

**Auswirkungen einer erhöhten Faulraumbelastung auf die
Prozessbiologie bei der Vergärung
nachwachsender Rohstoffe in landwirtschaftlichen Biogas-
anlagen**

**Untersuchung unter besonderer Berücksichtigung
der aktuellen Situation der Biogasproduktion in Nordrhein-
Westfalen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Agrarwissenschaften
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Arne Dahlhoff

geboren in Soest

Göttingen, September 2007

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Lücke

Korreferentin: PD Dr. E. Hessel

Tag der mündlichen Prüfung: 15. November 2007

Danksagung

Für die Betreuung und die Erstbegutachtung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. Lücke sehr herzlich, der mir durch seine Diskussionsbereitschaft und Offenheit sowie durch die Überlassung der notwendigen Freiräume bei der Erstellung dieser Arbeit vielerlei Hilfestellung gegeben hat. Frau PD Dr. Hessel und Herrn Prof. Theuvsen danke ich sehr herzlich für ihre freundliche Bereitschaft als Zweitprüferin und Drittprüfer diese Arbeit zu beurteilen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen bei der Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen danke ich sehr für die mir jederzeit gewährte Unterstützung bei der Umsetzung des Projektes und die mir zugestandenen Freiheiten in der Zeit der Datenauswertung und während des Verfassens der Arbeit. Ganz besonders danke ich Herrn Lemke, Herrn Dr. Matthias und Herrn Dr. Gruber für die besondere Unterstützung und die fortwährende Diskussionsbereitschaft, durch die es mir möglich wurde, die Projektziele zu erreichen.

Die vorliegende Arbeit wurde gefördert vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen mit Mitteln des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Dafür möchte ich mich ebenfalls bedanken.

Ebenfalls gilt mein Dank denjenigen Biogasanlagen-Betreibern, die sich an der Datenerhebung zur Biogas-Betreiberdatenbank beteiligt haben.

Meiner Familie danke ich für das jederzeit entgegengebrachte Vertrauen und die volle Unterstützung während der Zeit meines Promotionsvorhabens.

Ganz besonders herzlich bedanke ich mich bei meiner Freundin Katharina für ihre Unterstützung, die konstruktive Kritik und die wertvolle moralische Hilfe, mit der sie einen wichtigen Beitrag zur Realisierung der vorliegenden Arbeit geleistet hat.

Soest, im September 2007

Arne Dahlhoff

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Formelverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	- 1 -
2 Stand des Wissens	- 3 -
2.1 Aktuelle Situation der Biogasproduktion	- 3 -
2.1.1 Die aktuellen gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Einspeisung von Strom aus Biogas	- 3 -
2.1.2 Der aktuelle Stand der Biogasproduktion am Beispiel der Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen	- 6 -
2.2 Der anaerobe Abbauprozess	- 8 -
2.3 Zur Kontrolle des Gärprozesses eingesetzte Parameter	- 10 -
2.3.1 Gemessene Werte	- 11 -
2.3.1.1 Temperatur	- 11 -
2.3.1.2 Methananteil (CH ₄) im Biogas	- 13 -
2.3.1.3 Schwefelwasserstoffanteil (H ₂ S) im Biogas	- 15 -
2.3.1.4 pH-Wert	- 16 -
2.3.1.5 Flüchtige Fettsäuren im Gärsubstrat	- 18 -
2.3.1.6 Redoxpotenzial	- 20 -
2.3.1.7 Wasserstoff-Partialdruck	- 21 -
2.3.1.8 Ammonium- und Ammoniak-Konzentration im Gärsubstrat	- 22 -
2.3.1.9 Spurenelemente und Schwermetalle	- 24 -
2.3.1.10 Zusammensetzung der Methanogenen-Biozönose	- 25 -
2.3.2 Berechnete Werte	- 29 -
2.3.2.1 Hydraulische Verweilzeit	- 29 -

	Seite
2.3.2.2 Faulraumbelastung	- 30 -
2.3.2.3 C/N-Verhältnis	- 33 -
2.3.2.4 Soll-Ist-Vergleich Biogasproduktion und Methanproduktion	- 33 -
2.4 Vorhandene Untersuchungen zu Substrateinsatz und Faulraumbelastungen an NawaRo-Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen	- 35 -
2.4.1 Eingesetzte Substrate	- 36 -
2.4.2 Hydraulische Verweilzeit	- 41 -
2.4.3 Faulraumbelastung	- 41 -
3 Material und Methoden	- 43 -
3.1 Versuchsziel	- 43 -
3.2 Versuchsaufbau und -durchführung	- 43 -
3.2.1 Beschreibung der verwendeten Biogasanlage	- 44 -
3.2.2 Verwendetes Substrat	- 46 -
3.2.3 Verwendete Messtechnik	- 47 -
3.2.4 Analysen des Gärsubstrates und der eingesetzten Maissilage	- 48 -
3.3 Verfahren zur Datenauswertung	- 50 -
3.3.1 Berechnete Werte	- 50 -
3.3.2 Statistische Methoden	- 54 -
4 Ergebnisse der Steigerungsversuche	- 57 -
4.1 Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche	- 57 -
4.2 Entwicklung der untersuchten Mess- und Analyseparameter im Zeitraum der Prozessstörung	- 60 -
4.2.1 Methananteil im Biogas	- 61 -
4.2.2 Flüchtige Fettsäuren	- 63 -
4.2.3 PH-Wert	- 70 -
4.3 Entwicklung der untersuchten Mess- und Analyseparameter in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung	- 73 -
4.3.1 Methananteil im Biogas	- 73 -

	Seite
4.3.2 Flüchtige Fettsäuren	- 76 -
4.3.2.1 Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren (Essigsäureäquivalent) im Gärsubstrat	- 76 -
4.3.2.2 Gehalt einzelner flüchtiger Fettsäuren (Gärsäuremuster) im Gärsubstrat	- 78 -
4.4 Entwicklung der Effizienz des Gärprozesses in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung	- 80 -
5 Diskussion	- 83 -
5.1 Maximal mögliche Faulraumbelastung in den durchgeführten Steigerungsversuchen	- 83 -
5.2 Der Einfluss hoher Faulraumbelastungen auf die Effizienz des Gärprozesses	- 91 -
6 Schlussfolgerungen und Ausblick	- 92 -
7 Zusammenfassung	- 96 -
8 Literaturverzeichnis	- 98 -
9 Gesetze und Verordnungen	- 105 -

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

	Seite
Abbildung 1: Entwicklung der Biogasanlagenanzahl und -leistung in NRW in den Jahren 1998 bis 2006 [Quelle: Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW]	- 7 -
Abbildung 2: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses [verändert nach: BÖHNKE, 2005]	- 8 -
Abbildung 3: Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium (NH_4^+) und Ammoniak (NH_3) [KROISS, 1986]	- 23 -
Abbildung 4: Zusammensetzung der Methanogenen-Population bei einer Faulraumbelastung von $1,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]	- 26 -
Abbildung 5: Zusammensetzung der Methanogenen-Population bei einer Faulraumbelastung von $3,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]	- 27 -
Abbildung 6: Zusammensetzung der Methanogenen-Population im Gärsubstrat eines „umgekippten“ Gärprozesses [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]	- 28 -
Abbildung 7: Spezifische Gasausbeute ausgewählter Substrate bei unterschiedlichen Faulraumbelastungen [LINKE, MÄHNERT, 2005]	- 32 -
Abbildung 8: Verteilung der Substratvariabilität in den untersuchten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]	- 37 -
Abbildung 9: Substrateinsatz - Anteil der Substratarten an der eingesetzten GesamtoTS [DAHLHOFF, 2007]	- 38 -
Abbildung 10: Substrateinsatz - Anteil der verschiedenen Energiepflanzen an der oTS [DAHLHOFF, 2007]	- 39 -
Abbildung 11: Einsatzhäufigkeit und Rationsanteil verschiedener Inputsubstrate [DAHLHOFF, 2007]	- 40 -
Abbildung 12: Faulraumbelastung - relative Häufigkeit nach Belastungsklassen [DAHLHOFF, 2007]	- 42 -
Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3	- 44 -
Abbildung 14: Grundriss der Biogasanlage Haus Düsse	- 45 -
Abbildung 15: Langachs-Paddelrührwerk im leeren Versuchsfermenter	- 46 -
Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3	- 58 -

	Seite
Abbildung 17: Entwicklung des Methananteils im Biogas während der Prozessstörung in den Steigerungsversuchen 1 bis 3	- 62 -
Abbildung 18: Entwicklung des Gehaltes einzelner flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat im Zeitraum der Prozessstörung	- 69 -
Abbildung 19: Entwicklung des pH-Wertes im Gärsubstrat während der Prozessstörung in den Steigerungsversuchen 1 bis 3 (Messwerte und interpolierte Werte)	- 72 -
Abbildung 20: Methananteil im Biogas in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung im Gärsubstrat	- 74 -
Abbildung 21: Essigsäureäquivalente bei unterschiedlicher Faulraumbelastung	- 77 -
Abbildung 22: Gehalt einzelner flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat in Abhängigkeit vom Essigsäureäquivalent	- 79 -
Abbildung 23: Spezifische Methanausbeuten bei unterschiedlicher Faulraumbelastung	- 81 -
Abbildung 24: Verlauf der Prozessstörung in Steigerungsversuch 1	- 94 -

TABELLENVERZEICHNIS

	Seite
Tabelle 1: Eignung verschiedener Gassensoren für die Analyse von Biogas [KEITLINGHAUS, 2007]	- 14 -
Tabelle 2: Wichtige kurzkettige Fettsäuren im anaeroben Abbauprozess	- 18 -
Tabelle 3: Notwendige und maximale Konzentrationen ausgewählter Spurenelemente im Gärsubstrat [verändert nach: SAHM, 1981]	- 24 -
Tabelle 4: Biogasausbeute und Methangehalt unterschiedlicher Stoffgruppen [DÖHLER ET AL., 2005]	- 34 -
Tabelle 5: Spezifische Methanausbeuten unterschiedlicher Stoffgruppen	- 34 -
Tabelle 6: Verweilzeit der ausgewerteten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]	- 41 -
Tabelle 7: Faulraumbelastung der ausgewerteten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]	- 42 -
Tabelle 8: Parameter und Analyseverfahren der durchgeführten Gärsubstratuntersuchungen	- 49 -
Tabelle 9: Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3	- 60 -
Tabelle 10: Entwicklung des durchschnittlichen täglichen Methananteils im Biogas während des Betrachtungszeitraums x-10 bis x+10 in den Steigerungsversuchen 1 bis 3	- 61 -
Tabelle 11: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 1	- 64 -
Tabelle 12: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 2	- 66 -
Tabelle 13: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 3	- 68 -
Tabelle 14: Messwerte und interpolierte Werte: PH-Wert im Gärsubstrat der Steigerungsversuche 1 bis 3	- 71 -

FORMELVERZEICHNIS

	Seite
Formel 1: Berechnung der mittleren hydraulischen Verweilzeit [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]	- 29 -
Formel 2: Berechnung der Faulraumbelastung [verändert nach: N.N., 2006]	- 30 -
Formel 3: Normgasberechnung	- 51 -
Formel 4: Berechnung des durchschnittlichen Methananteils im Biogas im 7-Tage-Intervall	- 52 -

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abb.	Abbildung
Abs.	Absatz
BauGB	Baugesetzbuch
BHKW	Blockheizkraftwerk
BiomasseV	Biomasseverordnung
BioAbfV	Bioabfallverordnung
B _R	Faulraumbelastung
°C	Grad Celcius
C	Kohlenstoff
CaCl ₂	Calciumchlorid
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlendioxid
d	Tag
el.	elektrisch
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EVU	Energieversorgungsunternehmen
ges.	gesamt
h	Stunde(n)
HRT	Verweilzeit
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
inst.	installiert
kg	Kilogramm

KTBL	Kuratorium für Technik und Bauen in der Landwirtschaft
kW	Kilowatt
kW _{el,inst.}	Kilowatt installierte elektrische Leistung
kWh	Kilowattstunde
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
l	Liter
LF	Landwirtschaftsfläche
LK NRW	Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen
MAX	Maximum
MIN	Minimum
MUNLV	Ministerium für Umweltschutz, Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
mV	Millivolt
MW _{el,inst.}	Megawatt installierte elektrische Leistung
MW	Mittelwert
MWh	Megawattstunde
N	Stickstoff
NawaRo	nachwachsende Rohstoffe
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium
NI	Normliter (Biogas)
NI/kg oTS	Normliter Biogas je Kilogramm organischer Trockensubstanz
Nm ³	Normkubikmeter (Biogas)
Nm ³ /t oTS	Normkubikmeter Biogas je Tonne organischer Trockensubstanz
NRW	Nordrhein-Westfalen
O ₂	Sauerstoff
oTM	organische Trockenmasse
oTS	organische Trockensubstanz
ppm	parts per million
R ²	Bestimmtheitsmaß
spez.	spezifisch(e)
STABW	Standardabweichung
Tab.	Tabelle

th.	thermisch(e)
TM	Trockenmasse
TS	Trockensubstanz
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten

1 EINLEITUNG

Aufgrund der aktuellen gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Stromproduktion aus Biogas nimmt seit dem Jahr 2004 die Bedeutung der Vergärung nachwachsender Rohstoffe in landwirtschaftlichen Biogasanlagen stetig zu. Die Anforderungen, die sich daraus für Anlagentechnik und Gärbiologie ergeben, unterscheiden sich grundsätzlich von etablierten Verfahren, die beispielsweise in der Abwasserbehandlung schon seit Jahrzehnten angewendet werden.

Aus der gesetzlich für zwanzig Betriebsjahre festgesetzten Vergütung für Strom aus Biogas einerseits und den steigenden Produktionskosten andererseits, ergibt sich für den wirtschaftlichen Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen ein Spannungsfeld, welches eine ständige technische und biologische Optimierung sowie einen hoch effizienten Betrieb erfordert.

Aktuelle Erhebungen zeigen, dass landwirtschaftliche Biogasanlagen häufig mit niedrigen Faulraumbelastungen betrieben werden. Einerseits erhöht sich dadurch die Wahrscheinlichkeit eines stabilen Gärprozesses, andererseits eröffnet eine Steigerung der Faulraumbelastung die Möglichkeit, aus gleichem Gärbehältervolumen mehr Biogas zu produzieren, um daraus Strom zu erzeugen. Diese Überlegung spielt zum einen bei der Planung neuer Biogasanlagen eine Rolle, bei denen sich das notwendige Volumen der Gärbehälter auf den baulichen Aufwand und damit die Wirtschaftlichkeit auswirkt. Zum anderen ist die Frage nach der möglichen Faulraumbelastung von Bedeutung, wenn die elektrische Leistung bestehender Biogasanlagen erhöht werden soll und dazu die Substratzufuhr entsprechend gesteigert werden muss. In beiden Fällen ist es notwendig zu wissen, bis zu welcher Faulraumbelastung der Gärprozess ungehemmt abläuft und wie sich eine Steigerung der Faulraumbelastung auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt, um danach den Betrieb der Biogasanlage optimieren zu können.

Um die Gefahr einer Prozessstörung, die aufgrund der Steigerung der Faulraumbelastung entstehen kann, zu vermindern, ist es notwendig den Gärprozess mit einfachen und zuverlässigen Parametern zu überwachen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an einer speziell ausgestatteten Biogasanlage Versuche zur Steigerung der Faulraumbelastung bei der Vergärung von Maissilage durchgeführt. Dabei wurde die Faulraumbelastung im Gärbehälter über eine Steigerung der Substratzufuhr solange erhöht, bis der Gärprozess gehemmt wurde und schließlich „umkippte“.

Für jeden der durchgeführten Versuche kann so die kritische Faulraumbelastung, die zur Hemmung und schließlich zum „Umkippen“ des Gärprozesses führt, ermittelt werden.

Während der Steigerung der Faulraumbelastung wurden praxisübliche Kennzahlen aus dem Anlagenbetrieb und aus der laboranalytischen Untersuchung des Gärsubstrates ermittelt. Aus der Entwicklung dieser Parameter werden Hinweise darauf abgeleitet, wie gut sich die einzelnen Parameter für eine zuverlässige Prozessüberwachung eignen.

Zudem lassen die Versuche Aussagen darüber zu, wie sich die Steigerung der Faulraumbelastung auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt.

2 STAND DES WISSENS

Die Biogasproduktion stellt keine neue technische Errungenschaft dar, sondern es handelt sich hierbei um einen natürlichen biologischen Prozess, der seit Urzeiten in Mooren, Seen und dem Verdauungstrakt der Wiederkäuer in ähnlicher Weise abläuft. Relativ neu ist lediglich die Nutzbarmachung dieses Prozesses, um damit Methan als brennbares Gas zu erzeugen. Die dazu notwendige Optimierung des biologischen Prozesses unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten ist die Herausforderung bei der sich aktuell stark verbreitenden landwirtschaftlichen Biogasproduktion.

Bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden umfangreiche Untersuchungen zum Thema Biogas angestellt, die allerdings in der Abwasser- und Klärtechnik motiviert waren. Es wurde damals erkannt, dass der anaerobe Abbauprozess zur Reinigung stark biologisch belasteter Abwässer eingesetzt werden kann. Überlegungen, landwirtschaftliche Nebenprodukte für die gezielte Methangewinnung zu nutzen, kamen erst deutlich später auf. Schnell wurden die meisten Projekte aufgrund der niedrigen Kosten fossiler Energieträger wieder aufgegeben. Einige Initiativen zur Biogasnutzung wurden zu Zeiten eines deutlichen Preisanstiegs für fossile Energieträger wieder aufgegriffen [EDER, SCHULZ, 2006].

Vor dem Hintergrund dieser Entwicklung verwundert es nicht, dass die meisten Erkenntnisse über die Grundlagen des Biogasprozesses aus dem abwassertechnischen Bereich stammen. Untersuchungen, die sich mit der landwirtschaftlichen Biogasproduktion beschäftigen, sind überwiegend jung, und erst in den letzten Jahren werden zunehmend Forschungsprojekte durchgeführt, die die Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen und die damit verbundenen Fragestellungen zum Gegenstand haben. Für die Betrachtung der grundlegenden Zusammenhänge bietet sich daher eine Orientierung an Ergebnissen aus dem Abwasserbereich an, wohingegen für die speziellen Fragestellungen zur Vergärung nachwachsender Rohstoffe (NawaRo) nach wie vor noch erheblicher Forschungsbedarf besteht.

2.1 Aktuelle Situation der Biogasproduktion

2.1.1 Die aktuellen gesetzlichen Rahmenbedingungen für die Einspeisung von Strom aus Biogas

Mit der Einführung des Stromeinspeisungsgesetzes im Jahre 1991, welches die Möglichkeiten der Einspeisung von elektrischem Strom in die öffentlichen Stromnetze und die Vergütung für diesen Strom regelte, wurde der Grundstein für die Stromerzeugung in kleinen de-

zentralen Anlagen gelegt. In der Folge wurden in den 1990er Jahren einige landwirtschaftliche Biogasanlagen errichtet.

Das Stromeinspeisungsgesetz wurde im Jahre 2000 durch das „Gesetz für den Vorrang erneuerbarer Energien“ (Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG)) ersetzt, durch das die Förderung erneuerbarer Energieträger angestrebt wurde.

Nach der Einführung des EEG entstanden zahlreiche Biogasanlagen in landwirtschaftlichen Betrieben, in denen neben den anfallenden tierischen Exkrementen in der Regel auch außerlandwirtschaftliche organische Reststoffe (außerlandwirtschaftliche Kofermente) eingesetzt wurden.

In Folge der Novellierung des EEG im Jahre 2004 setzte eine rasante Entwicklung in der landwirtschaftlichen Biogasproduktion ein. Maßgeblich für die stark ansteigende Zahl der Biogasanlagen waren die Anhebung der Grundvergütung für den eingespeisten Strom und die Einführung von Zuschlägen zur Grundvergütung, die an bestimmte Betriebsbedingungen geknüpft wurden. Diese Zuschläge werden von dem Energieversorgungsunternehmen, welches den produzierten Strom aufnimmt, zusätzlich zur Grundvergütung ausgezahlt, nachdem der Biogasanlagenbetreiber seine Berechtigung zum Bezug des jeweiligen Bonus nachgewiesen hat.

Der **NawaRo-Bonus** (EEG § 8, Abs. 2) wird seit Inkrafttreten des novellierten EEG für Alt- und Neuanlagen gewährt, die außer den Exkrementen landwirtschaftlicher Nutztiere nur Pflanzen und Pflanzenbestandteile zur Vergärung einsetzen, die in landwirtschaftlichen, forstwirtschaftlichen oder gartenbaulichen Betrieben oder im Rahmen der Landschaftspflege anfallen und die keiner weiteren als zur Ernte, Konservierung oder Nutzung in der Biomasseanlage erforderlichen Aufbereitung oder Veränderung unterzogen wurden. Darüber hinaus ist der Einsatz von Schlempe aus landwirtschaftlichen Brennereien ebenfalls erlaubt. Der NawaRo-Bonus beträgt für Anlagen mit einer elektrischen Leistung bis 500 Kilowatt sechs, und für größere Anlagen vier Eurocent je Kilowattstunde eingespeistem Strom.

Der Umstieg von der Vergärung außerlandwirtschaftlicher Kofermenten auf nachwachsende Rohstoffe mit NawaRo-Bonus ist einmal möglich. Werden in NawaRo-Biogasanlagen Stoffe eingesetzt, die nicht mit § 8 (2) EEG konform sind, erlischt der Anspruch auf den NawaRo-Bonus endgültig.

Biogasanlagen, die in **Kraft-Wärme-Kopplung** betrieben werden und nach dem 01. August 2004 in Betrieb genommen wurden (Neuanlagen), können für den extern genutzten Anteil der produzierten Wärme den **KWK-Bonus** (EEG § 8, Abs. 3) erhalten. Die Vergütung erfolgt über den eingespeisten Strom und wird per Stromkennzahl (Quotient aus elektrischem und thermischem Wirkungsgrad) auf der Basis von 2 €/kWh umgerechnet.

Der **Technologie-Bonus** (EEG § 8, Abs. 4) dient zur Förderung innovativer Technologien, die anders nicht wettbewerbsfähig wären. Er kann für Biogasanlagen bis 5 Megawatt elektrischer Leistung beantragt werden, die in Kraft-Wärme-Kopplung betrieben werden. Der Bonus wird gewährt, wenn an der Biogasanlage innovative Technologien eingesetzt werden, die einer der drei folgenden Gruppen zuzuordnen sind:

- Innovative Behandlung der Biomasse (thermische Vergasung oder Trockenfermentation)
- Besondere Qualität des erzeugten Gases (Aufbereitung auf Erdgasqualität)
- Besondere Maschinen zur Stromerzeugung werden eingesetzt (Brennstoffzelle, Dampfturbine, ORC-Anlagen, Kalina-Cycle-Anlagen, Sterlingmotoren)

Für Biogasanlagen, in denen ausschließlich Energiepflanzen und feste Wirtschaftsdünger (Stallmist, Geflügelkot, etc.) vergoren werden, besteht die Möglichkeit, eine Einstufung als Trockenfermentationsanlage zu erreichen und dadurch den Technologie-Bonus zu erhalten, wenn die folgenden Bedingungen eingehalten werden [BMU, 2007]:

- Die eingesetzten Substrate sind stapelbar und weisen im Mittel einen Wassergehalt von weniger als 70 % auf. Im Einzelfall werden höhere Wassergehalte akzeptiert, sofern es sich um die Substrate Maissilage, Getreideganzpflanzensilage, Rinderfestmist, Schweinefestmist, Grassilage, frischer Grasschnitt, Rübenblattsilage oder Raps ganzpflanzensilage handelt.
- Das Verfahren muss als energieeffizient einzustufen sein. Die Energieeffizienz wird zum einen an der Faulraumbelastung, die über das gesamte nutzbare Gärvolumen mindestens $3,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ betragen muss, und zum anderen am Abbaugrad der organischen Fracht gemessen. Der Abbaugrad wird anhand des Essigsäureäquivalents im letzten aktiven Fermenter bestimmt und darf 2.000 mg/l nicht überschreiten.
- Das Gärrestlager muss gasdicht abgedeckt und an das gasführende System angeschlossen sein.

Der Technologie-Bonus schafft finanzielle Anreize, in NawaRo-Biogasanlagen auf den Einsatz flüssiger Wirtschaftsdünger (Gülle) zu verzichten. Daraus ergeben sich spezielle gärbio-logische Anforderungen, die in den weiteren Abschnitten dieser Arbeit berücksichtigt werden.

Das EEG garantiert für zwanzig Jahre eine fixe Einspeisevergütung für den produzierten Strom, es stärkt die Position der landwirtschaftlichen Biogasproduzenten gegenüber den Energieversorgern und es schafft, auch über die verschiedenen Boni zur Grundvergütung,

die Grundlage für eine wirtschaftliche Stromproduktion aus Biogas. Das EEG ist daher der wesentliche Grund für den verstärkten Zubau an Biogasanlagen in den letzten Jahren.

2.1.2 Der aktuelle Stand der Biogasproduktion am Beispiel der Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen

Die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen (LK NRW) unterhält seit dem Jahr 2001 eine Biogasanlagen-Betreiberdatenbank, die detaillierte Angaben zur verwendeten Technik, zum Substrateinsatz und zu wirtschaftlichen Kennzahlen von rund 230 nordrhein-westfälischen Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von insgesamt 66 Megawatt enthält. Die Ergebnisse der Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW [DAHLHOFF, 2007] werden daher genutzt, um als Grundlage für die Fragestellungen dieser Arbeit die aktuelle Situation der Biogasproduktion in NRW zu skizzieren und einen aktuellen Überblick zu geben.

Seit 2004 stieg die Anzahl der Biogasanlagen in NRW konstant und zügig an. Neben der Anzahl der neu installierten Biogasanlagen stieg auch deren elektrische Leistung. Der größte Anlagenzubau erfolgte im Jahr 2005, in dem 64 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Gesamtleistung von über 18 Megawatt in Betrieb genommen wurden [vgl. Abbildung 1].

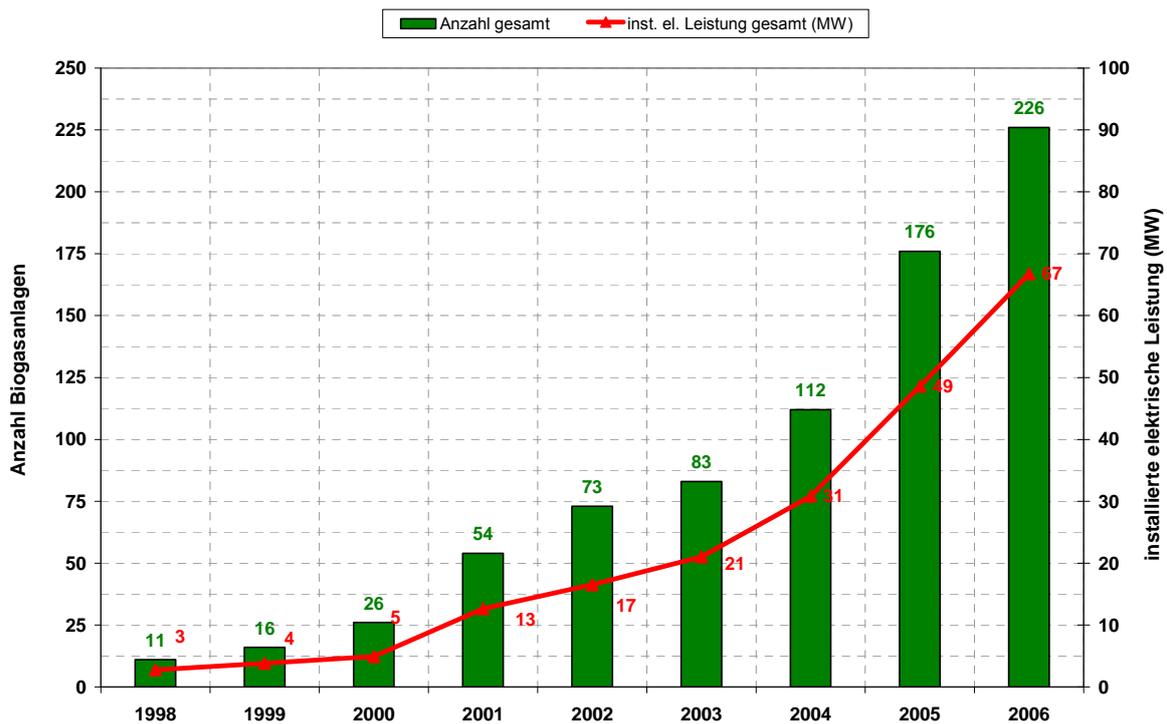


Abbildung 1: Entwicklung der Biogasanlagenanzahl und -leistung in NRW in den Jahren 1998 bis 2006 [Quelle: Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW]

Ende des Jahres 2006 waren in Nordrhein-Westfalen 226 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Gesamtleistung von ca. 67 Megawatt in Betrieb. Davon wurden etwa 44 Anlagen mit einer Gesamtleistung von 17,5 Megawatt mit organischen Reststoffen betrieben. Bei den übrigen 182 Biogasanlagen mit einer installierten elektrischen Leistung von 49,5 Megawatt handelte es sich um NawaRo-Anlagen.

Seit Inkrafttreten des novellierten EEG erhöhte sich der Bestand an Biogasanlagen in NRW um etwa 270%, die installierte elektrische Leistung wurde um etwa 320% gesteigert.

In jüngster Vergangenheit entstanden größere Biogasanlagen mit installierten elektrischen Leistungen über 500 Kilowatt häufig in den Regionen mit geringer Veredlungsintensität. Dort ist die Substratbeschaffung und Gärrestverwertung meist unproblematischer und insbesondere die Gärrestverwertung kostengünstiger. Auch weil der Anbau von Energiepflanzen und die Erzeugung von Biogas in Ackerbauregionen in den letzten Jahren eine wirtschaftliche Alternative zur Produktion von landwirtschaftlichen Marktfrüchten sein konnte, wurden in diesen Regionen Biogasprojekte umgesetzt.

Weil in den ackerbaulich geprägten Regionen selten Gülle in nennenswerter Menge zur Verfügung steht und weite Gülletransporte meist nicht wirtschaftlich sind, werden Biogasanlagen

zunehmend für die güllefreie Vergärung konzipiert. Häufig werden diese Anlagen im Sinne des §8 (4) EEG als Trockenfermentationsanlagen betrieben.

2.2 Der anaerobe Abbauprozess

Die Entstehung von Biogas vollzieht sich unter anaeroben Bedingungen, die dazu führen, dass organische Verbindungen nicht vollständig abgebaut (oxidiert), sondern zu energiereichen Zwischenprodukten reduziert werden. Diese organischen Säuren und Alkohole werden durch methanogene Bakterien zu Methan und Kohlendioxid, den Hauptbestandteilen des Biogases, und einigen weiteren Restgasen umgesetzt.

Der Gärprozess verläuft als komplexe Stoffwechselkette, an der verschiedene Mikroorganismen beteiligt sind. Der Prozess besteht aus vier Abbaustufen, die in enger Abhängigkeit von einander ablaufen, und sich durch die Anwesenheit bestimmter Mikroorganismen charakterisieren lassen. Durch die Abhängigkeiten der unterschiedlichen Bakterienstämme von einander wird die Vergärung zu einem sensiblen Prozess.

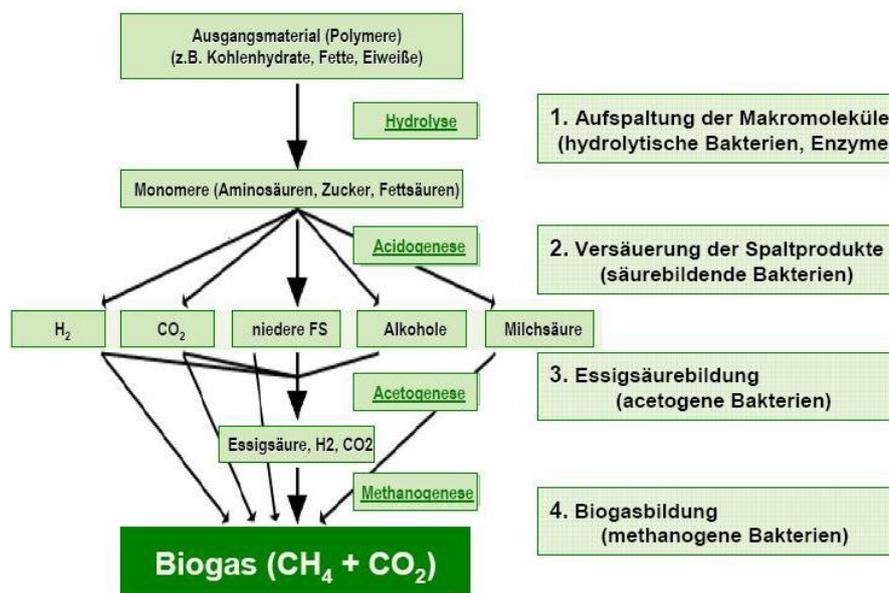


Abbildung 2: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses [verändert nach: BÖHNKE, 2005]

In der **ersten Phase** werden hochmolekulare organische Verbindungen, beispielsweise Polysaccharide, Fette, Proteine und Nukleinsäuren, in die niedermolekularen Spaltprodukte Mono- und Disaccharide, Aminosäuren, langkettige Fettsäuren und Glycerin überführt. Dies

geschieht durch exogene Enzyme von fakultativ und obligat anaeroben Bakterien, die im Ausgangsmaterial (z.B. tierischen Exkrementen) in hohen Keimzahlen vorhanden sind [MAURER, WINKLER 1980; SCHERER 1995]. Weil bei diesem Vorgang die festen Substanzen verflüssigt werden, wird diese Phase auch als Hydrolyse bezeichnet. Die in Wasser gelösten Spaltprodukte können durch die Zellmembranen in die Bakterienzelle eindringen und dienen dort als Substrate für die weitere Verstoffwechslung [SIXT, 1983].

Verschiedene Stoffgruppen lassen sich unterschiedlich schnell hydrolisieren. Aus der Gruppe der Kohlenhydrate lassen sich Zucker und Hemizellulosen gut aufschließen, bei Pektin und Zellulose erfolgt dieser Prozess deutlich langsamer. Lignin lässt sich unter üblichen Bedingungen kaum hydrolisieren. [COLBERG, 1988; WELLINGER ET AL., 1991; KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001; BÖHNKE, 2005].

Die Umsetzung der Eiweiße in zahlreiche verschiedene Aminosäuren dauert in der Regel länger als die Umsetzung der Kohlenhydrate [BÖHNKE, 2005].

Der Abbau von Fetten erfolgt, bei ausreichend hohen Temperaturen ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$), in zwei Schritten. Unter Mitwirkung von Lipasen, die von einigen Mitgliedern der Gattungen Clostridium und Eubacterium gebildet werden, werden die Fette zunächst zu Glycerin und Fettsäure hydrolisiert [FRANKS ET AL., 1998]. Während das Spaltprodukt Glycerin im Rahmen des Kohlenhydratabbaus direkt weiter verwertet werden kann, wird die Fettsäure über die β -Oxidation verfügbar gemacht [MUDRACK, KUNST, 1991].

Bei biologisch schwer abbaubaren Verbindungen stellt die Hydrolyse häufig den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des anaeroben Abbauprozesses dar.

In der **zweiten Phase** werden die Produkte der Hydrolyse in mehreren aufeinander folgenden Schritten weiter vergoren. Dabei entstehen kurzkettige organische Säuren, Alkohole, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Ammoniak [STADLBAUER, 1982]. Diese Phase wird auch als Versäuerungsphase oder Acidogenese bezeichnet. Die daran beteiligten Bakterien sind fakultativ anaerob.

Welche organischen Säuren gebildet werden, wird durch die Lebensbedingungen für die acidogenen Bakterien beeinflusst. Bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck wird hauptsächlich Essigsäure produziert, bei steigendem Wasserstoffpartialdruck nimmt die Menge der gebildeten Propion- und Buttersäure zu [HECHT ET AL., 2007].

Die Produkte Essigsäure, Wasserstoff und CO_2 aus der Acidogenese können von den obligat anaeroben Methanbakterien direkt zu Methan umgesetzt werden. Andere organische Säuren und Alkohole werden zunächst in der **dritten Phase**, der acetogenen Phase, in Essigsäure, CO_2 und Wasser umgesetzt und so für die methanogenen Bakterien der letzten Abbaustufe verfügbar gemacht. Die acetogenen Bakterien produzieren dabei obligat Was-

serstoff, sind aber gleichzeitig nur bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck lebensfähig. Daher sind sie auf eine Symbiose mit Wasserstoff zehrenden Bakterien angewiesen. Dies sind in der Regel die verschiedenen Arten von Methanbakterien [BÖHNKE, 2005].

In der **vierten Abbaustufe**, der Methanogenese, sind verschiedene Arten von Methanbakterien vertreten, die als Substratspezialisten nur jeweils sehr wenige Substanzen zu Methan umsetzen können. Sie benötigen dazu Wasserstoff als Energiequelle und Kohlendioxid als Kohlenstoffquelle. Durch den Wasserstoffverbrauch wirken sie einer Versäuerung des Milieus entgegen.

Einige Spezies der Methanogenen sind in der Lage, die Salze der Ameisen- und Essigsäure sowie Methanol für die Methanproduktion zu verwerten [THAUER, FUCHS, 1979]. Die Methanbakterien haben sehr eng definierte Ansprüche an Ihre Lebensbedingungen. Aufgrund langer Generationszeiten von zum Teil mehr als zehn Tagen sind die Methanbakterien nicht in der Lage, sich schnell an neue Bedingungen anzupassen oder ihre Populationen zu regenerieren. Sie sind obligat anaerob und reagieren empfindlich auf Licht und Temperaturschwankungen. Bezüglich wichtiger Substratparameter und Nährstoffansprüche haben die Methanbakterien andere Optima als die Bakterien der ersten Abbaustufen [BISCHOFF, 2007].

Eine Schädigung der Methanbakterien gefährdet den gesamten Biogasprozess, weil sich dadurch die Zwischenprodukte der ersten Phasen anreichern und sich somit die Milieubedingungen im Substrat verschlechtern. Es tritt ein sich selbst beschleunigender Prozess in Kraft, an dessen Ende häufig die Versäuerung des gesamten Gärprozesses steht.

2.3 Zur Kontrolle des Gärprozesses eingesetzte Parameter

Der anaerobe Abbauprozess wird von zahlreichen prozessimmanenten und externen Einflussgrößen bestimmt. Um die Vorgänge im Inneren eines Fermenters erkennen, beurteilen und schließlich in richtiger Art und Weise auf den Prozess einwirken zu können, ist es notwendig, sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln möglichst umfassend über den Zustand des Gärprozesses zu informieren.

Welche Bedeutung die einzelnen Faktoren auf den anaeroben Abbauprozess haben, welche Wechselbeziehungen zwischen den einzelnen Faktoren bestehen, wie sie ermittelt werden können, und ob sie als Parameter zur Überwachung des Gärprozesses verwendet werden, wird in den folgenden Abschnitten dargestellt. Dabei wird unterschieden zwischen solchen Einflussgrößen, die direkt gemessen werden (gemessene Werte) und solchen, die aus gemessenen Werten berechnet werden (berechnete Werte).

2.3.1 Gemessene Werte

2.3.1.1 Temperatur

Bedeutung für den Gärprozess:

Die Temperatur hat großen Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Stabilität des anaeroben Abbauprozesses. Temperaturunterschiede wirken nicht nur direkt auf die Bakterienpopulationen, sondern haben über den Einfluss auf andere Prozessparameter (Dissoziationsgleichgewichte, Löslichkeiten) auch eine erhebliche indirekte Wirkung auf die Bakterien. Neben diesen biologischen sind auch technische Aspekte bei der Festlegung des Temperaturniveaus zu beachten.

Grundsätzlich erhöht sich die Geschwindigkeit chemischer und biochemischer Reaktionen, die bei der Biogasproduktion ablaufen, mit steigender Temperatur. Die Reaktions-Geschwindigkeits-Temperatur-Regel (RGT-Regel) besagt, dass eine Temperaturerhöhung im physiologischen Temperaturbereich um zehn Kelvin eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. Durch die beschleunigten Stoffwechselprozesse der Mikroorganismen erhöht sich der Substratdurchsatz, weshalb pro Zeiteinheit mehr Biomasse zu Biogas umgesetzt werden kann. Allerdings haben die verschiedenen beteiligten Organismen unterschiedliche Temperaturoptima, in denen sie die höchste Aktivität entfalten. Verschiedene Bakterien tolerieren darüber hinaus nur geringe Temperaturschwankungen [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Das Unter- oder Überschreiten dieser Temperaturen kann die Bakterien hemmen oder sogar zur irreparablen Schädigung der Bakterien führen. Die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit lassen sich also nicht beliebig erhöhen, sondern unterliegen im laufenden Prozess engen Grenzen. Die Prozesstemperatur wird in der Regel an die Temperaturansprüche der Methanogenen angepasst, weil die übrigen Bakterienpopulationen bezüglich der Temperatur anpassungsfähiger sind.

Die methanogenen Bakterien lassen sich ausgehend von ihren spezifischen Temperaturoptima in drei verschiedene Gruppen einteilen [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]:

Die **psychrophilen** Bakterien haben ihr Temperaturoptimum bei etwa 25 °C. Aufgrund der geringen Umsetzungsraten spielt dieser Temperaturbereich bei der landwirtschaftlichen Biogaserzeugung in hiesigen Breiten jedoch keine Rolle.

Für die landwirtschaftliche Biogasproduktion sind daher zwei Temperaturbereiche relevant.

Über 90 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden in Deutschland **mesophil**, bei Temperaturen zwischen 35 und 43°C, betrieben [WEILAND, RIEGER, EHRMANN, HELFRICH, KISSEL, MELCHER, 2005]. Dieser Temperaturbereich zeichnet sich durch zufriedenstellende Umsetzungsraten und eine hohe Prozessstabilität aus. Die hohe Stabilität erklärt sich da-

durch, dass zahlreiche methanogene Bakterienarten ihr Temperaturoptimum im mesophilen Temperaturbereich haben. Wird eine Art geschädigt, so kann sie durch eine andere ersetzt werden, ohne dass es zu einem merklichen Einbruch in der Prozessleistung kommt [WEILAND, 2000a].

Um die Umsetzungsraten der eingesetzten Substrate zu erhöhen und dadurch pro Zeiteinheit oder Volumeneinheit Fermentervolumen mehr Biogas erzeugen zu können, werden landwirtschaftliche Biogasanlagen immer häufiger auch **thermophil**, bei Temperaturen zwischen 50 und 55°C, betrieben. Dabei sind die höheren Umsetzungsraten gegen die geringere Prozessstabilität abzuwägen. Das Temperaturoptimum der thermophilen Bakterien ist deutlich enger als das der mesophilen, zudem gibt es weniger Bakterienpopulationen, die an den höheren Temperaturbereich ausreichend angepasst sind [SCHATTNER, GRONAUER, 2000].

Noch wichtiger als die absolute Temperatur ist es für einen ungehemmten Prozess, dass die eingestellte Temperatur, an die sich die Bakterienpopulationen adaptiert haben, konstant gehalten wird. In der Praxis treten Probleme hauptsächlich bei Temperaturschwankungen von >1 K pro Tag auf, zum Beispiel bei der Umstellung von der mesophilen auf die thermophile Betriebsweise. Schnellere Temperaturanstiege werden allgemein als kritisch angesehen [HAUER, 1993], da sie zu einer dauerhaften Schädigung der Bakterienpopulation führen können. Temperaturabfälle sind in der Regel weniger kritisch, weil die Bakterien beim Unterschreiten der kritischen Temperaturgrenze zunächst ihre Aktivität nur reduzieren, um, sobald die Temperatur wieder erhöht wird, die ursprüngliche Aktivität wieder zu erlangen. Langfristige oder starke Temperaturabfälle wirken sich allerdings negativ auf die Bakterienpopulation aus [BISCHOFF, 2007].

Messverfahren:

Die Temperaturmessung erfolgt durch Tauchhülsen direkt im Gärsubstrat. In die Tauchhülsen werden, je nach Bedarf, analoge Thermometer oder elektronische Temperaturfühler (z.B. PT100) eingesetzt. Ob der jeweilige Messwert repräsentativ für das Temperaturniveau im Fermenter ist, hängt im Wesentlichen von dem Einbauort der Tauchhülsen ab (frei von Substratablagerungen, Sinkschichten, etc.).

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Mit der Prozesstemperatur stehen verschiedene andere Prozessparameter in enger Wechselwirkung. Insbesondere das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium und Ammo-

niak wird durch die Temperatur verschoben. ANGELIDAKI und AHRING [1994] konnten beobachten, dass bei hohen Prozesstemperaturen der Gehalt an toxischem Ammoniak ansteigt und bei hohen Gesamt-Stickstoff-Gehalten im Substrat eine Senkung der Temperatur zur Prozessstabilisierung beitragen kann.

Die Temperatur hat eine große Bedeutung für die Interpretation von verschiedenen Messwerten zur Beurteilung des Gärprozesses.

2.3.1.2 Methananteil (CH₄) im Biogas

Bedeutung für den Gärprozess:

Biogas ist ein Gasgemisch, welches im Wesentlichen aus Methan (CH₄), Kohlendioxid (CO₂), Wasserdampf und einigen Spurengasen besteht [N.N., 2006]. Der Methananteil ist für die energetische Nutzung des Biogases von besonderem Interesse, da er dessen Brennwert bestimmt.

Die Biogaszusammensetzung ist allerdings nur begrenzt beeinflussbar und hängt im ungemessenen Gärprozess hauptsächlich von der Zusammensetzung der eingesetzten Substrate ab. Der höchste Methananteil im Biogas (71 %) wird bei der Vergärung von Eiweiß erreicht. Fettreiche und damit sauerstoffarme Substrate (geringer Oxidationsgrad des Kohlenstoffs) erzeugen Biogas mit einem Methananteil von 68 %, bei der Vergärung von Kohlenhydraten wird der geringste Methananteil im Biogas (50 %) erreicht [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001, DÖHLER ET AL., 2005]. Weil die eingesetzten Substrate in der Regel eine Mischung der unterschiedlichen Substratgruppen enthalten, stellt sich der Methananteil im Biogas entsprechend der Zusammensetzung des Substrates ein.

Neben der Art des Substrates wirken sich Faktoren wie Wassergehalt und Temperatur des Gärsubstrates, die Verweilzeit und der Grad der Substrataufbereitung auf den Methangehalt im Biogas aus [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

Messverfahren:

Die Bestimmung des Methananteils erfolgt mit Hilfe von Gasanalysegeräten. Diese können entweder mobil sein oder stationär in die Biogasleitung der Biogasanlage eingebaut werden. Nur die fest installierten Geräte können für eine kontinuierliche Messung zur Prozessüberwachung genutzt werden.

Bei Gasanalysegeräten für landwirtschaftliche Biogasanlagen kommen verschiedene Messverfahren zum Einsatz, die sich unterschiedlich gut für die Bestimmung der einzelnen Be-

standteile im Biogas eignen. Verbreitet sind die Gasanalyse mittels Wärmeleitfähigkeitssensor, optische Messverfahren und elektrochemische Messungen [KEITLINGHAUS, 2007]. Die unterschiedlichen Einsatzbereiche der Gassensoren zeigt die folgende Tabelle 1. Je größer das „X“ in der Tabelle abgebildet ist, desto besser ist das jeweilige Messverfahren zur Bestimmung des genannten Parameters geeignet:

Tabelle 1: Eignung verschiedener Gassensoren für die Analyse von Biogas [KEITLINGHAUS, 2007]

Messverfahren	CH ₄	CO ₂	O ₂	H ₂ S
Wärmeleitfähigkeitssensor	X	X		
Spektrometer Valenzelektronen (nahes Infrarot)	X	X		
Spektrometer Valenzelektronen (UV-Licht)				X
Spektrometer Molekülschwingungen	X	X		
Elektrochemische Gassensoren			X	X
Paramagnetischer Sensor			X	

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Aufgrund der eingesetzten Substrate ergibt sich für den Methananteil im Biogas ein Erwartungswert, der sich bei konstanter Betriebsweise der Biogasanlage und ungestörtem Gärprozess einstellen sollte. Zur Prozessüberwachung kann der jeweils gemessene Methanwert mit dem Erwartungswert verglichen werden. Weicht der Messwert dabei deutlich nach unten ab, kann das bei zuverlässiger Messtechnik ein Hinweis auf eine Störung des Gärprozesses sein.

Da die weiteren, den Methananteil beeinflussenden Faktoren während des Anlagenbetriebes in der Regel konstant bleiben, ist ein sich verändernder Methananteil im Biogas in erster Linie auf eine Änderungen der Substratzusammenstellung zurückzuführen. Auch wechselnde zugeführte Substratmassen schlagen sich in schwankenden Methananteilen nieder. Das liegt daran, dass während der Hydrolyse hauptsächlich CO₂ gebildet wird und in den letzten Abbauphasen überwiegend Methan entsteht [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Eine Reduzierung der Substratzufuhr wirkt sich tendenziell also in steigenden Methananteilen im Biogas aus, da die Hydrolyse relativ schnell abgeschlossen ist und anschließend, in der Methano-

genese, die CH_4 -Bildung überwiegt. Eine plötzlich gesteigerte Substratzufuhr wirkt sich dementsprechend gegenteilig aus und führt zu sinkenden Methananteilen im Biogas.

Ändert sich der Methananteil im Biogas ohne dass Änderungen bei der zugeführten Substratart oder –masse vorgenommen wurden, kann dies ein Hinweis auf eine Störung der letzten Stufen des anaeroben Abbauprozesses sein.

2.3.1.3 Schwefelwasserstoffanteil (H_2S) im Biogas

Bedeutung für den Gärprozess:

Schwefelwasserstoff entsteht bei der Vergärung durch den Abbau eiweißhaltiger Stoffe (schwefelhaltiger Aminosäuren, Cystein und Methionin) und durch Reduktion anorganischer Schwefelverbindungen [RÖSKE, UHLMANN, 2005]. Schwefel ist ein essentielles Spurenelement für die methanogenen Bakterien. Wie bei einigen anderen Stoffen geht man davon aus, dass nur der undissoziierte, gelöste Schwefelwasserstoff hemmend auf die Methanbakterien im anaeroben Abbauprozess wirkt [BÖHNKE, 2005].

Schwefelwasserstoff liegt im Fermenter der Biogasanlage in undissoziierter Form entweder gelöst im Gärsubstrat, wo es prozesshemmend wirkt, oder als Schwefelwasserstoff im Gasgemisch vor. Daneben kommt auch die dissoziierte Form des Sulfids als gelöstes HS^- oder S^{2-} vor [BÖHNKE, 2005]. Ähnlich wie beim Ammonium-Ammoniak-Gleichgewicht ist auch dieses Gleichgewicht abhängig vom pH-Wert. Bei sinkendem pH-Wert nimmt die Konzentration von H_2S im Fermenter und damit die Hemmwirkung zu [KROISS, 1986].

Die H_2S -Konzentration im Gärsubstrat wird zudem beeinflusst vom Partialdruck des Schwefelwasserstoffs in der Gasphase. Eine Erhöhung der Gärtemperatur kann zu einer Verringerung der H_2S -Hemmung führen, da bei steigender Temperatur die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit abnimmt und daher mehr H_2S über Dissoziation in die Gasphase entweicht [BÖHNKE, 2005].

Eine Ursache für die Hemmung des anaeroben Abbauprozesses durch H_2S besteht darin, dass Methanbakterien und sulfatreduzierende Bakterien um die gleichen Substrate (Essigsäure und Wasserstoff) konkurrieren [KROISS, 1986]. Weil die sulfatreduzierenden Bakterien energetisch begünstigt sind, werden die Substrate daher primär für die Sulfatreduktion verwendet und nur der verbleibende Rest steht für die Methanbildung zur Verfügung [BÖHNKE, 2005]

Neben der prozesshemmenden Wirkung hat der Schwefelwasserstoff in der Gasphase große Bedeutung in Bezug auf die Korrosion an Anlagenbauteilen. Aus Schwefelwasserstoff

entstehen unter Einfluss von Wasser und Sauerstoff, der beispielweise zur Entschwefelung im Gaslager eingesetzt wird, schwefelige Säure (H_2SO_3) oder Schwefelsäure (H_2SO_4), die zu starker Korrosion beispielsweise an den Fermenterinnenwänden und am Motor des BHKW führen können [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

Messverfahren:

Die Bestimmung des H_2S -Anteils im Biogas erfolgt im Rahmen der Gasanalyse, wie sie in Abschnitt 2.3.1.2 beschrieben wurde.

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Wegen der vielfältigen Bedeutung des H_2S für den anaeroben Abbauprozess und die Anlagentechnik ist die Bestimmung des Schwefelwasserstoffanteils im Biogas von großer Wichtigkeit. Aufgrund der Komplexität der Zusammenhänge (Dissoziationsgleichgewicht, Löslichkeit, etc.) ist eine Interpretation der jeweiligen Messwerte anspruchsvoll, weshalb der Schwefelwasserstoffanteil im Biogas als Parameter zur Überwachung des Gärprozesses in der Praxis bisher keine sehr große Verbreitung hat [DAHLHOFF, 2007].

2.3.1.4 pH-Wert

Bedeutung für den Gärprozess:

Der pH-Wert, definiert als der negative dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration, ist das Maß für das saure oder basische Verhalten einer wässrigen Lösung.

Der pH-Wert ist kein direkt wirksamer Parameter wie beispielsweise die Temperatur, sondern er dient zur Beschreibung eines Zustandes im Gärsubstrat, welcher sich aus dem Zusammenspiel von Säuren, Basen und puffernden Substanzen eingestellt hat. Der messbare Parameter „pH-Wert“ ist also das Ergebnis verschiedener Einflüsse.

Der pH-Wert ist geeignet, um daraus Rückschlüsse auf den Zustand des Gärprozesses abzuleiten. Für die unterschiedlichen Mikroorganismen lassen sich pH-Optima definieren, in denen die Lebensbedingungen ihren Anforderungen besonders gut entsprechen und in denen ihre Aktivität am höchsten ist. Die Toleranz gegenüber anderen pH-Werten ist bei den verschiedenen Organismen unterschiedlich ausgeprägt. pH-Optima und -Toleranzen sind hauptsächlich abhängig von der Enzymaktivität in den unterschiedlichen Stoffwechselprozessen, welche stark vom pH-Wert beeinflusst wird [BISCHOFF, 2007].

Für die Bakterien der Hydrolyse und Acidogenese liegt der optimale pH-Wert zwischen 4,5 und 6,3, also im sauren Bereich [WELLINGER et al., 1991]. Diese Bakterien haben jedoch eine hohe Adaptionsfähigkeit für höhere pH-Werte und können auch bei pH-Werten, die für die Methanbakterien optimal sind, existieren. Die unterschiedlichen pH-Optima sind allerdings der wichtigste Grund dafür, dass gelegentlich die Prozessstufen „Hydrolyse“ und „Acidogenese“ von den übrigen Phasen getrennt werden, um so für die jeweiligen Mikroorganismen die Lebensbedingungen optimieren zu können. Das pH-Optimum der Methanbakterien wird in der Literatur unterschiedlich angegeben, es liegt im neutralen bis schwach alkalischen Bereich zwischen pH 6,8 und 8, und stellt sich im ungehemmten Gärprozess selbständig ein [KROISS, 1986; WELLINGER et al., 1991; BÖHNKE, 2005; SCHULZ, EDER, 2006].

Der pH-Wert im Gärsubstrat wird einerseits durch die sauren und alkalischen Stoffwechselprodukte aus den zugeführten Substraten und andererseits durch die Pufferkapazität des Mediums beeinflusst [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Werden dem Gärprozess zu große Mengen leicht zu hydrolisierende und zu versäuernde Substrate zugeführt, führt dies schnell zu einer Anreicherung organischer Säuren, die von den acetogenen und methanogenen Bakterien nicht vollständig umgesetzt werden können.

Ist die Pufferkapazität im Gärsubstrat, die geeignet ist, die Wirkung von Säuren oder Basen abzupuffern, indem freie H_3O^+ - oder OH^- -Ionen gebunden werden, erschöpft, sinkt der pH-Wert. Dies führt dazu, dass sich die Bedingungen für die Methanbakterien weiter verschlechtern und dadurch ihr Stoffwechsel verringert wird. Dadurch setzt sich ein sich selbst beschleunigender Prozess in Gang, an dessen Ende die Methanbakterien ihren Stoffwechsel vollständig eingestellt haben und es zu einer Übersäuerung des Gärsubstrates kommt.

Messverfahren:

Der pH-Wert wird durch die Milieubedingungen (Temperatur, Druck, etc.), unter denen er gemessen wird, beeinflusst. Eine zuverlässige pH-Wert Bestimmung zur Prozessüberwachung setzt also voraus, dass die Messung auf immer gleiche Weise unter identischen Milieubedingungen erfolgt. Es bietet sich daher vor allem die kontinuierliche pH-Messung im Fermenter an. Derartige „online“-Messtechnik wird von verschiedenen Herstellern angeboten, allerdings müssen die verwendeten pH-Elektroden regelmäßig gewartet und kalibriert werden, um zuverlässige Messwerte zu liefern.

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

In landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird die Pufferkapazität durch regelmäßige Güllezugabe positiv beeinflusst. Weil eine hohe Pufferkapazität zu einer hohen pH-Stabilität im Gärprozess führt, ist der pH-Wert zur Prozesskontrolle jedoch nur bedingt geeignet. Bei zunehmender Säurebildung bleibt der pH-Wert zunächst konstant und reagiert plötzlich, wenn die Pufferkapazität erschöpft ist [BISCHOFF, 2007].

Für die Kontrolle des Gärprozesses ist der pH-Wert daher hauptsächlich für Biogasanlagen mit geringer Pufferkapazität geeignet. Bei Anlagen mit hoher Pufferkapazität (Gülleinsatz) reagiert der pH-Wert als Parameter für die Prozesssteuerung zu spät [WELLINGER ET AL., 1991; SCHULZ, EDER 2006].

Die Kenntnis des pH-Wertes im Gärsubstrat spielt für die zutreffende Beurteilung anderer Prozessparameter eine wichtige Rolle. Löslichkeiten und Dissoziationsgleichgewichte verschiedener Stoffe ändern sich bei unterschiedlichen pH-Werten. Darum ist es für die Interpretation von Messwerten wichtig, den jeweiligen pH-Wert zu kennen.

2.3.1.5 Flüchtige Fettsäuren im Gärsubstrat

Die kurzkettigen Fettsäuren (C_1 - C_6) [vgl. Tabelle 2] werden im Metabolismus des anaeroben Abbauprozesses als Stoffwechselprodukte insbesondere der ersten beiden Abbaustufen gebildet. Darüber hinaus können organische Säuren direkt über die eingesetzten Substrate (z.B. Silagen) in den Fermenter gelangen.

Tabelle 2: Wichtige kurzkettige Fettsäuren im anaeroben Abbauprozess

Anzahl C-Atome	Bezeichnung	Summenformel	Gruppenformel
2	Essigsäure	$C_2H_4O_2$	CH_3COOH
3	Propionsäure	$C_3H_6O_2$	C_2H_5COOH
4	Buttersäure	$C_4H_8O_2$	C_3H_7COOH
5	Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	C_4H_9COOH
6	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	$C_5H_{11}COOH$

In frischer Gülle beträgt die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren rund 3.000 – 10.000 mg/l. Bei einer stabilen Gärung werden die Säuren praktisch vollständig umgesetzt, so dass ihre Konzentration im ausgegorenen Material weniger als 1.000 mg/l beträgt [WELLINGER ET AL., 1991].

Im ungehemmten Prozess ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat stabil, da sich die Säurebildung und die Säureverwertung im Gleichgewicht befinden. Der Gesamtgehalt kann allerdings bei verschiedenen Biogasanlagen unterschiedlich hoch sein und wird hauptsächlich beeinflusst durch die Anlagentechnik, die eingesetzten Substrate und den Adaptionszustand der Bakterien.

Von sich verändernden Bedingungen im Gärsubstrat werden in der Regel zuerst die methanogenen Bakterien der letzten Abbaustufe negativ beeinflusst, weil sie, wie oben ausgeführt, die höchsten Ansprüche an konstant optimale Lebensbedingungen stellen. Bei nach wie vor hoher Aktivität der säurebildenden Bakterien, aber verringerter Aktivität der methanbildenden Bakterien, reichern sich Fettsäuren im Gärsubstrat an. Dadurch verschlechtert sich das Milieu für die methanogenen Bakterien weiter, wodurch letztlich ein sich selbst beschleunigender Prozess in Gang gesetzt wird, der sich in rapide steigenden Gehalten flüchtiger Fettsäuren äußert. Ab einer anlagenindividuellen Höchstgrenze flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat, die auch vom Adaptionszustand der beteiligten Bakterien abhängt, kommt der Gärprozess zum Erliegen [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

Im frühen Stadium der Prozessstörung kann diese Entwicklung häufig abgewendet werden, indem die Substratzufuhr in den Fermenter reduziert oder ausgesetzt wird. Dadurch wird die Nachlieferung flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat vermindert und die acetogenen und methanogenen Bakterien können die vorhandenen Fettsäuren abbauen. Stabilisiert sich daraufhin das Säureniveau im Gärsubstrat, kann die Substratzufuhr mit verringerter Menge wieder begonnen werden [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Dabei ist zu beachten, dass sich angereicherte längerkettige Fettsäuren wesentlich langsamer abbauen lassen als beispielsweise die kurzkettige Essigsäure [BISCHOFF, 2007].

Ist die Regeneration nicht möglich und kommt der Gärprozess zum Erliegen, spricht man davon, dass der Prozess „umgekippt“ ist. In unmittelbarer Folge reichern sich die flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat sprunghaft an, wodurch der pH-Wert deutlich absinkt. Die Biogasproduktion sinkt schlagartig ab und der CO₂-Anteil im Biogas nimmt stark zu [WEILAND, 2000a; BRANDAU, 2002; PESTA, MEYER-PITTRUFF, 2002; BISCHOFF, 2007].

Messverfahren:

Zur Bestimmung des Gehaltes flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat werden unterschiedliche Analyseverfahren verwendet.

Zum einen gibt es Verfahren, bei denen der Gesamtgehalt der organischen Säuren ermittelt und als Summenparameter (Essigsäureäquivalent, FOS) ausgewiesen wird. Dazu kommen Analyseverfahren zum Einsatz, bei denen über Titration mit Schwefelsäure der Gehalt an

flüchtigen Fettsäuren im Überstand des zentrifugierten Gärsubstrates bestimmt wird. Diese Analysen werden von Laboren angeboten, können mit entsprechender Ausstattung aber auch von dem Betreiber der Biogasanlage vor Ort durchgeführt werden.

Zum anderen kann der Gehalt der einzelnen flüchtigen Fettsäuren (Gärsäuremuster) mittels Gaschromatographie im Labor bestimmt werden [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001; BISCHOFF 2007]. Dabei werden neben dem Gesamtgehalt an flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat auch die Gehalte der einzelnen kurzkettigen Säuren, in der Regel bis C₆, ausgewiesen.

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Verlässliche Höchstgrenzen für die absolute Säurekonzentration lassen sich nicht angeben. Die Bakterien besitzen hinsichtlich der tolerierbaren Säuregehalte im Fermenter eine hohe Adaptionfähigkeit.

Wichtiger als absolute Werte sind für die Prozessbeurteilung deshalb die Entwicklung des Gesamtsäuregehaltes im Zeitablauf und das Verhältnis der einzelnen flüchtigen Fettsäuren zueinander. Sprunghafte Anstiege des Gesamtgehaltes der organischen Säuren oder deutliche Verschiebungen der Gehalte der einzelnen Säuren sind immer ein wichtiger Hinweis auf Prozessstörungen, da sie darauf hindeuten, dass die Säurebildung und der Säureabbau im Gärprozess nicht im Gleichgewicht sind. Die Gehalte der einzelnen flüchtigen Fettsäuren können einen Hinweis darauf geben, in welchem Zustand sich der Gärprozess befindet, bzw. an welcher Stelle des Abbauprozesses eine Hemmung vorliegt [BISCHOFF, 2007]. Im ungehemmten Gärprozess ist der Gehalt an Essigsäure höher als der von Propionsäure. Buttersäure oder deren Iso-Form lassen sich bei ungehemmt ablaufendem Gärprozess nur in geringen Konzentrationen (< 50 mg/kg) nachweisen [AHRING, SANDBERG, ANGELIDAKI, 1995; KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

2.3.1.6 Redoxpotenzial

Bedeutung für den Gärprozess:

Mit dem Redoxpotenzial wird das Bestreben von chemischen Verbindungen beschrieben, Elektronen abzugeben oder aufzunehmen. Es wird ausgedrückt in Millivolt (mV). Die Höhe des Redoxpotenzials in einem Medium ist abhängig von dem Anteil der darin enthaltenen Oxidationsmittel [WELLINGER ET AL., 1991; KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

Für die verschiedenen, an mikrobiellen Stoffwechselprozessen beteiligten Bakterien gibt es entsprechend ihres jeweiligen Energiestoffwechsels maximale Redoxpotenziale, bis zu de-

nen sie Energie gewinnen können. Anaerobe Bakterien können nur bei niedrigen Redoxpotenzialen (< 0 mV) gedeihen [WEILAND, RIEGER, 2006]. Die hydrolisierenden und säurebildenden Abbaustufen laufen bei Redoxpotenzialen von +400 bis -300 mV, der Abbau flüchtiger Fettsäuren bei weniger als -100 mV, und die Methanproduktion bei weniger als -330 mV ab [WELLINGER ET AL., 1991; WEILAND, RIEGER, 2006].

Messverfahren:

Zur Messung des Redoxpotenzials werden Elektroden im Fermenter installiert, um kontinuierliche Messungen durchführen zu können. Je nach technischer Ausstattung ist die Elektrode unterschiedlich empfindlich gegen Verschmutzungen. Sie muss daher regelmäßig gereinigt und mit Standardlösungen überprüft werden. Eine Kalibrierung der Elektrode ist nicht möglich. Eventuelle Abweichungen müssen rechnerisch berücksichtigt werden [WEILAND, RIEGER, 2006].

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Bereits geringe Überschreitungen (+ 10 mV) des Redoxpotenzials von -330 mV sind ein Hinweis darauf, dass die Methanproduktion nicht ungestört abläuft und anstelle dessen die Aktivität der ersten Abbaustufen zunimmt.

Das Redoxpotenzial ist negativ mit dem pH-Wert korreliert. Bei Reduktionsprozessen (sinkendes Redoxpotenzial) werden Wasserstoff-Ionen gebunden, wodurch sich der pH-Wert erhöht. Bei Oxidationsprozessen (steigendes Redoxpotenzial) werden Wasserstoff-Ionen gebildet, die zu einem Absenken des pH-Wertes führen [WEILAND, RIEGER, 2006].

Wegen der technischen Störanfälligkeit und des damit verbundenen, teilweise hohen Interpretationsaufwandes für die Messergebnisse, hat die Messung des Redoxpotenzials als Prozessparameter in landwirtschaftlichen Biogasanlagen bisher keine große Bedeutung [DAHLHOFF, 2007].

2.3.1.7 Wasserstoff-Partialdruck

Bedeutung für den Gärprozess:

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, nimmt der Wasserstoffpartialdruck auf unterschiedliche Weise Einfluss auf den anaeroben Abbauprozess. In der Acidogenese beeinflusst der Wasserstoffpartialdruck die Art der entstehenden organischen Säuren, in den letzten Abbaustu-

fen existiert eine enge symbiotische Beziehung zwischen den Wasserstoff produzierenden Bakterien der Acetogenese und den Wasserstoff verbrauchenden Methanogenen [HECHT ET AL., 2007]. Im ungestörten Prozess sollten Wasserstoffbildung und Wasserstoffverbrauch im Gleichgewicht sein. Für einen ungestört ablaufenden anaeroben Abbauprozess ist ein niedriger Wasserstoffpartialdruck notwendig.

Messverfahren:

Die Ermittlung des Wasserstoffgehaltes im Biogas ist technisch mit üblichen Gasanalysegeräten möglich. Allerdings lässt der Wasserstoffgehalt im Biogas kaum Rückschlüsse auf den gelösten Wasserstoff im Gärsubstrat zu, der prozessbiologisch relevant ist, weil die Diffusion von der gelösten in die gasförmige Phase unter anaeroben Bedingungen sehr langsam verläuft [HECHT ET AL., 2007].

Die Messung des Wasserstoffs im Gärsubstrat ist technisch mittels Platinelektrode möglich, jedoch kostenaufwändig und wartungsintensiv. Eine Messung per Massenspektrometer ist für landwirtschaftliche Biogasanlagen aufgrund der hohen Kosten kaum realisierbar [HECHT ET AL., 2007].

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Aufgrund der beschriebenen prozessbiologischen Zusammenhänge eignet sich die Wasserstoffmessung als Parameter zur Prozessüberwachung. Wegen der technischen Unzulänglichkeiten wird sie unter praktischen Bedingungen derzeit aber kaum eingesetzt.

2.3.1.8 Ammonium- und Ammoniak-Konzentration im Gärsubstrat

Bedeutung für den Gärprozess:

Durch den Abbau von stickstoffhaltigen Verbindungen (Proteinen) kommt es zur Freisetzung von Ammonium (NH_4^+) und Ammoniak (NH_3) im Fermenter. Während Ammonium für zahlreiche Bakterien als Stickstoff-Quelle dient, wirkt Ammoniak als Zellgift und führt schon in geringen Konzentrationen im Gärsubstrat zu einer Hemmung der Bakterien [BRAUN, 1982].

Die Ammonium- und Ammoniak-Konzentration im Gärsubstrat steht in einem Dissoziationsgleichgewicht ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$). Dabei ist es insbesondere von der Temperatur und vom pH-Wert abhängig, ob Ammonium oder Ammoniak entstehen [vgl. Abbildung 3].

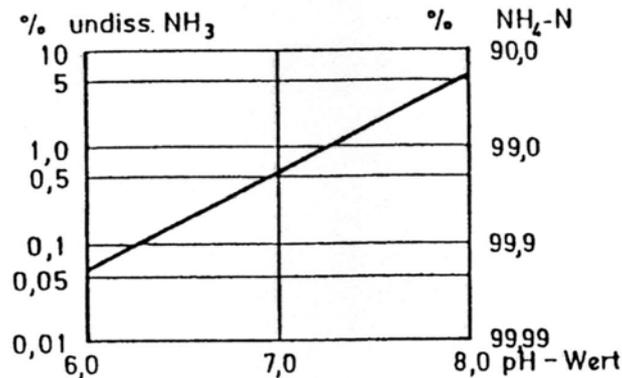


Abbildung 3: Dissoziationsgleichgewicht zwischen Ammonium (NH₄⁺) und Ammoniak (NH₃) [KROISS, 1986]

Steigt die Konzentration von OH⁻-Ionen im Gärsubstrat (basischer pH-Wert), dann verschiebt sich das Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem dissoziierten Ammonium (NH₄⁺) und dem undissoziierten Ammoniak (NH₃) im Gärsubstrat zugunsten des Ammoniaks. Zudem nimmt die Hemmwirkung des Ammoniaks mit steigender Temperatur zu [KROISS, 1986].

Absolute Grenzwerte können nicht angegeben werden, da die Bakterien für NH₄⁺ ein hohes Adaptionsvermögen besitzen und adaptierte Kulturen wesentlich höhere Konzentrationen tolerieren als nicht adaptierte [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001].

Messverfahren:

Der NH₄⁺-Gehalt im Gärsubstrat lässt sich im Zuge der Nährstoffuntersuchung im Labor feststellen. Aufgrund des beschriebenen Dissoziationsgleichgewichtes zwischen NH₄⁺ und NH₃ kann der NH₃-Gehalt daraus abgeleitet werden.

Im Biogas lässt sich NH₃ entweder mittels Gassensoren oder Indikatorröhrchen messen.

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Die Konzentration von NH₄⁺ im Gärsubstrat wird in der Regel nicht als Parameter zur Prozessüberwachung verwendet. Sie wird bei auftretenden Prozessstörungen, die beim Einsatz stickstoffhaltiger Substraten entstehen können, ermittelt. Als Reaktion auf eine hohe Gesamtstickstoffkonzentration kann eine Verdünnung des Gärsubstrates oder eine Absenkung der Gärtemperatur sinnvoll sein [WELLINGER ET AL., 1991].

2.3.1.9 Spurenelemente und Schwermetalle

Bedeutung für den Gärprozess:

Schwermetalle und Spurenelemente sind für die Bakterien in geringen Dosen notwendig. Insbesondere Nickel, Kobalt, Selen, Molybdän, Wolfram und Eisen werden für den Enzymaufbau benötigt [BRAUN, 1982]. Bei steigenden Gehalten wirken eben diese Stoffe aber hemmend auf den Gärprozess.

SAHM [1981] gibt für einige ausgewählte Spurenelemente notwendige Konzentrationen im Gärsubstrat an [vgl. Tabelle 3]. Es ist davon auszugehen, dass bei einer deutlichen Überschreitung der Werte mit einer prozesshemmenden Wirkung gerechnet werden muss. Auch für die Nährstoffe und Spurenelemente gilt, dass die Bakterien über eine hohe Adaptionsfähigkeit verfügen und, je nach Gewöhnung, bei anderen Konzentrationen existieren können [BISCHOFF, 2007].

Tabelle 3: Notwendige und maximale Konzentrationen ausgewählter Spurenelemente im Gärsubstrat [verändert nach: SAHM, 1981]

Substanz	notwendige Konzentration (mg/l)	maximale Konzentration (mg/l)
Kobalt	0,06	k.A.
Molybdän	0,05	k.A.
Nickel	0,006	k.A.
Selen	0,08	k.A.
Chrom	0,005	50
Mangan	0,005	50
Blei	0,02	200

Messverfahren:

Die Konzentration von Spurenelementen und Schwermetallen im Gärsubstrat lässt sich laboranalytisch ermitteln.

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Die Konzentration von Spurenelementen und Schwermetallen im Gärsubstrat dient in der Regel nicht als Parameter zur Prozessüberwachung. Im Falle suboptimal verlaufender Gärprozesse wird deren Gehalt festgestellt, um daraufhin den Mangel einzelner Substanzen ge-

zielt ausgleichen zu können und so die Hemmung des Gärprozesses zu beseitigen [PREISLER, 2007].

2.3.1.10 Zusammensetzung der Methanogenen-Biozönose

Bedeutung für den Gärprozess:

Wie in Abschnitt 2.2 dargelegt wurde, sind die Methanbakterien auf konstante Lebensbedingungen angewiesen und reagieren sensibler als viele andere am anaeroben Abbauprozess beteiligte Bakteriengruppen auf Veränderungen des Milieus. Störungen des Gärprozesses sind daher häufig auf Schädigungen der methanogenen Bakterien zurückzuführen.

In Versuchen wurde die Zusammensetzung der Methanogenen-Biozönose bei unterschiedlichen Faulraumbelastungen des Gärsubstrates untersucht [LIEBL, DANIEL, 2006]. Es sollte die Frage geklärt werden, ob eine Adaption der Bakterien an höhere Faulraumbelastungen aufgrund der Vermehrung bestimmter Methanogenen-Stämme möglich ist.

In den Ergebnissen der Untersuchung zeigen sich deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Bakterienbiozönose, die sich mit unterschiedlichen Faulraumbelastungen in Verbindung bringen lassen.

Auffallend ist, dass die meisten nachgewiesenen Methanbakterien-Stämme bisher nicht kultiviert sind [vgl. Abbildung 4]. Über ihre Anforderungen an die Lebensbedingungen ist entsprechend wenig bekannt.

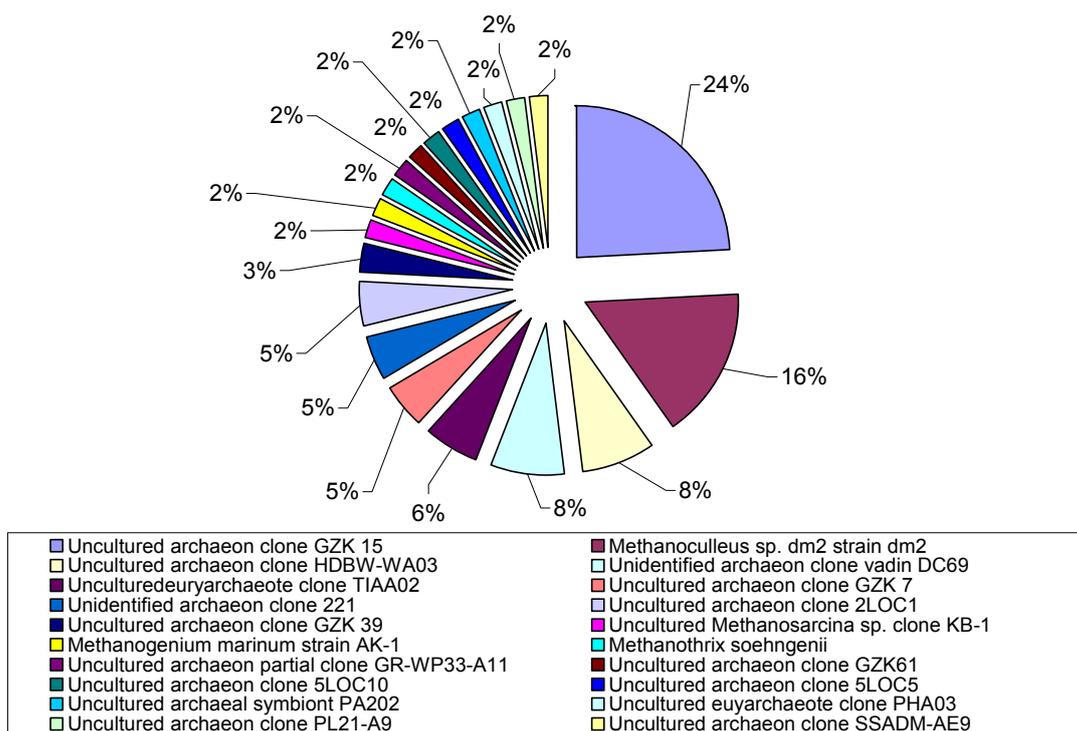


Abbildung 4: Zusammensetzung der Methanogenen-Population bei einer Faulraumbelastung von 1,5 kg oTS/m³·d⁻¹ [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]

Im Gärsubstrat mit geringerer Faulraumbelastung lässt sich eine hohe Diversität der Methanogenen-Population feststellen, in der der Klon GZK 15 mit einer Häufigkeit von 24 % vorkommt [vgl. Abbildung 4].

Wird die Faulraumbelastung im Gärsubstrat über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten auf 3,5 kg oTS/m³·d⁻¹ gesteigert, liefert die dann durchgeführte Analyse der Methanogenen-Population ein anderes Ergebnis. Im Gärsubstrat dieser Probe ist eine geringere Diversität der Methanogenen-Stämme zu erkennen, außerdem dominiert der Klon GR-WP33-A11, der in der ersten Probe nur eine Häufigkeit von 2 % hatte. Der Klon GZK 15 hat eine Häufigkeit von rund 13 % [vgl. Abbildung 5] [LIEBL, DANIEL, 2006].

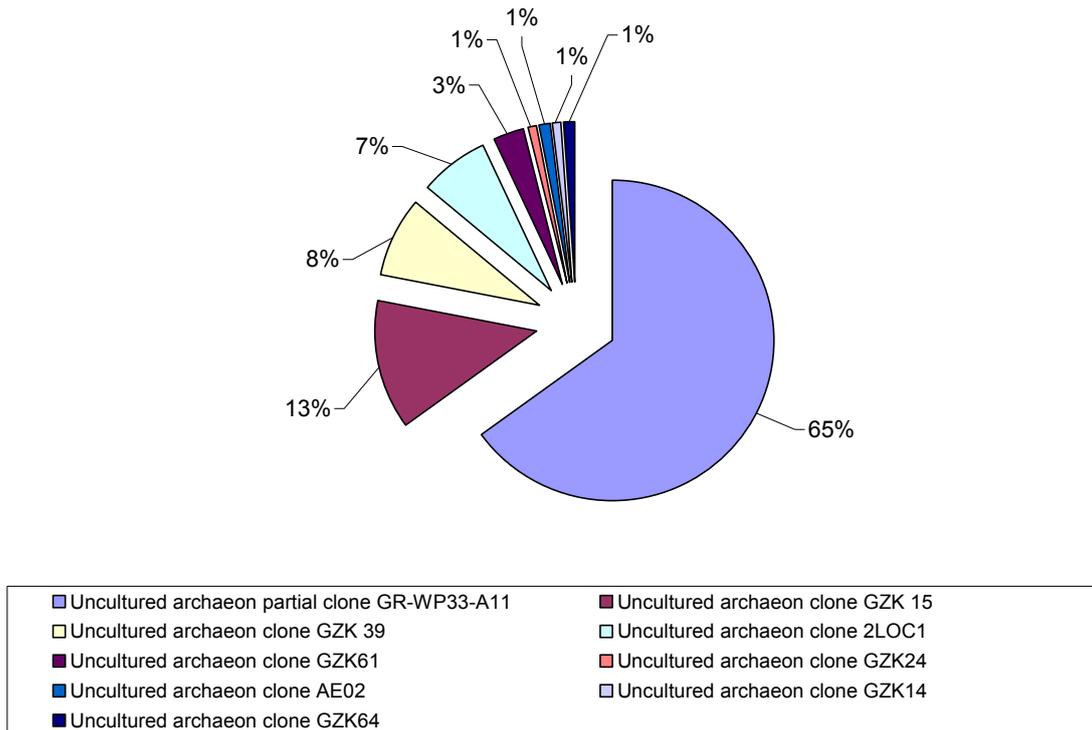


Abbildung 5: Zusammensetzung der Methanogenen-Population bei einer Faulraumbelastung von 3,5 kg oTS/m³·d⁻¹ [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]

Eine weitere Untersuchung der Methanogenen-Population erfolgte aus dem Gärsubstrat eines „umgekippten“ Gärprozesses, dessen Faulraumbelastung zuvor auf fast 6 kg oTS/m³·d⁻¹ gesteigert worden war.

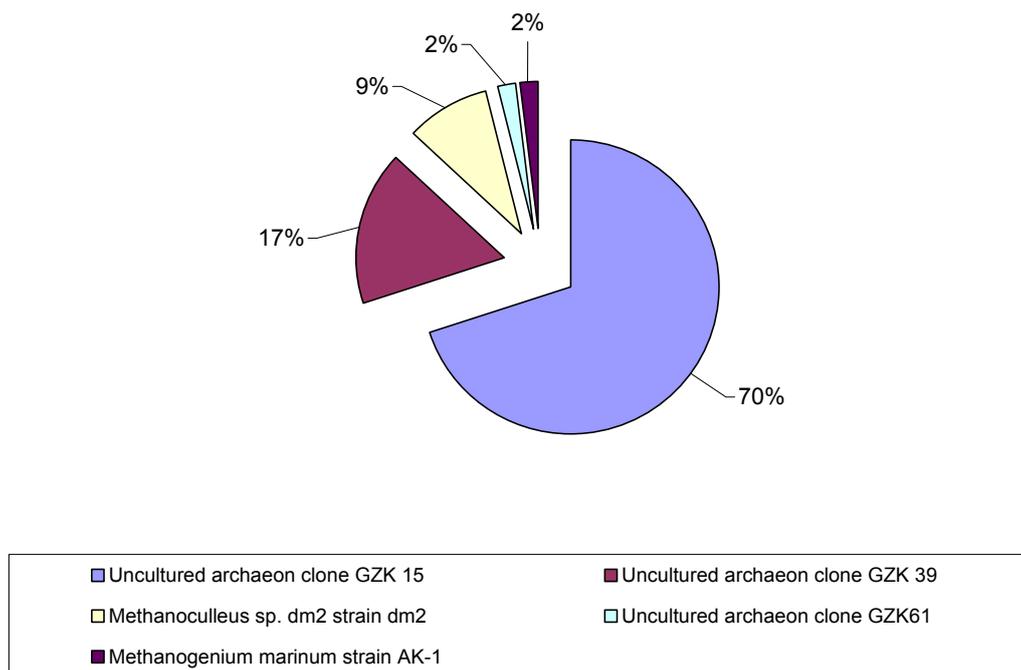


Abbildung 6: Zusammensetzung der Methanogenen-Population im Gärsubstrat eines „umgekippten“ Gärprozesses [Quelle: LIEBL, DANIEL, 2006]

In dieser Gärsubstratprobe lassen sich in diesem Stadium nur noch fünf verschiedene Methanogenen-Stämme nachweisen, wobei der Klon GZK 15 eine Häufigkeit von 70 % hat [vgl. Abbildung 6].

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen Veränderungen der Methanogenen-Biozönose bei unterschiedlichen Faulraumbelastungen. Die Entwicklungen verlaufen bei den untersuchten Proben gleichförmig und zeigen, dass sich einzelne Methanogene bei steigenden Faulraumbelastungen behaupten können, wohingegen andere nur bei niedrigen Faulraumbelastungen zu finden sind. In allen untersuchten Proben dominiert bei hohen Faulraumbelastungen der Klon GZK15 [LIEBL, DANIEL, 2006].

Messverfahren:

Im Rahmen der mikrobiologischen Analyse wird zunächst die 16 S-RNA der Bakterien isoliert, um anschließend die Gene klonieren zu können. Das Ergebnis der darauf folgenden Sequenzierung erlaubt eine Identifizierung der untersuchten Archaeen-RNA anhand vorhandener Stammbäume. So lassen sich die verschiedenen Methanogenen-Stämme nachweisen

und ihre verwandtschaftliche Beziehung abschätzen [GODON ET AL., 1997; DAOUDA FALL, 2002].

Verwendung als Parameter zur Prozessüberwachung:

Mikrobiologische Untersuchungen der Methanogenen-Biozönose versprechen ein frühzeitiges Erkennen von Prozessstörungen. Weil die Bedeutung vieler Methanogenen-Arten für den Ablauf des anaeroben Abbauprozesses bisher aber noch nicht abschließend geklärt ist, sind Schlussfolgerungen aus Untersuchungen bisher schwierig. Zudem sind die Analysen derzeit noch kosten- und zeitaufwändig, für die Prozessüberwachung haben diese Untersuchungen daher bisher keine Bedeutung.

2.3.2 Berechnete Werte

2.3.2.1 Hydraulische Verweilzeit

Berechnung des Parameters:

Die hydraulische Verweilzeit ist definiert als die durchschnittliche Aufenthaltszeit des Substrates im Gärbehälter. Sie ergibt sich aus dem nutzbaren Gärvolumen (Netto-Gärvolumen) in Kubikmetern (m³) und der täglichen Durchflussmenge (m³/d) [BRAUN, 1982; WELLINGER ET AL., 1991; KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]:

Formel 1: Berechnung der mittleren hydraulischen Verweilzeit [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]

$$\text{HRT} = \frac{V}{F}$$

mit	HRT	= Hydraulic Retention Time (d) (Hydraulische Verweilzeit (d))
	V	= nutzbares Gärvolumen (m ³)
	F	= tägliche Durchflussmenge (m ³ /d)

Bedeutung des Parameters:

Die Verweilzeit ist ein wichtiger Planungsparameter für Biogasanlagen. Aus biologischer Sicht sind möglichst lange Verweilzeiten anzustreben, um eine vollständige Vergärung der Inputsubstrate zu erreichen. Lange Verweilzeiten erfordern bei gegebenem Substratdurch-

satz (m^3/d) ein größeres Netto-Gärvolumen als kürzere, und damit einen erhöhten baulichen Aufwand. In der Praxis wird deshalb in der Regel ein Kompromiss zwischen baulichem Aufwand und Vollständigkeit der Vergärung gewählt [N.N., 2006].

Die Verweilzeit lässt sich für das gesamte Netto-Gärvolumen der Biogasanlage oder für einzelne Prozessstufen (Fermenter, Nachgärer) berechnen. Welches Volumen für die Berechnung zugrunde gelegt wird, hängt von dem jeweiligen Anwendungsfall ab. Wichtig ist in jedem Fall, dass bei der Berechnung der Verweilzeit angegeben wird, auf welche Prozessstufen bzw. welches Gärvolumen sich die Kennzahl bezieht.

Welche Verweilzeit für den angestrebten Abbaugrad im Fermenter notwendig ist, wird von der Abbaugeschwindigkeit im Gärbehälter bestimmt. Diese ist einerseits abhängig von den eingesetzten Substraten, die sich je nach Zusammensetzung unterschiedlich schnell vergären lassen, andererseits beeinflusst vor allem die Temperatur die Abbaugeschwindigkeit [vgl. Abschnitt 2.3.1.1] [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Je langsamer die Vergärung, desto länger sollte die Verweilzeit in der Biogasanlage sein, um den angestrebten Abbaugrad zu erzielen [N.N., 2006].

2.3.2.2 Faulraumbelastung

Berechnung des Parameters:

Die Faulraumbelastung (B_R) ist ein Maß für die organische Belastung des Gärprozesses. Sie gibt an, wie viel organische Trockensubstanz (kg oTS) dem Netto-Gärvolumen je Kubikmeter und Tag zugeführt wird [KALTSCHMITT, HARTMANN, 2001]. Die Berechnung erfolgt anhand der Formel 2.

Formel 2: Berechnung der Faulraumbelastung [verändert nach: N.N., 2006]

$$B_R = \frac{m_0 \cdot c}{V_R}$$

mit	B_R	= Faulraumbelastung ($\text{kg oTS}/\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
	m_0	= zugeführte Substratmasse je Zeiteinheit (kg/d)
	c	= Konzentration der organischen Trockensubstanz (%)
	V_R	= nutzbares Gärvolumen (m^3)

Bedeutung des Parameters:

Wie bei der Verweilzeit, muss zur Berechnung der Faulraumbelastung die jeweilige Bezugsgröße – entweder das Netto-Gärvolumen einzelner Prozessstufen oder das gesamte Netto-Gärvolumen der Biogasanlage – angegeben werden, um die Kennzahl entsprechend interpretieren zu können.

Die Faulraumbelastung steht in enger Beziehung zur Verweilzeit in der Biogasanlage. Der Unterschied ist, dass bei der Faulraumbelastung nicht das täglich zugeführte Substratvolumen, sondern die täglich zugeführte Masse an vergärbare, organischer Trockensubstanz berücksichtigt wird. Die weiteren Substratbestandteile „Wasser“ und „anorganische Substanz“ spielen bei der Berechnung keine Rolle. Eine starke Erhöhung der täglichen Zufuhr von Substraten mit hohem Wasser- und geringem oTS-Gehalt führt daher zu einer erheblichen Verringerung der Verweilzeit, aber nur zu einer geringen Steigerung der Faulraumbelastung¹.

Die Faulraumbelastung ist bei der Anlagenplanung ein wichtiger Parameter, weil zwischen der Belastung des Gärraums mit organischer Trockensubstanz, der Stabilität des anaeroben Abbauprozesses und der Methanausbeute pro Einheit eingesetztem Substrat grundlegende Zusammenhänge bestehen [LINKE, MÄHNERT, 2005].

Mit steigender Faulraumbelastung verringert sich nicht nur die Stabilität, sondern auch die Effizienz des Gärprozesses, weil die Mikroorganismen nicht in der Lage sind, das zusätzlich zugeführte Substrat vollständig zu vergären. Bekommen die Mikroorganismen aber nicht genügend neue Nährstoffe, so kann die Leistung der Mikroorganismen nicht vollständig ausgeschöpft werden. LINKE und MÄHNERT [2005] zeigen in Laborversuchen, dass gerade bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen mit steigender Faulraumbelastung und verkürzter Verweilzeit die Gasausbeuten deutlich sinken [vgl. Abbildung 7].

¹ Ein Beispiel soll diesen Zusammenhang verdeutlichen:

Um bei gleichbleibendem Biogasertrag 1 Tonne CCM (Corn-Cob-Mix; 65 % TS, 96 % oTS, 700 NI Biogas/kg oTS) zu substituieren, werden – abhängig von der unterstellten Qualität – 2,47 Tonnen Maissilage (30 % TS, 95 % oTS, 620 NI Biogas/kg oTS) benötigt. Die Erhöhung des Volumens wirkt sich direkt auf die Verweilzeit aus, die dadurch auf ca. 40 % des ursprünglichen Wertes verkürzt wird. Aufgrund des geringeren oTS-Anteils in der Maissilage erhöht sich die Faulraumbelastung jedoch nicht um den Faktor 2,47, sondern nur um den Faktor 1,13.

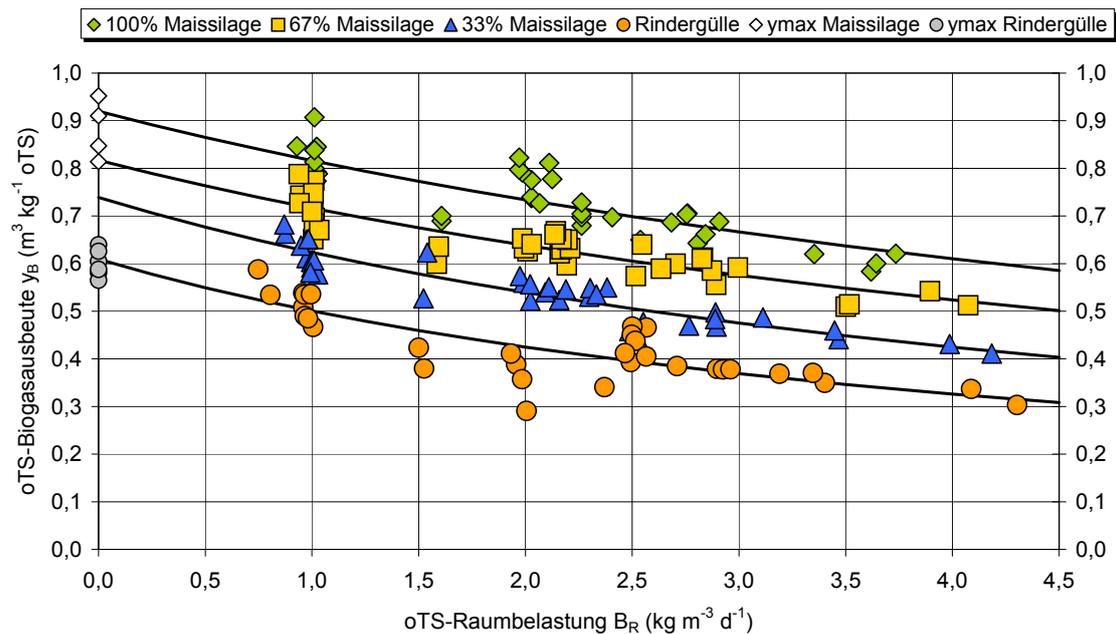


Abbildung 7: Spezifische Gasausbeute ausgewählter Substrate bei unterschiedlichen Faulraumbelastungen [LINKE, MÄHNERT, 2005]

Je nach verwendetem Substrat reduziert sich in ihren Versuchen die spezifische Biogasausbeute bei einer Steigerung der Faulraumbelastung von 1,0 auf 4,5 kg oTS/m³·d⁻¹ um bis zu 40 %.

Laut DÖHLER ET AL. [2005] ist bei einer Steigerung der Faulraumbelastung im Bereich zwischen 1 und 3 kg oTS/m³·d⁻¹ pro Kilogramm Steigerung mit einer Reduzierung der spezifischen Gasausbeute um 10 % zu rechnen. Auch GRUBER [2006] stellt diesen Trend bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe mit Gülle fest. SCHMITZ [2003] konnte bei einer Auswertung der Daten verschiedener Praxisanlagen ebenfalls eine rückläufige Biogasausbeute bei erhöhter Faulraumbelastung nachweisen.

Für die gängigen landwirtschaftlichen Biogasanlagen wird die mögliche Faulraumbelastung bei der Vergärung im mesophilen Temperaturbereich häufig mit ≤ 4 kg oTS/m³·d⁻¹ angegeben [JÄKEL, 2000; GRUBER ET AL., 2004; DÖHLER ET AL., 2005]. In speziell ausgestatteten Biogasanlagen werden auch höhere Faulraumbelastungen von zum Teil 8 -10 kg oTS/m³·d⁻¹ angestrebt [SCHULZ, EDER, 2006].

2.3.2.3 C/N-Verhältnis

Berechnung des Parameters:

Das C/N-Verhältnis beschreibt das Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff in den eingesetzten Substraten. Beide Werte werden laboranalytisch ermittelt.

Bedeutung des Parameters:

Um einen stabilen Prozessablauf zu gewährleisten, ist ein ausgewogenes Nährstoffverhältnis in den eingesetzten Substraten notwendig. Je einseitiger die Substratversorgung einer Biogasanlage ausgerichtet ist, umso schwieriger ist die Versorgung der Mikroorganismen mit essentiellen Nährstoffen und Spurenelementen [PREIßLER, 2007].

Zur Bewertung der Nährstoffausgewogenheit in den Inputsubstraten wird das Verhältnis von verfügbarem Kohlenstoff zu Stickstoff (C:N-Verhältnis) herangezogen. Da bei der analytischen Feststellung des Kohlenstoffanteils die Verfügbarkeit nicht immer berücksichtigt wird, werden für das Optimum des C:N-Verhältnisses Schwankungsbreiten von 20 bis 40:1 angegeben [WEILAND 2001; WETTER, BRÜGGING, 2004]. Bei höheren Anteilen von verfügbarem Kohlenstoff in der Substratmischung wird dieser nur unvollständig abgebaut, bei zu geringen C-Gehalten besteht durch die überhöhten Stickstoff-Gehalte die Gefahr der Ammoniak-Bildung, wodurch eine Prozesshemmung eintritt [ABDEL-HADI, 2003]. LEMMER [2005] belegt, dass bei C:N-Verhältnissen von 16:1 die organische Masse nicht vollständig umgesetzt werden kann. Erreicht das C:N-Verhältnis Werte von 37 bis 45:1, erfolgt die Umsetzung der organischen Masse zu einem deutlich höheren Anteil [LEMMER, 2005].

2.3.2.4 Soll-Ist-Vergleich Biogasproduktion und Methanproduktion

Berechnung des Parameters:

Die spezifische Gasausbeute und die spezifische Methanausbeute sind Parameter aus der Kategorie „Soll-Ist-Vergleich“. Dabei werden mit Hilfe der installierten Messtechnik Kennzahlen aus dem Gärprozess ermittelt und mit Erwartungswerten, beispielsweise Literaturwerten, verglichen.

Die spezifische Gas- bzw. Methanausbeute drückt aus, wie viel Biogas bzw. wie viel Methan pro Kilogramm eingesetzter organischer Trockensubstanz des Substrats erzeugt wird. Beide Parameter dienen dazu, die Effizienz der Umsetzung der eingesetzten Substrate während des Gärprozesses zu beschreiben. Hohe spezifische Ausbeuten sind daher ein Indiz für eine vollständige Vergärung und weisen auf eine hohe Effizienz im Gärprozess hin.

Die mögliche spezifische Biogasausbeute und der Methangehalt eines Substrates wird von den unterschiedlichen relativen Kohlenstoffanteilen der Stoffgruppen „Fett“, „Eiweiß“ und „Kohlenhydraten“ stöchiometrisch vorgegeben [WEILAND, 2001]. Die Anteile dieser Fraktionen in einem Substrat bestimmen also dessen Gasbildungspotential. Laut DÖHLER ET AL. [2005] ist für die einzelnen Stoffgruppen mit den in Tabelle 4 angegebenen Biogasausbeuten und Methangehalten zu rechnen:

Tabelle 4: Biogasausbeute und Methangehalt unterschiedlicher Stoffgruppen [DÖHLER ET AL., 2005]

Stoffgruppe	Biogasausbeute (NI/kg oTS)	Methangehalt (Vol.-%)
Kohlenhydrate	790	50
Protein	700	71
Fett	1250	68

In zahlreichen Laborversuchen wurden die spezifischen Gasausbeuten und der Methangehalt der gängigen Substrate für landwirtschaftliche Biogasanlagen ermittelt und zwischen den beteiligten Forschungseinrichtungen abgestimmt. Als Ergebnis liegen die durchschnittlichen spezifischen Gasausbeuten und Methangehalte vieler praxisrelevanter Substrate vor [DÖHLER ET AL., 2005].

Das Produkt aus „spezifischer Gasausbeute“ und „Methangehalt“ ist die „spezifische Methanausbeute“. Wegen der Berücksichtigung der Biogaszusammensetzung hat dieser Parameter für die Beurteilung des Gärprozesses eine höhere Bedeutung als die „spezifische Gasausbeute“. Für die einzelnen Stoffgruppen ergeben sich folgende spezifische Methanausbeuten:

Tabelle 5: Spezifische Methanausbeuten unterschiedlicher Stoffgruppen

Stoffgruppe	spezifische Methanausbeute (NI CH ₄ /kg oTS)
Kohlenhydrate	395
Protein	497
Fett	850

Aufgrund der eingesetzten Substratmasse lässt sich bei Berücksichtigung der Substrateigenschaften (organischer Trockensubstanzgehalt) und der durchschnittlichen spezifischen Gasausbeute ein Erwartungswert für die Biogasproduktion an der jeweiligen Biogasanlage im Betrachtungszeitraum formulieren. Wird zusätzlich der erwartete Methangehalt berücksichtigt, ergibt sich der entsprechende Erwartungswert für die Methanproduktion.

Für den Soll-Ist-Vergleich wird dieser Erwartungswert (Sollwert) mit der tatsächlichen Biogas- bzw. Methanproduktion (Istwert) verglichen. Werden Substratmischungen in der Biogasanlage vergoren, so addieren sich die Erwartungswerte der einzelnen Substrate zum Gesamterwartungswert für die Substratmischung. Synergieeffekte zwischen den einzelnen Substraten, die zu einer Erhöhung des Gesamterwartungswertes führen, sind nicht zu erwarten [MÄHNERT, 2007].

Bedeutung des Parameters:

Mit Hilfe des Soll-Ist-Vergleichs lässt sich unkompliziert feststellen, ob der erwartete Biogas- bzw. Methanertrag bei der Vergärung erreicht wird. Die zur Ermittlung der Ausgangsdaten notwendige Messtechnik ist an den meisten Biogasanlagen vorhanden [MATTHIAS, 2007].

Der Vorteil eines Soll-Ist-Vergleiches ist die günstige und schnelle Datenermittlung. Neben der spezifischen Methanausbeute lassen sich auf ähnliche Weise zahlreiche weitere Kennzahlen ermitteln, die in der Summe einen guten Überblick über wichtige Bereiche der Biogasanlage geben können. Der Nutzen für die Prozesskontrolle ist allerdings davon abhängig, dass die Daten an der Biogasanlage zuverlässig ermittelt werden. Weil meist verschiedene Kennzahlen (z.B. Biogasvolumen, Methananteil im Biogas, dosierte Substratmasse, etc.) miteinander verrechnet werden, steigt die Gefahr von Messfehlern und unzuverlässigen Ergebnissen [KEITLINGHAUS, 2007]. Sind die gewonnenen Daten zuverlässig, ist nicht nur eine zeitliche Entwicklung erkennbar, sondern über den Vergleich mit fremden Daten ist eine Einschätzung der Situation der eigenen Biogasanlage möglich.

2.4 Vorhandene Untersuchungen zu Substrateinsatz und Faulraumbelastungen an NawaRo-Biogasanlagen in Nordrhein-Westfalen

Im Rahmen einer Auswertung der Biogasanlagen-Betreiberdatenbank der Landwirtschaftskammer NRW sind die Art der eingesetzten Substrate bei NawaRo-Biogasanlagen in NRW

untersucht worden und anhand dieser Daten die durchschnittlichen Verweilzeiten und Faulraumbelastungen der Biogasanlagen berechnet worden [DAHLHOFF, 2007].

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen in den folgenden Abschnitten kurz dargestellt werden.

Die Auswertung der Landwirtschaftskammer NRW [DAHLHOFF, 2007] beruht auf einer Datengrundlage von 48 NawaRo-Biogasanlagen unterschiedlicher Inbetriebnahmejahre mit einer installierten elektrischen Leistung von insgesamt 13,6 Megawatt. Die kleinste Anlage leistet 60 kW_{el}, die größte 1.048 kW_{el}. Die durchschnittliche installierte elektrische Leistung beträgt 283 Kilowatt.

2.4.1 Eingesetzte Substrate

Der Vergleich des Substrateinsatzes und die Berechnung der Betriebsparameter „Verweilzeit“ und „Faulraumbelastung“ erfolgt auf Basis der jährlich eingesetzten Substratmasse, die in „Tonnen organische Trockensubstanz (t oTS)“ angegeben wird. Die Berechnung erfolgt aus den Betreiberangaben „Tonnen Frischmasse pro Jahr“ und „durchschnittlicher Trockensubstanzgehalt (%)\“, sowie dem substratspezifischen Anteil organischer Trockensubstanz (% oTS) nach Werten von DÖHLER ET AL. [2005].

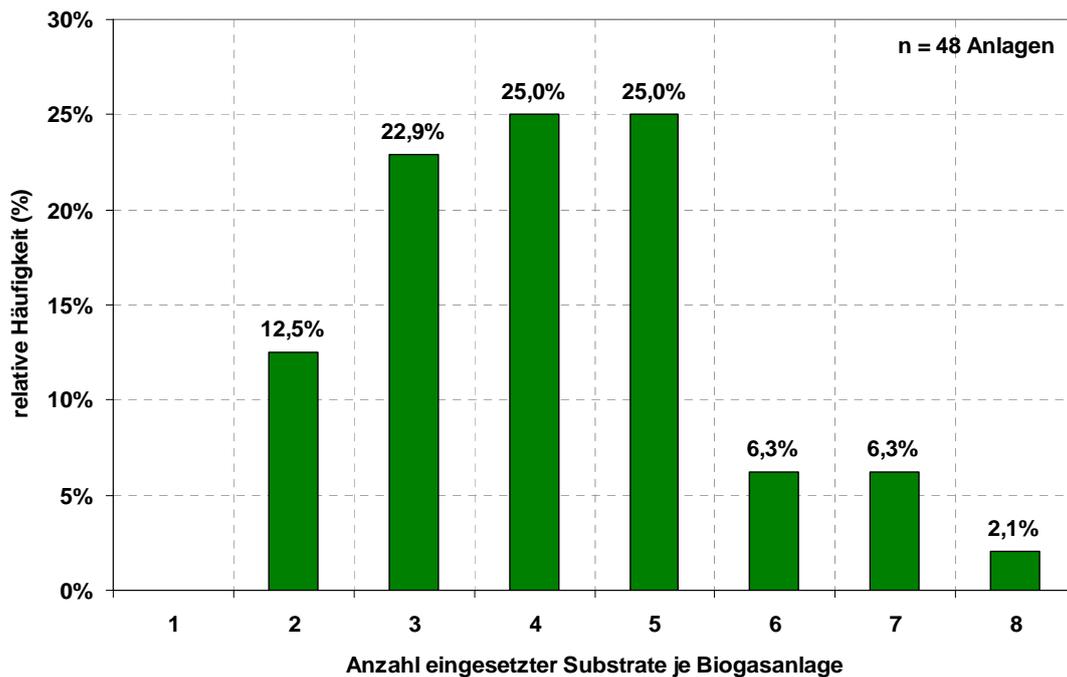


Abbildung 8: Verteilung der Substratvariabilität in den untersuchten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]

Sechs der ausgewerteten Biogasanlagen werden nach EEG § 8 (4) in „Trockenfermentation“ betreiben. Die Vergärung findet auch bei diesen Anlagen in stehenden Rührkessel-Fermentern statt.

In den Anlagen werden mindestens zwei bis maximal acht verschiedene Inputstoffe eingesetzt [vgl. Abbildung 8]. In 73 % der Anlagen werden drei bis fünf verschiedene Substrate vergoren.

In den 48 betrachteten Biogasanlagen werden insgesamt etwa 85.000 t organische Trockensubstanz unterschiedlicher Art eingesetzt. Abbildung 9 stellt die Anteile der einzelnen Substratfraktionen „Energiepflanzen“, „Gülle“, „Geflügelexkremente“ und „Stallmist“ dar. Fast 73.000 t organische Trockensubstanz, das entspricht 86 %, stammen aus Energiepflanzen, die für die Biogasproduktion angebaut werden. Nur die restlichen 14 % der eingesetzten organischen Trockensubstanz stammen aus landwirtschaftlichem Wirtschaftsdünger, also aus tierischen Exkrementen.

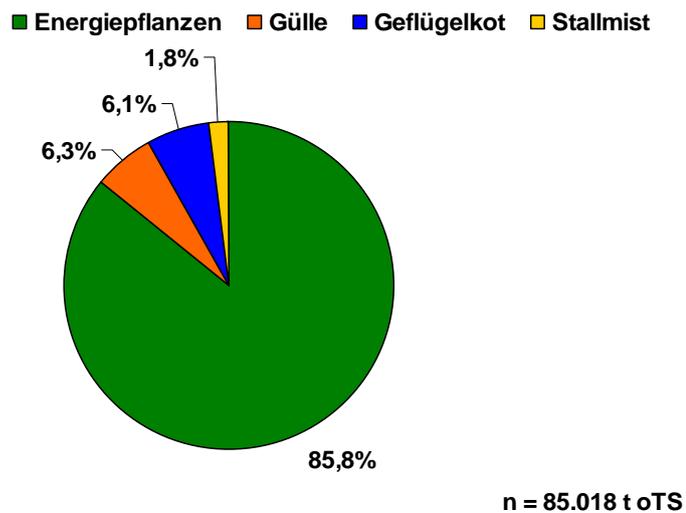


Abbildung 9: Substrateinsatz - Anteil der Substratarten an der eingesetzten GesamtoTS [DAHLHOFF, 2007]

In Abbildung 10 ist dargestellt, welchen Anteil die einzelnen Energiepflanzenarten an der gesamten organischen Trockensubstanz aus Energiepflanzen haben.

Den größten Anteil an den knapp 73.000 t hat Maissilage mit 77,9 %, das entspricht einer Einsatzmenge von etwa 56.800 t organischer Trockensubstanz. Alle anderen Energiepflanzen sind in ihrer Einsatzmasse weit hinter der Maissilage abgeschlagen. In der Summe erreichen die übrigen Silagen einen Anteil von knapp 10 % an der eingesetzten organischen Trockensubstanz aus Energiepflanzen. Getreidekörner und Corn-Cob-Mix (CCM) haben einen Anteil von 8,51 bzw. 3,54 % [DAHLHOFF, 2007].

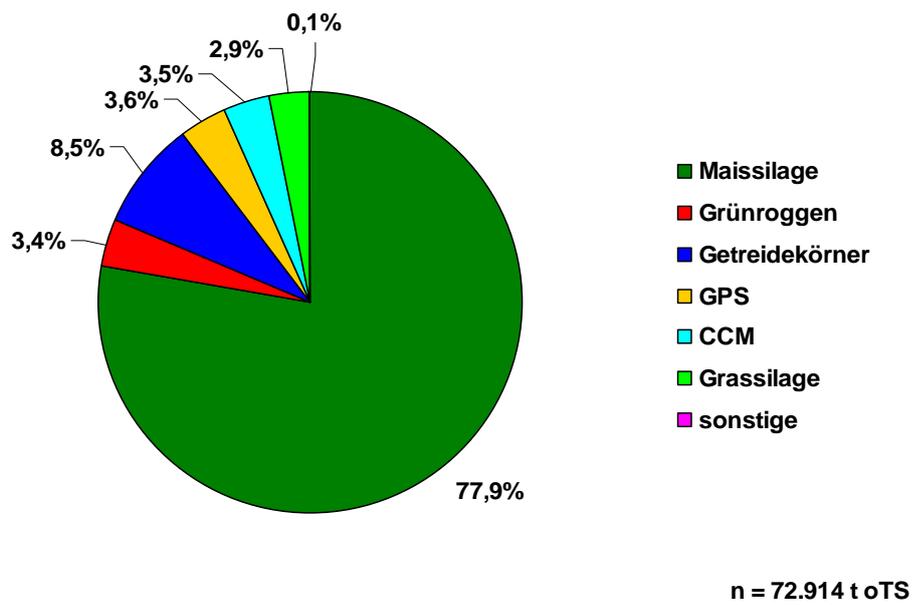


Abbildung 10: Substrateinsatz - Anteil der verschiedenen Energiepflanzen an der oTS [DAHLHOFF, 2007]

In der nachfolgenden Abbildung 11 ist die Einsatzhäufigkeit und der jeweilige durchschnittliche Anteil an der Gesamtration für die verschiedenen Inputsubstrate dargestellt.

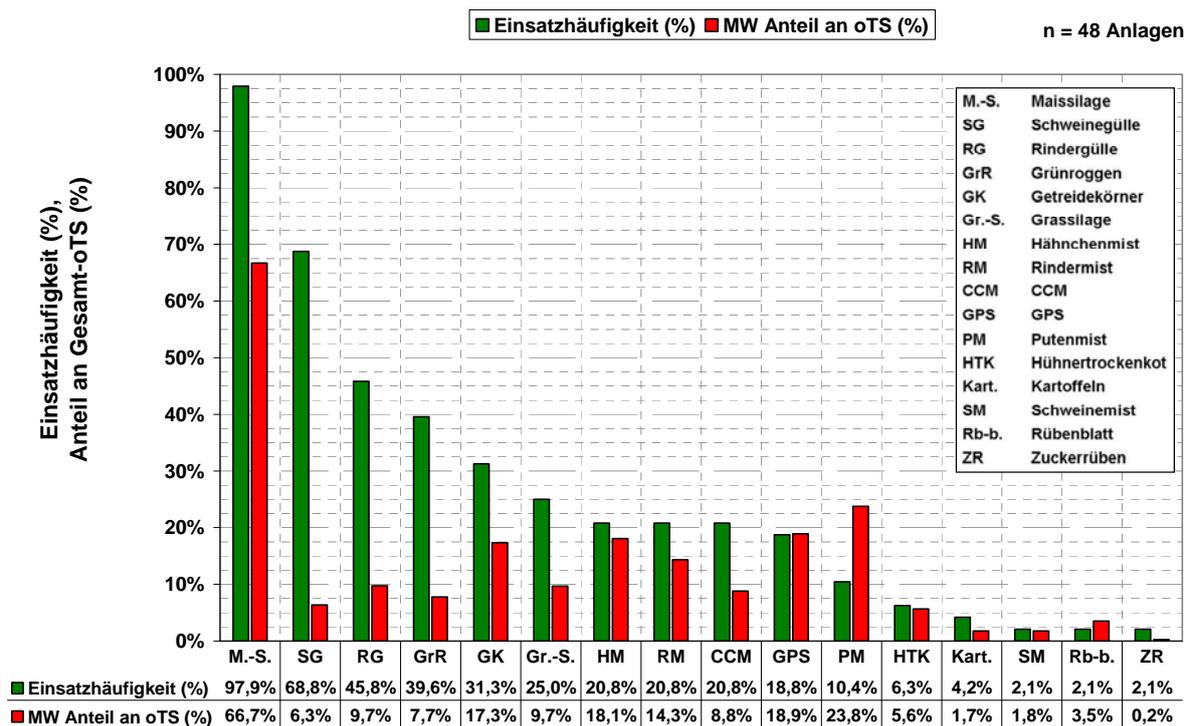


Abbildung 11: Einsatzhäufigkeit und Rationsanteil verschiedener Inputsubstrate [DAHLHOFF, 2007]

Auch diese Darstellung zeigt die überragende Bedeutung der Maissilage, die in knapp 98 % der Biogasanlagen mit einem durchschnittlichen Massenanteil von 66,7 % an der eingesetzten organischen Trockensubstanz vergoren wird.

Grünroggen wird in fast 40 % der betrachteten Anlagen eingesetzt, hat aber nur einen durchschnittlichen Anteil von 7,7 % an der insgesamt gefütterten organischen Trockensubstanz. Im Einzelfall wird Grünroggen jedoch mit einem Massenanteil von bis zu 17 % der zugeführten organischen Trockensubstanz eingesetzt.

Grassilage wird in 25 % der Biogasanlagen eingesetzt und hat im Maximum einen Anteil von 30 % an der organischen Trockensubstanz, im Mittel ist der Anteil mit 9,8 % jedoch geringer.

Rinder- oder Schweinegülle wird in 87,5 % der Biogasanlagen eingesetzt. Aufgrund des geringen Anteils organischer Trockensubstanz in der Frischmasse hat die Gülle am oTS-Einsatz nur einen Massenanteil von 9,7 % (Rindergülle) bzw. 6,3 % (Schweinegülle). Stallmist, in Form von Rinder- oder Schweinemist, wird in insgesamt 4 der betrachteten Biogasanlagen eingesetzt. Der Anteil an der zugeführten organischen Trockensubstanz liegt in der Regel unter 20 %, lediglich in einer Biogasanlage hat Rindermist einen Anteil von etwa 1/3 der gefütterten organischen Trockensubstanz [DAHLHOFF, 2007].

In einem Drittel der Biogasanlagen werden Geflügelexkreme in Form von Hähnchenmist, Putenmist oder Hühner-Trockenkot eingesetzt.

2.4.2 Hydraulische Verweilzeit

Aus den Daten zum eingesetzten Substratvolumen und den nutzbaren Gärbehältervolumen wurden im Rahmen der Auswertung der Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW [DAHLHOFF, 2007], unter Verwendung der Formel 1 und der Formel 2 [vgl. Abschnitt 2.3.2], die Kennzahlen „Verweilzeit“ und „Faulraumbelastung“ berechnet. Diese Berechnungen zeigen, mit welcher biologischen Belastung NawaRo-Biogasanlagen in der Praxis derzeit betrieben werden.

Sowohl die Verweilzeit, als auch die die Faulraumbelastung werden für das nutzbare Gesamt-Gärvolumen (nutzbares Fermentervolumen plus nutzbares Nachgärvolumen) der jeweiligen Biogasanlage berechnet. Eine getrennte Berechnung für die einzelnen Prozessstufen erfolgt nicht.

Die hydraulische Verweilzeit streut bei den betrachteten Biogasanlagen zwischen 39 und 359 Tagen [vgl. Tabelle 6]. Im Mittel aller ausgewerteten Anlagen wird eine Verweilzeit von 116 Tagen erreicht. Die Standardabweichung beträgt 56,6 Tage.

Tabelle 6: Verweilzeit der ausgewerteten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]

	Verweilzeit (d)
MIN	39
MAX	359
MW	116
STABW (σ)	56,6

2.4.3 Faulraumbelastung

Die Faulraumbelastung wird in der Auswertung der Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW als Jahresdurchschnittswert anhand der Daten zur zugeführten Substratmasse und dem nutzbaren Gesamt-Gärvolumen für jede der 48 NawaRo-Biogasanlagen berechnet.

Wie Tabelle 7 zu entnehmen ist, streut die Faulraumbelastung zwischen 0,65 und 5,58 kg oTS/m³·d⁻¹. Die durchschnittliche Faulraumbelastung beträgt 2,23 kg oTS/m³·d⁻¹, die Standardabweichung 1,13 kg oTS/m³·d⁻¹ [DAHLHOFF, 2007].

Tabelle 7: Faulraumbelastung der ausgewerteten Biogasanlagen [DAHLHOFF, 2007]

	Faulraumbelastung (kg oTS/m ³ ·d ⁻¹)
MIN	0,65
MAX	5,58
MW	2,23
STABW (σ)	1,13

Abbildung 12 zeigt, dass in 73 % der ausgewerteten Biogasanlagen eine Faulraumbelastung von 2,5 kg oTS/m³·d⁻¹ nicht überschritten wird. 96 % der Anlagen werden mit Faulraumbelastungen von weniger als 4,5 kg oTS/m³·d⁻¹ betrieben.

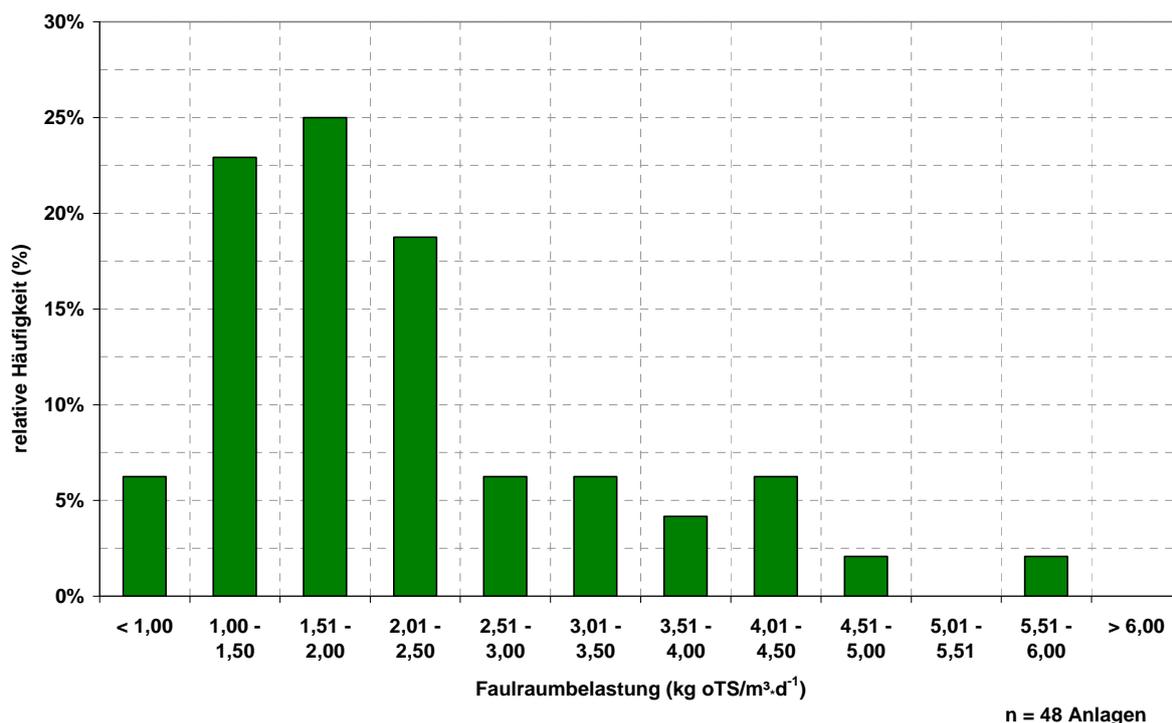


Abbildung 12: Faulraumbelastung - relative Häufigkeit nach Belastungsklassen [DAHLHOFF, 2007]

3 MATERIAL UND METHODEN

3.1 Versuchsziel

An einer Biogasanlage im halbtechnischen Maßstab wird mit langfristig angelegten Steigerungsversuchen untersucht, wie stark die Faulraumbelastung bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe aus gärbiologischer Sicht erhöht werden kann und welche praxisgerechten Kennzahlen dabei auftretende Störungen im Gärprozess frühzeitig ankündigen können.

Mit den Versuchen sollen Antworten auf die folgenden Fragen gefunden werden, die für den Betrieb landwirtschaftlicher Biogasanlagen von großer Bedeutung sind:

1. Wie hoch kann die Faulraumbelastung bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe gesteigert werden, bevor die Stabilität oder die Effizienz des Gärprozesses abnehmen?
2. Welche Mess- und Analysewerte, die mit praxisüblichen Verfahren ermittelt werden können, sind geeignet, Prozessstörungen frühzeitig anzukündigen, und können daher bei der anlagenindividuellen Ermittlung der maximalen Faulraumbelastung helfen?

3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

In zwei volldurchmischten, kontinuierlich beschickten Fermentern (Durchflussfermenter) wird Maissilage vergoren. Zu Versuchsbeginn werden die Fermenter mit ausgefauletem Gärsubstrat, welches als Impfmateriale dient, gefüllt. Nachdem keine messbare Gasbildung aus diesem Material mehr festgestellt werden kann, beginnt die Zugabe von Maissilage, die mittels Feststoffdosierer über ein System von Zuführschnecken in die Fermenter eingebracht wird. Die Dosierung der Maissilage erfolgt dabei in vier bis fünf Fütterungsintervallen täglich. Die täglich dosierte Masse richtet sich nach der angestrebten Faulraumbelastung. Diese soll im Versuchsverlauf, nach jeweils vierzehn Versuchstagen um $0,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ erhöht werden. Andere Substrate werden dem Fermenter nicht zugeführt.

Die Substratzufuhr in den Fermenter soll solange in der beschriebenen Weise beibehalten werden, bis die Produktion von Biogas aufgrund einer fortgeschrittenen Prozessstörung zum Erliegen kommt. Der Zeitpunkt, an dem die Biogasproduktion einbricht, wird als das „Umkippen“ des Gärprozesses bezeichnet.

Während des Versuchszeitraums werden insgesamt drei Steigerungsversuche in zwei Fermentern durchgeführt, die jeweils nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses aufgrund der Übersäuerung des Gärsubstrates abgeschlossen werden. Die technische Ausstattung, sowie

die Art der eingesetzten Substrate (Impfmaterial und Maissilage) sind in den drei Steigerungsversuchen identisch.

Die Dauer der drei Versuche unterscheidet sich und ist abhängig davon, wie schnell die Steigerung der Faulraumbelastung durchgeführt werden kann und wie schnell die Prozessstörung verläuft. Die angestrebte Steigerung der Faulraumbelastung um $0,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ nach jeweils vierzehn Versuchstagen ließ sich wegen technischer Schwierigkeiten, die dazu führten, dass einzelne Fütterungen nicht durchgeführt wurden oder die jeweils dosierte Masse nicht genau den Vorgaben entsprach, nicht immer einhalten. Trotz dieser Dosierprobleme wurde die tatsächlich zugeführte Masse nach jedem Fütterungsintervall festgestellt. Den zeitlichen Verlauf der durchgeführten Steigerungsversuche zeigt Abbildung 13.

	Steigerungs- versuch Nr.	Jan 06	Feb 06	Mrz 06	Apr 06	Mai 06	Jun 06	Jul 06	Aug 06	Sept 06	Okt 06	Nov 06
Fermenter 1	1											
Fermenter 2	2											
	3											

Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3

Die Versuche 1 und 2 wurden nach dem „Umkippen“ weitere zehn Tage ohne Substratzufuhr fortgeführt, um den chemischen Zustand des Gärsubstrates in diesem Zeitraum untersuchen zu können. Der dritte Versuch musste jedoch wegen technischer Probleme bereits vier Tage nach dem „Umkippen“ abgebrochen werden.

Im Nachhinein wird die Faulraumbelastung, bei der das „Umkippen“ stattgefunden hat, bestimmt und die verschiedenen Mess- und Analysewerte ausgewertet, um festzustellen, ob und zu welchem Zeitpunkt die jeweiligen Werte einen Hinweis auf das bevorstehende „Umkippen“ des Gärprozesses geben können.

3.2.1 Beschreibung der verwendeten Biogasanlage

Die Landwirtschaftskammer NRW betreibt im Landwirtschaftszentrum Haus Düsse seit 2002 eine Biogasanlage, die aus sechs Versuchsfermentern im halbtechnischen Maßstab, mit um-

fangreicher messtechnischer Ausstattung, sowie einem großtechnischen Fermenter mit Nachgärer und Gärrestlagerbehälter besteht [vgl. Abbildung 14].

Für die Versuche zur Steigerung der Faulraumbelastung ist diese Anlage sehr gut geeignet, da übersäuertes Gärsubstrat aus den Versuchsfermentern im großtechnischen Fermenter verwertet werden kann. Durch das „Umkippen“ der Gärprozesse in den Versuchsfermentern entstehen daher weder Ertragseinbußen noch ein besonderer Arbeitsaufwand, so dass die Versuche zügig fortgeführt werden können.

Darüber hinaus kann zum Starten der Versuche als Impfschlamm das Gärsubstrat aus dem großtechnischen Nachgärer verwendet werden, so dass eine zügige Anfahrphase in den Versuchsfermentern gewährleistet ist.

Für die Steigerungsversuche wurden die Versuchsfermenter F1 und F2 verwendet. Bei diesen handelt es sich um liegende, quaderförmige Stahlfermenter mit den Maßen 1.000 x 210 x 220 cm (L x B x H). Das Bruttovolumen jedes Fermenters beträgt somit 46,2 Kubikmeter. Davon können 35 m³ mit Gärsubstrat gefüllt werden, das übrige Volumen dient dazu, das gebildete Biogas aufzunehmen, bevor es über einen Gasdurchflussmesser der zentralen Biogasleitung zugeführt wird.

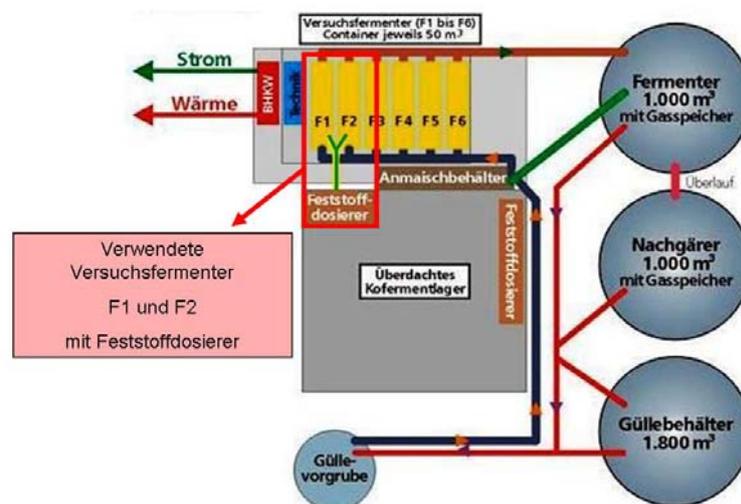


Abbildung 14: Grundriss der Biogasanlage Haus Düsse

Um die Steigerungsversuche in den Fermentern durchführen zu können, mussten daran zunächst einige technische Änderungen vorgenommen werden:

Für die Substratzufuhr in die Fermenter wurde ein Feststoffdosierer, bestehend aus einem handelsüblichen Vertikalmischer mit Schneckeneintragsystem installiert, der die vorgegebene Substratmasse in beliebig vielen täglichen Fütterungsintervallen gewichtsgesteuert dosieren kann. Über den zentralen Steuerungsrechner der Biogasanlage werden bei jeder Dosierung die Art des Substrates, der jeweilige Zielfermenter und die tatsächlich dosierte Substratmasse erfasst und für die Datenauswertung gespeichert.

Weil sich im Laufe des Versuches aufgrund der gesteigerten Substratzufuhr hohe Trockenstoff-Gehalte im Gärsubstrat einstellen, musste die Rührtechnik in den beiden Versuchsfermentern den erwarteten Bedingungen angepasst werden. Um in den langen und schmalen Fermentern auch bei hohen Trocken-Substanzgehalten eine gute Durchmischung des Gärsubstrates zu erreichen, wurden darin langsam laufende Langachs-Paddelrührwerke installiert [vgl. Abbildung 15].



Abbildung 15: Langachs-Paddelrührwerk im leeren Versuchsfermenter

3.2.2 Verwendetes Substrat

Zum Start der Steigerungsversuche werden die Fermenter mit Gärsubstrat aus dem Nachgärer der großtechnischen Biogasanlage gefüllt, um mit Hilfe dieses Impfmaterials einen zügigen Start des Gärprozesses zu erreichen. Dieses Impfmateriale besteht aus einer Substratmischung (40 Masse-% Gülle, 30 Masse-% Maissilage, 25 Masse-% Rindermist, 5 Masse-% Hühnerkot), die bei einer Verweilzeit von 50 Tagen im großtechnischen Fermenter vergoren wurde und anschließend aus dem Nachgärer entnommen wird. Das Impfmateriale hat einen Trockensubstanz-Gehalt von etwa 6,5 %.

Als Substrat für die Steigerungsversuche wird Maissilage verwendet, die sich aus zwei Gründen besonders dafür eignet:

- Maissilage ist in landwirtschaftlichen Biogasanlagen das am häufigsten eingesetzte Substrat, weshalb Versuche mit diesem Substrat eine hohe praktische Relevanz haben.
- Die technische Handhabung (dosieren, rühren) von Maissilage ist unproblematisch, so dass Störungen im Versuchsbetrieb aufgrund des Substrates nicht zu erwarten sind.

Um für die Dauer der Steigerungsversuche qualitativ hochwertige Maissilage zur Verfügung zu stellen, wird diese aus dem Silostock entnommen, aus dem auch die großtechnische Anlage versorgt wird. Der Feststoffdosierer für die Versuchsfermenter wird täglich neu befüllt. So werden Nacherwärmungen oder sonstige negative Beeinflussungen der verwendeten Maissilage vermieden. Die Qualität und Zusammensetzung der Maissilage sowie deren Trockensubstanzgehalt werden mittels Weender-Futtermittelanalyse festgestellt.

3.2.3 Verwendete Messtechnik

Erfassung der zugeführten Substratmengen:

Alle den Versuchsfermentern zugeführten Substrate werden verwogen. Dazu sind sowohl der Feststoffdosierer, als auch der Anmischbehälter, der für die Zugabe von Impfmateriale benötigt wird, mit Wiegeeinrichtungen ausgestattet. Beide Dosiereinrichtungen stehen auf Wiegestäben der Firma TEWE-Elektronik, Vreden, die jeweils mit einer Steuerungseinheit W100 ausgewertet werden. Beide Wiegesysteme sind an den zentralen Steuerungsrechner der Biogasanlage angeschlossen, der die gewichtgesteuerte Dosierung überwacht und die Wiegedaten speichert.

Die Füllstandskontrolle in den Versuchsfermentern erfolgt mittels Druckdosen der Firma 2G-Energietechnik, Heek. Beim Überschreiten der Soll-Füllstände im jeweiligen Fermenter wird ein Pumpvorgang in Gang gesetzt und der Füllstand auf einen vorgegebenen Wert reduziert.

Erfassung des produzierten Biogasvolumens:

Für die Bestimmung des produzierten Biogasvolumens werden Gasdurchflussmesser (Typ GD 100 in DN 40) der Firma Esters Elektronik, Rodgau, verwendet. Diese arbeiten nach dem Fluidistor-Prinzip, d.h. ohne bewegliche Teile im Gasstrom, wodurch sie weitgehend störungs- und wartungsfrei sind. Jeder Fermenter verfügt über einen separaten Gasdurchflussmesser, der die jeweiligen Messwerte an den Steuerungsrechner der Biogasanlage überträgt, auf dem diese gespeichert werden. Die Gasdurchflussmesser sind mit den notwendi-

gen Einrichtungen ausgestattet, um das gemessene Biogasvolumen auf Normgasbedingungen korrigieren zu können. Dazu wird die Gastemperatur kontinuierlich gemessen und der Gasdruck im gasführenden System über die Höhe einer Wassersäule in der Überdrucksicherung bestimmt. Als relevanter Luftdruck werden die Werte der amtlichen Wetterstation „Werl“ vom deutschen Wetterdienst übernommen.

Bestimmung der Biogaszusammensetzung:

Die Analyse der Biogaszusammensetzung erfolgt mit einem Gasanalysegerät vom Typ BC 20 der Firma Chemec, Bielefeld. Das Gerät ist an den zentralen Steuerungsrechner angeschlossen, der die Messintervalle vorgibt und die Analysewerte speichert. Während der Steigerungsversuche wird im Abstand von knapp vier Stunden die Zusammensetzung des produzierten Biogases in den jeweiligen Fermentern analysiert. Ermittelt werden die Anteile von CH_4 , CO_2 , O_2 und H_2S im Biogas. Die Bestimmung der CH_4 - und CO_2 -Anteile erfolgt mittels Wärmeleitfähigkeitssensor, O_2 und H_2S werden elektrochemisch gemessen. Die Angabe erfolgt für CH_4 , CO_2 und O_2 in Volumen-Prozent (Vol.-%), für H_2S in Parts per Million (ppm).

Um eine gleichmäßige Messgenauigkeit bei der Gasanalyse sicherzustellen, erfolgt im Abstand von vierzehn Tagen eine Kalibrierung des Analysegerätes mit einem Testgas (1.000 ppm H_2S in CH_4).

Temperaturerfassung:

Für jeden Versuchsfermenter wird die Temperatur des Gärsubstrates mit PT100-Temperaturfühlern, die in Tauchhülsen im Gärsubstrat angebracht sind, kontinuierlich erfasst. Die Messwerte werden auf dem Steuerungsrechner gespeichert.

In der Gasleitung vor jedem Gasdurchflussmesser wird zudem die Biogastemperatur ebenfalls mit PT100-Temperaturfühlern, die mittels Tauchhülsen in die Gasleitung ragen, festgestellt.

3.2.4 Analysen des Gärsubstrates und der eingesetzten Maissilage

Während der Steigerungsversuche werden Proben des Gärsubstrates aus den Versuchsfermentern entnommen und im Labor der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt Nordrhein-Westfalen (Lufa NRW) analysiert.

Anhand praxisüblicher Analyseparameter [vgl. Tabelle 8] werden chemische Veränderungen, die sich im Gärsubstrat aufgrund der gesteigerten Faulraumbelastung während der Steigerungsversuche einstellen, nachgewiesen. Im Nachhinein wird anhand dieser Analyseergebnisse überprüft, welcher der untersuchten Parameter zu welchem Zeitpunkt der Prozessstörung Auffälligkeiten erkennen lässt.

Zu Beginn der Steigerungsversuche, bis zum Erreichen einer Faulraumbelastung von $3,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, wird das Gärsubstrat alle vierzehn Versuchstage beprobt, bei höherer Faulraumbelastung jede Woche. Sobald negative Veränderungen bei der täglichen Biogasproduktion oder in der Zusammensetzung des Biogases (Absinken des Methananteils im Biogas) festgestellt werden, wird eine zusätzliche Probe aus dem Gärsubstrat entnommen.

Tabelle 8: Parameter und Analyseverfahren der durchgeführten Gärsubstratuntersuchungen

Parameter	Bedeutung	Analyseverfahren	Angabe in ...
Trockensubstanzgehalt	Versuchskontrolle gesteigerte Substratmengen erhöhen TS bzw. oTS-Gehalt Bestimmung der Abbaugrade	DIN ISO 11465	Prozent (%)
organischer Trockensubstanzgehalt		BGK Methodenbuch II.9	Prozent (%)
C/N-Verhältnis	Überwachung der Ausgewogenheit der Nährstoffversorgung	berechnet: $(\text{oTS} \cdot 0,58 / \text{N ges.})$	---
Rohdichte	Umrechnung der Analysewerte von mg/kg in mg/Liter	BGK Methodenbuch II 13.1	g/Liter
Standardnährstoffe	Gehalt an $\text{N}_{\text{ges.}}$, NH_4^+ , P, K, Mg Veränderung der Nährstoffverfügbarkeit durch den Gärprozess Überwachung des NH_4^+ -Gehaltes	BGK Methodenbuch II, 13.1 VDLFA Methodenbuch I, 2002, A6.1.4.1	g/kg Frischmasse
Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat (Essigsäureäquivalent)	Überwachung des Gärprozesses	BGK-Methodenbuch IV.13 (2000)	mg/kg Frischmasse
Essigsäure		ASU L 17.00-14. mod	mg/kg Frischmasse
Propionsäure			mg/kg Frischmasse
n-Buttersäure			mg/kg Frischmasse
iso-Buttersäure			mg/kg Frischmasse

Das Probenmaterial wird aus den kontinuierlich gerührten Versuchsfermentern über Probenahmehähne entnommen. Um sicher zu stellen, dass frisches Gärsubstrat aus dem Fermenter und nicht abgestandenes Material aus dem Entnahmerohr beprobt wird, werden bei jeder Probenahme zunächst 50 Liter Gärsubstrat verworfen, um anschließend 25 Liter aufzufangen. Das Material wird durchmischt und das zu untersuchende Probenmaterial in zwei Kunststoffflaschen mit jeweils einem Liter Inhalt abgefüllt. Anschließend werden die Proben für

mindestens 16 Stunden im Kühlschrank auf 5 - 7°C heruntergekühlt, um für den Transport ins Labor die biologischen Prozesse in der Probe auf ein Minimum zu reduzieren².

Zu Beginn der Steigerungsversuche und bei jeder Futterumstellung wird die eingesetzte Maissilage hinsichtlich ihrer qualitätsbestimmenden Parameter untersucht. Das geschieht mittels Weender Futtermittelanalyse, die ebenfalls von der LUFA NRW, nach der Vorschrift VDLUFA Band III, durchgeführt wird.

3.3 Verfahren zur Datenauswertung

Die von der Messtechnik der Biogasanlage während der Steigerungsversuche erfassten Daten (Rohdaten) werden vom Steuerungsrechner chronologisch mit Datum und Uhrzeit der Messung gespeichert und stehen so für die Auswertung zur Verfügung.

Die im Labor ermittelten Analyseergebnisse werden ebenfalls elektronisch erfasst, um bei der Auswertung berücksichtigt werden zu können.

Welche Kennzahlen und Parameter in der Auswertung aus den Rohdaten berechnet werden und wie diese Berechnung erfolgt, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.3.1 Berechnete Werte

Für die Versuchsauswertung finden folgende Werte Verwendung:

- Volumen des täglich produzierten Biogases in Normkubikmetern (Nm³)
- Durchschnittlicher täglicher Methananteil im produzierten Biogas (%)
- Durchschnittlicher Methananteil im Biogas im 7-Tage-Intervall (%)
- Täglich zugeführte Substrat-Frischmasse (Maissilage) (kg FM)
- Täglich zugeführte Substrat-Trockenmasse (Maissilage) (kg TS)
- Täglich zugeführte organische Trockensubstanz (Maissilage) (kg oTS)
- Faulraumbelastung des Fermenters, bezogen auf das Netto-Gärvolumen (kg oTS/m³·d⁻¹)

² Das Einfrieren der Proben führt zu stark streuenden Analyseergebnissen bei der Gaschromatographie und verschlechterten Wiederfindungsraten, so dass auf ein Einfrieren des Probenmaterials verzichtet wird.

- 7-Tage-Mittel der Faulraumbelastung des Fermenters, bezogen auf das Nettogärvolumen ($\text{kg oTS}/\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)
- Spezifische Gasausbeute der eingesetzten Maissilage ($\text{NI}/\text{kg oTS}$)
- Spezifische Methanausbeute der eingesetzten Maissilage ($\text{NI CH}_4/\text{kg oTS}$)

Volumen des täglich produzierten Biogases (Nm^3):

Die Erfassung des gebildeten Biogasvolumens erfolgt kontinuierlich mit der beschriebenen Messtechnik. Anhand der gespeicherten Zählerstände der einzelnen Gasdurchflussmesser lässt sich das täglich produzierte Biogasvolumen (m^3) für jeden der Versuchsfermenter einzeln ermitteln. Die Gasdurchflussmesser ermitteln das Biogasvolumen am Übertrittspunkt vom Gasraum des Fermenters in die zentrale Gasleitung. An dieser Stelle handelt es sich um warmes, feuchtes Gas, dessen Volumen auf Normbedingungen (0°C , $1013,25 \text{ mbar}$) umzurechnen ist. Dazu werden die Gastemperatur, der Umgebungsluftdruck und der Gasüberdruck im gasführenden System ermittelt. Die Umrechnung des Rohgasvolumens (m^3) auf Normgas (Nm^3) geschieht mit der Formel 3:

Formel 3: Normgasberechnung

$$V_N (\text{Nm}^3) = \frac{V_G (\text{m}^3) \cdot 273}{273 + T_G} \cdot \frac{P_{\text{luf},\text{Ort}} + P_{\text{gas}}}{1013,25}$$

mit	V_N	= Biogas-Normvolumen, berechnet (Nm^3)
	V_G	= Biogas-Rohvolumen, gemessen (m^3)
	T_G	= Gastemperatur, gemessen ($^\circ\text{C}$)
	$P_{\text{luf},\text{Ort}}$	= atmosphärischer Luftdruck, gemessen (mbar)
	P_{gas}	= Überdruck im gasführenden System der Biogasanlage (mbar)

Soweit nicht ausdrücklich anders angemerkt, handelt es sich bei allen Angaben zum Biogasvolumen in den folgenden Abschnitten um die Angabe „Kubikmeter (m^3) Normgas“.

Durchschnittlicher täglicher Methananteil im produzierten Biogas (%):

Die Zusammensetzung des gebildeten Biogases wird in jedem Fermenter mit der beschriebenen Technik einmal pro vier Stunden analysiert. Pro Tag entstehen auf diese Weise je Versuchsfermenter bis zu sechs Datensätze zur Biogaszusammensetzung. Aus diesen Datensätzen wird für die Datenauswertung der Tagesmittelwert gebildet.

Durchschnittlicher Methananteil im Biogas im 7-Tage-Intervall (%):

Die Ergebnisse der Gärsubstratanalysen resultieren aus den Bedingungen im Fermenter, die sich in den Tagen vor der Probeentnahme entwickelt haben. Für die Auswertung wäre es daher falsch, die jeweiligen Analyseergebnisse der am Tag der Probeentnahme gemessenen Biogaszusammensetzung gegenüberzustellen.

Für die mit den Analyseergebnissen in Beziehung gesetzten Methananteile im Biogas wird deshalb der durchschnittliche Methananteil im Biogas während des Zeitraums des Probenahmetages und der sechs vorangegangenen Versuchstage berechnet. Die Berechnung erfolgt anhand der Formel 4.

Formel 4: Berechnung des durchschnittlichen Methananteils im Biogas im 7-Tage-Intervall

$$\text{durchschnittlicher Methananteil im Biogas im 7-Tage-Intervall (\%)} = \frac{\sum_{\text{Tag n-6}}^{\text{Tag n}} (\text{tägl. durchschnittl. Methangehalt (\%)} * \text{tägl. prod. Biogasvol. (Nm}^3))}{\sum_{\text{Tag n-6}}^{\text{Tag n}} \text{tägl. prod. Biogasvolumen (Nm}^3)} * 100$$

mit Tag n = Tag der Probeentnahme

Täglich zugeführte Substrat-Frischmasse (kg FM/d):

Die dosierte Substratmasse (kg) wird für jedes Dosierintervall einzeln erfasst und auf dem Steuerungsrechner abgespeichert. Zu Beginn der Steigerungsversuche wird die Wiegeeinrichtung des Feststoffdosierers kalibriert und in einem Probelauf die bei verschiedenen Einstellungen dosierte Substratmasse verwogen.

Für die Auswertung der Versuche wird die täglich dosierte Substratmasse (kg FM/d) als Summe der über alle Dosierintervalle gefütterten frischen Substratmasse (kg FM) ermittelt.

Täglich zugeführte Substrat-Trockenmasse (kg TM/d):

Die täglich zugeführte Substrat-Trockenmasse (kg TM/d) ist das Produkt aus der täglich zugeführten Substrat-Frischmasse (kg FM/d) und dem analytisch ermittelten Trockensubstanzgehalt (% TS).

Täglich zugeführte organische Trockensubstanz (kg oTS/d):

Ausgehend vom Trockensubstanzgehalt wird in der Weender-Futtermittelanalyse der organische Trockensubstanzgehalt ermittelt. Um den Gehalt an organischer Trockensubstanz (% oTS) an der Gesamt-Trockensubstanz (TS) zu erhalten, wird der Rohaschegehalt (% XA in der TS) vom Trockensubstanzgehalt subtrahiert.

Die Berechnung erfolgt als Produkt aus der täglich zugeführten Substrat-Frischmasse (kg FM/d) und dem organischen Trockensubstanzgehalt (% oTS).

Faulraumbelastung des Fermenters, bezogen auf das Netto-Gärvolumen (kg oTS/m³·d⁻¹):

Das nutzbare Gärvolumen (Netto-Gärvolumen) beträgt bei den beiden Versuchsfermentern jeweils 35 m³. Aus der täglich zugeführten organischen Trockensubstanz (kg oTS) und dem Netto-Fermentervolumen errechnet sich nach Formel 2 [vgl. Abschnitt 2.3.2.2] die tägliche Faulraumbelastung je Kubikmeter Netto-Fermentervolumen (kg oTS/m³·d⁻¹), die im Versuch als Steuerungsgröße für die Steigerung der Fermenterbelastung dient.

7-Tage-Mittel der Faulraumbelastung des Fermenters, bezogen auf das Netto-Gärvolumen (kg oTS/m³·d⁻¹)

Die Ergebnisse der Gärsubstratanalysen sind, wie oben beschrieben, das Ergebnis einer mehrtägigen Entwicklung im Gärsubstrat. Daher werden die jeweiligen Analyseergebnisse auf das 7-Tage-Mittel der Faulraumbelastung bezogen.

Dazu wird der arithmetische Mittelwert der Faulraumbelastung (kg oTS/m³·d⁻¹) der letzten sechs Versuchstage und dem Tag der Probenahme berechnet.

Spezifische Gasausbeute der eingesetzten Maissilage (NI/kg oTS)

An der erzielten spezifischen Gasausbeute eines Substrates lässt sich ablesen, wie vollständig die Vergärung abgelaufen ist. Das stöchiometrische Gasbildungspotenzial, welches sich

aufgrund der Inhaltstoffe der eingesetzten Substrate ergibt [vgl. Abschnitt 2.3.2.4], kann unter praktischen Bedingungen nicht ausgeschöpft werden.

Die spezifische Gasausbeute (NI/kg oTS) eines Substrates ist der Quotient aus dem produzierten Biogas (Nm³) und der zugeführten organischen Trockensubstanz (kg oTS).

Spezifische Methanausbeute der eingesetzten Maissilage (NI CH₄/kg oTS)

Die spezifische Methanausbeute (NI/kg oTS) ist das Produkt aus der spezifischen Gasausbeute und dem Methangehalt und hat daher eine höhere Aussagekraft als die Angabe der spezifischen Gasausbeute (NI/kg oTS).

Die Berechnung erfolgt, indem aus „Biogasvolumen (Nm³)“ und „Methangehalt (%)“ zunächst das Produkt „Methanvolumen (Nm³)“ berechnet wird, und dieses anschließend durch die zugeführten organischen Trockensubstanz (kg oTS) dividiert wird.

Aufgrund der Zusammensetzung der im Steigerungsversuch eingesetzten Maissilage ergibt sich eine theoretische spezifische Methanausbeute von 425 NI CH₄/kg oTS.

3.3.2 Statistische Methoden

In diesem Abschnitt werden die unterschiedlichen statistischen Methoden, die zur Auswertung der einzelnen Prozessparameter verwendet werden, vorgestellt.

Interpolation

Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, wurden in bestimmten zeitlichen Abständen Analysen des Gärsubstrates hinsichtlich relevanter Parameter durchgeführt. Zeigte sich dabei, dass eine Störung des Gärprozesses beginnt, wurde die Analysehäufigkeit erhöht.

Anhand dieser Einzelwerte ist keine analytische Beschreibung einer Funktion, die eine Auswertung während des gesamten Betrachtungszeitraums erlaubt, möglich.

Um die tägliche Entwicklung der Prozessparameter während des Zeitraums der Prozessstörung abschätzen zu können, werden auf Grundlage der vorhandenen Ergebnisse die fehlenden Tageswerte interpoliert. Die Interpolation erfolgt mittels einer Funktion, die die Messwerte möglichst exakt wiedergibt und die dazwischen liegenden Werte schätzt.

Im Ergebnisteil werden die auf Grundlage der Schätzfunktion errechneten Werte für den Betrachtungszeitraum in Tabellen angegeben. Zur besseren Übersichtlichkeit und visuellen

Vergleichbarkeit der verschiedenen Versuche, werden die Schätzfunktionen teilweise auch grafisch in den abgebildeten Diagrammen dargestellt.

Schätzfunktion

Zur Interpolation werden für die einzelnen Parameter verschiedene Schätzfunktionen verwendet, die sich jeweils aus der Entwicklung der Messwerte im Betrachtungszeitraum ableiten und eine möglichst gute Kurvenanpassung ermöglichen. Als Gütemaß zur Prüfung der Anpassung der Schätzfunktion an die vorhandenen Messwerte wird das Bestimmtheitsmaß (R^2) verwendet, welches sich aus dem Verhältnis von erklärter Streuung zur Gesamtstreuung ergibt.

Um mit der Interpolation ein hohes Bestimmtheitsmaßes zu erreichen, werden lineare, exponentielle und polynomische Schätzfunktionen verwendet.

Lineare Schätzfunktion

Die Entwicklung der Konzentrationen der einzelnen flüchtigen Fettsäuren im Essigsäureäquivalent [vgl. Abschnitt 4.3.2.2] lässt auf einen linearen Verlauf schließen.

Daher wird eine lineare Schätzfunktion mit der Geradengleichung $y=b_0+b_1 \cdot x_1$ verwendet.

Exponentielle Schätzfunktion

Die vorhandenen Analysewerte der Gehalte der einzelnen flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat der Steigerungsversuche zeigen bei zunehmender Faulraumbelastung immer größer werdende Wachstumsraten. Daher kann eine exponentielle Entwicklung angenommen werden.

Es kommt daher eine exponentielle Schätzfunktion mit der Funktionsgleichung $y=e^{bx}$ zur Anwendung.

Um eine ausreichende Kurvenanpassung zu erreichen, wird in den Steigerungsversuchen 1 und 2 eine stückweise Interpolation der Messwerte mit zwei verschiedenen exponentiellen Schätzfunktionen durchgeführt.

Polynomische Schätzfunktion

Der Verlauf der Messwerte für den pH-Wert im Gärsubstrat lässt sich im Betrachtungszeitraum weder durch eine lineare, noch durch eine exponentielle Schätzfunktion mit akzeptablem Bestimmtheitsmaß beschreiben.

Daher wird zur Kurvenanpassung eine polynomische Schätzfunktion zweiten Grades ($y=b_1 \cdot x^2 + b_2 \cdot x + b_0$) verwendet.

4 ERGEBNISSE DER STEIGERUNGSVERSUCHE

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Steigerungsversuche dargestellt. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen:

- In einem ersten Schritt wird der zeitliche Verlauf der drei Steigerungsversuche erläutert. Anhand der Mess- und Analyseparameter werden die Zeiträume, in denen der Gärprozess ungestört ablief, in denen eine Prozessstörung aufgrund der Übersteigerung der Faulraumbelastung erkennbar ist und der Zeitpunkt des „Umkippen“ des Gärprozesses, identifiziert.
- Im zweiten Schritt werden die Veränderungen der einzelnen Mess- und Analyseparameter während der Prozessstörung untersucht. Dazu wird für jeden Steigerungsversuch der Zeitraum von zehn Versuchstagen vor dem „Umkippen“ des Gärprozesses bis zehn Versuchstage danach detailliert betrachtet.
- Im dritten Schritt erfolgt die Auswertung der einzelnen Mess- und Analyseparameter unabhängig von der zeitlichen Entwicklung, ausschließlich in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung im Gärsubstrat. Dadurch lässt sich im Nachhinein für jeden der durchgeführten Steigerungsversuche diejenige Faulraumbelastung feststellen, die zum „Umkippen“ des Gärprozesses geführt hat.

4.1 Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche

Abbildung 16 stellt den zeitlichen Verlauf der drei durchgeführten Steigerungsversuche sowie die Entwicklung der wichtigsten Mess- und Analyseparameter während des Versuchszeitraums (Versuchstage) dar.

Der Hintergrund der Abbildung 16 ist farblich gekennzeichnet. Mit grünem Hintergrund sind die Zeiträume (Versuchsphasen) markiert, in denen der Gärprozess ungestört ablief. Der orangene Hintergrund zeigt die Versuchsphasen mit Prozessstörung, die sich durch sprunghaft steigende Fettsäuregehalte (Essigsäureäquivalent) im Gärsubstrat auszeichnen. Der rote Hintergrund steht für die Versuchsphasen, in denen der Gärprozess aufgrund der fortschreitenden Prozessstörung „umgekippt“ ist. Der Zeitpunkt des „Umkippen“ ist aufgrund der einbrechenden Biogasproduktion, sinkender Methananteile im Biogas und weiter stark ansteigender Gehalte an flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat zu identifizieren.

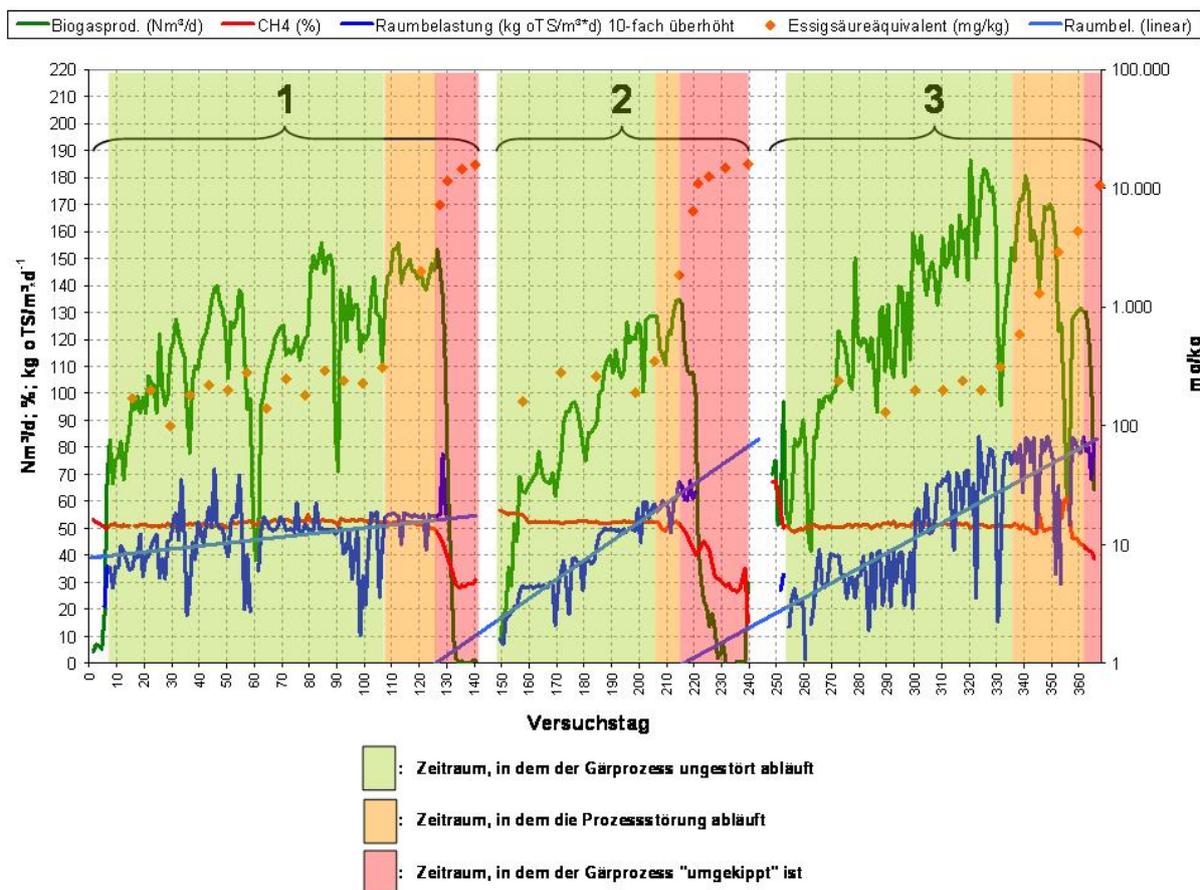


Abbildung 16: Zeitlicher Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3

Es fällt auf, dass die verschiedenen Versuchsphasen in den drei Steigerungsversuchen unterschiedlich lange andauerten. Sowohl die Gesamtdauer des jeweiligen Steigerungsversuchs, als auch die Dauer der einzelnen Versuchsphasen ist abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Faulraumbelastung (**dunkelblaue Linie³**) gesteigert wurde. Die Steigung der **hellblauen Gerade** (lineare Trendlinie) zeigt, dass die Steigerung der Faulraumbelastung in den drei Versuchen unterschiedlich schnell erfolgte und die maximal erreichte Faulraumbelastung unterschiedlich hoch war. Diese unterschiedliche Geschwindigkeit bei der Steigerung der Faulraumbelastung ist auf technische Probleme am Feststoffdosierer zurückzuführen, wodurch Dosierintervalle ausfielen und die jeweils angestrebte Faulraumbelastung an den jeweiligen Versuchtagen nicht erreicht wurde.

³ Die Faulraumbelastung wird in Abbildung 16, wegen der besseren Übersichtlichkeit, 10-fach überhöht dargestellt.

Der **Steigerungsversuch 1** dauert insgesamt 140 Tage. Bis zum 106. Tag, an dem letztendlich ein niedriges Essigsäureäquivalent (**orangene Rauten**) festgestellt wurde, verläuft der Gärprozess trotz schwankender Substratzufuhr ohne erkennbare Störungen.

Bei gleichmäßiger Substratzufuhr steigt der Gesamtgehalt an flüchtigen Fettsäuren (Essigsäureäquivalent) nach diesem Zeitpunkt sprunghaft an. Der Zeitraum zwischen Tag 106 und Tag 125 wird daher als Versuchsphase „mit Prozessstörung“ definiert. Die Faulraumbelastung kann in dieser Zeit recht konstant bei $5,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gehalten werden, wobei die zugeführte Substratmasse am 113. und 122. Versuchstag schwankt, so dass die realisierte Faulraumbelastung an diesen beiden Tagen nur bei 4,4 bzw. 4,2 $\text{kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ liegt. Das 7-Tage-Mittel der Faulraumbelastung für den Zeitraum vor dem „Umkippen“ des Gärprozesses beträgt $5,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

Die tägliche Biogasproduktion (**dunkelgrüne Linie**) schwankt aufgrund der konstanten Substratzufuhr im Zeitraum zwischen dem 109. und 126. Versuchstag nur leicht.

Wegen der plötzlich einbrechenden Biogasproduktion und des abnehmenden Methananteils im Biogas (**rote Linie**) wird für den Zeitraum vom 125. Versuchstag bis zum Ende des Versuchs die Phase „Gärprozess umgekippt“ angenommen.

Im **Steigerungsversuch 2** wird die Faulraumbelastung schneller erhöht als in Versuch 1, wodurch sich der Versuchzeitraum auf 90 Tage (Versuchstage 149 bis 239) verkürzt.

In den ersten 57 Tagen (bis Versuchstag 205) verläuft der Gärprozess trotz stark gesteigerter Faulraumbelastung ($5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) ohne erkennbare Störungen. Nach einer weiteren Erhöhung der Faulraumbelastung ($5,6 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) nimmt der Gesamtgehalt an flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat sprunghaft zu. Die Versuchsphase „mit Prozessstörung“ verläuft über zehn Tage, von Versuchstag 205 bis Versuchstag 215. Während dieser Zeit wird die Faulraumbelastung, mit kurzzeitigen Schwankungen, bei $5,8 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gehalten.

Eine kurzfristige Steigerung der Faulraumbelastung auf knapp $6 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ führt am 215. Versuchstag zum „Umkippen“ des Gärprozesses (Einbruch der Biogasproduktion und des Methanteils im Biogas). Von diesem Zeitpunkt an sinkt die tägliche Biogasproduktion rapide, ein Zusammenhang zwischen Substratzufuhr und Biogasproduktion ist nicht mehr erkennbar. Eine Reduktion der täglichen Faulraumbelastung führt zwischen dem 217. und 219. Versuchstag zu einer kurzfristigen Stabilisierung der Biogasproduktion. Am 231. Versuchstag kommt die Biogasproduktion zum Erliegen.

Steigerungsversuch 3 dauert 115 Tage (Versuchstag 251 bis 366). Während der Versuchsphase „ohne Prozessstörung“ bis zum 336. Versuchstag kann die Faulraumbelastung auf über $7 \text{ kg oTS/m}^3\cdot\text{d}^{-1}$ gesteigert werden. Entsprechend der höheren täglich zugeführten Substratmasse ist auch die tägliche Biogasproduktion höher als bei den beiden vorherigen Steigerungsversuchen. Die tägliche Faulraumbelastung schwankt allerdings stärker als in den beiden anderen Steigerungsversuchen. Wie in den Steigerungsversuchen 1 und 2, reagiert die Biogasproduktion mit ein- bis zweitägiger Verzögerung auf Schwankungen bei der täglich zugeführten Substratmasse.

Ab dem 338. Versuchstag werden, nach einer Steigerung der Faulraumbelastung auf $7,7 \text{ kg oTS/m}^3\cdot\text{d}^{-1}$, steigende Essigsäureäquivalente gemessen. Diese Phase der Prozessstörung dauert bis zum 362. Versuchstag. Am 354. und 355. Versuchstag erfolgt keine Substratzufuhr, wodurch der weitere Anstieg des Essigsäureäquivalentes verlangsamt wird.

Nachdem die Substratzufuhr fortgesetzt wird, sinkt zunächst der Methananteil im produzierten Biogas ab, bevor auch die Biogasproduktion zusammenbricht. Aufgrund dieser Beobachtungen wird das „Umkippen“ des Gärprozesses auf den 362. Versuchstag terminiert.

Die folgende Tabelle 9 fasst den zeitlichen Ablauf der drei Steigerungsversuche zusammen.

Tabelle 9: Verlauf der Steigerungsversuche 1 bis 3

	Steigerungsversuch 1	Steigerungsversuch 2	Steigerungsversuch 3
Versuchsdauer (Tage)	140	90	115
Beginn der Prozessstörung (nach ... Tagen)	106	57	87
Dauer der Prozessstörung (Tage)	19	10	24
Umkippen des Gärprozesses (nach ... Tagen)	125	67	111
7-Tage Mittel Faulraumbelastung beim Umkippen ($\text{kg oTS/m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)	5,5	5,9	7,7

4.2 Entwicklung der untersuchten Mess- und Analyseparameter im Zeitraum der Prozessstörung

In diesem Abschnitt wird dargestellt, wie sich die verschiedenen Mess- und Analyseparameter in den Steigerungsversuchen im Zeitraum der Prozessstörung entwickelt haben. Betrachtet wird der Tag des „Umkippens“, der im Folgenden als Tag x bezeichnet wird, sowie der Zeitraum „zehn Versuchstage zuvor“ (x-10) bis „zehn Versuchstage danach“ (x+10).

Es wird untersucht, ob die Veränderung der einzelnen Parameter während der Prozessstörung früh und zuverlässig (Wiederholbarkeit) genug erfolgt, um daraus eine Eignung als Parameter zur Prozesskontrolle abzuleiten, der das „Umkippen“ des Gärprozesses sicher ankündigen kann.

4.2.1 Methananteil im Biogas

Für die weitere Auswertung wird der durchschnittliche tägliche Methangehalt im Biogas verwendet, der sich aus bis zu sechs täglichen Messwerten errechnet.

Die durchschnittlichen täglichen Methananteile im Biogas während des Zeitraums zehn Versuchstage vor dem Umkippen (x-10) des Gärprozesses bis zehn Versuchstage danach (x+10) werden in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Entwicklung des durchschnittlichen täglichen Methananteils im Biogas während des Betrachtungszeitraums x-10 bis x+10 in den Steigerungsversuchen 1 bis 3

Versuchstag	durchschnittlicher täglicher CH ₄ -Anteil im Biogas in Prozent (%)		
	Steigerungsversuch 1	Steigerungsversuch 2	Steigerungsversuch 3
x - 10	52,3	52,5	57,7
x - 9	52,3	51,3	53,6
x - 8	52,4	49,4	60,2
x - 7	51,8	49,2	61,2
x - 6	51,5	50,4	54,9
x - 5	51,6	51,5	46,5
x - 4	51,4	52,3	46,5
x - 3	50,9	52,6	45,8
x - 2	50,5	51,7	44,2
x - 1	50,1	50,5	43,7
x	49,9	48,8	42,6
x + 1	48,3	47,6	41,8
x + 2	46,7	44,7	41,5
x + 3	44,7	42,8	39,0
x + 4	41,9	40,2	---
x + 5	38,6	41,1	---
x + 6	35,4	43,3	---
x + 7	32,2	45,3	---
x + 8	29,3	43,5	---
x + 9	28,0	41,9	---
x + 10	29,0	37,1	---

Die folgende Abbildung 17 verdeutlicht, dass die Entwicklung des durchschnittlichen täglichen Methananteils im Biogas in den drei Steigerungsversuchen unterschiedlich verläuft.

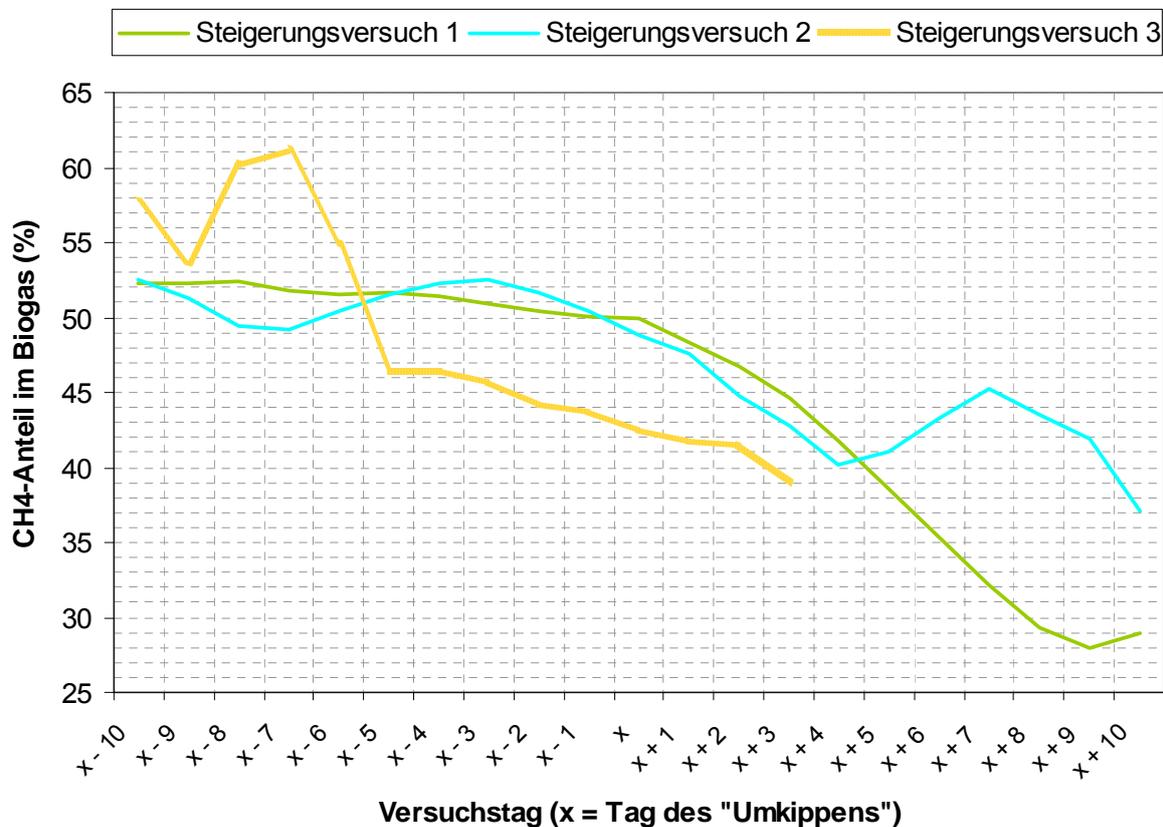


Abbildung 17: Entwicklung des Methananteils im Biogas während der Prozessstörung in den Steigerungsversuchen 1 bis 3

In **Steigerungsversuch 1** ist im Zeitraum x-10 bis x ein kontinuierliches, langsames Absinken des Methananteils im Biogas von 52,3 % auf 49,9 % zu erkennen. Nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses sinkt der Methananteil schneller ab. Das Einstellen der Substratzufuhr an Tag x+4 hat auf die Entwicklung des Methananteils im Biogas keinen Einfluss. An Tag x+9 wird der minimale Methananteil im Biogas (28 %) gemessen.

Im **Steigerungsversuch 2** schwankt der durchschnittliche tägliche Methananteil im Biogas an den Tagen vor dem „Umkippen“ des Gärprozesses. Aufgrund von Schwankungen in der zugeführten Substratmasse sinkt der Methananteil bis zu Tag x-7 auf etwa 49%. Bis zu Tag x-3 steigt er daraufhin wieder bis auf 52,6 % an. Die Faulraumbelastung liegt in diesem Zeitraum mit etwa $6 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ auf hohem Niveau.

Zwischen Tag x-3 und Tag x sinkt der Methananteil im Biogas von 52,6 auf 48,8 %.

Im weiteren Verlauf, bis zum Tag x+4, sinkt er stetig auf 40,2 %. Der kurzzeitige Anstieg des Methananteils im Biogas von 40,2 auf 45,3 % im Zeitraum x+4 bis x+7 steht im zeitlichen Zusammenhang mit der Einstellung der Substratzufuhr an Tag x+4.

Ab dem Tag x+8 sinkt der Methananteil im Biogas bis auf 37,1 % an Tag x+10. Eine Substratzufuhr erfolgt während dieser Zeit nicht.

Der Methananteil im Biogas in **Steigerungsversuch 3** ist von der schwankenden Substratzufuhr stark beeinflusst. Im Zeitraum x-10 bis x-5 schwankt die täglich zugeführte Substratmasse, an den Tagen x-8 und x-7 findet keine Substratzufuhr statt, wodurch der Methananteil auf bis zu 61,2 % steigt. Die erneute Substratzufuhr führt an Tag x-5 zu einem Einbruch des Methananteils im Biogas auf 46,5 %. Bis zum Tag x sinkt der Methananteil stetig weiter bis auf 42,6 % ab. An Tag x+3 beträgt der Methananteil im Biogas 39 %, einen Tag später wird der Versuch wegen eines defekten Rührwerkes im Fermenter abgebrochen.

4.2.2 Flüchtige Fettsäuren

Neben dem Essigsäureäquivalent, welches dem Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat entspricht, wurden im Rahmen der chemischen Untersuchung des Gärsubstrates auch die Gehalte der einzelnen flüchtigen Fettsäuren (Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure) festgestellt.

Im Folgenden werden die Analyseergebnisse, die zu den unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten ermittelt wurden, für die einzelnen Steigerungsversuche dargestellt.

Um die Entwicklung des Gehaltes der jeweiligen flüchtigen Fettsäuren zwischen den Probenahmezeitpunkten abschätzen zu können, werden die Analysewerte für den Zeitraum Tag x-10 bis Tag x+10 rechnerisch mittels exponentieller Schätzfunktion interpoliert. Um eine möglichst hohe Kurvenanpassung zu erhalten, wurden für den Zeitraum x-10 bis x+10 für die Versuche 1 und 2 jeweils zwei unterschiedliche Schätzfunktionen verwendet. Für den Versuch 3 wurde der gesamte Betrachtungszeitraum mit einer Schätzfunktion abgebildet. Die Schätzfunktionen und das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Interpolation werden jeweils angegeben.

Die grafische Darstellung der Entwicklung der Gehalte der einzelnen flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat findet sich in Abbildung 18.

Steigerungsversuch 1 [vgl. Tabelle 11]:

Für die **Essigsäurekonzentration** im Gärsubstrat liegen vier Analysewerte vor. Die übrigen Werte werden interpoliert. Für den Zeitraum x-10 bis x+2 wird dafür die Schätzfunktion $y=6266,9e^{0,192x}$ verwendet, die ein Bestimmtheitsmaß von $R^2=1$ liefert. Für den Zeitraum x+3 bis x+10 kommt die Schätzfunktion $y=8695,8e^{0,0503x}$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,9152$ zur Anwendung.

Tabelle 11: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 1

Versuchstag	Essigsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		Propionsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		iso-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		n-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)	
x - 10		919		18		0		0
x - 9		1.113		23		1		1
x - 8		1.349		30		1		1
x - 7		1.634		39		2		2
x - 6		1.980		51		3		3
x - 5	2.400	2.400	66	66	n.n.	5	n.n.	5
x - 4		2.907		86		9		9
x - 3		3.523		111		15		16
x - 2		4.269		144		26		28
x - 1		5.172		187		46		50
x		6.267		243		79		88
x + 1		7.593		316		138		154
x + 2	9.200	9.201	410	410	240	240	320	270
x + 3		10.112		580		298		475
x + 4		10.634		715		330		833
x + 5	12.000	11.182	1.100	881	440	364	1.300	1.300
x + 6		11.759		1.085		403		1.482
x + 7		12.366		1.337		445		1.689
x + 8		13.004		1.647		492		1.925
x + 9		13.675		2.029		544		2.194
x + 10	14.000	14.380	2.300	2.499	560	601	2.500	2.500
y =	6266,9e^{0,192x}	R²=1	243,3e^{0,2609x}	R²=1	79,407e^{0,553x}	R²=1	87,714e^{0,5628x}	R²=0,9973
y =	8695,8e^{0,0503x}	R²=0,9152	310,38e^{0,2086x}	R²=0,9495	221,03e^{0,1x}	R²=0,8575	676e^{0,1308x}	R²=1

x = Tag des "Umkippens"
 fett = Messwerte
 n.n. = nicht nachweisbar
 kursiv = interpolierte Werte

Ausgehend von einem berechneten Essigsäuregehalt von 919 mg/kg, steigt dieser bis zum Tag x-5 auf 2.400 mg/kg an. Im weiteren Verlauf ist eine sprunghafte Zunahme der Essigsäurekonzentration im Gärsubstrat erkennbar. Am Tag des „Umkippens“ beträgt der mittels Interpolation bestimmte Essigsäuregehalt im Gärsubstrat etwa 6.300 mg/kg. Im weiteren Versuchsverlauf erhöht sich der Essigsäuregehalt bis zum Tag x+5 weiter sprunghaft auf 12.000 mg/kg. Aufgrund der gestoppten Substratzufuhr an Tag x+4 verlangsamt sich der Anstieg des Essigsäuregehaltes im Gärsubstrat. An Tag x+10 werden 14.000 mg Essigsäure je Kilogramm Gärsubstrat gemessen.

Für die Konzentration der **Propionsäure** liegen ebenfalls vier Analysewerte vor. Die Interpolation der übrigen Werte erfolgt für den Zeitraum x-10 bis x+2 mit der Schätzfunktion $x=243,3e^{0,2609x}$. Diese hat ein Bestimmtheitsmaß von $R^2=1$. Für den Zeitraum x+3 bis x+10 lautet die Schätzfunktion $y=310,38e^{0,2086x}$. Das Bestimmtheitsmaß beträgt $R^2=0,9495$.

Am Tag x-10 ist die berechnete Propionsäurekonzentration (18 mg/kg) niedrig. Sie erhöht sich bis zum Tag x-5 auf 66 mg/kg. In den folgenden Versuchstagen steigt der Propionsäuregehalt stetig bis auf 243 mg/kg am Tag des „Umkippen“ an. Im weiteren Versuchsverlauf nimmt der Propionsäuregehalt im Gärsubstrat weiter zu und erreicht sein Maximum (2.300 mg/kg) an Tag x+10.

Für **Buttersäure** und deren iso-Form liegen drei Analyseergebnisse vor, da die Konzentration beider Säuren zum Probenahmetermin an Tag x-5 noch unterhalb der Nachweisgrenze war. Die Analyseergebnisse für iso-Buttersäure werden für den Zeitraum x-10 bis x+2 mit der Schätzfunktion $y=79,407e^{0,563x}$ ($R^2=1$) und für den Zeitraum x+3 bis x+10 mit der Funktion $y=221,03e^{0,1x}$ ($R^2=0,8575$) berechnet. Die analytische Nachweisgrenze von 20 mg/kg überschreitet die Konzentration der beiden Säuren erst zwei Tage vor dem „Umkippen“ des Gärprozesses. An Tag x beträgt die Konzentration der iso-Buttersäure 79 und die der n-Buttersäure 88 mg je Kilogramm Gärsubstrat. Der Gehalt von n-Buttersäure erhöht sich in den Versuchstagen bis x+5 zunächst sprunghaft und in den darauf folgenden Tagen langsamer auf bis zu 2.500 mg/kg. Der Anstieg der Konzentration der Iso-Buttersäure verläuft insgesamt langsamer. Bis zum Tag x+5 steigt ihr Gehalt auf 440 mg/kg und bis zum Ende des Versuchs, an Tag x+10, auf 560 mg/kg an.

Steigerungsversuch 2 [vgl. Tabelle 12]:

Für die **Essigsäure**konzentration im Zeitraum x-10 bis x+10 gibt es vier Analyseergebnisse. Für den Zeitraum x-10 bis x+3 werden die übrigen Werte mit der Schätzfunktion $y=2785,8e^{0,2273x}$ ($R^2=1$) berechnet. Für den Zeitraum x+4 bis x+10 gilt die Schätzfunktion $y=5469,6e^{0,07x}$ ($R^2=0,9035$).

Die Essigsäurekonzentration im Steigerungsversuch 2 ist niedriger als in Versuch 1. An Tag x-10 beträgt der Essigsäuregehalt im Gärsubstrat 174 mg/kg, er erhöht sich bis zum Tag x-2 auf 1.600 mg/kg.

Im Zeitraum x-2 bis x+3 steigt die Konzentration von Essigsäure im Gärsubstrat sprunghaft, von 1.600 auf 6.400 mg/kg, an. Für den Tag x lässt die Interpolation einen Essigsäuregehalt im Gärsubstrat von etwa 2.800 mg/kg erwarten.

Tabelle 12: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 2

Versuchstag	Essigsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		Propionsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		iso-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		n-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)	
x - 10		174		0		---		0
x - 9		230		0		---		0
x - 8		303		0		---		0
x - 7		400		0		---		1
x - 6		528		0		---		1
x - 5		696		0		---		1
x - 4		919		0		---		2
x - 3		1.212		0		---		3
x - 2	1.600	1.600	n.n.	0	n.n.	---	n.n.	5
x - 1		2.111		0		---		8
x		2.786		0		---		12
x + 1		3.676		0		---		18
x + 2		4.851		1		---		28
x + 3	6.400	6.401	n.n.	5	n.n.	---	43	43
x + 4		7.237		41		---		782
x + 5	8.400	7.762	340	339	n.n.	---	810	810
x + 6		8.325		374		---		838
x + 7		8.928		412		---		868
x + 8		9.575		454		---		898
x + 9	9.999	10.270	500	500	n.n.	---	930	930
x + 10		11.014		551		---		962
y =	2785,8e^{0,2773x}	R²=1	0,0089e^{2,1098x}	R²=1	---	---	11,824e^{0,4304x}	R²=1
y =	5469,6e^{0,07x}	R²=0,9035	209,95e^{0,0964x}	R²=1	---	---	124,24e^{0,5214x}	R²=1

x = Tag des "Umkippens"
fett = Messwerte
n.n. = nicht nachweisbar
kursiv = interpolierte Werte

Für die **Propionsäurekonzentration** im Gärsubstrat des Steigerungsversuchs 2 liegen nur zwei Analyseergebnisse vor, da sowohl am Tag x-2 als auch am Tag x+3 die Nachweisgrenze von 20 mg/kg noch nicht überschritten wurde. Um dennoch interpolieren zu können, wird die Propionsäurekonzentration am Tag x+3 mit 5 mg/kg angenommen. Für den Zeitraum x-10 bis x+5 erfolgt die Interpolation mit der Funktion $y=0,0089e^{2,1098x}$ ($R^2=1$). Für den Zeitraum x+5 bis x+10 wird die Schätzfunktion $y=209,95e^{0,0964x}$ ($R^2=1$) angewendet. Somit wird der Tag x+5 für beide Schätzfunktionen verwendet, als Ergebnis errechnet sich mit beiden Funktionen ein Propionsäuregehalt im Gärsubstrat von 339 mg/kg.

An Tag x ist im Gärsubstrat dieses Versuchs keine Propionsäure enthalten. An Tag x+5 werden 340 mg/kg nachgewiesen, die Konzentration erhöht sich bis zum Tag x+9 auf 500 mg/kg. Im Vergleich zu Versuch 1 ist Propionsäure also wesentlich später und nur in geringerer Konzentration im Gärsubstrat vorhanden. Zudem erhöht sich die Konzentration auch nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses nur geringfügig.

Buttersäure ist in Steigerungsversuch 2 nur in der n-Form feststellbar. Um die Werte interpolieren zu können, wird für den Termin x-2 eine n-Buttersäurekonzentration von 5 mg/kg

angenommen. So bietet sich die Möglichkeit, von Tag x-10 bis x+3 mit der Schätzfunktion $y=11,824e^{0,4304x}$ ($R^2=1$), und für den Zeitraum x+4 bis x+10 mit der Schätzfunktion $y=124,24e^{0,5214x}$ ($R^2=1$), zu interpolieren.

Für den Tag x wird eine n-Buttersäurekonzentration von 12 mg/kg berechnet. Erst an Tag x+3 lassen sich 43 mg n-Buttersäure je Kilogramm Gärsubstrat analytisch nachweisen. Der Anstieg der Konzentration verläuft sprunghaft auf über 800 mg/kg an Tag x+5. Im weiteren Verlauf schwächt sich der Anstieg ab, an Tag x+9 werden 930 mg n-Buttersäure je kg Gärsubstrat festgestellt. Der verlangsamte Anstieg der Buttersäure-Konzentration nach Tag x+5 steht im zeitlichen Zusammenhang mit der eingestellten Substratzufuhr einen Tag zuvor.

Steigerungsversuch 3 [vgl. Tabelle 13]:

Die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren ist im Versuch 3 höher als in den beiden zuvor beschriebenen Versuchen.

Für die Konzentration der **Essigsäure** im Gärsubstrat liegen drei Analyseergebnisse aus dem Zeitraum x-10 bis x+4 vor. Diese Werte werden mit der Schätzfunktion $y=5702,1e^{0,0793x}$ interpoliert. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beträgt 0,9799.

An Tag x-10 werden je Kilogramm Gärsubstrat 2.700 mg **Essigsäure** nachgewiesen. Die Konzentration steigt bis Tag x langsamer als in den anderen Versuchen an. Sie erreicht beim „Umkippen“ des Gärprozesses eine Konzentration von etwa 5.700 mg/kg. Nach Tag x setzt sich der gleichmäßige Anstieg der Essigsäurekonzentration fort, am letzten Probenahmetermin (x+4) sind 8.200 mg Essigsäure je Kilogramm Gärsubstrat vorhanden.

Auch für den Gehalt der **Propionsäure** im Gärsubstrat liegen drei Analyseergebnisse vor, die eine Interpolation mit der Schätzfunktion $y=336,85e^{0,2408x}$ ($R^2=0,9863$) für den Zeitraum x-10 bis x+4 ermöglichen.

Die Propionsäurekonzentration erhöht sich von 34 mg/kg (Tag x-10) bis auf 130 mg/kg an Tag x-3. An Tag x sind etwa 340 mg Propionsäure je Kilogramm Gärsubstrat vorhanden. Bis zum Probenahmetermin an Tag x+4 steigt der Propionsäuregehalt in Versuch 3 weiter bis auf 990 mg/kg an.

Tabelle 13: Messwerte und interpolierte Werte: Gehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat des Steigerungsversuches 3

Versuchstag	Essigsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		Propionsäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		iso-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)		n-Buttersäuregehalt (mg je kg Gärsubstrat)	
x - 10	2.700	<i>2.580</i>	34	<i>30</i>	n.n.	<i>12</i>	n.n.	<i>1</i>
x - 9		<i>2.793</i>		<i>39</i>		<i>15</i>		<i>1</i>
x - 8		<i>3.024</i>		<i>49</i>		<i>19</i>		<i>2</i>
x - 7		<i>3.273</i>		<i>62</i>		<i>23</i>		<i>3</i>
x - 6		<i>3.543</i>		<i>79</i>		<i>30</i>		<i>5</i>
x - 5		<i>3.836</i>		<i>101</i>		<i>38</i>		<i>9</i>
x - 4		<i>4.152</i>		<i>129</i>		<i>47</i>		<i>15</i>
x - 3	4.100	<i>4.495</i>	130	<i>164</i>	60	<i>60</i>	26	<i>26</i>
x - 2		<i>4.866</i>		<i>208</i>		<i>76</i>		<i>44</i>
x - 1		<i>5.267</i>		<i>265</i>		<i>96</i>		<i>74</i>
x		<i>5.702</i>		<i>337</i>		<i>121</i>		<i>124</i>
x + 1		<i>6.173</i>		<i>429</i>		<i>153</i>		<i>209</i>
x + 2		<i>6.682</i>		<i>545</i>		<i>194</i>		<i>352</i>
x + 3		<i>7.233</i>		<i>694</i>		<i>245</i>		<i>594</i>
x + 4	8.200	<i>7.830</i>	990	<i>883</i>	310	<i>310</i>	1.000	<i>1.000</i>
x + 5		---		---		---		---
x + 6		---		---		---		---
x + 7		---		---		---		---
x + 8		---		---		---		---
x + 9		---		---		---		---
x + 10		---		---		---		---
y =	5702,1e^{0,0793x} R²=0,9799		336,85e^{0,2408x} R²=0,9863		121,29e^{0,2346x} R²=1		124,24e^{0,5214x} R²=1	

x = Tag des "Umkippens"
fett = Messwerte
n.n. = nicht nachweisbar
kursiv = interpolierte Werte

Für **iso-Buttersäure** und **n-Buttersäure** existieren jeweils zwei Analyseergebnisse, da die Konzentration beider Säure zum Probenahmetermin an Tag x-10 unterhalb der Nachweisgrenze lag. Die Interpolation der Werte für die iso-Buttersäure erfolgt mit der Schätzfunktion $y=121,29e^{0,2346x}$ ($R^2=1$), die Interpolation für die n-Buttersäure mit der Funktion $y=124,24e^{0,5214x}$ ($R^2=1$).

Die iso-Buttersäurekonzentration erhöht sich von 12 mg/kg an Tag x-10 auf 60 mg an Tag x-3. Zum Zeitpunkt des „Umkippens“ sind im Gärsubstrat etwa 120 mg iso-Buttersäure je Kilogramm enthalten, an Tag x+4 sind es 310 mg/kg.

N-Buttersäure ist ab Tag x-3 analytisch nachweisbar (26 mg/kg). An Tag x-10 beträgt die Konzentration rechnerisch 1 mg/kg. Bis zum Tag x erhöht sich die n-Buttersäurekonzentration auf etwa 120 mg/kg und im weiteren Verlauf des Versuches, bis zum Tag x+4, auf 1.000 mg/kg.

Wie auch in Abbildung 18 zu erkennen ist, verläuft die Entwicklung der Konzentration der einzelnen flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat der verschiedenen Steigerungsversuche un-

terschiedlich. Zur besseren Darstellbarkeit wird der Gehalt der flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat logarithmisch skaliert dargestellt.

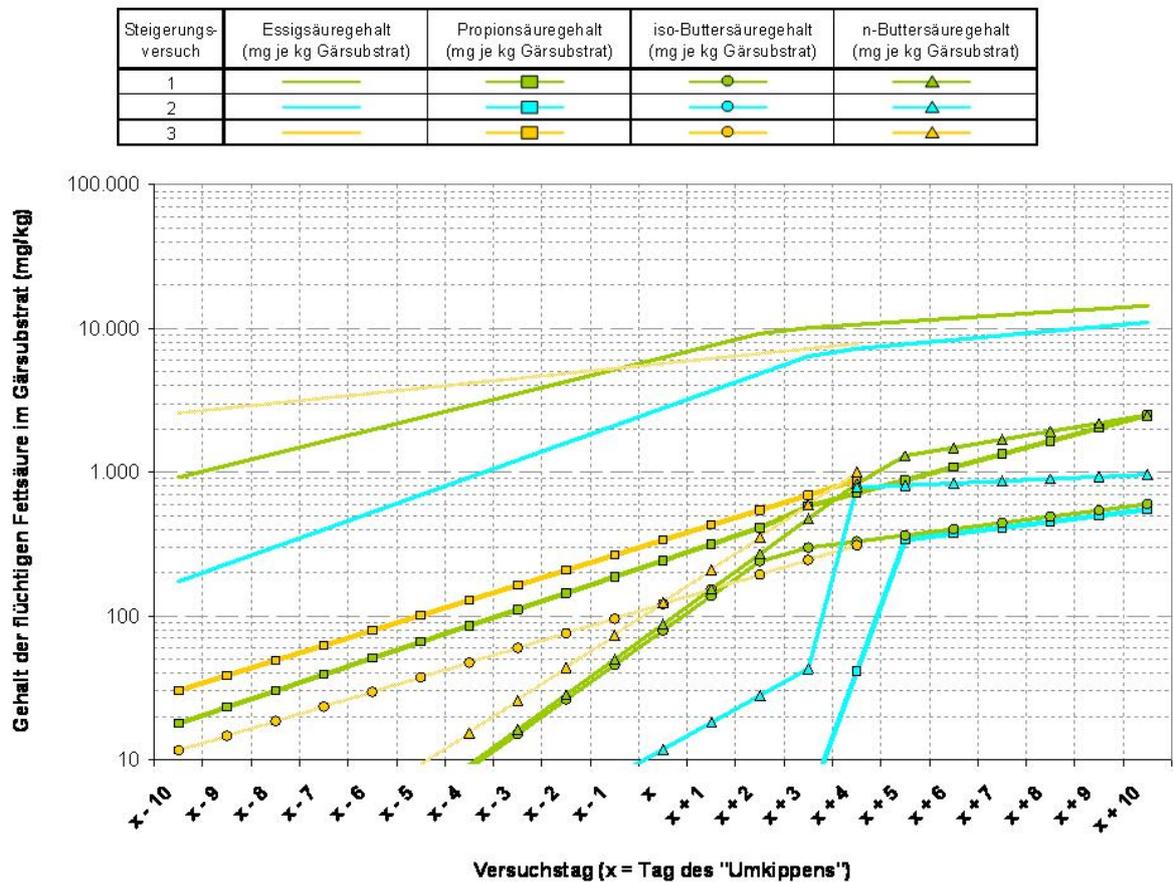


Abbildung 18: Entwicklung des Gehaltes einzelner flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat im Zeitraum der Prozessstörung

Obwohl in Versuch 1 die Faulraumbelastung geringer und die Fütterung gleichmäßiger ist als in Versuch 2, sind im Gärsubstrat des Versuches 1 höhere Konzentrationen flüchtiger Fettsäuren vorhanden.

Propionsäure und Buttersäure werden im Gärsubstrat der verschiedenen Versuche zu unterschiedlichen Zeitpunkten nachgewiesen. In Versuch 2 tritt Propionsäure erst nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses auf. Auch n-Buttersäure wird in Versuch 2 erst nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses im Gärsubstrat festgestellt. Iso-Buttersäure ist während des gesamten Betrachtungszeitraums nicht vorhanden.

Die Prozessstörung in Versuch 3 verläuft gegenüber der in den beiden anderen Versuchen verzögert. Ausgehend von einem höheren Säureniveau zum Zeitpunkt x-10 verläuft der An-

stieg der Säuregehalte langsamer. Iso- und n-Buttersäure sind im Gärsubstrat zu früheren Zeitpunkten enthalten.

Zum Zeitpunkt des „Umkippens“ sind die Essigsäuregehalte im Gärsubstrat der Versuche 1 und 3 auf vergleichbarem Niveau. Die Essigsäurekonzentration im Gärsubstrat des Versuches 2 ist deutlich geringer.

4.2.3 PH-Wert

Der pH-Wert im Gärsubstrat wurde aus dem Probenmaterial für die Analyse der flüchtigen Fettsäuren ermittelt. Die Messung erfolgte somit nicht kontinuierlich, sondern zu den verschiedenen Probenahmeterminen. Auch die pH-Werte für die Tage zwischen den Probeterminen im Zeitraum $x-10$ bis $x+10$ werden rechnerisch interpoliert. Um auch für diese Werte eine akzeptable Kurvenanpassung zu erhalten, erfolgt die Berechnung mit einer polynomischen Schätzfunktion zweiten Grades. Die einzelnen Werte sowie die Schätzfunktionen und die entsprechenden Bestimmtheitsmaße finden sich in Tabelle 14.

Für den **Steigerungsversuch 1** liegen vier Analyseergebnisse für den pH-Wert im Gärsubstrat vor. Anhand dieser Werte erfolgt die Interpolation mit der Schätzfunktion $y=-0,032x^2-0,0912x+7,1632$. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) beträgt 0,9278.

Für den Tag $x-10$ errechnet sich somit ein pH-Wert von 7,8. Bis zum Tag $x-5$ sinkt dieser auf pH 7,7 ab. Am Tag des „Umkippens“ liegt der pH-Wert im Gärsubstrat etwa bei 7,2. Bis zum Ende des Versuchs sinkt der pH-Wert weiter stetig ab und erreicht an Tag $x+10$ den Wert 6,1.

Das Absinken des pH-Wertes verläuft in diesem Versuch stetig und ist deutlich feststellbar.

Tabelle 14: Messwerte und interpolierte Werte: PH-Wert im Gärsubstrat der Steigerungsversuche 1 bis 3

Versuchstag	pH-Wert im Gärsubstrat					
	Steigerungsversuch 1		Steigerungsversuch 2		Steigerungsversuch 3	
x - 10		7,8		7,8	7,7	7,7
x - 9		7,7		7,8		7,7
x - 8		7,7		7,8		7,6
x - 7		7,6		7,8		7,6
x - 6		7,6		7,8		7,6
x - 5	7,7	7,5		7,8		7,5
x - 4		7,5		7,8		7,5
x - 3		7,4		7,7	7,4	7,4
x - 2		7,3	7,8	7,7		7,3
x - 1		7,3		7,6		7,3
x		7,2		7,5		7,2
x + 1		7,1		7,5		7,1
x + 2	7,0	7,0		7,4		7,0
x + 3		6,9	7,3	7,3		6,9
x + 4		6,7		7,2	6,8	6,8
x + 5	6,3	6,6	6,9	7,1		--
x + 6		6,5		7,0		--
x + 7		6,4		6,9		--
x + 8		6,2		6,7		--
x + 9		6,1	6,7	6,6		--
x + 10	6,1	5,9		6,5		--
y =	$-0,032x^2-0,0912x+7,1632$		$-0,004x^2-0,0696x+7,5464$		$-0,0031x^2-0,0827x+7,1796$	
R ²	0,9278		0,9334		1,0000	

x = Tag des "Umkippens"

fett = Messwerte

kursiv = Interpolierte Werte

Auch für den **Steigerungsversuch 2** existieren vier Analyseergebnisse für den pH-Wert im Gärsubstrat. Für die Interpolation dieser Werte wird die Schätzfunktion $y=-0,04x^2-0,0696x+7,5464$ ($R^2=0,9334$) verwendet.

Für den Zeitpunkt x-10 errechnet sich somit, wie in Versuch 1, ein pH-Wert von 7,8. Dieser bleibt bis zu Tag x-4 konstant. Bis Tag x sinkt der pH-Wert auf 7,5, dann an den folgenden Tagen bis auf 7,3 (Tag x+3) und schließlich auf 6,6 an Tag x+9.

Zum Zeitpunkt des Versuchsabbruchs liegt der pH-Wert mit 6,5 deutlich über dem entsprechenden Messwert aus Steigerungsversuch 1 (pH 5,9). Das Absinken des pH-Wertes verläuft in Versuch 2 gegenüber Versuch 1 deutlich verzögert. Die Differenz der pH-Werte zwischen den Zeitpunkten x-10 und x ist geringer (0,3 Einheiten) als in Versuch 1.

Wegen des früheren Abbruchs liegen für den **Steigerungsversuch 3** nur drei gemessene pH-Werte vor. Die übrigen Werte werden anhand der Schätzfunktion $y = -0,0031x^2 - 0,0827x + 7,1796$ ($R^2=1$) berechnet.

An Tag $x-10$ ist der pH-Wert (7,7) geringfügig niedriger als in den beiden anderen Versuchen. Er sinkt bis zum Tag $x-3$ auf 7,4 ab. Zum Zeitpunkt des „Umkippen“ beträgt der pH-Wert 7,2. Zum letzten Probenahmetermin an Tag $x+4$ liegt der pH-Wert bei 6,8

Die Entwicklung des pH-Wertes in den drei Steigerungsversuchen im Zeitraum $x-10$ bis $x+10$ zeigt die folgende Abbildung 19.

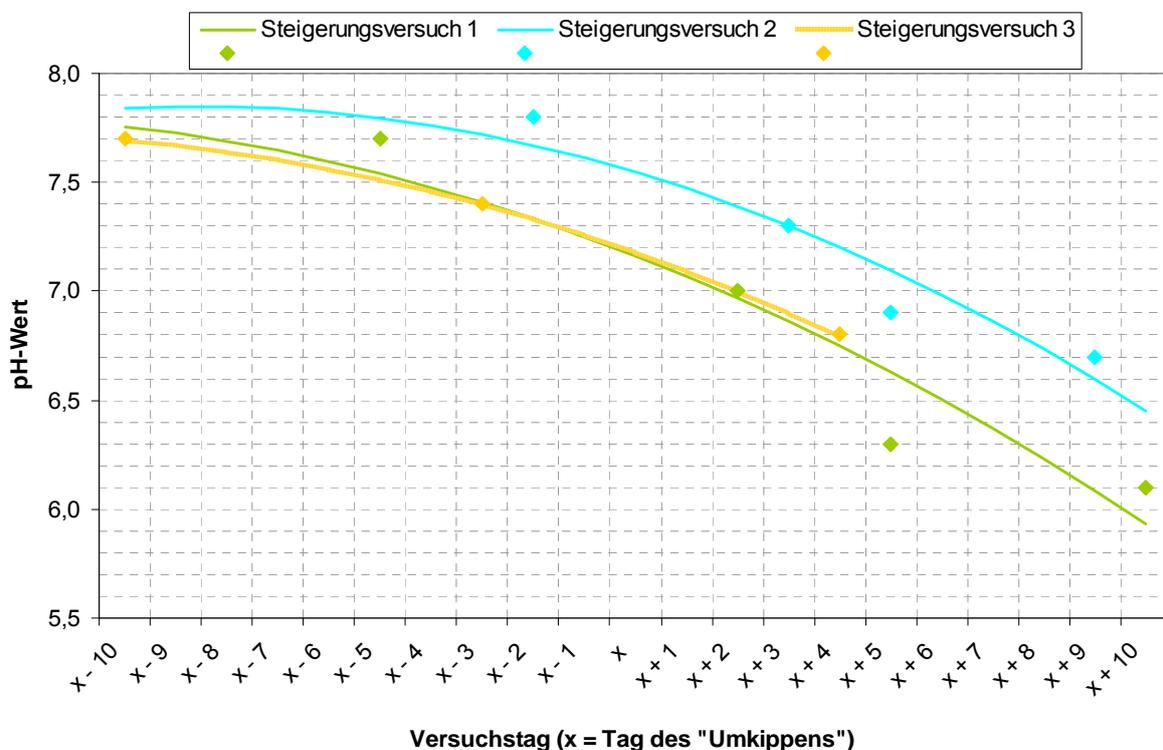


Abbildung 19: Entwicklung des pH-Wertes im Gärsubstrat während der Prozessstörung in den Steigerungsversuchen 1 bis 3 (Messwerte und interpolierte Werte)

Die Entwicklung des pH-Wertes im Gärsubstrat ist in den Steigerungsversuchen 1 und 3 sehr ähnlich. Im Versuch 2 sinkt der pH-Wert erst sehr verzögert ab. Die Differenz zwischen den pH-Werten an den Tagen $x-10$ und x ist mit 0,3 Einheiten im Versuch 2 zudem sehr gering.

4.3 Entwicklung der untersuchten Mess- und Analyseparameter in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung

Die bisherige Betrachtung der zeitlichen Entwicklung verschiedener Prozessparameter diente der Beantwortung der Frage nach der Eignung einzelner Parameter als aussagekräftige Kennzahl zur Prozesskontrolle.

Im Folgenden wird anhand dieser Parameter untersucht, wie hoch die prozessbiologisch mögliche Faulraumbelastung in den Steigerungsversuchen ist, und ob sich die Steigerung der Faulraumbelastung auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt.

Dazu werden die einzelnen Mess- und Analysewerte ausschließlich in Abhängigkeit von der jeweiligen Faulraumbelastung im Gärsubstrat betrachtet, um so die Veränderung der einzelnen Parameter bei steigender Faulraumbelastung zu untersuchen. Die zeitliche Komponente wird bei dieser Betrachtung ausgeklammert.

Aus der Entwicklung der einzelnen Parameter soll auf diese Weise die kritische Faulraumbelastung, die zur Prozessstörung bzw. zum „Umkippen“ des Gärprozesses führt, abgeleitet werden.

Im Anschluss wird mittels des Parameters „spezifische Methanausbeute“ untersucht, ob die Steigerung der Faulraumbelastung zu einer Veränderung der Effizienz des Gärprozesses führt.

4.3.1 Methananteil im Biogas

In Abbildung 20 wird die Entwicklung des durchschnittlichen täglichen Methananteils im Biogas in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung im Gärsubstrat dargestellt.

In der Abbildung sind die Einzelwerte jedes Versuches eingetragen, durch die jeweils eine polynomische Trendlinie dritten Grades gelegt wird. So kann die Entwicklung des Methananteils in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung abgeschätzt werden. Zusätzlich wird die polynomische Trendlinie aller Messwerte aus den verschiedenen Versuchsansätzen als rote Linie angegeben. Diese hat aufgrund der unterschiedlichen Verläufe der drei Versuche und der Streuung der Werte erwartungsgemäß ein sehr niedriges Bestimmtheitsmaß.

Eine Zunahme der Streuung der Messwerte weist auf eine abnehmende Stabilität des Gärprozesses hin. Insbesondere das Auftreten von Methananteilen im Biogas von weniger als

50 % liefert einen Hinweis darauf, dass bei der jeweiligen Faulraumbelastung eine massive Prozessstörung vorliegt [vgl. Abschnitt 4.2.1].

Die Ergebnisse werden in Abbildung 20 dargestellt.

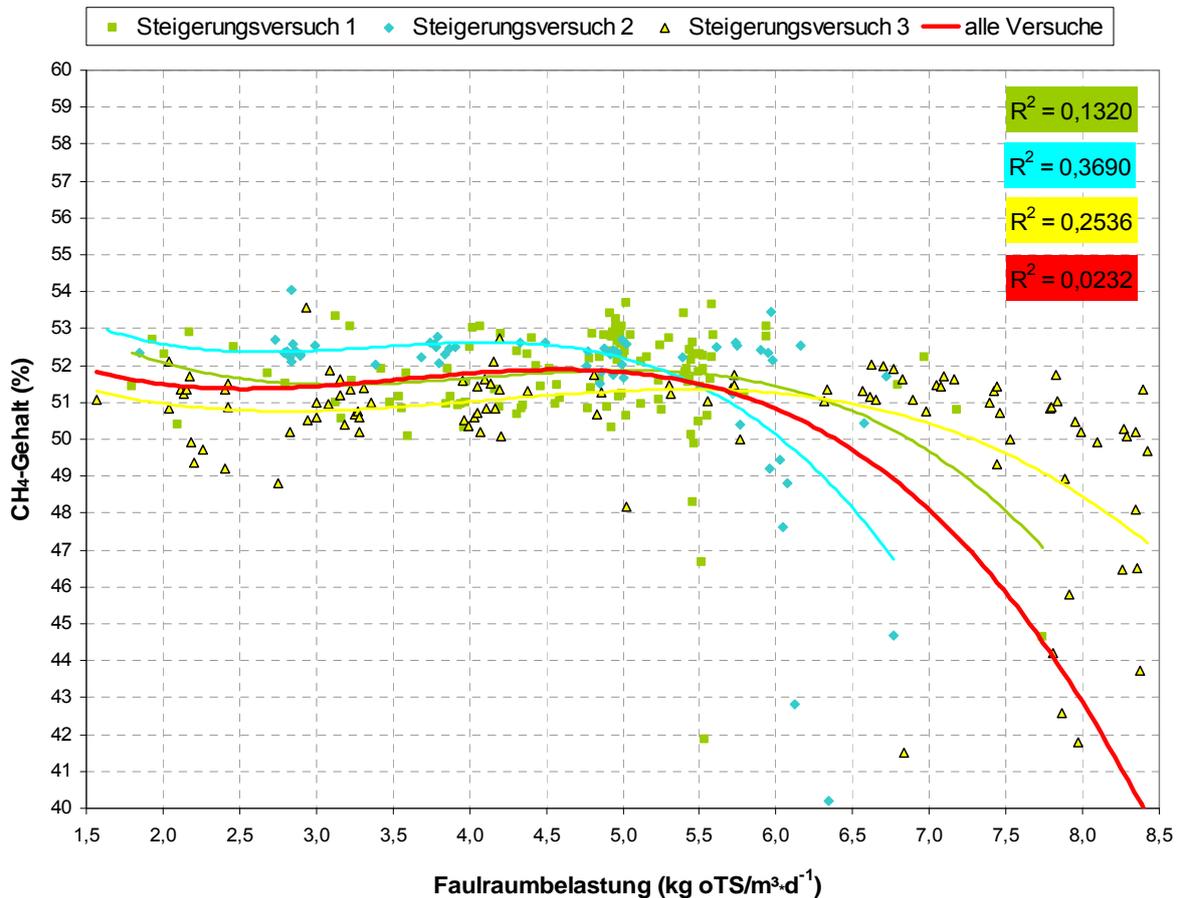


Abbildung 20: Methananteil im Biogas in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung im Gärsubstrat

Der Verlauf der polynomischen Trendlinien ist in den drei Steigerungsversuchen ähnlich. Bis zu einer Höchstgrenze bei der Faulraumbelastung, die sich in den drei Versuchen unterscheidet, werden fast ausschließlich Methananteile im Biogas gemessen, die dem Erwartungswert bei der Vergärung von Maissilage entsprechen. Diese liegen hauptsächlich zwischen 51 und 53 %.

Wird die Grenze der möglichen Faulraumbelastung überschritten, so zeigt sich in allen Steigerungsversuchen eine deutliche Zunahme der Streuung der Methananteile im Biogas. Methananteile im Biogas unter 50 % nehmen in der Häufigkeit zu. Dadurch zeigt sich in allen Versuchsansätzen das Abknicken der polynomischen Trendlinien.

Bis zu einer Faulraumbelastung von $3,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ liegen die Methananteile im Biogas in **Steigerungsversuch 1** bei geringer Streuung meist zwischen 51 und 53 %. Bei einer weiteren Steigerung der Faulraumbelastung nimmt die Streuung des Methananteils zu. Somit streut der Methananteil bei Faulraumbelastungen zwischen $3,5$ und $5,0 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ zwischen 50 und 54 %. Die überwiegende Anzahl der Tageswerte für den durchschnittlichen Methananteil im Biogas liegt bei dieser Faulraumbelastung oberhalb von 51 %.

Bei einer Steigerung der Faulraumbelastung über $5,3 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ nimmt die Häufigkeit der Messwerte mit weniger als 50 % Methananteil im Biogas deutlich zu, die Streuung der Messwerte wird insgesamt größer. Die größte Streuung, mit Methananteilen im Biogas zwischen 42 % und 54 %, ist bei einer Faulraumbelastung von etwa $5,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ zu erkennen.

In **Steigerungsversuch 2** in eine ähnliche Veränderung des Methananteils im Biogas bei gesteigerter Faulraumbelastung zu erkennen wie in Versuch 1.

Bis zu einer Faulraumbelastung von $4,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ liegt der Methananteil im Biogas zwischen 52 und 54 % und entspricht somit dem Erwartungswert für die vergorenen Substrate. Die Streuung des Methananteils ist bis zu dieser Belastung gering. Die Steigerung der Faulraumbelastung bis $5,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ führt zu einer leichten Verringerung des Methananteils im Biogas.

Wird die Faulraumbelastung über $5,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gesteigert, nimmt in Versuch 2 die Streuung der Messwerte für den Methananteil im Biogas deutlich zu. Bei Faulraumbelastungen von $6,0 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ werden Methananteile im Biogas zwischen 40 und 53 % gemessen, wobei die Häufigkeit niedriger Methananteile bei diesen hohen Faulraumbelastungen deutlich zunimmt.

In **Steigerungsversuch 3** streuen die Messwerte für den Methananteil im Biogas über das gesamte Spektrum der untersuchten Faulraumbelastungen stärker als in den beiden vorangegangenen Versuchen.

Bei Faulraumbelastungen unter $3,0 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ streuen die Messwerte für den Methananteil im Biogas zwischen 49 und 53 %. Bei Faulraumbelastungen zwischen $3,0$ und $6,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ nimmt die Streuung der Messwerte ab, bei dieser Belastung liegt der Methananteil im Biogas zwischen 50 und 52 %, also niedriger sind als in den beiden ersten Versuchen.

Bei einer weiteren Steigerung der Faulraumbelastung über $7,0 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ nimmt die Streuung der Messwerte zu. Wird eine Faulraumbelastung von $7,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ überschritten, liegt die Mehrzahl der Messwerte für den Methananteil im Biogas deutlich unter 50 %.

4.3.2 Flüchtige Fettsäuren

Wird der Gärprozess aufgrund der zugeführten Substratmasse (Faulraumbelastung) überlastet, dann steigt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat, weil die Säureproduktion und der Säureabbau nicht mehr im Gleichgewicht stehen. Außerdem lassen sich je nach Zeitpunkt der Prozessstörung unterschiedliche flüchtige Fettsäuren im Gärsubstrat nachweisen. Insbesondere bei weit fortgeschrittenen Prozessstörungen sind im Gärsubstrat länger-kettige Fettsäuren vorhanden.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst dargestellt, bei welcher Faulraumbelastung die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat ansteigt und wie sich diese Entwicklung bei einer weiteren Steigerung der Faulraumbelastung fortsetzt. Dazu wird die Veränderung des Essigsäureäquivalents (Summenparameter für den Gesamtgehalt der flüchtigen Fettsäuren) in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung betrachtet.

Anschließend wird untersucht, wie sich die Konzentration der einzelnen flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat bei einer Steigerung der Faulraumbelastung verändert (Anteil der einzelnen flüchtigen Fettsäuren am Essigsäureäquivalent).

4.3.2.1 Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren (Essigsäureäquivalent) im Gärsubstrat

In Abbildung 21 werden die Analyseergebnisse des Essigsäureäquivalentes in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung dargestellt. Wie zuvor, werden die Messwerte aus den drei Steigerungsversuchen farblich unterschieden. Sowohl für die Messwerte der einzelnen Steigerungsversuche, als auch für die Gesamtheit aller Messwerte werden exponentielle Trendlinien angegeben, um eine möglichst gute Anpassung der Funktionsgerade an die gemessenen Werte zu erreichen.

Die Essigsäureäquivalente wurden zu bestimmten Probenahmeterminen festgestellt und sind das Ergebnis von Entwicklungen im Gärsubstrat, die sich in den letzten Tagen vor dem Termin der Probeentnahme vollzogen haben. Deshalb wird für die Faulraumbelastung nicht der jeweilige Tageswert, der am Tag der Probeentnahme vorlag, verwendet, sondern das 7-Tage-Mittel, welches sich aus den Faulraumbelastungen der letzten sechs Tage vor dem

Tag der Probenahme und der Faulraumbelastung am Probenahmetag berechnet [vgl. Abschnitt 3.3.1].

Bis zu einer Faulraumbelastung von etwa $5,2 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ wurden im Gärsubstrat aller drei Steigerungsversuche konstant niedrige Gehalte an flüchtigen Fettsäuren festgestellt. Entsprechend niedrig sind bis zu dieser Faulraumbelastung die dargestellten Essigsäureäquivalente in allen drei Steigerungsversuchen. Dabei ist die Streuung der Messwerte über alle drei Versuche gering. Alle gemessenen Essigsäureäquivalente liegen unterhalb von $500 \text{ mg je Kilogramm Gärsubstrat}$.

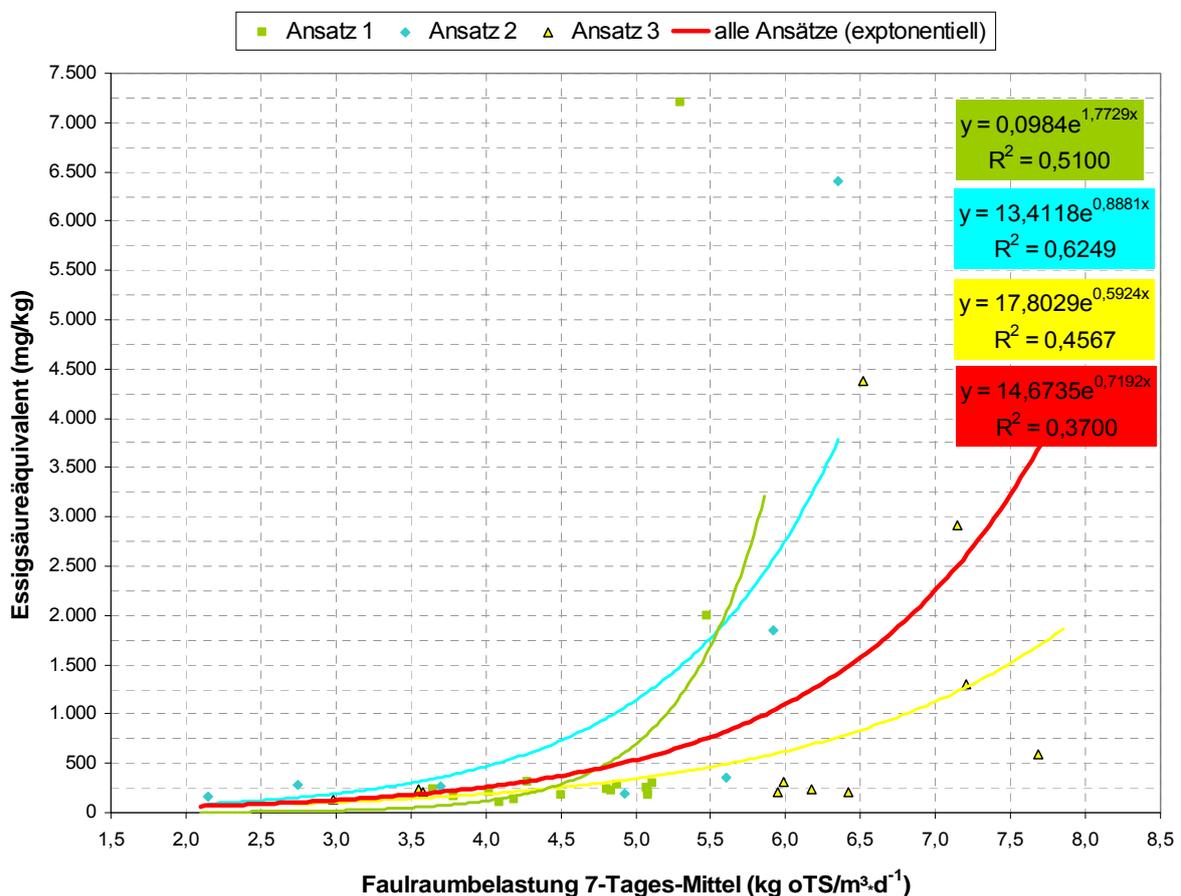


Abbildung 21: Essigsäureäquivalente bei unterschiedlicher Faulraumbelastung

In **Steigerungsversuch 1** führt die Steigerung der Faulraumbelastung über $5,0 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ zu einem deutlichen Anstieg des Essigsäureäquivalents. Geringe Steigerungen der Faulraumbelastung erhöhen das Essigsäureäquivalent erheblich. So lassen sich bei ei-

ner Steigerung der Faulraumbelastung auf 5,3 kg oTS/m³·d⁻¹ Essigsäureäquivalente von bis zu 7.200 mg/kg nachweisen.

In **Steigerungsversuch 2** liegen bis zur Faulraumbelastung von 5,5 kg oTS/m³·d⁻¹ alle gemessenen Essigsäureäquivalente unterhalb von 500 mg je Kilogramm Gärsubstrat. Bei einer weiteren Steigerung der Faulraumbelastung lässt sich eine ähnliche Entwicklung der Essigsäureäquivalente wie in Steigerungsversuch 1 beobachten.

Geringe Steigerungen der Faulraumbelastung oberhalb von 5,5 kg oTS/m³·d⁻¹ reichen aus, um erheblich gestiegene Essigsäureäquivalente im Gärsubstrat festzustellen. So führen Faulraumbelastungen von 5,9 kg oTS/m³·d⁻¹ in diesem Versuch zu Essigsäureäquivalenten von 1.850 mg je Kilogramm Gärsubstrat. Weitere Steigerungen der Faulraumbelastung verursachen Essigsäureäquivalente von bis zu 6.400 mg/kg.

In **Steigerungsversuch 3** bleibt das Essigsäureäquivalent bis zu einer Faulraumbelastung von etwa 6,4 kg oTS/m³·d⁻¹ auf konstant niedrigem Niveau. Eine weitere Steigerung der Faulraumbelastung führt zu einer Zunahme der Streuung der Essigsäureäquivalente. Bei Faulraumbelastungen zwischen 6,5 und 7,25 kg oTS/m³·d⁻¹ liegen die entsprechenden Essigsäureäquivalente zwischen 1.250 und 4.400 mg je Kilogramm Gärsubstrat.

Diese große Streuung der Essigsäureäquivalente ist auf die kurzfristig stark schwankende Substratzufuhr zum Ende dieses Versuchs zurückzuführen, die in die Berechnung des 7-Tage-Mittels der Faulraumbelastung eingeht.

4.3.2.2 Gehalt einzelner flüchtiger Fettsäuren (Gärsäuremuster) im Gärsubstrat

Nachdem im letzten Abschnitt beschrieben wurde, wie sich der Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat (Essigsäureäquivalent) bei einer Steigerung der Faulraumbelastung entwickelt, wird in diesem Abschnitt dargestellt, wie sich der Gehalt der unterschiedlichen flüchtigen Fettsäuren im Gärsubstrat bei einer Erhöhung des Essigsäureäquivalentes verändert, welche einzelnen flüchtigen Fettsäuren also das Essigsäureäquivalent ausmachen.

Abbildung 22 zeigt, welche flüchtigen Fettsäuren bei unterschiedlich hohen Gesamtsäuregehalten (Essigsäureäquivalent) im Gärsubstrat nachweisbar sind. Um eine bessere Darstellbarkeit im Diagramm zu erreichen, ist die Konzentration der flüchtigen Fettsäuren logarithmisch skaliert. Die abgebildeten Trendlinien entstammen einer linearen Schätzfunktion.

Eine Differenzierung zwischen Analysewerten aus den verschiedenen Steigerungsversuchen erfolgt nicht.

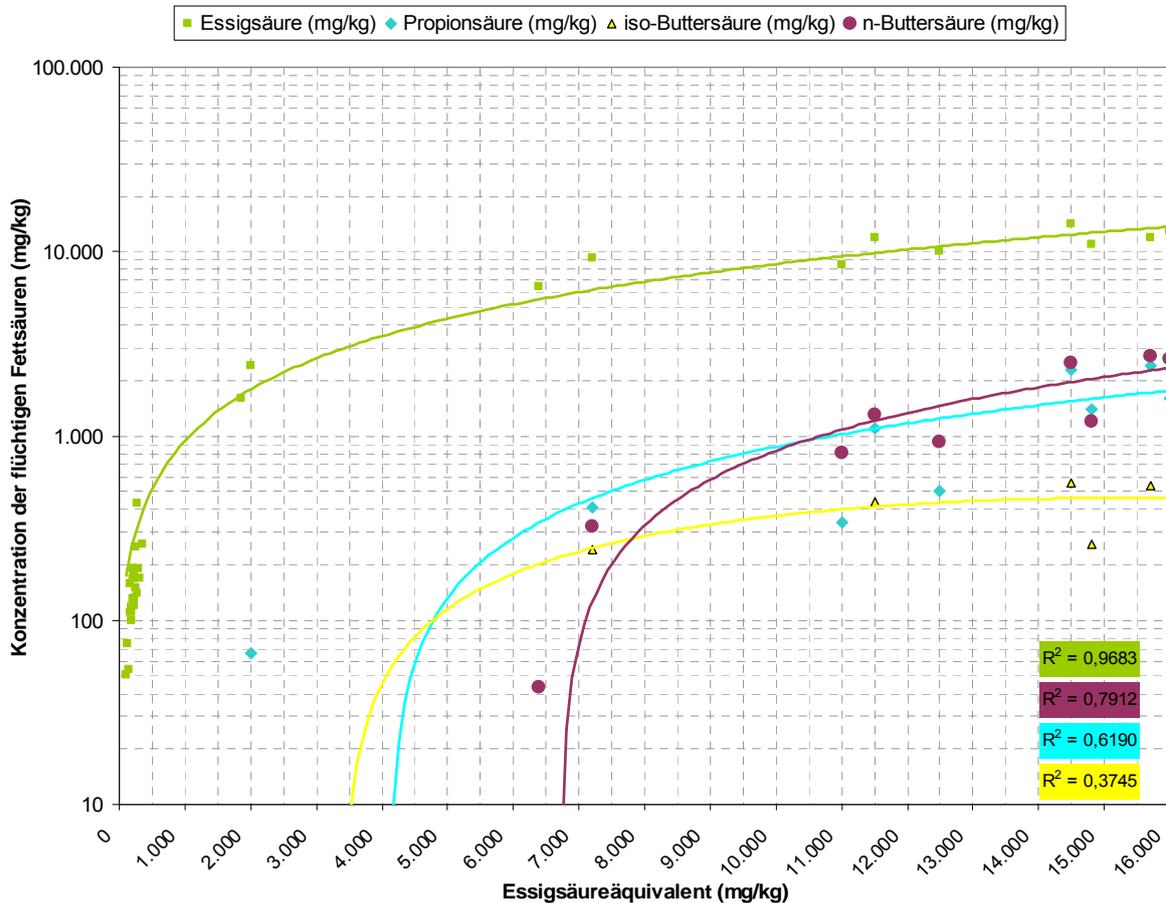


Abbildung 22: Gehalt einzelner flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat in Abhängigkeit vom Essigsäureäquivalent

Bei niedrigem Gesamtsäuregehalt lässt sich ausschließlich Essigsäure im Gärsubstrat nachweisen. Erst bei Gesamtsäuregehalten über 2.000 mg Essigsäureäquivalent je Kilogramm Gärsubstrat tritt Propionsäure auf. Bei steigenden Gesamtsäuregehalten nimmt die Konzentration der Propionsäure weiter zu.

Übersteigt der Gesamtsäuregehalt 6.000 mg Essigsäureäquivalent je Kilogramm Gärsubstrat, wird zunächst n- und dann iso-Buttersäure festgestellt. Der Gehalt an n-Buttersäure erhöht sich bei weiter steigenden Gesamtsäuregehalten sprunghaft und überschreitet bei Essigsäureäquivalenten über 11.000 mg/kg den Gehalt von Propionsäure im Gärsubstrat.

Der iso-Buttersäuregehalt steigt bei Essigsäureäquivalenten zwischen 7.000 mg/kg und 11.000 mg/kg merklich an. Bei höheren Essigsäureäquivalenten ist jedoch keine weitere Steigerung des iso-Buttersäuregehaltes feststellbar.

In allen untersuchten Gärsubstratproben ist der Anteil von Essigsäure am Gesamtgehalt der flüchtigen Fettsäuren am höchsten. In keiner der untersuchten Proben erreicht Propionsäure eine ähnlich hohe Konzentration im Gärsubstrat wie Essigsäure. Entsprechend ist eine Umkehrung des Konzentrationsverhältnisses der beiden flüchtigen Fettsäuren zueinander nicht feststellbar.

4.4 Entwicklung der Effizienz des Gärprozesses in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung

Da neben der Stabilität des Gärprozesses aus wirtschaftlichen Gründen auch eine möglichst hohe Effizienz bei der Vergärung von Bedeutung ist, wurde der Einfluss hoher Faulraumbelastungen auf die spezifische Methanausbeute untersucht.

In Abbildung 23 wird die tägliche spezifische Methanausbeute aller drei durchgeführten Steigerungsversuche in Abhängigkeit von der Faulraumbelastung dargestellt. Wie zuvor, werden die Tageswerte aus den verschiedenen Steigerungsversuchen farblich unterschieden. Sowohl für die Tageswerte der einzelnen Steigerungsversuche, als auch für die Gesamtheit aller Tageswerte werden polynomische Trendlinien angegeben, da diese die beste Kurvenanpassung ermöglichen.

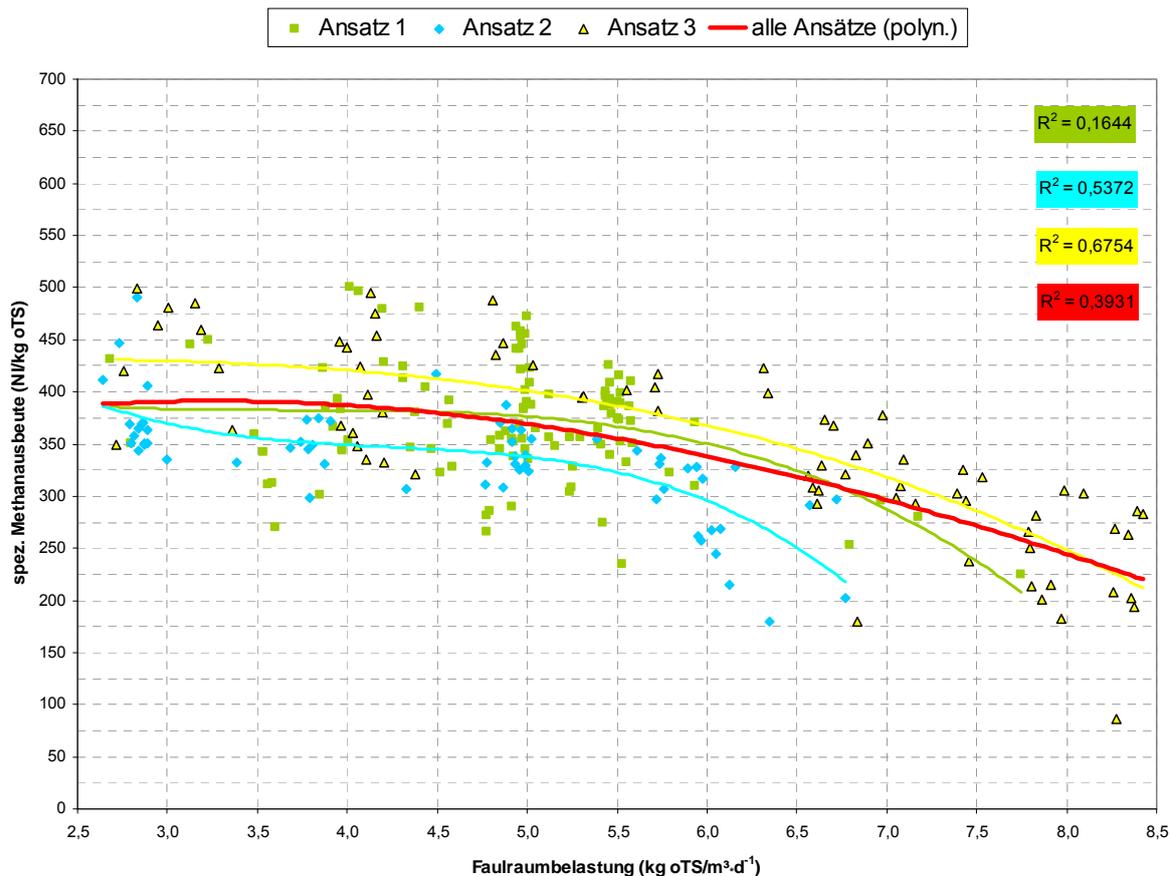


Abbildung 23: Spezifische Methanausbeuten bei unterschiedlicher Faulraumbelastung

Es ist zu erkennen, dass die spezifische Methanausbeute (NI CH₄/kg oTS) mit zunehmender Faulraumbelastung in allen Steigerungsversuchen sinkt. Die Streuung der Werte innerhalb der Ansätze sowie auch zwischen den Ansätzen ist hoch und nimmt mit steigender Faulraumbelastung in den Versuchen 1 und 2 weiter zu.

In **Steigerungsversuch 1** streut die spezifische Methanausbeute bei jeweils gleicher Faulraumbelastung am stärksten. Die polynomische Trendlinie zeigt eine annähernd konstante spezifische Methanausbeute von 375 bis 380 NI CH₄/kg oTS bis zu einer Faulraumbelastung von 5,0 kg oTS/m³·d⁻¹. Wird die Faulraumbelastung über 5,0 kg oTS/m³·d⁻¹ gesteigert, nimmt die Häufigkeit niedrigerer spezifischer Methanausbeuten zu. Bei einer Faulraumbelastung über 6,5 kg oTS/m³·d⁻¹ liegen die ermittelten spezifischen Methanausbeuten allesamt unter 300 NI CH₄/kg oTS.

In **Steigerungsversuch 2** streuen die ermittelten spezifischen Methanausbeuten weniger stark als in Versuch 1. Es ist eine Abnahme der spezifischen Methanausbeute bei einer Steigerung der Faulraumbelastung von 2,7 auf 3,4 kg oTS/m³·d⁻¹ erkennbar. Bei Faulraumbelastungen zwischen 3,5 und 4,5 kg oTS/m³·d⁻¹ ist die Streuung der spezifischen Methanausbeuten gering. Durchschnittlich wird eine spezifische Methanausbeute von etwa 350 NI CH₄/kg oTS erreicht. Bei einer Steigerung der Faulraumbelastung über 4,5 kg oTS/m³·d⁻¹ sinkt die spezifische Methanausbeute zunächst langsam, bei einer weiteren Steigerung über 5,0 kg oTS/m³·d⁻¹ stark ab. Bei Faulraumbelastungen über 6,0 kg oTS/m³·d⁻¹ werden fast ausschließlich Methanausbeuten unter 275 NI CH₄/kg oTS erzielt.

Die angegebenen spezifischen Methanausbeuten sind im **Steigerungsversuch 3** höher als in den Versuchen 1 und 2. Bei einer Faulraumbelastung von 3 kg oTS/m³·d⁻¹ liegt die Mehrzahl der Messwerte für die spezifische Methanausbeute über 450 NI CH₄/kg oTS, bei einer Steigerung der Faulraumbelastung nimmt die spezifische Methanausbeute stetig ab. Konstante spezifische Methanausbeuten bei mittleren Faulraumbelastungen, wie sie in den Versuchen 1 und 2 beobachtet werden konnten, sind im dritten Versuch nicht zu erkennen. Die Streuung der Werte für die spezifische Methanausbeute nimmt bei hohen Faulraumbelastungen weniger stark zu als in den beiden anderen Versuchsansätzen. Bei Faulraumbelastungen über 6,5 kg oTS/m³·d⁻¹ lässt sich ein Absinken der spezifische Methanausbeuten feststellen, welches sich auch bei einer weiteren Steigerung der Faulraumbelastung fortsetzt.

5 DISKUSSION

Fast 75 % der landwirtschaftlichen Biogasanlagen werden mit Faulraumbelastungen unter 3 kg oTS/m³·d⁻¹ betrieben [WEILAND, RIEGER, EHRMANN, HELFRICH, KISSEL, MELCHER, 2005; DAHLHOFF 2007]. Im Zusammenhang mit einer angestrebten Erhöhung der elektrischen Anlagenleistung, die immer auch eine Steigerung der Substratzufuhr erforderlich macht, stellt sich für die Betreiber von Biogasanlagen die Frage, wie viel Biogas aus dem vorhandenen Gärvolumen erzeugt werden kann, und wie weit die Faulraumbelastung im Gärbehälter dafür gesteigert werden kann, ohne prozessbiologische Probleme zu provozieren.

Die durchgeführten Versuche ermöglichen Aussagen dazu, bis zu welcher Faulraumbelastung bei der kontinuierlichen Vergärung von Maissilage ein stabiler Gärprozess möglich ist, und welche unter Praxisbedingungen feststellbaren Parameter beginnende Prozessstörungen ankündigen. Zudem wurde der Frage nachgegangen, ob sich eine Steigerung der Faulraumbelastung auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt.

Nachdem die Versuchsergebnisse dargestellt wurden, sollen sie in diesem Abschnitt diskutiert werden.

5.1 Maximal mögliche Faulraumbelastung in den durchgeführten Steigerungsversuchen

Die Steigerung der Faulraumbelastung über einen anlagenindividuell zu bestimmenden Grenzwert hinaus führt zu einer Abnahme der Stabilität des Gärprozesses. Diese lässt sich dadurch erklären, dass bei zunehmendem Substratangebot die Umsetzung in den ersten Stufen des anaeroben Abbauprozesses zu organischen Säuren relativ schnell angepasst werden kann. Aufgrund längerer Generationszeiten bei den methanogenen Bakterien ist die Steigerung der Umsetzung der flüchtigen Fettsäuren nicht in der gleichen Geschwindigkeit möglich. Das daraufhin eintretende Ungleichgewicht zwischen Säureproduktion und Säureabbau führt zu einer sich selbst beschleunigenden Hemmung des anaeroben Abbauprozesses, an dessen Ende häufig die Übersäuerung des Gärsubstrates („Umkippen“) steht, wodurch der Gärprozess zum Erliegen kommt [BISCHOFF, 2007].

Darüber hinaus führt eine moderate Steigerung der Faulraumbelastung, möglicherweise auch unterhalb des aus Gründen der Prozessstabilität relevanten Grenzwertes, zu einer verringerten Effizienz der Vergärung. Diese äußert sich in einer verringerten spezifischen Biogausbeute bzw. einer verringerten spezifischen Methanausbeute aus dem eingesetzten Substrat [MÄHNERT, 2007].

Aus Sicht des landwirtschaftlichen Biogasanlagen-Betreibers haben beide Effekte eine hohe Relevanz. Das Umkippen des Gärprozesses ist aus wirtschaftlichen Gründen unbedingt zu vermeiden, weshalb die Grenze der eintretenden Prozessinstabilitäten keinesfalls überschritten werden sollte.

Besonders bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe, die hohe Substratkosten verursachen, ist der Biogasanlagen-Betreiber im Sinne einer wirtschaftlichen Biogasproduktion darüberhinaus gezwungen, eine möglichst hohe Effizienz bei der Vergärung dieser Substrate zu erreichen. Es kann vor diesem Hintergrund also sinnvoll sein, nicht die aus prozessbiologischer Sicht maximal mögliche Faulraumbelastung, sondern die Optimierung der Methanausbeute anzustreben [MÄHNERT, 2007].

In der Literatur wird die mögliche Faulraumbelastung bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe mit bis zu $4 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ angegeben [JÄKEL, 2000; GRUBER ET AL., 2004; DÖHLER ET AL., 2005]. In der Praxis werden Biogasanlagen allerdings häufig mit wesentlich niedrigeren Faulraumbelastungen betrieben [WEILAND, RIEGER, EHRMANN, HELFRICH, KISSEL, MELCHER, 2005; DAHLHOFF, 2007].

In den drei durchgeführten Steigerungsversuchen wurde die Faulraumbelastung im Gärbehälter über längere Zeiträume soweit gesteigert, bis aufgrund der Überlastung des Gärprozesses Instabilitäten eintraten, die schließlich in allen drei Versuchsansätzen zum „Umkippen“ der Gärprozesse führten.

Eine Steigerung der Faulraumbelastung bis $5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ führte in keinem der Versuche zu einer feststellbaren Verschlechterung der Prozessstabilität. Die Höhe der Faulraumbelastung, die letztlich zu einer Prozesshemmung bzw. schließlich zu einem „Umkippen“ des Gärprozesses führte, war allerdings in den drei Steigerungsversuchen unterschiedlich und lag zwischen $5,5$ und $7,7 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$. Der wichtigste Grund für diese unterschiedliche kritische Faulraumbelastung in den drei Steigerungsversuchen ist vermutlich die nicht immer gleichmäßig erfolgte Substratzufuhr in den Fermenter, die besonders in Steigerungsversuch 3 beobachtet wurde.

Die technischen Voraussetzungen sowie die Art des eingesetzten Substrats waren bei allen Steigerungsversuchen gleich. Die Versuche wurden im halbtechnischen Maßstab durchgeführt und mit praxisüblichen Mess- und Analyseverfahren überwacht. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zu anderen Versuchen dar, die zu vergleichbaren Fragestellungen durchgeführt wurden [vgl. GRONAUER, SCHLATTMANN, SPECKMAIER, METZNER, 2005; MÄHNERT, 2007]. Allerdings konnten die Steigerungsversuche aufgrund der verwendeten Anlagentechnik nicht mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt werden wie Versuche unter Laborbedingungen. Insbesondere die Substratdosierung in die Fermenter ließ sich nicht so ex-

akt einstellen, wie es wünschenswert gewesen wäre, wodurch sich letztlich auch die beschriebenen Schwankungen bei der täglich dosierten Substratmasse ergaben.

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, dass es möglich ist, die Vergärung nachwachsender Rohstoffe mit Faulraumbelastungen zu betreiben, die deutlich höher sind, als in Praxis-Biogasanlagen derzeit üblich [WEILAND, 2005; DAHLHOFF, 2007].

Darüber hinaus verdeutlichen die Versuchsergebnisse, dass Höchstgrenzen für Faulraumbelastungen, die einen stabilen Gärprozess noch sicherstellen, nicht pauschal festgelegt werden können. Neben der Anlagentechnik und der Art der eingesetzten Substrate [GRUBER, 2004; LINKE, MÄHNERT, 2005; EDER, SCHULZ, 2006] beeinflusst auch die Gleichmäßigkeit der Dosierung die Stabilität im Gärprozess und somit die Höhe der kritischen Faulraumbelastung. Insbesondere dieser Aspekt ist für den praktischen Betrieb einer Biogasanlage von Bedeutung, da die Dosiergenauigkeit und die Zusammensetzung der Substratration nicht immer ausreichend beachtet werden [KEITLINGHAUS, 2007].

Um sich bei der Steigerung der Faulraumbelastung an die anlagenindividuelle Höchstgrenze „heranzutasten“, ohne die Stabilität des Gärprozesses zu gefährden, ist es notwendig zu wissen, welche praxisrelevanten Parameter eine bevorstehende Prozessstörung frühzeitig und zuverlässig ankündigen.

Aus Sicht des Biogasanlagen-Betreibers muss der „ideale Prozessparameter“ zuverlässig und kostengünstig zu ermitteln sein und schnell zu Verfügung stehen.

Vor diesem Hintergrund wurden einige praxisübliche Parameter im Zeitraum des „Umkippen“ des Gärprozesses untersucht, um so festzustellen, ob sie sich als Parameter für die Prozesskontrolle eignen und das bevorstehende „Umkippen“ des Gärprozesses zuverlässig ankündigen.

Methananteil im Biogas

Die Biogaszusammensetzung wird mittlerweile auf den meisten Biogasanlagen kontinuierlich analysiert und somit der Methananteil im Biogas festgestellt. Mit der entsprechenden Messtechnik und bei gegebenenfalls regelmäßiger Kalibrierung dieser Geräte erfolgt die Bestimmung des Methangehaltes mit ausreichend hoher Genauigkeit. Zudem ist die Messung kostengünstig.

Im Steigerungsversuch 1 entwickelte sich der Methananteil im Biogas im Zeitraum der Prozessstörung wie in der Literatur beschrieben [MITTERLEITNER, 1999; LEMMER, PREIBLER, 2006]. Wegen der Überlastung des Gärprozesses und der dadurch verursachten beginnenden Versäuerung des Gärsubstrates wurde die Methanbildung gehemmt. Dadurch stieg der CO₂-Anteil im Biogas und der Methananteil verringerte sich bis zum Zeitpunkt des „Umkippen“ auf unter 50 %.

Das Absinken des Methananteils im Steigerungsversuch 1 verlief stetig und war mit praxisüblicher Messtechnik feststellbar. Ein Biogasanlagenbetreiber hätte aus der Entwicklung des Methananteils die Schlussfolgerung ziehen können und müssen, dass eine Störung des Gärprozesses vorliegt. Bei entsprechender Reaktion hätte ein „Umkippen“ des Gärprozesses verhindert werden können.

In den Steigerungsversuchen 2 und 3 entwickelte sich der Methananteil im Biogas während der Prozessstörung weniger eindeutig als im Versuch 1. Die beobachteten Schwankungen des Methananteils im Biogas sind auf die nicht gleichmäßige Substratzufuhr während des Zeitraums der Prozessstörung zurückzuführen. Die Unterbrechung der Substratzufuhr führte dazu, dass gebildete überschüssige Säuren durch Acetogenese und Methanogenese abgebaut werden konnten. Die Methanbildung führte zur Bindung des freien Kohlendioxids im Biogas. Hydrolyse und Acidogenese liefen in diesen Phasen nur beschränkt ab, da dem Prozess keine neuen Substrate zugeführt wurden. Die CO₂-Freisetzung war dadurch reduziert. Daher stieg in diesen Phasen ohne Fütterung des Fermenters der Methananteil im Biogas an. Aus dessen Entwicklung ist es in den Steigerungsversuchen 2 und 3 daher schwierig, einen Hinweis auf das bevorstehende „Umkippen“ des Gärprozesses abzuleiten. Vielmehr könnte die schwankende Entwicklung des Methananteils unter Praxisbedingungen den Anlagenbetreiber zu einer abwartenden Haltung veranlassen, die letztlich zum „Umkippen“ des Gärprozesses beitragen würde.

Weil der Methangehalt im Biogas, insbesondere bei hoher Faulraumbelastung, von der Substratzufuhr in den Fermenter abhängig ist, ist seine Aussagekraft als Parameter zur Prozesskontrolle begrenzt. Nur bei sehr gleichmäßiger Substratzufuhr, wie es im Steigerungsversuch 1 der Fall war, entwickelt sich der Methangehalt in einer Weise, die frühzeitig eine anstehende massive Prozessstörung erkennen lässt. Auch dann ist dazu eine kontinuierliche Messung der Biogaszusammensetzung mit zuverlässiger Analysetechnik notwendig.

Flüchtige Fettsäuren

Der Anstieg des Gehaltes flüchtiger Fettsäuren im Gärsubstrat in Folge einer Prozessstörung ist prozessbiologisch vorgegeben und unstrittig. Aufgrund der Akkumulation einzelner flüchtiger Fettsäuren lassen sich Rückschlüsse darauf ziehen, in welcher Phase des anaeroben Abbauprozesses eine Prozesshemmung vorliegt. Während hohe Essigsäurekonzentrationen auf eine Hemmung in der Methanogenese hindeuten, können hohe Konzentrationen länger-kettiger Fettsäuren ein Hinweis darauf sein, dass vorgeschaltete Stufen des Abbauprozesses nicht ungestört ablaufen [BISCHOFF, 2007].

Für die drei durchgeführten Steigerungsversuche lassen sich aus der Entwicklung der einzelnen Fettsäurekonzentrationen während der Prozessstörung folgende Schlussfolgerungen ziehen:

Die Gesamtsäuregehalte unterscheiden sich zwischen den drei Versuchen zum Zeitpunkt des „Umkippen“ sehr deutlich von einander. In den Versuchen 1 und 3 wurden zu diesem Zeitpunkt Essigsäureäquivalente von 6.700 bzw. 6.300 mg/kg gemessen. Im Versuch 2 hingegen betrug das Essigsäureäquivalent beim Zusammenbrechen des Gärprozesses nur 2.800 mg/kg. Während bei Werten wie in den Versuchen 1 und 3 durchaus ernsthafte Prozessstörungen zu erwarten sind, scheint das Essigsäureäquivalent im Versuch 2 sehr niedrig zu sein. In der Praxis werden Biogasanlagen mit höheren Essigsäureäquivalenten stabil betrieben [BISCHOFF, 2007].

Auch bei der Betrachtung der Entwicklung der einzelnen flüchtigen Fettsäuren sind Unterschiede zwischen den Versuchen 1 und 3 einerseits und dem Versuch 2 andererseits zu erkennen.

In den Versuchen 1 und 3 akkumuliert sich der Gehalt der einzelnen Säuren in der Reihenfolge Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure. Der Gehalt an Essigsäure entwickelt sich mit Abstand am rasantesten. Dies deutet daraufhin, dass von der Prozesshemmung zunächst die Methanogenese betroffen war, wodurch der Essigsäureabbau gehemmt wurde. In einer daraufhin einsetzenden Kettenreaktion wurden die vorgeschalteten Abbaustufen ebenfalls betroffen, dies führte zu der beschriebenen Anhäufung der übrigen flüchtigen Fettsäuren.

Im Versuch 2 erhöht sich zunächst die Konzentration der Essigsäure. Anschließend tritt Buttersäure im Gärsubstrat auf, Propionsäure wird erst später nachweisbar. Diese Beobachtung lässt die Interpretation zu, dass der Abbauprozess innerhalb sehr kurzer Zeit in verschiedenen Prozessstufen gehemmt wurde. Die Bildung von Propionsäure wurde dadurch reduziert, wodurch auch der Gehalt von Essigsäure weniger stark anstieg als in den Versuchen 1 und 3. Die übliche Akkumulation der Propionsäure trat somit erst ein, nachdem die Methanogenese vollständig zu Erliegen gekommen war.

Aus den Beobachtungen lässt sich die Interpretation ableiten, dass die Bildung der einzelnen flüchtigen Fettsäuren vom Umfang der Prozesshemmung beeinflusst wird. Eine Orientierung an absoluten Grenzwerten für die Konzentration der verschiedenen Fettsäuren ist für die Beurteilung des Gärprozesses somit nicht hilfreich.

Als Indiz für eine vorhandene Prozessstörung im Gärsubstrat wird gelegentlich eine Umkehrung des Konzentrationsverhältnisses zwischen Essigsäure und Propionsäure genannt [MARCHAIM, KRAUSE, 1993; LEMMER, PREIBLER, 2006]. Diese Entwicklung konnte in keinem der durchgeführten Versuche beobachtet werden.

Während des gesamten Versuchszeitraums bis zum Zeitpunkt nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses war die Konzentration der Essigsäure im Gärsubstrat in allen durchgeführten Versuchen deutlich höher als die Propionsäurekonzentration. Zum Zeitpunkt des „Umkippens“ war die Essigsäurekonzentration im Versuch 1 etwa 26-mal und im Versuch 3 fast 17-mal höher als die Propionsäurekonzentration. Nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses näherte sich dieses Verhältnis zwar an, betrug im Versuch 1 aber noch immer 6:1 und im Versuch 3 etwa 8:1. Im Steigerungsversuch 2 war das Verhältnis der Essigsäurekonzentration zur Propionsäurekonzentration zehn Tage nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses noch bei 20:1.

Die Umkehrung der Konzentrationsverhältnisse zwischen Essig- und Propionsäure ist zwar ein sicheres Indiz für eine Prozessstörung, weil sie auf einen weitgehenden Zusammenbruch der Methanogenese hinweist. Die Beobachtungen aus den Steigerungsversuchen lassen aber die Schlussfolgerung zu, dass eine Prozessstörung auch ohne diese Konzentrationsverschiebung zum „Umkippen“ des Gärprozesses führen kann. Dies ist dann der Fall, wenn auch die frühen Prozessstufen gehemmt werden und daraufhin die Methanbildung zusammenbricht, ohne dass es zu einer Akkumulation der Propionsäure kommt.

Buttersäure wurde in allen Versuchen nur in geringer Konzentration nachgewiesen. In den Versuchen 1 und 3 betrug der Gehalt zum Zeitpunkt des „Umkippens“ des Gärsubstrates rund 80 bzw. 120 mg/kg. Die Konzentrationen begannen erst wenige Tage zuvor zu steigen. Im Versuch 2 lag der Buttersäuregehalt zum Zeitpunkt des „Umkippens“ noch unterhalb der Nachweisgrenze. Parallel zum Anstieg der Propionsäurekonzentration erhöhte sich im Versuch 2 die Buttersäurekonzentration vier Tage nach dem „Umkippen“ explosionsartig. Zu diesem Zeitpunkt verringert sich die Acetatbildung, was zu einer Akkumulation der Propionsäure und schließlich auch der Buttersäure führt.

Um aus den Analyseergebnissen der flüchtigen Fettsäuren eine Beurteilung des Zustandes des Gärprozesses ableiten zu können, ist es notwendig, diese Werte richtig zu interpretieren. Das ist aus zwei Gründen nicht immer möglich:

1. Verwendung unterschiedlicher Bestimmungsmethoden:

Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren werden in der Praxis zahlreiche unterschiedliche Methoden mit unterschiedlicher Zuverlässigkeit verwendet, die teilweise eine identische Nomenklatur für die ermittelten Kennzahlen verwenden. Eine Interpretation der Kennzahlen wird dadurch erschwert und ein Vergleich der Kennzahlen unterschiedlicher Herkunft unmöglich.

2. Unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten im Gärsubstrat:

Die Akkumulation der Säuren in den durchgeführten Steigerungsversuchen, wie sie insbesondere in Versuch 2 aufgetreten ist, lässt auf eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit schließen. Diese ist möglicherweise abhängig vom Gärvolumen, in dem die Prozesse ablaufen [BISCHOFF, 2007]. Sicher hat aber die Art der Prozesshemmung Einfluss darauf, welche Stufen des Abbauprozesses gehemmt werden. Bei einer umfangreichen Hemmung mehrerer Abbaustufen läuft die Prozessstörung mit hoher Geschwindigkeit bis zum „Umkippen“ des Gärprozesses ab. Auch unter praktischen Bedingungen muss daher mit unterschiedlich schnell ablaufenden Prozessstörungen gerechnet werden.

Lässt sich im Gärsubstrat keine Akkumulation von Propion- oder Buttersäure nachweisen, ist das kein ausreichendes Indiz dafür, dass der Gärprozess ungehemmt abläuft. Sind allerdings längerkettige Fettsäuren im Gärsubstrat in nennenswerter Konzentration vorhanden, dann ist dies immer ein Hinweis auf eine Störung der nachgeschalteten Abbaustufen.

Die Orientierung an pauschalen Grenzwerten für einzelne flüchtige Fettsäuren oder den Gesamtgehalt flüchtiger Fettsäuren hilft für die Prozesskontrolle aus den genannten Gründen nicht weiter.

Für die Kontrolle des Gärprozesses mit Hilfe des Gehaltes flüchtiger Fettsäuren kommt am ehesten die Interpretation eines anlagenindividuellen Trends in Frage. Mit Hilfe regelmäßiger Analysen nach immer gleichem Verfahren wird dabei ein anlagenindividueller Standardwert für die verwendeten Kennzahlen ermittelt. Welches Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes der flüchtigen Fettsäuren dabei zum Einsatz kommt, ist zweitrangig, sofern seine analytische Zuverlässigkeit (Wiederholbarkeit) gewährleistet ist. Weicht der Gehalt einzelner flüchtiger

Fettsäuren oder deren Gesamtgehalt von diesem ermittelten Standardwert ab, so ist dies ein Hinweis auf eine Störung im Gärprozess.

Um die Entwicklung einzelner Messwerte verfolgen zu können und mit Hilfe dieser Trendbeobachtung den prozessbiologischen Zustand des Fermenters beurteilen zu können, ist daher eine regelmäßige Beprobung des Gärsubstrates notwendig. Insbesondere in Zeiten der Prozessstörung erfordert dies eine hohe Analysefrequenz, um die teilweise schnell ablaufenden Veränderungen der Säuregehalte im Gärsubstrat rechtzeitig zu erfassen und daraus die richtigen Schlussfolgerungen zu ziehen.

pH-Wert

Der Vorteil des pH-Wertes ist seine kostengünstige und schnelle Ermittlung, die zum Teil auch online erfolgen kann [TIPPE, 2006]. Wird der pH-Wert mit zuverlässiger Messtechnik in hoher Frequenz und auf immer gleiche Weise gemessen, dann hat er bei Biogasanlagen mit geringer Pufferkapazität im Gärsubstrat eine Berechtigung als Parameter zur Prozesskontrolle. Ist im Gärsubstrat eine hohe Pufferkapazität vorhanden, dann ist die Aussagekraft des pH-Wertes als Prozessparameter stark begrenzt, weil Reaktionen auf steigende Säuregehalte verzögert werden [WELLINGER ET AL., 1991; SCHULZ, EDER, 2006; BISCHOFF, 2007].

Bei den durchgeführten Steigerungsversuchen wurde zur Fütterung ausschließlich Maissilage verwendet. Gülle wurde lediglich mit dem Inokulum beim Anfahren der einzelnen Versuche eingesetzt. Die Pufferkapazität im Gärsubstrat wurde somit im laufenden Versuch nicht stabilisiert bzw. erhöht.

In den durchgeführten Steigerungsversuchen war der pH-Wert für die Prozesskontrolle in den Versuchen 1 und 3 hilfreich, weil im Zeitraum der Prozessstörung ein kontinuierliches und deutliches Absinken des pH-Wertes erkennbar war. Im Versuchen 2 reagierte der pH-Wert verzögert. Der niedrige Gesamtsäuregehalt einerseits und die vermutlich noch vorhandene Pufferkapazität andererseits verzögerten ein Absinken des pH-Wertes. Erst als die Pufferkapazität aufgrund der verstärkten Säureakkumulation erschöpft war, begann der pH-Wert zu sinken. Die Differenz zwischen dem pH-Wert am Tag des „Umkippen“ und dem Ausgangswert zehn Tage zuvor war gering, und somit mit praxisüblichen Messverfahren kaum sicher festzustellen.

Die Aussagekraft des pH-Wertes war in den durchgeführten Versuchen begrenzt. Eine ausreichende Zuverlässigkeit als Prozessparameter lässt sich aus den Versuchen für den pH-Wert mithin nicht ableiten.

Spezifische Methanausbeute

Für die Feststellung der Prozessstörung kann die spezifische Methanausbeute gegenüber den anderen dargestellten Parametern keinen Vorteil bieten, weil sie das Ergebnis einer Verrechnung verschiedener Parameter ist. Hinsichtlich der Verfügbarkeit und der Zuverlässigkeit ist sie deshalb von der Qualität der Ausgangswerte abhängig.

5.2 Der Einfluss hoher Faulraumbelastungen auf die Effizienz des Gärprozesses

Der Zusammenhang zwischen Faulraumbelastung und spezifischer Biogasausbeute wurde in der Literatur an verschiedenen Stellen beschrieben [vgl. Abschnitt 2.3.2.2]. LINKE und MÄHNERT [2005] haben in Versuchen zur Steigerung der Faulraumbelastung mit unterschiedlichen Substraten festgestellt, dass die spezifische Biogasausbeute bei der Monovergärung von Maissilage von 830 NI/kg oTS bei einer Faulraumbelastung von $1 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ auf 670 NI/kg oTS bei einer auf $3 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gesteigerten Faulraumbelastung absinkt, was einer Verschlechterung von knapp 20 % entspricht. Angaben zur Veränderung des Methananteils im Biogas, die eine Ableitung der spezifischen Methanausbeute zulassen würden, werden an dieser Stelle nicht gemacht.

Versuche, die an der BAYERISCHEN LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFT [GRONAUER, SCHLATTMANN, SPECKMAIER, METZNER, 2005] durchgeführt wurden, zeigten, dass bei der Monovergärung von Maissilage eine Steigerung der Raumbelastung von 1,5 auf 2,4 $\text{kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ zu einer Verringerung der spezifischen Methanausbeute um 15 % führt.

Laut DÖHLER ET AL. [2005] muss bei einer Steigerung der Faulraumbelastung von 1 auf 3 $\text{kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ mit einer Verringerung der spezifischen Gasausbeute um 20 % gerechnet werden. Eine Angabe zur Veränderung des Methananteils im Biogas (spezifische Methanausbeute) wird allerdings nicht gemacht.

Da sich der Aufbau der genannten Versuche, das Vorgehen bei der Steigerung der Faulraumbelastung oder die verwendeten Substrate von den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Steigerungsversuchen unterscheiden, ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nicht sichergestellt.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zur spezifischen Methanausbeute aus den eigenen Steigerungsversuchen fällt auf, dass die ermittelten Tageswerte in den einzelnen Versuchen, auch bei gleicher Faulraumbelastung, stark streuen. Zudem sind die angegebenen Werte

recht hoch und liegen über dem Erwartungswert, der sich aufgrund der eingesetzten Substrate ergibt.

Die Streuung der Tageswerte erklärt sich dadurch, dass die tägliche Methanbildung auf die jeweilige Faulraumbelastung des entsprechenden Versuchstages bezogen wurde. Zum Teil wirken sich Schwankungen in der Substratzufuhr an den Vortagen auf die spezifische Methanausbeute aus, da ein Teil der Gasbildung aus jenen Substraten stammt.

Die hohe angegebene Methanausbeute ist auf einen konstruktionsbedingten Messfehler bei der Gasvolumenerfassung zurückzuführen. Die Gasmenge wurde dadurch überschätzt, was sich letztlich auch auf die angegebene Methanausbeute auswirkt. Da dieser Fehler bei allen Messungen in gleicher Weise auftrat und für die angestellte Betrachtung nicht absolute Werte, sondern Veränderungen bei der Methanausbeute infolge gesteigerter Faulraumbelastungen von Interesse sind, wird angenommen, dass der Messfehler keine nennenswerten Auswirkungen hat.

Ein negativer Einfluss der gesteigerten Faulraumbelastungen auf die Methanausbeute, wie er in der Literatur beschrieben wird, konnte in den durchgeführten Versuchen ebenfalls festgestellt werden. Allerdings ist dieser Einfluss bis zu einer Faulraumbelastung von $4,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gering. Erst bei höheren Faulraumbelastungen, die negative Auswirkungen auf die Prozessstabilität haben, findet ein nennenswerter Rückgang der Methanausbeute statt.

6 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

Obwohl der Betrieb einer Biogasanlage bei Faulraumbelastungen möglich ist, die deutlich höher sind, als die derzeit in der Praxis üblichen, ist eine Steigerung der Faulraumbelastung nicht risikolos. Allgemeingültige Aussagen dazu, bis zu welcher Höhe eine Steigerung der Faulraumbelastung ohne negative Konsequenzen für die Stabilität des Gärprozesses möglich ist, lassen sich auch anhand der durchgeführten Versuche nicht treffen.

Die Versuche haben gezeigt, dass verschiedene Faktoren Einfluss darauf haben, wie hoch die kritische Faulraumbelastung ist. Das bedeutet, dass in jedem Einzelfall ein „Herantasten“ an diese anlagenindividuelle Grenze notwendig ist, mit dem Ziel, die kritische Faulraumbelastung zu erkennen, bevor eine Instabilität im Gärprozess auftritt, die erhebliche wirtschaftliche Konsequenzen haben könnte. Dazu müssen zuverlässige Parameter ausgewertet und richtig interpretiert werden.

Mit den hier untersuchten Parametern lassen sich unterschiedlich gute Hinweise auf den Zustand des Gärprozesses gewinnen.

Messwerte, die in der Biogasanlage festgestellt werden (z.B. Methangehalt, pH-Wert), haben den Vorteil, preiswert und schnell verfügbar zu sein. Insbesondere bei modernen Biogasanlagen werden diese Werte häufig online gemessen und stehen daher für die Interpretation der Prozessstabilität ständig zur Verfügung. Allerdings zeigt der Versuch auch, dass die Aussagekraft dieser Messwerte von verschiedenen Umständen beim Betrieb der Biogasanlage, beispielsweise durch schwankende Substratzufuhr, beeinträchtigt wird.

Eine zufriedenstellende Aussagekraft lassen, bei entsprechender Auswahl des Analyseverfahrens, Gärsubstratanalysen zur Ermittlung des Gehaltes der flüchtigen Fettsäuren erwarten. Dafür ist, insbesondere bei zügig ablaufenden Prozessstörungen, allerdings eine recht hohe Analysefrequenz, die entsprechende Kosten verursacht, notwendig. Zudem hängt der Nutzen der Analyseergebnisse für die Beurteilung des Gärprozesses wesentlich auch davon ab, wie schnell sie dem Biogasanlagen-Betreiber zur Verfügung stehen.

Als alleiniger Parameter ist aus den genannten Gründen jedoch keiner der hier Verwendeten ausreichend zuverlässig, um damit die Prozessbiologie sicher zu überwachen oder bis an die Belastungsgrenze zu führen. Ein Ranking der untersuchten Messwerte hinsichtlich ihrer Eignung zur Prozesskontrolle ist aus den genannten Gründen nicht pauschal möglich, sondern hängt wesentlich von den Bedingungen ab, unter denen die einzelnen Parameter ermittelt werden.

Solange ein „Generalparameter“, der jederzeit zuverlässig Auskunft über den Zustand des Gärprozesses geben kann, nicht gefunden ist, muss davon abgeraten werden, sich bei der Prozesskontrolle auf die Interpretation einzelner Parameter zu verlassen.

Abbildung 24 zeigt, dass verschiedene Parameter zur Beurteilung der Stabilität des Gärprozesses herangezogen werden können. Die Zuverlässigkeit der Prozesskontrolle steigt mit der Anzahl der dazu verwendeten Einzelparameter.

Die Aussagekraft der Messwerte lässt sich durch eine begleitende Auswertung wichtiger Anlagendaten (Betriebstagebuch) erhöhen, weil so die Einordnung einzelner Ereignisse in einen Gesamtkontext möglich wird. Dazu ist eine hohe Qualität der Ausgangsdaten notwendig, die sich durch detaillierte Datenaufzeichnungen und hochwertige Messtechnik erreichen lässt.

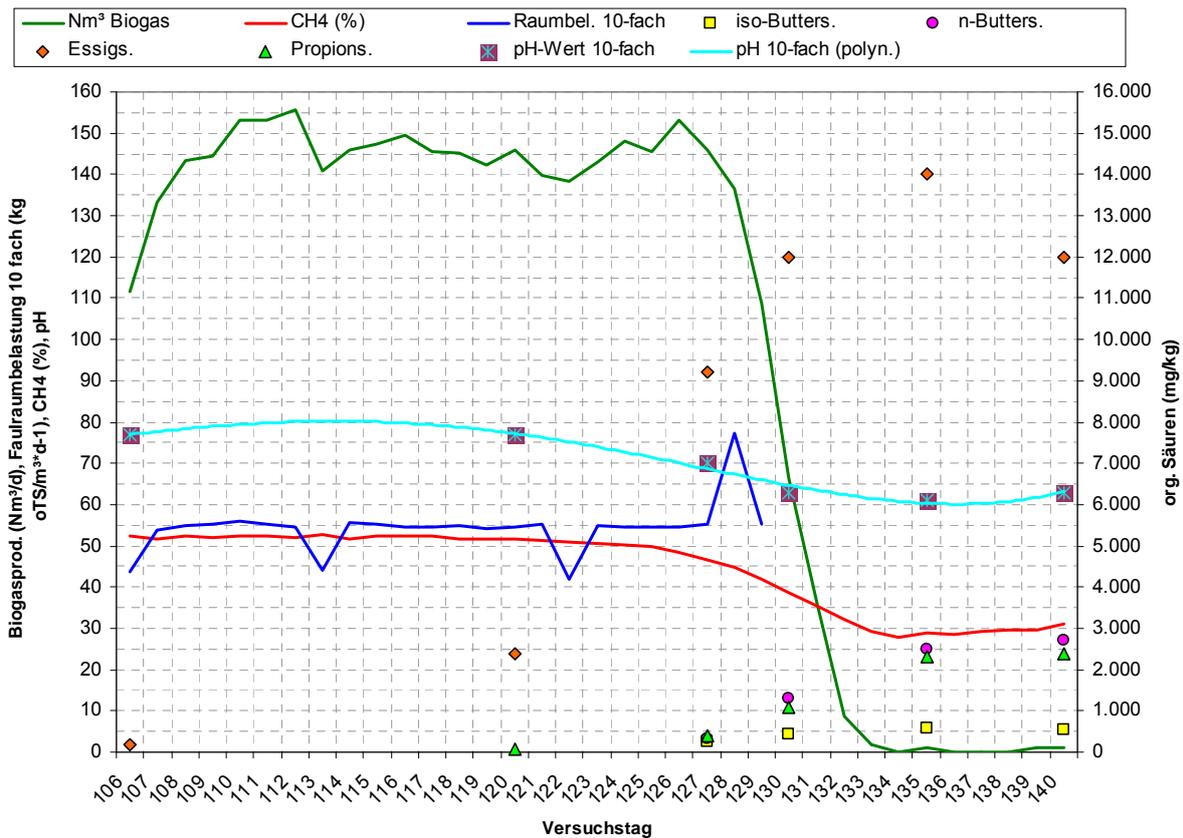


Abbildung 24: Verlauf der Prozessstörung in Steigerungsversuch 1

Obwohl keiner der verschiedenen Messwerte für sich allein betrachtet eine ausreichend hohe Sicherheit bei Prozesskontrolle erwarten lässt, ergibt sich aus der Vielzahl der ermittelten Werte bei entsprechender Einordnung in den Gesamtkontext ein recht zuverlässiges Gesamtbild über den biologischen Zustand des Gärprozesses, das geeignet ist, Prozessstörungen im Vorhinein anzukündigen.

Im Beispiel des Steigerungsversuchs 1 gab die negative Entwicklung des Methangehaltes bei gleichzeitigem Anstieg des Gesamtgehaltes flüchtiger Fettsäuren spätestens ab dem 117. Versuchstag (fünf Tage vor dem „Umkippen“) einen Hinweis auf eine Prozessstörung.

Grundsätzlich ergibt die gemeinsame Darstellung der verschiedenen Einzelwerte das bestmögliche Gesamtbild vom aktuellen Zustand des Gärprozesses, dass es erlaubt, die biologische Belastung der Biogasanlage bis an ihre Grenze zu steigern.

Bei der weiteren Suche nach einem „Generalparameter“ zur Beurteilung des Gärprozesses spielen zukünftig möglicherweise mikrobiologische Analysen der Zusammensetzung der Bakterienbiozönose im Gärsubstrat eine wichtige Rolle. Diese Forschungen stehen jedoch

noch am Anfang. Bisher ist die Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft erst unzureichend charakterisiert und deren Rolle im Gärprozess nicht vollständig erforscht [SOUIDI ET AL., 2007]. Auch weil diese Analysen noch sehr zeit- und kostenaufwändig sind, haben sie für den praktischen Biogasanlagenbetrieb bisher noch keine Bedeutung. Allerdings lassen erste wissenschaftliche Untersuchungen in diesem Bereich [Liebl, Daniel, 2006] einen Zusammenhang zwischen der Diversität der Methanogenen-Populationen und der Stabilität des Gärprozesses erwarten. Darüber hinaus gibt es Hinweise darauf, dass einzelne Methanogenen-Stämme mit bestimmten Belastungsstufen im Gärsubstrat in Verbindung zu bringen sind. Gelänge der Nachweis, dass das Auftreten bestimmter Methanogenen-Stämme mit bestimmten Phasen der Prozessstörung im Zusammenhang steht, könnte sich aus der mikrobiologischen Untersuchung des Gärsubstrates ein zuverlässiger Prozessparameter entwickeln lassen.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Feststellung, dass zahlreiche landwirtschaftliche Biogasanlagen mit Faulraumbelastungen unterhalb von $2,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ betrieben werden, wurden die Fragen formuliert, wie hoch die Faulraumbelastung bei der Vergärung von Maissilage gesteigert werden kann, welche Parameter auftretende Störungen im Gärprozess frühzeitig anzeigen können und ob eine erhöhte Faulraumbelastung sich auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt.

Zur Klärung dieser Fragen werden in dieser Arbeit zunächst die Grundlagen des anaeroben Gärprozesses, unter Berücksichtigung neuer mikrobiologischer Untersuchungsergebnisse, erläutert, um im Anschluss daran die Ergebnisse eigener Versuche darzustellen und zu diskutieren.

Für diese Versuche wurde die Faulraumbelastung bei der Vergärung von Maissilage an einer speziell ausgestatteten Biogasanlage im halbertechnischen Maßstab (35 m^3 Nettogärsvolumen) soweit gesteigert, bis zunächst Hemmungen im Gärprozess eintraten und schließlich die Prozesse „umkippten“. Die auf diese Weise ermittelte kritische Faulraumbelastung lag in den verschiedenen Steigerungsversuchen zwischen $5,5$ und $7,7 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$.

Während der Steigerung der Faulraumbelastung wurden verschiedene praxisrelevante Mess- und Analysewerte ermittelt.

Durch die Betrachtung dieser Werte im Zeitraum zehn Tage vor bis zehn Tage nach dem „Umkippen“ des Gärprozesses sollte untersucht werden, ob die verschiedenen Parameter Hinweise auf eine Störung des anaeroben Gärprozesses frühzeitig und zuverlässig liefern und daher als „Generalparameter“ für die Anlagenkontrolle und –steuerung eingesetzt werden können.

Es stellte sich heraus, dass die verschiedenen Parameter unterschiedlich zuverlässig sind, jedoch keiner der Untersuchten ausreichend umfassende Informationen liefert, um als alleiniger Prozessparameter dienen zu können. Sowohl der Methananteil im Biogas, als auch der pH-Wert im Gärsubstrat oder das Konzentrationsverhältnis der flüchtigen Fettsäuren wurden im Laufe der Steigerungsversuche durch praxisrelevante Störungen beeinflusst und ihre Aussagekraft für die Prozesskontrolle dadurch vermindert.

Anhand der spezifischen Methanausbeute wurde untersucht, wie sich die Steigerung der Faulraumbelastung auf die Effizienz des Gärprozesses auswirkt. Dabei zeigte sich, dass die Verringerung der spezifischen Methanausbeute niedriger ausfiel, als in der Literatur beschrieben, und dass der negative Einfluss auf die Effizienz des Gärprozesses bis zu einer Faulraumbelastung von $4,5 \text{ kg oTS/m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ gering ist.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird geschlossen, dass die Vergärung von Maissilage mit höheren Faulraumbelastungen als heute üblich möglich ist. Allerdings ist die Steigerung der Faulraumbelastung im praktischen Betrieb nicht risikolos. Allgemeingültige Höchstgrenzen für die Faulraumbelastung gibt es nicht und die zuverlässige Beurteilung des Zustandes des Gärprozesses ist mit keinem der untersuchten Parameter möglich. Die bestmögliche Einschätzung des Gärprozesses ergibt sich aus der gemeinsamen Betrachtung und Interpretation mehrerer Parameter und derer Entwicklung.

8 LITERATURVERZEICHNIS

ABDEL-HADI, M. (2003): Methangewinnung aus Nahrungsmittelabfällen und Beta-Rüben durch Kofermentation. Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der MEG-Agrartechnik VDI-MEG 4003.

AHRING, B.K.; SANDBERG, M.; ANGELIDAKI, I. (1995): Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors; Applied Microbiology and Biotechnology (1995), 43, Springer Verlag

ANGELIDAKI, I., AHRING, B.K. (1994): Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads; effect of temperature, Wat. Res., 28,3, Elsevier Science Ltd.

GRONAUER, A.; SCHLATTMANN, M.; SPECKMAIER, M.; METZNER, T. (2005): Schlussbericht Konzeptionierung, Erstellung und Betrieb einer Versuchsfermentieranlage zur Bearbeitung von Fragestellungen im Bereich Inputmaterialien und Mikrobiologie bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen; FKZ 0330151A; Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) (Hrsg.), Freising

BISCHOFF, M. (2007): Was passiert im Fermenter – Parameter und deren Interpretation; Vortrag anlässlich des Biogas-Workshops „Prozessoptimierung in Biogasanlagen für nachwachsende Rohstoffe“, Landwirtschaftszentrum Haus Düsse, 30.05.2007

BÖHNKE, B. (2005): Anaerobtechnik, 2. vollständig überarbeitete Auflage, Springer Verlag

BRANDAU, E. (2002): Möglichkeiten der Gasanalyse in der Biogastechnik. Erneuerbare Energien in der Landwirtschaft, 75 – 89, Zewen

BRAUN, R. (1982): Biogas – Methangärung organischer Abfallstoffe; Springer Verlag Wien, New York

COLBERG, P. J. (1988): Anaerobic microbial degradation of cellulose, lignin, oligolignols, and monoaromatic lignin derivatives; In: **ZEHNDER, A. J. (HRSG.)**: Biology of Anaerobic Microorganisms; John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore

DA COSTA GOMEZ, C. (2006): Fragen und Antworten zur praktischen Umsetzung des Gesetzes zur Neuregelung des Rechts der Erneuerbaren Energien im Strombereich (EEG), Fachverband Biogas e.V., Freising

DA COSTA GOMEZ, C. (2007): Biogas im Jahr 2020: Wo werden wir stehen? Biogas im Wandel, 16. Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V., 63-69, Fachverband Biogas e.V., Freising

DACHS, G.; REHM, W. (2006): Der Eigenstromverbrauch von Biogasanlagen und Potenziale zu dessen Reduzierung; Studien des SEV, Base Technologies GmbH in Kooperation mit der Fachhochschule München, Solarenergieförderverein Bayern e.V.

DAHLHOFF, A. (2007): Auswertung der Biogasanlagen-Betreiberdatenbank NRW, unveröffentlichter Projektbericht, Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen (LK NRW)

DAOUDA FALL, P. A.; WILDERER, P.A. (2002): FISH zur Überwachung von Biogasreaktoren; Berichte aus der Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität München, Berichtsheft Nr. 172

DÖHLER, H. (2005): KTBL- Arbeitsgruppe „Biogaserträge“: Gasausbeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, KTBL-Heft 50, In: **KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT (KTBL) E.V.**, Darmstadt

EDER, B., SCHULZ, H. (2006): Biogas-Praxis – Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit, Ökobuch-Verlag

FRANKS, A.H.; HARMSSEN, H.J.; RAANGS, G.C.; JANSEN, G.J.; SHUT, F.; WELLING, G.W. (1998): Variations of bacterial populations in human feces measured by fluorescent in situ

hybridization with group-specific 16 s rRNA-targeted oligonucleotide probes; Appl. Environ. Microbiol. 64, 3336 - 3345

GODON, J.-J.; ZUMSTEIN, E.; DABERT, P.; HABOUZIT, F.; MOLETTA, R. (1997): Microbial 16 rDNA Diversity in an anaerobic digester, Wat. Sci. Tech. 36, 6-7, 49-55, Elsevier Science Ltd.

GRUBER, W.; LINKE, B.; SCHELLE, H.; REINHOLD, G.; KEYMER, U. (2004): Landwirtschaft als Energieerzeuger, In: KTBL-Schrift 420, Darmstadt

GRUBER, W. (2006): Substrate für Biogasanlagen, In: Materialienband zur VWEW-Fachtagung Biogas in der Strom- und Wärmeerzeugung, Frankfurt am Main

HAUER, I. (1993): Biogas-, Klärgas- und Deponiegasanlagen im Praxisbetrieb. Landtechnische Schriftenreihe (192). Österreichisches Kuratorium für Landtechnik, Wien.

HECHT, M.; CLEMENS, J.; WULF, S. UND H. GOLDBACH (2007): Entwicklung eines einfachen und für den Landwirt durchführbaren Verfahrens zur Überwachung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Landwirtschaftliche Fakultät der Universität Bonn, Schriftenreihe des Lehr- und Forschungsschwerpunktes USL, Nr. 151

JÄKEL, K. (2000): Bauen für die Landwirtschaft, Heft 3, Grundlagen der Biogasproduktion, Bau- und Technikverlag, Düsseldorf

JOCHIMSEN, H. (2006): Betriebszweigabrechnung für Biogasanlagen; In: **DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTS-GESELLSCHAFT (DLG)**: Arbeiten der DLG/Band 200, erarbeitet von der DLG-Arbeitsgruppe „Biogas“; DLG-Verlag, Frankfurt am Main

KALTSCHMITT, HARTMANN (2001): Energie aus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York

KEITLINGHAUS, H. (2007): Messtechnik auf Biogasanlagen, Vortrag anlässlich der Biogasanlagen-Betreiberschulung, Landwirtschaftszentrum Haus Düsse, 15.05.2007

KÖTTNER, M., KAISER, A., SCHNELL, R. (2004): Biogas: Große Anlagen brauchen erhebliche Flächen, Top Agrar 11/2004, 94-97, Landwirtschaftsverlag GmbH

KROISS, H. (1986): Anaerobe Abwasserreinigung; Wiener Mitteilungen, Technische Universität Wien

LEMMER, A. (2005): Kofermentation von Grüngut in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, Dissertation, Institut für Agrartechnik, Universität Hohenheim

LEMMER, A.; PREIBLER, D. (2006): Biogas: So halten Sie die Methanbakterien auf Trab, Top Agrar 9/2006, 106 - 108

LIEBL, W.; DANIEL, R. (2006): Nachweis von Methanogenen-Stämme im Gärsubstrat von NawaRo-Biogasanlagen, unveröffentlichter Institutsbericht, Universität Göttingen, Institut für Mikrobiologie und Genetik

LINKE, B.; MÄHNERT, P. (2005): Einfluss der Raumbelastung auf die Gasausbeuten von Gülle und Nachwachsenden Rohstoffen, Vortrag anlässlich der Jahrestagung des Fachverbandes Biogas e.V. am 12.01.2005, Nürnberg

LINKE, B. (2007): Mögliche Faulraumbelastungen bei der Vergärung nachwachsender Rohstoffe; Vortrag anlässlich des Biogas-Workshops „Prozessoptimierung in Biogasanlagen für nachwachsende Rohstoffe“, Landwirtschaftszentrum Haus Düsse, 30.05.2007

MARCHAIM, U.; KRAUSE C. (1993): Propionic to acetic acid ratios in overloaded anaerobic digestion; Bioresource Technology, 43, 195-203

MÄHNERT, P. (2007): Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle, Dissertation, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Humbolt-Universität zu Berlin

MATTHIAS, J. (2007): Betriebswirtschaftliche Auswertung von Biogasanlagen, Vortrag anlässlich der Biogas-Betreiberschulung der Landwirtschaftskammer NRW, Landwirtschaftszentrum Haus Düsse, 15.05.2007

MAURER, M.; WINKLER, J.P. (1980): Biogas: Theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen, Karlsruhe, Verlag C.F. Müller

MITTERLEITNER, H. (1999): Biogas – Menge und Qualität, Berechnung Messmethoden, Optimierung, Landtechnik Bericht Nr. 32, Landtechnik Weihenstephan

MUDRACK, K.; KUNST, S. (1991): Biologie der Abwasserreinigung; 3. überarb. Aufl., Verlag G. Fischer, Stuttgart, Jena, New York

N.N. (2004): Zahlen zur Landwirtschaft 2004, Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen (LK NRW)

N.N. (2006): Handreichung Biogasgewinnung und –nutzung, **FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (FNR)** (Hrsg.), Gülzow

N.N. (2007a): Silomaiserträge inkl. LKS Deutschland in dt/ha, 2000-2006, nach Bundesländern; **DEUTSCHES MAISKOMITEE E.V. (DMK)**, Internetabfrage vom 11.07.2007:
http://www.maiskomitee.de/fb_fakten/03_02_03_04.htm

N.N. (2007b): Bodennutzung in Nordrhein-Westfalen 2006, Endgültiges Ergebnis, Landesamt für Datenverarbeitung und Statistik Nordrhein-Westfalen (LDS), Münster

OECHSNER, H., A. LEMMER, C. NEUBERG (2003): Feldfrüchte als Gärsubstrat in Biogasanlagen. Landtechnik, 3-58, 146 – 147

PESTA, G.; MEYER-PITTROFF, R. (2002): Kofermentate: So vermeiden sie Fütterungsfehler; In: Top Agrar (Hrsg.): Fachbuch Biogas – Strom aus Gülle und Biomasse, Münster: Landwirtschaftsverlag GmbH

PREIBLER, D. (2007): Besonderheiten bei der reinen NawaRo-Vergärung, Vortrag anlässlich des Biogas-Workshops „Prozessoptimierung in Biogasanlagen für nachwachsende Rohstoffe“, Landwirtschaftszentrum Haus Düsse, 30.05.2007

RÖSKE, I.; UHLMANN, D. (2005): Biologie der Wasser- und Abwasserbehandlung; Verlag E. Ulmer, Stuttgart

SAHM, H. (1981): Biologie der Methanbildung; Chemie-Ingenieur-Technik 53, Nr. 11

SCHATTNER, S.; GRONAUER, A. (2000): Methangärung verschiedener Substrate - Kenntnisstand und offene Fragen; Gülzower Fachgespräche Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial; 28-38; Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe (FNR) e.V.

SCHERER, P.A.; SAHM, H. (1981): Effect of trace elements and vitamins on the growth of *Methanosarcina barkeri*; Acta Biotechnologica 1: 57-65

SCHERER, P.A. (1995): Verfahren der Vergärung. In: Biologische Abfallbehandlung, Enzyklopädie der Kreislaufwirtschaft; Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin

SCHMITZ, H. (2003): Beratungsoffensive Biogas – Evaluierung des Stands der Technik von Biogasanlagen in Nordrhein- Westfalen abgeleitet anhand einer Biogasbetreiberdatenbank und ausgewählten Monitoring-Projekten; Dissertation, Universität Trier

SIXT, H. (1983): Anaerobe biologische Verfahren. In: Abwassertechnische Vereinigung e.V. (Hrsg.): Handbuch der Abwassertechnik. St. Augustin Verlag, Berlin-München

SOUIDI, K., MUMME, J., MUNDT, K., NETTMANN, E., BERGMANN, I., LINKE, B., KLOCKE, M. (2007): Microbial diversity in a biogas-producing co-fermentation of maize silage and bovine manure, *Agricultural Engineering Research* 13, 197-206

STADLBAUER, E.A. (1982): Biogasanlagen: Energieerzeugung und Umweltschutz durch Biogastechnologie; Industrieabwässer, Landwirtschaft, Deponie; Expert-Verlag, Grafenau

TIPPE, H. (2006): Automatisierungslösungen für die Biogasbranche, Vortrag vom 11.04.2006

WEILAND, P. (2000): Stand und Perspektiven der Biogasnutzung und –erzeugung in Deutschland; Gülzower Fachgespräche Band 15: Energetische Nutzung von Biogas: Stand der Technik und Optimierungspotenzial, 8-27; Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe.

WEILAND, P. (2001): Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate, in: VDI-Berichte 1630: Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven

WEILAND, P.; RIEGER, CH.; EHRMANN, TH.; HELFRICH, D.; KISSEL, R.; MELCHER, F. (2005): Ergebnisse des Biogasmessprogramms, **FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (FNR)**, Gülzow

WEILAND, P.; RIEGER, C. (2006): Prozessstörungen frühzeitig erkennen, *Biogas Journal* 4/2006, 18 – 20

WELLINGER, A. (1991): Biogas-Handbuch, Grundlagen – Planung – Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen; Verlag Wirz, Aarau

WETTER, C.; BRÜGGING, E. (2004): Leitfaden zum Bau einer Biogasanlage – Band IV: Inbetriebnahme

9 GESETZE UND VERORDNUNGEN

GESETZ ZUR NEUREGELUNG DES RECHTS DER ERNEUERBAREN ENERGIEN IM STROMBEREICH (EEG), Bundesgesetzblatt Jahrgang 2004, Teil I Nr. 40, Bonn, 31.07.2004

BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU) (2007),
Auslegungshilfe: Trockenfermentation für kontinuierliche Biogasverfahren; § 8, Abs. 4 EEG