

Verminderung des Restgaspotentials und gasförmiger Emissionen aus Gärresten der Biogasproduktion

Jörg Burgstaler*, Denny Wiedow*, Frauke Godlinski** und Norbert Kanswohl*

Zusammenfassung

Bei der Biogaserzeugung kann es zu unerwünschten gasförmigen klimarelevanten Emissionen kommen. Durch verfahrenstechnische Lösungen sowie durch Zugabe von Additiven könnten diese reduziert werden. Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, nach der kontinuierlichen Zugabe von Natriumhydrogencarbonat zur Verbesserung der Pufferkapazität, die Auswirkungen auf die Emissionsentwicklung und die Gaszusammensetzung des Gärrestes zu analysieren. Die Laborversuche wurden nach VDI-4630 (2006) mit drei Fermentern durchgeführt, von denen zwei als Versuchsfermenter kontinuierlich mit Inputsubstrat und Natriumhydrogencarbonat versetzt wurden. Die eingesetzte Menge an Natriumhydrogencarbonat orientierte sich im Fermenter zwei an eine optimale Versorgung und im Fermenter drei an eine nicht angepasste Unterversorgung. Ein dritter Fermenter bekam nur Inputsubstrat und diente als Kontrolle.

Der Versuch bestand aus fünf verschiedenen Phasen: Vorbereitungs-, Ausgasungs-, Hochfahr-, Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung/ Pufferung und abschließend der 2. Ausgasungsphase – Odourtest. Der beschriebene Versuch beinhaltete den Zeitraum vom 154. bis zum 182. Versuchstag (VT.) und begann nach der Hochfahrphase mit weiterer Raumbelastungssteigerung und gleichzeitiger Pufferung durch Natriumhydrogencarbonat, mit der Erfassung und Beurteilung des Restgaspotentials des Gärrests durch den Odourtest.

Dabei wurde bei dem optimal mit Natriumhydrogencarbonat versetztem Fermenter zwei ein deutlich geringeres Restgaspotential und niedrigere gemittelte Ammoniak- und Lachgasgehalte gegenüber der Kontrolle nachgewiesen.

Neben der positiven Pufferwirkung trat bei einer bedarfsgerechten Dosierung von Natriumhydrogencarbonat ein verringertes Emissionspotential von Spurengasen des Gärrestes im Nachgärer auf. Das niedrigere Emissionspotential von Fermenter zwei befürwortet einen bedarfsgerechten Einsatz von Natriumhydrogencarbonat anhand ausgewählter Analyseparameter.

Schlüsselworte: Biogas, Natriumhydrogencarbonat, klimarelevante Gase, kontinuierlicher Versuch, Odourtest

Abstract

Reduction of the residual biogas potential and gaseous emissions from biogas production residues

The biogas production process leads to the unwanted emissions of greenhouse gases. These emissions can either be prevented by technical solutions or reduced through the use of additives to the biogas process.

This study evaluates the effect of the continuous application of sodium bicarbonate as a buffering substance on both the development of gaseous emissions and gas composition of the digest production residues.

Laboratory tests were performed with three digesters according to VDI-4630 (2006). All digesters were continuously fed, in two of the digesters sodium bicarbonate was added while the third digester was used as a control without addition of sodium bicarbonate.

The experiment was divided into five phases which are: preparation, first degassing, stabilization, the examination phase to continuously raise the volumetric loading and continuous buffering, and second degassing phase including the odourtest. The main focus was the second degassing phase from day 154 to 182. Here the residual biogas potential and gas quality of the digest residues were measured and evaluated.

The results showed that compared to the control, the application of sodium bicarbonate at the optimal level reduced residual biogas potential as well as lowering ammonia (NH₃) and nitrous oxide (N₂O) concentrations. In addition to the positive effects of sodium bicarbonate as a buffering substance, the optimal application also reduced the emission potential of trace gases of the digest residues.

These results support the application of appropriate levels of sodium bicarbonate to reduce the emission potential of digest residues from biogas production.

Keywords: biogas, Sodium bicarbonate, greenhouse gas emissions, continuous test, odourtest

* Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Institut für Nutztierwissenschaften und Technologie, Justus-von-Liebig-Weg 8, 18059 Rostock, joerg.burgstaler@uni-rostock.de; denny.wiedow@uni-rostock.de; norbert.kanswohl@uni-rostock.de

** Julius Kühn-Institut (JKI), Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, frauke.godlinski@jki.bund.de

1 Einleitung

Die Biogasproduktion hat sich durch die Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) und mit der Einführung des NawaRo-Bonus (nachwachsende Rohstoffe) im Jahr 2004 sowie des Gülleboni im Jahr 2009 zu einem wirtschaftlich interessanten Betriebszweig innerhalb der landwirtschaftlichen Produktion entwickelt (Gers-Grapperhaus et al., 2009). Der wirtschaftliche und nachhaltige Erfolg der Biogasproduktion hängt jedoch nicht nur von der Vergütung des eingespeisten Stroms bzw. der Wärmeerzeugung ab, sondern auch von auftretenden technischen und prozessbiologischen Problemen. Die häufigsten Probleme an Biogasanlagen waren mit 78 % technische und prozessbiologische Betriebsstörungen (Gers-Grapperhaus et al., 2009).

Trotz der zunehmenden Erkenntnisse zur Prozessbiologie, hat jede zweite Biogasanlage Schwierigkeiten mit der Prozessstabilität aufgrund übersäuerter Fermenterinhalt, so dass die Effizienz der gesamten Anlage beeinflusst wird (Burgstaler et al., 2010). Neben dem Absinken der Biogasausbeute verringert sich die Methanqualität und es reichern sich Spurengase im Biogasprozess an. Die Emission der Spurengase hängt von den während der Fermentation eingesetzten Substraten mit veränderbaren stofflichen Eigenschaften ab (Wulf, 2003). Besonders Ammoniak (NH_3), Lachgas (N_2O) und Schwefelwasserstoff (H_2S) bewirken eine qualitative Verschlechterung des Biogases. Zusätzlich treten erhebliche umweltrelevante Geruchs- und Emissionsprobleme im Gärrestlager, bedingt durch das noch vorhandene Restgaspotential von unzureichend abgebautem Fermentersubstrat, auf. Bei Nutzung dieses Biogases können technische Probleme an den Motoren und im Abgassystem entstehen, bei denen der Brennwert absinkt, sich das Zündverhalten verschlechtert, Anlagen- und Motorenteile korrodieren und damit Abgasnormen überschritten werden (Pesta und Meyer-Pittroff, 2002; Pesta et al., 2004).

Soll das Restgaspotential der Nachgärer energetisch genutzt werden, kommt der Biogasqualität eine entscheidende Bedeutung zu. Daher muss neben einer Optimierung des Methan- (CH_4) und Schwefelwasserstoffgehaltes auch eine Erfassung und Reduzierung der enthaltenen Spurengase erfolgen (Weiland und Ahrens, 2003). Der VDI erstellte die Richtlinie VDI-3475 (Blatt 4: Emissionsminderung von Biogasanlagen in der Landwirtschaft), in der auf die Emissionsproblematik von landwirtschaftlichen Biogasanlagen eingegangen wird. Der emissionsrelevante Bereich von Biogasanlagen ist das offene End- bzw. nicht verschlossene Gärrestlager. Hier kann es zu gasförmigen Emissionen von Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Lachgas und Methan kommen (Paduch, 2007).

Durch verfahrenstechnische Lösungen sowie durch die Zugabe von Additiven kann dem jedoch entgegen gewirkt werden. Derzeitig gibt es wenige Studien zur Minderung

von Emissionen im Biogasprozess mittels puffernden Additiven. In vielen Biogasanlagen werden unterschiedliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel eingesetzt, die anhand ihres Einsatzspektrums klassifiziert werden können (Hölker, 2009). Hecht (2008) untersuchte z.B. den Effekt basisch wirkender Additive (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) auf den Gärprozess im Falle einer Prozessstörung, jedoch nicht die Auswirkung auf das Emissionspotential und deren Spurengase.

In weiteren Untersuchungen zum Einsatz von basisch wirkenden Additiven wurde von Burgstaler et al., 2010 die Möglichkeit zur pH-Wertregulation von versäuerten Biogasfermentern und die Auswirkungen auf die Biogasausbeute mittels Natriumhydrogencarbonat nachgewiesen. Natriumhydrogencarbonat wird vielseitig eingesetzt, unter anderem ist es ein erfolgreiches Mittel zur Prophylaxe und Behandlung der Pansenazidose des Rindes, wobei viele Parallelen zwischen den mikrobiellen Vorgängen im Pansen und denen im Biogasfermenter bestehen (Burgstaler et al., 2010). Inwieweit sich auch die Effizienz des Biogasprozesses, besonders das Restgaspotential und die Zusammensetzung der Spurengase durch die kontinuierliche Applikation von Natriumhydrogencarbonat beeinflussen lässt, ist jedoch unklar. Derzeitig gibt es keine wissenschaftlichen Studien zur Verminderung des Restgaspotentials und gasförmiger Emissionen im Gärrest von Biogasanlagen durch Natriumhydrogencarbonat. Zielstellung dieser Arbeit ist, ob sich nach der kontinuierlichen Applikation von Natriumhydrogencarbonat bei optimaler Dosierung die Emissionsgasentwicklung und –zusammensetzung im Gärrest beeinflussen lässt.

Eine Reduzierung des noch vorhandenen Restgaspotentials und der klimarelevanten Spurengase im Gärrest würde einen positiven Beitrag zur Reduzierung des Treibhauseffektes im Sinne des Kyoto-Protokolls (Kyoto, 1992) und der Richtlinie 2001/81/EG (NEC, 2001) beitragen.

2 Material und Methoden

2.1 Versuchsaufbau

Zur Erfassung und Optimierung der Biogaszusammensetzung landwirtschaftlicher Substrate wurden anaerobe Laborfermenter kontinuierlich mit Natriumhydrogencarbonat versetzt und betrieben. Die Fermenter bestanden aus durchsichtigem Acrylglas mit 10,5 l Volumen und arbeiteten einstufig im mesophilen Temperaturbereich. Zwei Fermenter wurden kontinuierlich mit Natriumhydrogencarbonat und Inputsubstrat versetzt, während ein Fermenter als Kontrolle diente und nur mit Inputsubstrat versetzt wurde. Im Fermenter zwei wurde eine optimale Versorgung mit Natriumhydrogencarbonat vorgenommen, im Fermenter drei erfolgte dagegen eine Unterversorgung.

Details zum Versuchsaufbau und die Bestimmung der Prozessparameter orientieren sich an Burgstaler et al. (2010).

2.2 Versuchsdurchführung

Der Versuch beinhaltet eine Vorbereitungsphase und vier Versuchsphasen: 1. Ausgasungs-, Hochfahr-, Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung und 2. Ausgasungsphase (Tabelle 1). Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der 2. Ausgasungsphase, die den Odourtest beinhaltet.

Tabelle 1:

Versuchsphasen und -zeiten beim kontinuierlichen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat

Phase	Versuchstage (d)
Vorbereitungsphase	/
1. Ausgasungsphase	0. - 21.
Hochfahrphase	21. - 70.
Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung	70. - 154.
2. Ausgasungsphase (Odourtest)	154. - 182.

Vorbereitungsphase

Nach den Erkenntnissen von Burgstaler et al. (2010) wurde der Versuchsstand optimiert und parallel dazu das zu verwendende Impfsubstrat ausgewählt. Das Animpfmaterial stammte von einer mesophil betriebenen Biogasanlage, welche auf Basis von Rinder- und Schweinegülle betrieben sowie zusätzlich mit Futterresten von Milchrindern als Koferment beschickt wurde.

Tabelle 2:

Analysenergebnisse des Impfsubstrates vor der 1. Ausgasungsphase

Probenart	pH-Wert	TS - Gehalt (% TS ₁₀₅)	oTS - Gehalt (% TS)	oTS (g·kg ⁻¹ FM)	Sr (g·kg ⁻¹ FM)	oS (g·kg ⁻¹ FM)
Impfsubstrat	8,19	3,61	68,09	24,60	1,17	25,77

(TS-Gehalt = Trockensubstanzgehalt, oTS = organische Trockensubstanz, Sr = organische Säuren, oS = organische Substanz, FM = Feuchtmasse)

Tabelle 3:

Analysenergebnisse der verwendeten Inputsubstrate: Gemisch aus Rinder- und Schweinegülle (RG-SG), Maissilage (MS) und Triticale (TR)

Probenart	pH-Wert	TS - Gehalt (% TS ₁₀₅)	oTS - Gehalt (% TS)	oTS (g·kg ⁻¹ FM)	Sr (g·kg ⁻¹ FM)	oS (g·kg ⁻¹ FM)
RG-SG (Rinder- und Schweinegülle)	7,46	7,13	76,87	54,83	5,77	60,60
MS (Maissilage)	4,15	31,58	96,37	194,62	1,16	295,79
TR (Triticale)	-	90,47	98,54	852,04	-	852,04

(TS-Gehalt = Trockensubstanzgehalt, oTS = organische Trockensubstanz, Sr = organische Säuren, oS = organische Substanz, FM = Feuchtmasse)

1. Ausgasungsphase

Die Aufgabe der 1. Ausgasungsphase war es, in allen Gärreaktoren ein einheitliches Niveau der zu untersuchenden Prozessparameter und Analysegrößen einzustellen. Bei der Durchführung der Ausgasungsphase wurde sich an die VDI-4630 (2006) orientiert, um das restliche Eigenpotential des Impfmateri als zu erfassen.

Die Analysenergebnisse des Impfmateri als vor der Ausgasungsphase können der Tabelle 2 entnommen werden.

Ebenso wurden in der 1. Ausgasungsphase die Inputsubstrate ausgewählt und aufbereitet. Um die in der Landwirtschaft am häufigsten verwendeten Futtersubstrate zu berücksichtigen (Hölker, 2008), wurde sich für ein Gemisch aus Rinder- und Schweinegülle (RG-SG), Triticale (TR) sowie Maissilage (MS) entschieden.

Die kennzeichnenden Parameter der einzelnen Inputsubstrate sind in Tabelle 3 dargestellt. Das Verhältnis dieser Inputmaterialien im Gesamtgemisch wurde auf dieser Basis anschließend erneut berechnet. Das Verhältnis lag bei 1:0,23:0,55 (Feuchtmasse) (MS:TR:RG-SG) und enthielt im Mittel 284 g oS·kg⁻¹ FM.

Die Maissilage wurde entgegen der üblichen Praxis aufgrund der groben Substratstruktur mit einem Laborhäcksler auf < 1 cm zerkleinert, um eine einheitliche Homogenisierung und einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten. Die so aufbereitete Maissilage wurde mit der Rinder- und Schweinegülle sowie mit der gequetschten Triticale vermisch, portioniert und bei -21 °C eingefroren.

Die Rührhäufigkeit und -intensität lag bei einer Rührdauer von 2 Minuten mit 55 U·min⁻¹ und einer Pausenzeit von 30 Minuten und ist an Untersuchungen von Burgstaler et al. (2010) angelehnt.

Hochfahrphase

Die Aufgaben dieser Phase waren die Auswahl der Gärreaktoren für den Hauptversuch und die Erhöhung der Raumbelastung auf ein einheitliches Ausgangsniveau für die Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerungen und kontinuierlicher Applikation von Natriumhydrogencarbonat. Es wurden zwei Fermenter ausgewählt (Fermenter zwei und drei), die sich aufgrund ihrer Gasmenge und Methanqualität sowie der chemischen Analysegrößen und Prozessparameter sehr ähnlich waren. Der Fermenter eins diente als Kontrolle über den gesamten Versuchszeitraum und wurde mit dem eingesetzten Inputsubstrat ohne Natriumhydrogencarbonat versorgt. Innerhalb der Hochfahrphase ist in allen Fermentern (eins bis drei) die Faulraumbelastung gezielt erhöht worden. Durch die einmalige Zugabe des Inputsubstrates am Tag sollte eine Stoßbelastung simuliert werden, die zu einer Prozessstörung mit eintretender Versäuerung führt. Dazu wurde den Fermentern solange das definierte Inputsubstrat zugesetzt, bis der Gasertrag und die Methanqualität abnahmen.

Die Hochfahrphase wurde mit einer zweiwöchigen Raumbelastung von $1,0 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ begonnen und dann

anschließend zwei weitere Wochen auf eine Raumbelastung von $2,0 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ angehoben (Tabelle 4).

Danach wurde die Raumbelastung für weitere zwei Wochen auf $2,5 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ gesteigert und im Anschluss daran auf $3,0 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ erhöht. Die Zugabe an Futtersubstrat erfolgte an fünf Tagen in der Woche, wobei sich die zugeführte Menge an organischer Substanz auf sieben Tage bezog. Die gesamte Hochfahrphase betrug 7 Wochen (Ende 3. bis 10. Versuchswoche; Tabelle 4).

Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung

In dieser Phase wurde die Raumbelastung der Fermenter punktgenau und gleichmäßig gesteigert. Zum Nachweis der Wirksamkeit von Natriumhydrogencarbonat als Leistungsförderer und Präventionsmittel wurden zwei Gärreaktoren ab einer Raumbelastung von $3,0 \text{ g oS}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$ kontinuierlich Natriumhydrogencarbonat mit dem Inputsubstrat verabreicht. Im Fermenter eins wurde kein Natriumhydrogencarbonat appliziert, sondern die maximal mögliche Raumbelastung weiter gehalten. Der Fermenter zwei erhielt insgesamt $148,25 \text{ g}$ Natriumhydrogencarbo-

Tabelle 4:
Versuchsdurchführung kontinuierliche Applikation von Natriumhydrogencarbonat

Versuchstage (d)	Versuchswoche (w)	Phase	Raumbelastung ($\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}$)	Fütterung je Woche	Applikation von NaHCO_3 in die Versuchsfermenter
0					
21	1 bis 3	1. Ausgasungsphase	-	-	
28	4		1,04		
35	5		1,05		
42	6		2,01		keine
49	7	Hochfahrphase	2,01		
56	8		2,56		
63	9		2,50		
70	10		3,00		
77	11		3,02	5 Tage	
84	12		3,50		Bedarfsdosis Pansenpuffer (Rinderfütterung)
91	13		4,09		
98	14		4,59		
105	15		5,17		
112	16	Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung	5,52		
119	17		6,01		
126	18		2,54		Bedarfsdosis anhand Prozessdaten
133	19		3,51		
140	20		4,52	7 Tage	
147	21		5,52		
154	22		6,53		
155 bis 182	23 bis 26	2. Ausgasungsphase (Odourtest)	-	-	-

nat, während dem Fermenter drei insgesamt 165,34 g zugegeben wurde.

In den Versuchsfermentern wurde anschließend überprüft, ob sich bei kontinuierlichem Einsatz von Natriumhydrogencarbonat zum Futtersubstrat die Biogasausbeute und Biogasqualität im Vergleich zum Kontrollfermenter verbessert und inwieweit sich die maximale Faulraumbelastung der Versuchsfermenter mit Natriumhydrogencarbonat bei stabiler Prozessbiologie gegenüber dem Kontrollfermenter steigern lässt.

Die Raumbelastungssteigerung wurde anhand eines festgelegten Fütterungsplanes (siehe Tabelle 4) kontinuierlich in 12 Wochen durchgeführt (Ende 10. bis 22. Woche). Die Natriumhydrogencarbonatmenge wurde in den ersten vier Wochen der Versuchsphase (Ende 10. bis 14. Woche) nach der Bedarfsdosis von Pansenpuffern aus der Milchviehernährung (subakuter Rinder) in die Versuchsfermenter appliziert. Danach erfolgte die Dosierung für die restlichen acht Wochen (Ende 14. bis 22. Woche) der Versuchsphase auf Basis vorhandener Prozess- und Analysedaten. Aufgrund der zwischen den Fermentern schwankenden Prozess- und Analysedaten, erhielt der Versuchsfermenter drei zwar eine höhere Natriumhydrogencarbonatdosis als der Versuchsfermenter zwei, jedoch war diese Dosis zu gering bezogen auf die Prozessparameter. Deshalb ist der Fermenter drei mit Natriumhydrogencarbonat unterversorgt worden.

Das Abbruchkriterium der Versuchsphase lag bei einer Höchststraumbelastung von 6,0 bis 6,5 g oS·l⁻¹·d⁻¹, verbunden mit sinkenden pH-Werten, einer sinkenden Methanqualität und einer fallenden Biogasausbeute. An diesem Punkt wurde die Versuchsphase beendet. Parallel dazu wurde der Vergärungsprozess regelmäßig in Anlehnung nach den von Burgstaler et al. (2010) genannten chemischen Analysen überwacht.

2. Ausgasungsphase – Odourtest

In der Ausgasungsphase 2, vom Ende der 22. bis 26. Versuchswoche, wurde die Emissionsgasentwicklung und -zusammensetzung sowie das noch vorhandene Restgaspotential des Kontrollfermenters und der Versuchsfermenter nach der Applikation von Natriumhydrogencarbonat untersucht. Dazu wurde sich an den Vorgaben der VDI-4630 (2006) orientiert und täglich die Gasmengen und die Gasqualitäten für Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff, Ammoniak, Lachgas, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff im geschlossenen Fermenter erfasst.

2.3 Gasanalyse – Geräte und Parameter

Für die 2. Ausgasungsphase wurden die Gasmengen mittels Trommelgaszählern (Fa. Ritter) und die Gasqualitäten mit einem Biogasmonitor (BM 2000), (Fa. Ansyco)

und einem Multigas Monitor Typ 1302 der Firma Brüel & Kjaer täglich bestimmt.

Multigas Monitor Typ 1302

Der Multigas Monitor Typ 1302 der Firma Brüel & Kjaer arbeitet mit einem vollbestückten Filterkarussell für die Konzentrationsmessung von Ammoniak, Lachgas, Kohlendioxid, Methan und Wasserdampf in ppm oder mg·m⁻³. Grundlage des Messverfahrens ist die Absorption von Infrarotlicht durch Gasmoleküle, wobei die Energie des Lichtes in Wärme umgesetzt wird. In einer geschlossenen Zelle resultiert daraus eine Druckerhöhung. Findet dieser Prozess pulsierend oder periodisch statt, entsteht Schall, der mit Mikrofonen detektiert werden kann. Die Wellenlänge des absorbierten Lichtes ist für ein bestimmtes Gas charakteristisch und die absorbierte Lichtenergie steigt proportional mit der Gaskonzentration an. Diese Zusammenhänge ermöglichen die selektive Konzentrationsmessung in Gasgemischen (Christensen, 1990; Brüel & Kjaer, 1996; Schier, 2004).

BM 2000

Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff (max. 5000 ppm) und Sauerstoff werden mittels BM 2000 gemessen und die Ergebnisse in Vol.% bzw. in ppm ausgewiesen. Um aussagekräftige Werte zu erhalten benötigt das BM 2000 für Methan und Kohlendioxid mindestens 300 bis 400 ml Gas und für Schwefelwasserstoff bis zu einem Liter. Das heißt, dass die zu messende Probe ausreichend groß sein muss (Ansyco, 2008). Die gemessenen Gaswerte und Gaserträge werden nach VDI-4630, sowie durch Berücksichtigung der Temperatur und des Luftdrucks, auf Normbedingungen korrigiert.

2.4 Analyseparameter

Für die Beurteilung des Biogasprozesses in der 2. Ausgasungsphase – Odourtest wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Prozessparameter und chemische Analysegrößen nach DIN-Vorschrift erfasst (Burgstaler et al., 2010).

2.5 Berechnungsgrundlagen

Sämtliche Berechnungen für die Normierung des Restgaspotentials erfolgten nach VDI-4630 (2006). Die Auswertungen und Berechnungen der Versuchstage 155 bis 182 wurden mit Microsoft Excel durchgeführt. Aufgrund teilweise großer Abweichungen zwischen den Fermentern zwei und drei wurden die Daten nicht zusammengefasst, sondern werden im Folgenden einzeln dargestellt und diskutiert.

Tabelle 5:

Untersuchte Prozessparameter und chemische Analysengrößen in der 2. Ausgasungsphase – Odourtest, (Burgstaler et al., 2010)

Parameter	Einheit	Rhythmus	Vorschrift
Biogasausbeute	$l_N \cdot kg^{-1}$	täglich	VDI-4630
Biogasqualität	Vol. %, ppm	täglich	VDI-4630
Analysegrößen	Einheit	Rhythmus	Vorschrift
pH-Wert <small>täglicher Mittelwert</small>	-	stündlich	DIN 38404-C5
Leitfähigkeit (LF)	$mS \cdot cm^{-1}$	täglich	DIN 27888
Trockensubstanzgehalt TS	%	wöchentlich	DIN 12880
organischer Trockensubstanzgehalt (oS)	$g \cdot kg^{-1}$ FM	wöchentlich	DIN 12879
organische Säuren (Sr)	$g \cdot l^{-1}$	wöchentlich	DIN 38414-S19
Ammonium (NH_4 -N)	$g \cdot kg^{-1}$ FM	wöchentlich	DIN 38406 E5-2
Gesamtstickstoff N_{gesamt}	$g \cdot kg^{-1}$ FM	wöchentlich	DIN 25663
organische Substanz (oS = oTS+Sr)	$g \cdot kg^{-1}$ FM	wöchentlich	DIN 12880/ DIN 12879/ DIN 38414-S19
Pufferkapazität	$mmol \cdot l^{-1}$	wöchentlich	DIN 38409-7
FOS/TAC = flüchtige organische Säuren/ totalen anorganischen Carbonat	-	wöchentlich	VTI-Arbeitsanweisung (2007): Nordmann-Methode

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 2. Ausgasungsphase – Odourtest der Gaskomponenten

Der Odourtest der Gaskomponenten erstreckte sich über vier Wochen (Ende 22. bis 26. Versuchswoche), da sich die Biogasausbeuten der Fermenter bereits nach 28 Versuchstagen (155. bis 182. VT.) unter dem Abbruchkriterium der „Ein-Prozent-Regel“ (VDI, 2006) befanden. In der Tabelle 6 sind die gebildeten Biogasmengen und die Methangehalte der 2. Ausgasungsphase aller Fermenter dargestellt.

Die Restgaspotentiale ($l_N \cdot kg^{-1}$ FM) der einzelnen Fermenter sind unterschiedlich, wobei das geringste Restgaspotential bei Fermenter zwei und das höchste bei Fermenter drei ermittelt wurde.

Entsprechend dem Restgaspotential wurde das niedrigste Methanpotential ($6,48 l_N \cdot kg^{-1}$ FM) beim Versuchsfermenter zwei nachgewiesen und das höchste beim Fermenter drei ($8,75 l_N \cdot kg^{-1}$ FM). Damit liegen diese Werte unter denen des Biogas-Messprogramms II nach Gemmeke et al. (2009), die für einstufige Anlagen bei 37 °C ein durchschnittliches Methanpotential von $9,5 l_N \cdot kg^{-1}$ FM ausweisen.

Die Methanausbeute der Fermenter schwankt zwischen 115,5 und $130,9 l_N \cdot kg^{-1}$ oS und beträgt im Durchschnitt $122,6 l_N \cdot kg^{-1}$ oS und ist damit deutlich niedriger als die Angaben des Biogas-Messprogramms II nach Gemmeke et al. (2009) mit im Mittel $371 l_N \cdot kg^{-1}$ oS.

Das bessere Verhalten des Versuchsfermenters zwei in Bezug auf das Restgas- und Methanpotential ist durch die bedarfsgerechte, jedoch geringere Menge an appliziertem Natriumhydrogencarbonat zu erklären. Der Fermenter zwei erhielt während der Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung 148,25 g Natriumhydrogencarbonat, während dem Fermenter drei 165,34 g zugegeben wurde, die aber nicht dem tatsächlichen Bedarf entsprach.

Die Methanpotentiale der untersuchten Fermenter in Volumenprozent sind in Tabelle 6 dargestellt. Der Vergleich aller Fermenter untereinander zeigt, dass die Methangehalte eng beieinander liegen, jedoch in Bezug auf typische Bereiche für Biogasanlagen (50 bis 75 Vol. %) als sehr niedrig einzustufen sind (Leschber und Loll, 1996; Schultz, 2001; Weiland, 2003). Ursache für die geringen Methangehalte sind die eingesetzten Inputsubstrate, die

Tabelle 6:

Restgas- und Methanpotentiale sowie Methangehalte in den untersuchten Fermentern

Proben	Restgaspotential $l_N \cdot kg^{-1}$ FM	Methanpotential $l_N \cdot kg^{-1}$ FM	Methanpotential $l_N \cdot kg^{-1}$ oS	Methan (gemittelt) Vol. %
Fermenter 1 (Kontrolle)	12,91	7,20	121,45	52,6
Fermenter 2 (optimale $NaHCO_3$ Versorgung)	11,55	6,48	115,48	53,1
Fermenter 3 (Unterversorgung mit $NaHCO_3$)	14,65	8,75	130,85	53,9

für reine Maissilagen und Getreidekorn (gequetscht/ gemahlen) bei 52 Vol.% und für Rinder und Schweinegülle zwischen 55 bis 60 Vol.% liegen (KTBL, 2010). Es ist tendenziell jedoch anhand der unterschiedlichen Methangehalte die abgestufte Natriumhydrogencarbonatdosierung zu erkennen, die zu einer Förderung der methanogenen Mikroben im Biogasprozess beigetragen hat.

3.1.1 Biogasausbeuten

Die Verläufe der normierten Biogasmengen aller Fermenter während der 2. Ausgasungsphase sind in Abbildung 1 dargestellt.

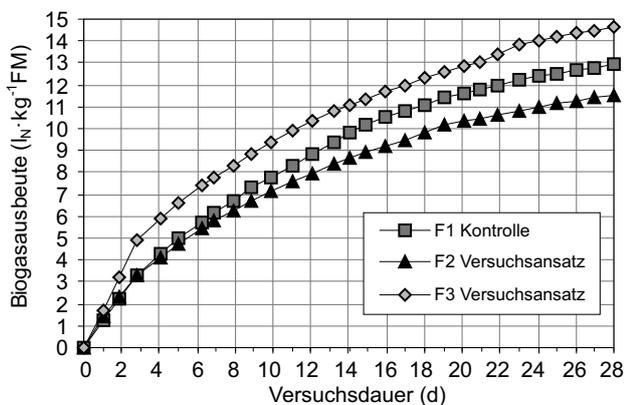


Abbildung 1: Biogasausbeuten der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Es ist zuerkennen, dass der prinzipielle Verlauf der drei Fermenter ähnlich ist, jedoch unterscheiden sie sich in ihren Biogasausbeuten. Der Fermenter drei besitzt dabei mit 14,65 I_N · kg⁻¹ FM das höchste Restgaspotential zum Ende der 2. Ausgasungsphase nach Fermenter eins mit 12,91 I_N · kg⁻¹ FM und Fermenter zwei mit 11,55 I_N · kg⁻¹ FM. Bis zum 157. VT. haben der Fermenter zwei und Fermenter eins einen ähnlichen Anstieg der Biogasausbeuten. Der Fermenter drei besitzt zu diesem Zeitpunkt einen steileren Anstieg, was aus den höheren Säuregehalten zu Beginn der 2. Ausgasungsphase (Tabelle 7) resultiert.

Ab dem 158. VT. gehen die aufsummierten Tagesbiogasmengen des Fermenters zwei gegenüber der Kontrolle zurück, der Anstieg wird kleiner. In der Darstellung des Restgaspotentials spiegelt sich die optimale Dosierung mit Natriumhydrogencarbonat zur Leistungsverbesserung des Fermenters zwei gegenüber dem des Fermenters drei und der Kontrolle wider. Die Abweichungen der Biogasausbeuten des Graphen drei zu zwei resultieren aus der nicht bedarfsgerechten Dosierung mit Natriumhydrogencarbonat des Fermenters drei, da sich wahrscheinlich die Mikroben im Biogasprozess nicht an das verschobene Milieu anpassen konnten. Die Bakterien der Hydrolyse sind in der Regel

weniger von Hemmungen durch unbeständige Umweltbedingungen betroffen als die Acetat- und Methanbildner (Gujer und Zehnder, 1983). Besonders die Methanogenese reagiert am sensibelsten auf schwankende Prozessbedingungen, wie z. B. Temperatur, pH-Wert und Wasserstoffpartialdruck, und ist somit sehr störungsanfällig (Hecht, 2008). Wie auch schon in Tabelle 6 beschrieben ist das Restgaspotential aller Fermenter als niedrig einzuschätzen und verdeutlicht besonders die bedarfsgerechte Dosierung wie bei Fermenter zwei.

3.1.2 Ammoniakgehalte

In Abbildung 2 sind die Ammoniakgehalte der untersuchten Fermenter dargestellt. Die Schwankungsbreite der Ammoniakgehalte liegt zwischen 110 bis 160 ppm. Der durchschnittliche Ammoniakgehalt der Kontrolle beträgt während der 2. Ausgasungsphase 128,9 ppm, die des Fermenters zwei bzw. drei 124,1 ppm bzw. 136,2 ppm. Die Ammoniakgehalte des Fermenters zwei mit dem geringsten Wert von 45 ppm bleiben bis zum 162. VT. deutlich unterhalb der Kontrolle mit 115 ppm und der des Fermenters drei mit 105 ppm.

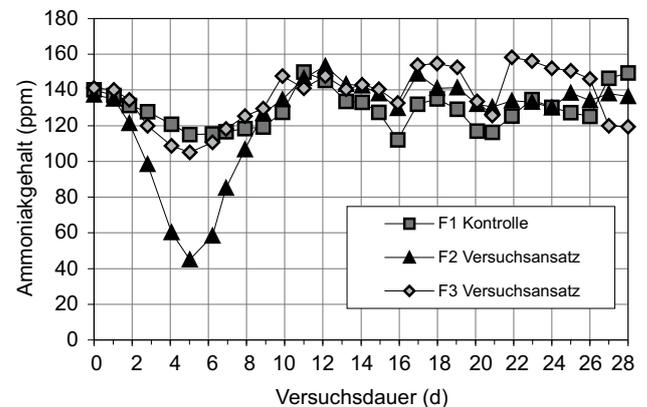


Abbildung 2: Ammoniakgehalte der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Ab dem 162. VT. liegen die Fermenter drei und zwei leicht über den Ammoniakgehalten der Kontrolle. Zwischen dem 156. und 162. VT. wurde bei dem Fermenter zwei eine Ammoniaksenke festgestellt. Danach verlaufen alle Graphen relativ konstant, jedoch um ca. Faktor 12 höher als der empfohlene Bereich von < 10 ppm (Gersgrapperhaus et al., 2009).

Andere Untersuchungen geben für die Konzentration von Ammoniak im Biogas bis zu 1 Vol.% an, das entspricht 10000 ppm (Plöchl, 2006). Nach Weiland (2003) sowie Li und Gnlika (2003) können die Ammoniakgehalte des Rohbiogases bei 100 bis 200 ppm liegen und bestätigen damit die eigenen Ergebnisse. Die Senke der Ammoniakgehalte

(156. bis 162. VT.) des Fermenters zwei resultiert vermutlich aus der Verschiebung vom dissoziierten Ammonium zum undissoziierten Ammoniak. Dieses chemische Gleichgewicht bestimmt das Maß der Hemmung und ist stark vom pH-Wert abhängig. Mit steigender Ammoniumkonzentration steigt der pH-Wert, denn Ammoniak reagiert als Base und nimmt Protonen auf, was sich stabilisierend auf den Faulprozess auswirkt. Steigt der pH-Wert jedoch weiter, erhöht sich die Toxizität des Ammoniaks, das nun verstärkt undissoziiert im Prozess vorliegt (McCarty, 1964). Es hemmt die Stoffwechselaktivität der acetotrophen Methanbakterien (Hunik et al., 1990). Eine kurzfristige Ammoniaktoxizität kann durch Anpassungsvorgänge der Mikroben reguliert werden (Koster und Lettinga, 1988). Die hemmende Wirkung des Ammoniaks/ Ammoniaks ist von seiner Konzentration, dem pH-Wert und von der Temperatur abhängig (McCarty, 1964; Angelidaki und Ahring, 1994). Nach Schattauer und Weiland (2004) können sich hohe Ammoniumkonzentrationen negativ auf den Vergärungsprozess auswirken. Diese Zusammenhänge sind seit langem bekannt und ausführlich untersucht worden (McCarty, 1964).

3.1.3 Lachgasgehalte

Einen Überblick über die Lachgasgehalte der untersuchten Fermenter gibt Abbildung 3. Die durchschnittlichen Lachgasgehalte über den Versuchszeitraum betragen für den Fermenter eins 36,5 ppm, für den Fermenter zwei 33,4 ppm und für den Fermenter drei 35,5 ppm. Fermenter zwei erreicht am 159. VT. mit 10,5 ppm den niedrigsten Wert, gefolgt von dem Fermenter eins mit 23 ppm und dem Fermenter drei mit 28,5 ppm. Nach einem Anstieg der Lachgasgehalte ab dem 159. VT. verlaufen die Konzentrationen aller Fermenter vom 161. VT. bis zum 182. VT. mit 25 bis 45 ppm sehr ähnlich.

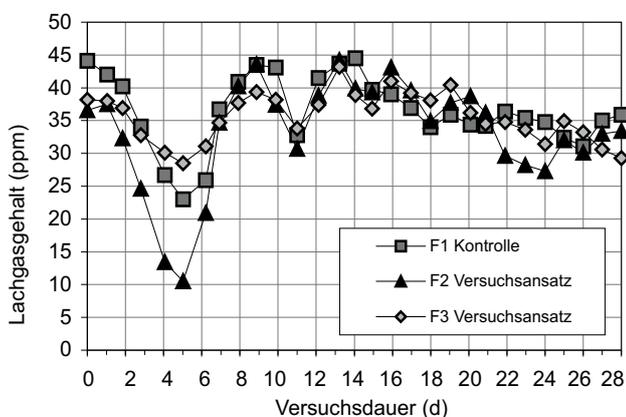


Abbildung 3:
Lachgasgehalte der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Der Anstieg der Lachgasgehalte der Fermenter vom 159. VT. bis zum 167. VT. resultiert aus den vermehrten mikrobiellen Abbauprozessen von Stickstoffverbindungen. Die leicht fallenden Lachgasgehalte ab dem 167. VT. sind vermutlich auf die geringer werdenden Stoffwechsel- und Umsetzungsprozesse (Mineralisierung organischer Substanz) der Mikroben, bedingt durch den Fütterungsstopp während der 2. Ausgasungsphase, zurückzuführen. Dieser Sachverhalt deckt sich mit der Aussage, dass die Lachgasemissionen während der Lagerung von Biogassubstraten vollständig unterdrückt werden können (Clemens, 2002).

Eine Wertung der ermittelten Lachgasgehalte kann derzeit aufgrund fehlender Vergleichsuntersuchungen für Biogasanlagen nicht vorgenommen werden. Zur Bewertung der Schädlichkeit von Emissionen werden alle klimarelevanten Spurengase unter Gewichtung ihrer Klimawirkung in Kohlendioxidäquivalente umgerechnet. Für Methan wird ein Gewichtungsfaktor von 25 und für Lachgas ein Faktor von 298 berücksichtigt bei einem Bewertungszeitraum von 100 Jahren (IPCC, 2007; Dittert und Mühling, 2009).

3.1.4 Wasserdampfgehalte

Der durchschnittliche Wasserdampfgehalt des Biogases befindet sich bei allen Fermentern auf einem niedrigen Niveau und beträgt ca. 14 ppm. Der Trend während der 2. Ausgasungsphase – Odourtest ist bei allen Fermentern einheitlich mit Schwankungen zwischen 10 und 18 ppm. Die Schwankungen ergeben sich durch den Temperaturgradienten zwischen den Fermentern und den Gassäcken. Die geringe Schwankungsbreite der Wasserdampfgehalte unterstreicht die Parallelität der Fermenter im Versuchsaufbau und macht erst eine Vergleichbarkeit der Fermenter untereinander möglich (Batstone et al., 2002).

3.1.5 Schwefelwasserstoffgehalte

Die höchsten Schwefelwasserstoffgehalte wurden am 156. VT., mit 225 ppm in Fermenter drei, 167 ppm in Fermenter zwei und 77 ppm in Fermenter eins gemessen (Abbildung 4). Nach dem 156. VT. fallen die Schwefelwasserstoffgehalte aller Fermenter bis zum 170. VT. auf 0 ppm ab und steigen bis zum Ende der 2. Ausgasungsphase nicht wieder an. Ursache dafür ist der Fütterungsstopp und die damit verminderte Nachlieferung von Schwefelverbindungen aus der organischen Substanz des Inputsubstrates, denn aus den Schwefelverbindungen entsteht durch Stoffwechselvorgänge Schwefelwasserstoff (Burgstaller et al., 2010). Im Rahmen des Biogasmessprogramms II nach Gemmeke et al. (2009) wurden Schwefelwasserstoffgehalte von 0 bis 653 ppm erfasst, womit selbst die Höchstwerte im Fermenter drei mit 225 ppm im unteren Drittel dieser Untersuchung liegen.

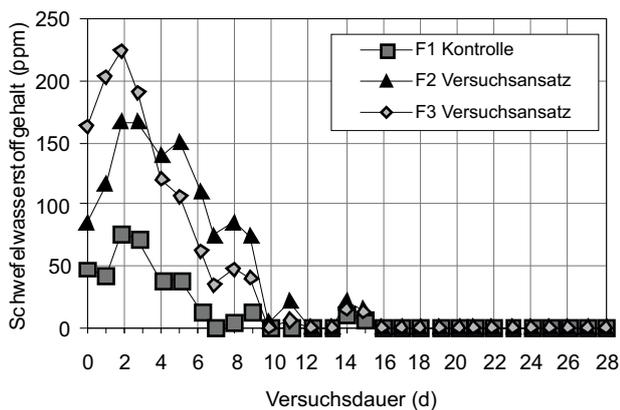


Abbildung 4:
Schwefelwasserstoffgehalte der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Die höheren, im Vergleich zu dem Kontrollfermenter eins erfassten Schwefelwasserstoffgehalte der Fermenter zwei und drei befinden sich im Toleranzbereich der energetischen Verwertung von Biogas.

Eine Erklärung für die höheren Schwefelwasserstoffgehalte von Fermenter drei könnten die stärker angereicherten organischen Säuren und in der Summe der Anteil der organischen Substanz (siehe Tabelle 7) sein, der den Pool für die Nachlieferung von Schwefelverbindungen darstellt. Ursache für die geringfügig höheren Schwefelwasserstoffgehalte beim Fermenter zwei gegenüber der Kontrolle kann nicht identifiziert werden.

Die höchsten Anforderungen an die Schwefelwasserstoffgehalte liegen bei der motorischen Verwertung durch Blockheizkraftwerke, wie Gasmotoren, Zündstrahlmotoren, Mikrogasturbinen oder Stirlingmotoren vor und sollten 250 ppm nicht überschreiten (Li und Gnilka, 2003).

Schwefelwasserstoff und andere Schwefelkomponenten verursachen in Verbindung mit Wasser Korrosion und können ebenso wie Ammoniak und Kohlenmonoxid katalysierte Prozesse im Betriebsablauf von Biogasanlagen empfindlich stören (Weiland und Ahrens, 2003). Die Auswirkung auf die Treibhausgasbilanz ist eher indirekt. Schwefelwasserstoff beeinflusst den Verbrennungsprozess und führt in hohen Gehalten in Blockheizkraftwerken zur unvollständigen Verbrennung von Methan, was wiederum klimarelevant ist.

3.1.6 Methangehalte

Die höchsten Methangehalte werden innerhalb des 154. bis 157. VT. erfasst, wobei in Fermenter drei Gehalte bis 67 Vol. % (157. VT.), in Fermenter zwei bis 58 Vol. % (155. VT.) und in Fermenter eins bis 53 Vol. % (157. VT.) nachgewiesen wurden (Abbildung 5).

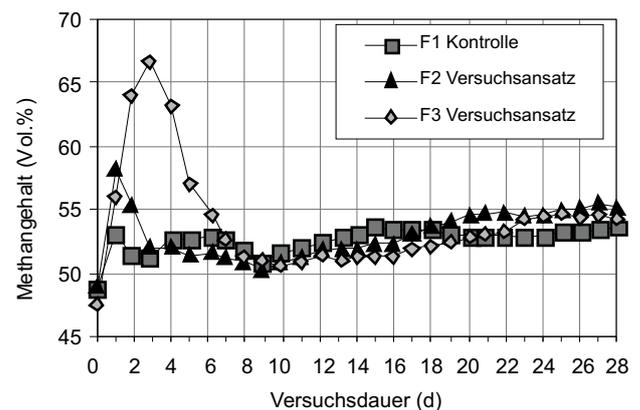


Abbildung 5:
Methangehalte der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Besonders im Fermenter drei haben sich während der Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung gegenüber den anderen Fermentern organische Säuren angereichert. Dies führt zu Beginn der 2. Ausgasungsphase zur einer sprunghaften Verstoffwechslung und erklärt den besonders starken Anstieg der Methangehalte am 157. VT. im Fermenter drei. Nach Burgstaler et al., (2010) wäre ebenfalls eine Akutapplikation bzw. wie nach Kasali et al., (1989) und Raposo et al., (2006) eine höhere Applikationsmenge von Natriumhydrogencarbonat möglich gewesen, um die angereicherten organischen Säuren aus der Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung gezielt zu puffern. Dies wurde aber aus Gründen der vorliegenden Methodik einer kontinuierlichen Applikation für die Versuchsfermenter ausgeschlossen. Somit erhielt der Versuchsfermenter drei eine nicht dem Bedarf entsprechende Natriumhydrogencarbonatmenge.

Eine weitere Erklärung für die starke Anreicherung der organischen Säuren bis zum 154. VT. könnte in der negativen Beeinflussung der Methanogenese liegen. Die Methanogenese ist der finale Schritt im anaeroben Abbau organischer Substanz zu Biogas. In deren Verlauf metabolisieren methanogene Archaeobakterien Acetat, oder entstandenes Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan, Kohlendioxid und Wasser (Weiland und Rieger, 2006; Boone et al., 1993). Die Methanogenese reagiert am sensibelsten auf schwankende Prozessbedingungen (Temperatur, pH, Wasserstoffpartialdruck) und ist somit sehr störungsanfällig (Hecht, 2008). Der Kohlenstoff der Biomasse wird entweder zu Kohlendioxid oxidiert oder zu Methan reduziert. An diesem Schritt sind unter anderem Bakterien der Ordnung *Methanobacteriales*, *Methanococcales* und *Methanomicrobacteriales* beteiligt. Obwohl energetisch ungünstig, werden rund 70 % des Methans aus Acetat über die acetotrophe Methanogenese (*Methanosarcina*) und nur 30 % aus Wasserstoff und Kohlendioxid der hy-

drogenotrophen Methanogenese (*Methanococcus*, *Methanobacterium*, *Methanomicrobium*) gebildet. Der Grund ist das begrenzte Angebot von Wasserstoff (Kaiser et al., 2007; Böhnke et al., 1993; Burgstaler, 2007; Spendlin, 1991). Im Biogasreaktor existieren somit zwei verwandte Stoffwechselwege (Verma, 2002). Bei der acetotropen Methanogenese werden Methan und Kohlendioxid im Verhältnis 1:1 gebildet. Dagegen bilden die hydrogenotrophen Methanbakterien kein Kohlendioxid. Der Gesamt-Methananteil im Biogas befindet sich deshalb in der Regel bei > 50 Vol.%, das Methan-/Kohlendioxidverhältnis ist dadurch > 1 (Hecht, 2008; Görisch und Helm, 2007).

Ab dem 157. VT. gleichen sich die Methangehalte des Versuchsfermenters zwei an das Niveau der Kontrolle an und ab dem 161. VT. auch Fermenter drei. Ab diesem Zeitpunkt liegt die Schwankungsbreite der Methangehalte aller Fermenter zwischen 50 und 56 Vol.%. Die relativ stabilen Endwerte decken sich damit mit denen des Biogasmessprogramms II nach Gemmeke et al. (2009) mit im Mittel 52,4 Vol.% Methan.

3.1.7 Kohlendioxidgehalte

Abbildung 6 gibt die Kohlendioxidgehalte der untersuchten Fermenter eins bis drei wieder. Zu Beginn der 2. Ausgasungsphase (154. VT.) lagen die Kohlendioxidgehalte auf einem sehr hohen Niveau mit 48, 48,5 und 50,3 Vol.% bei der Kontrolle, Fermenter zwei und Fermenter drei. Danach sinken die Kohlendioxidgehalte kurzzeitig ab. Besonders deutlich trat eine Kohlendioxidsenke beim Fermenter drei vom 154. VT. bis zum 161. VT., mit einem Kohlendioxidanteil von 29,1 Vol.% auf.

Beim Fermenter drei wird besonders deutlich, dass sich die Kohlendioxidgehalte entgegengesetzt proportional zu den entsprechenden Methangehalten in Abbildung 5 verhalten.

Ursachen dafür sind die Stoffwechselprodukte der einzelnen Phasen des Biogasprozesses und die prozessbeeinflussenden vorliegenden Milieubedingungen der anaeroben Biozönose. Innerhalb der Hydrolyse und Acidogenese werden kurzkettige Fettsäuren, (Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Valeriansäure) die alle ein saures Milieu bewirken, gebildet. Nebenprodukte sind Alkohole wie Methanol und Ethanol und die Gase Kohlendioxid und Wasserstoff (Eder und Schulz, 2007). Nur die Essigsäure, Kohlendioxid und Wasserstoff können die Methanbildner direkt zu Methan umsetzen (Kaiser et al., 2007; Burgstaler, 2007; Ohly, 2006). Die flüchtigen Fettsäuren und die Alkohole werden in dieser Phase durch unterschiedliche Gärungen mikrobiell zu Acetat, Wasserstoff (H_2), Kohlendioxid (CO_2) weiter abgebaut und später durch Methanbakterien zu Methan verstoffwechselt (Klemme, 2004). Essigsäure wird von den Mikroorganis-

men *Syntrophobacter*, *Acetobacterium*, *Acetogenium* gebildet (Ohly, 2006). Das Acetat bildet die wichtigste Grundlage zur Bildung von Methan in der nächsten Phase. Für diese Umwandlungen ist ein niedriger Wasserstoffgehalt notwendig. Sollte der gebildete Wasserstoff durch die Methanogenese nicht umgesetzt werden, führt der dadurch erhöhte Wasserstoffpartialdruck zur Hemmung der Acetogenese (Weiland und Rieger, 2006). Gleichzeitig kommt es zur einer weiteren Anreicherung der Stoffwechselprodukte aus der Hydrolyse und Acidogenese und somit auch zur einem erhöhtem Kohlendioxidgehalt im Biogas bei gleichzeitig geringer werdenden Methangehalten.

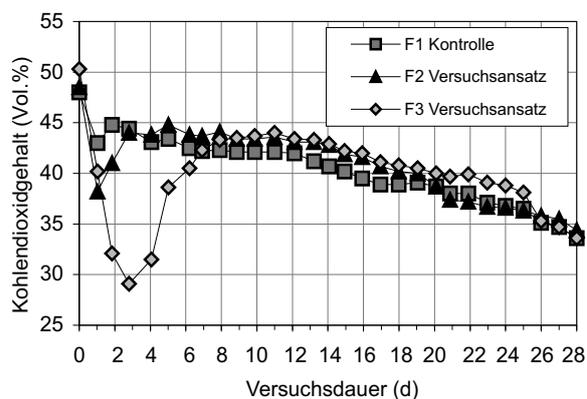


Abbildung 6: Kohlendioxidgehalte der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Die Kohlendioxidgehalte der untersuchten Fermenter verlaufen vom 161. VT. bis zum 166. VT. mit 42 bis 44 Vol.% relativ konstant und in einem typischen Bereich (44,8 Vol.%) (Gemmeke et al., 2009). Ab dem 166. VT. nehmen die Kohlendioxidgehalte einheitlich und erwartungsgemäß bis auf 34 Vol.% ab. Aufgrund der beginnenden Prozessstabilisierung durch den Fütterungsstopp, kommt es zu einer Verschiebung der Stoffwechselaktivität der Mikroben. Im weiteren Verlauf verringern sich die Kohlendioxidgehalte und die Methangehalte steigen zum Ende der 2. Ausgasungsphase an (siehe Abbildung 5).

3.2 2. Ausgasungsphase – Odourtest des Gärrests

Die Tabelle 7 zeigt die chemischen Analyseergebnisse der Fermenter über den Versuchszeitraum der 2. Ausgasungsphase – Odourtest des Gärrests. Dabei wurden die Fermenterinhalt (Gärrest) zu Beginn des 154. VT. und am Ende des 182. VT. untersucht.

Die pH-Werte zu Beginn der 2. Ausgasungsphase unterstützen den Ansatz der optimalen Dosierung mit Natriumhydrogencarbonat des Fermenters zwei (pH 7,32) gegenüber der Kontrolle (pH 7,18) und dem Fermenter drei mit (pH 7,25). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich der pH-Wert des Fermenters zwei in dem optimalen pH-

Bereich von 7,3 bis 7,8 für Aceto- und Methanbakterien befindet (Mähnert, 2007; Spendlin 1991). Alle anderen Mikroorganismen, hydrolytisch, acidogenen Bakterien sowie Aceto- und Methanbakterien, können auch außerhalb ihrer pH-Optima leben, jedoch sind sie dann weniger effizient (Kaiser et al., 2007). Im Laufe der 2. Ausgasungsphase pegelt sich der pH-Wert aller Fermenter zum Ende auf einen pH-Bereich zwischen 6,8 bis 7,7 ein, was als optimal einzustufen ist (Böhnke et al., 1993). Die elektrischen Leitfähigkeitswerte zu Beginn und Ende der 2. Ausgasungsphase veranschaulicht die gestaffelte Dosierung von Natriumhydrogencarbonat der Versuchsfermenter zwei und drei gegenüber der Kontrolle. Eine Ursache dafür ist die Dosierung von Natriumhydrogencarbonat und die damit verbundene Erhöhung der ionisierbaren gelösten Stoffe in den Fermentern zwei und drei. Das unterschiedliche hohe Niveau der Leitfähigkeitswerte unter den Fermentern zwei und drei lässt sich durch die unterschiedliche Höhe der Zugabe von Natriumhydrogencarbonat erklären. Die Mineralisierung der organischen Substanz verursachte zum Ende der 2. Ausgasungsphase einen weiteren Anstieg der Leitfähigkeitswerte aller untersuchten Fermenter. Optimalbereiche für die elektrische Leitfähigkeit sind nach Hölker (2008) 22,95 bis 32,5 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die in den eigenen Untersuchungen ermittelten Werte von 12,99 bis 19,56 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ sind niedriger, da es aufgrund in der Versuchsphase mit Raumbelastungssteigerung und Pufferung zur einer Reduzierung der Prozessstabilität gekommen ist. Eine Wechselbeziehung der Ammoniumgehalte ($\text{NH}_4\text{-N}$) zu den TAC-Werten, die ebenfalls niedrig sind und eine Prozessstörung anzeigen, kann wie von Hölker und Lenz (2010) bestätigt werden.

Der geringe Anteil der organischen Substanz am 154. VT. von Fermenter zwei mit 56,15 $\text{g oS}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM gegenüber der Kontrolle 59,26 $\text{g oS}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM und dem Fermenter drei mit 66,91 $\text{g oTS}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM belegt die besonders hohe Stoffwechselaktivität der Mikroben des Fermenters zwei zu Beginn der 2. Ausgasungsphase. Zum Ende der 2. Ausgasungsphase liegen alle drei Fermenter zwischen

37,70 bis 39,43 $\text{g oTS}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM. Durch die Verringerung der organischen Substanz über den Versuchszeitraum wird deutlich, dass in Fermenter drei die höchste Verstoffwechslung der organischen Substanz stattgefunden hat, bedingt durch das hohe Ausgangsniveau. Der Gehalt der organischen Substanz aller Fermenter zum Versuchsende der 2. Ausgasungsphase entspricht den Ansprüchen von Animpfmaterial nach VDI 4630 (2006) und Schelle (2007).

Zur Bildung von Biogas und Methan sind neben dem organischen Trockensubstanzgehalt die organischen Säuren entscheidend. Zu Beginn der 2. Ausgasungsphase reicherten sich organische Säuren im Fermenter drei (6,44 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$) gegenüber den anderen Fermentern verstärkt an, bedingt durch die erhöhte Zufuhr an organischer Substanz gegenüber dem verringerten mikrobiellen Abbau. In der Folge reichern sich organische Säuren an und sind ein Indikator dafür, dass sich der Biogasprozess aufgrund eines Ungleichgewichts zwischen Säureproduzenten und Säurekonsumenten im Stresszustand befindet (Oechsner und Lemmer, 2007; McCarty, 1964; Boone et al., 1980; Pullamanappallil et al., 2001; Lahav, 2004; Switzenbaum, 1990). Im Vergleich zum Fermenter eins mit 2,44 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM zu Beginn der 2. Ausgasungsphase hatte der Fermenter zwei mit 1,22 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM einen geringeren und der Fermenter drei mit 6,44 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM einen höheren Gehalt an organischen Säuren. Nach Hölker (2008) sind Säuregehalte bis 2,99 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM ein maximal zulässiger Wert für Biogasanlagen. Effenberger und Lebuhn (2008) definieren Säuregehalte bis 4,0 $\text{g Sr}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM als Richtwert für einen stabilen Gärprozess. Fermenter drei fällt nicht in diesen Bereich, da sich die organischen Säuren in diesem stärker angereichert hatten. Am 182. VT. hatten alle Fermenter einen ähnlichen Säuregehalt und entsprechen in ihrer Höhe den Ansprüchen von Animpfmaterial nach VDI-4630 (2006) und Schelle (2007). Die Verstoffwechslung der angereicherten organischen Säuren während der 2. Ausgasungsphase verdeutlichen mit ihrem einheitlichen Niveau zum Ende eine gleichmäßige Stoffwechselaktivität aller Fermenter.

Tabelle 7:

Analysenergebnisse des Gärrests der Fermenter in der 2. Ausgasungsphase

Parameter	Einheit	Fermenter 1		Fermenter 2		Fermenter 3	
Versuchszeit	d	154	182	154	182	154	182
pH-Wert _{Mittelwert}		7,18	7,48	7,32	7,57	7,25	7,69
Leitfähigkeit	$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	12,99	15,32	14,19	17,78	16,79	19,56
organische Substanz (oS)	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM	59,26	38,57	56,15	37,70	66,91	39,43
Säuregehalt (Sr)	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM	2,44	0,96	1,22	0,97	6,44	1,08
Pufferkapazität	$\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$	169,61	172,74	206,96	208,52	207,92	195,45
Gesamtstickstoffgehalt (N_{Kjel})	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM	4,16	4,19	4,00	4,09	4,04	4,12
Ammoniumgehalt ($\text{NH}_4\text{-N}$)	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ FM	0,98	1,32	1,06	1,39	1,14	1,43
FOS/TAC		0,25	0,17	0,19	0,16	0,94	0,16

Die Pufferkapazität ist ein Parameter zur Beurteilung des Fermenterinhalt. Die Pufferkapazitätswerte betragen zu Beginn in der Kontrolle 169,61 mmol·l⁻¹ im Fermenter zwei 206,96 mmol·l⁻¹ und beim Fermenter drei 207,92 mmol·l⁻¹. Das höchste Puffervermögen besitzen damit Fermenter drei und zwei, was aus der Applikation von Natriumhydrogencarbonat resultiert. Nach der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LFL) – Kaiser et al. (2007) befindet sich eine optimale Pufferkapazität bei 250 mmol·l⁻¹. Die geringeren Pufferkapazitätswerte aller Fermenter gegenüber den Werten nach Kaiser et al. (2007) begründen sich durch eine geringere Verstoffwechsellungsleistung der Mikroben, was sich besonders im Fermenter drei in den erhöhten Säuregehalten widerspiegelt. Zum Ende der 2. Ausgasungsphase befinden sich Fermenter eins und zwei auf einem ähnlichen Niveau wie zu Beginn. Bei Fermenter drei kommt es zum Ende zu einer Verringerung der Pufferkapazität, vermutlich durch die Abpufferung der angereicherten Säuren zu Beginn der 2. Ausgasungsphase.

Die Fermenter zwei und drei sind sich hinsichtlich vieler Prozessparameter sehr ähnlich, jedoch unterscheiden sie sich grundlegend in ihrem Vermögen flüchtige Fettsäuren zu Beginn der 2. Ausgasungsphase abzubauen.

Eine mögliche Ursache könnte die unterschiedliche mikrobielle Zusammensetzung und Leistungsfähigkeit, sowie die unterschiedliche dosierte Menge von Natriumhydrogencarbonat sein. So sind die acetogenen und methanogenen Bakterien des Fermenters drei schneller durch die zugeführte organische Substanz zu Beginn der 2. Ausgasungsphase, gehemmt und erklären damit den Abfall (207,92 auf 195,45 mmol·l⁻¹) zum Ende.

Die Gesamtstickstoffgehalte (N_{kjel}) aller Fermenter schwanken erwartungsgemäß, aufgrund der gleichen Fütterungsstrategie, nur geringfügig über den Versuchszeitraum (154. VT. bis zum 182. VT.) zwischen 4,0 bis 4,19 g N_{kjel} ·kg⁻¹ FM. Demgegenüber steigen die Ammoniumwerte wie erwartet über den Versuchszeitraum durch den fortschreitenden Abbau der organischen Substanz an. Mit Ammoniumwerten von 0,98 bis 1,14 g $\text{NH}_4\text{-N}$ ·kg⁻¹ FM zu Beginn und zum Ende von 1,32 bis 1,43 g $\text{NH}_4\text{-N}$ ·kg⁻¹ FM lagen alle Fermenter unterhalb einer für Mikroben hemmenden Wirkung. Der hemmende Einfluss des Ammoniums hängt ab von seiner Konzentration, dem pH-Wert und der Temperatur. Steigen pH-Wert und Temperatur an, nimmt die hemmende Wirkung auf die Mikroorganismen zu. Bei 38 °C und einem pH-Wert von 7,0 beginnt eine Hemmung ab > 3500 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ ·l⁻¹ und bei pH-Wert 7,5 ab > 1200 mg $\text{NH}_4\text{-N}$ ·l⁻¹. Die Bakterien können sich jedoch über einen längeren Zeitraum an hohe Ammoniumgehalte adaptieren (Böhnke et al., 1993; Li und Gniska, 2003; Mähner, 2007; Ohly, 2006). Eine Korrelation des Ammoniumgehaltes mit der Leitfähigkeit und dem TAC-Wert ist, wie nach Hölker und Lenz (2010) beschrieben, ebenfalls

gegeben und unterstreicht dadurch die Aussagekraft als Parameter für einen stabilen Vergärungsprozess.

Der FOS/TAC-Wert ist das Verhältnis der flüchtigen organischen Fettsäuren (FOS, Einheit: mg·l⁻¹ Essigsäureäquivalente) zum totalen anorganischen Carbonatgehalt (TAC, Einheit mg CaCO₃·l⁻¹) und dient der Beurteilung des Vergärungsprozesses (Voß et al., 2009). Die FOS/TAC-Werte der untersuchten Fermenter weisen zu Beginn Unterschiede auf. Der Kontrollfermenter eins hatte einen FOS/TAC-Wert von 0,25, der Fermenter zwei von 0,19 und der Fermenter drei von 0,9. Für eine stabile Vergärung sind Werte von ≤ 0,8 notwendig (Effenberger und Leuhn, 2008). In der Praxis sind FOS/TAC-Verhältnisse bis zu einem Wert von 0,3 als sehr stabil, von 0,4 bis 0,8 beginnend gehemmt und ab 0,8 deutlich instabil einzuschätzen (Kaiser et al., 2007; Weiland und Rieger, 2006; Wiese und König, 2006; Callaghan et al., 2002; Hassan, 2003). Das heißt es besteht eine Versäuerungsgefahr. Demzufolge sind der Fermenter eins und zwei zu Beginn als sehr stabil für den Biogasprozess einzuschätzen. Ein weiterer optimaler Bereich wird von Voß et al., (2009) mit 0,15 bis 0,45 angegeben. Fermenter drei hat demnach einen instabilen Fermentationsprozess, was sich auch in den erhöhten Säuregehalten zeigt. Zum Ende der 2. Ausgasungsphase liegen alle Fermenter bei einem FOS/TAC-Wert um 0,17 und sind somit als stabil einzuschätzen.

Nach Weiland und Rieger (2006) sowie Wiese und König (2006) sollte aber beachtet werden, dass jede Anlage eigene Optimalwerte besitzt. Diese lassen sich nur durch langfristige und regelmäßige Analysen ermitteln. Die Hauptaussagekraft von FOS/TAC-Werten liegt in der Beurteilung der Langzeitentwicklung (Hach Lange, 2007; Weiland und Rieger, 2006; Wiese und König, 2006). Zum Ende der 2. Ausgasungsphase reduziert sich das Restgaspotential der untersuchten Fermenter weiter durch den fortschreitenden Abbau der organischen Substanz (siehe Tabelle 7). Demzufolge verändert sich das Verhältnis des totalen anorganischen Carbonats (TAC) im Fermenterinhalt, was eine Verringerung der FOS/TAC-Werte aller Fermenter zum Ausgasungsende verursacht.

4 Schlussfolgerung

Eine nicht sachgerechte Fermentation kann zu einer erhöhten Freisetzung von klimarelevanten Spurengasen (Lachgas, Methan und Ammoniak) im Gärrestlager führen. Eine Möglichkeit der Emissionsreduzierung im Biogasprozess stellt der bedarfsgerechte Einsatz von Natriumhydrogencarbonat zur kontinuierlichen Applikation im Fermentationsprozess von Biogasanlagen dar. Dadurch könnte neben einer schnelleren und verbesserten Umsetzung der verfügbaren organischen Substanz auch ein höherer Wirkungsgrad der gesamten landwirtschaftlichen Biogasan-

lage erzielt werden. Der durchgeführte Odourtest ergab, dass der bedarfsgerechte Einsatz von Natriumhydrogencarbonat im Gärrest zu einem verringerten Restgaspotential führt und damit zudem eine Reduzierung der klimarelevanten Treibhausgase bewirkt, auch im Hinblick der Ausbringung.

Natriumhydrogencarbonat ist ein basisch wirkendes Additiv und verbessert die Pufferkapazität und damit den Fermentationsprozess nachhaltig. Es erfolgt lediglich eine Milieuverbesserung für die methanogenen Bakterien.

Vor einem beabsichtigten Einsatz von Natriumhydrogencarbonat, der die Effizienz einer Biogasanlage verbessern soll, muss eine gründliche Analyse des Prozesses durchgeführt werden. Variable Prozessparameter und Analysedaten sind dabei die Art und Menge der eingesetzten Inputsubstrate, Verweilzeiten, Raumbelastungen, Gasmenge und Gasqualität. Weiterhin müssen im Labor bestimmte mikrobiologisch, chemisch relevante Prozesswerte [pH-Wert, LF-Wert, FOS/TAC-Verhältnis, $\text{NH}_4\text{-N}$, Trockensubstanzgehalt, organischer Trockensubstanzgehalt, organische Säuren (Carbonsäurespektrum: C2 – C6), Analyse der Makro- und Mikroelemente] erfasst und abgeglichen werden. Erst basierend auf den gewonnenen Analysedaten kann über einen betriebswirtschaftlich sinnvollen Einsatz von Natriumhydrogencarbonat entschieden werden. Inwieweit sich Natriumhydrogencarbonat in mehrstufigen Biogasverfahren als Möglichkeit zur Prozessverbesserung und zur Emissionsreduzierung eignet, muss in fortführenden Laboruntersuchungen überprüft werden. Natriumhydrogencarbonat ist ein Additiv zur Verbesserung der Effizienz des Biogasprozesses und kann beim bedarfsgerechten Einsatz zur einer Reduzierung klimarelevanter Gase führen. Jedoch sollte als erste Maßnahme eine Überdachung bzw. Einhausung und Nutzung des Restgaspotentials der noch teilweise offenen Endlager in Betracht gezogen werden.

Literatur

- Angelidaki I, Ahring BK (1994) Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads : effect of temperature. *Water Res* 28:727-731
- Ansyco (2008) Biogas-Analysator, BM2000, GA90-94, GA45 : Bedienungsanleitungen [online]. Zu finden in <<http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=44>> [zitiert am 02.03.2011]
- Batstone DJ, Keller J, Angelidaki I, Kalyuzhnyi S, Pavlostathis SG, Rozzi A, Sanders W, Siegrist H, Vavilin VA (2002) Anaerobic digestion model no. 1 : (ADM1). London : IWA Publ, 77 p
- Boone D-R, Chynoweth D-P, Mah R-A, Smith P-H, Wilkie A-C (1993) Ecology and microbiology of biogasification. *Biomass Bioenergy* 5(3-4):191-202
- Boone DR, Chynoweth DP, Mah RA, Smith PH, Wilkie AC (1980) Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste. *Appl Environ Microbiol* 43:57-64
- Böhnke B, Bischofsberger W, Seyfried CF (1993) Anaerobtechnik : Handbuch der anaeroben Behandlung von Abwasser und Schlamm. Berlin : Springer, 837 p
- Brüel & Kjaer (1996) Technische Dokumentation : Multigasmonitor Typ 1302 : vol. 1 Betrieb. Ballerup, DK
- Burgstaler J (2007) Beschreibung der Versuchsbiogasanlage und wichtiger Prozessparameter : Bericht zum agrarökologischen Komplexseminar an der Universität Rostock 2007, 25 pp, (unpubl)
- Burgstaler J, Blumenthal J, Wiedow D, Godlinski F, Kanswohl N (2010) Möglichkeit zur pH-Wertregulation versäuerter Biogasfermenter und die Auswirkungen auf die Biogasausbeute. *Landbauforsch* 60(4): 213-220
- Callaghan FJ, Wase DAJ, Thayanithy K, Forster CF (2002) Continuous codigestion of cattle slurry with fruit and vegetable wastes and chicken manure. *Biomass Bioenergy* 22(1):71-77
- Christensen J (1990) The Brüel & Kjaer Photoacoustic Transducer System and its physical properties [online]. Zu finden in <<http://www.bksv.com/Library/Technical%20Reviews.aspx?year=1994-1990&st=1994-1990>> [zitiert am 14.03.2010]
- Clemens J (2002) Methan- und Lachgas- Emissionen bei der Lagerung und Ausbringung von Wirtschaftsdünger. *KTBL-Schrift* 406:203-214
- Dittert K, Mühlhng KH (2009) Emission klimarelevanter Spurengase in der intensiven Pflanzenproduktion. *J Verbr Lebensm* 4:207-211
- Eder B, Schulz H, Krieg A (2007) Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit, 4. verb. Aufl. Staufen bei Freiburg : Ökobuch Verlag, 236 pp
- Effenberger M, Leuhn M (2008) Biologie der Methangärung : die Belastungsgrenzen erkennen. *Mais spezial* (2):2-7
- Gemmeke B, Rieger C, Weiland P, Schröder J (2009) Biogas-Messprogramm II, 61 Biogasanlagen im Vergleich. 1. Auflage 2009, Gülzow: FNR, 168 p, ISBN 9783980392785
- Gers-Grapperhaus C, Hoffstede U, Maciejczyk M, Mitterleitner H, Oechsner H, Reinhold G, Schüsseler P, Weiland P, Welsch W (2009) Schwachstellen an Biogasanlagen verstehen und vermeiden. Darmstadt : KTBL, KTBL-Heft 84, 56 p, ISBN 9783939371816
- Görisch U, Helm M (eds) (2007) Biogasanlagen : Planung, Errichtung und Betrieb von landwirtschaftlichen und industriellen Biogasanlagen, 2. überarb. Aufl. Stuttgart : Ulmer, 164 pp
- Gujer W, Zehnder AJB (1983) Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 15:127-167
- Hach Lange (2007) Routine-Analytik für Biogas [online]. Zu finden in <http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14782384/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/ovk9R35bKyu2bkoOGYuG187bph0M/kpBwkA> [zitiert am 03.03.2011]
- Hassan EA (2003) Biogas production from forage and sugar beets : process control and optimization ; ecology and economy. Kassel/Witzenhausen : Selbstverl, 170 p, Forschungsber Agrartechn Arbeitskreises Forschung Lehre Max-Eyth-Ges 412
- Hecht M (2008) Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems für die Stabilität des Gärprozesses landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Bonn : Verein Förderung Agrikulturchemie, 102 p, Bonner agrikulturchem Reihe 37
- Hölker U (2008) Gerüchteküche schließen : Datenauswertung von über 1000 Biogasanlagen durch die Bioreact GmbH. *Biogas Journal* (4):22-29
- Hölker U (2009) Was leisten Zusatzstoffe und Hilfsmittel zur Optimierung der Biogasproduktion? *Gülzower Fachgespr* 32:108-119
- Hölker U, Lenz J (2010) Beziehungen zwischen Analyseparametern : lineare Korrelation [online]. Zu finden in <http://www.biogaswissen.de/images/stories/DownloadPDF/Forschungsergebnisse/Lineare_Analysezusammenhange.pdf> [zitiert am 01.03.2011]
- Hunik JH, Hamelers HVM, Koster IW (1990) Growth-rate inhibition of aceticlastic methanogens by ammonia and pH in poultry manure. *Biol Wastes* 32:285-297
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2007) Climate Change 2007 : working group I: the physical science basis ; summary for policymakers [online]. Zu finden in <http://www.ipcc.ch/publications_and_data/ar4/wg1/en/spm.html> [zitiert am 03.03.2011]
- Kaiser F, Metzner T, Effenberger M, Gronauer A (2007) Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Freising-Weihenstephan : LfL, 14 p. LfL-Information
- Kasali G, Senior E, Watson-Craik I-A (1989) Sodium bicarbonate effects on the anaerobic digestion of refuse. *J Chem Technol Biotechnol* 45(4):279-289
- Klemme JH (2004) Angewandte Mikrobiologie. Aachen : Shaker, 170 pp

- Koster IW, Lettinga G (1988) Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biol Wastes* 25:51-59
- KTBL – Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (2010) Gasaubeute in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Darmstadt : KTBL, 36 p, KTBL-Heft 88
- Kyoto Protocol to the United Nations framework convention on climate change [online]. Zu finden in <<http://unfccc.int/resource/docs/convkp/conveng.pdf>> [zitiert am 03.03.2011]
- Lahav O, Morgan BE (2004) Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries : a review. *J Chem Technol Biotechnol* 79:1331-1341
- Leschber R, Loll U (1996) ATV-Handbuch Klärschlamm. Berlin : Ernst, 729 p
- Li HQ, Gnlika D (2003) Gasqualitätsverbesserung in Bezug auf Verstromung. VDI- Berichte 1751:121-138
- Mähnert P (2007) Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle. Berlin : Humboldt-Univ, 167 p
- McCarty PL (1964) Anaerobic waste treatment fundamentals : part 1-4, chemistry and microbiology, environmental requirements, toxic materials and their control, process design. *Public Works* 95(9-12):91-126
- Oechsner H, Lemmer A (2007) Biogas : Vorlesungsunterlagen M 41 252, SS 2007, Agrartechnik /Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim
- Ohly N (2006) Verfahrenstechnische Untersuchung zur Optimierung der Biogasgewinnung aus nachwachsenden Rohstoffen [online]. Zu finden in <http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=981716091&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=981716091.pdf> [zitiert am 01.03.2011]
- Paduch M (2007) Emissionen minimieren. *Biogas Journal* (1):22-24
- Pesta G, Meyer-Pittroff R (2002) Kofermentate : so vermeiden Sie Fütterungsfehler. In: Amon T (ed) *Biogas : Strom aus Gülle und Biomasse*. Münster : Landwirtschaftsverl, pp 78-80
- Pesta G, Grepmeier M, Meyer-Pittroff R (2004) Die Inline/Online Gasanalyse : ein zuverlässiges Instrument zur Optimierung der mikrobiologischen Entschwefelung und der Prozessführung bei Biogasanlagen. In: Rutschmann C (ed) 13. Symposium „Energie aus Biomasse : Biogas, Flüssigkraftstoffe, Festbrennstoffe“, 25. und 26. November 2004, Kloster Banz. Regensburg : OTTI, pp 183-188
- Plöchl M (2006) Technische Nutzung von Biogas. In: *Biogas in der Landwirtschaft : Leitfaden für Landwirte und Investoren im Land Brandenburg*. Potsdam : ETI, pp 31-35
- Pullammanappallil PC, Chynoweth DP, Lyberatos G, Svoronos S (2001) Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Biores Technol* 78:165-169
- Raposo F, Banks CJ, Siegert I, Heaven S, Borja R (2006) Influence of inoculum to substrate ratio on the biochemical methane potential of maize in batch tests. *Process Biochem* 41(6):1444-1450
- Schattauer A, Weiland P (2004) Grundlagen der anaeroben Fermentation. In: Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung. Gülzow : FNR, pp 25-35
- Schelle H (2007) Empfehlungen und Erfahrungswerte des ATB Potsdams für geeignetes Impfmaterail zur Fermentation von landwirtschaftlicher Biomasse. Potsdam-Bornim : ATB (unpubl)
- Schier F (2004) Verfahrenstechnische Bewertung mehrstufiger Abluftreinigungssysteme in der Mastschweinehaltung und deren Zertifizierbarkeit, Bonn : Univ, 151 p
- Schultz H (2001) *Biogas-Praxis : Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele*. Staufen/Freiburg : ökobuch, 165 p
- Switzenbaum MS, Gomez EG, Hickey RF (1990) Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme Microb Technol* 12(10):722-730
- Spendlin HH (1991) Untersuchung zur frühzeitigen Initiierung der Methanbildung bei festen Abfallstoffen. Bonn : *Economica*, 192 p, Hamburger Ber : Abfallwirtschaft 4
- VDI (2006) Vergärung organischer Stoffe : Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. Berlin : Beuth, 91 p, VDI-Richtlinien 4630
- Verma S (2002) Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes. Department of Earth & Environmental Engineering (Henry Krumb School of Mines) Fu Foundation School of Engineering & Applied Science Columbia University, 50 pp, Master Thesis
- Voß E, Weichgrebe D, Rosenwinkel HH (2009) FOS/TAC Herleitung, Methodik, Anwendung und Aussagekraft. In: Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science 2009, 02.-04.12.2009 in Erding. Freising, pp 675-682
- Weiland P (2003) Notwendigkeit der Biogasaufbereitung, Ansprüche einzelner Nutzungsrouten und Stand der Technik. *Gülzower Fachgespr* 21:7-23
- Weiland P, Ahrens T (2003) Biogasqualität bei Vergärung nachwachsender Rohstoffe. *Gülzower Fachgespr* 21:32-45
- Weiland P, Rieger C (2006) Prozessstörungen frühzeitig erkennen. *Biogas-Journal* (4):18-20
- Wiese J, König R (2006) Prozessbegleitende Fermenterüberwachung auf Biogasanlagen [online]. Zu finden in <http://www.hach-lange.de/shop/action_q/download%3Bdocument/DOK_ID/14782554/type/pdf/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/9YzzFfw6dq5pFkdNQ2alRPOG4B4/M/NyslIQQ> [zitiert am 02.03.2011]
- Wulf S, Brenner A, Clemens J, Döhler H, Jäger P, Krohmer K-H, Maeting M, Rieger C, Schumacher I, Tschepe M, Vandré R, Weiland P (2003) Untersuchung der Emission direkt und indirekt klimawirksamer Spurengase (NH₃, N₂O und CH₄) während der Lagerung und nach der Ausbringung von Kofermentationsrückständen sowie Entwicklung von Verminderungsstrategien [online]. Zu finden in <http://www.ipe.uni-bonn.de/publikationen/bonner-agrikulturchemische-reihe/bar_16.pdf> [zitiert am 1.03.2011]