

Masterarbeit

im Studiengang Pflanzenproduktion und Umwelt

Untersuchungen zum kontinuierlichen Einsatz von
ACTIVE NS im Hinblick auf die Biogasausbeute, die
Viskosität und die Ammoniakemissionen in einstufigen
Biogasverfahren

eingereicht am 10.07.2015
von Carolin Klatt
Matrikelnummer: 209204336
geboren am 25.09.1990 in Pritzwalk

Betreuer:

Dr. agr. Jörg Burgstaler
Dr. agr. Denny Wiedow

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	II
Abkürzungsverzeichnis	IV
Zusammenfassung.....	VIII
1 Einleitung.....	1
2 Stand des Wissens.....	2
2.1 Grundlagen der Biogaserzeugung	2
2.1.1 Phasen der Biogasbildung	2
2.1.2 Einflussfaktoren auf den Biogasprozess	4
2.1.3 Zusammensetzung von Biogas.....	9
2.1.4 Bedeutung von Ammoniak (NH ₃)/ Ammonium (NH ₄ ⁺) im Biogasprozess.....	10
2.2 Einsatz von Additiven.....	11
2.2.1 Eigenschaften von ACTIVE NS.....	15
2.3 Untersuchungsmethoden zur Viskosität.....	16
2.4 Möglichkeiten zur Bestimmung der Gasausbeute	18
2.4.1 diskontinuierlicher Versuch - Batchverfahren.....	19
2.4.2 (quasi-) kontinuierlicher Laborversuch	20
2.4.3 Rechenmodelle	22
3 Aufgaben- und Zielstellung	24
4 Material und Methoden	26
4.1 Versuchsanlage - (quasi-) kontinuierlicher Laborversuch	26

4.1.1 Gasanalyse	26
4.2 Versuchsdurchführung	27
4.2.1 Applikation von ACTIVE NS.....	31
4.2.3 Betrachtung der Viskosität	32
4.3 chemische Analysenparameter	32
4.3.1 Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS)	32
4.3.2 organische Säuren (Sr).....	33
4.3.3 organische Substanz (oS).....	34
4.3.4 FOS/ TAC	34
4.3.5 pH-Wert.....	35
4.3.6 Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff (NH ₃ -N) nach Conway	35
4.3.7 photometrische Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff (NH ₃ -N).....	36
4.4 Berechnungsgrundlagen	36
5 Ergebnisse und Diskussion	43
5.1 Vorbereitungsphase	43
5.2 Ausgasungsphase I.....	43
5.3 Hochfahrphase	46
5.4 Versuchsphase	51
5.5 Ausgasungsphase II.....	67
5.6 Wirtschaftlichkeitsanalyse	72
6 Schlussfolgerung und Ausblick.....	75
Literaturverzeichnis	77
Anhang	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Hauptphasen des anaeroben Fermentationsprozesses (verändert nach Burgstaler, 2012; Haag, 2013)	2
Abbildung 2: Dissoziationsgleichgewicht von $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (verändert nach Neumann, 2004)	10
Abbildung 3: Messmethoden zur Ermittlung der Viskosität (verändert nach Koll, 2012).....	17
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Batchversuches (verändert nach Burgstaler, 2012).....	19
Abbildung 5: Schematische Darstellung eines (quasi-) kontinuierlichen Laborversuchs (verändert nach Burgstaler, 2015)	21
Abbildung 6: Mittlere Gasmengen und Gasqualitäten der Fermenter 1, 2 und 3 im Verlauf der Hochfahrphase.....	50
Abbildung 7: Mittlere, wöchentliche Methangehalte (in Vol.%) des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)	58
Abbildung 8: Mittlere, wöchentliche Gehalte des Ammoniak-Stickstoff ($\text{NH}_3\text{-N}$) im Kontrollfermenter 1 sowie in den Versuchsfermentern 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)	62
Abbildung 9: Wöchentliche Mittelwerte der Ammoniak-Stickstoff-Konzentration in den Biogaskondensaten des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)	64
Abbildung 10: Wöchentliche Mittelwerte vom Drehmoment der Rührwerke des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)	66
Abbildung 11: Biogasausbeuten des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase (33 d).....	71

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Temperaturbereiche im Biogasprozess (Wesselak et al., 2013).....	5
Tabelle 2: Hauptbestandteile und durchschnittliche Konzentrationen von Biogas (Döhler et al., 2013).....	9
Tabelle 3: Literaturangaben zu Hemmkonzentrationen von Ammoniak (NH ₃)	11
Tabelle 4: Biogasertrag und Methangehalt nach Baserga (1998)	23
Tabelle 5: Versuchsphasen und -zeiten beim Einsatz von ACTIVE NS	27
Tabelle 6: Untersuchte Prozessparameter und chemische Analysengrößen während der Versuchszeit (verändert nach Burgstaler, 2012).....	29
Tabelle 7: Analysenergebnisse des Impfmaterials	43
Tabelle 8: Analysenergebnisse der Inputsubstrate Maissilage und Schweinegülle	44
Tabelle 9: Restgas- und Methangehalt der Fermenter 1, 2 und 3 innerhalb der Ausgasungsphase I (38 d)	45
Tabelle 10: Wöchentliche, gemittelte Analysenergebnisse der Fermenter 1, 2 und 3 während der Hochfahrphase	48
Tabelle 11: Minimal-, Maximal- sowie Mittelwerte der Analysenergebnisse des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 während der Versuchsphase über 56 Tage	52
Tabelle 12: Wöchentliche Mittelwerte der Differenz aus den Biogaserträgen der Versuchsfermenter 2 und 3 zum Kontrollfermenter 1 innerhalb der Versuchsphase.....	56
Tabelle 13: Mittlere Gehalte von Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 innerhalb der Versuchsphase.....	60
Tabelle 14: Minimal-, Maximal- sowie Mittelwerte von Ammoniak-Stickstoff (NH ₃ -N) des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 innerhalb der Versuchsphase.....	61

Tabelle 15: Chemische Analysenergebnisse des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase	68
Tabelle 16: Biogas-/ Methanausbeuten und Methangehalt _{kor.} des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase.....	69

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°C	Grad Celsius
A NS	ACTIVE NS
B _R	Faulraumbelastung
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
c	Konzentration
CaCO ₃	Kalziumcarbonat
CH ₃ -COOH	Essigsäure
CH ₄	Methan
Co	Kobalt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
d	Tag
DIN	Deutsches Institut für Normung
e.V.	eingetragener Verein
EEG	Erneuerbares Energie Gesetz
F1 - 3	Fermenter 1 - 3
Fa.	Firma
Fe	Eisen
FM	Frischmasse
FOS	flüchtige organische Säuren
FoTS	fermentierbare organische Trockensubstanz

g	Gramm
Gl.	Gleichung
h	Stunde
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O _(g)	Wasserdampf
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
hPa	Hektopascal
HRT	hydraulische Verweilzeit
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
IVU	integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
K	Kalvin
kg	Kilogramm
KTBL	Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft
kWh	Kilowattstunde
l	Liter
l _N	Normliter
m	Masse
m ³	Kubikmeter
Max.	Maximum
mbar	Millibar
mg	Milligramm
Min.	Minimum

ml	Milliliter
mm	Millimeter
Mo	Molybdän
mol	Stoffmenge
MW	Mittelwert
MW _{el.}	Megawatt elektrische Leistung
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
Ncm	Newtonzentimeter
NH ₃	Ammoniak
NH ₃ -N	Ammoniak-Stickstoff
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₄ -N	Ammoniumstickstoff
Ni	Nickel
nm	Nanometer
Nm ³	Normkubikmeter
O ₂	Sauerstoff
oS	organische Substanz
oTS	organische Trockensubstanz
p	Druck
P	Phosphor
pH	negativ dekadischer Logarithmus der H ⁺ -Ionen
ppm	parts per million
R ²	Bestimmtheitsmaß

rpm	revolutions per minute
S	Schwefel
Se	Selen
Sr	organische Säuren
t	Tonne
T	Temperatur
TAC	totaler anorganischer Carbonatanteil
TS	Trockensubstanz
U·min ⁻¹	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
Vol.%	Volumenprozent
W	Wolfram
z. Bsp.	zum Beispiel

Zusammenfassung

Im Rahmen der Novellierung des Erneuerbaren Energie Gesetzes (EEG) im Jahr 2014 wurde die Subventionierung von Energie aus Biomasse stark reduziert. Der Neubau von Biogasanlagen wird daraufhin erwartungsgemäß sinken (Ehrhardt, 2014). Die Effizienzsteigerung und Optimierung von bestehenden Anlagen wird daher zunehmend an Bedeutung gewinnen und ein wichtiges Aufgabenfeld der Bioenergie darstellen. Eine bewährte Möglichkeit zum Beheben von akuten Problemen in Biogasanlagen oder zur langfristigen Verbesserung der Biogasproduktion ist der Einsatz von Additiven (Henkelmann et al., 2012). Das untersuchte Additiv ACTIVE NS wurde bereits beim Gülle-Management in der Schweinemast eingesetzt und positiv hinsichtlich der Reduzierung von Ammoniakemissionen getestet.

Im Rahmen dieser Masterarbeit wurden Untersuchungen des Additivs im Hinblick auf die Biogasausbeute, die Viskosität der Gärsubstrate sowie die Ammoniakemissionen in einstufigen Biogasverfahren durchgeführt. Dazu wurde ein kontinuierlicher Laborversuch nach Burgstaler (2012) in Anlehnung an die VDI 4630 (2006) ausgewählt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit des Mittels wurden wöchentlich die chemischen Analysenparameter/ Prozessparameter Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS), organische Säuren (Sr), organische Substanz (oS), das FOS/ TAC-Verhältnis und der Gehalt von Ammoniak-Stickstoff ($\text{NH}_3\text{-N}$) der Gärsubstrate/ Biogas (Kondensat) aller Fermenter sowie der Inputsubstrate bestimmt. Weiterhin wurden die Biogasausbeute und -qualität sowie die Viskosität der Gärsubstrate täglich erfasst. Innerhalb der Versuchsphase wurden dem Fermenter 2 täglich 0,21 g und dem Fermenter 3 mit 0,42 g die doppelte Menge des Additivs appliziert. Fermenter 1 diente dabei als unbehandelte Kontrolle. Die chemischen Analysenparameter/ Prozessparameter blieben durch den Einsatz des Additivs unbeeinflusst und befanden sich anhaltend in einem optimalen Bereich. Es konnte jedoch ein positiver Einfluss von ACTIVE NS auf die Biogasausbeute sowie die Biogasqualität nachgewiesen werden. Versuchsfermenter 2 erzeugte innerhalb der Versuchsphase etwa 3 bis 4 Wochen deutlich höhere Biogaserträge, wohingegen Versuchsfermenter 3 etwa 2 Wochen höhere

Gaserträge erzielte. Weiterhin wurde die Biogasqualität um bis zu 1 Vol.% Methan nachhaltig gesteigert. Durch den Einsatz von ACTIVE NS konnten zusätzlich die Fließeigenschaften (Viskosität) der Fermenterinhalt sowie die Ammoniakbindung im Gärrest verbessert werden.

1 Einleitung

Nach Angaben des Fachverband Biogas e.V. wurden in Deutschland im Jahr 2014 7.960 Biogasanlagen mit einer elektrisch installierten Leistung von 3.859 MW_{el.} registriert (Anonymus, 2015a). Kein Land in Europa produziert damit mehr Strom aus Biogas (Stand 2013) (Anonymus, 2015b). Allerdings wird aufgrund der Novellierung des EEG's im Jahr 2014 die Förderung von Energie aus Biomasse in Deutschland drastisch reduziert. Infolgedessen kann mit einem nahezu vollständigen Ausbaustopp von Biogasanlagen gerechnet werden (Ehrhardt, 2014). Biogas stellt jedoch einen wichtigen Teil der Bioenergie dar, weil es aus vielen unterschiedlichen Rohstoffen gewonnen werden kann, Nährstoffkreisläufe schließt und gegenwärtig einen wichtigen alternativen Wirtschaftszweig für Landwirte darstellt (Burgstaler, 2012). Demzufolge ist es von hoher Bedeutung, die Effizienzsteigerung bestehender Biogasanlagen zu fokussieren. Dazu gehören sowohl die Optimierung der Fermentationstechnik, wissenschaftliche Untersuchungen der Fermenterbiologie aber auch die Reduzierung von Schadgasemissionen. Um eine hohe Effizienz der Biogaserzeugung zu gewährleisten, können unter Anderem prozessbeeinflussende Additive, wie z. Bsp. Spurenelemente, Enzyme und pH-Stabilisatoren eingesetzt werden (Graf und Bajohr, 2013). Des Weiteren kann der Einsatz von Zeolithen (Form der Gerüstsilikate) oder Tonmineralen die anaerobe Fermentation positiv beeinflussen. In einer Biogasanlage wirken sie als natürliche Ionenaustauscher und können beispielsweise toxisch bzw. hemmend wirkende Substanzen an sich binden (Koch et al., 2011). Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Additiv ACTIVE NS besteht aus drei vorverarbeiteten Lehmmineralen und wird demnach als Ionenaustauscher klassifiziert (FCSI, 2015). Ziel dieser Arbeit ist es die Wirkung von ACTIVE NS auf den Biogasprozess im Rahmen eines kontinuierlichen Laborversuches nach VDI 4630 (2006) nachzuweisen. Dabei soll das Additiv in zwei unterschiedlichen Aufwandmengen gegenüber einer unbehandelten Kontrolle hinsichtlich des Einflusses auf die Biogausausbeute und -qualität, die Viskosität der Gärsubstrate sowie die Ammoniakkonzentration im Gärsubstrat und Biogas untersucht werden.

2 Stand des Wissens

2.1 Grundlagen der Biogaserzeugung

In den folgenden Kapiteln soll eine Einführung in die Grundlagen der Biogaserzeugung sowie in den Biogasprozess gegeben werden.

2.1.1 Phasen der Biogasbildung

Im Verlauf von anaeroben Abbauprozessen wird organische Substanz durch Mikroorganismen fast vollständig zu Biogas vergoren. Die Zersetzung von Biomasse wird im Wesentlichen in vier Hauptphasen unterteilt (Friehe et al., 2013). In Abbildung 1 sind die Vorgänge des anaeroben Abbaus schematisch und vereinfacht dargestellt.

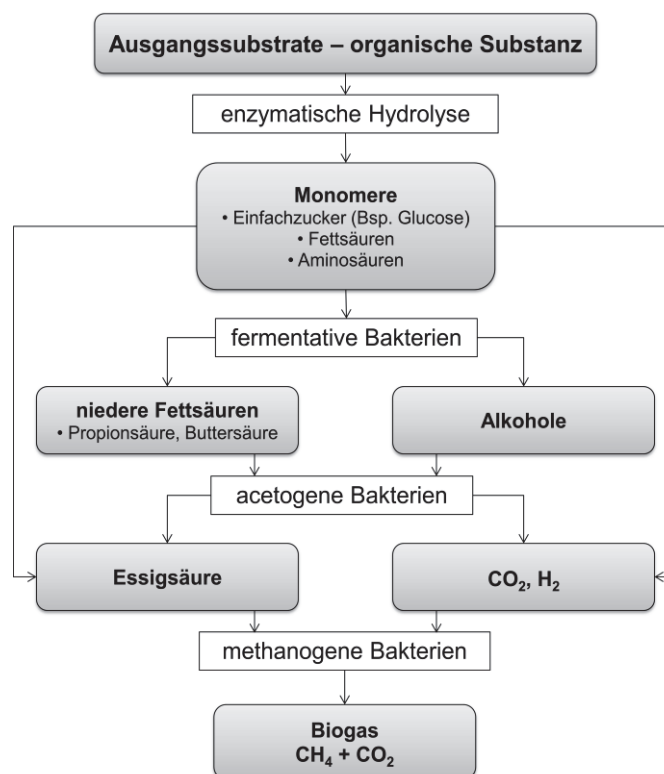


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Hauptphasen des anaeroben Fermentationsprozesses (verändert nach Burgstaler, 2012; Haag, 2013)

Im ersten Schritt, der Hydrolyse, werden die komplexen organischen Kohlenstoffverbindungen unter anderem in Einfachzucker, Fettsäuren und Aminosäuren aufgespalten. Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Vergärung wird maßgeblich durch die Zusammensetzung der Ausgangssubstrate bestimmt. Hohe Gehalte an z. Bsp. Zucker generieren einen schnellen Abbau, wohingegen ein hoher Rohfaseranteil deutlich längere Verweilzeiten hervorruft (Wesselak et al., 2013). Innerhalb der Hydrolyse sind vor allem hydrolytische Mikroorganismen an der Umsetzung beteiligt (Linke et al., 2011).

In der Versäuerungsphase (Acidogenese) werden die zuvor gebildeten Zwischenprodukte in niedere Fettsäuren, Alkohole sowie die Gase Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) weiter aufgeschlossen. Die durch fermentative (acidogene) und hydrolytische Archaeen gebildeten kurzkettigen Fettsäuren, wie z. Bsp. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure können sauer auf das vorliegende Milieu wirken (Eder et al., 2007). Der optimale pH-Wertbereich für diese Bakterien liegt zwischen 4,5 und 6,3 (Kaiser et al., 2008). Die zuvor gebildeten Fettsäuren und Alkohole werden innerhalb der Acetogenese durch Essigsäurebakterien zu Essigsäure ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasserstoff (H_2) umgewandelt. Diese werden auch Vorläufersubstanzen von Biogas genannt (Wesselak et al., 2013). Innerhalb dieser Prozessstufe ist der Wasserstoffpartialdruck von hoher Bedeutung. Ein zu hoher Gehalt an Wasserstoffionen führt zu einer verminderten Umsetzung der in der Acidogenese gebildeten Zwischenprodukte. Folglich reichern sich organische Säuren an und hemmen die Methanbildung (Friehe et al., 2013). Innerhalb der Acetogenese sowie der folgenden Methanogenese wird ein optimaler pH-Wert von 6,6 bis 7,8 angestrebt (Mähnert, 2007).

Im letzten Schritt der Biogasbildung, der Methanogenese, werden vor allem Essigsäure/ Acetat (acetotropher Stoffwechselweg) sowie Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (hydrogenotropher Stoffwechselweg) zu Methan umgewandelt. Die strikt anaeroben, methanogenen Mikroorganismen bilden als weitere Nebenprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser (Friehe et al., 2013). Die häufig getätigte Aussage, dass in landwirtschaftlichen Biogasanlagen 70 % des Methans aus Acetat und 30 % aus Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff entsteht, konnte in einer Studie zum

Monitoring methanbildender Mikroflora in Biogasanlagen von Nettmann et al. (2009) nicht bestätigt werden (Linke et al., 2011). Die Untersuchungen ergaben, dass in neun von zehn Praxisanlagen die hydrogenotrophen Methanogenen vorherrschend waren. Diese Ergebnisse sind mögliche Indizien für einen vorrangigen Verstoffwechselungsweg über Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff (Nettmann et al., 2009).

In einstufigen Biogasanlagen finden alle vier Hauptphasen der Biogasbildung zeitgleich und in einem Fermenter statt. Die am Prozess beteiligten Mikroorganismen haben jedoch unterschiedliche Anforderungen an das Milieu. Da die Methanogenen aufgrund ihrer geringen Wachstumsgeschwindigkeit besonders empfindlich auf Prozessschwankungen bzw. -störungen reagieren, müssen die Milieubedingungen an die methanbildenden Bakterien angepasst werden (Friehe et al., 2013).

2.1.2 Einflussfaktoren auf den Biogasprozess

Der Biogasprozess wird durch eine Vielzahl von Faktoren bestimmt. Diese Parameter zur Beurteilung der Prozessstabilität lassen sich in verfahrenstechnische, chemische und mikrobiologische Einflussgrößen unterscheiden, wobei die Verfahrenstechnik Einfluss auf die chemischen und mikrobiologischen Parameter nimmt (Kaiser et al., 2008). Zu den verfahrenstechnischen Einflussfaktoren zählen die Reaktorbauform, das verwendete Verfahren zur Biogasgewinnung, die Durchmischung, der Prozessdruck und die Prozesstemperatur. Weiterhin sind die Substratzusammensetzung, die hydraulische Verweilzeit sowie die Raumbelastung wichtige Parameter der verfahrenstechnischen Faktoren. Zu den chemischen und mikrobiologischen Einflussgrößen zählen die Nährstoffversorgung, der pH-Wert, die flüchtigen Fettsäuren, der FOS/ TAC-Wert sowie der Gehalt an Hemmstoffen (Kaiser et al., 2008). Der Biogasprozess wird grundlegend durch die Prozesstemperatur, den pH-Wert, die Nährstoffversorgung sowie dem Hemmstoffgehalt im Gärsubstrat beeinflusst (Linke et al., 2011). Im Folgenden sollen die wichtigsten Parameter sowie das FOS/ TAC-Verhältnis näher beschrieben werden.

Temperatur

In der folgenden Tabelle 1 werden die Temperaturbereiche dargestellt in denen die anaerobe Vergärung von Biomasse stattfinden kann.

Tabelle 1: Temperaturbereiche im Biogasprozess (Wesselak et al., 2013)

Temperaturbereich	Temperatur (°C)
psychrophil	≤ 25
mesophil	32 - 42
thermophil	50 - 57

Grundsätzlich gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit und damit der Abbau organischer Substanz mit steigenden Temperaturen zunimmt. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass für die am Biogasprozess beteiligten Archaeen unterschiedliche Temperaturoptima existieren (Friehe et al., 2013). Eine Gliederung dieser Temperaturbereiche wird in psychrophil (≤ 25 °C), mesophil (32 - 42 °C) und thermophil (50 - 57 °C) vorgenommen (Kaiser et al., 2008). Bei deutlicher Über- oder Unterschreitung dieser Temperaturoptima kann es zu einer Hemmung der anaeroben Vergärung kommen (Wesselak et al., 2013). Nach Mähnert (2007) und Ohly (2006) liegt die maximale Aktivität der Methanbildner im mesophilen und thermophilen Temperaturbereich.

Das thermophile Biogasverfahren zeichnet sich durch eine höhere Abbaugeschwindigkeit und damit steigenden Biogasausbeuten sowie einer geringeren Viskosität der Gärsubstrate aus. Als nachteilig ist jedoch zu bewerten, dass thermophile Mikroorganismen besonders empfindlich auf Prozessstörungen bzw. Temperaturschwankungen reagieren. Wohingegen mesophile Archaeen eine deutlich bessere Prozessstabilität bei relativ hohen Biogasausbeuten gewährleisten (Friehe et al., 2013). In der Praxis werden die meisten landwirtschaftlichen Biogasanlagen im mesophilen Temperaturbereich betrieben (Kaiser et al., 2008).

pH-Wert

Die Anforderungen der Mikroorganismen an ein optimales Milieu beinhalten neben der Temperatur auch den pH-Wert. Dieser beschreibt den negativ dekadischen Logarithmus der Wasserstoffionen [$\text{pH} = -\log_{10} c(\text{H}^+)$] und ist eine dimensionslose Zahl (Ohly, 2006). Die unterschiedlichen Prozessstufen der Biogasbildung besitzen verschiedene pH-Wertoptima. Die hydrolysierenden und säurebildenden Bakterien haben ihren optimalen pH-Wert bei 5,2 - 6,3 (Friehe et al., 2013; Weiland, 2003). Kaiser et al. (2008) und Wesselak et al. (2013) geben für diese Mikroorganismen einen pH-Bereich von 4,5 - 6,3 an. Die Bakterienstämme der Hydrolyse und Versäuerungsphase (Acidogenese) sind jedoch nicht zwangsläufig auf diesen pH-Wert angewiesen. Diese können auch geringfügig höher sein ohne das die Mikroben ihre Stoffwechselforgänge komplett einstellen oder sterben (Friehe et al., 2013).

Die acetogenen (Essigsäurebildner) und methanogenen (Methanbildner) Mikroorganismen besitzen einen optimalen pH-Wert im neutralen Bereich von 6,8 - 7,5 (Wesselak et al., 2013; Kaiser et al., 2008; Weiland, 2003) und sind deutlich empfindlicher gegenüber Schwankungen.

Innerhalb eines störfreien Biogasprozesses stellt sich der optimale pH-Wert aufgrund von sauren und basischen Stoffwechselforgängen selbstständig ein (Kaiser et al., 2008). In landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden demnach optimale pH-Bereiche von 7,5 - 8 (Hölker, 2013) bzw. 7,0 - 7,5 (Kaiser et al., 2008) angestrebt. Eine vorausschauende Prozessüberwachung ist mit dem pH-Wert nicht möglich, da er ein Indikator für bereits abgelaufene Stoffwechselforgänge ist und vergleichsweise träge reagiert (Henkelmann et al., 2010).

FOS/ TAC-Verhältnis

Für eine frühzeitige Erkennung von Prozessstörungen und als Parameter für die Stabilität des ablaufenden Vergärungsprozesses ist das Verhältnis flüchtiger organischer Säuren (FOS) zum totalen anorganischen Carbonatanteil (TAC) von hoher Bedeutung (Voß et al., 2009). Hölker (2013) beschreibt eine Spanne von 0,11 - 0,55 und Linke et al. (2011) von 0,3 - 0,4 für ein optimales FOS/

TAC-Verhältnis. Kaiser et al. (2008) geht von einer beginnenden Prozesshemmung infolge einer Versäuerung ab einem Verhältnis von $\geq 0,8$ aus. Aufgrund verschiedener Bestimmungsmethoden können die Angaben des FOS/ TAC-Wertes stark voneinander abweichen. Bei der Prozessüberwachung sollte demnach der zeitliche Verlauf des FOS/ TAC-Verhältnisses bei regelmäßiger Bestimmung und gleicher Methodik betrachtet werden (Henkelmann et al., 2010).

Nährstoffversorgung

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor auf den Biogasprozess ist die Nährstoffversorgung. Alle am anaeroben Abbau beteiligten Mikroorganismen besitzen einen artspezifischen Anspruch an Mikro- und Makronährstoffen. Sie beeinflussen die Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterienstämme sowie die Stoffwechselaktivität essentiell (Friehe et al., 2013). Wichtig für eine optimale Nährstoffversorgung ist die Zusammensetzung der zugeführten Substrate, das heißt die Anteile aus Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißen (Kaiser et al., 2008). Die wichtigsten Nährstoffe innerhalb der Biogasbildung sind Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N). Das daraus abgeleitete C/ N-Verhältnis ist wichtig für einen stabilen Biogasprozess (Wesselak et al., 2013). Bei einem Überschuss an Kohlenstoff werden Stoffwechselforgänge nicht vollständig umgesetzt, so dass eine maximale Methanausnutzung ausbleibt. Bei einem Stickstoffüberschuss ist eine übermäßige Bildung von Ammoniak (NH_3) möglich, welcher bereits in geringen Mengen die Mikroorganismen schädigt und demnach den Biogasprozess hemmt (Friehe et al. 2013; Wesselak et al., 2013; Kaiser et al., 2008). Nach Friehe et al. (2013) wird ein optimales C/ N-Verhältnis von 10 bis 30 angegeben.

Weitere essentielle Nährstoffe sind Phosphor (P) und Schwefel (S). Der Gehalt an Phosphor ist vor allem für die Energiebereitstellung verantwortlich, wohingegen Schwefel ein wichtiger Bestandteil von Aminosäuren darstellt (Lemmer et al., 2010). Neben den Mengenelementen benötigen die Mikroorganismen innerhalb des anaeroben Abbaus vor allem die Spurenelemente Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Molybdän (Mo), Selen

(Se) sowie teilweise Wolfram (W) (Friehe et al., 2013; Schieder et al., 2010; Kaiser et al., 2008).

Hemmstoffe

Hemmstoffe sind Substanzen/ Elemente, die bereits in geringen Konzentrationen zu einer Hemmung der Mikroorganismen und damit zu einer negativen Beeinflussung der Abbauprozesse führen. Grundsätzlich können Hemmstoffe in zwei Kategorien eingeteilt werden. Einerseits Störstoffe, die über die Zufuhr von Inputsubstraten in die Biogasanlage gelangen. Andererseits Hemmstoffe, die als Zwischenprodukte innerhalb des Vergärungsprozesses auftreten (Wesselak et al., 2013). Vor allem Antibiotika, Desinfektions-/ Lösungsmittel, Herbizide, Salze und Schwermetalle gelangen über die Substratzufuhr in die Biogasanlage und wirken schon in geringen Konzentrationen hemmend. Die maximalverträgliche Dosis dieser Stoffe ist jedoch abhängig von den eingetragenen Substanzen (Friehe et al., 2013).

Innerhalb der anaeroben Vergärung wird Ammoniak (NH_3) gebildet, welches sich mit Ammonium (NH_4^+) in einem Gleichgewicht befindet. Bei steigendem pH-Wert und/ oder steigenden Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung NH_3 . Ammoniak führt bereits in geringen Mengen zu einer Hemmung der Mikroben (Hecht, 2008).

Ein weiteres Produkt innerhalb der Biogasbildung ist Schwefelwasserstoff (H_2S). Dieser kann eingetragene, gelöste und damit höchst toxische Schwermetalle binden und als Sulfide ausfällen. Bei abnehmendem pH-Wert steigt die Konzentration von Schwefelwasserstoff jedoch stark an. Dabei wirkt H_2S als Zellgift und hemmt den Abbauprozess (Wesselak et al., 2013).

Aber auch essentielle Spurenelemente der Mikroorganismen können bei einer Überdosierung eine toxische Wirkung erreichen. Grundsätzlich muss bei der Beschickung der Fermenter darauf geachtet werden, dass keine "Überfütterung" erfolgt. Daneben kann eine regelmäßige Kontrolle der Inputsubstrate sowie ein gutes Gülle-Management einer Hemmung des Biogasprozesses vorbeugen (Friehe et al., 2013).

2.1.3 Zusammensetzung von Biogas

Innerhalb des anaeroben Abbauprozesses entsteht bei der Zersetzung organischer Substanz Biogas. Dieses setzt sich neben den Hauptbestandteilen Methan (CH₄), Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasserdampf (H₂O_g) aus mehreren Spurengasen zusammen (Friehe et al., 2013). In der folgenden Tabelle 2 wird eine Übersicht zu den Bestandteilen von Biogas sowie deren Konzentrationsbereichen gegeben.

Tabelle 2: Hauptbestandteile und durchschnittliche Konzentrationen von Biogas (Döhler et al., 2013)

Bestandteil	Formel	Einheit	Konzentration
Methan	CH ₄	Vol.%	50 - 75
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	Vol.%	25 - 45
Wasser (-dampf)	H ₂ O _g	Vol.%	2 - 7
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	ppm	0 - 20.000
Stickstoff	N ₂	Vol.%	< 2
Sauerstoff	O ₂	Vol.%	< 2
Wasserstoff	H ₂	Vol.%	< 1

Der im Biogas enthaltene Methananteil ist hauptsächlich von der Zusammensetzung (Fette, Proteine, Kohlenhydrate) der eingesetzten Inputsubstrate abhängig. Daneben sind jedoch auch die Faulraumbelastung, die Gärtemperatur sowie die hydraulische Verweilzeit von großer Bedeutung (Friehe et al., 2013). Innerhalb der Fermentation können die Gasqualitäten sowie die Gasmengen als Parameter für die Prozessstabilität genutzt werden. Grundlage dafür ist eine konstante Substratzufuhr sowie Substratzusammensetzung. Infolge einer Prozessstörung tritt eine Veränderung der Gaszusammensetzung sowie eine Abnahme der Biogasmengen auf (Weiland, 2008).

Im Hinblick auf die Gasqualität ist der Anteil an Schwefelwasserstoff von besonderer Bedeutung. Ein zu hoher Gehalt kann zu einer Prozesshemmung

sowie zu Korrosionsschäden am Blockheizkraftwerk, Heizkessel oder anderen nachgeschalteten Anlagenteilen führen (Wesselak et al., 2013).

2.1.4 Bedeutung von Ammoniak (NH_3)/ Ammonium (NH_4^+) im Biogasprozess

Beim anaeroben Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z. Bsp. Nitrat, Harnstoff oder Harnsäure sowie Proteinen entsteht Ammoniak, welcher in wässrigen Lösungen zu Ammonium umgewandelt wird (Henkelmann et al., 2010). In Abhängigkeit von der Temperatur und dem pH-Wert besteht zwischen Ammoniak und Ammonium ein Dissoziationsgleichgewicht, welches in Abbildung 2 dargestellt wird.

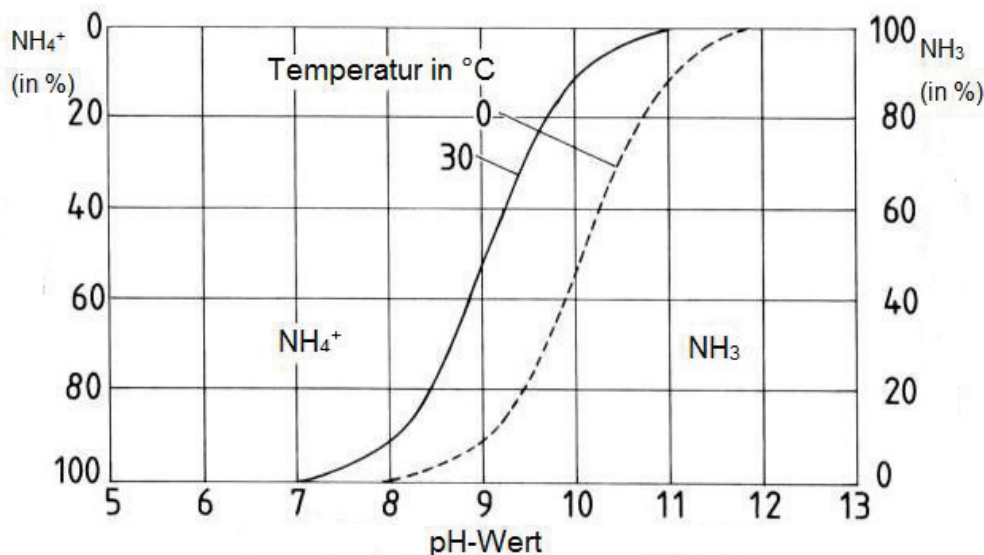


Abbildung 2: Dissoziationsgleichgewicht von $\text{NH}_3/ \text{NH}_4^+$ (verändert nach Neumann, 2004)

Sowohl Ammoniak als auch Ammonium sind wichtige Nährstoffe für den Zellaufbau. Sie können jedoch ab einer bestimmten Konzentration eine Hemmung der Mikroben hervorrufen, wobei zu beachten ist, dass NH_3 bereits in geringeren Mengen toxisch wirkt (Weiland, 2008). In einer mesophil betriebenen Biogasanlage mit einem üblichen pH-Wert zwischen 7 und 8 liegt der größte Teil des $\text{NH}_3/ \text{NH}_4^+$ -Systems in dissoziierter Form, dem Ammonium, vor (Hecht, 2008). Bei zunehmenden pH-Werten und/ oder einem Temperaturanstieg nimmt die Konzentration von Ammoniak im Gärsubstrat

stark zu (siehe Abbildung 2). Bei so einer Veränderung können folglich auch höhere NH_3 -Gehalte im Biogas vorliegen (Hecht, 2008; Schieder et al., 2009). Demnach besteht vor allem in thermophilen Biogasanlagen die Gefahr einer Hemmung durch vermehrt gebildetes Ammoniak (Hecht, 2008). Die Literaturangaben zu Hemmkonzentrationen von Ammoniak und Ammonium weichen teilweise deutlich voneinander ab (siehe Tabelle 3). Auch über die Wirkungsweise der Hemmung kann keine genaue Aussage getroffen werden (Friehe et al., 2013a).

Tabelle 3: Literaturangaben zu Hemmkonzentrationen von Ammoniak (NH_3)

Konzentration ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{l}^{-1} \text{ FM}$)	Quelle
> 150	Mc Carty (1964)
> 700	Angelidaki und Ahring (1994)
> 1.100	Esteves et al. (2013)
> 1.200	Resch et al. (2005)

Ein Grund für die unterschiedlichen Spannen der einzelnen Autoren aus Tabelle 3 resultiert aus der Adaptationsfähigkeit der am Biogasprozess beteiligten Mikroorganismen. In Anpassungsphasen, die bis zu einem Jahr andauern können, ist es den Mikroben möglich sich an erhöhte Ammoniakkonzentrationen zu adaptieren (Hecht, 2008). Dies ist jedoch mit schwankenden Abbauleistungen und einem wirtschaftlichen Risiko verbunden (Friehe et al., 2013a). Bei vermehrtem Einsatz von stickstoffreichen Inputsubstraten wie Getreide, Geflügelkot, Leguminosen, Lebensmittelabfällen aber auch Rinder- und Schweinegülle sollten die Ammonium-/Ammoniakkonzentrationen regelmäßig kontrolliert und beobachtet werden (Henkelmann et al., 2010).

2.2 Einsatz von Additiven

Zusatz- und Hilfsstoffe können innerhalb des Biogasprozesses unter anderem zur Effizienzsteigerung sowie zur Stabilisierung des Fermentationsprozesses eingesetzt werden. Grundsätzlich kann zwischen der Einmalgabe bei einem

akuten Störfall oder der kontinuierlichen, präventiven Applikation von Additiven unterschieden werden (Koch et al., 2011). Die VDI-Richtlinie 4631 (2011) gibt für Zusatzstoffe eine umfassende Definition: *„Alle dem Fermenter zur Förderung der mikrobiologischen Abbauprozesse zugeführten Stoffe bzw. Arbeitsmittel, die nicht Substrat sind. Das Gärhilfsmittel selbst hat kein Biogasbildungspotential bzw. ist dieses vernachlässigbar gering. Gärhilfsmittel können organischer oder anorganischer Zusammensetzung sein (Algenpräparate, Spurenelemente für die Versorgung der Mikroorganismen, Enzyme zur Hydrolyse).“*. Vor dem Einsatz von Zusatzstoffen sollte immer eine Analyse möglicher Ursachen vorgenommen werden, um eine langfristige Lösung von Problemen zu sichern. Für den bedarfsgerechten Einsatz eines Additivs sollten weiterhin die Konstellation der Anlage und andere technische Größen beachtet werden. Außerdem sind Kosten und Nutzen der Additive abzuwägen, denn oftmals kann eine intensive prozessbiologische Betreuung sowie Veränderungen im Verfahrensmanagement mögliche Störungen verhindern (Henkelmann et al., 2012; Koch et al., 2011). Treten dennoch Probleme innerhalb des Biogasprozesses auf, können Additive ein wirksames Mittel sein, um diese zu beheben (Koch et al., 2011).

Entschäumer/ pH-Stabilisatoren

Hilfsstoffe bei akuten Problemen sind z. Bsp. Anti-Schaummittel oder Substanzen, die den pH-Wert senken/ steigern bzw. einen positiven Einfluss auf die Puffersysteme im Gärsubstrat haben (Hölker, 2009). Beim Auftreten einer Schaumbildung, der sogenannten Tympanie, sind ein verringertes Faulraumvolumen sowie Verstopfungen von Rohrleitungen und damit verminderte Biogas- und Methanerträge die Folge. Als Entschäumer können natürliche Pflanzenöle, wie beispielsweise Rapsöl, verwendet werden. Sie verändern die Oberflächenspannung der Gasbläschen, so dass diese platzen und das darin enthaltene Gas entweichen kann (Henkelmann et al., 2012).

Eine Übersäuerung des Biogasprozesses ist oftmals ein Indikator für ein geschwächtes Puffersystem, welches zur Hemmung oder zum kompletten Erliegen des Biogasprozesses führen kann. Bei einer stabilen Carbonat-Pufferkapazität haben die während der Acido- und Acetogenese gebildeten

organischen Säuren kaum Einfluss auf den pH-Wert (Henkelmann et al., 2012). Befindet sich dieser jedoch unterhalb des Optimums für Aceto- und Methanbakterien (6,8 - 7,5: Kaiser et al., 2008) ist der Einsatz von puffernden Substanzen oftmals notwendig. Ein Zusatzstoff, welcher nachweislich bei einer akuten Versäuerung sowie zur Stabilisierung der Prozessbiologie eingesetzt werden kann ist Natriumhydrogencarbonat (Burgstaler et al., 2010).

Enzyme

Enzyme sind Proteine und gelten als Katalysatoren für Stoffwechselreaktionen und Abbauvorgänge (Henkelmann et al., 2012). Im Biogasprozess spielt der Aufschluss von Kohlenhydraten, Fetten und Eiweißen mittels enzymatischer Hydrolyse eine wichtige Rolle (Gerhardt et al., 2013). Bei einem stabilen Biogasprozess werden Enzyme von Mikroorganismen gebildet und müssten dem Prozess demnach nicht extern zugeführt werden (Henkelmann et al., 2012). Allerdings wird durch den zusätzlichen Einsatz von Enzymen der Abbau von Makromolekülen, insbesondere von Cellulose und Hemicellulose beschleunigt (Hölker, 2009). Die Verwertbarkeit der Substrate wird verbessert und eine höhere Biogasproduktion generiert. Des Weiteren sollen positive Einflüsse auf die Schwimmschichtbildung, die Viskosität und demnach auf die Rührbarkeit hervorgerufen werden (Heiermann et al., 2011). Aufgrund der Proteinstruktur von Enzymen unterliegen diese selbst dem Abbauvorgang, wonach eine Einmalgabe keine dauerhaften Effekte erzielen kann (Henkelmann et al., 2012).

Spurenelemente

Durch die Zugabe von Biomasse in den Fermenter werden enzymatische und hydrolytische Vorgänge aktiviert, welche die Zersetzung der Substrate durch Mikroorganismen ermöglichen (Henkelmann et al., 2012). Spurenelemente bilden einen essentiellen Bestandteil von Enzymen und sind demnach wichtig für die Aufrechterhaltung von Stoffwechselfvorgängen im Biogasprozess (Koch et al., 2011). Ein Spurenelementmangel tritt häufig bei Monofermentation von pflanzlicher Biomasse auf und ist durch einen steigenden Gehalt organischer Säuren sowie einen geringen Methangehalt im Biogas

gekennzeichnet (Hölker, 2009). Die Mangelsituation kann mit Hilfe einer Spurenelementmischung schnell ausgeglichen und eine stabile Gärbiologie geschaffen werden. Es ist jedoch darauf zu achten, dass vor allem eine Überdosierung der Mikronährstoffe toxisch auf die Archaeen wirken und damit zu einer Hemmung des Biogasprozesses führen kann (Koch et al., 2011).

Hilfsmittel zur Hemmstoffbindung/ Ionenaustauscher

Bei der Biogasbildung entsteht neben den Hauptbestandteilen Methan (CH_4), Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Wasser (H_2O_g) auch Schwefelwasserstoff (H_2S). Dieser wird hauptsächlich durch die Reduzierung organischer Schwefelverbindungen gebildet (Henkelmann et al., 2012). Die Oxidationsprodukte von H_2S führen zu Korrosionsschäden an Rohrleitungen, Anlagenbauteilen und im BHKW. Ab einer Konzentration von etwa 20.000 ppm kommt es zusätzlich zu einer Hemmung der Mikroorganismen im Gärsubstrat (Friehe et al., 2013a). Eine Form der biologischen Entschwefelung kann durch das Einblasen von Luft in den Gasdom erfolgen. Hierbei muss die Gaszusammensetzung genau bekannt sein, um eine bedarfsgerechte Dosierung vornehmen zu können. Eine weitere Möglichkeit stellt die Applikation von Sorptionsmitteln (z. Bsp. Eisensalze) in den Fermenter dar. Als Folge einer chemischen Reaktion werden Eisensulfide ausgefällt, welche im Gärsubstrat verbleiben und als unbedenklich gelten. Eine externe Entschwefelung von Biogas kann mittels Aktivkohle, Gaswäsche oder weiteren Sorptionsmitteln vorgenommen werden (Henkelmann et al., 2012). Neben Schwefelwasserstoff ist auch das vermehrte Auftreten von Ammoniak im Biogasprozess mit einer möglichen Hemmung der Abbauvorgänge verbunden. Bei einem Anstieg der Ammoniak/ Ammoniumkonzentrationen ($\text{NH}_3/ \text{NH}_4^+$) innerhalb des Fermentationsprozesses werden hauptsächlich Ionenaustauscher eingesetzt. Aufgrund von Gleichgewichtsreaktionen wirken diese wie ein Puffer, in dem sie höher konzentrierte Ionen aus dem Gärsubstrat entfernen, an sich binden und zeitgleich andere Ionen freisetzen. Zeolithe (Form der Gerüstsilikate) oder Tonminerale werden als natürliche Ionenaustauscher bezeichnet und vorrangig zur Bindung von hemmenden bzw. toxisch wirkenden Stoffen wie beispielsweise $\text{NH}_3/ \text{NH}_4^+$ eingesetzt (Koch et al., 2011).

Im Folgenden werden kurz weitere mögliche Zusatz- und Hilfsstoffe innerhalb des Biogasprozesses beschrieben.

Durch den Einsatz von Algen im Fermenter werden für die Mikroorganismen ein verbesserter Nährboden sowie eine Oberflächenvergrößerung geschaffen. Bei der Anreicherung von speziellen Mikroorganismen im Fermenter soll die Abbaurate erhöht, die Gasbildung gesteigert sowie die Belastbarkeit des Biogasprozesses verbessert werden (Henkelmann et al., 2012).

Eine weitere Möglichkeit ist der Einsatz von homöopathischen Mitteln, wie sie aus der Tierernährung bekannt sind. Einige Mittel wurden bereits in Labor- und Praxisversuchen getestet und Indizien für eine positive Wirkung hinsichtlich des Biogasertrages sowie der Methangehalte nachgewiesen (Klatt, 2012).

2.2.1 Eigenschaften von ACTIVE NS

ACTIVE NS ist ein reines Naturprodukt und besteht aus drei verschiedenen vorverarbeiteten Lehmmineralen, wodurch es für Menschen und Tiere ungefährlich ist (FCSI, 2015). Die im Lehm enthaltenen Tonminerale wirken als anorganische Kationenaustauscher (Anonymus, 2012). Die Gitterstruktur in Form von Tetraedern ermöglicht die Aufnahme und Abgabe von Ionen, was vor allem im Hinblick auf eine Hemmstofffixierung von hoher Bedeutung ist (FCSI, 2015). Das Additiv bindet unter anderem Ammoniak und führt demnach zu einer Verringerung der Geruchsemissionen im Stall und Güllelager. Außerdem können bei Gülle- und Gärrestlagerung durch Applikation des Mittels Schwimmschichten reduziert und eine Steigerung der Homogenität erzielt werden. Die Vorteile für die Biogasproduktion resultieren aus einer erhöhten Gasproduktion und einer verringerten Schwimmschichtbildung (FCSI, 2015). Untersuchungen der Hochschule Osnabrück bestätigten ein verbessertes Puffervermögen im Fermenter. Des Weiteren erfolgt durch den Einsatz des Additivs eine Homogenisierung des Gärsubstrates sowie eine Reduzierung der Sedimentation. Dadurch lässt sich die Rührintensität verringern und folglich der Eigenstromverbrauch senken. ACTIVE NS besitzt die Eigenschaft Bestandteile von Gülle und Wasser aufzunehmen und langsam wieder freizusetzen. Dadurch wird die Düngermenge und Nährstoffverfügbarkeit für Pflanzen optimiert sowie die Einträge ins Grundwasser reduziert. Das Additiv ACTIVE NS ist nach der

IVU-Richtlinie (englisch: IPPC-Integrated Pollution Prevention and Control) in Europa zugelassen und kann Landwirte dabei unterstützen die steigenden Anforderungen an Umweltschutzmaßnahmen einzuhalten (FCSI, 2015).

2.3 Untersuchungsmethoden zur Viskosität

Ein weiterer wichtiger Prozessparameter innerhalb der Fermentation ist die Viskosität der Gärsubstrate. Diese beeinflusst die Durchmischung des Fermenterinhalt, die Rührwerksleistung und Rührintensität sowie stoffliche Transportprozesse (Brehmer und Kraume, 2013). Die Viskosität verhält sich umgekehrt proportional zum Wassergehalt im Fermenter, korreliert jedoch nicht mit dem TS-Gehalt (Weiland, 2008; Schröder, 2012). Aufgrund der Beschaffenheit von Gärsubstraten (z. Bsp. Langfaserigkeit von pflanzlicher Biomasse) können selten kommerzielle Messtechniken zur Beurteilung der Fließeigenschaften verwendet werden (Brehmer und Kraume, 2013). Die Viskosität kann nicht direkt gemessen, sondern muss berechnet werden und ist je nach Messprinzip abhängig von definierten Messgrößen. Die erhobenen Werte können absolut oder relativ sein. Werden zur Erhebung von Daten genormte Messgeräte (Kugeln, Platten, Zylinder) verwendet, so ist eine Umrechnung in Absoluteinheiten möglich. Die errechneten Werte sind folglich mit allen anderen absoluten Messergebnissen vergleichbar. Wird hingegen ein relatives Messgerät (z. Bsp. Flügeldrehkörper) verwendet, können keine genauen Berechnungen erfolgen. Diese Ergebnisse lassen sich daher nur mit Werten vergleichen, die mit ähnlichen Messgeräten erhoben wurden (Platthaus, 2007). In Abbildung 3 wird ein Überblick über die Einteilung der Viskositätsmessungen gegeben.

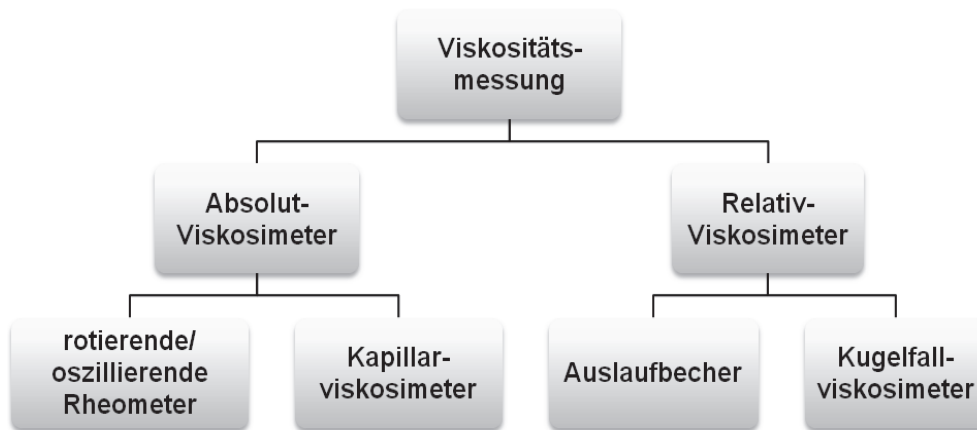


Abbildung 3: Messmethoden zur Ermittlung der Viskosität (verändert nach Koll, 2012)

Die Messmethoden innerhalb der Rotationsviskosimetrie, welche zu den absoluten Methoden zählt, sind bei Gärsubstraten aus Biogasanlagen nur eingeschränkt anwendbar (Jobst und Lincke, 2013). Bei diesem Viskosimeter wird ein Körper in einer Flüssigkeit gedreht und das benötigte Drehmoment gemessen. Aus den erhobenen Daten, der exakten Geometrie des Drehkörpers und des Außengefäßes sowie der Drehgeschwindigkeit kann die dynamische Viskosität der Flüssigkeit bestimmt werden (Anonymus, 2015c). Hierbei können je nach Gerät ausschließlich Suspensionen mit einer Teilchengröße von etwa 0,1 - 17 mm untersucht werden. Für eine Untersuchung der Flüssigphase müssen daher die Gärsubstrate vorab gesiebt werden (Brehmer und Kraume, 2013; Koll, 2012). Diese Abtrennung ist jedoch als nachteilig zu bewerten, da vor allem die groben Partikel die Viskosität entscheidend beeinflussen (Jobst und Lincke, 2013). Ähnliche Probleme sind auch bei Kapillarviskosimeter zu beobachten. Grundlage dieser Messmethode ist der Fluss einer zu untersuchenden Flüssigkeit durch ein dünnes Rohr. Ein definiertes Volumen läuft bei gleich bleibendem Druck durch eine Kapillare mit festgelegter Länge und Radius. Die dazu benötigte Zeit wird gemessen (Anonymus, 2015c). Sie werden hauptsächlich für die Messung von ideal fluiden Substanzen verwendet (Koll, 2012). Ein weit verbreitetes Verfahren zur Ermittlung der relativen Viskosität ist die Messung mittels Auslaufbecher. Hierbei wird die Flüssigkeit in einen Becher gefüllt, welche durch ein vorhandenes Loch mit genau bekanntem Durchmesser ausläuft. Aufgrund des

Bechervolumens, des Düsendurchmessers und der gemessenen Dauer zum Abfließen der Flüssigkeit kann deren Viskosität ermittelt werden (Anonymus, 2015c). Bei einem Kugelfallviskosimeter fällt eine Kugel durch die zu analysierende Flüssigkeit. Diese Kugel bewegt sich in Abhängigkeit von der Gravitationskraft, dem statischen Auftrieb und der Reibungskraft mit einer konstanten Geschwindigkeit zum Boden. Die Viskosität wird dann mit Hilfe einer Formel berechnet (*Gesetz von Stokes*) (Anonymus, 2015c). Eine abgewandelte Form des Kugelfallviskosimeters wird durch Jobst und Lincke (2013) beschrieben, wobei die Kugel auf einer Umlaufbahn durch einen Messzylinder bewegt wird. Das Anheften von Feststoffen und die damit verbundene Oberflächenvergrößerung der Kugel sind bei dieser Methode als nachteilig zu bewerten (Jobst und Lincke, 2013). Sogenannte Prozessviskosimeter dienen zur Messung der Viskosität in einer verfahrenstechnischen Anlage, wie zum Beispiel einer Biogasanlage. Hierbei wird die Viskosität direkt aus dem Drehmoment und der Drehzahl des Rührantriebes abgeleitet (Anonymus, 2015c). Bei dieser Untersuchungsmethode ist jedoch darauf zu achten, dass die Möglichkeit der Trombenbildung besteht. Dabei wickeln sich langfaserige Strukturen (> 50 mm) um die Rührwerke und induzieren einen Anstieg des Drehmoments. Daraufhin erhöht sich die scheinbare Viskosität des Substrates wodurch die Werte zu verwerfen sind (Jobst und Lincke, 2013).

2.4 Möglichkeiten zur Bestimmung der Gasausbeute

In der VDI-Richtlinie 4630 (2006) werden einheitliche Rahmenbedingungen für die Durchführung von Gärversuchen gegeben. Damit wird eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus verschiedenen Laboren generiert. Die VDI 4630 (2006) beinhaltet neben der Substratcharakterisierung auch die Vorgehensweise bei der Probennahme, die Stoffdatenerhebung sowie die verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung des Biogaspotentials aller organischen Substanzen.

2.4.1 diskontinuierlicher Versuch - Batchverfahren

Das Batchverfahren ist eine kostengünstige Methode, um zeitnahe Aussagen über das Gasertragspotential sowie die Gaszusammensetzung von unterschiedlichen Einsatzstoffen zu treffen. Sie erfordern einen geringen technischen Aufwand und dienen der Bewertung von Substraten hinsichtlich des Einsatzes in Biogasanlagen (Heuwinkel et al., 2009). Der schematische Aufbau einer Batchanlage ist in der Abbildung 4 dargestellt. Mit Hilfe eines Batchtests können Aussagen über Hemmwirkungen, die anaerobe Abbaubarkeit sowie der Abbaugeschwindigkeit von Substraten getroffen werden. Es lassen sich jedoch innerhalb des Verfahrens keine spezialisierten Prozessbedingungen (Verweilzeit, Faulraumbelastung) einstellen. Des Weiteren ist die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Praxisanlagen nur eingeschränkt möglich (VDI 4630, 2006).

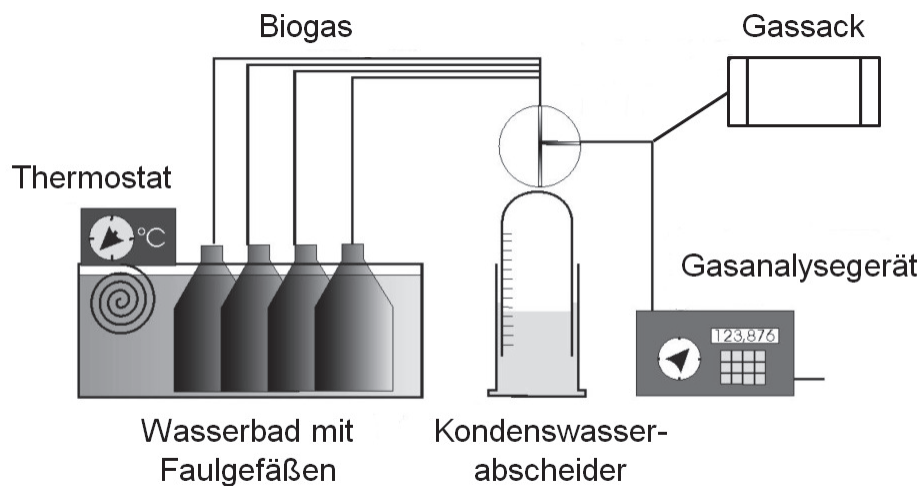


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Batchversuches (verändert nach Burgstaler, 2012)

Bei einem Batchversuch wird das zu untersuchende Substrat in ein Faulgefäß gefüllt, mit Inokulum versetzt und luftdicht verschlossen. Anschließend wird das Gefäß in ein Wasserbad gestellt. Dieses wird mit einem Thermostat erwärmt, um über den gesamten Versuchszeitraum eine konstante Temperatur zu gewährleisten. Nach VDI 4630 (2006) werden für die Versuche ein mesophiler Temperaturbereich von $37\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ bzw. ein thermophiler Temperaturbereich

von $55\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ empfohlen. Innerhalb des Batchtests wird weder vergorenes Material entnommen noch frisches Substrat hinzu gegeben (Döhler et al., 2013). In der VDI 4630 (2006) wurden keine Aussagen zu Größe und Art der Batchgefäße vorgenommen, weshalb diese Eigenschaften variieren können (Heuwinkel et al., 2009). Die Durchmischung der Gärsubstrate kann manuell durch schütteln der Faulgefäße erfolgen. Dadurch werden mögliche Sink- und Schwimmschichten zerstört, wodurch das Biogas ungehindert über die Gasleitungen entweichen kann. Vor jedem Versuchsbeginn sind alle gasführenden Apparaturen auf ihre Dichtigkeit zu prüfen, um mögliche Fehlerquellen ausschließen zu können (VDI 4630, 2006). Das entstehende Biogas gelangt über luftdichte Gasleitungen in einen Kondenswasserabscheider und anschließend in einen Gassack. Von dort wird das Biogas quantitativ über einen Trommelgaszähler und qualitativ mittels eines Biogasmonitors erfasst. Die Summe der gebildeten Biogasmengen dient zur Berechnung des Biogasertrages.

Um eine störungsfreie anaerobe Vergärung zu gewährleisten ist ein Massenverhältnis von oTS-Substrat : oTS-Impfslamm von $\leq 0,5$ unabdingbar (VDI 4630, 2006). Die Versuchszeit beträgt durchschnittlich 30 bis 50 Tage (Döhler et al., 2013) und wird mit dem Erreichen der "Ein-Prozent-Regel", wenn die täglich produzierte Gasmenge kleiner als 1 % der Gesamtgasmenge ist, abgebrochen (VDI 4630, 2006).

2.4.2 (quasi-) kontinuierlicher Laborversuch

Im Vergleich zu einem Batchverfahren können (quasi-) kontinuierliche Laborversuche die Prozessbedingungen einer Biogasanlage deutlich besser widerspiegeln. Innerhalb dieser Versuche ist es möglich verschiedene Einflussfaktoren, wie beispielsweise die Verweilzeit oder die Raumbelastung einzustellen. Die Abbauvorgänge in den Versuchsfermentern sind ähnlich wie in Praxisanlagen, wodurch zuverlässige Aussagen zur Prozessbiologie getroffen werden können. Des Weiteren ermöglichen kontinuierliche Laborversuche Aussagen über die Gärfähigkeit bestimmter Substrate (Döhler et al., 2013). Als nachteilig sind unter anderem die aufwendige arbeitstechnische und kostenintensive Betreuung sowie ein hoher apparativer Aufwand zu bewerten.

Aussagekräftige Ergebnisse können erst nach zwei bis drei Verweilzeiten gegeben werden. Zudem ist die Wiederholung von Versuchen aufgrund des hohen Aufwandes kaum möglich (Döhler et al., 2013). In Abbildung 5 ist ein kontinuierlicher Laborversuch (einstufiges Biogasverfahren) dargestellt.

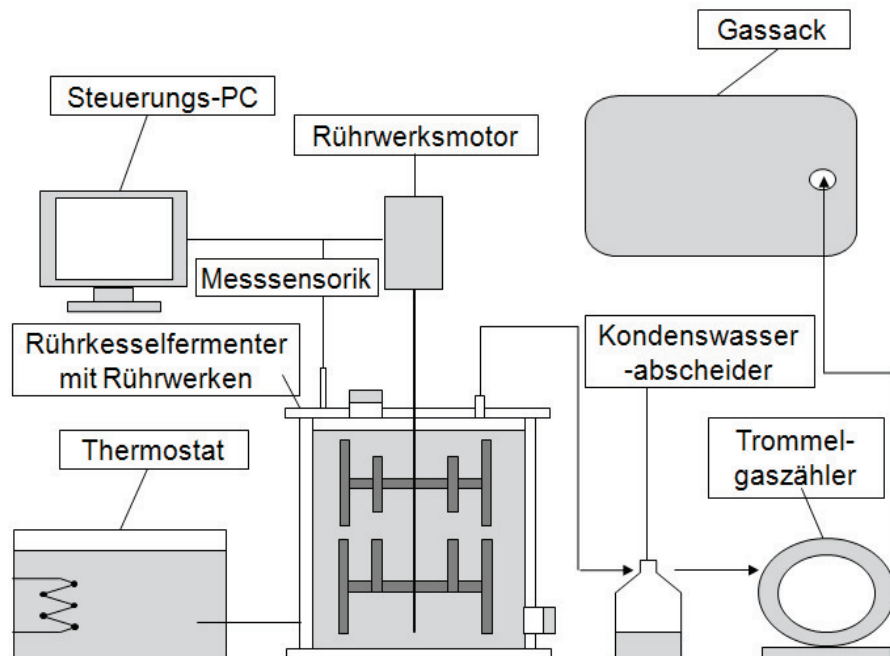


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines (quasi-) kontinuierlichen Laborversuchs (verändert nach Burgstaler, 2015)

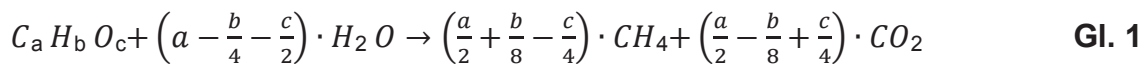
Zur Durchführung von (quasi-) kontinuierlichen Laborversuchen werden gasdichte, temperierte Fermenter mit einem integriertem Rührwerk verwendet. Die Gärreaktoren verfügen über einen Zu- und Ablauf, einen Probennahmestutzen/ Fütterungseinlass, einen Gasaustritt sowie computergesteuerte Messsensorik für z. Bsp. Temperatur oder pH-Wert. Die Entnahme bzw. die Zugabe von Substraten erfolgt in der Regel einmal am Tag, weshalb diese Laborversuche auch als quasi-kontinuierliche Versuche bezeichnet werden. Die Größe der Fermenter richtet sich nach den Substrateigenschaften sowie der Fragestellung und können ein Volumen von 5 l bis 2 m³ einnehmen (VDI 4630, 2006). Das gebildete Biogas gelangt über einen Kondenswasserabscheider und einen Trommelgaszähler, wo das Gas mengenmäßig erfasst wird, in einen Gassack. Die qualitative Erfassung des Biogases erfolgt anschließend mit Hilfe eines Biogasmonitors.

Ziel dieser (quasi-) kontinuierlichen Versuche ist es über einen Zeitraum von mindestens 3 Verweilzeiten die Gasausbeute und -zusammensetzung zu analysieren. Zusätzlich können Informationen über mögliche Störungen innerhalb des Biogasprozesses erfasst sowie der Abbaugrad des organischen Materials geprüft werden. Daraufhin können Einsatzempfehlungen, Optimierungsangaben oder auch Aussagen über die Leistungsfähigkeit einer Praxisanlage abgeleitet werden (VDI 4630, 2006).

2.4.3 Rechenmodelle

Rechenmodelle stellen eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der Biogaserträge verschiedenster Substrate dar. Diese sind besonders kostengünstig, ermöglichen eine schnelle Ergebnisverfügbarkeit und fordern einen geringen Aufwand.

Eine Variante zur Berechnung des Biogasbildungspotentials ist die *Buswellgleichung* (siehe Gleichung 1). Hierfür ist die chemische Zusammensetzung des zu untersuchenden Substrates notwendig, welche mit Hilfe der WEENDER-Analyse durchgeführt wird (Döhler et al., 2013).



Gleichung 1: Buswellgleichung zur Berechnung der Gasausbeute (verändert nach Buswell und Mueller, 1952)

Die Gleichung nach Buswell und Mueller (1952) ist jedoch nicht zur Anwendung auf Praxisanlagen geeignet, da sie das Maximalpotential berechnet und die Verdaulichkeit der Substrate nicht beachtet (Schlattmann, 2005).

Ein weiteres Rechenmodell zur Ermittlung des Biogaspotentials erfolgt über den Futterwert des eingesetzten Substrates. Keymer und Schilcher (1999) entwickelten diese Methode, bei der anhand der Inhaltsstoffe (Rohprotein, Rohfett, Kohlenhydrate) der eingesetzten Substrate und deren Verdaulichkeit die theoretische Gasausbeute errechnet werden kann. Als Grundlage dienen die vergleichbaren Milieubedingungen und Abbauvorgänge von einem Rinderpansen (Kaiser, 2007). Tabelle 4 gibt einen Überblick über die

Verdaulichkeit sowie dem Gasbildungspotential der wichtigsten Stoffgruppen Rohprotein, Rohfett und Kohlenhydrate.

Tabelle 4: Biogasertrag und Methangehalt nach Baserga (1998)

Stoffgruppe	Biogasertrag (l _N ·kg ⁻¹ oS)	Methangehalt (Vol.%)
Rohprotein	700	70
Rohfett	1.250	68
Kohlenhydrate	790	50

Die Rohnährstoffgehalte der Ausgangssubstrate können aus Futterwerttabellen entnommen und als Berechnungsgrundlage zur Ermittlung der Gas- und Methanausbeuten genutzt werden (Kaiser, 2007). Durch die Beachtung der Verdaulichkeit ist die *Futterwertmethode* deutlich genauer als die Berechnung nach *Buswell*. Allerdings weist auch diese Methode Schwächen auf (Weißbach, 2008).

Die größte besteht darin, dass die am Tier gemessene scheinbare Verdaulichkeit mit der biologischen Abbaubarkeit organischer Substanz gleichgesetzt wird. Weißbach (2008) betrachtet daraufhin in seinen Versuchen nur die wahre verdauliche organische Substanz bzw. die fermentierbare organische Trockensubstanz (FoTS). Die FoTS ist der Anteil von organischer Trockensubstanz (oTS), der sich durch Mikroorganismen innerhalb der anaeroben Vergärung tatsächlich umsetzen und somit im Biogasprozess nutzen lässt. Dafür sind ausreichend lange Verweilzeiten des Substrates im Fermenter sowie ein störungsfreier Biogasprozess unabdingbar (Weißbach, 2008).

Der Gehalt an fermentierbarer organischer Trockensubstanz lässt sich in Gasertragspotentiale umrechnen. Aus einem Kilogramm FoTS entstehen im Mittel 800 l Biogas bzw. 420 l Methan. Die Beachtung der FoTS lässt demnach deutlich genauere Aussagen über das wahre Gasbildungspotential von nachwachsenden Rohstoffen zu (Weißbach, 2008).

3 Aufgaben- und Zielstellung

Der Neubau von Biogasanlagen in Deutschland wird durch die erneute Novellierung des erneuerbaren Energien Gesetzes im Jahr 2014 stark reglementiert. Die Förderung von Strom aus Biomasse sinkt deutlich (EEG, 2014). Im wirtschaftlichen und ökologischen Fokus stehen daher die Prozessoptimierung und -stabilisierung aber auch die Effizienzsteigerung von bestehenden Anlagen. Der Einsatz von Zusatzstoffen kann hierbei unterstützend wirken (Henkelmann, 2015).

Ziel dieser Arbeit ist die Überprüfung der Wirksamkeit des Additivs ACTIVE NS auf den Biogasprozess. ACTIVE NS ist ein Naturprodukt aus Lehmmineralen und wurde bereits in verschiedenen Anwendungsgebieten untersucht (FCSI, 2015). Freilandversuche zur Ermittlung von Ammoniakemissionen aus Gärresten (Wiedow et al., 2013) und Untersuchungen zu Emissionsminderungen von Ammoniak im Schweinestall (FCSI, 2014) ergaben positive Ergebnisse. Des Weiteren wurde das Additiv in einem diskontinuierlichen Laborversuch hinsichtlich der Beeinflussung von Biogaserträgen sowie -qualitäten geprüft (Bohne, 2014). Auch im Rahmen dieser Untersuchungen konnten Indizien für eine Wirkung des Produktes nachgewiesen werden.

Vor diesem Hintergrund soll erstmalig eine Untersuchung zur Wirkung von ACTIVE NS in einem kontinuierlichen Laborversuch in Anlehnung an die Vorgehensweise von Burgstaler (2012) stattfinden.

Dabei stehen neben der Betrachtung der Biogasmenge und -qualität vor allem die Entwicklung der Ammoniakgehalte (im Biogas bzw. Kondensat des Biogases und Fermenterinhalt) sowie die Viskosität der Gärsubstrate im Fokus der Untersuchungen. Dazu werden die Fermenter nach VDI 4630 (2006) auf ein einheitliches Niveau bei einer Faulraumbelastung von etwa $2,5 \text{ kg oTS} \cdot \text{m}^{-3}$ gebracht und täglich mit den Inputsubstraten Schweinegülle und Maissilage beschickt. Innerhalb der Versuchsphase wird das Additiv in unterschiedlichen Aufwandmengen den Versuchsfermentern 2 und 3 zugeführt. Fermenter 1 dient über den gesamten Versuchszeitraum als Kontrolle. Die quantitative und qualitative Bestimmung des Biogases erfolgt täglich. Die Bestimmung des $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehaltes im Biogas wird mittels einer photometrischen Messung

durchgeführt. Die Analyse der Fermenterinhalt sowie der Inputsubstrate hinsichtlich $\text{NH}_3\text{-N}$ erfolgt nach der modifizierten Conway-Methode aus dem Jahr 1964. Die Beurteilung der Viskosität soll über die Kraftaufnahme der Rührwerke erfolgen. Dazu wurde von Metzner und Otto (1957) ein Verfahren für Nicht-Newtonsche-Flüssigkeiten entwickelt und seither erfolgreich angewendet. Dazu werden einmal täglich die Drehmomente der Rührwerke notiert, um Aussagen über die Viskosität treffen zu können. Im Rahmen der Masterthesis sollen die folgenden Fragestellungen beantwortet werden.

- Hat der Einsatz von ACTIVE NS ein Einfluss auf die Biogaserträge und -qualitäten?
- Kann durch die Zugabe des Additivs eine Minderung der Ammoniak-Stickstoff-Gehalte im Biogas bzw. im Kondensat des Biogases erreicht werden?
- Bewirkt ACTIVE NS eine Anreicherung der Ammoniak-Stickstoff-Gehalte im Gärsubstrat?
- Führt die Zugabe von ACTIVE NS zu einer Verbesserung der Viskosität der Gärsubstrate?

4 Material und Methoden

4.1 Versuchsanlage - (quasi-) kontinuierlicher Laborversuch

Zur Durchführung der Laborversuche wurde ein quasi-kontinuierliches Durchflussverfahren nach Burgstaler (2012) gewählt, da es am besten die praxisnahen Bedingungen einer landwirtschaftlichen Biogasanlage widerspiegelt.

Die Versuche zum Einsatz von ACTIVE NS wurden in drei separaten, einstufigen Fermentern durchgeführt. Die Reaktoren besitzen ein Faulraumvolumen von 10,5 l und bestehen aus durchsichtigem, doppelwandigem Acrylglas. Im Zwischenraum der Fermenterwände befindet sich Wasser, welches zuvor mit einem Thermostat erwärmt wurde. So konnte über den gesamten Versuchszeitraum ein mesophiler Temperaturbereich von $38\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ sichergestellt werden. Die Rührwerke in allen Fermentern waren identisch und wurden computergesteuert nach einem definierten Zeitintervall (10 min Rühren, 10 min Pause) bei einer Rührintensität von 30 rpm betrieben. Im Fermenterdeckel befand sich Messsensorik zur Erfassung des pH-Wertes sowie der Temperatur, welche mittels Steuerungssoftware kontinuierlich je Stunde erfasst wurden. Des Weiteren konnten über eine Öffnung im Deckel des Fermenters die Inputsubstrate sowie in der Versuchsphase das Additiv ACTIVE NS hinzu gegeben werden. Die Fütterung der Inputsubstrate sowie die Entnahme von vergorenem Material erfolgte einmal täglich. Im Fermenterdeckel wurde zusätzlich der Gasaustritt integriert. Über eine gekühlte Kondenswasserfalle und einen Trommelgaszähler wurde das gebildete Biogas in einen Gassack geleitet und mittels Gasanalysegerät qualitativ bestimmt.

4.1.1 Gasanalyse

Zur Beurteilung des Biogasprozesses sowie der Wirksamkeit von ACTIVE NS wurden neben den wöchentlichen Untersuchungen der chemischen Analysenparameter auch die Menge sowie die Zusammensetzung des Biogases erfasst. Dazu wurde das täglich erzeugte Biogas quantitativ mit einem Trommelgaszähler bestimmt und in einem gasdichten, aluminiumbeschichteten

Polyethylensack aufgefangen. Die qualitative Bestimmung erfolgte mit dem Biogasmonitor BM 2000 der *Fa. Ansyco*. Das Gasanalysegerät kann die Gase Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff in Vol.% und Schwefelwasserstoff in ppm detektieren. Die Gasmengen und -zusammensetzungen werden nach VDI 4630 (2006) unter Berücksichtigung der Temperatur sowie des Luftdruckes auf Normbedingungen (273,15 K und 1.013,25 mbar) korrigiert.

4.2 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen zum Einsatz von ACTIVE NS erstreckten sich über 295 Tage und umfassten die in Tabelle 5 dargestellten 5 Versuchsphasen.

Tabelle 5: Versuchsphasen und -zeiten beim Einsatz von ACTIVE NS

Phase	Versuchszeit (d)
Vorbereitungsphase	-
Ausgasungsphase I	0. - 54.
Hochfahrphase	54. - 208.
Versuchsphase	208. - 264.
Ausgasungsphase II	265. - 298.

Vorbereitungsphase

Innerhalb der Vorbereitungsphase wurde ein funktionsfähiger Versuchsstand geschaffen sowie die Inputsubstrate ausgewählt.

Impfmaterial und Inputsubstrate

Das verwendete Impfmaterial stammt aus dem Ablauf einer mesophil betriebenen Biogasanlage, welche hauptsächlich mit Schweinegülle sowie Futterresten aus einem Milchviehbestand beschickt wird.

Aufgrund der zentralen Fragestellung nach der Entwicklung der Ammoniakgehalte beim Einsatz von ACTIVE NS wurde als Inputsubstrat Schweinegülle ausgewählt. Des Weiteren wurden bei voran gegangenen

Batch-, Feld- sowie Stallversuchen im Zusammenhang mit Schweinegülle und ACTIVE NS bereits positive Ergebnisse ermittelt. Diese waren zusätzlich für die Auswahl dieses Inputsubstrates ausschlaggebend. Als Kosubstrat diente Maissilage, da diese in Praxisanlagen häufig eingesetzt wird und in bestehender Literatur hinreichend beschrieben ist. Die Maissilage wurde aufgrund starker Heterogenität mit Hilfe eines Laborhäckslers im gefrorenen Zustand zerkleinert (< 1cm) und anschließend wieder eingefroren. Die Inputsubstrate wurden allen Fermentern über den gesamten Versuchszeitraum in einem Verhältnis von 2 : 1 (Schweinegülle : Maissilage) zugeführt. Für die Untersuchungen der chemischen Analysenparameter wurden wöchentlich 200 g Gärsubstrat je Fermenter, 205 g Maissilage sowie 85 g Schweinegülle benötigt.

Ausgasungsphase I

Mit Beginn der 1. Ausgasungsphase wurden die Fermenter mit jeweils 10,5 l Impfmateriale gleichmäßig befüllt. Anschließend wurden die Inhalte der Reaktoren in Anlehnung an die VDI 4630 (2006) auf ein einheitliches Niveau gebracht. Das bedeutet, dass sich die Mikroorganismen an die vorliegenden Bedingungen im Fermenter anpassen müssen, um vergleichbare Gasmengen sowie Gasqualitäten zu erzielen. Die Rührdauer von 10 Minuten bei 30 rpm sowie die Pausenzeit von 10 Minuten blieben über den gesamten Versuchszeitraum unverändert. Während der Ausgasungsphase wurde das erzeugte Biogas aller Fermenter quantitativ sowie qualitativ erfasst. Der pH-Wert wurde stündlich automatisch aufgenommen. Des Weiteren wurden die Inputsubstrate sowie die Fermenterinhalt hinsichtlich TS, oTS, oS und Sr untersucht, um anschließend die Einsatzmengen der Substrate im Hinblick auf die Hochfahrphase berechnen zu können. Tabelle 6 zeigt alle Prozessparameter und chemischen Analysengrößen, die während der Versuchszeit untersucht wurden.

Tabelle 6: Untersuchte Prozessparameter und chemische Analysengrößen während der Versuchszeit (verändert nach Burgstaler, 2012)

Parameter	Einheit	Rhythmus	Vorschrift
Raumbelastung	$\text{g oS} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	täglich	VDI 4630
Biogasrate	$\text{l}_\text{N} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$	täglich	VDI 4630
Biogasausbeute	$\text{l}_\text{N} \cdot \text{kg}^{-1}$	täglich	VDI 4630
Biogasqualität	Vol.%, ppm	täglich	VDI 4630
Analysengrößen	Einheit	Rhythmus	Vorschrift
pH-Wert (Mittelwert)	–	täglich	DIN 38404 C-5
Trockensubstanzgehalt (TS)	%	wöchentlich	DIN 12880
org. Trockensubstanzgehalt (oTS)	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM, % TS, % FM	wöchentlich	DIN 12879
org. Säuren (Sr)	$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$	wöchentlich	DIN 38414 S-19
org. Substanz (oS)	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM, % FM	wöchentlich	DIN 12880/ 12879/ 38414 S-19
FOS/ TAC	–	wöchentlich	Nordmann- Methode
$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{g NH}_3\text{-N} \cdot \text{kg}^{-1}$ FM	wöchentlich	nach Conway
$\text{NH}_3\text{-N}$ (photometrisch)	$\text{mg NH}_3\text{-N} \cdot \text{l}^{-1}$	täglich	DIN 38406-5

l_N : Normliter, FM: Frischmasse, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum totalen anorganischen Carbonatanteil; $\text{NH}_3\text{-N}$: Ammoniak-Stickstoff, Vol.%: Volumenprozent, ppm: parts per million

Nach 54 Tagen wurde die Ausgasungsphase unter Einhaltung der in der VDI 4630 (2006) beschriebenen "Ein-Prozent-Regel" beendet.

Hochfahrphase

In Anlehnung an die VDI 4630 (2006) begann die Hochfahrphase mit einer zweiwöchigen Raumbelastung von $0,5 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$. In einem Rhythmus von zwei Wochen wurde die Raumbelastung schrittweise bis auf $2,51 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ für den Hauptversuch gesteigert. Die Zugabe von Inputmaterial, Entnahme von Gärrückstand sowie die Ermittlung der Gasmenge und -qualität erfolgte an sieben Tagen in der Woche. Über den gesamten Versuchszeitraum (0. - 295. Versuchstag) wurden der pH-Wert sowie die Temperatur stündlich automatisch erfasst. Für die Beurteilung der Viskosität wurden die Drehmomente der Rührwerke aller Fermenter täglich notiert.

Die Fermenterinhalt und die Inputsubstrate wurden wöchentlich hinsichtlich der in Tabelle 6 dargestellten Analysengrößen untersucht. Während der Hochfahrphase wurden erste photometrische Ammoniakbestimmungen der Kondensate aller Fermenter vorgenommen. Fermenter 2 wies im Vergleich zu den anderen Fermentern die höchsten Ammoniakgehalte auf und wurde daraufhin für eine optimale Versorgung von ACTIVE NS innerhalb der Versuchsphase ausgewählt. In den letzten vier Wochen der Hochfahrphase wurde im Fermenter 3 im Vergleich zu den Fermentern 1 und 2 am wenigsten Biogas gebildet. Vor diesem Hintergrund wurde dieser als weiterer Versuchsfermenter bestimmt und erhielt über den Versuchszeitraum die doppelte Aufwandmenge ACTIVE NS der empfohlenen Dosierung des Herstellers. Als Kontrolle diente Fermenter 1.

Versuchsphase

In der Versuchsphase (208. - 264. Versuchstag) wurde die Raumbelastung von etwa $2,51 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ kontinuierlich eingehalten. Bei einem Reaktorvolumen von $10,5 \text{ l}$ und einer täglichen Fütterungsmenge von 190 g ($126,67 \text{ g}$ Schweinegülle, $63,33 \text{ g}$ Maissilage) errechnet sich eine Verweilzeit von 8 Wochen (siehe Gleichung 18, Abschnitt 4.4 Berechnungsgrundlagen).

Im Anschluss an die tägliche Fütterung erfolgte in Versuchsfermenter 2 und 3 die Applikation des Additivs ACTIVE NS. Kontrollfermenter 1 erhielt ausschließlich die Inputsubstrate Schweinegülle und Maissilage. An fünf Tagen

in der Woche wurden die Inhalte der Kondensatfallen entnommen und photometrisch hinsichtlich der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehalte analysiert. Außerdem fand eine tägliche Aufnahme der Drehmomente aller Rührwerke statt. Die Untersuchung der chemischen Analysengrößen (Tabelle 6) von Gärsubstraten und Inputmaterialien erfolgte weiterhin wöchentlich. Innerhalb der Versuchsphase wurde überprüft, ob der Einsatz von ACTIVE NS einen Einfluss auf die Ammoniakgehalte im Biogas und Gärsubstrate sowie die Viskosität der Fermenterinhalt hat. Weiterhin sollte mittels der täglichen qualitativen und quantitativen Erfassung des erzeugten Biogases ein möglicher positiver Effekt des Additivs auf die Versuchsfermenter untersucht werden.

Ausgasungsphase II

Nach Beendigung der Versuchsphase beginnt die 2. Ausgasungsphase (265. Versuchstag). Hierbei wurde die Substrat- sowie Additivzufuhr eingestellt und das Restgaspotential der Gärsubstrate untersucht. Dazu wurde das gebildete Biogas des Kontroll- sowie der Versuchsfermenter in Anlehnung an die VDI 4630 (2006) täglich quantitativ und qualitativ erfasst. Der Abbruch der kontinuierlichen Laborversuche erfolgte nach Einhaltung der "Ein-Prozent-Regel", wenn die gebildete Tagesbiogasmenge weniger als ein Prozent der Gesamtgasmenge beträgt (VDI 4630, 2006).

4.2.1 Applikation von ACTIVE NS

Der Einsatz des Additivs erfolgte täglich vom 208. bis zum 264. Versuchstag innerhalb der Versuchsphase. Versuchsfermenter 2 wurde die optimale Einsatzmenge von 0,21 g (Herstellerangaben: 20 g pro m^3 Gülle) und Versuchsfermenter 3 die doppelte Aufwandmenge von 0,42 g appliziert. Fermenter 1 diente über den gesamten Versuchszeitraum als Kontrolle. Die Applikation von ACTIVE NS erfolgte an sieben Tagen in der Woche nach der Zufuhr von Inputsubstraten und bei eingeschalteten Rührwerken.

4.2.3 Betrachtung der Viskosität

Die Untersuchung des Einflusses von ACTIVE NS auf die Viskosität der Fermenterinhalt erfolgte über die Drehmomente der Rührwerke. Diese wurden über den Versuchszeitraum (Hochfahrphase, Versuchsphase, Ausgasungsphase II) einmal täglich nach Zufuhr der Inputsubstrate sowie ACTIVE NS erfasst. Die Angabe erfolgt in Newtonzentimeter (Ncm).

4.3 chemische Analysenparameter

Im Rahmen der kontinuierlichen Laborversuche wurden wöchentliche Untersuchungen der eingesetzten Inputsubstrate Maissilage und Schweinegülle sowie der Fermenterinhalt durchgeführt. Die Vorgehensweise bei der Ermittlung der Parameter wird in den jeweiligen DIN-Normen beschrieben.

4.3.1 Trockensubstanz (TS), organische Trockensubstanz (oTS)

Das Wäge-/ Trocknungsverfahren ist das am häufigsten angewandte Verfahren zur Bestimmung der Trockensubstanz und wird in der DIN EN 12880 (2001) beschrieben. Die Trockenmasse ist der nach einem definierten Trocknungsverfahren erhaltene Massenanteil an fester Substanz in der zu untersuchenden Probe. Die Angabe erfolgt in g oder kg (DIN EN 12880, 2001). Für feste Substrate (wie z. Bsp. Maissilage) wurde die Trocknung von 150 g des Materials in einem Umlufttrockenschrank bei 60 °C (TS₆₀) über 48 h durchgeführt. Bei der Erfassung des TS₆₀ bleiben flüchtige Inhaltsstoffe (z. Bsp. Ätherische Öle) vorerst erhalten. Anschließend wurde die abgekühlte Probe zurückgewogen und auf 0,5 mm vermahlen. Von dem gemahlene Substrat wurden 1,5 g in dreifacher Wiederholung in feuerfeste Tiegel eingewogen und bei 105 °C für weitere 2 h getrocknet. Nach dem erneuten Abkühlen in einem Exsikkator und dem Zurückwiegen kann über die Massendifferenz die TS₁₀₅ ermittelt werden (DIN EN 12879, 2001).

Zur Bestimmung der Trockensubstanz von flüssigen Substraten (wie z. Bsp. Fermenterinhalt, Schweinegülle) erfolgte lediglich die Erfassung von TS₁₀₅. Dafür wurden jeweils 10 g des Substrates in dreifacher Wiederholung in Tiegel eingewogen und bei 105 °C über 17,5 h getrocknet. Nach dem Abkühlen der

Proben in einem Exsikkator erfolgte die Rückwaage. Die Differenzen aus der Masse vor und nach dem Trocknen bilden die Trockenmassenwerte für den TS₁₀₅ (DIN EN 12879, 2001).

Für die Bestimmung der organischen Trockensubstanz von festen sowie flüssigen Substraten wurden die bei der TS₁₀₅ erhaltenen Proben bei 600 °C für 8 h verascht. Die Differenz aus der Trockenmasse und dem Aschegehalt bildet die organische Trockenmasse (DIN EN 12879, 2001).

4.3.2 organische Säuren (Sr)

Die beim anaeroben Abbau entstehenden flüchtigen organischen Säuren wurden mittels Wasserdampfdestillation und anschließender Titration nach DIN 38414-19 (1999) erfasst.

Zur Analyse der Inputsubstrate sowie der Fermenterinhalt wurde ein Extrakt erstellt. Dazu wurden 50 mg der Proben mit 200 ml destilliertem Wasser vermengt und in einem Kühlschrank bei 4 bis 7 °C für 12 h aufbewahrt. Anschließend erfolgte die Filtration der Proben. Von den Filtraten wurden jeweils 10 g in dreifacher Wiederholung in einen Kjeldahl- Kolben eingewogen und mit 5 ml 85 %-iger Phosphorsäure versetzt. Das Probenmaterial wurde anschließend für 7 min in einer Wasserdampfdestilliereinheit (*Fa. Behr Labor-Technik*) destilliert. Die Bestimmung der Säurekonzentration erfolgte durch Titration mit 1 molarer Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) bis zur konstanten Rosafärbung. Als Indikator diente Phenolphthalein (DIN 38414-19, 1999).

Die Berechnung der Konzentration der wasserdampfflüchtigen organischen Säuren erfolgte nach Gleichung 2.

$$c(S) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot (4 \cdot V_1 - V_0)}{V_p} \cdot 1000 \quad \text{Gl. 2}$$

Dabei ist:

c(S) Äquivalenzkonzentration der Säuren (mol·l⁻¹)

c(NaOH) Äquivalenzkonzentration der NaOH-Lösung (mol·l⁻¹)

V₁ Volumen der zur Titration der Analysenprobe verbrauchten NaOH-Lösung (ml)

V_0 Volumen der zur Titration der Blindprobe verbrauchten NaOH-Lösung (ml)
 V_p eingesetztes Probenvolumen (ml)
(DIN 38414-S19, 1999)

Wird anstelle der Äquivalenzkonzentration die entsprechende Konzentration an Essigsäure angegeben, wird der Wert für c (S) mit dem Faktor 6,005 multipliziert (DIN 38414-S19, 1999).

4.3.3 organische Substanz (oS)

Die organische Substanz berechnet sich aus der Summe der organischen Trockenmasse und der Summe der organischen Säuren.

4.3.4 FOS/ TAC

Bei der Ermittlung des FOS/ TAC-Wertes werden die flüchtigen organischen Säuren (FOS) sowie der totale anorganische Carbonatanteil (TAC) bestimmt und anschließend ins Verhältnis gesetzt. Der FOS/ TAC-Wert ist ein wichtiger Parameter zur Beurteilung der Prozessstabilität (Voß et al., 2009).

Zur wöchentlichen Bestimmung wurde die Methode nach Nordmann (1977) angewandt. Dabei wurden die zu analysierenden Proben (Fermenterinhalte) durch Zentrifugieren (20 Minuten bei $4.600 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$) von groben Bestandteilen befreit. Anschließend wurden 20 ml des flüssigen Überstandes (zweifache Wiederholung) in ein Becherglas gefüllt und der pH-Wert mittels Glaselektrode bestimmt. Zur Ermittlung des TAC-Wertes wurde der pH-Wert der Probe durch Titration mittels 0,05 molarer Schwefelsäure auf 5,0 abgesenkt und der Verbrauch an Säure in ml notiert. Im zweiten Schritt und zur Ermittlung des FOS-Wertes erfolgte die Titration bis zum pH-Wert 4,4. Der Verbrauch an Schwefelsäure in ml wurde ebenfalls notiert. Die Berechnung erfolgte nach den empirischen Gleichungen 3 und 4 bei einer Probenmenge von 20 ml.

$$\text{TAC: Verbrauch bis pH 5 in ml} \cdot 250 \text{ ml [mg/ l CaCO}_3\text{]} \quad \text{Gl. 3}$$

$$\text{FOS: ((Verbrauch bis pH 4,4 in ml} \cdot 1,66) - 0,15) \cdot 500 \text{ [mg/ l HAc]} \quad \text{Gl. 4}$$

Gleichung zur Berechnung von TAC und FOS (Friehe et al., 2013)

4.3.5 pH-Wert

Der pH-Wert der Fermenterinhalt wurde stündlich mit dem Messgerät HI 255 der *Fa. Hanna Instruments* erfasst. Dies erfolgte automatisch mittels einer pH-Elektrode und basierte auf der potentiometrischen Bestimmung nach DIN 38404 C-5. Der pH-Wert ist der negativ dekadische Logarithmus der Wasserstoff-Ionen und ist eine dimensionslose Zahl (DIN 38404 C-5). Das Kombinationsmessgerät erfasste zusätzlich die Temperatur der Fermenterinhalt und führte die Temperaturkorrektur des pH-Wertes selbstständig durch.

4.3.6 Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff (NH₃-N) nach Conway

Der NH₃-N-Gehalt der Inputsubstrate sowie der Fermenterinhalt wurde nach einer modifizierten Conway-Methode (Voigt und Steeger, 1967) ermittelt. Diese Methodik beschreibt die Bestimmung von Ammoniak in Kot, Harn und Futterresten. Die Inputsubstrate Maissilage und Schweinegülle sowie die Gärsubstrate wurden wöchentlich hinsichtlich des Ammoniakgehaltes untersucht. Dazu wurden jeweils 5 g der Proben in einen 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 100 ml destilliertem Wasser versetzt und anschließend in einem Kühlschrank bei 4 bis 7 °C für 12 h aufbewahrt. In einem weiteren Arbeitsschritt erfolgte die Filtration der Extrakte. Im Anschluss daran wurden 4 ml einer mit dem Indikator Methylrot versetzten Borsäure-Lösung in einen 100 ml Erlenmeyerkolben gefüllt. In den Kolbeneinsatz wurden 1 ml Kaliumcarbonat-Lösung vorgelegt und nachfolgend mit 1 ml Filtrat ergänzt. Die Proben (jeweils in dreifacher Wiederholung) wurden luftdicht verschlossen und bei Zimmertemperatur mindestens 24 h aufbewahrt. Mit Hilfe der Kaliumcarbonat-Lösung wurde das in der Probe vorhandene Ammoniak ausgetrieben und in der Borsäure-Lösung aufgenommen. Diese verfärbt sich daraufhin grün. Die Titration zum roten Farbumschlag erfolgte mit 0,1 molarer Salzsäure (HCl). Der Verbrauch wurde notiert und der Ammoniakgehalt (g NH₃-N·kg⁻¹ FM) mittels folgender Gleichung 5 berechnet.

$$\text{NH}_3\text{-N} [\text{g NH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}] = \frac{V_1 \cdot 14}{m_0}$$

Gl. 5

Formel zur Berechnung des $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehaltes (verändert nach Voigt und Steeger, 1967)

Dabei ist:

V_1	Volumen der zur Titration verbrauchten HCl-Lösung (ml)
m_0	Einwaage Ausgangssubstrat (g)
14	molare Masse von Stickstoff (N) ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

4.3.7 photometrische Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff ($\text{NH}_3\text{-N}$)

Die photometrische Bestimmung des $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehaltes im Biogas wurde in Anlehnung an die DIN 38406 E5-1 "Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs ($\text{NH}_4\text{-N}$)" sowie die DIN 38406-5 durchgeführt.

Die Angabe erfolgte in $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$. In den quasi-kontinuierlichen Versuchsstand wurde jeweils eine selbstkühlende Kondensatfalle pro Fermenter integriert und eine Vorlage von 10 ml einer $6\cdot 10^{-6}$ molaren Schwefelsäure (H_2SO_4) hinzugegeben. Das reaktionsfreudige Ammoniak wird in der Schwefelsäure gebunden und angereichert. Das Konglomerat aus Kondensat und Säure wurde der Kondensatfalle in einem Rhythmus von 24 h, an fünf Tagen in der Woche entnommen und durch eine neue Vorlage ersetzt. Die entnommen Proben wurden mit $6\cdot 10^{-6}$ molarer H_2SO_4 verdünnt und nach Anleitung eines Test-Kits zur Bestimmung von Ammonium (NH_4^+) (DIN 38406-5) aufbereitet. Anschließend erfolgte das Übertragen der aufbereiteten Kondensate in 1 ml Küvetten. Die photometrische Untersuchung wurde mit einem DR 2800 (Fa. Hach Lange) bei einer Wellenlänge von 655 nm durchgeführt.

4.4 Berechnungsgrundlagen

Um eine bessere Vergleichbarkeit der erfassten Biogaserträge zu ermöglichen, muss eine Umrechnung auf Normbedingungen und trockenes Gas erfolgen (VDI 4630, 2006; Mähnert, 2007). Dafür ist es notwendig die Gastemperatur, den Luftdruck sowie das Volumen des Biogases täglich zu erfassen. Die Biogasausbeute bildet die Summe der im Versuchszeitraum erzeugten

Biogaserträge. Hierbei kann als Bezugsgröße die eingesetzte Frischmasse (FM) oder die organische Substanz (oS) verwendet werden.

$$V_0^{\text{tr}} = V \cdot \frac{(p-p_w) \cdot T_0}{p_0 \cdot T} \quad \text{Gl. 6}$$

Dabei ist:

V_0^{tr}	Volumen des trockenen Gases im Normzustand (ml _N)
V	abgelesenes Volumen des Gases (ml)
p	Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung (hPa)
p_w	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes (hPa)
T_0	Normtemperatur (273,15 K)
p_0	Normdruck (1.013,25 hPa)
T	Temperatur des Faulgases oder des umgebenden Raumes (K)

(VDI 4630, 2006)

Als Bezugsgröße kann die organische Substanz (oS) oder die Frischmasse (FM) gewählt werden.

Der Dampfdruck des Wassers (Gleichung 7) berechnet sich nach Mähnert (2007) über eine Kurvenanpassung an Werte eines x-y-Diagrammes mit hoher Genauigkeit ($R^2=99,997\%$) für den Temperaturbereich von 15 bis 35 °C mit folgender Formel:

$$p_w = -4,3965 + 9,7961 \cdot e^{0,0521 \cdot T} \quad \text{Gl. 7}$$

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des Dampfdruckes wird durch die *Magnus-Formel* gegeben:

$$p_w = 6,11213 \cdot e^{[(17,5043 \cdot T) / (241,2 + T)]} \quad \text{Gl. 8}$$

Weiterhin kann eine Bestimmung des Dampfdruckes aus Tabellen der VDI 4630 (2006) erfolgen.

Batchansatz

Zur Korrektur der Biogasausbeuten sowie der Gaszusammensetzung innerhalb der Ausgasungsphasen, welche einem Batchversuch entsprechen, werden folgende Gleichungen verwendet.

Die Biogasausbeute kann sowohl auf die Frischmasse (FM) als auch auf die organische Substanz (oS) bezogen werden (Linke et al., 2011; Burgstaler, 2012).

$$Y_B = N_{BV} + \frac{L_B \cdot G_P}{V_F} \quad \text{Gl. 9}$$

$$y_B = 100 \cdot \left(N_{BV} + \frac{L_B \cdot G_P}{V_F} \right) \cdot B^{-1} \quad \text{Gl. 10}$$

Dabei ist:

Y_B	Normliter Biogas ($l_N \cdot kg^{-1}$ FM)
y_B	Normliter Biogas ($l_N \cdot kg^{-1}$ oS)
N_{BV}	Normliter Biogas des Vortages (l_N)
L_B	nicht normierte Biogasmenge des Tages (ml)
G_P	Gasdruckfaktor
V_F	Einwaage in den Gärbehälter (g)
B	oS (% FM)

Die Zusammensetzung des im Batchansatz gebildeten Biogases wurde nur für die Hauptbestandteile Methan und Kohlenstoffdioxid berechnet. Dabei wurden beide Komponenten des trockenen Biogases als Summe auf 100 % hochgerechnet. Diese Vorgehensweise korrigiert den Verdünnungseffekt der Biogaskomponenten durch die vorhandene Luft im Kopfraum des Fermenters. Dies tritt vor allem zu Beginn der Ausgasungsphase auf. Der Methananteil bezieht sich auf kg FM bzw. kg oS (VDI 4630, 2006).

$$C_{CH_4} = \frac{C_{CH_4^*} \cdot 100}{C_{CH_4^*} + C_{CO_2^*}} \quad \text{Gl. 11}$$

$$C_{CO_2} = \frac{C_{CO_2^*} \cdot 100}{C_{CH_4^*} + C_{CO_2^*}} \quad \text{Gl. 12}$$

Dabei ist:

- C_{CH_4} korrigierte Methankonzentration im Biogas (Vol.%)
- C_{CO_2} korrigierte Kohlenstoffdioxidkonzentration im Biogas (Vol.%)
- $C_{CH_4}^*$ gemessene Methankonzentration im Biogas (Vol.%)
- $C_{CO_2}^*$ gemessene Kohlenstoffdioxidkonzentration im Biogas (Vol.%)

Die Angabe der Methanausbeute erfolgt in Bezug auf die Frischmasse (Y_{CH_4}) oder die organische Substanz (y_{CH_4}) und wird mittels folgender Gleichungen berechnet (Linke et al., 2011; Burgstaler 2012).

$$Y_{CH_4} = \frac{N_{IMV} + (L_B \cdot G_P \cdot C_{CH_4})}{100 \cdot V_F} \quad \text{Gl. 13}$$

$$y_{CH_4} = \left(\frac{N_{IMV} + (L_B \cdot G_P \cdot C_{CH_4})}{100 \cdot V_F} \right) \cdot 100 \cdot B^{-1} \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei ist:

- Y_{CH_4} Methanausbeute ($l_N \cdot kg^{-1}$ FM)
- y_{CH_4} Methanausbeute ($l_N \cdot kg^{-1}$ oS)
- N_{IMV} Normliter Methan des Vortages (l_N)
- L_B nicht normierte Biogasmenge des Tages (ml)
- G_P Gasdruckfaktor
- C_{CH_4} korrigierter Methananteil (Vol.%)
- V_F Einwaage in den Gärbehälter (g)
- B oS (% FM)

Der Gasdruckfaktor (G_P) wird nach Gleichung 15 berechnet (Burgstaler, 2012).

$$G_P = \frac{T_0}{(T_0 + T_G)} \cdot \frac{(p - p_w)}{p_0} \quad \text{Gl. 15}$$

Dabei ist:

G_P	Gasdruckfaktor
T_0	Normtemperatur (273,15 K)
T_G	Temperatur des Gases zum Zeitpunkt der Ablesung ($^{\circ}\text{C}$)
p_0	Normdruck (1.013,25 hPa)
p	Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung (hPa)
p_W	Dampfdruck des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur des umgebenden Raumes (hPa)

Kontinuierlicher Laborversuch

Innerhalb eines (quasi-) kontinuierlichen Laborversuches ist die Berechnung einiger grundlegender Prozessparameter von hoher Bedeutung. Bei einem fest definierten Fermentervolumen (V_R in m^3) ergibt sich je nach angestrebter Raumbelastung ein täglicher Zulauf (m_Z in $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$) und demzufolge ein täglicher Ablauf als Massenstrom (m_A in $\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$). Die oTS bzw. die oS werden als Maß der Konzentrationen vergärbarer Verbindungen bezeichnet. Die Konzentrationen des Zulaufes ($c_{Z\text{oTS/ oS}}$) und Ablaufes ($c_{A\text{oTS/ oS}}$) erfolgen demzufolge als oTS in % FM bzw. oS in % FM. Mit Hilfe dieser Einflussgrößen kann die Berechnung von Belastungs- sowie Leistungsparametern erfolgen. Als Leistungsparameter lassen sich die Biogasausbeute (y_B) und die Biogasbildungsrate (r) einteilen. Zu den Belastungsparametern zählen die Verweilzeit (HRT) und die Faulraumbelastung (B_R) (Linke et al., 2011).

Die Biogasausbeute gibt an, wie viel Biogas bezogen auf die Raumbelastung und dem Fermentervolumen entsteht. Sie ist außerdem abhängig von der Einsatzmenge sowie der Zusammensetzung des zugeführten Substrats und berechnet sich mit Hilfe folgender Gleichung 16 (Linke et al., 2011).

$$y_B = \frac{Q_B}{m_Z \cdot c_{Z\text{oTS/ oS}}} = \frac{Q_B}{B_R \cdot V_R} \quad \text{Gl. 16}$$

Dabei ist:

y_B	Biogasausbeute ($\text{l}_N \cdot \text{kg}^{-1}$ oTS/ oS)
Q_B	Volumenstrom des Biogases ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
m_Z	Zulaufmassenstrom ($\text{kg}\cdot\text{d}^{-1}$)

$C_{Z_{oTS/oS}}$	Zulaufkonzentration (%)
B_R	Raumbelastung (kg oTS/ oS·m ⁻³ ·d ⁻¹)
V_R	Fermentervolumen (m ³)

Die Biogasbildungsrate ist die sogenannte Raum-Zeit-Ausbeute und gibt an wie viel Biogas je m³ Fermentervolumen täglich gebildet wird. Die Berechnung erfolgt mittels Gleichung 17 (Linke et al., 2011).

$$r = \frac{Q_B}{V_R} = y_B \cdot B_R \quad \text{Gl. 17}$$

Dabei ist:

r	Biogasbildungsrate (Nm ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)
Q_B	Volumenstrom des Biogases (m ³ ·d ⁻¹)
V_R	Fermentervolumen (m ³)
y_B	Biogasausbeute pro Tag (l _N ·kg ⁻¹ oTS/ oS)
B_R	Raumbelastung (kg oTS/ oS·m ⁻³ ·d ⁻¹)

Die Raumbelastung (B_R) gibt an wie viel kg organische Substanz (oS) bzw. organische Trockensubstanz (oTS) dem Fermenter pro m³ Fermentervolumen und Zeiteinheit zugeführt wird. Dieser wichtige Belastungsparameter lässt sich mit Hilfe folgender Gleichung 18 berechnen (Linke et al., 2011):

$$B_R = \frac{m_Z \cdot C_{Z_{oTS/oS}}}{V_R} \quad \text{Gl. 18}$$

Dabei ist:

B_R	Raumbelastung (kg oTS/ oS·m ⁻³ ·d ⁻¹)
m_Z	Zulaufmassenstrom (kg·d ⁻¹)
$C_{Z_{oTS/oS}}$	Zulaufkonzentration (%)
V_R	Fermentervolumen (m ³)

Die Verweilzeit beschreibt die Aufenthaltszeit, die ein Substrat durchschnittlich bis zum Austrag im Fermenter verbleibt. Sie ist ein wichtiger Parameter bei der Dimensionierung von Praxisanlagen. Bei der Berechnung (siehe Gleichung 19) wurde die Dichte des Zulaufes vernachlässigt (VDI 4630, 2006).

$$\text{HRT} = \frac{V_R}{m_Z}$$

Gl. 19

Dabei ist:

HRT hydraulische Verweilzeit (d)

V_R Fermentervolumen (m^3)

m_Z Zulaufmassenstrom ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Vorbereitungsphase

In der Vorbereitungsphase wurde der Versuchsstand funktionsfähig aufgebaut, das Impfmateriale bereitgestellt sowie die Inputsubstrate beschafft und aufbereitet.

5.2 Ausgasungsphase I

Das Impfmateriale sowie die Inputsubstrate wurden hinsichtlich der in Tabelle 6 (siehe 4.2 in Material und Methoden) aufgeführten chemischen Parameter untersucht. In den folgenden Tabellen 7 und 8 sind die ermittelten Analyseergebnisse dargestellt.

Tabelle 7: Analyseergebnisse des Impfmateriale

Probe	pH	NH ₃ -N (g·kg ⁻¹ FM)	TS (% TS ₁₀₅)	oTS (% FM)	oTS (g·kg ⁻¹ FM)	Sr (g·kg ⁻¹ FM)	oS (g·kg ⁻¹ FM)
Impfgülle	7,9	2,07	5,8	75,2	14,23	1,75	15,98

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oTS: organische Trockensubstanz, Sr: organische Säuren, oS: organische Substanz, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff

Das verwendete Impfmateriale entspricht mit leichten Abweichungen den Empfehlungen von Burgstaler et al. (2011), der einen TS-Gehalt von ≤ 4 %, einen oTS-Gehalt von (%TS) ≤ 70 % sowie einen oTS-Gehalt (g·kg⁻¹ FM) von etwa 20 g·kg⁻¹ FM empfiehlt. Die VDI 4630 (2006) verweist auf einen minimalen oTS-Gehalt von 50 % für Impfsupstrat. Des Weiteren sollten die organischen Säuren 1 g·kg⁻¹ FM nicht überschreiten sowie der Gesamtstickstoffgehalt < 3 g·kg⁻¹ FM sein (Burgstaler et al., 2011). Trotz der Abweichungen der verwendeten Impfgülle von den in der Literatur beschriebenen Empfehlungen ist diese als geeignet zu bewerten.

Die Analyse der Inputsubstrate Maissilage und Schweinegülle (Tabelle 8) ermöglichte die Berechnung der Futterrationen zum optimalen Einsatz innerhalb der Hochfahr- sowie Versuchsphase.

Tabelle 8: Analysenergebnisse der Inputsubstrate Maissilage und Schweinegülle

Probe	pH	NH₃-N (g·kg ⁻¹ FM)	TS (% TS ₁₀₅)	oTS (% TS)	oTS (g·kg ⁻¹ FM)	Sr (g·kg ⁻¹ FM)	oS (g·kg ⁻¹ FM)
MS	-	0,63	29,77	94,43	281,14	7,19	288,34
SG	7,67	3,30	7,25	83,05	60,20	7,08	67,28

MS: Maissilage, SG: Schweinegülle, FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oTS: organische Trockensubstanz, Sr: organische Säuren, oS: organische Substanz, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff

Die im kontinuierlichen Versuch eingesetzte Maissilage erfüllt mit einem TS-Gehalt von 29,77 % den Literaturangaben von Eder et al. (2012), der eine Reifegruppe von mindestens 28 - 30 % für die Ernte von Mais empfiehlt. Weiterhin beschreiben Döhler et al. (2013) durchschnittliche oTS-Gehalte von 95 % TS. Mähner (2007) ermittelte bei Untersuchungen von Maissilage einen Anteil organischer Säuren in einem Bereich von 4,3 bis 10,4 g·kg⁻¹ FM und Burgstaler (2012) verweist auf Werte der organischen Substanz zwischen 29,58 - 39,26 oS % FM. Hinsichtlich dieser Analysenparameter sind nur geringfügige Abweichungen der untersuchten Maissilage zu erkennen, weshalb sie als eine gute Silage eingestuft werden kann.

Die im Laborversuch verwendete Schweinegülle besitzt einen TS-Gehalt von 7,25 %. Bei der Untersuchung von 20 Schweinegülle-Proben durch den Landeskontrollverband Brandenburg e.V. (2005) wurden TS-Gehalte von 0,9 bis 9,7 % ermittelt. Etwa ein Viertel aller Proben erreichten einen mittleren Trockensubstanzgehalt von 7,2 %. Dreiviertel der Schweinegülle wiesen einen durchschnittlichen TS-Gehalt von 2,0 % auf. Hinsichtlich dieser Literaturwerte weist die verwendete Schweinegülle einen vergleichsweise hohen TS-Gehalt auf. Der oTS-Gehalt entspricht mit einem Wert von 83,05 % TS den Angaben der Literatur (80 % TS: Friehe et al. 2013b; Döhler et al., 2013). Der Gehalt organischer Säuren befindet sich mit 7,08 g Sr·kg⁻¹ FM oberhalb der von Mähner (2007) angegebenen Spanne von 5,6 bis 6,2 g Sr·kg⁻¹ FM. Aufgrund des optimalen Anteils organischer Trockensubstanz sowie dem hohen Gehalt organischer Säuren ist in der untersuchten Schweinegülle ein erhöhter Anteil

organischer Substanz zu erwarten ($67,28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$). Die Analysenparameter der untersuchten Schweinegülle befinden sich zum Teil oberhalb der Literaturangaben. Dennoch kann diese als eine gute Gülle eingestuft und demnach ohne Bedenken als Inputsubstrat verwendet werden.

Nach dem Befüllen der Fermenter mit Impfschlamm beginnt die Ausgasungsphase. In dieser Zeit wurden den Fermentern weder Impfsubstrat entnommen noch Futtersubstrat zugegeben. Über einen Zeitraum von 38 Tagen erfolgte die Erhebung der Restgas- sowie Methanpotentiale aller Fermenter. Die ermittelten Daten sind in der Tabelle 9 dargestellt. Das Ziel der Ausgasungsphase ist es, ein einheitliches Niveau aller Fermenter zu schaffen.

Tabelle 9: Restgaspotential und Methangehalt der Fermenter 1, 2 und 3 innerhalb der Ausgasungsphase I (38 d)

	Restgaspotential ($\text{l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$)	Methanpotential ($\text{l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$)	($\text{l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ oS}$)	Methan_{korrr.} (Vol.%)
Fermenter 1	1,56	1,28	79,97	82,11
Fermenter 2	1,47	1,34	84,17	91,78
Fermenter 3	2,02	1,69	106,02	83,77
MW	1,68	1,44	90,05	85,89

l_N : Normliter, FM: Frischmasse, oS: organische Substanz, Vol.%: Volumenprozent, MW: Mittelwert

Die Restgaspotentiale aller Fermenter befinden sich in einem Bereich von 1,47 bis $2,02 \text{ l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$ (Mittelwert: $1,68 \text{ l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$). Die Fermenter 1 und 2 unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, wohingegen Fermenter 3 etwas höhere Potentiale generierte. Eine Ursache dafür könnte in der Beschickung der Fermenter mit Impfsubstrat begründet sein. Möglicher Weise wurden trotz Homogenisierung und gleichmäßiger Verteilung der Impfgülle auf die Fermenter, in Fermenter 3 mehr Organik eingetragen. Diese führte bei der Verstoffwechslung durch Mikroben zu höheren Gaserträgen.

Die erfassten Biogasausbeuten liegen deutlich unterhalb dem von Lehner et al. (2010) angegebenen Bereich von 5,2 bis $15,0 \text{ l}_N\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bei einer mesophilen Prozesstemperatur. Die Methanpotentiale bezogen auf die Frischmasse mit

einem Mittelwert von $1,44 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ ($1,28$ bis $1,69 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$) weichen nur unwesentlich voneinander ab, wobei Fermenter 3 erneut die höchsten Werte aufweist. Die Methanausbeuten bezogen auf die organische Substanz sind in Fermenter 1 mit $79,97 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ und in Fermenter 2 mit $84,17 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ niedriger als in Fermenter 3 mit $106,02 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$. Gemmeke et al. (2010) verweisen bei einstufigen Anlagen im mesophilen Temperaturbereich auf ein Methanpotential im Mittel von $9,5 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bzw. $130 \text{ l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$. Die im Versuch erfassten Potentiale liegen demnach deutlich unterhalb der genannten Literaturangaben. Der Methananteil in Volumenprozent ergibt sich aus dem Quotienten der Biogas- und Methanausbeute. Der Mittelwert von $85,89 \text{ Vol.}\%$ Methan bei einer Spanne von $82,11$ bis $91,78 \text{ Vol.}\%$ befindet sich ebenfalls über den durchschnittlichen Methangehalten von 50 bis $75 \text{ Vol.}\%$ für typische landwirtschaftliche Biogasanlagen (Eder et al., 2007; Friehe et al., 2013a; Wesselak et al., 2013). Dies ist auf die vorgenommene Korrektur der Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalte zurückzuführen, da die Konzentration als Summe auf 100% hochgerechnet wird. Grundlage dafür bildet die in der VDI 4630 (2006) enthaltene Gleichung für die korrigierte Konzentration der jeweiligen Biogaskomponente, ohne Feuchte und Kopfraumkorrektur. Nach dem 38. Versuchstag wurde die Ausgasungsphase in Anlehnung an die Ein-Prozent-Regel der VDI 4630 (2006) beendet.

5.3 Hochfahrphase

Hinsichtlich der Analysenparameter befanden sich innerhalb der Hochfahrphase alle Fermenter auf einem ähnlichen Niveau. Demzufolge wurden für die Auswertung dieser Phase die Mittelwerte aus den Fermentern 1 bis 3 gebildet und in Tabelle 10 dargestellt.

Der pH-Wert bewegt sich über die gesamte Hochfahrphase in einem Bereich von $7,38$ bis $7,61$ und beträgt im Mittel $7,52$. Nach Hölker (2013) sowie Mähnert (2007) befindet er sich demnach in einem optimalen Bereich für einstufige Biogasverfahren. Der abweichende pH-Wert am 166. Versuchstag ist möglicherweise auf Messungenauigkeiten der pH-Elektroden zurückzuführen. Der Trockensubstanzgehalt der Gärsubstrate beträgt zu Beginn der Hochfahrphase

5,19 %. Aufgrund der Zugabe von Inputsubstraten sowie der zweiwöchentlichen Fütterungssteigerung wurde dieser bis auf 7,35 % angehoben. Zeitgleich steigt der Gehalt organischer Substanz von 40,21 auf 58,39 g·kg⁻¹ FM an. Nach Hölker (2013) liegt der optimale TS-Gehalt in einem Fermenter bei über 7,4 % TS. Bachmaier et al. (2011) sowie Ebertseder et al. (2012) geben TS-Gehalte in landwirtschaftlichen Biogasanlagen mit einer Spanne von 5,9 - 9,8 % bzw. 6,2 - 15,1 % TS an. Hinsichtlich dieser Literaturangaben können die ermittelten Trockensubstanzgehalte der Fermenter als niedrig aber dennoch normal eingestuft werden.

Tabelle 10: Wöchentliche, gemittelte Analyseergebnisse der Fermenter 1, 2 und 3 während der Hochfahrphase

Parameter	Einheit	Mittelwerte der Fermenter 1, 2 und 3										
		mit Fütterungssteigerung						ohne Fütterungssteigerung				
Versuchszeit	d	54	68	82	96	110	124	138	152	166	180	194
pH-Wert		7,38	7,45	7,52	7,51	7,51	7,55	7,57	7,60	7,47	7,61	7,58
TS-Gehalt	% TS₁₀₅	5,19	5,51	5,41	5,65	5,94	6,21	6,29	6,96	7,04	7,24	7,35
oS	g·kg⁻¹ FM	40,21	42,50	41,72	43,92	46,61	48,81	50,10	56,19	56,59	57,93	58,39
Sr	g·kg⁻¹ FM	1,75	1,15	0,93	0,97	0,98	1,04	1,33	1,10	0,70	0,83	0,79
NH₃-N	g·kg⁻¹ FM	2,12	2,30	2,17	2,48	2,21	2,40	2,33	2,69	2,76	2,92	2,96
FOS/ TAC		0,13	0,12	0,11	0,11	0,10	0,10	0,09	0,09	0,09	0,08	0,09
Raumbelastung	kg oS·m⁻³·d⁻¹	0,364	0,708	1,133	1,527	1,873	2,065	2,571	2,742	2,693	2,665	2,365
Biogasrate	Nm³·m⁻³·d⁻¹	0,086	0,225	0,373	0,571	0,774	0,833	1,048	1,243	1,111	1,229	1,249
Biogasausbeute	Nm³·kg⁻¹ oS	0,236	0,318	0,329	0,374	0,414	0,403	0,405	0,453	0,412	0,461	0,528

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff, Nm³: Normkubikmeter, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum anorganischen Carbonatanteil

Der Gehalt organischer Säuren in den Fermentern unterliegt leichten Schwankungen, befindet sich jedoch überwiegend auf einem niedrigen Niveau um etwa $1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$. Die vergleichsweise hohen Werte zu Beginn der Hochfahrphase ($1,75 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$) und am 138. Versuchstag ($1,33 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$) sind vermutlich durch den Einsatz von frischer Schweinegülle zu erklären. Ab einer Gesamtsäuremenge von $> 4,0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$ kann eine Hemmung des Biogasprozesses auftreten (Lemmer und Oechsner, 2013). Diese Gehalte organischer Säuren werden jedoch innerhalb der gesamten Versuchszeit nicht erreicht. Auch der FOS/ TAC-Wert befindet sich über den gesamten Verlauf der Hochfahrphase in einem niedrigen Bereich von 0,13 bis 0,08. Der empfohlene Mittelwert nach Hölker (2013) beträgt etwa 0,3. Befindet sich das FOS/ TAC-Verhältnis unterhalb des angegebenen Richtwertes sind keine Probleme innerhalb des Biogasprozesses zu erwarten (Effenberger und Lebuhn, 2008). Weiterhin erhöhte sich der Gehalt von $\text{NH}_3\text{-N}$ (Bestimmung nach Conway) in den Gärsubstraten durch die Zufuhr von stickstoffhaltigen Inputsubstraten (z. Bsp. Schweinegülle) von 2,12 auf $2,96 \text{ g NH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ FM}$.

Die Faulraumbelastung der ersten beiden Versuchswochen betrug $0,364 \text{ kg oS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Im weiteren Verlauf wurde die Raumbelastung durch die Fütterungssteigerung planmäßig schrittweise erhöht. In den letzten Wochen der Hochfahrphase wird eine Faulraumbelastung um $2,5 \text{ kg oS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ kontinuierlich eingehalten. Diese wird von Döhler et al. (2013) als optimal für Gülle-NawaRo-Anlagen eingestuft. Parallel zur Raumbelastung steigt die Biogasbildungsrate an und befindet sich bei kontinuierlicher Fütterung auf einem Niveau um $1,2 \text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$. Beide Parameter zeigen am 152. Versuchstag einen sprunghaften Anstieg aufgrund des Einsatzes frischer Schweinegülle. Erwartungsgemäß erhöht sich die Biogasausbeute über den Verlauf dieser Phase (von 0,236 auf $0,528 \text{ Nm}^3\cdot\text{kg}^{-1} \text{ oS}$). Innerhalb der gesamten Hochfahrphase wurde im Mittel der Fermenter etwa $8,34 \text{ l}_\text{N} \text{ Biogas}\cdot\text{d}^{-1}$ gebildet. In Abbildung 6 sind die mittleren Gasmengen und -gehalte der Fermenter über den Verlauf der Hochfahrphase grafisch dargestellt. Die Tagesmengenkurve für den Biogasertrag zeigt einen kontinuierlichen Anstieg, welcher sich parallel zur Fütterungssteigerung verhält. Aufgrund der konstanten Zufuhr von Inputsubstraten an sieben Tagen in der Woche ist ein kontinuierlich

zunehmender Biogasertrag ohne Schwankungen zu erkennen. Aus Abbildung 6 wird weiterhin deutlich, dass sich zu Beginn der Hochfahrphase Sauerstoff im System befindet. Mögliche Ursachen könnten ein Sauerstoffeintrag bei Kalibrierung der Messsensorik, bei der Fütterung oder unbekannte Stoffwechselfvorgänge der Fermenterbiologie sein. Durch die vorgeschaltete Ausgasungsphase sollte der Sauerstoffgehalt in den Fermentern ursprünglich minimiert werden. Ab dem 120. Versuchstag befinden sich die Sauerstoffgehalte in einem optimalen Bereich von < 1 Vol. % (Friehe et al., 2013; Döhler et al., 2013).

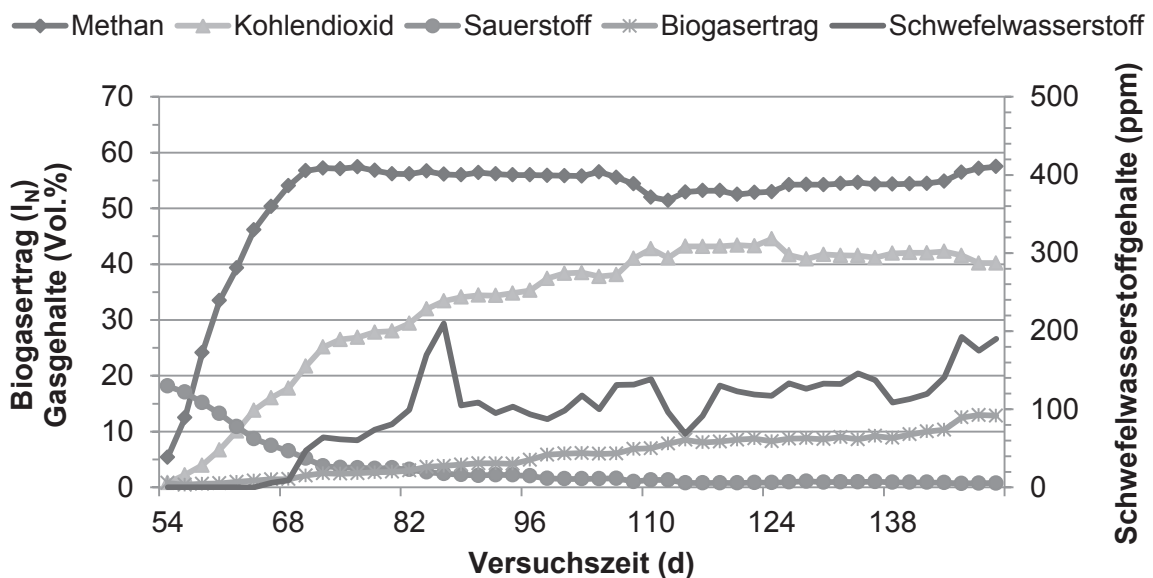


Abbildung 6: Mittlere Gasmengen und Gasqualitäten der Fermenter 1, 2 und 3 im Verlauf der Hochfahrphase

Die Schwefelwasserstoffgehalte bleiben während der Hochfahrphase in einem Bereich von < 1 Vol.% (entspricht 10.000 ppm) und sind nach Linke et al. (2006) als unbedenklich für den Biogasprozess einzustufen. Sowohl die Methan- als auch die Kohlenstoffdioxidgehalte im gebildeten Biogas beginnen auf einem niedrigen Niveau und steigen im Verlauf der Versuchszeit an. Dies ist auf die zunehmende Aktivität der Mikroorganismen durch die Zufuhr organischer Substanz zurückzuführen (Burgstaler, 2012). Nach etwa zwei Versuchswochen (68. Versuchstag) werden Methangehalte von 50 Vol.% erreicht, welche sich fortlaufend in einem durchschnittlichen Bereich (50 bis

75 Vol.%) für landwirtschaftliche Biogasanlagen befinden (Döhler et al., 2013). Etwa ab dem 103. Versuchstag verlaufen die Methan- und Kohlenstoffdioxidgehalte umgekehrt proportional zueinander, das heißt aus einem hohen Methanwert resultiert ein niedriger Kohlenstoffdioxidwert und entgegengesetzt. Über die gesamte Hochfahrphase wurde ein mittlerer Methangehalt von 54,1 Vol.% und Kohlenstoffdioxidgehalt von 35,1 Vol.% erreicht.

5.4 Versuchsphase

Innerhalb der Versuchsphase wurden dem Kontroll- sowie den Versuchsfermentern einmal am Tag 126,67 g Schweinegülle und 63,33 g Maissilage zugeführt sowie eine entsprechende Menge vergorenes Gärsubstrat entnommen. Zusätzlich wurden den Versuchsfermentern 2 und 3 täglich das Additiv ACTIVE NS appliziert. Fermenter 1 diente dabei als Kontrolle. Die Versuchsphase umfasste einen Zeitraum von insgesamt 8 Versuchswochen. Von den erhobenen Prozessparametern sowie den chemischen Analysengrößen wurden jeweils der kleinste und größte Wert sowie die Mittelwerte aus 8 Versuchswochen aller Fermenter bestimmt und in Tabelle 11 zusammengefasst. Die ausführlichen, wöchentlichen Analysenergebnisse sind im Anhang dargestellt.

Während der Versuchsphase werden in den Fermentern mittlere pH-Werte von 7,52 (F1), 7,46 (F2) und 7,65 (F3) bestimmt. Kaltschmitt et al. (2013) geben für einstufige Fermentationsverfahren einen optimalen pH-Wertebereich von etwa 7,0 bis 7,5 an. Friehe et al. (2013a) verweisen auf eine deutlich größere Spanne von 6,5 bis 8,0. Die pH-Werte in den untersuchten Fermentern befinden sich demnach über die gesamte Versuchsphase in einem normalen Bereich. Die Schwankungen über die Versuchswochen aber auch die Abweichungen zwischen den Gärreaktoren sind möglicher Weise auf eine unterschiedliche Mikrobiologie und Beeinträchtigungen der Messsensorik zurückzuführen. Da die Schwankungen des pH-Wertes sowohl im Kontrollfermenter als auch in den Versuchsfermentern auftreten, wird ein Einfluss des Additivs ausgeschlossen. Die durchschnittlichen Trockensubstanzgehalte innerhalb der Versuchsphase

sind sich mit 7,35 % TS im Kontrollfermenter 1, 7,34 % TS im Versuchsfementer 2 und 7,30 % TS im Versuchsfementer 3 nahezu identisch.

Tabelle 11: Minimal-, Maximal- sowie Mittelwerte der Analyseergebnisse des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfementer 2 und 3 während der Versuchsphase über 56 Tage

Parameter		Fermenter 1 Kontrolle	Fermenter 2 0,21 g A NS·d ⁻¹	Fermenter 3 0,42 g A NS·d ⁻¹
pH-Wert (-)	Min.	7,42	7,29	7,54
	Max.	7,60	7,77	7,85
	<i>MW</i>	7,52	7,46	7,65
TS-Gehalt (% TS ₁₀₅)	Min.	7,21	7,13	7,15
	Max.	7,65	7,50	7,49
	<i>MW</i>	7,35	7,34	7,30
oS (g·kg ⁻¹ FM)	Min.	59,10	58,50	57,43
	Max.	62,14	60,68	59,79
	<i>MW</i>	59,87	59,56	59,15
Sr (g·kg ⁻¹ FM)	Min.	0,56	0,61	0,63
	Max.	1,18	0,99	0,88
	<i>MW</i>	0,71	0,78	0,78
NH₃-N (g·kg ⁻¹ FM)	Min.	2,93	3,04	3,06
	Max.	3,27	3,22	3,19
	<i>MW</i>	3,04	3,10	3,10
FOS/ TAC (-)	Min.	0,08	0,07	0,08
	Max.	0,09	0,10	0,09
	<i>MW</i>	0,09	0,08	0,08
Raumbelastung (kg oS·m ⁻³ ·d ⁻¹)	Min.	2,107	2,107	2,107
	Max.	2,631	2,631	2,631
	<i>MW</i>	2,345	2,345	2,345
Biogasrate (Nm ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹)	Min.	0,984	0,990	0,986
	Max.	1,200	1,195	1,162
	<i>MW</i>	1,046	1,058	1,044

Biogasausbeute (Nm ³ ·kg ⁻¹ oS)	Min.	0,416	0,417	0,412
	Max.	0,501	0,512	0,517
	<i>MW</i>	0,447	0,452	0,446

A NS: ACTIVE NS, FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum anorganischen Carbonatanteil, Min.: Minimum, Max.: Maximum, MW: Mittelwert

Der Trockensubstanzgehalt sollte bei einer Nassfermentation zwischen 5 und 15 % TS liegen (Burgstaler, 2012). Henkelmann (2010) verweist auf praxisübliche TS-Gehalte in Rührkesselfermentern in einem Bereich von etwa 8 - 10 % TS. Hinsichtlich der Literaturangaben bewegen sich die TS-Gehalte in einem unkritischen Bereich und können demnach als normal eingestuft werden. Erwartungsgemäß weicht der Anteil organischer Substanz in allen Fermentern ebenfalls nur geringfügig voneinander ab. Kontrollfermenter 1 weist hierbei den höchsten Minimal- (59,10 g·kg⁻¹ FM) und Maximalgehalt (62,14 g·kg⁻¹ FM) sowie einen Mittelwert von 59,87 g·kg⁻¹ FM auf. In Versuchsfermenter 3 wurde innerhalb der Versuchsphase ein Minimalwert von 57,43 g·kg⁻¹ FM und ein Maximalwert von 59,79 g·kg⁻¹ FM ermittelt. Es ergibt sich ein mittlerer Gehalt der organischen Substanz von 59,15 g·kg⁻¹ FM über eine Versuchszeit von 8 Wochen. Der Versuchsfermenter 2 liegt mit einem durchschnittlichen oS-Gehalt von 59,56 g·kg⁻¹ FM zwischen der Kontrolle und dem Versuchsfermenter 3. Die Gehalte der Trockensubstanz sowie der organischen Substanz in den Fermentern sind gegenüber der Hochfahrphase leicht gestiegen. Bischofsberger et al. (2005) begründen dies mit der notwendigen Adaptationszeit der Mikroorganismen an neue Umweltbedingungen. Als Folge dessen wird das Substrat langsamer zersetzt und die Gehälter von TS und oS im Fermenter steigen.

Die Mittelwerte der organischen Säuren in den Versuchsfermentern 2 und 3 befinden sich mit 0,78 g·kg⁻¹ FM leicht über dem Durchschnittswert der Kontrolle mit 0,71 g·kg⁻¹ FM. Der von Kaiser et al. (2008) sowie Lemmer und Oechsner (2013) angegebene Grenzwert von 4 g·kg⁻¹ FM für den Gehalt der Gesamtfettsäuren wird von keinem der untersuchten Gärreaktoren erreicht. Das FOS/ TAC-Verhältnis befindet sich sowohl im Kontrollfermenter 1 als auch in den Versuchsfermentern 2 und 3 über den gesamten Verlauf der

Versuchsphase in einem unkritischen Bereich von $< 0,10$. Nach Hölker (2013) befindet sich das empfohlene Verhältnis für landwirtschaftliche Biogasanlagen zwischen 0,11 und 0,55. Für einen stabilen Biogasprozess sollte das FOS/TAC-Verhältnis den Wert 0,8 nicht überschreiten (Effenberger und Lebuhn, 2008).

Die Ammoniak-Gehalte steigen innerhalb der Versuchsphase weiter an, jedoch deutlich geringer als in der Hochfahrphase. Die Analysenergebnisse zeigen, dass bei Kontrollfermenter 1 der höchste Maximalwert mit $3,27 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM nachgewiesen wurde. Allerdings waren in 6 von 8 Untersuchungen die NH_3 -N-Gehalte in den Versuchsfermentern 2 und 3 höher als in der Kontrolle. Demzufolge resultieren die höheren Mittelwerte in Fermenter 2 und 3 mit $3,10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM gegenüber Fermenter 1 mit $3,04 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM. Das Additiv ACTIVE NS besteht laut Herstellerangaben aus verschiedenen Lehmmineralen. Darin enthalten sind Tonminerale, welche als Kationenaustauscher dienen (FCSI, 2015). Aufgrund der tetraederförmigen Gitterstruktur des Additivs kann bei Applikation in den Fermenter Ammoniak gebunden werden. Dadurch können Geruchsemissionen gemindert aber auch die Toxizität reduziert werden. Die höheren NH_3 -N-Gehalte, welche in den Versuchsfermentern 2 und 3 ermittelt wurden, sind ein Indiz für eine positive Wirkungsweise von ACTIVE NS. Durch das Additiv konnte vermutlich Ammoniak im Gärsubstrat gebunden und demzufolge in den wöchentlichen Untersuchungen vermehrt nachgewiesen werden.

Die Raumbelastung in den Fermentern bewegt sich innerhalb der Versuchsphase in einer Schwankungsbreite von 2,107 bis $2,631 \text{ kg oS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (MW: $2,345 \text{ kg oS}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$). Diese können bspw. durch eine wochenweise unterschiedliche Qualität der Inputsubstrate auftreten. Vor allem die Lagerung und die Homogenisierung der Substrate sind eine Ursache für abweichende Eigenschaften. Die Biogasbildungsrate sowie die Biogausausbeute aller Fermenter unterliegen in der Versuchszeit von 8 Wochen nur geringfügigen Schwankungen. Versuchsfermenter 2 weist mit einer mittleren Biogasrate von $1,058 \text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ sowie einer mittleren Biogausausbeute von $0,452 \text{ Nm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ oS die höchsten Werte auf. Versuchsfermenter 3 hat hingegen mit $1,044 \text{ Nm}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{d}^{-1}$ (MW) und $0,446 \text{ Nm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ oS (MW) die geringste

Biogasbildungsrate sowie -ausbeute. Der Kontrollfermenter 1 befindet sich auf einem ähnlichen Niveau wie Fermenter 3 (MW: $1,046 \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, $0,447 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$). Im Vergleich zu den letzten Wochen der Hochfahrphase (ohne Fütterungssteigerung) sind beide Parameter leicht gesunken. Während der Fütterungssteigerung und der wachsenden Zufuhr an organischer Substanz in der Hochfahrphase, ändern sich die Umweltbedingungen im Fermenter stetig. Die Mikroben müssen sich an das neue Milieu anpassen, wodurch das biologische System einer stärkeren Belastung ausgesetzt ist. Sobald keine weitere Steigerung der Inputmengen vorgenommen wird, kann sich die Mikrobiologie optimal adaptieren und das biologische System entspannt sich. Als Folge können Biogasbildungsraten und -ausbeuten leicht sinken (Bischofsberger et al., 2005).

Beim Einsatz des Additivs ACTIVE NS werden hinsichtlich der chemischen Analysen- sowie Prozessparameter keine Veränderungen nachgewiesen. Sie befinden sich innerhalb der gesamten Versuchsphase in einem normalen Bereich. Dies kann als eindeutig positiv bewertet werden.

Biogasausbeute und -qualität

Um eine Aussage über die mögliche Wirkung des Additivs auf die Biogasproduktion treffen zu können, wurde aus den täglich erzeugten Biogasmengen der Versuchsfermenter 2 und 3 die Differenz zu den Biogaserträgen von Kontrollfermenter 1 berechnet. Daraus wurden wöchentlichen Mittelwerte gebildet und diese in Tabelle 12 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die letzten zwei Wochen der Hochfahrphase (ohne Fütterungssteigerung) zusätzlich aufgeführt. Der "MW pro Versuchstag" beinhaltet die durchschnittliche Differenz pro Tag in einem Versuchszeitraum von 8 Wochen (ausschließlich Versuchsphase). Innerhalb der gesamten Versuchsphase wurden im Mittel im Kontrollfermenter 1 $10,95 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{d}^{-1}$, im Versuchsfermenter 2 $11,08 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{d}^{-1}$ und im Versuchsfermenter 3 $10,93 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{d}^{-1}$ gebildet.

Tabelle 12: Wöchentliche Mittelwerte der Differenz aus den Biogaserträgen der Versuchsfermenter 2 und 3 zum Kontrollfermenter 1 innerhalb der Versuchsphase

mittlere wöchentliche Gaserträge (I_N) - Differenz zum Kontrollfermenter 1		
Versuchszeit (d)	Versuchsfermenter 2	Versuchsfermenter 3
Hochfahrphase		
194	-0,412	-0,501
201	+0,070	-0,205
Versuchsphase		
208	-0,057	-0,398
215	+0,249	+0,216
222	+0,233	+0,135
229	+0,167	+0,015
236	+0,289	±0,000
243	+0,054	-0,152
250	+0,038	+0,031
257	+0,065	+0,022
<i>MW pro Versuchstag</i>	<i>+0,130</i>	<i>-0,017</i>

I_N: Normliter, MW: Mittelwert

In der Woche vom 194. Versuchstag ist zu erkennen, dass die Versuchsfermenter 2 und 3 eine deutlich geringere Biogasproduktion aufweisen als der Kontrollfermenter 1. Als Folge dessen sind negative Differenzen von -0,412 I_N (Fermenter 2) bzw. -0,501 I_N (Fermenter 3) zu verzeichnen. In der letzten Woche vor Beginn der Versuchsphase befinden sich die Biogasmengen von Versuchsfermenter 2 und der Kontrolle auf einem ähnlichen Niveau. Auch Versuchsfermenter 3 generiert höhere Biogaserträge, wodurch die Differenz zum Kontrollfermenter 1 geringer wird (201. Versuchstag: -0,205 I_N).

Die Applikation von ACTIVE NS erfolgte ab dem 208. Versuchstag. In der folgenden Woche werden in Versuchsfermenter 2 und 3 erneut schlechtere Biogaserträge und damit negative Differenzen gegenüber der Kontrolle erzielt (F2: -0,057 I_N, F3: -0,398 I_N). Ab dem 215. Versuchstag sind jedoch deutliche

Steigerungen hinsichtlich der Biogasmengen in Fermenter 2 und 3 zu verzeichnen. Insbesondere Versuchsfermenter 2, welcher mit der optimalen Aufwandmenge von ACTIVE NS versorgt wurde, kann über 4 Wochen (215. - 236. Versuchstag) deutlich höhere Biogaserträge und damit positive wöchentliche Differenzen in einem Bereich von $+0,167 I_N$ bis $+0,289 I_N$ generieren. Auch Versuchsfermenter 3 bildet in der zweiten (ab dem 215. Versuchstag) und dritten Versuchswoche (ab dem 222. Versuchstag) deutlich mehr Biogas als in der Hochfahrphase und zu Beginn der Versuchsphase. Gegenüber der Kontrolle kann somit eine positive Differenz von $+0,216 I_N$ und $+0,135 I_N$ erreicht werden. Anschließend sinken jedoch die Mehrerträge. Allerdings ist zu beachten, dass sich der Versuchsfermenter 3 und der Kontrollfermenter 1 während der restlichen Versuchsphase auf einem ähnlichen Niveau befinden. Ausschließlich in der Woche ab dem 243. Versuchstag sind erneut deutlich geringere Biogasmengen als in der Kontrolle erzeugt worden, woraus die negative Differenz von $-0,152 I_N$ resultiert. Bei Versuchsfermenter 2 ist ebenfalls ab dem 243. Versuchstag eine deutliche Reduzierung der Mehrerträge zu verzeichnen. In den letzten 3 Wochen der Versuchsphase befinden sich die positiven Differenzen lediglich in einer Spanne von $+0,038 I_N$ bis $+0,065 I_N$. Demnach weisen die Versuchsfermenter 2 und 3 als auch der Kontrollfermenter 1 bezüglich der Biogaserträge zum Ende der Versuchsphase ein ähnliches Niveau auf.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einsatz des Additivs ACTIVE NS einen positiven Einfluss auf die Biogaserträge der Versuchsfermenter 2 und 3 hatte. Dieser trat jedoch erst zeitversetzt ab der zweiten Versuchswoche (215. Versuchstag) ein. Vor allem Versuchsfermenter 2 generierte in einem Zeitraum von vier Versuchswochen deutlich höhere Biogaserträge als der Kontrollfermenter 1. Versuchsfermenter 3 konnte lediglich in zwei Versuchswochen höhere Biogaserträge erzielen aber dauerhaft auf das Niveau der Kontrolle angehoben werden. Dies kann zusätzlich als ein Indiz für die Wirkung des Additivs gewertet werden, da Fermenter 3 zum Ende der Hochfahrphase deutlich niedrigere Biogasmengen aufwies als die Kontrolle. Über die gesamte Versuchszeit bildete der Versuchsfermenter 2 durchschnittlich $+0,130 I_N$ pro Tag mehr Biogas als die Kontrolle. Der Versuchsfermenter 3 befindet sich

mit $-0,017 \text{ l}_N$ pro Tag weniger Biogas leicht unter dem Kontrollfermenter 1. Das Additiv ACTIVE NS ist laut Herstellerangaben der FCSI ein Produkt, welches für die einmalige Applikation vorgesehen ist. Im kontinuierlichen Laborversuch wurde das Additiv über einen Zeitraum von 8 Wochen täglich eingesetzt. Dies könnte eine Ursache dafür sein, dass sich die Wirkung des Additivs reduzierte und die Biogasmehrerträge sanken. Verstärkt wird diese Hypothese darin, dass die optimale Aufwandmenge (Versuchsfermenter 2) nach etwa 4 Versuchswochen und die doppelte Aufwandmenge (Versuchsfermenter 3) bereits nach 2 Versuchswochen zur Abnahme der Biogaserträge führte.

Neben den Biogaserträgen sind ebenfalls die Biogasqualitäten von besonderer Bedeutung. Es werden hohe Methangehalte im Biogas angestrebt, denn sie stehen in direktem Zusammenhang mit dem Heizwert. Dieser schwankt, je nach Methananteil, in einem Bereich von $5,5 - 6,0 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ (Köttner, 2005). Die während der Versuchsphase erfassten Methangehalte der Fermenter werden in Abbildung 7 grafisch dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung wurden wöchentliche Mittelwerte des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 gebildet und zur Erstellung der Grafik verwendet.

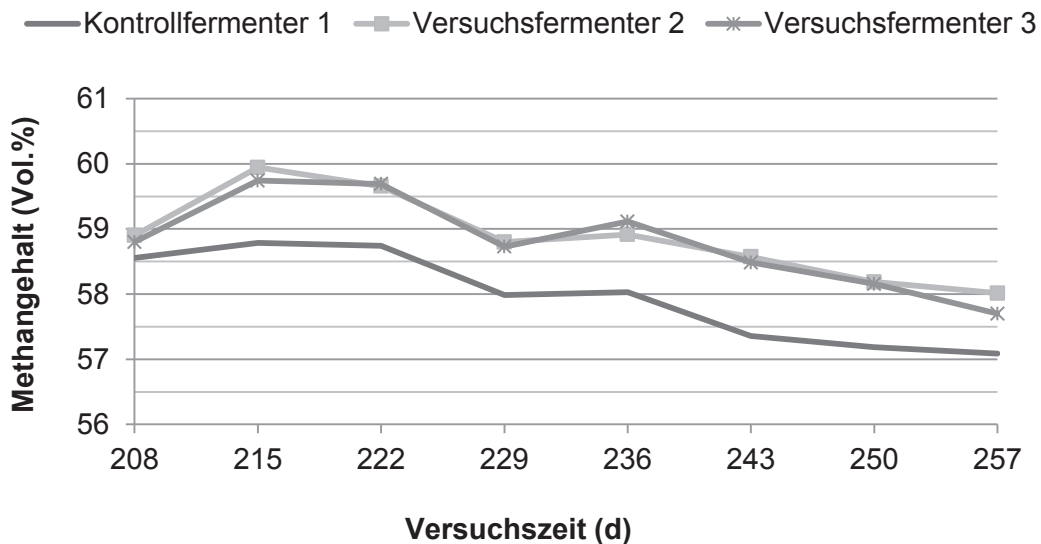


Abbildung 7: Mittlere, wöchentliche Methangehalte (in Vol.%) des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)

Die Methangehalte aller Fermenter bewegen sich in einem Bereich zwischen 57 und 60 Vol.%. In Kontrollfermenter 1 wird über den gesamten Versuchszeitraum ein mittlerer Methangehalt von 58,0 Vol.% erreicht. Versuchsfermenter 2 weist einen Methananteil von 59,0 Vol.% und Versuchsfermenter 3 einen durchschnittlichen Methangehalt von 58,9 Vol.% auf. Roitsch und Büscher (2009) ermitteln in Langzeituntersuchungen von NawaRo-Anlagen durchschnittliche Methangehalte von 51,9 Vol.%. Burgstaler (2012) erreicht in kontinuierlichen Laborversuchen bei der Vergärung von Mais, Rinder- und Schweinegülle einen mittleren Methangehalt von 57,7 Vol.%. Die im Versuch detektierten Methangehalte liegen demnach deutlich über denen von einer Praxisanlage und leicht über den Werten aus einem vergleichbarem Laborversuch. Die Methangehalte der Versuchsfermenter 2 und 3, welchen täglich das Additiv ACTIVE NS appliziert wurde, befinden sich während der gesamten Versuchsphase deutlich über den Methangehalten des Kontrollfermenter 1. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Kurven des Kontroll- und der Versuchsfermenter über den Versuchszeitraum von 8 Wochen einen nahezu identischen Verlauf aufweisen. In der zweiten Versuchswoche (215. Versuchstag) erreichen alle Fermenter maximale Methangehalte. Anschließend fallen diese, bis auf einen Anstieg in der 5. Versuchswoche (236. Versuchstag), kontinuierlich ab. Am Ende der Versuchsphase werden folglich in allen Fermentern die niedrigsten Methangehalte detektiert.

Die höheren Methangehalte der Versuchsfermenter 2 und 3 gegenüber der Kontrolle können ein mögliches Indiz für die positive Wirkung von ACTIVE NS auf das Methanbildungspotential sein. Die unterschiedlichen Aufwandmengen des Additivs scheinen hierbei jedoch keinen Einfluss auf die Methanbildung auszuüben, denn die Methangehalte zwischen den Versuchsfermentern 2 und 3 unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Dennoch kann durch die Applikation des Additivs ACTIVE NS ein Rückgang der Methangehalte nicht verhindert werden.

Neben dem Hauptbestandteil Methan wurden als weitere Biogaskomponenten Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff detektiert. Aus der täglich bestimmten Gaszusammensetzung wurden für den Kontrollfermenter 1

und die Versuchsfermenter 2 und 3 Mittelwerte errechnet und in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Mittlere Gehalte von Methan, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 innerhalb der Versuchsphase

Parameter	Kontrollfermenter1	Versuchsfermenter2	Versuchsfermenter3
CH ₄ (Vol.%)	58,0	59,0	58,9
CO ₂ (Vol.%)	38,5	38,2	37,9
O ₂ (Vol.%)	0,9	0,8	0,9
H ₂ S (ppm)	209,1	313,2	328,2

CH₄: Methan, CO₂: Kohlenstoffdioxid, O₂: Sauerstoff, H₂S: Schwefelwasserstoff, Vol.%: Volumenprozent, ppm: parts per million

Die Kohlenstoffdioxidgehalte befinden sich mit 38,2 Vol.% in Versuchsfermenter 2 und 37,9 Vol.% in Versuchsfermenter 3 unterhalb der Kohlenstoffdioxidgehalte im Kontrollfermenter 1 mit 38,5 Vol.%. Durch die Applikation des Additivs ACTIVE NS wurde möglicher Weise das Methanbildungspotential positiv beeinflusst. Weiterhin verhalten sich die Kohlenstoffdioxidgehalte umgekehrt proportional zum Methangehalt, wodurch die niedrigeren Kohlenstoffdioxidgehalte in den Versuchsfermentern 2 und 3 gegenüber der Kontrolle begründet werden können. Auch die Sauerstoffgehalte befinden sich mit Werten < 1 Vol.% im Kontrollfermenter 1 sowie in den Versuchsfermentern 2 und 3 in einem normalen Bereich (Döhler et al., 2013). Die Schwefelwasserstoffgehalte des Kontrollfermenters mit 209,1 ppm befinden sich unterhalb der Gehalte im Versuchsfermenter 2 mit 313,2 ppm und Versuchsfermenter 3 mit 328,2 ppm. Die durch Linke et al. (2006) beschriebene Höchstgrenze von 10.000 ppm wird jedoch in allen Fermentern deutlich unterschritten, wodurch eine Hemmung des Biogasprozesses ausgeschlossen werden kann.

Ammoniak-Stickstoff (NH₃-N) nach Conway

Ein weiterer Parameter, der während der kontinuierlichen Laborversuche zur Wirksamkeit von ACTIVE NS untersucht wurde, ist der Gehalt von Ammoniak-Stickstoff im Gärsubstrat. Die mittels Conway-Methode erhobenen Daten wurden wöchentlich erfasst und sind in Abbildung 8 für die Fermenter 1 bis 3 grafisch dargestellt. Für eine bessere Übersicht, wurden in der Tabelle 14 die innerhalb der Versuchsphase bestimmten Minimal-, Maximal- und Mittelwerte der NH₃-N-Gehalte je Fermenter zusammengefasst.

Tabelle 14: Minimal-, Maximal- sowie Mittelwerte von Ammoniak-Stickstoff (NH₃-N) des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 innerhalb der Versuchsphase

	Kontrollfermenter 1	Versuchsfermenter 2	Versuchsfermenter 3
	(g NH ₃ -N·kg ⁻¹ FM)	(g NH ₃ -N·kg ⁻¹ FM)	(g NH ₃ -N·kg ⁻¹ FM)
Min.	2,93	3,04	3,06
Max.	3,27	3,22	3,19
MW	3,04	3,10	3,10

Min.: Minimum, Max.: Maximum, MW: Mittelwert

Aus Tabelle 14 wird ersichtlich, dass der Kontrollfermenter 1 mit 2,93 g NH₃-N·kg⁻¹ FM den niedrigsten Minimalgehalt (F2: 3,04 g NH₃-N·kg⁻¹ FM; F3: 3,06 g NH₃-N·kg⁻¹ FM) und mit 3,27 g NH₃-N·kg⁻¹ FM den höchsten Maximalgehalt (F2: 3,22 g NH₃-N·kg⁻¹ FM; F3: 3,19 g NH₃-N·kg⁻¹ FM) von Ammoniak-Stickstoff im Vergleich zu den Versuchsfermentern aufweist. Die Versuchsfermenter 2 und 3 befinden sich hinsichtlich der dargestellten Minimal-, Maximal- und Mittelwerte auf einem ähnlichen Niveau. Der Mittelwert von Fermenter 2 sowie von Fermenter 3 beträgt 3,10 g NH₃-N·kg⁻¹ und befindet sich damit oberhalb des Kontrollfermenters (3,04 g NH₃-N·kg⁻¹ FM).

Die höheren Minimalgehalte und Mittelwerte der Versuchsfermenter 2 und 3 gegenüber der Kontrolle können ein Indiz für die positive Wirkung des Additivs ACTIVE NS sein. Das Additiv wird unter anderem als Kationenaustauscher klassifiziert (FCSI, 2015). Diese sind in der Lage bspw. Ammoniak/ Ammonium

an sich zu binden. Infolgedessen steigen die Gehälter von Ammoniak-Stickstoff im Gärsubstrat der Versuchsfermenter 2 und 3.

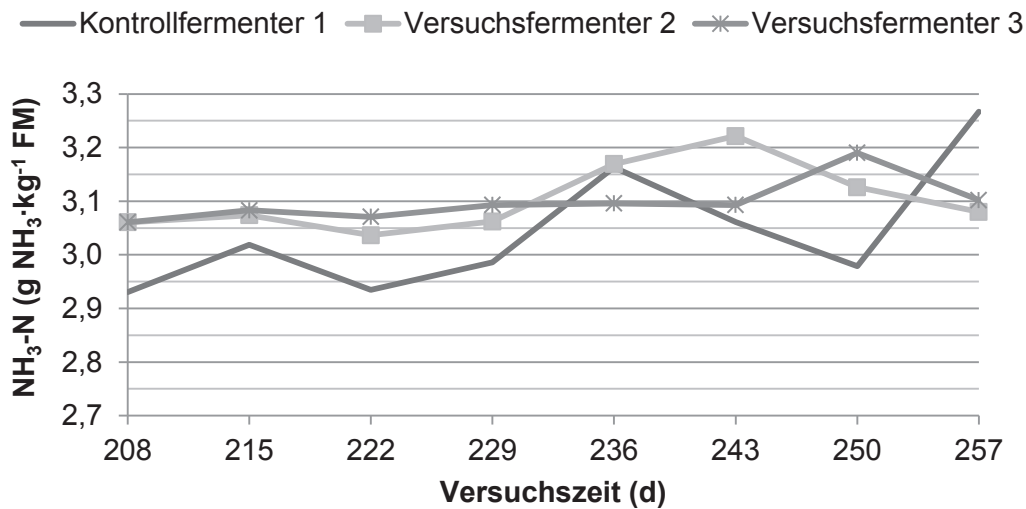


Abbildung 8: Mittlere, wöchentliche Gehalte des Ammoniak-Stickstoff (NH₃-N) im Kontrollfermenter 1 sowie in den Versuchsfermentern 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)

Die zur Tabelle 14 getroffenen Aussagen werden mit Hilfe der Grafik (Abbildung 8) nochmals bestärkt. Die Kurven der Versuchsfermenter 2 und 3 befinden sich über große Teile der Versuchsphase oberhalb des Kontrollfermenters 1 und steigen leicht an. Dies könnte ein Indiz für die erfolgreiche Bindung von Ammoniak mittels ACTIVE NS sein. Weiterhin unterliegen die Kurvenverläufe der Fermenter 2 und 3 im Vergleich zur Kontrolle geringeren Schwankungsbreiten, wodurch sich das mikrobiologische System nicht stets an neue Umweltbedingungen adaptieren muss. Ab dem 243. Versuchstag sinken die NH₃-N-Gehalte in Versuchsfermenter 2 bis zum Ende der Versuchsphase. In Versuchsfermenter 3 ist ab dem 250. Versuchstag eine Abnahme der NH₃-N-Gehalte zu verzeichnen. Möglicher Weise reduziert sich die Wirkung des Additivs, wodurch weniger Ammoniak gebunden wird.

Nach Chen et al. (2008) werden 56,6 % aller Methanogenen deutlich gehemmt, wenn im Gärsubstrat ein NH₃-N-Gehalt von 4,0 bis 5,7 g NH₃-N·l⁻¹ FM vorliegt, wohingegen acetogene Mikroben kaum beeinflusst werden. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch Karakashev et al. (2005) und Calli et al. (2005). In

dessen Untersuchungen zur anaeroben Fermentation dominierten bei einer Konzentration von $4.100 \text{ mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$ FM die acetogenen Mikroben. Nach Jarrell et al. (1987) werden ein großer Teil der Methanogenen ab einem Gehalt von $4,2 \text{ g NH}_3\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$ FM deutlich negativ beeinflusst. Lediglich bei drei Stämmen der untersuchten methanogenen Mikroorganismen trat eine Hemmung erst ab einem Gehalt von $10 \text{ g NH}_3\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$ FM ein. Dabei wird die Hemmkonzentration maßgeblich direkt oder indirekt von der Prozesstemperatur, dem pH-Wert, der dem System zugeführten organischen Fracht und der Adaptationsfähigkeit der vorhandenen Mikroorganismen beeinflusst (Yenigün und Demirel, 2013). Innerhalb der Versuchsphase wurden $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehalte in einem Bereich von $3 \text{ g NH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM ($\pm 0,3 \text{ g NH}_3\text{-N}$) ermittelt, welche sich somit unterhalb der angegebenen Literaturwerte befinden.

Photometrische Bestimmung von Ammoniak-Stickstoff (NH₃-N)

Zur weiteren Analyse der Wirkungsweise von ACTIVE NS auf die Ammoniakkonzentration im Biogasprozess wurden photometrische Untersuchungen der Biogaskondensate vorgenommen. Aus den erfassten Daten der Fermenter 1, 2 und 3 wurden wöchentliche Mittelwerte gebildet und diese in Abbildung 9 über den Verlauf der gesamten Versuchsphase grafisch dargestellt.

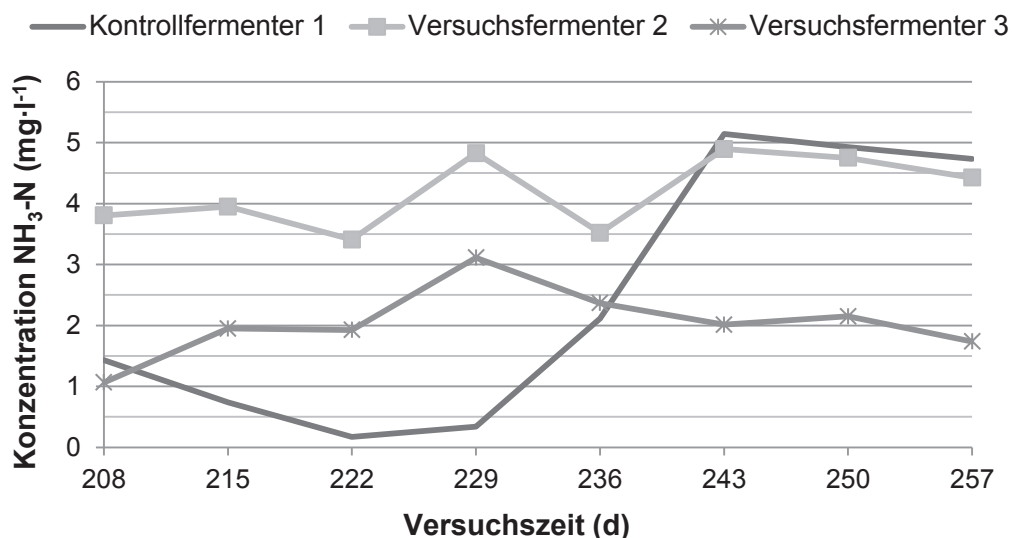


Abbildung 9: Wöchentliche Mittelwerte der Ammoniak-Stickstoff-Konzentration in den Biogaskondensaten des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)

Der Versuchsfermenter 2 wurde für die optimale Einsatzmenge von ACTIVE NS ausgewählt, da hier bereits innerhalb der Hochfahrphase die höchsten NH₃-N-Konzentrationen im Kondensat detektiert wurden. Auch während der Versuchsphase ist zu erkennen, dass sich Fermenter 2 hinsichtlich der Ammoniak-Stickstoff-Konzentrationen oberhalb des Versuchsfermenters 3 und bis zur 6. Versuchswoche (243. Versuchstag) zusätzlich über Kontrollfermenter 1 befindet. Es werden Werte in einer Schwankungsbreite von 3,41 bis 4,90 mg NH₃-N·l⁻¹ erreicht, wohingegen Versuchsfermenter 3 Konzentrationen in einer Spanne von 1,07 bis 3,11 mg NH₃-N·l⁻¹ aufweist. Beide Versuchsfermenter zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, der innerhalb der gesamten

Versuchsphase nur einer geringen Steigung unterliegt. Lediglich ab dem 229. Versuchstag ist ein sprunghafter Anstieg der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentrationen zu verzeichnen, welche anschließend wieder deutlich abfallen. Mögliche Ursachen für eine Erhöhung der Ammoniak-Stickstoff-Konzentrationen könnten in einem Anstieg des pH-Wertes oder der Temperatur begründet sein. Das NH_3/NH_4 -Gleichgewicht verschiebt sich bei steigenden Temperaturen/ steigendem pH-Wert in Richtung Ammoniak (NH_3), wodurch die NH_3 -Konzentrationen im Gärsubstrat und im Biogas steigen (Fernandes et al., 2012; Massé et al., 2003). Im Kontrollfermenter 1 werden, wie bereits in der Hochfahrphase, die niedrigsten Ammoniak-Stickstoff-Konzentrationen generiert. Der Kurvenverlauf des Kontrollfermenter 1 unterliegt jedoch ab dem 229. Versuchstag einem starken Anstieg der im Kondensat vorliegenden $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentration, weshalb eine deutlich größere Schwankungsbreite von 0,17 bis 5,14 $\text{mg NH}_3\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$ gegenüber den Versuchsfermentern 2 und 3 erreicht wird. Nach Strik et al. (2005) können bis zu 450 ppm Ammoniak im Biogas ohne negative Wirkung toleriert werden. Im Monitoring-Leitfaden für Biogasanlagen verweisen Esteves et al. (2013) auf NH_3 -Konzentrationen von $< 700 \text{ mg NH}_3\cdot\text{l}^{-1}$ bzw. $< 5.000 \text{ mg NH}_4\text{-N}\cdot\text{l}^{-1}$, welche sich in einem risikoarmen Bereich befinden. Die im kontinuierlichen Versuch erreichten Ammoniak-Stickstoff-Konzentrationen liegen deutlich unterhalb der Literaturwerte und damit in einem unkritischen Bereich.

Entgegen den Erwartungen konnten durch den Einsatz von ACTIVE NS in den Versuchsfermentern 2 und 3 im Vergleich zum Kontrollfermenter 1 keine niedrigeren Ammoniak-Stickstoff-Konzentrationen im Biogas/ Kondensat nachgewiesen werden. Allerdings ist unter Verwendung des Additivs ACTIVE NS ein sprunghafter Anstieg der $\text{NH}_3\text{-N}$ -Konzentrationen (wie im Kontrollfermenter 1) vermieden worden.

Viskosität der Gärsubstrate

Um den möglichen Einfluss von ACTIVE NS auf die Viskosität der Gärsubstrate zu testen, wurden täglich die Drehmomente der Rührwerke jeden Fermenters aufgenommen. Aus den erhobenen Daten wurden wöchentliche Mittelwerte gebildet und daraufhin die Abbildung 10 erstellt.

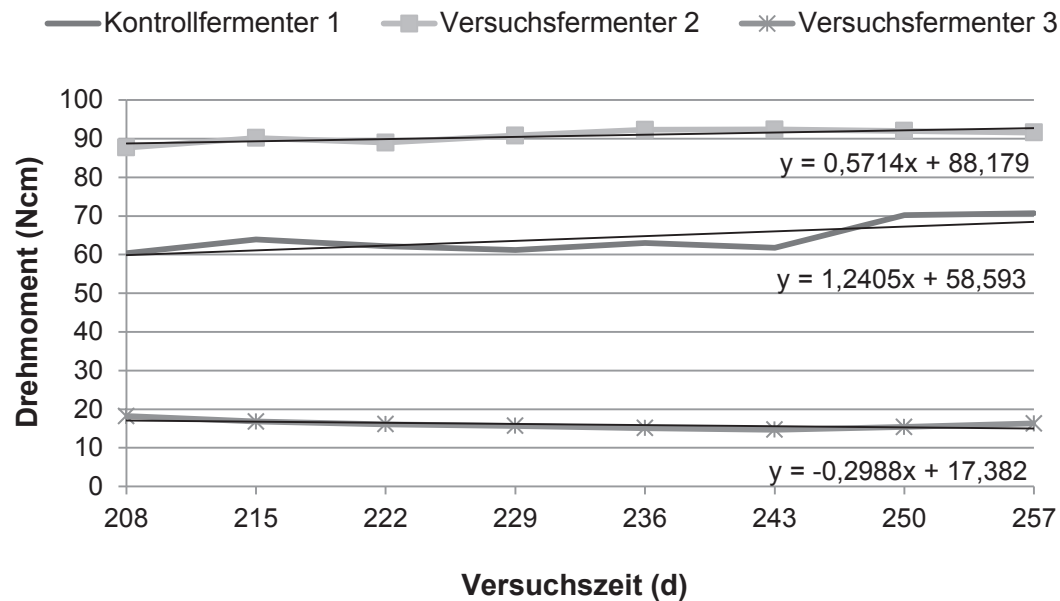


Abbildung 10: Wöchentliche Mittelwerte vom Drehmoment der Rührwerke des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Verlauf der Versuchsphase (8 Wochen)

Die ermittelten Drehmomente der Rührwerke befinden sich während des gesamten kontinuierlichen Laborversuches auf einem unterschiedlichen Niveau. Dies ist auf externe Faktoren, wie beispielsweise den Versuchsstand, zurückzuführen. Demzufolge wird in der Auswertung vor allem auf die Kurvenverläufe und damit verbunden auf die Zu- bzw. Abnahme der Drehmomente/ Rührwerksleistung Bezug genommen. Der Kontrollfermenter 1 sowie die Versuchsfermenter 2 und 3 weisen innerhalb der gesamten Versuchsphase lediglich geringe Schwankungsbreiten der Drehmomente auf (Kontrollfermenter 1: 60,4 - 70,7 Ncm; Versuchsfermenter 2: 87,7 - 92,4 Ncm; Versuchsfermenter 3: 14,7 - 18,2 Ncm). Um eine bessere Veranschaulichung der Kurvenverläufe zu gewährleisten wurde für alle Fermenter eine lineare Trendlinie sowie die dazugehörige lineare Gleichung in die Abbildung 10 eingearbeitet. Ein positiver Anstieg (mathematisch: Steigung einer Geraden/ eines Funktionsgraphen) innerhalb der linearen Gleichung entspricht hierbei der Zunahme des Drehmoments bzw. der Rührwerksleistung.

Hohe Rührwerksleistungen können ein Indiz für eine abnehmende Viskosität des Gärsubstrates sein. Dies soll bei der Verwendung von ACTIVE NS in den Versuchsfermentern 2 und 3 verhindert werden.

Bei Betrachtung der linearen Gleichung des Kontrollfermenter 1 ist zu erkennen, dass dieser den größten Anstieg (1,2405) aller Fermenter aufweist. Demnach stieg im unbehandelten Fermenter 1 die Viskosität des Gärsubstrates. Je höher die Viskosität desto mehr Energie wird durch die Rührwerke aufgebracht, um das Gärsubstrat vollständig zu durchmischen. Dadurch könnten die Energiekosten für Praxisanlagen deutlich steigen. Dem Gegenüber wird im Versuchsfermenter 3 (doppelte Aufwandmenge von ACTIVE NS) ein negativer Anstieg mit -0,2988 generiert. Daraus resultiert eine Abnahme des Drehmoments bzw. der Rührwerksleistung unter Einsatz des Additivs. Bei Versuchsfermenter 2, welcher die optimale Aufwandmenge des Additivs ACTIVE NS erhielt, wurde innerhalb der Versuchsphase lediglich eine leichte Zunahme des Drehmoments beobachtet. Der Anstieg von 0,5714 ist jedoch deutlich kleiner als der in der unbehandelten Kontrolle (1,2405). Unter Einsatz von ACTIVE NS konnte in beiden Versuchsfermentern ein positiver Einfluss auf die Viskosität, im Vergleich zum Kontrollfermenter, erzielt werden. Besonders positiv hervor zu heben ist, dass die doppelte Einsatzmenge von ACTIVE NS (Versuchsfermenter 3) eine Zunahme der Viskosität und damit verbunden eine Abnahme des Drehmoments induzierte. In Praxisanlagen könnten auf diese Weise Energie- und Kosteneinsparungen generiert werden.

5.5 Ausgasungsphase II

Die zweite Ausgasungsphase erstreckte sich über einen Zeitraum von 31 Versuchstagen (264. - 295.), da die Biogasausbeuten der Fermenter zu diesem Zeitpunkt das Abbruchkriterium (Ein-Prozent-Regel) nach VDI 4630 (2006) erfüllten. Die Tabelle 15 zeigt die chemischen Analysengrößen des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 über den Versuchszeitraum der zweiten Ausgasungsphase. Dabei wurden die Gärsubstrate aller Fermenter am Beginn (264. Versuchstag) und am Ende (292. Versuchstag) dieser Versuchsphase untersucht.

Tabelle 15: Chemische Analysenergebnisse des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase

Parameter	Einheit	Kontroll-fermenter 1		Versuchs-fermenter 2		Versuchs-fermenter 3	
Versuchszeit	d	264	292	264	292	264	292
pH-Wert	–	7,61	7,65	7,54	7,64	7,48	7,64
TS-Gehalt	% TS ₁₀₅	7,28	6,02	7,31	6,35	7,16	6,17
oS	g·kg ⁻¹ FM	60,28	48,10	59,04	50,67	57,72	48,69
Sr	g·kg ⁻¹ FM	0,63	1,22	0,65	1,27	0,78	1,12
NH₃-N	g·kg ⁻¹ FM	2,99	3,57	3,08	3,37	2,99	3,50
FOS/ TAC	–	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08

TS: Trockensubstanz, FM: Frischmasse, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum totalen anorganischen Carbonatanteil

Der pH-Wert in den Fermentern unterscheidet sich, wie bereits in den voran gegangenen Versuchsphasen, nur geringfügig voneinander. Er steigt bis zum Ende der zweiten Ausgasungsphase in allen Fermentern leicht an und befindet sich mit Werten zwischen 7,48 und 7,65 in einem normalen Bereich für einstufige Biogasverfahren (Bischofsberger et al., 2005). Erwartungsgemäß reduziert sich in allen Fermentern der Trockensubstanzgehalt aufgrund der ausbleibenden Substratzufuhr. Am Ende der zweiten Ausgasungsphase entsprechen die TS-Gehalte (6,02 - 6,35 % TS) den Empfehlungen von Animpfmaterial nach Burgstaler et al. (2011) sowie der VDI 4630 (2006). Aufgrund der Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen, wird weiterhin organische Substanz abgebaut, wodurch sich der Anteil im Gärsubstrat über den Verlauf der Ausgasungsphase II verringert. Der Kontrollfermenter 1 weist im Vergleich zu den Versuchsfermentern 2 und 3 die größte Aktivität auf, da die Kontrolle den höchsten Ausgangswert (264. Versuchstag: 60,28 g·kg⁻¹ FM) und niedrigsten Endwert (292. Versuchstag: 48,10 g·kg⁻¹ FM) besitzt. Die Versuchsfermenter 2 und 3 zeigen eine ähnliche Abnahme der organischen Substanz über den Verlauf der zweiten Ausgasungsphase.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Erzeugung von Biogas ist der Gehalt organischer Säuren. Es ist zu erkennen, dass sich sowohl im Kontrollfermenter 1 als auch in den Versuchsfermentern 2 und 3 die organischen Säuren innerhalb der zweiten Ausgasungsphase anreichern. Die organischen Säuren befinden sich jedoch mit $1,22 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM (F1), $1,27 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM (F2) sowie $1,12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM (F3) am Ende der Ausgasungsphase (292. Versuchstag) in einem unkritischen Bereich (Effenberger und Lebuhn, 2008; Hölker, 2013). Weiterhin wird aus Tabelle 15 ersichtlich, dass die $\text{NH}_3\text{-N}$ -Gehalte in allen Fermentern ansteigen. Ab einem Gehalt von $4,2 \text{ g NH}_3\text{-N}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM werden die Mikroorganismen im Gärsubstrat deutlich negativ beeinflusst (Jarrell et al., 1987). Die Mikroben sind jedoch in der Lage sich an vorliegende Ammonium-/ Ammoniakgehalte zu adaptieren, welche abhängig von pH-Wert, Temperatur sowie zugeführter organischer Fracht steigen oder sinken (Yenigün und Demirel, 2013; Bischofsberger et al., 2005). Das FOS/ TAC-Verhältnis beträgt in allen Fermentern zu Beginn und am Ende der zweiten Ausgasungsphase 0,08. Demnach können hinsichtlich des FOS/ TAC-Wertes alle Fermenter als stabil eingestuft werden (Hölker, 2013; Voß et al., 2009). Weiterhin wurden in der zweiten Ausgasungsphase die Methan- und Restgaspotentiale aller Fermenter bestimmt. Die Biogas- und Methanausbeuten sowie der korrigierte Methananteil werden in der folgenden Tabelle 16 abgebildet.

Tabelle 16: Biogas-/ Methanausbeuten und Methangehalt_{korr.} des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase

	Biogausausbeute (l _N ·kg ⁻¹ FM)	Methanausbeute (l _N ·kg ⁻¹ FM)	(l _N ·kg ⁻¹ oS)	Methan_{korr.} (Vol.%)
Kontrollfermenter 1	5,60	3,69	74,98	73,22
Versuchsfermenter 2	5,48	3,72	75,68	76,48
Versuchsfermenter 3	5,75	3,91	79,51	75,82

l_N: Normliter, FM: Frischmasse, oS: organische Substanz, Vol.%: Volumenprozent

Die Restgaspotentiale der Fermenter 1 bis 3 sind auf einem ähnlichen Niveau, wobei Versuchsfermenter 3 mit $5,75 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ die höchsten Biogasausbeuten erzielt. Der Kontrollfermenter 1 erreicht in der zweiten Ausgasungsphase ein Restgaspotential von $5,60 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ und der Versuchsfermenter 2 von $5,48 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$. Damit befinden sich alle Fermenter im unteren Bereich, der von Lehner et al. (2010) angegebenen Spanne von $5,2 - 15,0 \text{ l}_N \text{ Biogas} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$. Auch hinsichtlich der Methanausbeuten besitzt Versuchsfermenter 3 die höchsten Werte mit $3,91 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bzw. $79,51 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$. Es ist jedoch zu erkennen, dass der Kontrollfermenter 1 mit $3,69 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bzw. $74,98 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ und der Versuchsfermenter 2 mit $3,72 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bzw. $75,68 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ nur unwesentlich niedrigere Ergebnisse erzielen. Wie bereits in der ersten Ausgasungsphase werden jedoch die Richtwerte von Gemmeke et al. (2010) mit $9,5 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$ bzw. $130 \text{ l}_N \text{ Methan} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ oS}$ von allen Fermentern deutlich unterschritten. Der Methananteil befindet sich mit $73,22 - 76,48 \text{ Vol.}\%$ in allen Fermentern auf einem hohen Niveau. In landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird je nach eingesetztem Futtersubstrat Methan in einem Bereich von $50 - 75 \text{ Vol.}\%$ erzeugt (Kaltschmitt et al., 2013; Wesselak et al., 2013). Beim korrigierten Methananteil wird vorausgesetzt, dass Biogas lediglich aus den Hauptkomponenten CH_4 und CO_2 besteht. Abschließend bleibt festzuhalten, dass der Versuchsfermenter 3 die höchsten Biogas- sowie Methanausbeuten generiert. Vor Applikation des Additivs (Hochfahrphase) wies Fermenter 3 im Vergleich zur Kontrolle und zu Fermenter 2 die niedrigsten Biogaserträge auf. Möglicher Weise konnte durch den Einsatz von ACTIVE NS ein positiver Einfluss auf das Gasbildungspotential erzielt werden, wodurch die Biogasausbeuten langfristig erhöht werden konnten.

Zur besseren Veranschaulichung wurde die Biogasausbeute ($\text{l}_N \cdot \text{kg}^{-1} \text{ FM}$) der Fermenter 1 bis 3 in Abbildung 11 grafisch dargestellt.

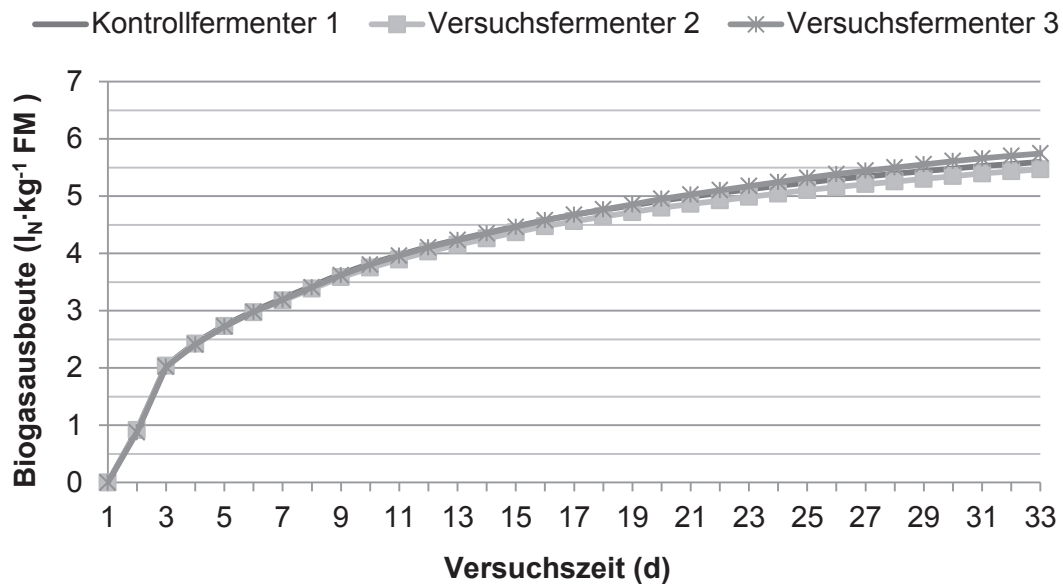


Abbildung 11: Biogasausbeuten des Kontrollfermenter 1 sowie der Versuchsfermenter 2 und 3 in der zweiten Ausgasungsphase (33 d)

Aus der Abbildung 11 wird deutlich, dass alle Fermenter einen normalen Kurvenverlauf aufweisen. Am Beginn der zweiten Ausgasungsphase wird erwartungsgemäß viel Biogas gebildet, wodurch ein sprunghafter Anstieg der Biogasausbeute verzeichnet werden kann. Ab dem 3. Tag der Ausgasungsphase nehmen die täglich erzeugten Biogasmengen deutlich ab. Infolgedessen reduziert sich der Anstieg der Kurvenverläufe und es folgt bis zum Ende der Ausgasungsphase ein gleichmäßiger Kurvenverlauf. Während der gesamten Phase sind keine Schwankungen innerhalb der Biogasbildung zu erkennen, wodurch eine Störung (biologisch, technisch etc.) ausgeschlossen werden kann. Wie bereits in Tabelle 16 beschrieben, wurden während der zweiten Ausgasungsphase in Kontrollfermenter 1 5,60 l_N Biogas·kg⁻¹ FM, in Versuchsfermenter 2 5,48 l_N Biogas·kg⁻¹ FM und in Versuchsfermenter 3 5,75 l_N Biogas·kg⁻¹ FM gebildet. Nach 33 Tagen wurde die zweite Ausgasungsphase in Anlehnung an die Ein-Prozent-Regel nach VDI 4630 (2006) abgebrochen.

5.6 Wirtschaftlichkeitsanalyse

Im kontinuierlichen Laborversuch zur Wirksamkeit von ACITVE NS wurden dem Versuchsfermenter 2 die einfache und dem Versuchsfermenter 3 die doppelte Aufwandmenge des Zusatzstoffes appliziert. Die Herstellerangaben zur empfohlenen Einsatzmenge von 20 g·m⁻³ Gülle beziehen sich jedoch auf Stall- bzw. Güllelagunen und können nicht praxisnah auf einen Biogasfermenter übertragen werden. Vor diesem Hintergrund wurde sich dazu entschieden eine Überdosierung (F2 = 56-fach, F3 = 112-fach) des Additivs vorzunehmen, um anschließend die optimale Aufwandmenge von ACTIVE NS für einen Biogasfermenter ableiten zu können. Die folgenden Berechnungen sowie Dosierungsempfehlungen beziehen sich auf eine durchschnittliche Biogasanlage in Deutschland mit einem Fermentervolumen von 2.560 m³ und einer elektrisch installierten Leistung von 526 kW_{el}. (Fachverband Biogas e.V., 2015). Weiterhin wird eine Verweilzeit von 60 Tagen sowie eine täglich gebildete Biogasmenge von 6.500 Nm³ angenommen (Fachverband Biogas e.V., 2015). Die täglich zugeführte Menge an Substrat beträgt 42,6 m³ und ergibt sich aus dem Fermentervolumen und der Verweilzeit von 60 Tagen. Der elektrische Wirkungsgrad eines BHKWs befindet sich im Bereich zwischen 33 und 45 % (Anonymus, 2013). Infolgedessen wurde im Rahmen dieser Wirtschaftlichkeitsanalyse mit einem mittleren Wirkungsgrad_{el} von 40 % bei einem Strompreis von 0,19 ct·kWh⁻¹ gerechnet. Der Heizwert von Biogas schwankt je nach Methananteil in einem Bereich zwischen 5,5 und 6,0 kWh·m⁻³ (Köttner, 2005).

Nach Auswertung der Versuchsphase kann abgeleitet werden, dass für mess- und sichtbare Effekte hinsichtlich der Biogasmenge und -qualität, der Ammoniakbindung im Fermenter sowie der positiven Beeinflussung der Viskosität eine bedarfsgerechte, einmalige Gabe von 70 g ACTIVE NS pro m³ Fermentervolumen appliziert werden sollte. Anschließend wird eine tägliche Applikation von 12 g ACTIVE NS je Tonne zugeführtem Inputsubstrat empfohlen. Für die beschriebene beispielhafte Biogasanlage bedeutet dies:

Die Kosten für die Einmalapplikation ergeben sich aus

$$= \left(\frac{\text{Fermentervolumen} \cdot \text{Einsatzmenge ACTIVE NS (g} \cdot \text{m}^{-3})}{1000} \right) \cdot \text{Kosten ACTIVE NS}$$

und betragen 2.240,00 €.

Die Kosten der täglichen Applikation resultieren aus

$$= \left(\frac{\text{Einsatzmenge ACTIVE NS pro Input (t} \cdot \text{d}^{-1}) \cdot 365 \text{ Tage}}{1000} \right) \cdot \text{Kosten ACTIVE NS}$$

und betragen 2.336,00 €. Damit erschließen sich Gesamtkosten für die akute und tägliche Applikation von ACTIVE NS auf etwa 4.600,00 € pro Jahr. Durch den Einsatz des Additivs konnte die Biogasausbeute in den Versuchsfermentern 2 und 3 um ca. 38 m³ erhöht werden. Dieser Gasmehrertrag bedeutet einen zusätzlichen Erlös pro Jahr, der sich wie folgt errechnet:

$$= \text{Gasmehrertrag (Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}) \cdot 365 \text{ Tage} \cdot \text{Heizwert (kWh} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Wirkungsgrad}_{\text{el.}} \cdot \text{Vergütung (ct} \cdot \text{kWh}^{-1})$$

Dadurch kann ein Mehrerlös von rund 6.000,00 € pro Jahr generiert werden. Die Differenz aus den Kosten für den Einsatz des Additivs und dem Erlös aus dem Gasmehrertrag ergibt einen Gewinn von etwa 1.400,00 € pro Jahr.

Weiterhin konnte innerhalb der Versuchsphase die Methanqualität in den Versuchsfermentern 2 und 3 um ca. 1 Vol.% dauerhaft angehoben werden. Aufgrund dieses höheren Methangehalts im Biogas resultiert ein verbesserter Heizwert, wodurch ebenfalls Mehrerträge erzielt werden können. Bei einem Heizwert von 5,625 kWh·m⁻³ können nach der folgenden Formel

$$= \text{Biogasmenge (Nm}^3 \cdot \text{d}^{-1}) \cdot 365 \text{ Tage} \cdot \text{Heizwert (kWh} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Wirkungsgrad}_{\text{el.}} \cdot \text{Vergütung (ct} \cdot \text{kWh}^{-1})$$

zusätzliche Erlöse von bis zu 4.500,00 € pro Jahr (gegenüber 5,6 kWh·m⁻³ - Heizwert ohne Einsatz von ACTIVE NS) erzielt werden. Kann der Heizwert des Biogases sogar auf 5,7 kWh·m⁻³ angehoben werden, so sind Mehrerträge von bis zu 18.031,00 € pro Jahr möglich.

Aufgrund dieser Berechnungen wird deutlich, dass vor allem die Biogasqualität (Methangehalt) einen größeren Einfluss auf die Mehrerträge und damit auf die Wirtschaftlichkeit einer Biogasanlage bei Einsatz des Additivs ACTIVE NS hat. Der Einfluss des Additivs auf die Fließeigenschaften (Viskosität) des Fermenterinhaltens sowie das Ammoniakreduktionsvermögen bleiben innerhalb dieser Berechnungen monetär unberücksichtigt. Bei einer entsprechenden Bewertungsmöglichkeit lassen sich diese positiven Mehrerträge durch den Einsatz des Additivs weiter steigern.

6 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Ergebnisse des kontinuierlichen Laborversuchs zur Wirksamkeit von ACTIVE NS in einstufigen Biogasverfahren zeigen, dass die chemischen Analysenparameter sowie Prozessparameter unbeeinflusst bleiben und während der gesamten Versuchsdauer in einem optimalen Bereich liegen. Innerhalb der Versuchsphase konnten die Fließeigenschaften der Fermenterinhalt gegenüber der Kontrolle verbessert werden. In Praxisanlagen könnten bei gleicher Wirkungsweise von ACTIVE NS Eigenstromverbräuche gesenkt und Kosten minimiert werden. Weiterhin wurden in den Gärresten der Versuchsfermenter 2 und 3 höhere Ammoniakkonzentrationen als in der Kontrolle erfasst. Dies ist auf das verbesserte Bindungsvermögen (Kationenaustauschkapazität) durch den Einsatz des Additivs zurück zu führen. Zusätzlich konnte eine Steigerung der Biogasproduktion sowie eine Verbesserung der Biogasqualität in den Versuchsfermentern 2 und 3 erzielt werden. Gegenüber dem Kontrollfermenter 1 wurde in Fermenter 2 durchschnittlich 130 ml mehr Biogas pro Versuchstag und Fermenter gebildet. Fermenter 3 erzielte in der Hochfahrphase die niedrigsten Gasausbeuten. Unter Zugabe des Additivs konnte dieser auf das Niveau der Kontrolle angehoben werden. Durch den Einsatz von ACTIVE NS wurden die Biogasqualitäten um bis zu 1,0 Vol.% Methan gesteigert. Durch den erhöhten Gasertrag lassen sich zusätzliche Erlöse von ca. 6.000,00 € erzielen. Die Kosten für die Applikation des Additivs belaufen sich auf etwa 4.600,00 €. Daraus ergibt sich ein Gewinn von ca. 1.400,00 € pro Jahr. Die verbesserte Methanqualität und der damit erhöhte Heizwert kann weitere Mehrerträge von 4.500,00 € bis 18.000,00 € erzielen. Vor dem Hintergrund der Kosten des Additivs sowie der mess- und sichtbaren Effekte, in den ersten 3 bis 4 Wochen bei einer Aufwandmenge von 0,21 g je Tag, sollte eine Einmalapplikation von 70 g ACTIVE NS·m⁻³ Fermentervolumen und anschließend eine tägliche Zugabe von 12 g ACTIVE NS·t⁻¹ FM zugeführtem Inputsubstrat erfolgen. Zur Beurteilung der Wirkungsweise von ACTIVE NS im großtechnischen Maßstab ist eine Übertragung der Laborversuche auf eine Praxisanlage zu empfehlen. Dabei lassen sich weitere Aussagen über den Einfluss des Additivs auf die

Biogasmenge und -qualität treffen. Über die kontinuierliche Aufnahme der Eigenstromverbräuche der Rührwerke vor und während dem Einsatz von ACTIVE NS, kann zusätzlich eine genauere Untersuchung des Einflusses auf die Viskosität der Gärreste vorgenommen werden.

Literaturverzeichnis

Angelidaki, I., Ahring, B. K. (1994): Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature, *Wat Res* 28, S. 727 - 731

Anonymus (2015a): Anzahl der Biogasanlagen in Deutschland in den Jahren 1992 bis 2014, Statista Universität Rostock, [online]: ><http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167671/umfrage/anzahl-der-biogasanlagen-in-deutschland-seit-1992/><, [zitiert am 25.04.2015];
Installierte elektrische Leistung von Biogasanlagen in Deutschland in den Jahren 1999 bis 2015 (in Megawatt), Statista Universität Rostock, [online]: ><http://de.statista.com/statistik/daten/studie/167673/umfrage/installierte-elektrische-leistung-von-biogasanlagen-seit-1999/><, [zitiert am 25.04.2015]

Anonymus (2015b): Von Deutschland in die Welt – Exportschlager Biogas, In: Multitalent Biogas-mehr Chancen für Landwirtschaft, Industrie und Umwelt, [online]: ><http://www.multitalent-biogas.de/branche/von-deutschland-in-die-welt-exportschlager-biogas/><, [zitiert am 25.04.2015]

Anonymus (2015c): Viskosimeter, [online]: ><http://de.wikipedia.org/wiki/Viskosimeter><, [zitiert am 08.02.2015]

Anonymus (2013): Basisdaten Bioenergie, Deutschland, August 2013, Herausgeber: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Bestell-Nr. 469, 47 Seiten

Anonymus (2012): Universallexikon 2012, [online]: >http://universal_lexikon.deacademic.com/92986/Ionenaustauscher<, [zitiert am 08.02.2015]

Bachmaier, H., Ebertseder, F., Effenberger, M., Kissel, R., Gracia, E., Gronauer, A. (2011): Wissenschaftliche Begleitung der Pilotbetriebe zur Biogasproduktion in Bayern, Fortsetzung 2008 - 2010, Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising-Weihenstephan, ISSN 1611-4159, 93 Seiten

- Baserga, U. (1998): Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen. FAT-Berichte Nr. 512
- Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K., Seyfried, C., Böhnke, B. (2005): Anaerobtechnik, 2. vollständig überarbeitete Auflage, Springer Verlag 2004, ISBN: 9783540068501, 718 Seiten
- Bohne, J. (2014): Untersuchungen zur Wirkung des Additivs – ACTIVE NS - zur Verbesserung der Biogasproduktion, Bachelorarbeit an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät Rostock, 50 Seiten
- Brehmer, M., Kraume, M. (2013): Viskosität, Messmethoden zur rheologischen Charakterisierung von Gärsubstraten, In: Messmethodensammlung Biogas - Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich, Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ Band 7, November 2013, 2. Auflage, ISSN 2192-1806, S. 106 - 115
- Burgstaler, J. (2015): Bioenergie-MOOC, Modul 4: Einflussfaktoren auf die Biogaserzeugung, Vorlesung 4.4: Ziel und Aufgabenstellung von Laborversuchen, [online]:
>https://offene.uni-rostock.de/goto.php?target=lm_152&client_id=mooc<,
[zitiert am 01.02.2015]
- Burgstaler, J. (2012): Untersuchungen zum diskontinuierlichen und kontinuierlichen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat zur Effizienzsteigerung in einstufigen Biogasverfahren, Dissertation an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock, 160 Seiten
- Burgstaler, J., Wiedow, D., Godlinski, F., Kanswohl, N. (2011): Einsatz von Natriumhydrogencarbonat in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, In Landbauforschung, Vol. 61 (2011), No. 4, Hrsg.: Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI), ISSN: 0458-6859, S. 343 - 352

- Burgstaler, J., Blumenthal, J., Wiedow, D., Godlinski, F., Kanswohl, N. (2010): Möglichkeit zur pH-Wertregulation versäuerter Biogasfermenter und die Auswirkungen auf die Biogasausbeute, *Landbauforschung*, Vol. 60 (2010), No. 4, Hrsg.: Johann Heinrich von Thünen – Institut (vTI), ISSN: 0458-6859, S. 213 - 220
- Buswell, A., Mueller, H. (1952): Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (3), S: 550 - 552
- Calli, B., Mertoglu, B., Inanc, B., Yenigun, O. (2005): Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors, In: *Process Biochemistry* 40, S. 1285 – 1292
- Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. (2008): Inhibition of anaerobic digestion process: A review, In: *Bioresource Technology* 99 (2008), S. 4044-4064
- DIN 38404 C-5 (2005): Normenausschuss Wasserwesen, Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Teil 5: Bestimmung des pH-Wertes
- DIN 38406 E5-1 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5)
- DIN EN 12879 (2000): Normenausschuss Wasserwesen, europäische Norm zur Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse
- DIN EN 12880 (2000): Normenausschuss Wasserwesen, europäische Norm zur Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts
- DIN EN 38414-S19 (1999): Normenausschuss Wasserwesen, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung- Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 19: Bestimmung der wasserdampfvlüchtigen organischen Säuren

- Döhler, H., Eckel, H., Fröba, N., Grebe, S., Grube, J., Hartmann S., Hauptmann, A., Horlacher, D., Horn, C., Hofmann, M., Häußermann, U., Möller, K., Klages, S., Sauer, N., Nakazi S., Niebaum A., Paterson, M., Roth U., Schultheiß, U., Stadelmann, M., Vandr , R., Wirth, B., Witzel, E., Wulf, S. (2013): Faustzahlen Biogas, 3. Ausgabe, Herausgeber Kuratorium f r Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. (KTBL), Darmstadt, ISBN: 978-3-941583-85-6, 360 Seiten
- Ebertseder, F., Kissel, R., Lehner, A., Gracia, E., Bachmaier, H., Effenberger, M. (2012): Monitoring und Dokumentation von Praxis-Biogasanlagen, Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt f r Landwirtschaft (LfL), Freising-Weihenstephan, ISSN 1611-4159, 113 Seiten
- Eder, J., Eder, B., Hofmann, D., Darnhofer, B., Lichti, F. (2012): Silomais als Biogassubstrat, Im Biogas Forum Bayern, Nr. I – 4/2012, 12 Seiten
- Eder, B., Schulz, H., Krieg, A. (2007): "Biogas-Praxis": Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit,  kobuch Verlag, Staufen bei Freiburg, 4., verbesserte Auflage 2007, ISBN 9783936896138, 236 Seiten
- EEG (2014): Gesetz zur grundlegenden Reform des Erneuerbare-Energien-Gesetzes und zur  nderung weiterer Bestimmungen des Energiewirtschaftsrechts, Vom 21. Juli 2014, Bundesgesetzblatt Jahrgang 2014 Teil I Nr. 33, ausgegeben zu Bonn am 24. Juli 2014, S. 1.066 - 1.132
- Effenberger, M., Lebuhn, M. (2008): Biologie der Methang rung-die Belastungsgrenzen erkennen, Mais Special (Sonderbeilage "Biogas", 35 Jrg.) 2/2008, S 4 - 7
- Ehrhardt, G. (2014): Fachverband Biogas e.V. -Bewertung der Beschlussfassung zum EEG 2014 der Bundesregierung - Stand: 27.06.2014, 9 Seiten

Esteves, S., Miltner, M., Flesch, S., Puchas, K. (2005): Monitoring Leitfaden zur Optimierung von anaerober Vergärung und Biomethananlagen, Ein Projekt im Rahmen des Intelligent Energy – Europe Programms, Vertrag Nummer: IEE/10/130, Deliverable Referenz: Task 5.2, Juli 2013, 20 Seiten

Fachverband Biogas e.V. (2015):

[online]: >http://www.biogas.org/edcom/webfvb.nsf/ID/DE_Homepage<,
[zitiert am 20.05.2015]

FCSI (2015): Datenblätter und Handreichungen vom Hersteller FCSI zum Additiv ACTIVE-NS sowie Informationen von der Homepage [online]: ><http://www.fcsi.dk><, [zitiert am 08.02.2015]

FCSI (2014): Ammoniakemissionen im Stall,

[online]: ><http://www.stalosanf.de/download/ammoniakemission-im-stall.pdf><, [zitiert am 25.01.2015], 1 Seite

Fernandes, T., Keesman, K., Zeeman, G., Van Lier, J. (2012): Effect of ammonia on the anaerobic hydrolysis of cellulose and tributyrin, In: Biomass and Bioenergy 47, S. 316 - 323

Friehe, J., Schattauer, A., Weiland, P. (2013): Grundlagen der anaeroben Fermentation, In FNR Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, 6., überarbeitete Auflage, ISBN 3-00-014333-5, S. 11 - 19

Friehe, J., Liebetrau, J., Reinelt, T., Schreiber, A., Stinner, W., Weiland, P. (2013a): Betrieb von Biogasanlagen, In FNR Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, 6., überarbeitete Auflage, ISBN 3-00-014333-5, S. 77 - 104

Friehe, J., Schattauer, A., Weiland, P. (2013b): Beschreibung ausgewählter Substrate, In FNR Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung, 6., überarbeitete Auflage, ISBN 3-00-014333-5, S. 68 - 76

- Gemmeke, B., Rieger, C., Weiland, P., Schröder, J. (2010): Biogas-Messprogramm II, 61 Biogasanlagen im Vergleich, 1. Auflage 2009, aktualisiert 2010, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR), Gülzow, ISBN 978-3-9803927-8-5, 168 Seiten
- Gerhardt, M., Pelenc, V., Bäuml, M. (2013): Der Einsatz hydrolytischer Enzyme in der landwirtschaftlichen Biogasproduktion: Ergebnisse aus der Praxis, [online]: ><http://biogas-infoboard.de/pdf/Artikel.pdf><, [zitiert am 07.02.2015], 18 Seiten
- Graf, F., Bajohr, S. (2013): Biogas - Erzeugung, Aufbereitung und Einspeisung, 2. Auflage, Oldenbourg Industrieverlag München, ISBN: 978-3-83563197-7, 386 Seiten
- Haag, B. (2013): Wie funktioniert eigentlich Biogas?, In: Biomasseblog.de, [online]: ><http://biomasseblog.de/2013/01/wie-funktioniert-eigentlich-biogas/><, [zitiert am 30.30.2015]
- Hecht, M. (2008): Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Dissertation an der Universität Bonn, 104 Seiten
- Heiermann, M., Suárez Quiñones, T., Budde, J., Schaff, J., Hilse, A., Plöchl, M. (2011): Prozessoptimierung durch den Einsatz von Enzymen in Biogasanlagen, In: Hilfsmiteileinsatz bei der Biogaserzeugung – Überblick und Erfahrungen aus Labor und Praxis, Gülzower Fachgespräche Band 35, ISBN 978-3-942-147-03-3, S 83 - 94
- Henkelmann, G. (2015): Zusatzstoffe und Betriebshilfsstoffe im Umfeld von Biogasanlagen, [online]: ><http://www.biogas-forum-bayern.de/online-anwendungen/umfrage-zusatzstoffe-und-betriebshilfsstoffe><, [zitiert am 25.01.2015]

- Henkelmann, G., Fischer, K., Meyer zu Köcker, K. (2012): Marktübersicht Zusatz- und Hilfsstoffe in Biogasanlagen, LfL - Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen, [online]: >http://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Zusatz-_und_Hilfsstoffe.pdf<, [zitiert am 10.09.2012], 32 Seiten
- Henkelmann, G., Meyer zu Köcker, K., Götz, J., Beck, J. (2010): Biogasanlagen - Laborparameter und Prozessüberwachung, Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses, Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung, In Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Schriftenreihe 2010, Freisingen - Weihenstephan, ISSN 1611-4159, 22 Seiten
- Heuwinkel, H., Aschmann, A., Gerlach, R., Gronauer, A. (2009): Die Genauigkeit der Messung des Gasertragspotentials von Substraten mit der Batchmethode, LfL - Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, Band 1, ISSN: 1611-4159, S. 95 - 104
- Hölker, U. (2013): Eine ständig aktualisierte und erweiterte Beschreibung von über 1.600 Biogasanlagen, [online]: ><http://www.biogaswissen.de/><, [zitiert am 27.01.2015]
- Hölker, U. (2009): Was leisten Zusatzstoffe & Hilfsmittel zur Optimierung der Biogasproduktion?, In: Tagungsband „Biogas in der Landwirtschaft – Stand und Perspektiven“, Gülzower Fachgespräche Band 32, Tagungsband zum KTBL/FNR-Biogas-Kongress vom 15. bis 16. September 2009 in Weimar, ISBN: 978-3-942147-00-2, S 108 - 119
- Jarrell, K., Saulnier, M., Ley, A. (1987): Inhibition of methanogenesis in pure cultures by ammonia, fatty acids, and heavy metals, and protection against heavy metal toxicity by sewage sludge, Can. J. Microbiol. 33, S. 551 - 555

- Jobst, K., Lincke, M. (2013): Viskosität, Modifizierung von Messsystemen für den Einsatz an faserigen Suspensionen, In: Messmethodensammlung Biogas - Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozessbeschreibenden Parametern im Biogasbereich, Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“ Band 7, November 2013, 2. Auflage, ISSN 2192-1806, S. 115 - 124
- Kaiser, F., Metzner, T., Effenberger, M., Gronauer, A. (2008): Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, In Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freisingen - Weihenstephan: LfL-Information 2007, 14 Seiten
- Kaiser, F. (2007): Einfluss der stofflichen Zusammensetzung auf die Verdaulichkeit nachwachsender Rohstoffe beim anaeroben Abbau in Biogasreaktoren, Dissertation an der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München, 176 Seiten
- Kaltschmitt, M., Hartmann, M., Hofbauer, H. (2013): Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken, Verfahren, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001, ISBN: 978-3-662-07026-0, 770 Seiten
- Karakashev, D., Batstone, D., Angelidaki, I. (2005): Influence of environmental conditions on methanogenic compositions in anaerobic biogas reactors, In: Applied and Environment Microbiology 71, S. 331 - 338
- Keymer, U., Schilcher, A. (1999). Überlegungen zur Errechnung theoretischer Gasausbeuten vergärbare Substrate in Biogasanlagen. Landtechnik-Bericht Nr. 32. Freising
- Klatt, C. (2012): Untersuchung zur Wirkung eines homöopathischen Mittels zur Verbesserung der Biogasproduktion, Bachelorarbeit an der Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät der Universität Rostock, 67 Seiten, unpublished

- Koch, K., Gepperth, S., Andrade, D., Ebertseder, F., Gronauer, A. (2011): Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses, In: Gülzower Fachgespräche, Band 35, ISBN: 978-3-942-147-03-3, S. 16 - 31
- Koll, C. (2012): Aufnahme, Auswertung und Beurteilung rheologischer Parameter zur Auslegung und Simulation von Fördereinheiten sowie Rühraggregaten in Biogasanlagen, Masterthesis an der Leibniz Universität Hannover, 98 Seiten
- Köttner, M. (2005): IBBK - Internationales Biogas & Bioenergie Kompetenzzentrum, Biogas, Biogasqualität, [online]: >http://www.biogaszentrum.de/ibbk/basiswissen_biogas.php<, [zitiert am 02.04.2015]
- Landeskontrollverband Brandenburg (2005): Untersuchung von Gülle – notwendig für den fachgerechten Einsatz als Dünger oder als Substrat in Biogasanlagen, [online]: ><http://www.lkvbb.de/hauptinf-Dateien/Guelle%20mit%20Tabellen.pdf><, [zitiert am 12.03.2015], 2 Seiten
- Lehner, A., Effenberger, M., Gronauer, A. (2010): Optimierung der Verfahrenstechnik landwirtschaftlicher Biogasanlagen, Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising-Weihenstephan, ISSN 1611-4159, 81 Seiten
- Lemmer, A., Oechsner, H. (2013): Biogaserzeugung, In: Biogas-Erzeugung, Aufbereitung, Einspeisung, Hrsg. Bajohr, S., Graf, F., Deutscher Industrieverlag GmbH, ISBN 978-3-8356-3363-6
- Lemmer, A., Vintiloiu, A., Preißler, D., Bastam, C., Bäuerle, L., Oechsner, H. (2010): Untersuchungen zum Einsatz von Mineralstoffen in Biogasanlagen – Bedeutung der Mineralstoffe für die anaeroben Mikroorganismen und Ursachen für Konzentrationsunterschiede in Biogasfermentern, In Gülzower Fachgespräche-Einsatz von Hilfsmitteln zur Steigerung der Effizienz und Stabilität des Biogasprozesses, Band 35, Gülzow 2010, ISBN 978-3-942-147-03-3, S. 45 - 77

- Linke B., Mumme J., Mähnert P., Schönberg M., Plogsties V. (2011): Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung, [online]: >http://www.eti-brandenburg.de/fileadmin/user_upload/Arbeitsgruppen/Biogas/2_Kapitel_3_und_4_aus_Biogasleitfaden.pdf<, [zitiert am 25.01.2015], S. 12 - 46
- Linke, B., Mähnert, P., Heiermann, M., Mumme, J. (2006): Grundlagen und Verfahren der Biogasgewinnung, In: Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Brandenburg (Hrsg.): Biogas in der Landwirtschaft : Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, Potsdam, 2006, S. 13 - 25
- Massé, D., Masse, L., Croteau, F. (2003): The effect of temperature fluctuations on psychrophilic anaerobic sequencing batch reactors treating swine manure, In: Bioresource Technology 89, S. 57 - 62
- Mähnert, P. (2007): Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle, Dissertation an der Humboldt-Universität zu Berlin, März 2007, 168 Seiten
- Metzner A., Otto R. (1957): Agitation of Non-Newtonian Fluids, AIChE Journal, Volume 3, Issue 1, Article first published online: 17. Jun. 2004, DOI: 10.1002/aic.690030103, pages 3 - 10
- Mc Carty, P. (1964): Anaerobic waste treatment Fundamentals-Part 3, Toxic material and their controls, Pub. Works Nov., 91
- Nettmann, E., Bergmann, I., Klocke, M. (2009): Methanogene Archaea in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, In Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009 Band 2 - Vorträge, Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Freising - Weihenstephan, ISSN 1611-4159, Seite 303 - 318

- Neumann, A. (2004): Flussanalyse des Laufes, [online]: >
<http://www.nibis.ni.schule.de/~glue2n21/Jeetzel/picsjeet/AMMONIAK.JPG>
 G<, [zitiert am 31.01.2015]
- Nordmann, W. (1977): Die Überwachung der Schlammfäulung. KA-
 Informationen für das Betriebspersonal, Beilage zur Korrespondenz
 Abwasser 3/77
- Ohly, N. (2006): Verfahrenstechnische Untersuchung zur Optimierung der
 Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen, Dissertation an der
 TU Bergakademie Freiberg, 166 Seiten
- Platthaus, M. (2007): Viskosität - Messung der Viskosität in der
 Qualitätskontrolle, [online],
 >[http://www.process.vogel.de/automatisierung_prozessme.sstechnik/arti
 cles/105364/](http://www.process.vogel.de/automatisierung_prozessmesstechnik/articles/105364/)<, [zitiert am 08.02.2015]
- Resch, C., Kirchmayer, R., Grasmug, M., Smeets, W., Braun, R. (2005):
 Optimised anaerobic treatment of household sorted biodegradable waste
 and slaughterhouse waste under high organic load and nitrogen
 concentration in half technical scale, In conference proceedings of 4 th
 International symposium of anaerobic digestion of solid waste, 31.08.2005
 - 02.09.2005, Kopenhagen
- Roitsch, J., Büscher, W. (2009): Charakterisierung und Optimierung von
 NawaRo-Biogasanlagen in typischen Ackerbauregionen in NRW,
 Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des
 Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, Nr. 160, 154 Seiten
- Schieder, D., Gronauer, A., Lebuhn, M., Bayer, K., Beck, J., Hiepp, G., Binder,
 S. (2010): Prozessmodell Biogas, In Biogas Forum Bayern Nr. III –
 03/2010, Hrsg. ALB Bayern e.V., 41 Seiten

- Schlattmann, M. (2005): Substrate und Substratbehandlung, Die theoretische Gasausbeute nach Buswell, [online]: >
<http://www.schlattmann.de/biogas/3-substrate/biogas3-buswell.php><,
 [zitiert am 01.02.2015]
- Schröder, K. (2012): Substratdesintegration einer Biogasanlage durch Ultraschalltechnik, Bachelorthesis an der Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg in Studiengang Umwelttechnik, 55 Seiten
- Strik, D., Domnanovich, A. Holubar, P. (2005): A pH-based control of ammonia in biogas during anaerobic digestion of artificial pig manure and maize silage, In: Process Biochemistry 41 (2006), S. 1235 – 1238
- VDI 4630 (2006): Verein Deutscher Ingenieure, Vergärung organischer Stoffe, Substratcharakterisierung, Probennahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche, VDI-Richtlinie 4630, Düsseldorf, 92 Seiten
- VDI 4631 (2011): Verein Deutscher Ingenieure, Gütekriterien für Biogasanlagen, VDI-Richtlinie 4631, Düsseldorf, 151 Seiten
- Voigt, J., Steeger, H. (1967): Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak, Harnstoff und Ketokörpern in biologischem Material mit Hilfe eines modifizierten Mikrodiffusionsgefäßes, Arch. Tierernährung 17, S. 289 - 293
- Voß, E., Weichgrebe, D., Rosenwinkel, K. (2009): FOS/ TAC: Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft, Bayrische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, Band 3, Erding - Weihenstephan, ISSN 1611-4159, S. 675 - 682
- Weiland, P. (2008): Wichtige Messdaten für den Prozessablauf und Stand der Technik in der Praxis, In Messen, Steuern, Regeln bei der Biogaserzeugung, Gülzower Fachgespräche, Band 27, Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), S. 17 - 31

- Weiland, P. (2003): Biologie der Biogaserzeugung, ZNR Biogastagung, Bad Sassendorf - Ostinghausen, 02.04. 2003, [online]: >http://biogas-infoboard.de/pdf/Biologie_der_Biogaserzeugung.pdf<, [zitiert am 27.01.2015], 24 Seiten
- Weißbach, F. (2008): Zur Bewertung des Gasbildungspotenzials von nachwachsenden Rohstoffen, Elmenhorst, In 63 Landtechnik 6/2008, S. 356 - 358a
- Wesselak, V., Schabbach, T., Link, T., Fischer, J. (2013): Regenerative Energietechnik, Lehrbuch, 2., erweiterte und vollständig neu bearbeitete Auflage, ISBN 978-3-642-24164-2, S. 497 - 505
- Wiedow, D., Burgstaler, J., Klatt, C. (2013): Versuchsbericht zur Ermittlung der Ammoniakemission von Gärresten bestehend aus Rinder-, Schweinegülle sowie Futterresten von Maissilage und Getreideschrot mit dem Zusatz von ACTIVE-NS, [online]: <<http://www.stalosanf.de/download/test-unirostock.pdf?PHPSESSID=cobdbk0tu43vsgjua86191dj2>>, [zitiert am 25.01.2015], 2 Seiten
- Yenigün, O., Demirel, B. (2013): Ammonia inhibition in anaerobic digestion: A review, In: Process Biochemistry 48 (2013), S. 901 - 911

Anhang

Anhang Tabelle 1: Analyseergebnisse des Kontrollfermenter 1 während der Versuchsphase über 56 Tage

Parameter	Einheit	Kontrollfermenter 1									
		208	215	222	229	236	243	250	257		
Versuchszeit	d										
pH-Wert		7,57	7,52	7,53	7,42	7,60	7,43	7,54	7,57		
TS-Gehalt	% TS ₁₀₅	7,50	7,65	7,34	7,21	7,30	7,34	7,21	7,22		
oS	g·kg ⁻¹ FM	59,10	62,14	59,25	57,68	59,19	60,31	60,13	61,13		
Sr	g·kg ⁻¹ FM	0,71	0,66	0,62	0,72	0,56	0,72	1,18	0,86		
NH₃-N	g·kg ⁻¹ FM	2,93	3,02	2,94	2,99	3,16	3,06	2,98	3,27		
FOS/ TAC		0,09	0,09	0,09	0,08	0,09	0,08	0,08	0,09		
Raumbelastung	kg oS·m ⁻³ ·d ⁻¹	2,631	2,182	2,301	2,337	2,354	2,417	2,429	2,107		
Biogasrate	Nm ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	1,200	1,092	0,994	1,039	1,033	1,012	1,010	0,984		
Biogasausbeute	Nm ³ ·kg ⁻¹ oS	0,456	0,501	0,432	0,444	0,440	0,418	0,416	0,466		

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff,

FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum anorganischen Carbonatanteil

Anhang Tabelle 2: Analyseergebnisse des Versuchsfermenter 2 während der Versuchsphase über 56 Tage

Parameter	Einheit	Versuchsfermenter 2									
		d	208	215	222	229	236	243	250	257	
pH-Wert			7,43	7,40	7,77	7,39	7,44	7,29	7,47	7,54	
TS-Gehalt	% TS ₁₀₅		7,13	7,26	7,37	7,50	7,47	7,33	7,38	7,27	
oS	g·kg ⁻¹ FM		56,93	59,56	59,73	60,85	60,68	59,77	60,43	58,50	
Sr	g·kg ⁻¹ FM		0,71	0,61	0,61	0,73	0,86	0,72	0,99	0,99	
NH₃-N	g·kg ⁻¹ FM		3,06	3,07	3,04	3,06	3,17	3,22	3,13	3,08	
FOS/ TAC			0,09	0,10	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07	0,08	
Raumbelastung	kg oS·m ⁻³ ·d ⁻¹		2,631	2,182	2,301	2,337	2,354	2,417	2,429	2,107	
Biogasrate	Nm ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹		1,195	1,115	1,016	1,055	1,061	1,017	1,013	0,990	
Biogasausbeute	Nm ³ ·kg ⁻¹ oS		0,454	0,512	0,442	0,451	0,451	0,420	0,417	0,469	

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum anorganischen Carbonatanteil

Anhang Tabelle 3: Analyseergebnisse des Versuchsfermenter 3 während der Versuchsphase über 56 Tage

Parameter	Einheit	Versuchsfermenter 3										
		208	215	222	229	236	243	250	257			
Versuchszeit	d											
pH-Wert		7,64	7,85	7,69	7,58	7,66	7,73	7,56	7,54			
TS-Gehalt	% TS ₁₀₅	7,15	7,27	7,40	7,15	7,29	7,38	7,29	7,49			
oS	g·kg ⁻¹ FM	59,72	58,70	59,79	57,43	59,15	59,65	59,22	59,51			
Sr	g·kg ⁻¹ FM	0,79	0,81	0,63	0,68	0,82	0,88	0,77	0,88			
NH₃-N	g·kg ⁻¹ FM	3,06	3,08	3,07	3,09	3,10	3,09	3,19	3,10			
FOS/ TAC		0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08			
Raumbelastung	kg oS·m ⁻³ ·d ⁻¹	2,631	2,182	2,301	2,337	2,354	2,417	2,429	2,107			
Biogasrate	Nm ³ ·m ⁻³ ·d ⁻¹	1,162	1,128	0,991	1,040	1,033	0,997	1,013	0,986			
Biogasausbeute	Nm ³ ·kg ⁻¹ oS	0,442	0,517	0,431	0,445	0,440	0,412	0,417	0,467			

FM: Frischmasse, TS: Trockensubstanz, oS: organische Substanz, Sr: organische Säuren, NH₃-N: Ammoniak-Stickstoff, FOS/ TAC: Verhältnis flüchtiger organischer Säuren zum anorganischen Carbonatanteil

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorgelegte Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht verwendet und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 10.07.2015

Carolin Klatt