TG 25 durch die Messung im unteren Rand des möglichen Volumenstroms einem systematischen Fehler unterliegt. Verstärkt wird diese Vermutung dadurch, dass die Abweichung zwischen den beiden Modellen immer in der gleichen Größenordnung liegt. Bei Messungen im Nennvolumenstrom des Trommelgaszählers (Auslegungspunkt der Gasmessung) ist mit einer höheren Präzision der Messung, die im Bereich der Herstellerangaben liegt, zu rechnen.

Die Messung der Temperatur ist eine sehr einfache, weit verbreitete und mit geringen Fehlern belastete Technologie. Zur Messung der Gastemperatur während der Volumenbestimmung kommt ein PT100-Sensor zum Einsatz. In Göttingen handelt es sich um ein Gerät der Firma Windaus Labortechnik und in Wahlstedt und Rostock wird die Temperatur direkt mit dem Biogasmessgerät von Messtechnik Eheim GmbH bestimmt. Die Genauigkeit solcher Temperaturmessgeräte liegt bei ca. +/- 0,1 K.

Zur Bestimmung des Drucks während der Volumenmessung kommt der digitale Druckmesser Leo2 der Firma Newport Omega mit einem Messbereich von -1.000 bis 3.000 hPa zum Einsatz. Das Messgerät hat einen typischen Fehler von 0,1 % vom maximalen Messwert und einen maximalen Fehler von 0,2 % vom maximalen Messwert [OMEGA 2004].

## 8.18 Zusammenfassende Darstellung der einzelnen Einflussfaktoren

Die Darstellungen der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Untersuchung eines Biogas- bzw. Methanertrags eines Stoffes machen deutlich, dass dieser von vielen Faktoren zum Teil massiv beeinflusst werden kann. Tabelle 8.25 zeigt eine zusammenfassende Übersicht über die Einflussfaktoren und deren maximalen Einfluss auf das Ergebnis und Maßnahmen, die diesem Einfluss entgegenwirken.

**Tabelle 8.25: Zusammenfassende Darstellung der Einflussfaktoren auf den Gasertrag und deren Einflussgröße**

	<b>Einfluss</b>	<b>möglicher Fehler</b>	<b>Maßnahme die dem Einfluss entgegen wirken</b>
<b>Probennahme und -aufarbeitung</b>	Probennahme	+/- 1000 %	Probennahme nach Vorschrift
	Zerkleinerung	stark materialabhängig bis zu +70 %	Aufarbeitung der Praxisprobe vermeiden
	Trocknung	bis zu -25 %	Trocknung der Proben vermeiden und Korrektur der Trockenmasse um flüchtige Komponenten
<b>Fermentation</b>	Inkubationstemperatur	nicht abschließend bewertbar	gleichbleibende Temperatur sicherstellen
	Löslichkeit von Biogasbestandteilen	bis zu -10 %	Korrektur durch Referenzprobe
	Verfügbarkeit von Mikronährstoffen	nicht abschließend bewertbar	Zugabe von Mikronährstoffpräparaten
	Konzentration an Hemmstoffen	bis -100 % (Totalausfall)	
	Rührtechnik	nicht abschließend bewertbar	auf regelmäßige und vollständige Durchmischung achten
	Gasdichtigkeit des Testsystem	bis -100 % (Totalausfall)	auf Gasdichtigkeit achten und regelmäßige Prüfungen vornehmen
	Druckverhältnisse im Fermenter	bis -100 % (Totalausfall)	erhöhte Drücke im Fermenter vermeiden
	Belastung des Inokulums mit organischer Substanz	bis -100 % (Totalausfall)	ausgewogenes Verhältnis zwischen leicht und schwer verfügbaren org. Masse in der Probe zur Bakteriendichte im Inokulum und dessen Pufferkapazität

	<b>Einfluss</b>	<b>möglicher Fehler</b>	<b>Maßnahmen, die dem Einfluss entgegen wirken</b>
	Restgaspotential des Inokulums	-5 bis -10 %	Abzug der Nullprobe von jeder Untersuchung & auf homogenes Inokulum achten
	Abbruchkriterium	bis zu -20 %	Festlegung einer festen Verweilzeit von 35 Tagen
<b>Gasmesstechnik</b>	Volumenkorrektur des Biogases auf Normbedingungen	-10 bis +22 %	mathematische Korrektur auf Volumen unter Normbedingungen
	Korrektur des im Biogas enthaltenen Wasserdampfes	bis 6,1 %	mathematische Korrektur auf Volumen ohne Wasserdampf oder Trocknung des entstandenen Gases vor der Messung
	Kopfraumkorrektur	-5 bis -35 %	mathematische Korrektur des Methangehaltes im Biogas
	Genauigkeit des Messsystems	Gaskonzentration: +/- 5 % MBE Gasvolumen: 0,2 % Gastemperatur: 0,4 % Gasdruck: 0,2 %	regelmäßig Überprüfung der Messgeräte und gegebenenfalls Kalibration

Die Zusammenfassung macht deutlich, dass bei der Durchführung von Untersuchungen zum Biogas- bzw. Methanertrag ein erhebliches Fehlerpotential besteht. Um dieses zu unterbinden, ist eine Standardisierung der Verfahren in allen Laboren mit zeitgleicher Durchführung von Vergleichsuntersuchungen zwischen den Laboren notwendig.

## 9 Ergebnisse der Untersuchung zur Validierung des GRW-Biogasertragstests

Wie die Ausführungen des vorangegangenen Kapitels zeigen, kann von den verschiedenen Faktoren ein erheblicher Einfluss auf das Ergebnis der Biogas- bzw. Methanertrags ausgehen. Zur Bewertung von systematischen und unsystematischen Fehlern bzw. zur Bewertung eines einheitlichen Vorgehens im Versuchsablauf bedient man sich in der Praxis Validierungsuntersuchungen innerhalb der Labore bzw. Ringversuchen zwischen den Laboren. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Validierungsuntersuchungen der verschiedenen Labore, welche mit dem GRW-Biogasertragstest arbeiten, aufgezeigt. Dabei ist zu beachten, dass das Labor in Göttingen aus historischen Gründen mit der ersten Version des GRW-Biogasertragstests arbeitet, während bei der Versuchsanlage im Labor in Wahlstedt verbesserte Lösungen für verschiedene technische Probleme eingebaut wurden. Das Labor in Rostock hat seine Versuchsanlage als letztes der drei Labore aufgebaut, so dass hier nur wenige Daten vorliegen.

Zur Validierung der Methode wurden hauptsächlich Untersuchungen zur Präzision durchgeführt. Die Präzision wird durch die statistischen Größen der Standardabweichung<sup>1</sup> / s und der relativen Standardabweichung<sup>2</sup> /  $V_k$  (auch Variationskoeffizient) beschrieben. Für die Untersuchungen anhand mikrokristalliner Cellulose wurde zusätzlich der Parameter der Richtigkeit (Abstand zwischen Mittelwert und dem richtigen Wert<sup>3</sup>) ausgewertet. Um zu prüfen, ob die Werte in einer Normalverteilung vorliegen, wurden die Ergebnisse einer Wahrscheinlichkeitsanalyse nach Anderson Darling unterzogen.

### 9.1 Wiederholpräzision

Die Wiederholpräzision oder Wiederholbarkeit (früher: Wiederholgenauigkeit) beschreibt die Präzision unter Wiederholbedingungen. Wiederholbedingungen sind Bedingungen, unter denen voneinander unabhängige Analyseergebnisse in kurzen Zeitabständen, in diesem Fall im gleichen Versuchsdurchlauf in verschiedenen Fermentern, erzielt werden. Die Voraussetzung hierfür ist die Nutzung desselben Verfahrens an identischen Objekten (dieselbe Probe), in demselben Labor durch denselben Bearbeiter und mit derselben Geräteausrüstung. Die Wiederholpräzision wird in fast jedem Labor überprüft [KROMIDAS 2000].

$$^1 s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

mit:

$x_1$  = Messwert

$\bar{x}$  = Mittelwert aus allen Messwerten

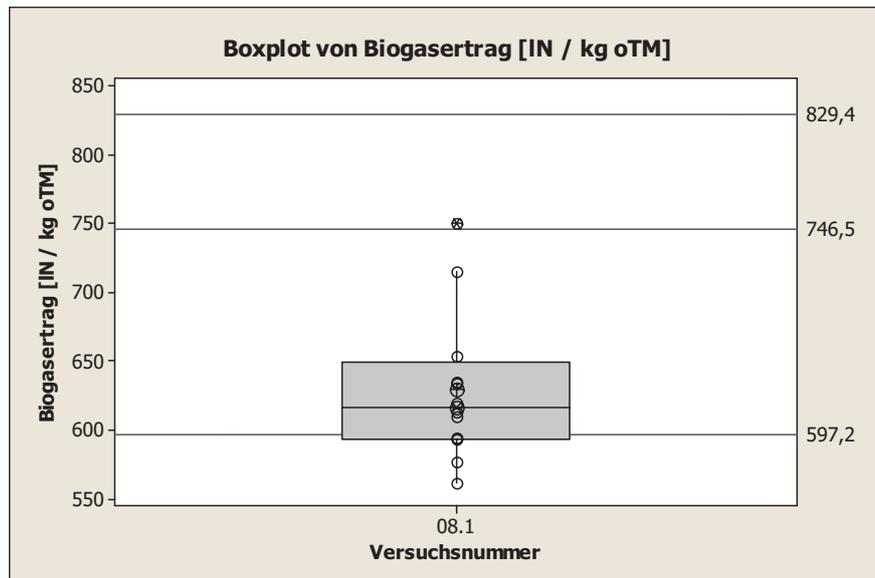
n = Anzahl der Messwerte

$$^2 V_k = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$$

<sup>3</sup> mittels Buswell berechneter theoretischer Methanertrag abzüglich 10 % für den bakteriellen anaboli-schen Stoffwechsel (746,47 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM)

### 9.1.1 Wiederholpräzision der Göttinger Untersuchungen

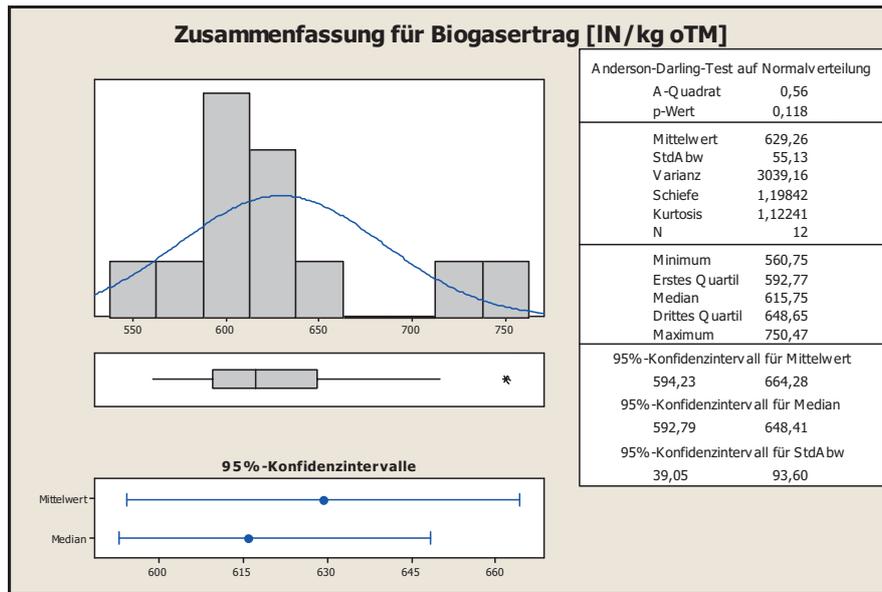
An der Versuchsanlage in Göttingen wurde die Bestimmung der Wiederholungspräzision mit zwei unterschiedlichen Proben, mikrokristalline Cellulose und Maissilage, durchgeführt. Beide Proben wurden in einer Mehrfachbestimmung im selbigen Versuchsdurchlauf untersucht. Abbildung 9.1 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von Cellulose und den Interquartilbereich als Boxplot sowie Mittelwert, Median und Ausreißer<sup>1</sup>.



**Abbildung 9.1: Wiederholpräzision der Biogasertragsbestimmung von Cellulose in Göttingen**

Aus den Daten ergibt sich für die Bestimmung des Biogasertrages ein Mittelwert von  $629,26 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ , sowie eine Standardabweichung von  $55,13 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  (Variationskoeffizient 8,7 %). Bei Vernachlässigung des Ausreißers verringert sich der Variationskoeffizient auf 6,4 %. Abbildung 9.2 zeigt zusammenfassend die statistische Auswertung und die Wahrscheinlichkeit der Normalverteilung, geprüft nach dem Anderson-Darling-Test.

<sup>1</sup> 1,5-faches vom Interquartilbereich



**Abbildung 9.2: Statistische Auswertung der Bestimmung der Wiederholpräzision des Biogasertrags von Cellulose**

Der p-Wert liegt knapp über dem Signifikanzniveau von 0,1. Dieses bedeutet eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass eine Normalverteilung vorliegt. Dieses Phänomen ist insbesondere durch den Ausreißerwert von 750  $\text{I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  zu erklären. Ohne dessen Berücksichtigung wird ein p-Wert  $>0,9$  erreicht. Der Ausreißer schlägt sich auch in der Schiefe nieder; nimmt dieser Wert Null an, liegt eine Symmetrie vor. Normalverteilte Daten weisen per Definition eine relativ geringe Schiefe auf. Eine positive Schiefe, wie in diesem Beispiel, basiert darauf, dass die Daten stark nach links verschoben sind. Werden die Ausreißer wiederum nicht in die statistischen Berechnungen einbezogen, nähert sich die Schiefe diesem Wert an. Ohne Berücksichtigung des Ausreißer-Wertes weist die Auswertung eine Normalverteilung auf. Auch der hohe Kurtosis-Wert deutet an, dass eine Normalverteilung unwahrscheinlich ist.

Für die Bestimmung der Richtigkeit wurde der Sollwert-t-Test<sup>1</sup> durchgeführt. Der ermittelte Wert für t liegt bei 7,36. Ein Abgleich des ermittelten t-Wertes mit dem Sollwert von t, liefert eine Aussage darüber, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, dass das Ergebnis richtig ist. Dieser Abgleich führt zu keinem zufriedenstellenden Resultat. Dies liegt insbesondere daran, dass der aus der Definition stammende „richtige Wert“ ( $829,4 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ ), bei einem biologischen Test aus mikrobiologischen Gründen nicht erreicht werden kann. Eine Anpassung des richtigen Wertes ist aus diesem Grund absolut notwendig. Der t-Wert dient daher nur der quantitativen Bewertung der einzelnen Versuchsergebnisse.

$$^1 t = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s} \cdot \sqrt{n}$$

mit:

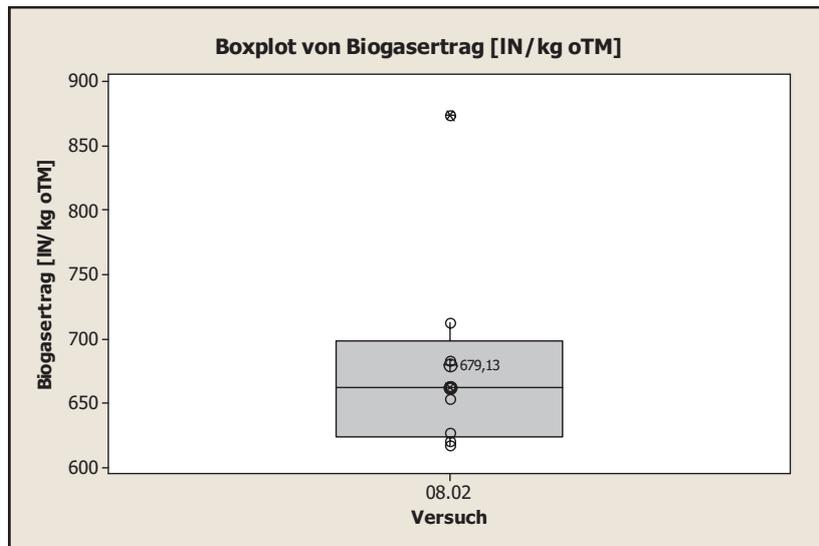
$\bar{x}$  = ermittelter Mittelwert

$\mu$  = Sollwert

s = Standardabweichung

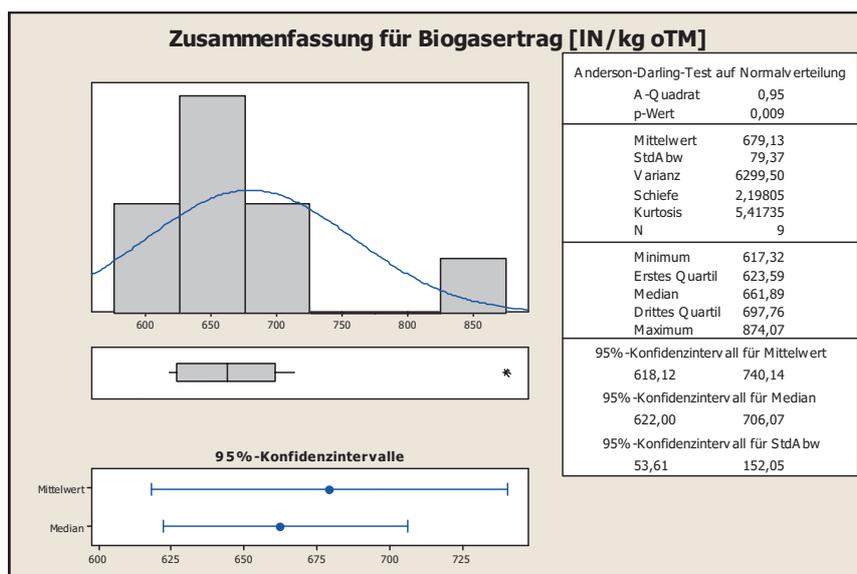
n = Stichprobenumfang

Abbildung 9.3 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung von Maissilage inklusive des Interquartilbereiches als Boxplot, sowie Mittelwert, Median und Ausreißer.



**Abbildung 9.3: Wiederholpräzision der Biogasertragsbestimmung von Maissilage in Göttingen**

Im Falle der Maissilage konnte beim Biogasertrag über die 9 Bestimmungen ein Mittelwert von 679,13  $\text{I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  ermittelt werden. Die Standardabweichung liegt bei 79,37  $\text{I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ , was einem Variationskoeffizienten von 11,6 % entspricht. Die hohe Standardabweichung wird maßgebend von einem als Ausreißerwert identifizierten Ergebnis beeinflusst. Ohne Berücksichtigung des Ausreißers wird ein Variationskoeffizient von 5,0 % erreicht. Wie in der zusammenfassenden Abbildung 9.4 zu dargestellt, kann anhand dieser Daten keine Normalverteilung beschrieben werden. Der sehr geringe p-Wert, die hohe positive Schiefe und der sehr hohe Kurtosis-Wert werden wiederum von dem Ausreißerwert getrieben.



**Abbildung 9.4: Statistische Auswertung der Bestimmung der Wiederholpräzision des Biogasertrags von Maissilage**

Ohne Einbeziehung des Ausreißers werden ein P-Wert von 0,537, eine Schiefe von 0,56 und ein Kurtosis-Wert von -0,28 erreicht.

### 9.1.2 Wiederholpräzision der Wahlstedter Untersuchungen

Die Wiederholpräzision der Versuchsanlage in Wahlstedt lässt sich sehr gut anhand der 17 Untersuchungen von Cellulose im Versuch bb 01\_08 darstellen (vgl. Abbildung 9.5).

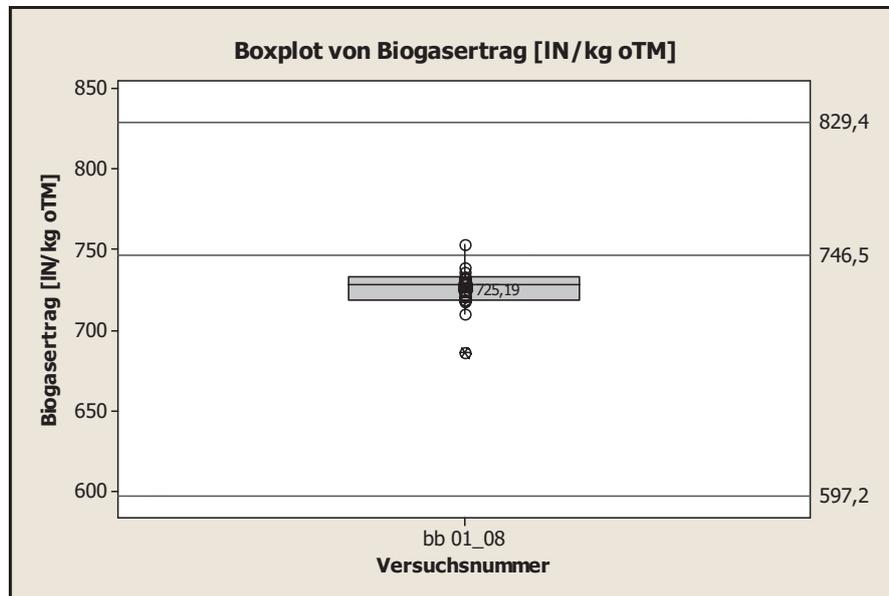


Abbildung 9.5: Wiederholpräzision der Biogasertragsbestimmung von Cellulose in Wahlstedt

Unter Berücksichtigung eines identifizierten Ausreißers wurde ein Mittelwert von  $725,19 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  und eine Standardabweichung von  $14,15 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  ermittelt, welches einem Variationskoeffizienten von 1,9 % entspricht. Ohne Einbeziehung des Ausreißers wird ein Variationskoeffizient von 1,4 % erreicht. Eine Normalverteilung der Ergebnisse ist, wie in Abbildung 9.6 zu erkennen, nicht wahrscheinlich.

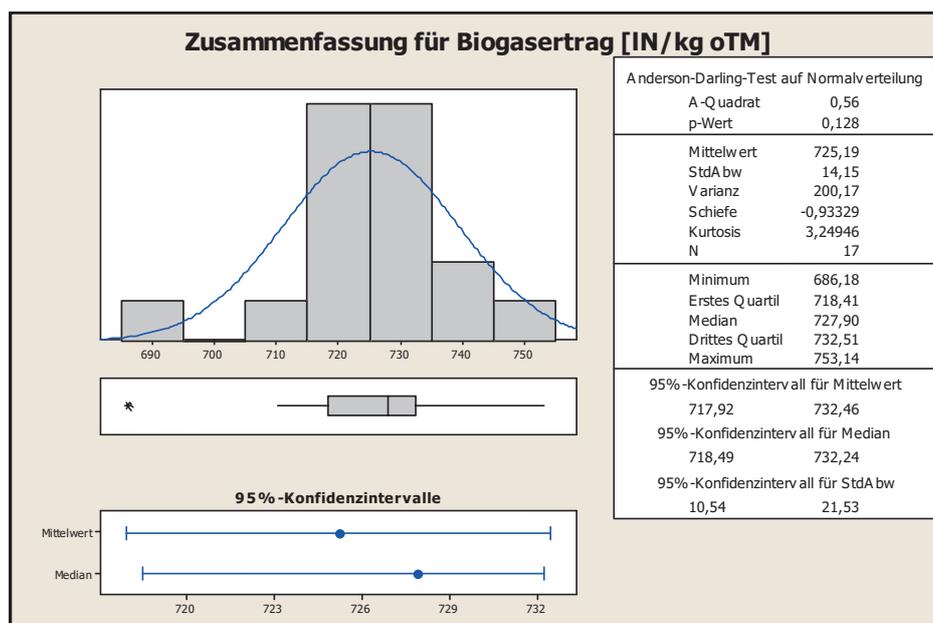


Abbildung 9.6: Statistische Auswertung der Bestimmung der Wiederholpräzision des Biogasertrags von Cellulose

Der Sollwert-t-Test ergibt für die Cellulosebestimmung der Wahlstedter Versuche einen t-Wert von 6,20. Dieser ist unwesentlich geringer als der in der Göttinger Anlage gemessene Wert.

### 9.1.3 Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Wiederholpräzision

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Wiederholpräzision in Göttingen niedriger und damit die Spannbreiten der einzelnen Messwerte in Göttingen höher als in Wahlstedt sind. Dies kann unter anderem auch daran liegen, dass in der Versuchsanlage in Wahlstedt eine verbesserte technische Lösung, zum Beispiel zur Beheizung der Klimakammer, gefunden werden konnten. Außerdem hat der tägliche Wechsel des Betreuungspersonals in Göttingen einen Einfluss auf die geringere Wiederholpräzision. In Wahlstedt wird die Versuchsanlage im Wesentlichen von einer Person betreut.

Aus den Untersuchungen kann auch abgeleitet werden, dass die unterschiedliche Homogenität bzw. Inhomogenität von Cellulose und Silage keinen Einfluss auf die Wiederholpräzision hat. Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass der GRW-Biogasertragstest durch die hohe Probeneinwaage in der Lage ist, eine repräsentative Probe aus einer praxisnahen Silage der Untersuchung zuzuführen. Der Grund für die Annahme liegt darin, dass mit beiden Probenmatrizen in der Untersuchung ähnliche Variationskoeffizienten (um 5 %) erzielt wurden.

Die nicht nachweisbare Normalverteilung der Ergebnisse innerhalb der Untersuchungen kann unter anderem auch an der noch geringen Anzahl an Wiederholungen liegen. Weiter ist die Normalverteilung der Daten durch verschiedene natürliche Faktoren begrenzt. Hier kann eine Verschiebung der Normalverteilung zum Beispiel daran liegen, dass der Gasertrag durch den Maximalwert (bei Cellulose  $829,4 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ ) nach oben begrenzt ist und damit die Daten in einen unteren Bereich verschoben werden. Zusätzlich nehmen derzeit noch nicht bekannte Faktoren Einfluss auf die Normalverteilung, weshalb eine abschließende Aussage dazu nur schwer möglich ist.

Die Beurteilung der Richtigkeit der Ergebnisse von Cellulose weist eindeutig darauf hin, dass der maximale aus der Stöchiometrie errechnete Gasertrag durch ein Testsystem nicht erreicht werden kann. Dies liegt unter anderem daran, dass ein Teil der Energie zum Aufbau neuer bakterieller Biomasse verbraucht wird. Hier sollte über eine Veränderung des „richtigen Wertes“ für den Standard Cellulose nachgedacht werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass mit einer Wiederholpräzision von 2 - 6 % von einem guten Ergebnis für ein biologisches Testverfahren ausgegangen werden kann. Ergebnisse dieser Größenordnung liegen im Bereich von teilweise sehr genauen physikalisch-chemischen Analyseverfahren (z.B.: gravimetrischen Methoden) und können sich daher mit diesen messen.

## 9.2 Laborpräzision

Unter der Laborpräzision versteht man die Präzision von Ergebnissen derselben Probe innerhalb eines Labors bei bewusster Änderung eines Parameters. Bei der Ermittlung können beispielsweise unterschiedliche Bearbeiter und/oder ein anderes Gerät beteiligt sein. Die Analyse wird an unterschiedlichen Tagen durchgeführt, eventuell durch Einsatz von Reagenzien unterschiedlicher Chargen. Die quantitative und qualitative Variation des Versuches hängt von der konkreten Fragestellung und der konkreten personellen und apparativen Laborsituation ab. Eine Prüfung auf Laborpräzision empfiehlt sich immer, sobald die Methode als "kritisch" einzustufen ist. Dieses ist z.B. bei der Methode zur Gehaltsbestimmung, der quantitativen Bestimmung von Verunreinigungen sowie allgemein bei neuen Methoden im Labor der Fall [KROMIDAS 2000].

### 9.2.1 Laborpräzision der Göttinger Untersuchungen

Abbildung 9.7 zeigt die Entwicklung der Ergebnisse der Biogasertragsbestimmung aus Cellulose, sowie deren Minimum bzw. Maximum (richtigen Wert). Die Anzahl der erzeugten Ergebnisse variiert stark zwischen den Versuchsdurchläufen. Teilweise wurde nur ein Ergebnis erzeugt; andere Durchläufe ergaben bis zu 8 Ergebnisse. In der Regel erfolgte eine Untersuchung von drei Wiederholungen pro Versuchsdurchlauf. Unter Berücksichtigung der insgesamt sieben Versuchsdurchläufe wurde in 26 Wiederholungen ein Mittelwert von  $667,56 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  und eine Standardabweichung von  $63,39 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  (Variationskoeffizient 9,4 %) ermittelt.

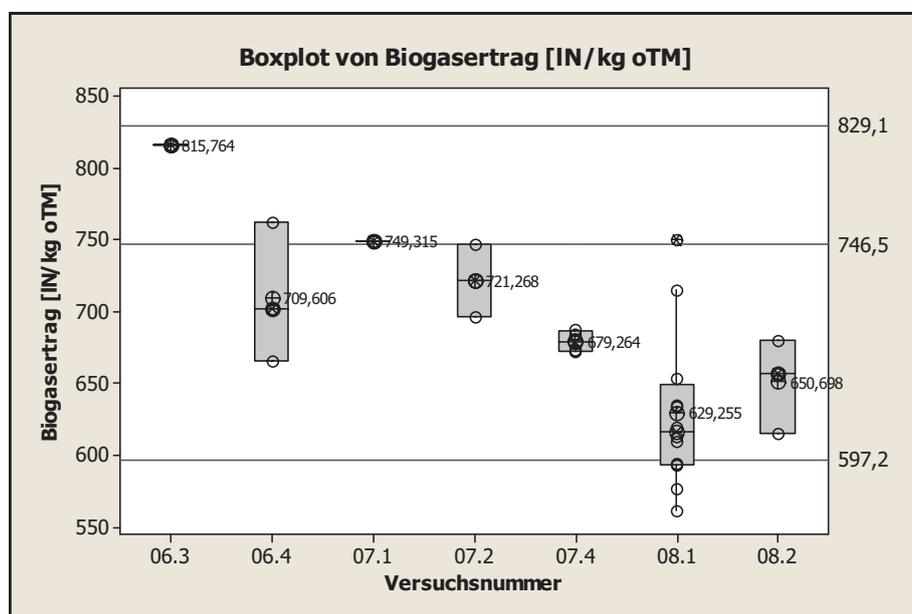


Abbildung 9.7: Laborpräzision der Bestimmung des Biogasertrags der Göttinger Untersuchungen von Cellulose

In diesem Fall ist eine Normalverteilung deutlicher zu erkennen als bei der Bestimmung innerhalb nur einer Versuchsreihe. Der p-Wert ist mit 0,78 wesentlich höher. Auch die Schiefe der Ergebnisverteilung deutet mit 0,4 auf eine gleichmäßigere Verteilung der Daten hin. Der Kurtosis-Wert weist mit -0,26 auf eine leicht flach gewölbte Datenverteilung hin.

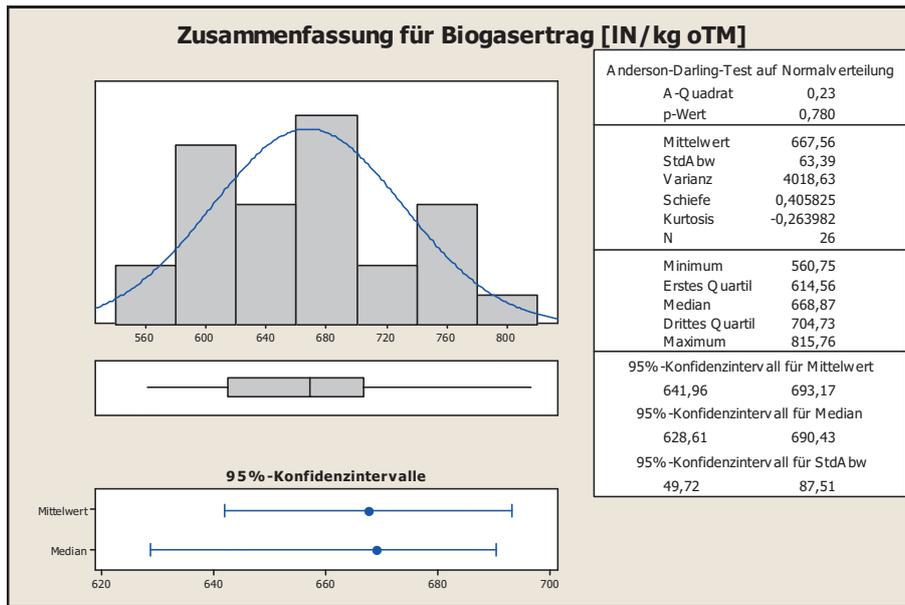


Abbildung 9.8: Statistische Auswertung der Bestimmung der Laborpräzision des Biogasertrags von Cellulose

Bei der Analyse der Richtigkeit ergibt sich aus dem Sollwert-t-Test ein t-Wert von 6,35.

### 9.2.2 Laborpräzision der Wahlstedter Untersuchungen

Abbildung 9.9 zeigt die Ergebnisse aller Biogasertragsbestimmungen aus der Referenzprobe Cellulose über 17 Versuchsdurchläufe.

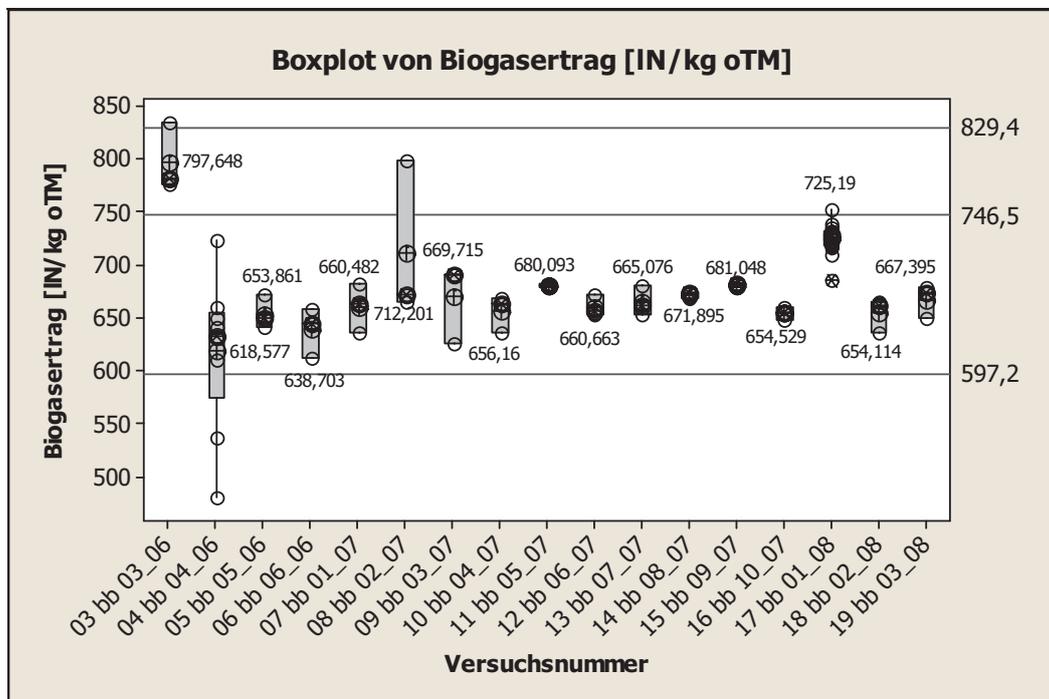


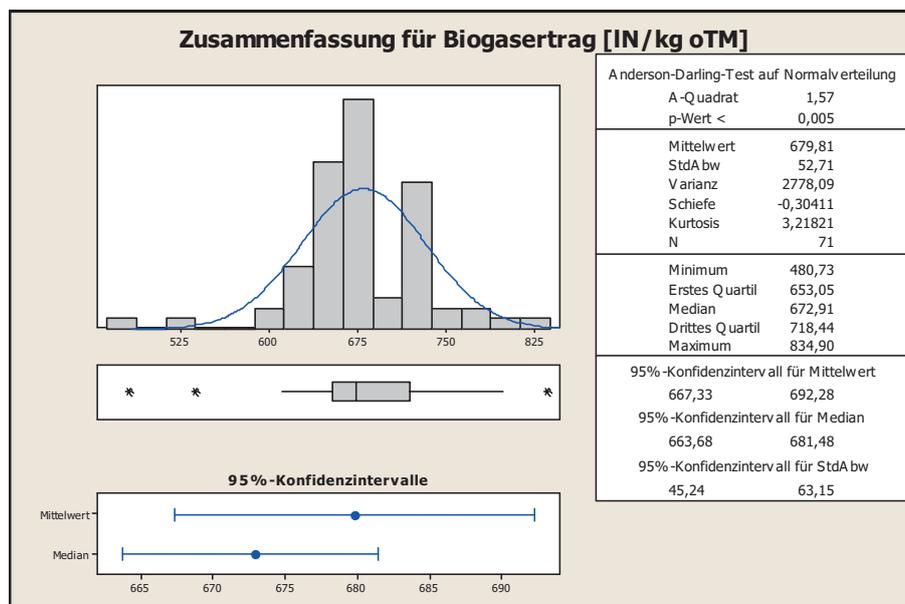
Abbildung 9.9: Laborpräzision der Bestimmung des Biogasertrags der Wahlstedter Untersuchungen von Cellulose

Unter Berücksichtigung aller Untersuchungen ergibt sich ein Mittelwert von 679,81  $\text{IN kg}^{-1} \text{oTM}$  mit einer Gesamtstandardabweichung von 52,71  $\text{IN kg}^{-1} \text{oTM}$ , was einem

Variationskoeffizienten von 7,7 % entspricht. Analog der Untersuchungen in Göttingen bestätigt sich auch in Wahlstedt die Erkenntnis, dass zwischen den Versuchsreihen die Variationskoeffizienten höher sind als innerhalb der Versuche.

Eine Normalverteilung der Daten ist nicht wahrscheinlich. Dieses ist besonders begründet durch die wenigen Werte in der Gruppe von 687,5 bis 712,5  $\text{I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ . Während die Schiefe mit einem Wert von -0,3 noch auf eine gute Normalverteilung hindeutet, fällt der Kurtosis-Wert zur Beschreibung der Wölbung der Daten, aufgrund der niedrig besetzten Gruppe, mit einem Wert von 3,22 sehr hoch aus.

Der Sollwert-t-Test zur Beschreibung der Richtigkeit liefert einen t-Wert von 10,66. Der hohe t-Wert und dessen geringe relative Standardabweichung, die in der hohen Anzahl an Wiederholungen gemessen wurden, verstärken die Vermutung, dass es sich bei dem im Standard angeführten maximalen Biogasertrag (richtiger Wert) um einen überhöhten Wert handelt. Die Richtigkeit des Testsystems wird sich durch die Anpassung des tatsächlich erzielbaren Biogasertrags im Falle der Nutzung von Cellulose stark verbessern.



**Abbildung 9.10: Statistische Auswertung der Bestimmung der Laborpräzision des Biogasertrags von Cellulose**

### 9.2.3 Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Laborpräzision

Der höhere Variationskoeffizient im Falle der Biogasertragsbestimmung aus Cellulose zwischen den Versuchen im Gegensatz zur Bestimmung innerhalb eines Versuches deutet darauf hin, dass durch die unterschiedlichen Versuchsdurchläufe weitere Einflussfaktoren auf das Ergebnis einwirken. Diese natürliche Gegebenheit zeigt sich in beiden Laboren. Die Einflüsse sind in Zukunft zu bestimmen und entweder weiter zu verringern, oder, wie in manchen Laboren üblich, über eine Bestimmung des Standards und dessen Verrechnung den Einfluss zu glätten. Es zeigt sich auch, dass die Bemühungen zur Verbesserung der Qualität der Untersuchung von Erfolg sind. Hier kann insbesondere am Beispiel des Labors in Wahl-

stedt gezeigt werden, dass die Wiederholpräzision im Laufe der Zeit weiter gesenkt werden konnte.

Die verbesserte Normalverteilung der Daten kann zum einen durch die erhöhte Anzahl an Wiederholungen im Vergleich zur Untersuchung der Wiederholpräzision begründet werden. Damit konnten der Einfluss von unsystematischen Fehlern gegeneinander aufgehoben werden.

Die Beurteilung der Richtigkeit unterliegt der gleichen Problematik wie bei den Untersuchungen der Wiederholpräzision. Der als richtig angenommene Wert ist aufgrund des Energieverbrauchs der Bakterien zu hoch. Hier muss ein „richtiger Wert“ gefunden werden, der im Bereich des langfristigen Mittelwertes (Labor Göttingen:  $667,6 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$  / Labor Wahlstedt:  $679,8 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ ) der Untersuchung liegt. Diese Werte liegen allerdings noch deutlich unter dem in der Wissenschaft anerkannten und angenommenen Wert von 10 % der Inputenergie für den Bakterienkatabolismus.

Abschließend kann festgehalten werden, dass bei der Laborpräzision ähnlich wie bei der Wiederholpräzision sehr gute Ergebnisse mit dem GRW-Biogasertragstest erzielt werden konnten.

### **9.3 Vergleichspräzision zwischen Wahlstedt, Göttingen und Rostock**

Von Vergleichsbedingungen spricht man, wenn Analyseergebnisse mit demselben Verfahren und an identischem Material (dieselbe Probe), aber in verschiedenen Labors, von verschiedenen Bearbeitern und mit verschiedener Geräteausrüstung ermittelt werden. Die Vergleichspräzision ist von üblichen Validierungsarbeiten unabhängig. Deren Überprüfung wird notwendig, sobald mehrere Labors mit der betreffenden Methode arbeiten sollen. So wird richtigerweise immer wieder angemerkt, dass die Vergleichspräzision kein Validierungsparameter einer Methode ist. Trotzdem ist sie ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung der Verlässlichkeit der Ergebnisse der betreffenden Methode, wenn diese in verschiedenen Labors eingesetzt wird. So stellen Ringversuche vor allem im nicht reglementierten Bereich, wie im Falle von Untersuchungsämtern, Auftragslabors, Instituten usw. ein wichtiges Werkzeug zur Qualitätssicherung dar. Die Präzision gilt generell als quantitatives Maß für die Robustheit einer Methode. Bei Vorgabe von Spezifikationsgrenzen ist eine präzise Methode stets eine robuste Methode und damit eine "gute" Methode. Auch wenn es zu einer stärkeren Streuung der Werte durch äußere Einflüsse käme, würden sich die Werte dennoch innerhalb der Spezifikationsgrenzen befinden [KROMIDAS 2000].

Innerhalb der Arbeit wurden insgesamt drei interne Ringversuche durchgeführt. An den ersten beiden Versuchsreihen waren die Labore in Göttingen und Wahlstedt beteiligt und am dritten Versuch zusätzlich das Labor aus Rostock.

### 9.3.1 Ergebnisse 1. interner Ringversuch

Abbildung 9.11 zeigt die Ergebnisse eines internen Ringversuches im Jahr 2006. Als Ausgangsmaterial der Versuche dienten mikrokristalline Cellulose und gequetschtes Weizenkorn.

Tabelle 9.2 verdeutlicht nochmals zusammenfassend die Ergebnisse. Es lässt sich deutlich erkennen, dass das Labor in Göttingen leicht höhere Ergebnisse erzielt als das Labor in Wahlstedt und die Schwankungen in Wahlstedt zwischen den Ergebnissen weitaus geringer sind. Insgesamt ist die Streuung der Ergebnisse in Göttingen etwas höher als bei den Wahlstedter Ergebnissen. Die in Göttingen ermittelten Variationskoeffizienten zwischen 3,1 und 10,2 sind aber noch in einem Bereich, der für biologische Testverfahren als „gut“ bezeichnet werden kann.

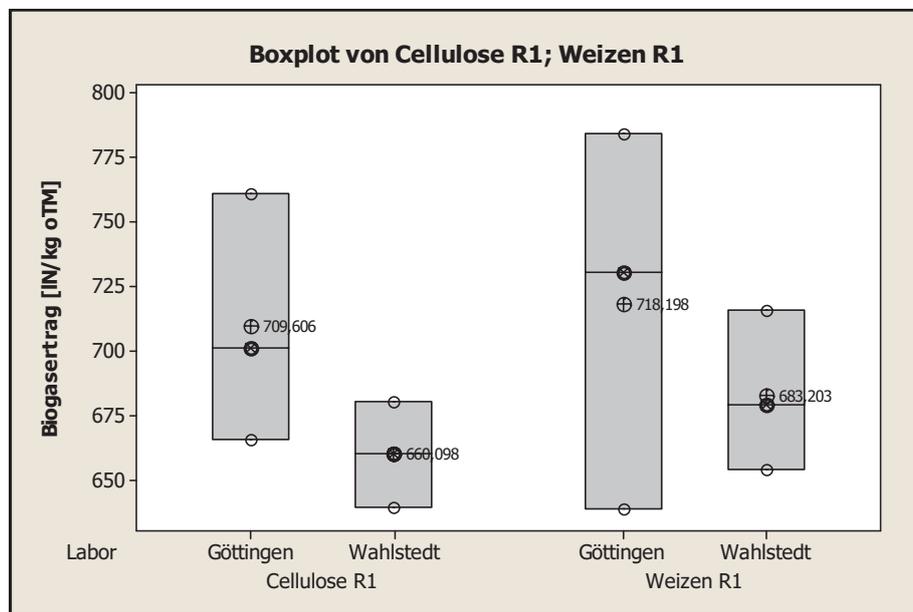


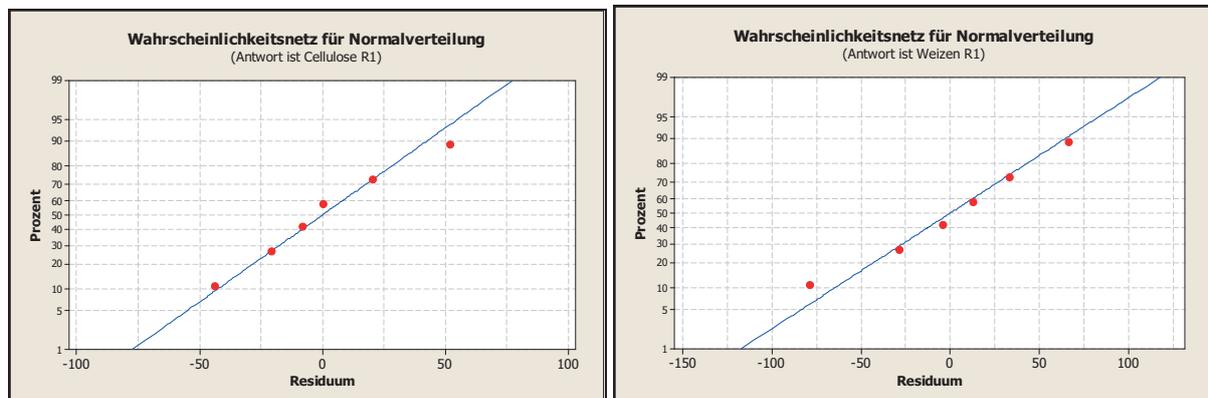
Abbildung 9.11: Darstellung der Ergebnisse des 1. Ringversuches

Tabelle 9.1: Zusammenfassung der Statistik zum 1. Ringversuch

		Göttingen	Wahlstedt	Differenz
Biogasertrag $\left[ \frac{l_N}{kg \cdot oTM} \right]$	Cellulose	709,6	660,10	49,49
	Weizen	718,20	683,20	35,00
Standardabweichung $\left[ \frac{l_N}{kg \cdot oTM} \right]$	Cellulose	48,34	20,62	27,72
	Weizen	73,64	31,06	42,58
Variationskoeffizient [%]	Cellulose	6,8	3,1	3,7
	Weizen	10,2	4,5	5,7

Um eine Aussage über die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den Laboren zu treffen, bedient man sich in der Validierung von Testverfahren der Varianzanalyse. Bei dem Test wird überprüft, ob zwischen den Varianzen der einzelnen Labore eine Homogenität (Varianzhomogenität, also eine Normalverteilung, vorliegt. Der Test, in diesem Fall der ANOVA-Test, gibt eine Wahrscheinlichkeit an, mit der die Hypothese zutrifft, dass zwischen den Ergebnissen der Labore eine Varianzhomogenität und damit verbunden eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse vorliegt. Ausgedrückt wird diese Wahrscheinlichkeit durch das Signifikanzniveau  $p$ . Je näher das Signifikanzniveau  $p$  an 1 liegt, desto wahrscheinlicher ist die Varianzhomogenität der Ergebnisse.

In Abbildung 9.12 sind die Residuen für die Wahrscheinlichkeit einer Normalverteilung der Messwerte im Falle des Biogasertrages von Cellulose des ersten internen Ringversuches dargestellt. Der ANOVA-Test ergab ein Signifikanzniveau  $p$  für Cellulose von 0,178 sowie von 0,49 für Weizen. Die zusammengefassten Standardabweichungen liegen für Cellulose bei 37,16 sowie für Weizen bei  $56,51 \text{ I}_N \text{ kg}^{-1} \text{ oTM}$ .



**Abbildung 9.12: Wahrscheinlichkeitsnetze für Cellulose und Weizen im 1. Ringversuch**

Die Ergebnisse des ANOVA-Test und die Darstellung der Boxplot zeigen, dass die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für Cellulose untereinander nicht gegeben ist. Aufgrund der hohen Schwankungen der Ergebnisse für den Biogasertrag von Weizen im Labor in Göttingen erhöht sich die Wahrscheinlichkeit leicht.

### 9.3.2 Ergebnisse 2. interner Ringversuch

Abbildung 9.13 zeigt die Ergebnisse des zweiten internen Ringversuchs im Sommer 2007 zwischen den Laboren in Göttingen und Wahlstedt. Als Substrat wurden mikrokristalline Cellulose, getrocknete und pulverisierte Mais- und Grassilage eingesetzt. Der Trend, dass im Labor in Göttingen höhere Biogaserträge gemessen werden als im Labor Wahlstedt, zeigt sich auch hier.

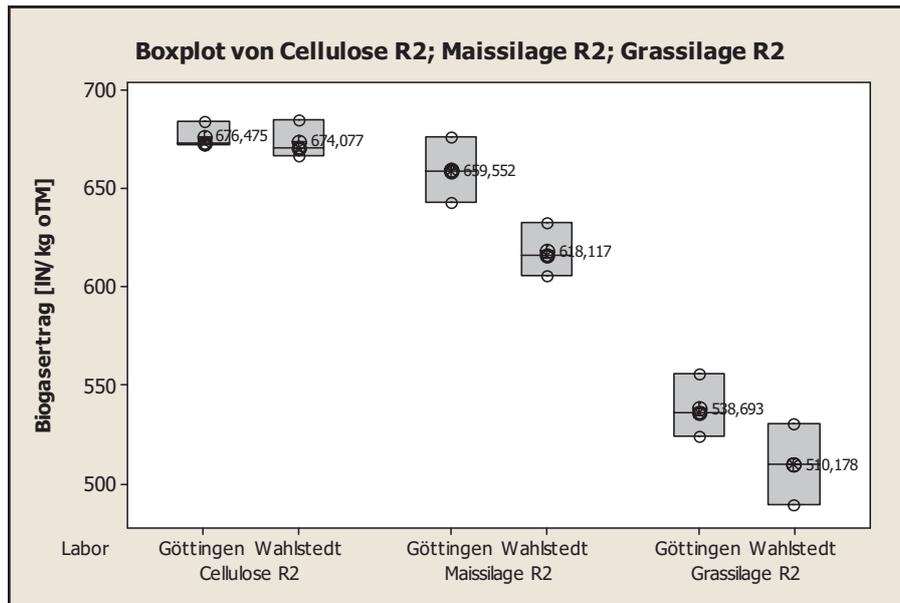


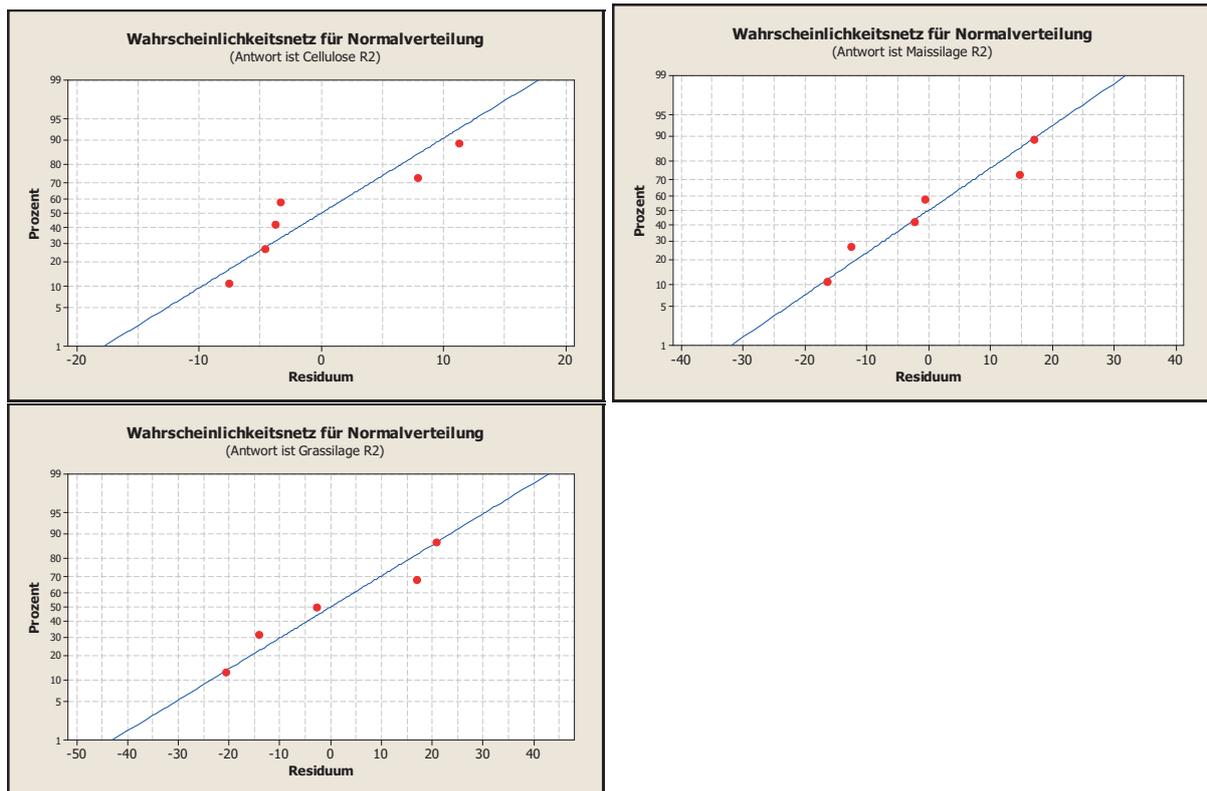
Abbildung 9.13: Darstellung der Ergebnisse des 2. Ringversuches

Tabelle 9.2 zeigt eine zusammenfassende Statistik der Ergebnisse aus dem zweiten Ringversuch. Eine Standardabweichung und ein Variationskoeffizient konnten im Falle der Untersuchungen von Grassilage in Wahlstedt nicht ermittelt werden, da hier nur zwei Ergebnisse in die Auswertung einbezogen werden konnten.

Tabelle 9.2: Zusammenfassung der Statistik zum 2. Ringversuch

		Göttingen	Wahlstedt	Differenz
Biogasertrag $\left[ \frac{I_N}{\text{kg} \cdot \text{oTM}} \right]$	Cellulose	676,48	674,08	2,4
	Maissilage	659,55	618,11	41,44
	Grassilage	538,69	510,18	28,51
Standardabweichung $\left[ \frac{I_N}{\text{kg} \cdot \text{oTM}} \right]$	Cellulose	6,86	9,93	3,07
	Maissilage	16,74	13,77	2,97
	Grassilage	15,80	---	----
Variationskoeffizient [%]	Cellulose	1,0	1,4	0,4
	Maissilage	2,54	2,22	0,32
	Grassilage	2,93	----	-----

Insgesamt konnten im zweiten Ringversuch in beiden Laboren geringere Streuungen der Messwerte erreicht werden. Abbildung 9.14 zeigt die Wahrscheinlichkeitsnetze der Normalverteilung von Cellulose, getrockneter Maissilage und getrockneter Grassilage.



**Abbildung 9.14: Wahrscheinlichkeitsnetze für Cellulose, getrocknete Maissilage und getrocknete Grassilage im 2. Ringversuch**

Der Test auf Varianzhomogenität führte bei den Untersuchungen von Cellulose zu Signifikanzniveaus von 0,748, bei getrockneter Maissilage von 0,030 und bei getrockneter Grassilage von 0,028. Die zusammenfassenden Standardabweichungen lagen für Cellulose bei 8,53, für getrocknete Maissilage bei 15,33 und für getrocknete Grassilage bei 21,28. Bei den Untersuchungen von Gras- und Maissilage ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse vorliegt. Dieses ist unter anderem in dem im eigentlichen Sinne positiven Effekt begründet, dass bei diesem Versuch die Schwankungen innerhalb der Labore weit zurückgegangen sind.

### 9.3.3 Ergebnisse 3. interner Ringversuch

Abbildung 9.15 zeigt die Ergebnisse des dritten internen Ringversuchs aus dem Frühjahr 2008 der drei Labore, die mit dem GRW-Biogasertragstest arbeiten. Zum Einsatz kamen bei diesem Ringversuch neben der Cellulose erstmals auch frische Silagen. Bei allen Ergebnissen des Biogasertrags ist bei dieser Darstellung schon die in Kapitel 8.4 beschriebene Cellulosekorrektur durchgeführt worden.

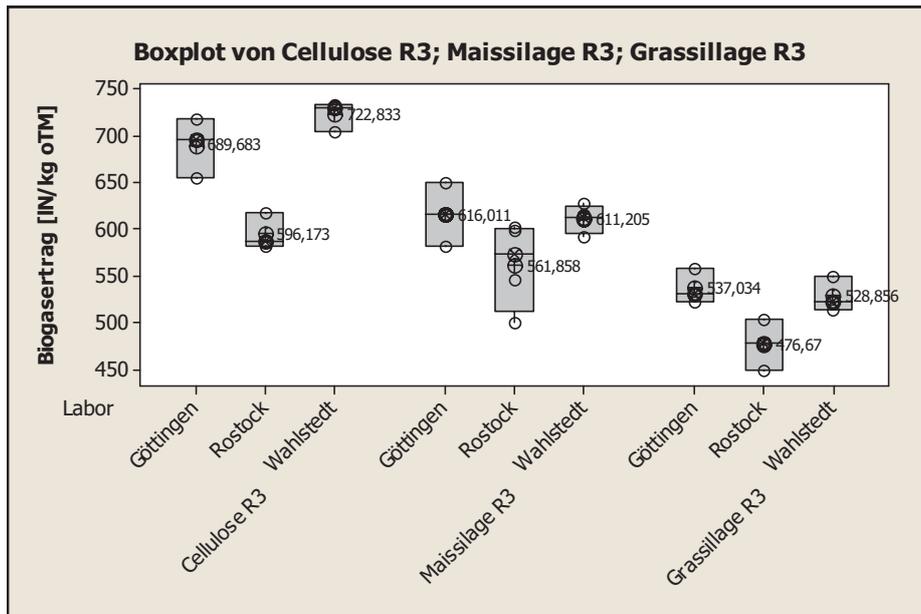


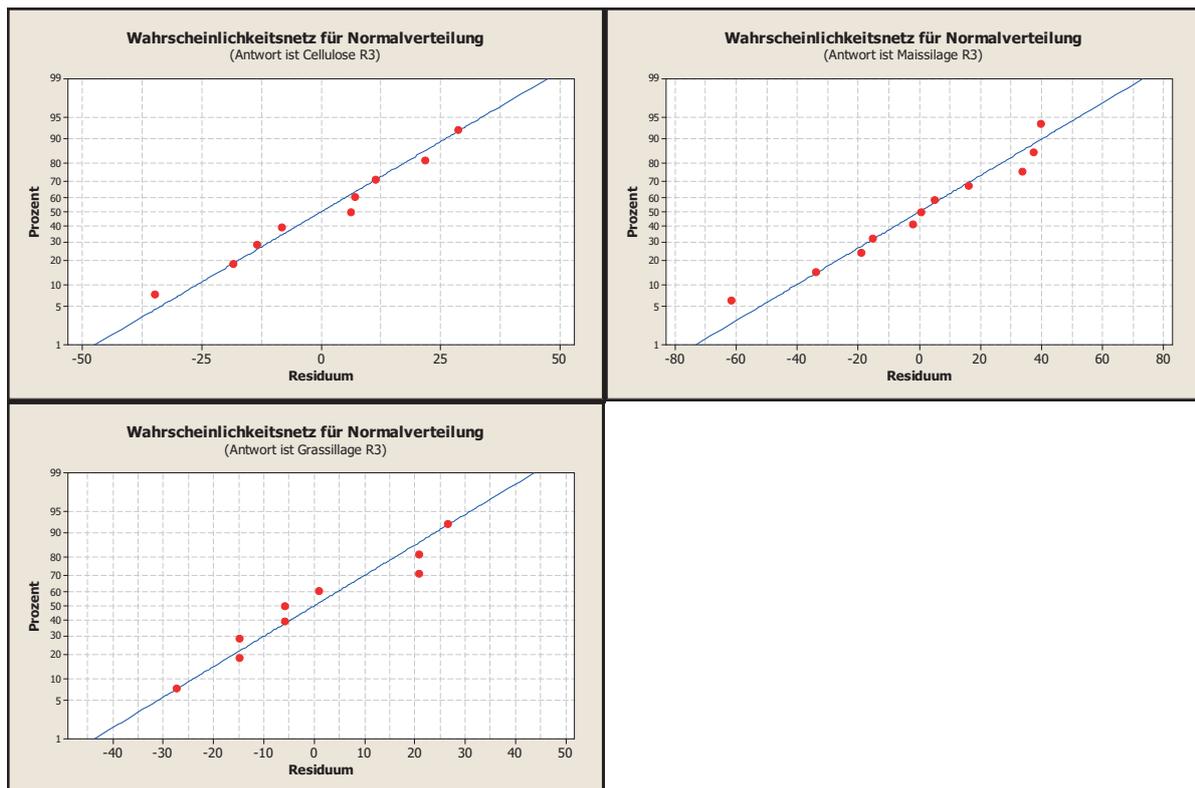
Abbildung 9.15: Darstellung der Ergebnisse des 3. Ringversuches

Es wird deutlich, dass die Mittelwerte, trotz höherer Streuung in Göttingen, zwischen Göttingen und Wahlstedt sehr eng nebeneinander liegen. Die Ergebnisse aus dem Labor in Rostock liegen etwas unterhalb der Werte, die in Göttingen und Wahlstedt ermittelt wurden. Der Trend, dass in Göttingen höhere Ergebnisse erzielt werden als in Wahlstedt, setzt sich beim dritten internen Ringversuch nicht fort. Die Streuung liegt trotz des Einsatzes von frischem Probenmaterial nur geringfügig höher als im zweiten internen Ringversuch und damit in den für den Versuchsaufbau üblichen Bereichen, die auch bei weitaus homogeneren Proben erzielt werden können. Dieses verdeutlicht zusammenfassend Tabelle 9.3. Als Differenz ist ausschließlich die Differenz zwischen den Ergebnissen der Labore Göttingen und Wahlstedt dargestellt.

Tabelle 9.3 : Zusammenfassung der Statistik zum 3. Ringversuch

		Göttingen	Wahlstedt	Rostock	Differenz +/-
Biogasertrag [ $\frac{I_N}{\text{kg} \cdot \text{oTM}}$ ]	Cellulose	689,68	722,83	596,17	33,15
	Maissilage	616,01	611,21	561,86	4,8
	Grassilage	537,03	528,86	476,67	8,17
Standardabweichung [ $\frac{I_N}{\text{kg} \cdot \text{oTM}}$ ]	Cellulose	32,18	16,18	19,01	16
	Maissilage	33,81	14,71	48,28	19,1
	Grassilage	18,51	18,51	26,94	0
Variationskoeffizient [%]	Cellulose	4,67	2,24	3,19	2,43
	Maissilage	5,49	2,65	8,59	2,84
	Grassilage	3,46	3,50	5,65	0,04

In Abbildung 9.16 sind die Wahrscheinlichkeitsnetze der Normalverteilung von Cellulose, Maissilage und Grassilage aus dem dritten Ringversuch dargestellt.



**Abbildung 9.16: Wahrscheinlichkeitsnetze für Cellulose, Maissilage und Grassilage im 3. Ringversuch**

Beim dritten Ringversuch ergab der Test auf Varianzhomogenität ein Signifikanzniveau für Cellulose von 0,001, für Maissilage von 0,125 und für Grassilage von 0,028. Die zusammenfassende Standardabweichung betrug für Cellulose 23,51, für Maissilage 35,23 und für Grassilage 21,69. Diese statistischen Auswertungen zeigen wieder deutlich, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur sehr begrenzt gegeben ist. Dies liegt allerdings zum Großteil in den Ergebnissen des neu hinzugekommenen Labors begründet. Berücksichtigt man dieses in der Auswertung nicht, so kann für die Ergebnisse von Maissilage mit einem Signifikanzniveau von 0,805 sowie für die Ergebnisse von Grassilage mit einem Signifikanzniveau von 0,617 von einer höheren Wahrscheinlichkeit der Vergleichbarkeit der Ergebnisse ausgegangen werden.

### 9.3.4 Schlussfolgerungen aus der Untersuchung der Vergleichspräzision

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zwischen den Laboren ist sehr unterschiedlich zu bewerten. Teilweise sind die Ergebnisse mit einem mittleren Signifikanzniveau als vergleichbar zu bezeichnen, teilweise auch nicht. Dies liegt unter anderem an folgender Problematik. Der Abstand zwischen den Mittelwerten der Untersuchung der Labore ist im Laufe der vorgenommenen Verbesserungen kleiner geworden. Mit der Verringerung der Streuung der Einzelmessungen konnte dieser Effekt allerdings nicht statistisch nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Versuchsanlage im Labor Rostock sind aufgrund der Inbetriebnahme noch nicht in die Untersuchungen eingeflossen.

Ein zunächst erkennbarer Trend, dass die Untersuchungen im Labor in Göttingen generell zu höheren Ergebnissen führen, hat sich im dritten internen Ringversuch nicht bestätigen können. Spannend bleibt, ob sich die ersten Erkenntnisse, dass in Rostock geringere Ergebnisse erzielt werden können, weiter fortsetzen. Diese Differenzen können durch das unsystematische Auftreten von Einflussfaktoren, welche zum Beispiel aus dem Inkokulum stammen, hervorgerufen werden.

Prinzipiell sollten Untersuchungen, in denen insbesondere nur sehr geringe Effekte ( $< 10\%$ ) nachgewiesen werden, innerhalb eines Labors und wenn möglich innerhalb eines Versuchsdurchlaufes durchgeführt werden.

## 10 Konzept einer praxisnahen Methode zur Bestimmung des Biogasertrags

In der folgenden Diskussion wird basierend auf den praktischen Untersuchungen im Rahmen der Arbeit, aufgrund von theoretischen Überlegungen, sowie auf der Basis von Untersuchungen Dritter ein Vorschlag für eine praxisnahe Methode zur Bestimmung des Biogas- bzw. Methanertrags abgeleitet.

### 10.1 Probennahme und Probenlagerung

Die Probennahme als kritischster Punkt der Analytik ist umfangreich im Bereich der Abfallwirtschaft und Futtermittelerzeugung untersucht und beschrieben worden. Da der Einfluss entsprechend hoch sein kann, ist unbedingt darauf zu achten, dass die Probennahme nach den entsprechenden Vorschriften durchgeführt wird. Hier sind insbesondere folgende Vorschriften zu beachten:

- VDI 4630,
- Methodenbuch zur Kompostanalytik der Gütegemeinschaft Kompost e.V.,
- PN 98 der Länderarbeitsgemeinschaft für Abfall,
- Methodenbuch zur Untersuchung von Futtermitteln des Verbandes der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalten.

Da die Vorschriften, insbesondere für die Beprobung von Energiepflanzen, nur geringfügig voneinander abweichen, ist es nicht entscheidend, welche Vorschrift zum Einsatz kommt. Nach allen genannten Vorschriften können repräsentative Proben erzeugt werden. Bei Siedlungsabfällen sollten die Vorschriften der PN98 angewendet werden. Zusätzlich muss sich auf eine einheitliche Nomenklatur der Proben geeinigt werden. An dieser Stelle wird die Definition der Proben aus dem Methodenbuch zur Kompostanalytik der Bundesgütegemeinschaft Kompost (§2: Probennahme- und Analyseverordnung für Düngemittel, Sekundärrohstoffdünger, Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate) vorgeschlagen:

- **Partie (Charge):** Menge einer zu beprobenden Grundgesamtheit, die sich nach Beschaffenheit, Kennzeichnung und räumlicher Zuordnung als eine Einheit darstellt.
- **Einzelprobe:** ist die Teilmenge einer Partie, die durch einen Entnahmevergang gebildet wird.
- **Sammelprobe:** ist die Gesamtmenge der einer Partie entnommenen Einzelproben.
- **Endprobe (Originalprobe):** ist eine für die Untersuchung bestimmte Teilmenge einer Sammelprobe.

Die Ausführungen in Kapitel 4.1.2 zeigen, dass eine nicht fachgerechte Probenkonservierung zu hohen Energieverlusten führen kann. Eine genaue Bezifferung der Trockenmasseverluste in Bezug auf die Temperaturerhöhung ist für Futtermittelsilagen von Honig [HONIG 1979] ausgearbeitet worden. Zur Zeit wird an der Uni Rostock untersucht, inwiefern eine unzureichende aerobe Stabilität zu TM-Verlusten und somit zu geringeren Methanerträgen im Biogasprozess führt. Darüber hinaus ist nicht bekannt, in welchem Umfang diese Erkenntnisse von Honig auf andere Energiesilagen oder Bioabfälle übertragbar sind. Demnach sind die Proben grundsätzlich bei 4°C zu lagern. Bei einem Überschreiten der Lagerzeit von 10 Tagen ist die Probe bei -18°C zu lagern. Allerdings kann diese Art der Lagerung zu einem Aufschluss der Biomasse und damit zu einem erhöhten Biogasertrag führen.

## 10.2 Probenaufbereitung

Der Einfluss der **Trocknung** auf die Probe kann sehr unterschiedlich sein. Zum einen beeinflusst der pH-Wert die Flüchtigkeit der wertgebenden Komponenten entscheidend. Zum anderen ist die Flüchtigkeit sehr stark abhängig von der Matrix der Probe. Da Ergebnisse über die Flüchtigkeit der Komponenten derzeit nur aus dem Bereich der Maissilagen vorliegen (vgl. Kapitel 8.3), der wertgebende Anteil der flüchtigen Komponenten aber sehr hoch sein kann und zusätzlich die Bestimmung mit einem sehr hohen Aufwand verbunden ist, muss bei einem praxisnahen Testsystem für Biogaserträge unbedingt auf das Trocknen der Proben verzichtet werden.

Ähnlich verhält es sich mit dem **Zerkleinern** der Proben vor der Bestimmung des Gasertrags. Die in Kapitel 8.2 dargestellten Untersuchungen zeigen, dass die Zerkleinerung zu einem Aufschluss, verbunden mit einer Erhöhung des Biogasertrags, führt. Aus diesem Grund ist eine Zerkleinerung des Materials auch zu Homogenisierungszwecken für eine praxisnahe Biogasertragsbestimmung unbedingt zu vermeiden. Eine homogene Probe ist deshalb aus heterogenen Gemischen mit hoher Korngröße nur durch eine Erhöhung der Probeneinwaage zu gewährleisten. Um vergleichende Laboruntersuchungen (z.B. zur Untersuchung des Einflusses von Enzymen auf die Biogasausbeute) durchzuführen, ist es notwendig, durch eine Korngrößenklassierung ein gleiches Korngrößenband der zu vergleichenden Proben herzustellen. Ist dennoch eine Zerkleinerung notwendig, zum Beispiel bei Einsatz von nicht silierten Ganzpflanzen, ist darauf zu achten, dass keine Flüssigkeit verloren geht und dass Erwärmungseffekte während der Zerkleinerung so weit wie möglich vermieden werden.

## 10.3 Testverfahren

Die Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen den theoretischen Biogaserträgen und den praktischen Biogaserträgen zeigen, dass die derzeit vorhandenen Modelle für Energiepflanzen nicht ausreichen, um den Biogasertrag aus der stofflichen Zusammensetzung zu berechnen. Dies ist auch dadurch zu begründen, dass es sich bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung um Methoden mit nicht ausreichender Genauigkeit handelt. Die Untersuchung der stofflichen Zusammensetzung von Energiepflanzen mittels NIRS beruht auf einer Korrelation zwischen dem reflek-

tierten Spektrum der Nah-Infrarot-Wellen und der stofflichen Zusammensetzung aus der chemischen Analytik. Die Unsicherheiten aus dieser Korrelation gehen damit in die Schätzung des Biogasertrags aus dem NIRS-Ergebnis ein. Auch die Modelle verschiedener anderer Wissenschaftler [AMMON 2007; KAISER 2008] zeigen, dass in diesem Bereich Forschungsbedarf besteht. Dies liegt im Wesentlichen daran, dass die bakterielle Verfügbarkeit des Kohlenstoffs nicht abschließend untersucht worden ist. Das Methanertragswertmodell von Ammon [AMMON 2007] bedarf, um in der Praxis Anwendung zu finden, weiterer Verbesserung und vor allem auch eine Adaption auf andere Energiepflanzen. Die besseren Korrelationen im Modell von Kaiser [KAISER 2008] beruhen auf Daten aus der Differenz zwischen Input und Output des Substrates und schließt damit die Untersuchung der Verdaulichkeit nicht mit ein. Erste Ansätze, den Gehalt an Lignin in die Modelle als negativen Einfluss aufzunehmen, erscheinen sinnvoll und sollten weiter verfolgt werden.

Die mangelnde Übertragbarkeit der Methanerträge aus den Analysen des CSB beruht im Wesentlichen auf der fehleranfälligen Methode zur Bestimmung des CSB. Während die Bakterien nicht in der Lage sind, bei Energiepflanzen den gesamten enthaltenen Kohlenstoff zu Methan zu reduzieren, werden durch das Kaliumdichromat alle Bestandteile oxidiert, so dass die Ergebnisse nicht direkt übertragbar sind. Der Fehler bei der Bestimmung des CSB aus einer Feststoffprobe resultiert im Wesentlichen daraus, dass die Probe zur Bestimmung getrocknet werden muss, um anschließend eine Zerkleinerung zu einer pulverförmigen Matrix durchführen zu können. Die so vorbehandelte Probe wird anschließend resuspendiert und aus dieser Suspension wird der CSB bestimmt. Fehler resultieren zum Beispiel aus der Flüchtigkeit einiger Komponenten oder der mangelnden Homogenisierung in der Suspension aufgrund von Verwirbelung und Absinken der Komponenten. Anders kann sich der Sachverhalt darstellen, wenn die zu untersuchenden Proben aus anderen Bereichen stammen. Sollten die Proben im Wesentlichen aus flüssigen organischen Komponenten bestehen, die sehr gut bakterienverfügbar vorliegen, so ist der CSB durchaus geeignet, den Methanertrag durch das theoretische Modell zu bestimmen. Die Anwendung des gelösten CSB zur Abschätzung der Gaserträge fand in zahlreichen Forschungsprojekten [FRITZ 2008B] statt und liefert hier reproduzierbare Ergebnisse.

Auch die Bestimmung des TOC zur Beurteilung des Gasbildungspotentials von Energiepflanzen liefert keine befriedigenden Ergebnisse. Der Grund hierfür liegt in der fehlenden Beurteilung der bakteriellen Verfügbarkeit des Kohlenstoffs durch die Analyse des TOC.

Solange diese Probleme bei der Bestimmung von theoretischen Biogaserträgen bestehen, sind praktische Versuche unvermeidbar. Praktische Untersuchungen werden auch dann nicht ad absurdum geführt werden, wenn die Korrelationen zwischen dem theoretischen und dem praktischen Biogasertrag verbessert worden sind, da für jede Probenmatrix eigene Korrelationen erarbeitet werden müssen und immer wieder von Standardsubstraten abweichende Einsatzstoffe untersucht werden müssen. Demnach sind derzeit die theoretischen Berechnungsmodelle nur zur groben Abschätzung von Gaserträgen wie zum Beispiel bei der vorläufigen Auslegungsplanung von Anlagen zu verwenden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die praktischen Verfahren zur Bestimmung des Biogasertrags auch in Zukunft einen hohen Stellenwert haben und weiter Verwendung finden werden.

### 10.3.1 Bezugsbasis

Aus der Wahl der Bezugsbasis ergibt sich die begleitende Analytik der Substrate. Am weitesten verbreitet ist die Bezugsbasis der **organischen Trockenmasse** (oTM), bestimmt als Glühverlust bei 550°C. Sie eignet sich am ehesten für Substrate, die zum größten Teil aus Feststoff bestehen. Nachteilig wirkt sich bei der Bestimmung aus, dass die flüchtigen organischen Komponenten, aufgrund der vorherigen Trocknung des Materials, verloren gehen. Da diese Komponenten einerseits einen hohen Einfluss auf den Biogasertrag haben und andererseits unterschiedlich flüchtig sind, existieren verschiedene Verfahren zur Trockenmassekorrektur. Wenn diese durchgeführt wird, ist eine Methode zu wählen, bei der Ammoniak, die Alkohole als Summenparameter, Milchsäure und alle weiteren flüchtigen organischen Säuren als Summenparameter erfasst werden. Neuere Korrekturformeln [WEIßBACH 2007A; WEIßBACH 2007B] weisen dem 1,2-Propandiol eine Sonderstellung zu, indem sie eine zusätzliche Analyse fordern und eine Flüchtigkeit des Stoffes von 70 % annehmen. Wichtig ist, dass eine Korrektur der Trockenmasse zu einer Verringerung des Biogas- bzw. Methanertrags führt. Dies kommt dadurch zustande, dass bei gleichbleibendem Gasertrag und durch die Trockenmassekorrektur der spezifische Gasertrag sinkt.

Zu beachten für die Auswertung und Berichtlegung ist, dass bei den Angaben der organischen Trockenmasse darauf hingewiesen wird, dass eine Korrektur erfolgt ist. Dies erfolgt in der Regel durch den Exponenten  $k$ .

Um Verwirrungen um dieses Korrekturverfahren unter Praktikern zu vermeiden, ist es ratsam, die Ergebnisse für Betreiber auch auf die Frischmasse zu beziehen. Die Vorteile der Bezugsgröße Frischmasse liegen in der nicht notwendigen Korrektur und der besseren Möglichkeit zur Bilanzierung in Bezug auf die Optimierung der Biogasanlage und des Energiepflanzenbaus.

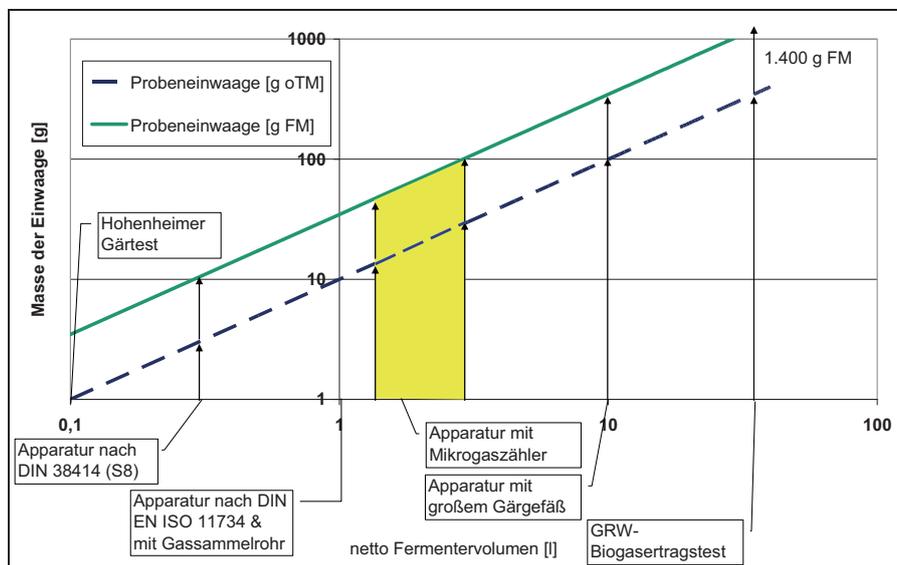
Unabhängig von der Bezugsgröße ist bei allen Angaben des Biogas- bzw. Methanertrags darauf hinzuweisen dass, das Gasvolumen auf Normbedingungen korrigiert worden ist und eine Korrektur des Gasvolumens auf trockenes Gas erfolgte. Dies kann wiederum durch den Exponenten  $tr$  für trockenes Gas und einem tiefgestellten  $N$  für die Korrektur auf Normvolumen erfolgen.

### 10.3.2 Technische Realisierung

Für ein möglichst praxisnahes Testverfahren sind einige Rahmenbedingungen aus der derzeit realisierten Praxis der Biogastechnologie abzuleiten. Eindeutig lässt sich aus den Untersuchungen an Praxisanlagen der Temperaturbereich ableiten. Der Großteil der Anlagen wird demnach im mesophilen Temperaturbereich betrieben, so dass dieser sich für einen praxisnahen Test anbietet. Bis auf wenige Ausnahmen im Bereich der Trockenvergärung werden

die Praxisanlagen in kontinuierlicher Betriebsweise geführt. Bei dem Design eines Testsystems muss insbesondere aufgrund der hohen Verweilzeiten in Praxisanlagen ein Kompromiss eingegangen werden. Um den Aufwand in vertretbarem Rahmen zu halten, kann daher nur der Batchtest zur Anwendung kommen. Allerdings können in einem derartigen Testsystem nur Aussagen über die Gasausbeute und die Bildungskinetik des Gases unter diskontinuierlichen Bedingungen getroffen werden. Fragestellungen zur Belastbarkeit des Systems und Auslegungsparametern können durch ein Testsystem im Batchbetrieb nicht beantwortet werden. Zusätzlich kann aus den Untersuchungen der Praxis geschlossen werden, dass eine „Nassfermentation“ (Trockenmasseanteile im Fermenter <10 %<sup>1</sup>) mit den Vorteilen, die das Verfahren bietet, zum Einsatz kommen sollte. Abschließend zeigt die Untersuchung der Praxis, dass die Substrate nur sehr selten einer Aufarbeitung, wie im Labormaßstab oft notwendig ist, unterzogen werden. Aus diesem Grund muss ein praxisnahes Testsystem hier die Möglichkeit bieten, Originalproben zum Einsatz zu bringen.

Um eine repräsentative Probe ohne Aufarbeitung gewährleisten zu können, ist demnach eine hohe **Probeneinwaage** notwendig. Diese kann nur in entsprechenden Fermentern eingesetzt werden, die über ein hohes Volumen verfügen. Es bieten sich Fermenter an, die ein Volumen von mindestens 30 l besser noch 60 l besitzen. Zusätzlich bieten hohe Probeneinwaagen den Vorteil einer daraus resultierenden hohen Biogasmenge. Hier steht täglich so viel Biogas zur Verfügung, dass eine tägliche Volumen- und Konzentrationsbestimmung mit relativ einfacher und damit auch kostengünstiger Technik möglich ist. Eine Übersicht über die mögliche Probeneinwaage unterschiedlicher Testsysteme zeigt die folgende Abbildung.



**Abbildung 10.1: Theoretisch mögliche Einwaage der Probenmasse in verschiedenen Testsystemen (Angaben der Frischmasse beziehen sich auf 28,8 Masse-% organischer Trockenmasse in der Frischmasse)**

Auf Testsysteme, welche die Menge an gebildetem Biogas durch eine Druckerhöhung im Fermenter bilanzieren, ist aufgrund von möglichen Feedbackhemmungen und dem hohen

<sup>1</sup> keine offizielle Definition, sondern aus eigenen Erfahrungen und nach Maßgaben der VDI 4630

Risiko von Undichtigkeiten zu verzichten. Auch befindet sich derzeit kein System auf dem Markt, welches eine ausreichende Druckdifferenz gewährleisten kann und zusätzlich noch eine Bestimmung des Methangehaltes im Biogas möglich macht. Die meisten Systeme sind auf eine Gaszehrung ausgelegt und können demnach eine höhere negative Druckdifferenz als eine positive Druckdifferenz aufzeichnen. Bei Systemen, die bei vorgegebenen Drücken einen Teil des Biogases ablassen, kann die Zusammensetzung des Biogases in der Regel nicht bestimmt werden. Zusätzlich sind sicherheitstechnische Aspekte zu bedenken, da das Biogas sich in dem Raum, in dem sich die Testapparaturen befinden, anreichert.

Besonders bei hohen Fermentervolumina ist auf eine ausreichende **Durchmischung** zu achten. Sie dient der gleichmäßigen Temperaturverteilung im Fermenter, dem besseren Entgasen des Biogases und der Vermeidung partieller Hemmkonzentrationen durch Intermediär- und Endprodukte. Zusätzlich zur Optimierung der Durchmischungstechnologie ist die Beeinflussung der Viskosität im Fermenter zur Verbesserung der Durchmischung möglich. Unter optimalen Bedingungen reicht eine arbeitstägige Durchmischung von wenigen Minuten aus.

Die **Bestimmung der Gasmenge** ist insofern problematisch, als alle Volumenmessgeräte auf einen Volumenstrombereich kalibriert sind. Soll die entstehende Gasmenge kontinuierlich gemessen werden, muss sichergestellt werden, dass immer der Volumenstrom vorliegt, auf den das Messgerät kalibriert ist. Da die Biogasbildungskinetik bzw. der Volumenstrom der Gasbildung zeitlich sehr differiert, gestaltet sich diese Aufgabe sehr schwierig. Eine Möglichkeit zur einfachen technischen Lösung kann mit dem Kompromiss einer quasikontinuierlichen Volumenmessung erreicht werden. Dies wird praktisch durch die Zwischenspeicherung des Biogases und der Analyse an einer externen Messstation realisiert. Durch die Pumpe des Messgerätes zur Konzentrationsbestimmung und die Pumpe zur Entleerung des Biogasspeichers können konstante Volumenströme erzeugt werden, die mit dem Messbereich eines Gerätes zur Volumenerfassung übereinstimmen. Wie die Untersuchungen in dieser Arbeit gezeigt haben, sind Trommelgaszähler durch die sehr genaue Messung gut geeignet. Volumenmessgeräte mit Kippzählern weisen hingegen keine Linearität im kalibrierten Messbereich auf, sodass bei einer oft verwendeten Einpunktkalibrierung höhere Abweichungen in der Messgenauigkeit auftreten können.

Die **Gasdichtigkeit** eines anaeroben Testsystems, in dem das gebildete Gas die Messgröße ist, ist von entscheidender Bedeutung für eine hohe Genauigkeit. Grundsätzlich sollte bei dem Versuchsaufbau darauf geachtet werden, dass so wenig Verbindungsstellen wie möglich vorgesehen werden. Soweit möglich, sollten Öffnungen des Fermenters unter der Flüssigkeitsoberfläche liegen, und bei notwendigen Trennungen (zum Beispiel zwischen Gasspeicher und Fermenter) sollten automatisch schließende Ventile Verwendung finden. Nach dem Aufbau des Testsystems muss jeder Fermenter auf Gasdichtigkeit geprüft werden. Zusätzlich hat sich als sehr nützlich erwiesen, die Sauerstoffkonzentration im Biogas zu analysieren. Dadurch können Undichtigkeiten sehr gut festgestellt werden und entsprechende Fermenter aus dem Versuch entfernt und einer Revision unterzogen werden. Somit kann bei jeder Messung der Gaszusammensetzung eine Kontrolle auf Dichtigkeit erfolgen. Durch das Spülen des Fermenters mit Stickstoff nach Ansatz eines Versuches sollte die Sauerstoffkon-

zentration unter 1 Vol-% gesenkt werden. Erhöht sich die Sauerstoffkonzentration im Laufe des Versuchs auf über 2 Vol-%, ist der Versuch aus der Auswertung zu nehmen und der Versuchsaufbau auf Undichtigkeiten zu überprüfen.

Zur Bestimmung der **Biogaszusammensetzung** haben sich IR- bzw. elektrochemische Messverfahren bewährt. Höhere Genauigkeiten werden dagegen mit gaschromatographischen Methoden erreicht. Hier stehen allerdings hohe Investitionskosten und die relativ aufwendige Messprozedur dem Einsatz entgegen. Wichtig für alle Messgeräte ist eine regelmäßige, im besten Fall tägliche Überprüfung der Messgenauigkeit mit bedarfsbedingter Kalibrierung.

### 10.3.3 Anforderungen an das Inokulum

Das Inokulum hat einen vielseitigen Einfluss auf den Biogasertrag. Es liefert die Startpopulation an Mikroorganismen und für deren weitere Entwicklung notwendige Mineralstoffe. Außerdem besitzt es ein Restgaspotential, nimmt Einfluss auf die Viskositätsverhältnisse im Fermenter, kann Hemmstoffe enthalten und kann Gas durch Sorption aufnehmen. Diese Einflüsse sind bei Versuchen zum Gasbildungspotential entsprechend zu vereinheitlichen oder im besten Falle zu eliminieren.

Die VDI 4630 schlägt vor, Klärschlamm aus einer kommunalen Kläranlage zu verwenden, welcher keiner offensichtlichen Hemmung unterliegt. Dieser Vorgabe wurden bei der Entwicklung des GRW-Biogasertragstest aus folgenden zusätzlichen Gründen Folge geleistet:

- Der Impfschlamm aus einer kommunalen Kläranlage ist aufgrund der Vielzahl der Inputstoffe an eine große Bandbreite von Einsatzstoffen adaptiert.
- Durch die hohen Fermentervolumina der Faultürme in den Kläranlagen (in Göttingen über 8.000 m<sup>3</sup>) ist ein einheitliches Inokulum über einen großen Zeitraum gewährleistet.
- Zusätzlich kann das Kriterium der VDI 4630, welches besagt, dass mehr als 50 Masse-% der Trockenmasse im Inokulum organische Trockenmasse sein soll, sehr gut eingehalten werden.

Dennoch ist es selbst ohne die derzeit praktizierte Wasserzugabe in die Fermenter das Kriterium der VDI 4630, dass 1,5 bis 2 Masse-% der organischen Trockenmasse im Fermenter aus dem Inokulum stammen soll, nur sehr schwer einzuhalten. Hier rangiert der GRW-Biogasertragstest weit unter den von der Norm geforderten Werten. Dieses Kriterium ist aber insofern wichtig, als dadurch eine Vereinheitlichung der Bakteriendichte im Fermenter erreicht werden soll. Grundsätzlich erscheint es sinnvoll, dass in jedem Versuchsansatz die gleiche Bakteriendichte vorliegt. Aus diesem Grund sollte das Inokulum vor jedem Ansatz untersucht, und der Gehalt an organischer Trockenmasse durch die Steuerung des Verhältnisses zwischen Inokulum und Wasser eingestellt werden. Allerdings

bleibt vorerst offen, wie gut der Zusammenhang zwischen organischer Trockenmasse und der Bakteriendichte im Inokulum ist.

Wegen des hohen Einflusses des Inokulums auf den Gärtest ist bei der Nutzung des Klärschlammes auf folgende Vorgaben zu achten. Dies ist von hoher Bedeutung, da es nicht möglich ist, ein einheitlich herangezogenes Inokulum in allen Laboren zu verwenden. Eine Standardisierung kann in Grenzen dadurch gewährleistet werden. Zunächst muss der Klärschlamm bei einer Temperatur von 37°C mindestens sieben bis zehn Tage vorinkubiert werden, um das Restgaspotential zu senken. Zur Vermeidung von Hemmeffekten durch Feedbackprodukte muss die Konzentration der organischen Säuren und die des Ammoniakstickstoffs regelmäßig kontrolliert werden. Der Anteil an flüchtigen organischen Säuren, bestimmt als Essigsäureäquivalent, darf eine Konzentration von 500 mg pro Liter nicht überschreiten. Diese Konzentration an organischen Säuren würde, unterstellt man zur Vereinfachung, dass diese aus Ethansäure oder 2-Hydroxypropansäure bestehen, einem Restgaspotential von 373 ml l<sup>-1</sup> Inokulum entsprechen. Die Konzentration der organischen Säuren im Inokulum wird sehr niedrig gewählt, da durch die Silage ein hoher Anteil an organischen Säuren in das System eingebracht wird. Der Ammoniumgehalt im Inokulum sollte dagegen einen Wert von 20 mg pro Liter nicht überschreiten. Zur Sicherstellung dieser Grenzwerte ist bei einer Größe der Vorzuchtbehälter von ca. 8.000 m<sup>3</sup> der Gehalt an organischen Säuren vor jedem Ansatz und die Konzentration an Ammonium bei jedem dritten Ansatz, aber mindestens einmal im Quartal, zu bestimmen. Zusätzlich ist, wie von der VDI 4630 gefordert, die Untersuchung eines Standards, welcher einen gewissen Gasertrag erreichen muss, sinnvoll. Hier bietet sich mikrokristalline Cellulose an. Diese hat nicht nur den Vorteil, dass der Abbau leicht verzögert über ca. 25 Tage verläuft, sondern auch, dass das theoretische Potential ermittelbar ist und dadurch die Ergebnisse aus den Referenzproben einem möglichen Korrekturverfahren (vgl. zum Beispiel Kapitel 8.5.4) zur Verfügung stehen. Das Kriterium der Norm, dass von dem theoretischen Biogasertrag der Cellulose von 829,4 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM, aufgrund des 10 Vol-% Anteils, der für den Bakterienanabolismus verbraucht wird, tatsächlich mindestens 80 Vol-% (592 l<sub>N</sub> kg<sup>-1</sup> oTM) gebildet werden müssen, hat sich in den vorliegenden Untersuchungen als sehr praktikabel und deshalb als guter Indikator für die Aktivität des Inokulums herausgestellt.

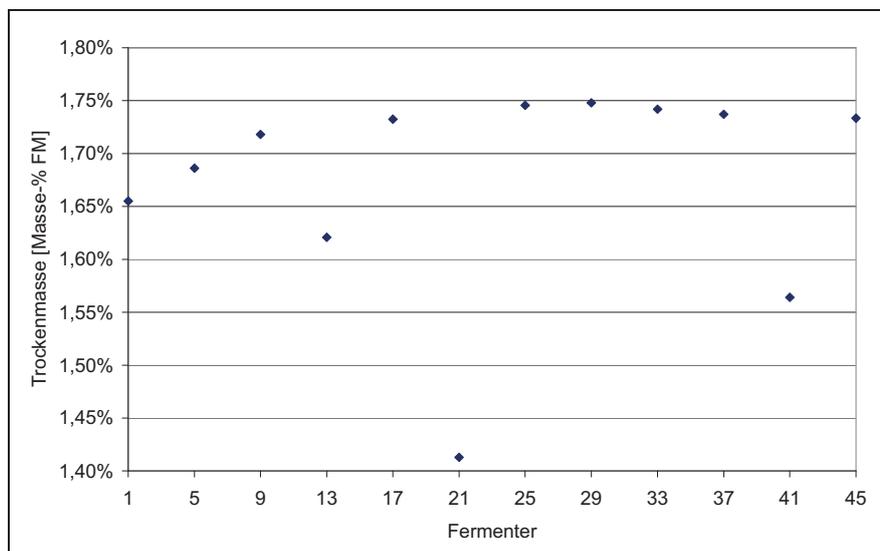
Die Untersuchungen des Inokulums in Göttingen haben gezeigt, dass eine hohe Differenz zwischen den Literaturwerten zur minimalen Mikronährstoffversorgung und der tatsächlichen Konzentration an Mikronährstoffen vorliegt. Da die Literaturangaben aus dem Bereich der Abwasserbehandlung stammen, sind diese mit einer gewissen Skepsis zu betrachten, müssen aber dennoch zunächst als Grundlage für weitere Arbeiten dienen. Auf diesem Gebiet wird im Moment an vielen Forschungseinrichtungen mit Hochdruck gearbeitet, weshalb das vorgeschlagene Vorgehen zunächst weiteren Untersuchungen unterzogen werden sollte und neuesten Erkenntnissen angepasst werden muss. Ähnlich des Vorgehens der ISO 11743 sollte der Mikronährstoffgehalt im Fermenter den in Tabelle 10.1 angegebenen Mindestkonzentrationen durch die Zugabe entsprechender Substanzen angepasst werden. Die Werte der Tabelle sind ausschließlich aus Literaturangaben abgeleitet.

**Tabelle 10.1: Mindestbedarf an Mikronährstoffen nach [SAHM 1982, BISCHOFBERGER 2005]**

Nährstoff	Minimumgehalt im Fermenter [ $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$ ]	Zuzugebendes Ausgleichspräparat
Kobalt	0,06	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Molybdän	0,05	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Nickel	0,006	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Selen	0,008	$\text{Na}_2\text{SeO}_3$
Chrom	50	
Mangan	50	$\text{MnCl}_2$
Blei	200	

Die Konzentration der Mikronährstoffe ist bei ähnlichen Probenmatrixen halbjährlich aus einer Mischprobe aller Fermenter nach Ende des Versuchs zu bestimmen und im darauf folgenden halben Jahr bei jedem Versuch durch Zugabe einer Nährstoffmischung auf die Mindestkonzentration anzuheben. Dadurch kann sichergestellt werden, dass in jedem Versuchsansatz annähernd die gleichen Mikronährstoffe zur Verfügung stehen.

Bei der Abfüllung des Inokulums ist auf eine gleich bleibende Homogenität zu achten. Dies ist insbesondere bei dem GRW-Biogasertragstest mit großen Fermentervolumina von entscheidender Bedeutung und stellt eine besondere Aufgabe dar. An allen drei Standorten hat sich mittlerweile die Nutzung eines IBC-Containers bewährt. In diesem kann der Transport des Inokulums, die Vorinkubation und die Abfüllung des Inokulums in die Fermenter erfolgen. Durch eine kontinuierliche Durchmischung mittels Propellerrührwerk kann eine homogene Abfüllung gewährleistet werden. Abbildung 10.2 zeigt die Trockenmassegehalte während der Abfüllung des Inokulums in die jeweiligen Fermenter aus Versuchen in Göttingen.


**Abbildung 10.2: Verlauf der Trockenmasse im Inokulum in den Fermentern**

Bis auf zwei Ausreißer liegt die Trockenmasse des Impfmateri als, und damit verbunden die Bakterienmasse, im gleichen Bereich. Zu Beginn der Entnahme scheint das Inokulum leicht dünnflüssiger zu sein.

Zur Vorbehandlung des Inokulums sollte zusätzlich eine Entfernung von Fremdstoffen erfolgen. Hier reicht es aus, bei der Abfüllung des Inokulums die Störstoffe mit einem Sieb geringer Maschenweite (< 4 mm) zurückzuhalten.

### 10.3.4 Anforderungen an die Versuchsdurchführung

Jede Untersuchung sollte mindestens in Dreifachbestimmung durchgeführt werden. Zu Beginn der Untersuchung wird das Inokulum zusammen mit der Probe und unter eventueller Zugabe von Wasser in die Fermenter eingewogen. Klärschlamm erfüllt diese Bedingung der VDI 4630 in der Regel sehr gut. Kann nicht auf die Zugabe von Wasser in den Fermenter verzichtet werden, muss das zusätzliche Potential zur Löslichkeit von Biogaskomponenten berücksichtigt werden. Dies kann zum Beispiel durch das in der Arbeit vorgestellte Korrekturverfahren erfolgen (vgl. Kapitel:8.5.4).

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass die beiden Kriterien der VDI 4630 zum Verhältnis zwischen Inokulum und Probe und den Gaserträgen, die letztlich aus dem Inokulum bzw. der Probe resultieren, selbst bei einem Inokulum mit einem sehr geringen Restgaspotential ( $V_{BG} = 1 \text{ l}_N \text{ kg}^{-1} \text{ FM}$ ) nur sehr schwer zu erzielen sind. Soll tatsächlich erreicht werden, dass mindestens 80 Vol-% des gebildeten Biogases aus der Probe hervorgehen, muss das Verhältnis zwischen der organischen Trockenmasse aus der Probe und der organischen Trockenmasse aus dem Inokulum höher gewählt werden. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass dieses Kriterium nur als grobe Hilfestellung dient und keine Aussage über die biologische Prozessstabilität des Versuches liefert. Für den GRW-Biogasertragstest ist es aus den Erkenntnissen der Untersuchung möglich, mit einem Belastungsverhältnis zwischen 1 und 2 zu arbeiten.

Ein Vorteil der hohen Menge an Inokulum im GRW-Biogasertragstest ist, dass die Einwirkung von geringen Mengen an Luftsauerstoff keine negativen Folgen auf das Testergebnis haben. Lediglich nach dem Abfüllen von Inokulum und Substrat in den Fermenter ist eine Verdrängung des Luftsauerstoffes durch ein Inertgas (meist Stickstoff) aus dem Kopfraum des Fermenters notwendig. Geschieht dies nicht, wird zunächst der gesamte im Kopfraum enthaltene Sauerstoff zur Oxidation des Kohlenstoffs verwendet, bevor der Kohlenstoff reduziert werden kann. Dadurch wird der Methanertrag stark beeinflusst.

Insbesondere bei Fermentern mit einem so hohen Volumen, wie sie im GRW-Biogasertragstest eingesetzt werden, ist ein Durchmischen notwendig. Nähere Untersuchungen zum Einfluss der Rührintensität auf den Biogas- bzw. Methanertrag fehlen derzeit. Zunächst wurde zur Vereinheitlichung arbeitstäigig 3 Minuten durchmischet.

Nach der VDI 4630 ist der Versuch zu beenden, wenn die Biogasrate unter den Wert von 1 Vol-% des bis dahin gebildeten Biogases sinkt. Da viele Labore in den letzten Tagen des

Versuchs nicht mehr täglich das Biogasvolumen bestimmen, ist die Einhaltung des Kriteriums oft nur sehr schwierig möglich. Die Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass nur vereinzelte Proben dieses Kriterium nach 35 Tagen nicht erreicht haben, sodass hier abweichend von der Norm ein fester Endzeitpunkt für den Vergärungsversuch vorgeschlagen wird. Wie in Kapitel 8.12 dargestellt, empfiehlt es sich, den Biogasertrag nach 35 Tagen anzugeben. Zu beachten ist dabei, dass zum Ende des Versuches mehr Biogas in den Nullproben gebildet werden kann als in den Fermentern mit Probe. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Proben analysiert werden, die einer schnellen Abbaukinetik unterliegen. Rechnerisch wird dadurch der Biogasertrag reduziert. Da dies nur eine Folge der mathematischen Auswertung ist und nicht auf das tatsächliche Biogasbildungspotential zurückzuführen ist, muss an dieser Stelle der höchste Biogasertrag angegeben werden. Abbildung 10.3 stellt diesen Fall schematisch dar.

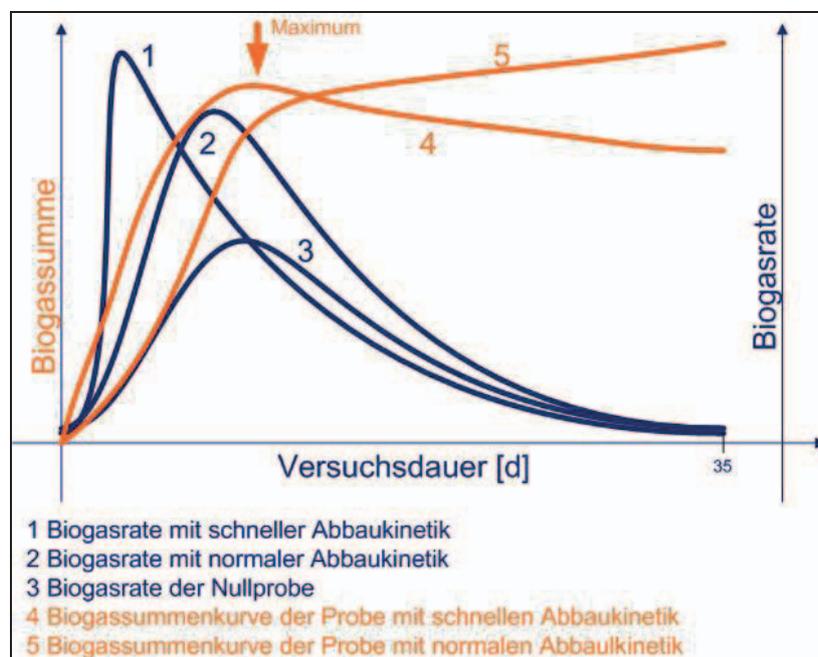
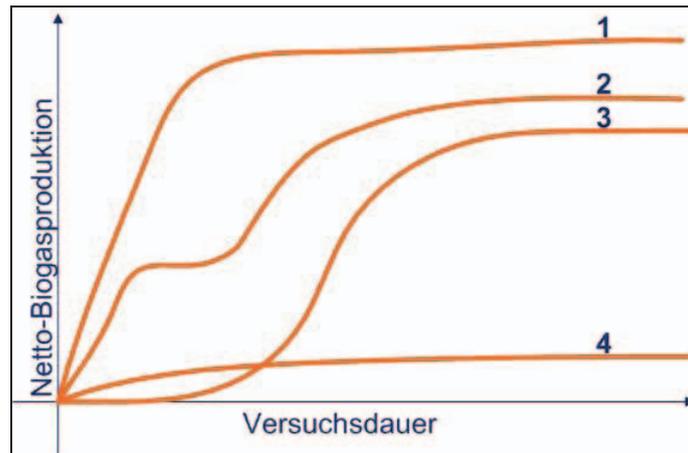


Abbildung 10.3: Verschiedene Biogasbildungskinetiken und deren Einfluss auf die Auswertung

### 10.3.5 Anforderungen an die Versuchsauswertung

Wie in den oben beschriebenen Abschnitten deutlich wird, ist die Beurteilung, inwieweit ein Prozess gestört ist, insbesondere durch mangelnde wissenschaftliche Erkenntnisse sehr schwer, ja sogar nahezu unmöglich. Alle oben beschriebenen Vorsorgemaßnahmen zur Verringerung der Hemmung können nicht verhindern, dass ein Prozess einer Hemmung unterliegt. Um dennoch alle starken Hemmungen des Prozesses erkennen zu können, empfiehlt sich die Betrachtung der Kinetik der Biogassummenkurven. Abbildung 10.4 stellt mögliche Biogasbildungskinetiken dar. Dabei zeigt die Kurve 1 eine offensichtlich ungehemmte Biogasbildung. Während die Biogasbildung in Kurve 2 und 3 einer Hemmung zu Beginn oder in Mitte der Untersuchung unterliegt. Die Kinetik der Kurve 4 deutet auf einen stark gehemmten Abbau bis zu einem biologisch inerten Substrat hin.



**Abbildung 10.4: Beispielhafte Biogaskinetik**

Deshalb sind Versuche mit zu starker Lag-Phase am Anfang (Kurve 3) oder in der Mitte (Kurve 2) der Untersuchung oder stark gehemmte Untersuchungen (Kurve 4) mit niedrigeren Konzentrationen an Substrat zu wiederholen. Zeigen die Wiederholungen der Untersuchung erneut ähnliche Kinetiken, ist das Substrat als „nicht für die Vergärung geeignet“ zu deklarieren.

Nachdem das Volumen des Biogases bestimmt worden ist, muss es als erstes auf das Normvolumen und um den Anteil an Wasserdampf im Biogas korrigiert werden. Da das Biogasvolumen abhängig vom Druck und der Temperatur ist, muss die Druck- und Temperaturmessung an dem Ort erfolgen, an dem die Volumenbestimmung stattfindet. Dies ist im GRW-Biogasertragstest so realisiert worden, dass die Messungen direkt im Gasraum des Trommelgaszählers erfolgen. Die Korrektur erfolgt nach folgender Formel:

$$V_0^{\text{tr}} = V \cdot \frac{(p - p_w + p_{\text{WS}}) \cdot T_0}{p_0 \cdot T}$$

**Formel 10.1**

mit:

$V_0^{\text{tr}}$  = Volumen des trockenen Gases [ml]

$V$  = abgelesenes Volumen des Gases [ml]

$p$  = Druck in der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]

$p_w$  = Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes [hPa]

$p_{\text{WS}}$  = Druck der Wassersäule im Volumenmessgerät [hPa]

$T_0$  = Normtemperatur [K]

$p_0$  = Normdruck [hPa]

$T$  = Temperatur des Faulgases [K]

Übt die Flüssigkeitssäule der Sperrflüssigkeit im Volumenmessgerät einen entscheidenden Druck aus, so muss zu dem gemessenen Druck im Kopfraum des Messgerätes noch dieser Druck addiert werden. Für Trommelgaszähler liegt dieser Druck je nach Modell konstant zwischen 10-20 hPa. Zusätzlich ist in die Formel 10.1 die Korrektur um den im Biogas

enthaltenen Wasserdampf integriert. Dazu wird vom gemessenen Gesamtdruck der Partialdruck des Wassers abgezogen. Der Partialdruck des Wassers ist, wie in Kapitel 8.15 ausgeführt, hauptsächlich von der Temperatur und vom Sättigungsgrad des Gases abhängig. Dieser kann mit Hilfe der beiden Parameter aus dem h,x-Diagramm abgelesen werden. Ist das Biogas zu 100 % mit Wasserdampf gesättigt, spricht man an Stelle des Partialdrucks vom Dampfdruck des Wassers. Unter Beachtung der verschiedenen Annahmen und Näherungen kann der Wasserdampfdruck durch die verschiedenen Gleichungen (vgl. Tabelle 8.22) in Abhängigkeit zur Temperatur berechnet werden.

Einen sehr hohen Einfluss auf den Methanertrag, aber keinen Einfluss auf den Biogasertrag hat die Kopfraumkorrektur. Da Methan die wertgebende Komponente im Biogas ist, ist eine Korrektur unbedingt durchzuführen. Einen weiteren Vorteil, den die Kopfraumkorrektur mit sich bringt, ist die Korrektur der Konzentrationsmessung der Biogasbestandteile um den Feuchtegehalt. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn durch die Kopfraumkorrektur die gemessenen Konzentrationen der Biogasbestandteile auf 100 % (nach Formel 4.5) anteilig extrapoliert werden.

Ein Einfluss auf den Biogasertrag erfolgt hingegen durch die Gaslöslichkeit der verschiedenen Biogasbestandteile. Hier ist insbesondere das Kohlenstoffdioxid zu nennen. Wird durch die Nutzung von nicht kohlenstoffdioxidgesättigtem Inokulum durch die Zugabe von Wasser und durch eine Verschiebung des pH-Wertes ein Potential zur Gaslöslichkeit geschaffen, reduziert die erhöhte Gaslöslichkeit den Biogasertrag. Hierzu sind innerhalb der Arbeit zwei Möglichkeiten zur Korrektur erarbeitet und untersucht worden. Als praktische Lösung hat sich die Korrektur des Biogasertrags durch das fehlende Kohlenstoffdioxid in der Referenzprobe erwiesen. Die Korrektur kann nach folgender Formel erfolgen:

$$V_{\text{gelöst.CO}_2} = 2 \cdot \frac{\sum V_{\text{CH}_4}}{n} - \frac{\sum V_{\text{BG}}}{n} \quad \text{Formel 10.2}$$

mit:

$V_{\text{gelöst.CO}_2}$  = in Lösung gegangenes Kohlenstoffdioxid je Fermenter [l]

$V_{\text{CH}_4}$  = Methanertrag je Fermenter [l]

$V_{\text{BG}}$  = Biogasertrag je Fermenter [l]

n = Anzahl der Wiederholungen [-]

Der durch die Formel ermittelte zusätzliche Ertrag muss jedem Fermenter zugerechnet werden, da dieser dem möglichen Löslichkeitspotential an Kohlenstoffdioxid entspricht. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen darin, dass eine Korrektur ohne großen messtechnischen Aufwand möglich ist und dass die Korrekturmethode den Biogasertrag nicht über den theoretischen maximalen Mehrertrag herleitet, sondern nur über den stöchiometrischen Zusammenhang aus dem tatsächlich gemessenen Methanertrag hochrechnet. Damit wird der Verdaulichkeitseinfluss des Standardsubstrates berücksichtigt.

## 10.4 Genauigkeit des Messverfahrens

Die oben beschriebenen Maßnahmen zur Verbesserung der Qualität der Ergebnisse eines praxisnahen Testsystems haben in mehrjährigen, labor- und substratübergreifenden Validierungsuntersuchungen zu den Ergebnissen in Tabelle 10.2 geführt.

**Tabelle 10.2: Testcharakteristika des GRW-Biogasertragstest**

	<b>Silagenprobe (frisch)</b>	<b>Cellulose</b>
Wiederholpräzision [%]	< 5 %	< 7 %
Laborpräzision [%]	---	< 10 %
Vergleichspräzision [%]	< 6 %	< 4 %

Es konnte gezeigt werden, dass auch mit heterogenen Stoffgemengen (Maissilage) durch die hohe Probeneinwaage Ergebnisse erzielt werden können, die hinsichtlich Wiederhol- und Vergleichbarkeit repräsentativ sind. Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine Silage ohne Aufarbeitung repräsentativ in das Testsystem eingewogen werden kann. Weiter kann gezeigt werden, dass der Einfluss zwischen den Versuchen in einem Labor höher ist als die Unterschiede zwischen den Laboren.

## 11 Weiterer Forschungsbedarf

Nachdem in Kapitel 1 die grundlegenden Aufgabenstellungen im Bereich der Biogas-technologie bereits erwähnt worden sind, werden im folgenden Kapitel, die sich aus der vorliegenden Arbeit ergebenden Fragestellungen als weiterer Forschungsbedarf zusammengefasst.

Ebenso wie im Bereich der Energiepflanzen ist es aufgrund der neuen Nutzungswege für Bioabfälle notwendig, die Wissensbasis über die stoffliche Zusammensetzung von Abfällen zu erweitern. Ziel der Energiepflanzenforschung ist es, die stoffliche Zusammensetzung züchterisch so zu verändern, dass die Energiepflanzen für die Nutzung in Biogasanlagen optimiert werden. Dagegen müssen die Kenntnisse über die stoffliche Zusammensetzung von Bioabfällen dazu dienen, die einzelnen Stoffströme der jeweils optimalen Verwertung zuzuführen. Hier sind die Möglichkeiten der thermochemischen und biochemischen Konversion differenziert nach den Qualitätsanforderungen der Inputstoffe in Betracht zu ziehen. Zusätzlich ist nur durch eine genaue Kenntnis der stofflichen bzw. chemischen Zusammensetzung der in Bioabfällen enthaltenen Stoffe ein theoretisches Berechnungsmodell für Biogas- und Methanerträge wie im Energiepflanzenbereich möglich.

Über den Einfluss des Grades der Zerkleinerung von nachwachsenden Rohstoffen auf die Gaserträge existieren zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten. Grundaussage aller Arbeiten ist, dass eine Zerkleinerung des Materials zu einer Erhöhung des Gasertrags führt. Allerdings besteht auch in diesem Bereich weiterhin sehr praxisnaher Forschungsbedarf. Fraglich bleibt, bei welchem Zerkleinerungsgrad ein wirtschaftliches sowie energetisches Optimum zwischen Energieeintrag durch die Zerkleinerung und Energieoutput durch Erhöhung des Gasertrags besteht.

Von einem hohen wissenschaftlichen Interesse, ist der Einfluss der Probenkonservierung bzw. -lagerung auf den Biogasertrag. Hier ist besonders die Konservierung bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Zum einen ist ungeklärt, wie hoch der Energieverlust während der Lagerung bei 4°C ist und zum anderen, ob eine Lagerung bei tiefen Temperaturen (< 0°C) zu einer Erhöhung des Gasertrags durch einen Aufschluss führt.

Mit Blick auf das Testsystem, aber auch mit Blick auf die Praxis, bleibt ungeklärt, inwieweit Hemmstoffe wie Antibiotika, Konservierungsstoffe und Mykotoxine auf den Biogasprozess störend Einfluss nehmen. Zum Einfluss der Temperaturschwankungen im Testsystem auf den Biogas- bzw. Methanertrag liegen keine Daten vor.

Voruntersuchungen zu diesem Projekt haben gezeigt, dass die arbeitstägige Intervall-Durchmischung der Fermenter ausreicht, um Schwimm- bzw. Sinkschichten zu vermeiden. Welchen Einfluss die Rührintensität und die Rührintervalle auf den Biogas- bzw. Methanertrag haben, sollte als weitere Fragestellung bei weiteren Verbesserungen des Testsystems untersucht werden.

Im Bereich des Inokulums besteht weiterer Forschungsbedarf, um die Fragestellung zu klären, welchen Mindestbedarf an Spurenelementen die am Biogasbildungsprozess beteiligten Bakterien haben. Können nähere Aussagen darüber getroffen werden, muss die Methode so modifiziert werden, dass auch bei den Biogasertragstests diese Konzentrationen eingehalten werden.

Gerade im Bereich der mikrobiologischen Untersuchungsmethoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Bakterien besteht ebenfalls ein hoher Entwicklungsbedarf. Im Bereich der Biogastechnologie werden kaum Methoden verwendet, die Menge oder Art der im Substrat vorhandenen Bakterien bestimmen können. Sind diese Methoden vorhanden, können Fragestellungen geklärt werden wie z.B. welchen Einfluss die Bakteriendichte auf den Biogasertrag hat oder ob es einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an organischer Trockenmasse und der Bakteriendichte gibt.

Eine Weiterentwicklung des Belastungsparameters der Prozessbiologie mit organischer Trockensubstanz und leichtflüchtigen organischen Komponenten ist notwendig. Die Ausführungen in der Arbeit haben gezeigt, dass ein alleiniges Kriterium, welches ein Verhältnis zwischen organischer Trockenmasse aus der Probe und organischer Trockenmasse aus dem Inokulum vorgibt, insbesondere bei Silagen nicht ausreicht.

Im Bereich der Auswertung des Tests ist insbesondere das Korrekturverfahren für das im Substrat gelöste Kohlenstoffdioxid weiter zu validieren und gegebenenfalls zu verbessern. Hier muss das mittels des Korrekturverfahrens errechnete Volumen dem durch Messungen bestimmten gelösten Kohlenstoffdioxidvolumen gegenüber gestellt und verglichen werden.

Zur Verbesserung der theoretischen Modelle zur Berechnung des Biogas- bzw. Methanertrags besteht trotz aller nationalen und internationalen Bemühungen zu diesem Thema nach wie vor ein hoher Forschungsbedarf. Dennoch wird, auch wenn eine Korrelation gefunden wird, die Untersuchung der Verdaulichkeit der Inhaltstoffe weiter von wichtiger Bedeutung bleiben. Hier sind insbesondere die Faktoren, welche einen Einfluss auf die Verdaulichkeit der Inhaltstoffe nehmen, von hoher wissenschaftlicher Bedeutung.

Offen bleibt auch weiterhin die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus Batchanlagen auf kontinuierliche Anlagen. Aufgrund der teilweise sehr hohen Verweilzeiten in den kontinuierlich arbeitenden Anlagen werden diese Arbeiten entsprechend schwierig und aufwendig. Als Beispiele seien an dieser Stelle nur die Kurzschlussströmungen von Substraten in kontinuierlichen Prozessen, welche wiederum von Verweilzeit, Zugabehäufigkeit, Zugabe- und Endnahmezeitpunkt, Durchmischungstechnologie, Fermentergröße und Fermentergeometrie beeinflusst werden, zu nennen. An diesem Problem muss zukünftig weiter gearbeitet werden.

## 12 Zusammenfassung

Durch diese Arbeit konnte auf Basis der VDI 4630 eine Methode erarbeitet werden, welche praxisnahe und reproduzierbare Ergebnisse von Biogaserträgen aus Feststoffen liefert. Die Untersuchungen zeigen, dass verschiedene Methoden (theoretische und praktische) zur Bestimmung von Biogaserträgen zu Ergebnissen unterschiedlicher Qualität führen. Derzeit kann nicht von einem Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der theoretischen Modellen und den Ergebnissen der praktischen Bestimmung ausgegangen werden. Grund hierfür ist, dass die theoretischen Methoden die Bakterienverfügbarkeit der organischen Substanz nicht berücksichtigen. Dies führt dazu, dass die Bestimmung der Biogas- bzw. Methanerträge der praktischen Analyse durch mikrobiellen Abbau bedarf. Theoretische Methoden sollten lediglich zur groben Abschätzung von Gaserträgen dienen.

Zur praktischen Untersuchung existiert eine Vielzahl von teilweise sehr unterschiedlichen Ansätzen. Insbesondere die diskontinuierlichen Methoden unterscheiden sich im Wesentlichen in Fermentervolumen bzw. Probeneinwaage, Drucksituation im Fermenter, Notwendigkeit einer Probenaufarbeitung, Messtechnik zur Bestimmung des Volumens und der Konzentration der Gasbestandteile bzw. des Inokulums.

Aus diesem Grund wurden auf Basis der in der Praxis eingesetzten Technologien und Substrate, Anforderungen abgeleitet, welche in einem praxisnahen Testsystem umgesetzt werden sollten. Hier konnten zum Beispiel Aussagen über die Temperatur (mesophile Inkubation) oder zum Grad der Aufarbeitung der Proben getroffen werden. Diese Aussagen bildeten die Basis für die Entwicklung einer praxisnahen Testmethode.

Weitere Rahmenbedingungen mussten durch praktische Analysen oder theoretische Überlegungen untersucht werden. Es zeigt sich, dass teilweise hohe Einflüsse (> 100 %) der wesentlichen Faktoren auf das Ergebnis wirken. Dabei sind einige Einflussfaktoren durch naturwissenschaftlich-mathematische Korrekturmethode zu eliminieren (z.B.: Korrektur des gemessenen Gasvolumens auf Normbedingungen oder Korrektur des im Biogas enthaltenen Wasserdampfes). Andere Einflussfaktoren treten unsystematisch auf und müssen durch geeignete Methoden so gering wie möglich gehalten werden. Als Beispiel ist an der Stelle die nicht notwendige Probenaufarbeitung (trocknen und zerkleinern) durch die Möglichkeit der hohen Einwaagen in das Testsystem des GRW-Biogasertragstests zu nennen.

Offen bleibt die Übertragbarkeit der im diskontinuierlichen Betrieb ermittelten Ergebnisse auf den kontinuierlichen Betrieb. Als schwierig an dieser Fragestellung erweist sich die hohe Anzahl an Einflüssen, die beim kontinuierlichen Betrieb einer Anlage hinzukommen. Prinzipiell muss die Methode anhand der Fragestellung ausgewählt werden. Einsatzbereiche für kontinuierliche Testverfahren können zum Beispiel sein:

- Untersuchungen zur Anlagendimensionierung,
- Untersuchungen zur Optimierung der Prozessbiologie,

- Prüfung von prozessbiologischen Fragestellungen,
- Prüfung von verfahrenstechnischen Fragestellungen und
- Untersuchungen zu den Grundlagen der Biogasbildung.

Fragestellungen, die mittels diskontinuierlicher Verfahren geklärt werden können, sind zum Beispiel:

- Ermittlung biologisch möglicher Biogas- und Methanerträge,
- standardisierte Vergleichsuntersuchungen, wie z.B.:
  - Auswirkungen der Substratvorbehandlung (z.B. Silierung/Lagerung usw.),
  - Beurteilung der Zugabe von Zusätzen zur Prozessoptimierung (Enzyme, Spurenelemente u.ä.),
  - Beurteilung des Gärrestes (z.B. Bestimmung des Restgaspotentials).

Validierungsuntersuchungen am Testsystem zeigen, dass bei den Parametern Wiederholpräzision, Laborpräzision sowie Vergleichspräzision Ergebnisse erzielt werden, welche für biologische Testverfahren als sehr gut bezeichnet werden können. Die erzielte relative Standardabweichung ist kleiner 10 %. Ein Einfluss unterschiedlicher Homogenität der Proben auf die Präzision des Ergebnisses konnte nicht signifikant nachgewiesen werden.

Aus den Untersuchungen konnte abschließend ein Konzept zur praxisnahen Bestimmung eines Biogasertrages erarbeitet werden. Hier können Aussagen über Probennahme, Probenlagerung, Probenkonservierung, Testverfahren und hier insbesondere zur Bezugsbasis, technischen Realisierung, den Anforderungen an das Inokulum, der Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung gegenüber der VDI 4630 weiter konkretisiert werden. Bei weitergehenden Umsetzungen der Vorgaben kann ein Beitrag zur weiteren Standardisierung solcher Untersuchungen erfolgen.

Der GRW-Biogasertragstest bietet eine praxisnahe Methode zur diskontinuierlichen Untersuchung von Biogas- bzw. Methanerträgen. Durch die innerhalb der Arbeit durchgeführten Optimierungs- und Validierungsarbeiten steht ein robustes und gut reproduzierbares Testsystem zur Verfügung, mit dessen Hilfe zukünftige Fragestellungen geklärt werden können. Derzeit wird der GRW-Biogasertragstest an insgesamt 3 Standorten mit einer Fermenteranzahl von ca. 200 Fermentern erfolgreich eingesetzt.

## 13 Verzeichnisse

### 13.1 Literatur

- AMON 2007 Amon, T.: „Methanertragspotential verschiedener Energiepflanzen – Aktueller Stand“; Vortrag im Rahmen des 2. Einbecker Energiepflanzen-Kolloquiums; Einbeck 2007
- ANONYMUS 2003 N.N.; „NIR-Spektroskopie“; Firmeninformationen der Firma Perten
- ATKIN 1998 Atkin, P.W.; Beran, J.A.: „Chemie einfach alles“; übersetzt von Loebel K.-H.; Wiley-VCH; 2. überarbeitete Auflage; Weinheim/New York/Chichester/Brisbane/Singapore/Toronto 1998
- AYLWARD 1981 Aylward, G. H.; Findlay, T. J. V.; Ebel H. F. (Bearb.): „Datensammlung Chemie in SI-Einheiten“; Chemie-Verlag; Weinheim 1981
- BANEMANN 2007 Banemann, D.; Nelles, M.; Fritz, T.; Mayrhuber, E.; Kramer, W.; Mathies, E.; Ramhold, D.: „Fermentation gas yield determination in accordance with VDI recommendation 4630 – results and experiences from the practice“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zum 2. International Energy Farming Congress; Papenburg 2007
- BANEMANN 2008 Banemann, D.; Nelles, M.; Mathies, E.; Ramhold, D.; Mayrhuber E.: „Adaptierung der In-Sacco-Methode für die Untersuchungen des Abbauverhaltens von Energiepflanzen in Biogas-Batch-Versuchen“; Poster und Beitrag im Tagungsband (VDLUFA-Schriftenreihe 63) zum 119. VDLUF-Kongress in Göttingen; Göttingen 2007
- BANISTER 1998 Banister, S.S.; Pretorius, W.A.: „Optimization of primary sludge acidogenic fermentation for biological nutrient removal“; Water S.A.; Ausgabe 2/1998
- BASERGA 1998 Baserga, U.: „Landwirtschaftliche Covergärungs-Biogasanlagen“, Fat-Bericht Nr. 512. 1998
- BECKER 2007 Becker, B.; Knichel, H.; Thomas, J.; Hausschild, W.: „Nachhaltige Abfallwirtschaft in Deutschland“; Statistisches Bundesamt; Wiesbaden 2007
- BEYER 1989 Beyer, M.; Chudy, A.; Hoffmann, L.; Jentsch, W.; Laube, W.; Nehring, K.; Schiemann, R.: „DDR-Futterbewertungssystem – Kennzahlen des Futterwertes und Futterbedarfs für die Fütterung und Futterplanung“; 7. Auflage; VEB Deutscher Landwirtschaftsverlag; Berlin 1998; S. 13
- BGK 1998 Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (Hrsg.): „Methodenbuch zur Analyse von Kompost“; 4. Auflage; Köln 1998
- BIDLINGMAIER 2000 Bidlingmaier, W. (Hrg.); Gottschall, R.; Petersen U.; Stöppler-Zimmer, H.; Kehres, B.; Kranert, M.; Philipp, W.; Strauch, D.;

- Vagedes, M.; Widmann, R.: „Biologische Abfallverwertung“; Eugen Ulmer GmbH & CO; Stuttgart 2000
- BIERWERTH 2005 Bierwerth, W.: „Tabellenbuch der Chemietechnik“; 5. Auflage; Verlag Europa Lehrmittel; Haan-Gruiten 2005
- BISCHOFBERGER 2005 Bischofsberger, W.; Dichtl, N.; Böhnke, B.; Rosenwinkel, K.H.; Seyfried, C.F.: „Anaerobtechnik“; Springer-Verlag; Berlin/Heidelberg 2005; S. 23-86
- BMU 2006 N.N.: Dokumentation des Workshops „Energie aus Abfall. Ein bedeutender Beitrag zum Klimaschutz“. Text hinterlegt auf der Internetseite: <http://www.uba.de/abfallwirtschaft/nachhaltigkeit/dokumente/energie-aus-abfall-zus.pdf>; Zugriff am 18.03.2008
- BMU 2007 N.N.: Auslegungshilfe „Trockenfermentation für kontinuierliche Biogasverfahren“; § 8, Abs. 4 EEG; [http://www.bmu.de/erneuerbare\\_energien/downloads/doc/39019.php](http://www.bmu.de/erneuerbare_energien/downloads/doc/39019.php); 2007
- BOLTON 1980 Bolton, D.: “The Computation of Equivalent Potential Temperature”. Monthly Weather Review 108, 1980; p. 1046-1053
- BOYLE 1977 Boyle, W.C.: “Energy recovery from sanitary landfills” In: Microbial Energy Convention; Unitar; 1977; S. 119-138
- BUSWELL 1936 Buswell, A.M.: „Anaerobic fermentations“; in: State Water Survey No. 32; University of Illinois; 1936; S. 193f.
- CHAQUI 2007 Chaoui, H.; Richard, T.: „Effect of mixing frequency on biogas yield in biodigesters“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zur 1. Internationalen Biogastagung; Hohenheim 2007
- CHIMIEL 1991 Chimiel, H.: „Bioprozesstechnik“ (Bd.2); UTB Gustav Fischer Verlag; 1991
- DLG 2007 DLG (Hsg.): „Praxishandbuch Futterkonservierung – Silagebereitung, Siliermittel“, Dosiergeräte, Silofolien; 7. Auflage; DLG-Verlags GmbH; Frankfurt am Main 2007
- DÜNGMPROBV 2006 N.N.: „Verordnung über die Überwachung und Analysemethoden für die amtliche Düngemittelüberwachung“;
- FALBE 1999 Falbe, J.; Regitz, M.; (Hrsg.): „Römp Kompakt – Basislexikon Chemie“; Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1999
- FACHVERBAND 2008 N.N.: „Branchenzahlen 2008“ des Fachverbandes Biogas e.V.
- FAULSTICH 2007 Faulstich, M.; Greiff, K.: „Klimaschutz durch Bioenergie?! – Ergebnisse des SRU-Gutachtens 2007“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zum 1. Rostocker Bioenergieforum; Rostock 2007; S. 39-66

- FLATAU 1992 Flatau, P.J.; Walko, R. L.; Cotton, W. R.: Polynomial fits to Saturation Vapor Pressure, Journal of Applied Meteorology 31, 1992; S. 1507-1513
- FNR 2005 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Hsg.): „Ergebnisse des Biogas-Messprogramm“; Gülzow 2005
- FNR 2007 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Hsg.): „Entwicklung der Anbaufläche für Rohstoffe“; Gülzow 2007
- FRITZ 2006 Fritz, T.; Nelles, M.: „Einfluss verschiedener niedermolekularer organische Säuren auf den Biogasertrag im Batchbetrieb“; unveröffentlichte Untersuchungen für einen Kooperationspartner des Fachgebietes Technischer Umweltschutz der Fakultät Ressourcenmanagement an der Hochschule für Angewandte Wissenschaft und Kunst, Fachhochschule Hildesheim/Holzminde/Göttingen; Göttingen 2006
- FRITZ 2007 Fritz, T.; Banemann, D.; Engler, N.; Nelles, M.; Fricke, K.: „Möglichkeiten und Grenzen zur Bestimmung von Biogaserträgen aus Energiepflanzen nach VDI 4630“; Beitrag im Tagungsband im Rahmen des 1. Rostocker Bioenergieforums; Rostock 2007
- FRITZ 2008A Fritz, T.; Nelles, M.; Wett, M.; Dittrich, D.: „Untersuchung von Stoffumsätzen und ihrer Kinetik bei der Methangärung“. Endbericht zum Agip-Forschungsvorhaben F.A.-Nr. 2004.642; Göttingen 2008
- FRITZ 2008B Fritz, T.; Loewe, K.: „Untersuchung zur Optimierung einer Batchhydrolyse mittels Milchsäurebakterien“; Endbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben; Göttingen 2008
- GREPMEIER 2002 Grepmeier, M.: „Experimentelle Untersuchungen an einer zweistufigen fuzzy-geregelten anaeroben Abwasserreinigungsanlage mit neuartigem Festbettmaterial“. Dissertation an der Ludwig-Maximilians-Universität München 2002
- GOFF 1946 Goff, J. A.; Gratch, S.: “Low-pressure properties of water from -160 to 212 °F”, in: Transactions of the American Society of Heating and Ventilating Engineers; presented at the 52nd annual meeting of the American Society of Heating and Ventilating Engineers; New York 1946; S. 95-122
- GRUBER 2003 Gruber, W.: „Biogasanlagen in der Landwirtschaft“; Infoheft der aid infodienst Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft e.V.; Bonn 2003; S. 29f.
- HARTGE 1998 Hartge, K. H.; Hoern, R.: „Die physikalische Untersuchung von Böden“; 2. Auflage; Enke Verlag; Stuttgart 1998; S. 11f.
- HELFFRICH 2003A Helffrich, D.; Oechsner, H.: „Hohenheimer Biogasertragstest – Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse“; Agrartechnische Forschung 9, Heft 3; 2003

- HELFFRICH 2003B Helffrich, D.; Oechsner, H.: „Hohenheimer Biogasertragstest – Vergleich verschiedener Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse“; Landtechnik; 2003
- HELM 2006 Helm, M.; Görisch, U.: „Biogasanlagen – Planung, Errichtung und Betrieb von landwirtschaftlichen Biogasanlagen“; Eugen Ulmen KG; Stuttgart 2006
- HÖLKER 2007 Hölker, U.: “Enzymatic preparation of biomass for the biogas use – results and experiences from the NSBE-Projekt and from practise”; Vortrag im Rahmen des International Energy Farming Congress; Papenburg 2007
- HONIG 1979 Honig, H.; Woolford, M.K.: “Changes in silage on exposure to air; in: Proceedings of a Conference on Forage Conservation in the 80’s”, Occasional Symposium No 11; Brighton 1979
- HULSHOFF 1998 Hulshoff P., Lens P., Stams A.J.M., Lettinga G.: “Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewater” in Biodegradation vol. 9; 1998; S. 213-224
- KAISER 2008 Kaiser, F. L.: „Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Bioreaktoren“; Dissertationsschrift an der Fakultät Wissenschaftszentrum für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München; München 2008
- KAMIN 2005 Karmin, K.; Klassen, T.; Hoffmann, R.; Drescher, S.R.; David, W.; DePaoli, D.W.; Al Dahhan M.H.: „Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mixing“; Bioresource Technology; Volume 96; 2005; S. 90-103
- KERN 1999 Kern, M.: „Stand und Perspektiven der biologischen Abfallbehandlung in Deutschland“; in: Bio- und Restabfallbehandlung III – biologisch, mechanisch, thermisch; Witzenhausen 1999; S. 293ff.
- KERN 2005 Kern, M. Raussen, T.: „Chancen und Perspektiven zur Nutzung von biogenen Abfallströmen nach EEG“; Müll und Abfall; Ausgabe 02/2005; Erich Schmidt Verlag; Berlin 2005; S. 66-72
- KESHTKAR 2003 Keshtkar, A.; Meyssami, B.; Abolhamd, G.; Ghaforian, H.; Khalagi Asadi, M.: „Mathematical modelling of non-ideal mixing continuous flow reactors for anaerobic digestion of cattle manure“; Bioresource Technology; Volume 87; 2003; S. 113-124
- KLEEMANN 1993 Kleemann, M.; Meliss, M.: „Regenerative Energiequellen“; 2. Auflage; Berlin 1993
- KNOPF 2004 Knopf, U.; Telschow, D.: „Grundlagenuntersuchung zu Art und Umfang der Substrataufarbeitung für Gärversuche und Biogasproduktion“; Abschlussbericht zum F- u. E-Vorhaben, gefördert durch das Thüringer Ministerium für Wirtschaft und Verkehr; Saalfeld 2004

- KÖHLER 1996 Köhler R.: "Schadenswirkungen auf den Schlammfaulungsprozess durch stagnierend und toxisch wirkende Stoffe"; in: Wasser-Luft und Betrieb Nr. 6; 1966; S. 388-395
- KONZELI-KATSIRI 1986 Konzeli-Katsiri A., Kartsonas N.: "Inhibition of anaerobic Digestion by Heavy Metals"; in: Anaerobic Digestion of Sewage Sludge and Organic Agricultural Waste; Elsevier Applied Science Publisher; London/New York 1986; S. 104-109
- KOOLMAN 1998 Kollman, J.; Röhm, K.-H.: „Taschenbuch der Biochemie“; Georg Thieme Verlag Stuttgart/New York; Stuttgart 1998
- KROMIDAS 2000 S., Kromidas,,: „Handbuch Validierung in der Analytik“, Verlag Wiley-VCH; Weinheim 2000
- KROISS 1986 Kroiss H.; „Anaerobe Abwasserreinigung“; Wiener Mitteilungen Wasser – Abwasser – Gewässer; Wien 1986
- LAGAPN982001 Ländergemeinschaft Abfall unter dem Vorsitz vom Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz (Hrsg.): „LAGA PN 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen“; Mainz 2001
- LEIBLE 2003 Leible, L.; Arlt, A.; Kälber, S.; Lange, S.; Nieke, E.; Wintzer, D.; Fürniss, B.: „Energie aus biogenen Abfällen – Stand und Perspektiven in Deutschland“; in: Bio- und Restabfallbehandlung VII – biologisch, mechanisch, thermisch; Witzenhausen 2003; S. 390-413
- MERSMANN 2005 Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmair, J.: „Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden“; Springer-Verlag; Berlin/Heidelberg 2005
- MITTERLEITNER 1999 Mitterleitner, H.: „Biogas-Menge und Qualität, Berechnung Messmethode, Optimierung“; Landtechnik-Bericht Nr.32; Weihenstephan 1999; S. 19f.
- NAUMANN 2004 Naumann, C.; Bassler, R.; Seibold, R.; Barth, C.: Methodenbuch Band III; „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“; VDLUFA-Verlag; Darmstadt 2004
- OMEGA 2004 N.N.: „Firmeninformationen zum Messgerät Leo2“ der Firma Newport Omega
- PALMOWSKI 2000 Palmowski, L.: „Zerkleinerungs- und Abbauverhalten organischer Materialien“; Dissertationsschrift an der Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig; Braunschweig 2000
- PRECHTL 2007 Prechtel, S.: „Optimierungspotential von Biogasanlagen“; in: forum.newpower. Magazin für erneuerbare Rohstoffe und Energie; Verlag Th. Mann; Gelsenkirchen 2007; S. 6-8

- RAMKE 2002 Ramke, H.-G.: „Probennahme, Probenaufarbeitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle“; Beitrag zur Fachtagung „Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2002“; Essen 2002
- RANDALL Randall C.W., Benefield L.D., Buth D.: “The effects of the temperature on the biochemical reaction rate in the activated sludge process”
- RITTER 2008 N.N.: „Produktdaten zum Mikrogascounter“; Firmenprospekt 2008
- RUDZIK 1993 Rudzik, L.: „Infrarotfibel – Infrarotspektroskopie für die Lebensmittel- und Milchindustrie“; Behr’s Verlag; Hamburg 1993
- SAHM 1982 Sahn H.: „Biologie der Methanbildung“; in: Chemie – Ingenieur – Technik 53; Nr. 11; 1982; S. 854-863
- SANDER 1999 Sander, R.: „Compilation of Henry’s Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry“; Mainz 1999
- SCHERBER 1982 Scherber K., Steiner A.: “Zur Toxizität von Schwermetallen bei der biologischen Abwasserreinigung“; in: Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie; Band 34; München 1982; S. 191-207
- SCHERER 1995 Scherer, P.A.; Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.): „Verfahren der Vergärung“; in: Biologische Abfallbehandlung; EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik; Berlin 1995; S. 380
- SCHEUERMANN 2003 Scheuermann, A.; Thrän, D.; Scholwin, F.; Digler, M.; Falenberg, D.; Nill, M.; Witt, J.: „Monitoring zur Wirkung der Biomasseverordnung auf Basis des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG)“; Endbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben; Leipzig 2003
- SCHÖNENBUCHER 2002 Schönenbucher, A.: „Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstung und Prozesse“; Springer-Verlag; Berlin/Heidelberg 2002
- SÜßMUTH 2000 Süßmuth, R.; Doser, C.; Tillmann, L.: “Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit organischer Stoffe unter anaeroben Bedingungen mit dem Meßsystem OxiTop® Control“; Applikationsbericht zur Analytik; Hohenheim 2000
- SPEECS 1991 Speecs R.E., Parkin G.F.: “The response of methane bacteria to toxicity“; in: Proceeding of the Anaerobic Digestion; Boston University 1991
- STADTMÜLLER 2004 Stadtmüller, U.: „Grundlagen der Bioabfallwirtschaft“; TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky; Neuropin 2004
- TILLMANN 1996 Tillmann, P.: „Kalibrationsentwicklung für NIRS-Geräte: Eine Einführung“; Cuviller-Verlag; Göttingen 1996

- TURK 2006 Turk, T.; Hake, J.; Kern, M.; Idelmann, M.: „Regionale Konzepte zur Biomassenutzung – unter Einbeziehung von Bio- und Grünabfällen“; in: Energie aus Abfall; Band 1; TK-Verlag Karl Thomé-Kozmiensky; Neuruppin 2006; S. 357-368
- RUTZMOSER 2002 Rutzmoser K., Spann B.: „Zielwert-Futteroptimierung“; Bayer. Landesanstalt für Tierzucht; Grub 2002
- VDI4630 N.N.: VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“ der VDI-Gesellschaft Energietechnik; Fachausschuss Regenerative Energietechnik; Verein Deutscher Ingenieure; Düsseldorf 2006
- WEILAND 2001 Weiland, P.: „Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate“; in: VDI-Berichte 1620; VDI-Verlag GmbH; Düsseldorf 2001; S. 19-32
- WEILAND 2007 Weiland, P.; Rieger, C.; Schöder, J.; Kissel, R.; Plogsties, V.; Vogtherr, J.: „Erste Ergebnisse aus dem Bundesmessprogramm II zur Anlagentechnik, Substratbewirtschaftung, Betriebsweise und Problemen von NawaRo-Anlagen“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zur 16. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V. „Biogas im Wandel“; Leipzig 2007; S. 113-122
- WEILAND 2008 Weiland, P.: „Trockenfermentation in der Landwirtschaft – Welche Verfahren finden Anwendung?“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zur 6. Fachtagung anaerobe biologische Abfallbehandlung; Dresden 2008; S. 235-245
- WEIßBACH 2008A Weißbach, F.: „Zur Korrektur des TS-Gehaltes von Maissilage als Substrat für die Biogasgewinnung“; Vortrag und Beitrag im Tagungsband zur DMK-Tagung „Futterkonservierung und Fütterung“; Futterkamp 2008
- WEIßBACH 2008B Weißbach, F.; Strubelt, C.: „Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen“; in: Landtechnik; Ausgabe 02/2008; Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft; Darmstadt 2008; S. 82f.
- WEIßBACH 1995 Weißbach, F.; Kulha, S.: „Stoffverluste bei der Bestimmung des Trockenmassegehaltes von Silagen und Grünfütter“; Übersicht Tierernährung 23; 1995; S. 189-214
- WICHERT 1999 Wichert, H.-W.: „Kontaminierte Betriebsgrundstücke und Unternehmensnachfolge – Haftung und Risikovorsorge vor dem Hintergrund des neuen Bodenschutzgesetzes“; in: VDI-KUT Jahrbuch 1999/2000; VDI-Verlag; Düsseldorf 2000
- WILHEM 1977 Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, J.R.: „Low-pressure solubility of gas in liquid wather“; Chem. Rev., Heft Nummer 77, 1977 S. 219-262,

## 13.2 Verwendete Abkürzungen/Begriffe

%	Prozent
$-\Delta H$	Lösungsenthalpie des Gases
$-\Delta H_m$	molare Standardreaktionsenthalpie
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
€	Euro
a	Jahr
A	Fläche
$A^-$	Konzentration des dissoziierten Stoffes
$A_{\lambda}$	Absorption an der Wellenlänge $\lambda$ oder Extinktion
ADL	Säure-Detergenz-Faser
BE	Bruttoenergie
BHKW	Block-Heiz-Kraft-Werk
BioAbfV	Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden – Bioabfallverordnung
BiomasseV	Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse – Biomasseverordnung
bzw.	Beziehungsweise
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
c0	Konzentration an organischer Trockenmasse
ca.	Konzentration des gelösten Gases a im Lösemittel
$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Calciumchlorid-dihydrat ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )
CaO	Calciumoxid
CEL	Cellulose
$c_{x1}^{\text{fr}}$	Konzentration des Gasbestandteils $x_1$ im trockenen Gas
$C_{x1}^{\text{f}}$	Konzentration des Gasbestandteils $x_1$ im feuchten Gas
$\text{CH}_3\text{COOH}$	Essigsäure
$\text{CH}_4$	Methan
cm	Zentimeter
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
$\text{CO}_3^{-2}$	Carbonat
$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Cobaltchlorid-hexahydrat
$\text{Cr}^{3+}$	Chrm(III)-Ion
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor (durchmischte Rührkesselreaktoren)
$C_{\text{korr.,}x1}^{\text{tr}}$	korrigierte Konzentration des Biogasbestandteils $x_1$ im getrockneten Gas
$\text{CuCl}_2$	Kupfer(II)chlorid
d	Tag
D	Diffusionskonstante
d	Membrandicke
d.h.	das heißt
$\Delta$	Unterschied
$\Delta G$	frei werdende Energie
$\Delta H_{m,v}$	mittlere molare Verdampfungsenthalpie des Stoffes
DIN	Deutsches Institut für Normung
e.V.	eingetragener Verein

$E_A$	Aktivierungsenergie
EEG	Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien
EG	Europäische Gemeinschaft
$\eta_g$	Abbaugrad
EU	Europäische Union
F	Fermenter
$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Eisen-II-chlorid-tetrahydrat
FFS	flüchtige Fettsäuren
FM	Frischmasse
FQI	Durchflusssummenanzeige
g	Gramm
g	Vielfache der Erdbeschleunigung ( $9,81 \text{ m s}^{-2}$ )
GB21	Gasbildungspotential in 21 Tagen
GRW	Göttingen-Rostock-Wahlstedt
h	Stunde
H	Wasserstoff
h	Enthalpie
$\text{H}_2\text{CO}_3$	Dihydrogencarbonat
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
$\text{H}_2\text{S}$	Dihydrogensulfat
$\text{H}_3\text{BO}_3$	Borsäure ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )
$\text{H}_3\text{O}^+$	Hydroxonium
$\text{H}_3\text{PO}_4$	Phosphorsäure
HA	Konzentration des undissoziierten Stoffs
HCEL	Hemicellulose
$\text{HCO}^{3-}$	Hydrogencarbonat
hPa	Hektopascal
$\text{HS}^-$	Hydrogensulfat
ICP	Inductively Coupled Plasma-Technologie
ISO	Internationale Organisation für Normung
$\vartheta$	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
$\varphi$	Sättigungsgehalt der Luft mit Wasser
K	Kelvin
K	Sorbtionskonstante
k.A.	keine Angaben
k.A:	keine Angaben
$\text{K}_2\text{O}$	Kaliumoxid
kg	Kilogramm
$k_H$	Henrysche Konstante
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	Kaliumdihydrogenphosphat
$\text{km}^2$	Quadratkilometer
kW	Kilowatt
$\text{kW}_{\text{el.}}$	Kilowatt elektrisch
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
l	Liter
l	Wellenlänge des Lichts durch die Probe
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft für Abfälle

LKW	Lastkraftwagen
$l_N$	Liter im Normzustand
Log	Logarithmus
m	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
$m^3$	Kubikmeter
MBE	maximaler Endwert des Messbereichs
MEWM	Methanenergiewertmodell
Mg	Megagramm
mg	Milligramm
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	Magnesiumchloridhexahydrat
MgO	Magnesiumoxid
min	minimal
Mio.	Milion(en)
MJ	Megajoule
ml	Milliliter
$ml_N$	Milliliter im Normzustand
mm	Millimeter
$\mu m$	Mikrometer
$MnCl_2 \cdot H_2O$	Manganchloridtetrahydrat
mol	Mol
MS	2-Hydroxypropansäure
$\mu$	Sollwert
$MW_{el.}$	Megawatt elektrisch
n	Anzahl
N	Stickstoff
$Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$	Dinatriumhydrogenphosphatdodecahydrat
$Na_2S \cdot 9 H_2O$	Natriumsulfid
$Na_2SeO_3$	Dinatriumselenit
$NaMoO_4 \cdot 2 H_2O$	Dinatriummolybdatdihydrat
NaOH	Natriumhydroxid
Nawaro	nachwachsende Rohstoffe
Ncm	Newton-Zentimeter
NDF	Neutral-Detergenz-Faser
NfE	Massenanteil an stickstofffreien Extraktstoffen
$NH_3$	Ammoniak
$NH_4^+$	Ammonium
$NH_4Cl$	Ammoniumchlorid
$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$	Nickelchloridhexahydrat
nm	Nanometer
Nr.	Nummer
O	Sauerstoff
oTM	organische Trockenmasse
oTS	organische Trockensubstanz
p	Druck
$p_0$	Druck bei Normalbedingungen
$P_2O_5$	Diphosphorpentaoxid
$p_a$	Partialdruck des Gases a über der Flüssigkeitsoberfläche
Pa	Pascal

pH	negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
PI	Druckanzeige
PJ	Petajoule
pK <sub>a</sub>	negativer dekadischer Logarithmus der Säuregleichgewichtskonstante
p <sub>w</sub>	Partialdruck des Wassers
p <sub>ws</sub>	Druck der Wassersäule im Volumenmessgerät
QI	Qualitätsanzeige
R	allgemeine Gaskonstante
r	Regressionskoeffizient
R	Rest
R <sup>2</sup>	Determinationskoeffizient
RB	Raumbelastung
S	Substrat
S	Schwefel
s	Sekunde
s	Standardabweichung
S <sup>2-</sup>	Sulfat
SO <sub>2</sub>	Schwefeldioxid
STK	Stärke
T	Temperatur
T <sup>⊖</sup>	Temperatur, bei der k <sub>H</sub> <sup>⊖</sup> ermittelt worden ist
T <sub>λ</sub>	Transmission der Wellenlänge
T <sub>0</sub>	Temperatur bei Normalbedingungen
TC	totaler Kohlenstoff
TIC	totaler anorganischer Kohlenstoff
TIC	Temperaturanzeige mit Steuerung
TM	Trockenmasse
TOC	totaler organischer Kohlenstoff
u.ä.	und ähnliche
usw.	und so weiter
V	Volumen
• V̇	Volumenstrom
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
V <sub>F</sub>	Fermentervolumen
vgl.	vergleiche
V <sub>in,Korr.</sub>	Gasvolumen, das aus dem Inokulum gebildet wurde
V <sub>k</sub>	Variationskoeffizient
Vol.	Volumen
VQ	Verdauungsquote
V <sub>0</sub> <sup>tr</sup>	Volumen des getrockneten Biogases unter Normbedingungen
W	Watt
ω	Massenanteil
ω <sub>t</sub>	Trockenrückstand der Probe
ω <sub>v</sub>	Glühverlust der Trockenmasse der Probe
x	Stoffmengenanteil
XA	Massenanteil an Asche
XF	Massenanteil an Rohfasern
XL	Massenanteil an Rohfetten

XP	Massenanteil an Rohproteinen
$\bar{x}$	Mittelwert
z.B.	zum Beispiel
ZnCl <sub>2</sub>	Zinkchlorid
ZUC	Zucker

### 13.3 Tabellen

TABELLE 3.1: BEISPIELHAFTE BIOCHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VERSCHIEDENER ENERGIEPFLANZEN .....	32
TABELLE 3.2: CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG VON VERSCHIEDENEN BIOABFALLSORTIMENTEN [STADTMÜLLER 2004] .....	33
TABELLE 3.3: GAS AUSBEUTEN DER STOFFGRUPPEN.....	34
TABELLE 3.4: FÜR DEN BIOGASPROZESS WICHTIGE, ORGANISCHE VERBINDUNGEN UND DEREN THEORETISCHES BIOGAS- BZW. METHANBILDUNGSPOTENTIAL .....	35
TABELLE 3.5: VERDAUUNGSQUOTEN DER METABOLITE [RUTZMOSE 2002, WEILAND 2001].....	37
TABELLE 3.6: METHANENERGIEWERTMODELL NACH AMON [AMON 2007].....	38
TABELLE 3.7: STATISTISCHER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEN VON AMON ENTWICKELTEN METHANENERGIEWERTMODELLN UND DEN PRAKTISCH BESTIMMTEN METHANERTRÄGEN VERSCHIEDENER ARTEN [AMON 2007].....	38
TABELLE 3.8: VERDAUUNGSQUOTEN VERSCHIEDENER PFLANZENINHALTSSTOFFE [FRITZ 2008] .....	40
TABELLE 3.9: VERDAUUNGSQUOTEN FÜR MAISSILAGE ERMITTELT DURCH IN-SACCO-METHODE [BANEMANN 2007].....	41
TABELLE 4.1: ANZAHL AN PROBEN NACH [LAGAPN98 2001] IN ABHÄNGIGKEIT DES VOLUMENS .....	47
TABELLE 4.2: MINDESTVOLUMEN DER PROBEN NACH [LAGAPN98 2001] IN ABHÄNGIGKEIT DER KORNGRÖÖE .....	47
TABELLE 4.3: ANZAHL DER ZU BEPROBENDEN GEBINDE NACH [LAGAPN98 2001].....	49
TABELLE 4.4: TEMPERATURERHÖHUNG UND VERLUSTE INSTABILER SILAGEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN TROCKENMASSEGEHALTEN [HONIG 1979].....	50
TABELLE 4.5: INHALTSSTOFFE DES TESTMEDIUMS NACH EN ISO 11734:1998 AUFGEFÜLLT IN 1 L H <sub>2</sub> O .....	55
TABELLE 4.6: INHALTSSTOFFE DER SPURENELEMENTLÖSUNG NACH EN ISO 11734:1998 AUFGEFÜLLT IN 1 L H <sub>2</sub> O .....	56
TABELLE 8.1: VERORDNUNGEN ZUR PROBENNAHME .....	75
TABELLE 8.2: ERGEBNISSE DER VERGÄRUNG UNTERSCHIEDLICH ZERKLEINERTER MAISSILAGE, VERÄNDERT NACH [KNOPF 2004] .....	77

TABELLE 8.3: DAMPFD RUCK UND $pK_a$ -WERT DER POTENZIELL FLÜCHTIGEN KOMPONENTEN IN SILAGEN.....	78
TABELLE 8.4: BEISPIELHAFTE GEHALTE AN LEICHTFLÜCHTIGEN KOMPONENTEN IN MAIS- UND GRASSILAGE [DLG 2007].....	79
TABELLE 8.5: BEISPIELE FÜR MAXIMALE BIOGAS- BZW. METHANVERLUSTE DURCH TROCKNUNG DER PROBEN .....	80
TABELLE 8.6: POTENZIELL FLÜCHTIGE INHALTSSTOFFE IN MAISSILAGE [WEIßBACH 2008].....	80
TABELLE 8.7: POTENZIELL FLÜCHTIGE ORGANISCHE SÄUREN IN MAISSILAGE UND DEREN FLÜCHTIGKEIT [WEIßBACH 2008].....	81
TABELLE 8.8: POTENZIELL FLÜCHTIGE ALKOHOLE IN MAISSILAGE UND DEREN FLÜCHTIGKEIT [WEIßBACH 2008] .....	81
TABELLE 8.9: KORREKTUR DER TROCKENMASSE IN ABHÄNGIGKEIT DES PH-WERTES [BEYER 1998 ET AL.]..	82
TABELLE 8.10: VEREINFACHTE FAKTOREN ZUR KORREKTUR DER TROCKENMASSEGEHALTE [BEYER 1998 ET AL].....	82
TABELLE 8.11: HENRYSCHE KONSTANTEN BEI NORMBEDINGUNGEN UND QUOTIENTEN AUS STANDARDLÖSUNGSENTHALPIE UND UNIVERSELLER GASGLEICHUNG FÜR VERSCHIEDENE BIOGASBESTANDTEILE .....	90
TABELLE 8.12: HENRYSCHE KONSTANTEN VERSCHIEDENER BIOGASBESTANDTEILE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR .....	90
TABELLE 8.13: MINIMALE, MAXIMALE UND DURCHSCHNITTLICHE BEDINGUNGEN BEI DEN EINFLUSSFAKTOREN INKL. AUSWIRKUNGEN AUF DIE LÖSLICHKEIT UND DISSOZIATION VON BIOGASKOMPONENTEN.....	94
TABELLE 8.14: GELÖSTE KOHLENDIOXIDMENGE, DIE DURCH DAS INOKULUM IN DEN FERMENTER EINGEBRACHT WURDE .....	95
TABELLE 8.15: ABSOLUT GELÖSTES UND DISSOZIIERTES KOHLENSTOFFDIOXID AM ENDE DAS VERSUCHS IN FERMENTER 33.....	96
TABELLE 8.16: ERFORDERLICHE KONZENTRATIONEN EINIGER SPURENELEMENTE FÜR EINEN OPTIMALEN ANAEROBEN ABBAU.....	101
TABELLE 8.17: ZUSAMMENSETZUNG VERSCHIEDENER SALZLÖSUNGEN IN 1000 ML DEST. WASSER [SÜßMUTH 2000].....	102
TABELLE 8.18: VERGLEICH DER GEHALTE AN MIKROKOMPONENTEN IM INOKULUM MIT LITERATURWERTEN	103
TABELLE 8.19: VERGLEICH DER GEHALTE DER SPURENELEMENTE KUPFER, NICKEL, ZINK UND EISEN IM INOKULUM MIT LITERATURWERTEN.....	104
TABELLE 8.20: VERGLEICH DER GEHALTE DER SPURENELEMENTE KOBALT, MANGAN, MOLYBDÄN UND SELEN IM INOKULUM MIT LITERATURWERTEN.....	105

TABELLE 8.21: KONZENTRATION DER SCHWERMETALLE UND DEREN SCHADWIRKUNG .....	112
TABELLE 8.22: KORRELATIONSGLEICHUNGEN ZWISCHEN DAMPFDRUCK VON WASSER UND DER TEMPERATUR .....	124
TABELLE 8.23: MESSTECHNIK ZUR ANALYSE DER KOMPONENTEN IM BIOGAS UND DEREN MESSBEREICHE .	129
TABELLE 8.24: SPEZIFIKATIONEN DER MODELLE ZUR VOLUMENBESTIMMUNG.....	130
TABELLE 8.25: ZUSAMMENFASSENDER DARSTELLUNG DER EINFLUSSFAKTOREN AUF DEN GASERTRAG UND DEREN EINFLUSSGRÖÖE .....	132
TABELLE 9.1: ZUSAMMENFASSUNG DER STATISTIK ZUM 1. RINGVERSUCH .....	144
TABELLE 9.2: ZUSAMMENFASSUNG DER STATISTIK ZUM 2. RINGVERSUCH .....	146
TABELLE 9.3 : ZUSAMMENFASSUNG DER STATISTIK ZUM 3. RINGVERSUCH.....	148
TABELLE 10.1: MINDESTBEDARF AN MIKRONÄHRSTOFFEN NACH [SAHM 1982, BISCHOFBERGER 2005] ...	159
TABELLE 10.2: TESTCHARAKTERISTIKA DES GRW-BIOGASERTRAGSTEST .....	164

## 13.4 Abbildungen

ABBILDUNG 2.1: ENTWICKLUNG DER BIOGASANLAGENTECHNOLOGIE IN DEUTSCHLAND [VERÄNDERT NACH FACHVERBAND 2008].....	4
ABBILDUNG 2.18: ENTWICKLUNG DER ANBAUFLÄCHE FÜR ENERGIEPFLANZEN IN DEUTSCHLAND INKLUSIVE DER AUFTEILUNG DER FLÄCHE AUF VERSCHIEDENE NUTZUNGSWEGE IN 2007 [VERÄNDERT NACH FNR 2007].....	5
ABBILDUNG 2.19: HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DES EINSATZES VON ENERGIEPFLANZEN UND ABFÄLLEN AUS DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN PRODUKTION IN BIOGASANLAGEN [FNR 2005, WEILAND 2007] .....	6
ABBILDUNG 2.20: EINSATZHÄUFIGKEIT VERSCHIEDENER COSUBSTRATE IN BIOGASANLAGEN [FNR 2005, WEILAND 2007] .....	7
ABBILDUNG 2.21: MÖGLICHKEITEN ZUR ENERGETISCHEN VERWERTUNG VON BIOABFÄLLEN UND DIE DARAUS RESULTIERENDEN PRODUKTE .....	8
ABBILDUNG 2.2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER LANDWIRTSCHAFTLICHEN BIOGASANLAGE.....	10
ABBILDUNG 2.3: EINSATZHÄUFIGKEIT VON WIRTSCHAFTSDÜNGER IN BIOGASANLAGEN [FNR2005, WEILAND2007 ET AL.].....	11
ABBILDUNG 2.4: EINSATZHÄUFIGKEIT DER EINBRINGTECHNIK VON FESTSTOFFEN BEI ANLAGEN MIT EINEM BAUJAHR ZWISCHEN 2004 UND 2007 [WEILAND 2007 ET AL.] .....	12

ABBILDUNG 2.5: EINSATZHÄUFIGKEIT DER TECHNOLOGIEN ZUR DURCHMISCHUNG DES FERMENTERINHALTES BEI ANLAGEN MIT EINEM BAUJAHR ZWISCHEN 2004 UND 2007 [FNR 2005] .....	13
ABBILDUNG 2.6: EINSATZHÄUFIGKEIT VERSCHIEDENER FERMENTERBAUFORMEN UND FERMENTERBAU- MATERIAL AN PRAXISANLAGEN MIT DEM BAUJAHR ZWISCHEN 1999 UND 2001 [FNR 2005].....	13
ABBILDUNG 2.7: HÄUFIGKEITSVERTEILUNG VERSCHIEDENER FERMENTERVOLUMINA [FNR 2005, WEILAND 2007 ET ATL.] .....	14
ABBILDUNG 2.8 : HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER BELASTUNG MIT ORGANISCHER TROCKENMASSE IN BIOGASANLAGEN MIT DEM BAUJAHR ZWISCHEN 1999 UND 2001 [FNR 2005] .....	15
ABBILDUNG 2.9: HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER GESAMTVERWEILZEITEN VON BIOGASANLAGEN MIT DEM BAUJAHR ZWISCHEN 1999 UND 2001 [FNR 2005].....	15
ABBILDUNG 2.10: HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER PROZESSSTUFEN UND DER BETRIEBSTEMPERATUREN VON BIOGASANLAGEN MIT DEM BAUJAHR ZWISCHEN 1999 UND 2001 [FNR 2005] .....	16
ABBILDUNG 2.11: EINSATZHÄUFIGKEIT VON ABDECKUNGEN BEI GÄRRESTELAGERN [FNR 2005, WEILAND 2007 ET AL.].....	17
ABBILDUNG 2.12: VERTEILUNG DER ENTSCHWEFELUNGSANLAGEN IN DER PRAXIS [FNR 2005].....	18
ABBILDUNG 2.13: HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER BHKW-TYPEN [FNR 2005, WEILAND 2007 ET AL.].....	18
ABBILDUNG 2.14: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER INDUSTRIELLEN BIOGASANLAGE .....	20
ABBILDUNG 2.15: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINER ANLAGE ZUR ANAEROBEN BEHANDLUNG VON BIOABFÄLLEN.....	24
ABBILDUNG 2.16: DISKONTINUIERLICHES TROCKENFERMENTATIONSVERFAHREN [WEILAND 2008] .....	27
ABBILDUNG 2.17: KONTINUIERLICHE TROCKENFERMENTATIONSVERFAHREN .....	28
ABBILDUNG 3.2: MATERIAL UND VERGÄRUNGSBEUTEL DER IN-SACCO-METHODE [BANEMANN 2007].....	40
ABBILDUNG 4.1: VORGEHENSWEISE BEI DER PROBENVERJÜNGUNG NACH DEM KEGELVERFAHREN .....	46
ABBILDUNG 4.2: MÖGLICHKEITEN DER PROBENNAHME NACH [LAGAPN98 2001] .....	48
ABBILDUNG 4.3: GÄRAPPARATUR NACH DIN 38414 (S8) [VDI4630].....	51
ABBILDUNG 4.4: GÄRAPPARATUR NACH DIN EN ISO 11734 [VDI4630].....	52
ABBILDUNG 4.5: GÄRAPPARATUR MIT GASSAMMELROHR [VDI4630] .....	52
ABBILDUNG 4.6: GÄRAPPARATUR MIT GROßEM GÄRGEFÄß UND FOLIENBEUTEL [VDI 4630].....	53
ABBILDUNG 4.7: GÄRAPPARATUR MIT GASDURCHFLUSSZÄHLUNG [VDI 4630].....	54
ABBILDUNG 4.8: : GÄRAPPARATUR NACH DEM HOHENHEIMER BIOGASERTRAGSTEST [VDI 4630].....	54

ABBILDUNG 5.1: VERSUCHSAUFBAU BATCHVERSUCHSANLAGE.....	60
ABBILDUNG 5.2: KORRELATION ZWISCHEN DER TEMPERATUR UND DEM DAMPFDRUCK DES WASSERS EINES ZU 100 % MIT WASSER GESÄTTIGTEN GASES .....	62
ABBILDUNG 6.1: TOC-ANALYSATOR CS 500 .....	65
ABBILDUNG 6.2: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES NIRS .....	66
ABBILDUNG 6.3: NIR-SPEKTRUM UNTERSCHIEDLICHER PROBEN [ANONYMUS 2003] .....	67
ABBILDUNG 6.4: DA 7200 DER FIRMA PERTEN.....	67
ABBILDUNG 7.1: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM THEORETISCHEN METHANERTRAG AUS DEN BIOCHEMISCHEN METABOLITEN UND DEM GEMESSENEN METHANERTRAG MITTELS GRW-BIOGASERTRAGSTEST MIT VERDAULICHKEIT NACH WEILAND IN $[L_N/KG\ OTM]$ N = 61.....	68
ABBILDUNG 7.2: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM THEORETISCHEN BIOGASERTRAG AUS DEN BIOCHEMISCHEN METABOLITEN UND DEM GEMESSENEN METHANERTRAG MITTELS GRW-BIOGASERTRAGSTEST IN $[L_N/KG\ OTM]$ N = 61 .....	69
ABBILDUNG 7.3: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM THEORETISCHEN METHANERTRAG, BERECHNET AUS DEM CHEMISCHEN SAUERSTOFFBEDARF UND DEM ANALYSIERTEN METHANERTRAG MITTELS GRW- BIOGASERTRAGSTEST IN $[L_N/KG\ OTM]$ N = 99.....	70
ABBILDUNG 7.4: ZUSAMMENFASSENDER ÜBERSICHT ÜBER DIE QUALITÄTSPARAMETER DER KORRELATIONSANALYSE ZWISCHEN DEM ERRECHNETEN METHANERTRAG AUS DEM CSB UND DEM METHANERTRAG BESTIMMT MITTELS GRW-BIOGASERTRAGSTEST .....	70
ABBILDUNG 7.5: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM THEORETISCHEN BIOGASERTRAG BERECHNET AUS DEM ORGANISCHEN KOHLENSTOFF UND DEM ANALYSIERTEN BIOGASERTRAG MITTELS GRW- BIOGASERTRAGSTEST IN $[L_N/KG\ OTM]$ N = 107.....	71
ABBILDUNG 8.1: URSACHE-WIRKUNGSDIAGRAMM ZWISCHEN PROBENLAGERUNG/PROBENAUFARBEITUNG UND DEM METHANERTRAG.....	73
ABBILDUNG 8.2: URSACHE-WIRKUNGSDIAGRAMM ZWISCHEN DER VERGÄRUNGSMETHODE UND DEM METHANERTRAG .....	73
ABBILDUNG 8.3: EINFLÜSSE AUF DAS ERGEBNIS EINER UNTERSUCHUNG [WICHERT 1999] .....	74
ABBILDUNG 8.4: STEIGERUNG DES ABBAUGRADES DURCH ZERKLEINERUNG VERSCHIEDENER MATERIALIEN [PALMOWSKI 2000].....	76
ABBILDUNG 8.5: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER ABBAUBARKEIT DES SUBSTRATES UND DER REDUKTION DER TECHNISCHEN FAULZEIT DURCH DIE ZERKLEINERUNG [PALMOWSKI 2000] .....	76
ABBILDUNG 8.6: EINFLUSS DER ZERKLEINERUNG AUF DIE BIOGASBILDUNGSKINETIK VON MAISSILAGE [KNOPF 2004].....	77
ABBILDUNG 8.7: WACHSTUMSKURVE EINER BAKTERIENKULTUR [BISCHOFBERGER 2005] .....	84

ABBILDUNG 8.8: TEMPERATURVERTEILUNG IN DER VERSUCHSANLAGE GÖTTINGEN.....	85
ABBILDUNG 8.9: TEMPERATURVERTEILUNG IM FERMENTER AM VERSUCHSSTANDORT GÖTTINGEN NACH 154 H .....	86
ABBILDUNG 8.10: TEMPERATURVERTEILUNG IN DER VERSUCHSANLAGE WAHLSTEDT.....	86
ABBILDUNG 8.11: TEMPERATURVERTEILUNG IM FERMENTER AM VERSUCHSSTANDORT GÖTTINGEN NACH 55 H .....	87
ABBILDUNG 8.12: KONZENTRATION DER DISSOZIATIONSPRODUKTE VON KOHLENSÄURE.....	92
ABBILDUNG 8.13: KONZENTRATION DER DISSOZIATIONSPRODUKTE VON DIHYDROGENSULFAT.....	92
ABBILDUNG 8.14: KOHLENSTOFFDIOXIDGEHALT IN DEN FERMENTERN NACH VERSUCHSENDE UND DES INOKULUMS (KS) ZU VERSUCHSBEGINN .....	97
ABBILDUNG 8.15: GESAMT GELÖSTES KOHLENSTOFFDIOXID IM FERMENTER.....	98
ABBILDUNG 8.16: WÄHREND DES VERSUCHS IM FERMENTER GELÖSTES KOHLENSTOFFDIOXID.....	99
ABBILDUNG 8.17: KORREKTURWERTE DER VERSCHIEDENEN VERSUCHSDURCHLÄUFE, ERMITTELT DURCH DIE "CELLULOSEKORREKTUR" .....	100
ABBILDUNG 8.18: DISSOZIATIONSGLEICHGEWICHT VON $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{-N}$ IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT .....	106
ABBILDUNG 8.19: HEMMUNG VON $\text{NH}_3\text{-N}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR [KROISS 1986].....	107
ABBILDUNG 8.20: $\text{H}_2\text{S} - \text{HS}^-$ GLEICHGEWICHT IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT .....	108
ABBILDUNG 8.21: HEMMUNG DER METHANBILDUNG AUS ETHANSÄURE IN ABHÄNGIGKEIT DER KONZENTRATION AN GELÖSTEM NICHT-DISSOZIIERTEM DIHYDROGENSULFID [KROISS 1986] .....	109
ABBILDUNG 8.22: ANTEIL AN DISSOZIIERTEN BZW. UNDISOZIIERTEN SÄUREN IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT .....	110
ABBILDUNG 8.23: HEMMUNG DER METHANBILDUNG IN ABHÄNGIGKEIT VOM PH-WERT UND DER ETHANSÄUREKONZENTRATION [KROISS 1986].....	110
ABBILDUNG 8.24: PROZENTUALE HEMMUNG DER METHANBILDUNG AUS DER ETHANSÄURE IN ABHÄNGIGKEIT DER KONZENTRATION AN UNDISOZIIERTER PROPANSÄURE [KROISS 1986].....	111
ABBILDUNG 8.25: AUFBAU DIFFUSIONSVERSUCHE.....	114
ABBILDUNG 8.26: VERLAUF DER KONZENTRATIONEN VON METHAN UND KOHLENSTOFFDIOXID IM GASRAUM DES FERMENTERS.....	114
ABBILDUNG 8.27: TATSÄCHLICHER OTM-GEHALT IM FERMENTER AUS DEM INOKULUM .....	115
ABBILDUNG 8.28: MAXIMAL MÖGLICHER GEHALT AN OTM IM FERMENTER AUS DEM INOKULUM .....	116

ABBILDUNG 8.29: BEZIEHUNG ZWISCHEN DER BELASTUNG DES INOKULUMS MIT ORGANISCHEM MATERIAL UND DEM VERHÄLTNIS DER GASENTSTEHUNG ZWISCHEN PROBE UND INOKULUM .....	117
ABBILDUNG 8.30: EINFLUSS DER BELASTUNG MIT ORGANISCHEM MATERIAL VERSCHIEDENER PROBENMATERIALIEN AUF DIE AUSWERTBARKEIT VERSCHIEDENER VERSUCHE .....	118
ABBILDUNG 8.31: RESTGASPOTENTIAL DES INOKULUMS ALLER BISHER DURCHFÜHRTEN VERSUCHE .....	119
ABBILDUNG 8.32: ZUSAMMENFASSENDE STATISTISCHE AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE DES RESTGASPOTENTIALS DES INOKULUMS .....	119
ABBILDUNG 8.33: BEISPIELHAFT GASBILDUNG MIT UND OHNE ABSCHALTKRITERIUM .....	120
ABBILDUNG 8.34: MEHRERTRÄGE FÜR VERSCHIEDENE MATERIALIEN BEI UNTERSUCHUNG DES BIOGASERTRAGS ÜBER DAS ABSCHALTKRITERIUM HINAUS .....	121
ABBILDUNG 8.35: STATISTISCHE AUSWERTUNG ZUM ERREICHEN DES ABSCHALTKRITERIUMS FÜR VERSCHIEDENE PROBENMATRIZEN.....	122
ABBILDUNG 8.36: PROZENTUALER FEHLER VERSCHIEDENER ISOTHERMEN VON BIOGAS- BZW. METHANERTRÄGEN OHNE VOLUMENKORREKTUR AUF NORMBEDINGUNGEN.....	123
ABBILDUNG 8.37: FEHLER DURCH FEHLENDE WASSERDAMPFKORREKTUR IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR BEI EINEM KONSTANTEN DRUCK VON 1013,25 hPa UND VERSCHIEDENEN SÄTTIGUNGSKONZENTRATIONEN.....	126
ABBILDUNG 8.38: PROZENTUALER FEHLER BEI DER BESTIMMUNG DES METHANERTRAGS OHNE KOPFRAUMKORREKTUR IN ABHÄNGIGKEIT ZUM VERHÄLTNIS ZWISCHEN GEBILDETEM BIOGAS UND DEM KOPFRAUMVOLUMEN BEI VERSCHIEDENEN REALEN METHANGEHALTEN IM GEBILDETEM BIOGAS .....	128
ABBILDUNG 8.39: VERSUCHSAUFBAU ZUR FEHLERBESTIMMUNG DER VOLUMENMESSUNG .....	130
ABBILDUNG 8.40: BOXPLOTS DER MESSUNGEN EINES VOLUMENSTROMS VERSCHIEDENER TROMMELGASZÄHLER .....	131
ABBILDUNG 9.1: WIEDERHOLPRÄZISION DER BIOGASERTRAGSBESTIMMUNG VON CELLULOSE IN GÖTTINGEN .....	135
ABBILDUNG 9.2: STATISTISCHE AUSWERTUNG DER BESTIMMUNG DER WIEDERHOLPRÄZISION DES BIOGASERTRAGS VON CELLULOSE .....	136
ABBILDUNG 9.3: WIEDERHOLPRÄZISION DER BIOGASERTRAGSBESTIMMUNG VON MAISSILAGE IN GÖTTINGEN .....	137
ABBILDUNG 9.4: STATISTISCHE AUSWERTUNG DER BESTIMMUNG DER WIEDERHOLPRÄZISION DES BIOGASERTRAGS VON MAISSILAGE .....	137
ABBILDUNG 9.5: WIEDERHOLPRÄZISION DER BIOGASERTRAGSBESTIMMUNG VON CELLULOSE IN WAHLSTEDT .....	138

ABBILDUNG 9.6: STATISTISCHE AUSWERTUNG DER BESTIMMUNG DER WIEDERHOLPRÄZISION DES BIOGASERTRAGS VON CELLULOSE.....	138
ABBILDUNG 9.7: LABORPRÄZISION DER BESTIMMUNG DES BIOGASERTRAGS DER GÖTTINGER UNTERSUCHUNGEN VON CELLULOSE .....	140
ABBILDUNG 9.8: STATISTISCHE AUSWERTUNG DER BESTIMMUNG DER LABORPRÄZISION DES BIOGASERTRAGS VON CELLULOSE .....	141
ABBILDUNG 9.9: LABORPRÄZISION DER BESTIMMUNG DES BIOGASERTRAGS DER WAHLSTEDTER UNTERSUCHUNGEN VON CELLULOSE .....	141
ABBILDUNG 9.10: STATISTISCHE AUSWERTUNG DER BESTIMMUNG DER LABORPRÄZISION DES BIOGASERTRAGS VON CELLULOSE.....	142
ABBILDUNG 9.11: DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE DES 1. RINGVERSUCHES.....	144
ABBILDUNG 9.12: WAHRSCHEINLICHKEITSNETZE FÜR CELLULOSE UND WEIZEN IM 1. RINGVERSUCH .....	145
ABBILDUNG 9.13: DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE DES 2. RINGVERSUCHES.....	146
ABBILDUNG 9.14: WAHRSCHEINLICHKEITSNETZE FÜR CELLULOSE, GETROCKNETE MAISSILAGE UND GETROCKNETE GRASSILAGE IM 2. RINGVERSUCH .....	147
ABBILDUNG 9.15: DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE DES 3. RINGVERSUCHES.....	148
ABBILDUNG 9.16: WAHRSCHEINLICHKEITSNETZE FÜR CELLULOSE, MAISSILAGE UND GRASSILAGE IM 3. RINGVERSUCH.....	149
ABBILDUNG 10.1: THEORETISCH MÖGLICHE EINWAAGE DER PROBENMASSE IN VERSCHIEDENEN TESTSYSTEMEN (ANGABEN DER FRISCHMASSE BEZIEHEN SICH AUF 28,8 MASSE-% ORGANISCHER TROCKENMASSE IN DER FRISCHMASSE).....	155
ABBILDUNG 10.2: VERLAUF DER TROCKENMASSE IM INOKULUM IN DEN FERMENTERN .....	159
ABBILDUNG 10.3: VERSCHIEDENE BIOGASBILDUNGSKINETIKEN UND DEREN EINFLUSS AUF DIE AUSWERTUNG .....	161
ABBILDUNG 10.4: BEISPIELHAFTE BIOGASKINETIK .....	162