



Hochschule für Angewandte
Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences



HELMHOLTZ
ZENTRUM FÜR
UMWELTFORSCHUNG
UFZ

Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Fakultät Life Sciences

Untersuchung der Wirkung des Getreidemahlgrades auf die Biogasproduktion

Bachelor

im Studiengang

Biotechnologie

Vorgelegt von

Frederike Krieg
1986310

Hamburg

am 30. August 2013

Gutachter: Prof. Dr. Gesine Cornelissen (HAW Hamburg)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Zehnsdorf (Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung
Leipzig)

Die Bachelorarbeit wurde im Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung in Leipzig betreut
und erstellt

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit mit dem Thema „Untersuchung der Wirkung des Getreidemahlgrades auf die Biogasproduktion“ ohne fremde Hilfe selbstständig verfasst habe und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Leipzig, 29.8.2013

Frederike Krieg

Danksagung

Ich bedanke mich für die Unterstützung meiner Betreuer Lucie Moeller und Gesine Cornelissen. Außerdem haben mir die Ratschläge von Andreas Zehnsdorf sehr geholfen. Bei Daniel Beyer, Grit Weichert, Yvonne Köster und den Labormädels des UFZ möchte ich mich ebenfalls für ihre Hilfe bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Der Biogasprozess	3
2.2 Getreide als Substrat in Biogasanlagen	5
3 Material und Methoden	9
3.1 Analytische Methoden.....	9
3.2 Gärversuche im Batch-Verfahren.....	17
3.3 Gärversuch im semi-kontinuierlichen Verfahren im Fermenter	20
3.3.1 Aufbau und Schema der Biogasanlage.....	20
3.3.2 Fütterung und Probenahme	20
4 Ergebnisse und Diskussion.....	23
4.1 Biogasmenge und Methangehalt der Gärversuche im Batch-Verfahren	23
4.2 Gärversuch im semi-kontinuierlichen Verfahren im Fermenter	29
4.2.1 Analyse des Gärrestes	29
4.2.2 Biogasbildungsmenge und Methangehalt	35
5 Zusammenfassung und Ausblick	36
6 Literaturverzeichnis.....	37
7 Abbildungsverzeichnis	39
8 Tabellenverzeichnis.....	41
9 Anhang	42

Abkürzungsverzeichnis

Bidest.	Bidestilliertes Wasser
$B_{R,oTS}$	Raumbelastung an organischer Trockensubstanz pro Tag [kg oTS/ m ³ * d]
ca.	circa
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
Fa.	Firma
FM	Frischmasse [kg]
FOS	Menge an flüchtigen organischen Säuren
FoTS	Fermentierbare organische Trockensubstanz
GC	Gaschromatographie
IC	Konzentration an organischen Kohlenstoff (<i>inorganic carbon</i>) [g/L]
L _N	Normliter
oTS	organische Trockensubstanz [% TS]
TAC	Carbonatpuffer (<i>total anorganic carbon</i>)
TC	Konzentration von Gesamt-Kohlenstoff (<i>total carbon</i>) [g/L]
TN	Konzentration von Gesamt-Stickstoff (<i>total nitrogen</i>) [g/L]
TOC	Konzentration von organischen Kohlenstoff (<i>total organic carbon</i>) [g/L]
TS	Trockensubstanz [%]

1 Einleitung und Zielstellung

Der steigende Bedarf an Energie kann weltweit auf Dauer nicht nur durch die Verwendung von fossilen Kraftstoffen gedeckt werden. Aufgrund der begrenzten Reserven und klimaschädigenden Auswirkungen dieser fossilen Energieträger, müssen Alternativen entwickelt werden [1]. Eine nachhaltige Energiegewinnung und Energiespeicherung könnte durch die Verarbeitung von Biomasse, neben Wasserkraft, Windenergie, solarer Strahlung und Erdwärme als regenerative Energiequelle, ermöglicht werden. In den letzten Jahren hat die Bedeutung der Energiespeicherform Biogas, welches aus der biologischen Zersetzung von Energiepflanzen sowie industriellen und landwirtschaftlichen Reststoffen entsteht, zugenommen [2].

Die Zahl der Biogasanlagen stieg zwischen 2003 und 2012 auf mehr als das Vierfache an. Wie in der Abbildung 1 zu sehen ist, erhöhte sich auch die von den Anlagen installierte elektrische Leistung. Für den eingespeisten Strom, der in Blockheizkraftwerken durch die Verbrennung des Biogases gewonnen wird, erhalten landwirtschaftliche Biogasanlagen eine Vergütung nach dem Erneuerbare-Energien-Gesetz [2]. Die EU und die Bundesregierung haben die Bedeutung von Biogas erkannt und fördern so maßgeblich das Wachstum der Branche durch Steuerungen und Subventionierungen. Laut dem Fachverband Biogas e.V. ist die Energiewende nur mit Biogas zu schaffen, da die Anlagen bedarfsgerecht und zuverlässig Strom liefern könnten. Die Biogastechnologie hat ein großes Potential als dauerhafter Wärme- und Stromlieferant, wenn die gesellschaftlichen und ökologischen Kritikpunkte beantwortet und widerlegt werden. Zudem sind Infrastrukturmaßnahmen und Optimierungen des Prozesses erforderlich [3].

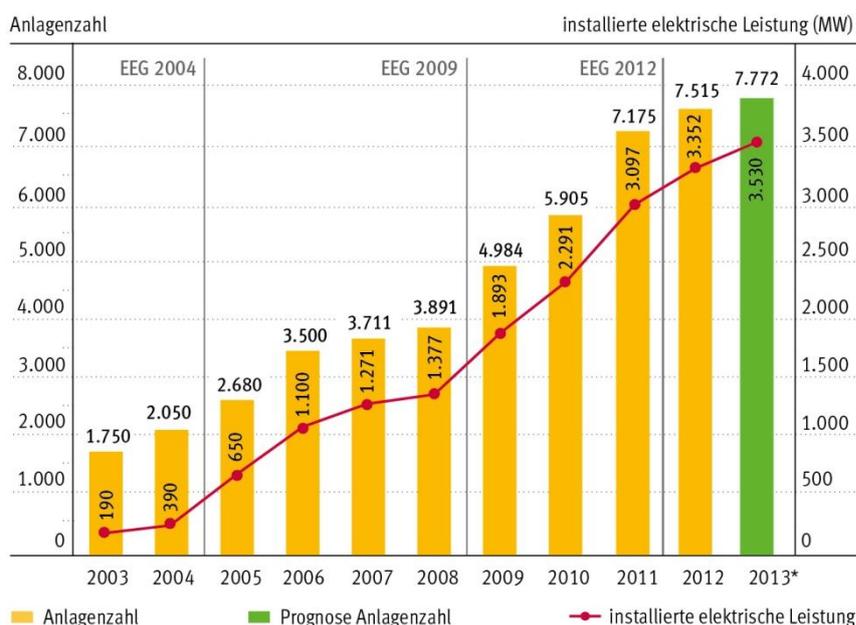


Abbildung 1: Bestandsentwicklung der Biogasanlagen in Deutschland nach FNR 2013 [2]

Die Abbildung zeigt auch eine Zunahme der installierten elektrischen Leistung pro Biogasanlage, bedingt durch eine Steigerung der Biogasausbeute und der Gasqualität. Trotz verbesserter Betriebsverfahren können Störungen in den Anlagen auftreten, welche die Biogasausbeute mindern und Verluste oder sogar hohe Kosten verursachen [4].

Ein optimaler Betrieb der Anlage ist nur möglich, wenn man über grundlegende Kenntnisse der anaeroben, biologischen Vorgänge im Fermenter verfügt und die Anlage in angepasster Weise betreibt. Die Wahl der Substrate spielt hier eine wichtige Rolle. Die Auswirkungen der Substrate auf

den biologischen Vergärungsprozess im Fermenter sollten vor der Zugabe bekannt sein. Einen negativen Einfluss auf den Prozess haben zum Beispiel Hemmstoffe, wie Antibiotika und Schwermetalle in zu hohen Konzentrationen. Die Substrate müssen dann teilweise vor der Zugabe vorbehandelt werden [3]. Weiterhin kann eine übermäßige Zugabe von leicht abbaubaren Substraten kritisch sein. Tritt ein Störfall auf, ist meist nicht ersichtlich ob und welche Substrate eine Störung verursacht haben. In der Arbeitsgruppe Bioprozesstechnik am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung wird speziell der Störfall der übermäßigen Schaumbildung in Biogasanlagen erforscht [4]. Die Kommunikation zwischen Forschung und Anlagenbetreiber ist also für den Biogasanlagenbetrieb von großer Bedeutung. Diese Arbeit soll zur Information über den Einfluss von Substraten auf den Biogasprozess beitragen. Als eine mögliche Ursache einer übermäßigen Schaumbildung in Biogasanlagen wurde das Getreideschrot identifiziert [4]. Die Biogasfermenter werden mit Getreideschrot in unterschiedlichen Mahlstufen, als Ergänzung zum Substratangebot, beschickt. Je nach Mahlstufe kann das Getreideschrot in einer fein gemahlten, mehlartigen Form oder in grober Form mit einer größeren Partikelgröße vorliegen. Je kleiner die Partikel, desto größer ist die Reaktionsoberfläche der Körner. Dies birgt jedoch nicht nur Vorteile, sondern hat einen schaumprovozierenden Einfluss. In Batch-Versuchen wurde ermittelt, dass unter Nutzung von Schrot mit einer sehr kleinen Mahlstufe deutlich mehr Schaum gebildet wird, als bei Verwendung von groben Schrot. Daraus resultierte die Frage, ob und welchen Einfluss die Getreidemahlstufe auf die Biogasbildung und die Prozessstabilität selbst hat.

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war es also, die Auswirkungen der Zugabe von Getreide- und Sojaschrot mit unterschiedlichen Mahlstufen auf den biologischen Prozess der Biogasproduktion zu ermitteln. Aufschluss darüber geben umfangreiche Analysen des Gärmaterials. Nährstoffe, potentielle Hemmstoffe und prozessrelevante Parameter wurden erfasst und verglichen. Weiterhin ist die Biogas- bzw. Methanausbeute bei der Beurteilung des Substrates von Bedeutung. Die Körner bzw. Samen der 7 Pflanzenarten Weizen, Roggen, Triticale, Gerste, Hafer, Hirse und der Sojabohne wurden als Substrate in den Gärversuchen verwendet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Der Biogasprozess

Biogas ist das Endprodukt eines 4-stufigen katabolen Prozesses. Aus organischen Substraten werden durch verschiedene Gruppen von Bakterien zunächst Intermediate und daraus ein Gasgemisch von Methan, Kohlendioxid und weiteren Bestandteilen gebildet. Dieser Prozess der mikrobiellen Vergärung ist nur unter anaeroben Bedingungen möglich. Die methanbildenden Mikroorganismen treten daher häufig in sauerstoffarmen Lebensräumen, wie Moore, Güllegruben und am Grund von Seen, auf [5]. Der Prozess findet auch im Pansen von Kühen statt. Tatsächlich nutzt man Parallelen zwischen tiermedizinischen Erkenntnissen über die Verdauung in Rindermägen und der Biogastechnik, um die Problematik besser verstehen zu können [6]. Störfälle in Anlagen und das komplexe Zusammenspiel von Mikroorganismen mit verschiedenem Stoffwechsel ist Teil jüngerer Forschungen.

Der Biogasprozess lässt sich in 4 Stufen, nach der Art der beteiligten Mikroorganismen und den entsprechenden Stoffwechselprodukten, einteilen (s. Abbildung 2). Die Prozessschritte dienen den Organismen zur Energiegewinnung durch Oxidation von Kohlenstoffverbindungen.

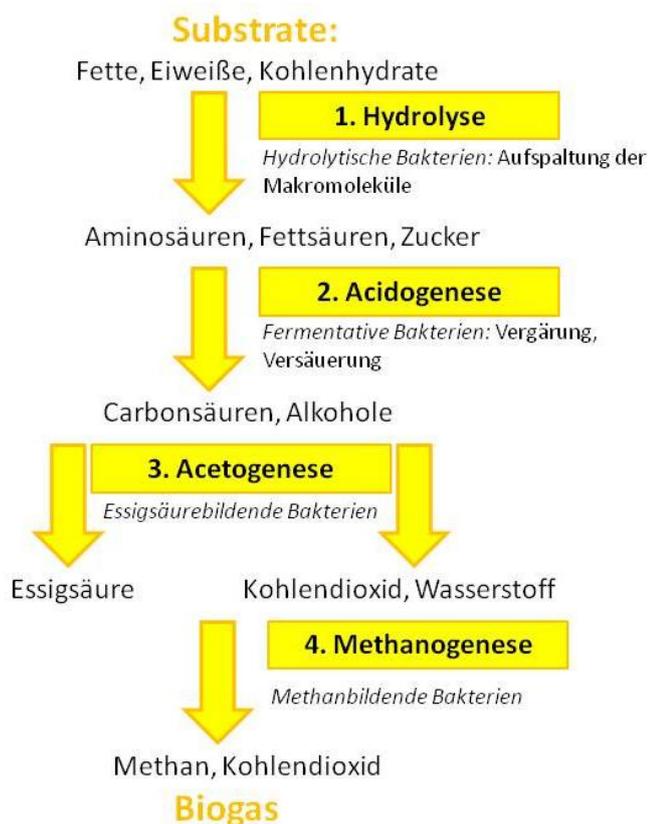


Abbildung 2: Schema des vierstufigen Biogasbildungsprozess mit Edukten und Produkten

Der erste Abbauschritt des organischen Materials ist die Hydrolyse. Durch hydrolytische, aerobe Bakterien werden Exoenzyme freigesetzt, welche makromolekulare, organische Substrate in einfachere Verbindungen aufspalten. So werden Fette, Eiweiße und Kohlenhydrate in ihre Bestandteile Fettsäuren, Aminosäuren und Einfachzucker zersetzt. Diese Zwischenprodukte werden anschließend in der Acidogenese oder Versäuerungsphase zu Säuren umgewandelt.

Die Versäuerung vom organischen Material findet teilweise gleichzeitig mit der Hydrolyse statt. Die fermentativen Bakterien der zweiten Stufe sind fakultativ anaerob und verbrauchen den restlichen Sauerstoff im Medium. Die Hauptprodukte sind einfache Fettsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Weitere Produkte sind Kohlendioxid und Wasserstoff. In geringen Mengen werden Alkohole und Milchsäure gebildet. Werden diese Säuren nicht weiter abgebaut, kommt es zu einer Anreicherung und der pH-Wert im Medium sinkt. In der dritten Phase entstehen die Ausgangsprodukte der Methanogenese, Essigsäure, Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid, durch acetogene Bakterien. Zwischen den acetogenen Bakterien und den methanbildenden Archaeen herrscht eine enge Lebensgemeinschaft (*Syntrophy*) [7]. Die hydrogenotrophen Methanogenen verbrauchen Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid und bilden Methan. Ist dieser Stoffwechsel beeinträchtigt, wird der Wasserstoff nicht verbraucht und der Wasserstoffpartialdruck steigt. Aus thermodynamischen Gründen folgt eine Hemmung der Essigsäuresynthese und die Anreicherung von organischen Säuren. Der pH-Wert steigt. Diese Säuren, wie Propionsäure, *iso*-Buttersäure und *iso*-Valeriansäure, hemmen wiederum die Methanbildung. In einer Art der Symbiose findet der Interspecies-Wasserstoff-Transfer zwischen den Mikroorganismen statt und es werden optimale Milieubedingungen für beide Mikroorganismen geschaffen. In der vierten Stufe findet die Methanogenese durch obligat anaeroben Archaeen statt. Es existieren verschiedene Gattungen von methanogenen Archaeen und vielseitige Formen der Methanbildung. Hauptsächlich werden Wasserstoff und Kohlenstoff von hydrogenotrophen Methanogenen zu Methan umgewandelt ([3], [8]). Die Methanbildung über die Essigsäurespaltung durch acetoclastische Methanbildner findet eher selten statt [9].

2.2 Getreide als Substrat in Biogasanlagen

Die Auswahl der Substrate, die der Biogasanlage zugeführt werden, unterliegt verschiedenen Kriterien. Die Vergärbarkeit und der Nährstoffgehalt eines Substrates bestimmen den Verlauf und die Ausbeuten des biologischen Prozesses. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Substrate ist der Gehalt an organischer Trockensubstanz. Kohlenhydrate, Fette und Eiweiße werden zu Biogas umgesetzt und bestimmen somit den Biogasertrag bzw. Methanertrag [3]. Zusätzlich müssen wirtschaftliche Aspekte und Nachhaltigkeitskriterien berücksichtigt werden. Dazu zählt die Frage nach der Herkunft der Substrate und der ökologischen Auswirkungen des Anbaus. Der Einsatz der Substrate wird auch stark durch gesetzliche Vorgaben und Förderungen, zum Beispiel durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG), gesteuert [2].

Die Anlagen können nach Art ihrer Substrate in landwirtschaftliche Biogasanlagen und Abfallvergärungsanlagen eingeteilt werden. Zu den landwirtschaftlichen Produkten und Reststoffen zählen tierische Exkremate und die nachwachsenden Rohstoffe. Ein wichtiges Substrat ist der Wirtschaftsdünger der Nutztierhaltung, wie Schweine- und Rindergülle. Diese betragen 41 % der gesamten Masse an eingesetzten Substraten im Jahr 2012 nach einer Betreiberumfrage der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (s. Abbildung 3) [2]. Aufgrund des hohen Wassergehaltes ist Gülle pumpfähig. Anlagentechnisch wird so auch die Zufuhr von festeren Substraten erleichtert, indem man diese mit der Gülle vermischt und in den Fermenter pumpt. Der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen betrug im gleichen Jahr 54 % [2]. Zu diesen zählen Mais, Getreide-Ganzpflanzensilage, Grassilage, Zuckerrüben und Getreidekörner (s. Abbildung 4). Der Anteil der nachwachsenden Rohstoffe stieg infolge der Novellierung des EEG im Jahr 2004. In den Abfallvergärungsanlagen werden die organischen Abfälle aus Industrie und privaten Haushalten verwertet. Einen Bonus erhalten Biogasanlagenbetreiber nur, wenn sie 100 % nachwachsende Rohstoffe im Sinne des EEG einsetzen [2].

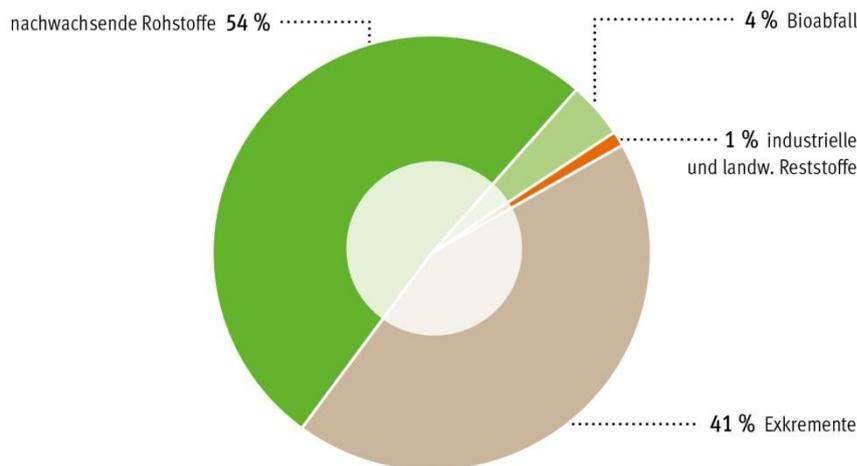


Abbildung 3: Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen im Jahr 2012 aus einer Betreiberumfrage des FNR im Jahr 2013[2]

Im Fokus dieser Arbeit stehen die landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Aufgrund des hohen Flächen- und Biogasertrages wird in diesen überwiegend Maissilage als Substrat eingesetzt. Getreidekörner werden als Ergänzung des Substratangebotes gefüttert. Daher liegt der Massenanteil der Getreidekörner bei 1 % der nachwachsenden Rohstoffe als Substrate in Biogasanlagen (s. Abbildung 4).

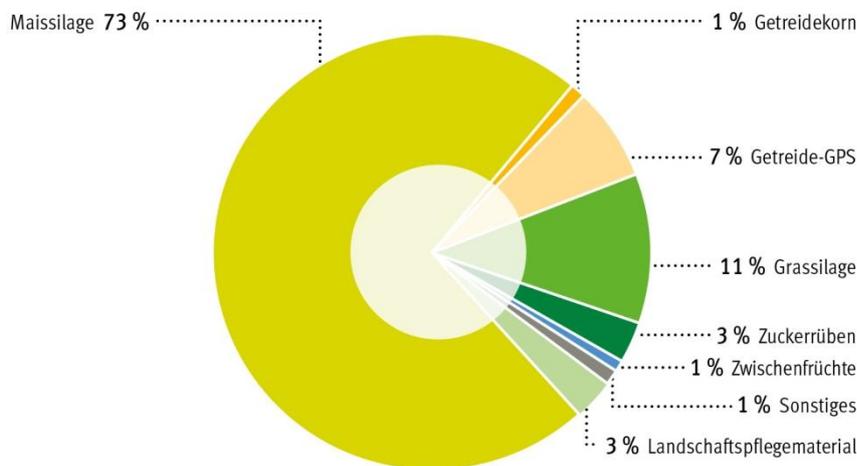


Abbildung 4: Massebezogene Zusammensetzung der nachwachsenden Rohstoffe als Substrate im Jahr 2012 aus einer Betreiberumfrage des FNR im Jahr 2013 [2]

Die Getreidekörner ergeben einen sehr hohen Methanertrag und werden schnell abgebaut [3]. Der technische Aufwand der Getreidefütterung ist relativ gering. Die Körner werden vor Ort gemahlen oder schon geschrotet geliefert. Die Zerkleinerung der Getreidekörner bewirkt eine Erhöhung der Reaktionsfläche. Die Exoenzyme der hydrolysierenden Mikroorganismen können an diesen Grenzflächen wirken. Durch die Hydrolyse lösen sich die Nährstoffe im Medium und können weiter umgewandelt werden. Außerdem bewirkt das Schrotten eine Abtrennung der schlecht verdaulichen, cellulosehaltigen Spelzen.

Getreidekörner unterscheiden sich in ihrem Nährstoffgehalt nur unwesentlich vom Maiskorn. Im Vergleich zur häufig eingesetzten Maissilage ist jedoch der Trockensubstanz- und damit der Nährstoffeintrag pro kg Frischmasse vom Getreideschrot höher. Ein hoher Proteingehalt bewirkt die erhöhte Biogasausbeute. Der Umsatz von Kohlenhydraten verläuft sehr schnell und somit erfolgt die Methanbildung aus den stärkereichen Körnern in wenigen Tagen [3].

Der Biogasertrag verschiedener Substrate ist in der Tabelle 1 dargestellt. Die Werte für die Trockensubstanz und die organische Trockensubstanz stammen aus den eigenen Bestimmungen. Der Ertrag an Biogas wird in einem Normvolumen (Normliter L_N) unter den Standardbedingungen von 273 K und 1 bar im Verhältnis zur eingesetzten Substratmenge (Gewicht der Frischmasse in kg FM) angegeben. Die Frischmasse ist die Masse des Substrates im Originalzustand mit dem natürlichen Wassergehalt. Darüber hinaus wird die Biogasausbeute auch in $L_N/\text{kg oTS}$, also das Gasvolumen pro kg organischer Trockensubstanz, angegeben. Je nach Substratzusammensetzung ergeben sich theoretische Methangehalte. Der Anteil an Methan im Biogas bestimmt dessen Qualität. Über den Methangehalt in % ermittelt man die Methanausbeute, also das Volumen an Methan in Normlitern pro kg organischer Trockensubstanz.

Außerdem sind bei der Auswahl der Substrate die Verfügbarkeit und der Preis von Bedeutung. Bei der Rindergülle fallen keine Transportkosten an, wenn sich die Biogasanlage am Standort der Tierhaltung

befindet. Die Zukaufpreise der Maissilage und des Getreideschrots richten sich nach dem Marktwert und den Transportkosten.

Tabelle 1: Kennzahlen ausgewählter Substrate [3]

Substrat	TS* ¹ [%]	oTS* ¹ [% TS]	Biogasertrag [L _N /kg FM]	Methan- gehalt [%]	Methan- ausbeute [L _N /kg oTS]	Zukaufpreis [€/t FM]
Rindergülle, mit Futterresten	10	81	25	55	210	0
Maissilage	33	95	200	52	340	31
Getreidekörner, zerkleinert	87	97	620	53	389	120

*¹ Eigene Analysen

Der Biogasertrag aus einem kg Frischmasse an Getreideschrot ist dreimal so hoch wie der Ertrag aus einem kg Maissilage. Das Biogas beider Substrate weist annähernd die gleiche Qualität auf, sodass auch die Methanerträge aus einem kg Frischmasse bei diesem Verhältnis liegen. Diese Unterschiede resultieren aus den stark abweichenden Trockensubstanzgehalten. Der Biogasertrag der Rindergülle ist aufgrund seines hohen Wassergehaltes sehr gering. Vergleicht man die Methanausbeute in Gasvolumen pro kg organischer Trockensubstanz der Maissilage und dem Getreideschrot, so ist diese beim Getreideschrot nur geringfügig höher. Der Zukaufpreis von Getreideschrot ist zurzeit fast viermal so hoch wie der von Maissilage. Teilweise unterliegen die nachwachsenden Rohstoffe, wie zum Beispiel Weizen, preislichen Schwankungen. Eine Zufütterung von teurem Getreide kann unter Umständen unrentabel sein.

Durch die Verwendung von Getreide für Bioenergie in Deutschland kommt es nicht zu einer Knappheit an Futter- und Nahrungsmittel. Die deutsche Landwirtschaft produziert ein Überangebot an Futter- und Nahrungsmitteln und es ist davon auszugehen, dass durch Verbesserungen beim Anbau und Züchtungen die Erträge je Hektar steigen werden [10].

Um die Einspeisevergütung nach dem EEG 2012 zu erhalten, müssen bei der Zufuhr von Substraten Restriktionsgrenzen eingehalten werden. So sollte der Anteil an Mais und Getreideschrot als Substrat unter 60 % liegen [2]. Die Zufuhr von Getreideschrot sollte in einer angemessenen Menge erfolgen. Ist das Schrot besonders fein gemahlen, kann es zu Störfällen in der Anlage kommen. So erhöht sich das Risiko einer unkontrollierbaren Schaumbildung mit kleinerer Mahlstufe des Getreideschrotes. Durch Schaum auf der Oberfläche vom Gärmaterial im Fermenter können anlagentechnische Probleme und finanzielle Einbußen resultieren [4]. In der Abbildung 5 ist die Schaumintensität (ausgedrückt als prozentuelles Verhältnis von Volumen des Schaums vs. Volumen des gesamten Reaktionsgemisches) von Batch-Gärversuchen mit Getreideschrot und Soja abgebildet. Es wurden verschiedene Getreideschrote mit unterschiedlichen Mahlstufen auf ihren Einfluss auf die Schaumbildung untersucht. Besonders häufig genutzte Sorten, wie Weizen, Triticale und Roggen, weisen in den Versuchen eine hohe Schaumintensität auf. Mit einer Steigerung der Zugabemenge an Getreideschrot, steigt die Schaumintensität bei den schaumprovozierenden Sorten [11].

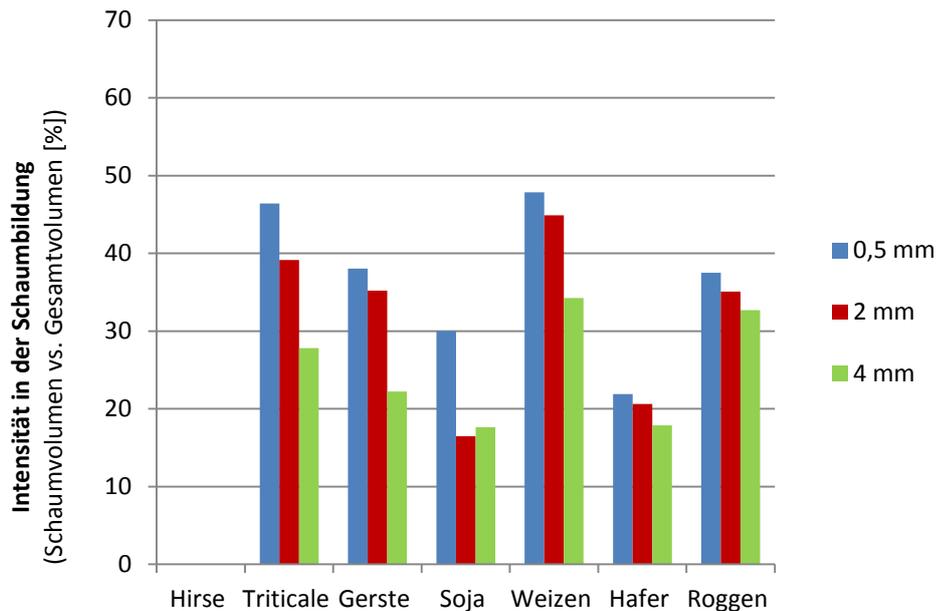


Abbildung 5: Intensität der Schaumbildung in % von verschiedenen Getreidesorten und Soja unterschiedlicher Mahlstufe auf Gärmaterial [11]

Feines und mehliges Getreideschrot besteht aus sehr kleinen Partikeln mit einer großen Oberfläche, durch die der mikrobielle Kontakt und somit eine Nährstoffversorgung erleichtert wird. Jedoch weist die Beschickung der Anlage mit feinem Schrot nicht nur Vorteile auf, sondern birgt die genannten Risiken. Übersteigt die Zugabemenge an Getreide (oder anderen Substraten) außerdem einen kritischen Wert, kann es zu einer Störung des biologischen Prozesses kommen, bei dem sich zum Beispiel Säuren akkumulieren. Diese wirken hemmend auf die Mikroorganismen im Medium [5].

Die Prozessstabilität ist also neben den anlagentechnischen Parametern primär von einer angepassten und geeigneten Fütterung abhängig. Die Zugabe von kritischen Substanzen, von denen bekannt ist, Störfälle provozierende Eigenschaften aufzuweisen, sollte mit Bedacht geschehen. Aufgrund der Vielfalt an eingesetzten Substraten gestaltet sich die Identifizierungen der Störfallursache jedoch problematisch. Die Auswirkungen der Zugabe von Getreideschrot in verschiedenen Mahlstufen auf die Prozessstabilität wurde mit den folgenden Methoden untersucht.

3 Material und Methoden

3.1 Analytische Methoden

Es wurden Gärversuche an zwei verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt. Zunächst dienten Batch-Versuche einer Quantifizierung des entstehenden Biogases und der Ermittlung der Biogaszusammensetzung bei Zugabe verschiedener Getreidesorten und Mahlstufen zum Gärmaterial. Die Batch-Versuche erfolgten im Zeitraum von 14 Tagen bzw. bis sich nur noch geringe Mengen an Biogas in den 400-mL-Ansätzen neu bildeten. Im Verlauf eines semi-kontinuierlichen Verfahrens wurden zwei Fermenter mit einem Arbeitsvolumen von 31 L über einen Zeitraum von 35 Tagen jeweils verschieden grob gemahlener Triticaleschrot hinzugegeben. Neben Gülle und Maissilage diente das Getreide, analog zu großtechnischen Anlagen, als Cosubstrat. Auch hier liefert der Vergleich des entstandenen Biogasvolumens und der Gaszusammensetzung eine Aussage über die Qualität des Biogasprozesses bei Fütterung von Getreideschrot mit unterschiedlichen Mahlgraden. Zusätzlich ließen sich durch ausführliche Analysen von repräsentativen Proben des Gärmaterials Erkenntnisse über die biologische Aktivität gewinnen.

Von den Batch-Gärversuchen wird hier die Messung des Methangehaltes mittels Gaschromatografie erläutert.

3 Material und Methoden

Die Analysen des Gärrestes werden in Tabelle 2 zusammenfassend dargestellt und anschließend erläutert.

Tabelle 2: Geräte und Versuchsvorschriften der analytischen Methoden

Parameter	Verfahren/ Gerät
TS/oTS	DIN 12880 und 12879, Trockenschrank und Kammerofen (Fa. Heraeus Instruments), Schnellverascher Typ SVD95 P, Schwingmühle MM301 (Fa. Retsch)
Viskosität	Viskosimeter digital (Fa. Brookfield), Typ RVDV-I+
FOS/TAC- und pH-Wert	Titrationmethode nach Nordmann [12], Bürette Digital BRAND, Microprocessor pH-Meter pH95 (Fa. WTW)
Ammoniumstickstoff	DIN 38406 E5, Testkit Spektroquant® (Messbereich 0,01-3 mg/L NH ₄ -N, Fa. Merck), Kühlzentrifuge Avanti™ 30 Centrifuge (Fa. Beckman), Druckfiltrationsgerät SM 16249 (Fa. Sartorius) mit Nylon Membrane Filter (0,45 µm, Fa. Whatman), photometrische Messung mit Multilab P5 (Fa. WTW)
TOC/IC/TC/TN	TOC-VCSH/CSN mit einer TN Einheit (Fa. Shimadzu), Kühlzentrifuge Avanti™ 30 Centrifuge (Fa. Beckman)
Rohprotein	am UFZ entwickelte Methode in Anlehnung an Dumas'schen Methode zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs [13]
Kohlenhydrate	Phenol-Schwefelsäure-Test nach DUBOIS [14], Zentrifuge 5415 D (Fa. Eppendorf), Spektralphotometer DR LANGE CADAS 200
Flüchtige organische Säuren	HPLC (Fa. Shimadzu), Druckfiltrationsgerät SM 16249 (Fa. Sartorius) mit Nylon Membrane Filters (0,45 µm, Fa. Whatman) [13]
mit Wasser eluierbare Komponenten	Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES) (Spectroflame, Fa. Spectro Int.)
Amylase	Methode nach GASCH et al., Kühlzentrifuge Avanti™ 30 Centrifuge (Fa. Beckman), Thermomixer comfort (Fa. Eppendorf), Zentrifuge 5415 D (Fa. Eppendorf), Spektralphotometer Cadas 200 (Fa. DR Lange) [15]

TS und oTS Bestimmung

Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden die Proben in ein zuvor gewogenes Glasschälchen gefüllt. Das Gewicht des gefüllten Schälchens wurde gemessen. Anschließend wurde die Probe bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Ist die im Gärmaterial enthaltene Flüssigkeit vollständig verdunstet, bleibt das Gewicht konstant und das Gefäß kann erneut ausgewogen werden. Die Berechnung der Trockensubstanz erfolgt über die Formel [I]:

$$\text{TS}[\%] = \frac{m_{\text{aus}}[\text{g}] - m_{\text{leer}}[\text{g}]}{m_{\text{ein}}[\text{g}] - m_{\text{leer}}[\text{g}]} * 100\% \quad \text{[I]}$$

Zur Bestimmung der organischen Trockensubstanz wurde das getrocknete Material in einer Kugelmühle 1,5 min bei 30 s⁻¹ gemahlen. Das Pulver wurde in ausgeglühte und ausgewogene Schmelztiegel gefüllt und im Schnellverascher bei 750 °C 30 min verascht. Im Muffelofen lagerten die Tiegel 1 Stunde lang bei 550 °C und kühlten nachfolgend im Exsikkator aus. Die Tiegel wurden gewogen und aus den ermittelten Werten wurde über die Formel [II] der Gehalt an organischer Trockensubstanz im Gärmaterial bestimmt.

$$\text{oTS}[\%] = 100 - \left[\frac{m_{\text{aus}}[\text{g}] - m_{\text{Tiegel}}[\text{g}]}{m_{\text{ein}}[\text{g}] - m_{\text{Tiegel}}[\text{g}]} * 100\% \right] \quad \text{[II]}$$

Die Bestimmung wurde nach DIN 12880 und DIN 12879 durchgeführt.

Bestimmung des FOS/TAC- und pH-Wertes

Die Messung des FOS/TAC- und pH-Wertes wurde mit 20 mL vom gesiebten Gärmaterial (Küchensieb mit ca. 1 mm Maschenweite) durchgeführt. Zunächst erfolgte die Messung des pH-Wertes.

Das Gärmaterial wurde mit 0,05-M Schwefelsäure bis pH 5 titriert. Aus der Menge an verbrauchter Schwefelsäure kann über die Formel [III] der TAC, also „total anorganic carbon“ (Carbonatpuffer) bestimmt werden. Die Probeeinwaage beträgt ca. 20 mg.

$$\text{TAC} = (\text{Verbrauch } \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{mL}] \text{ bis pH}5) * (20/\text{Probeeinwaage} [\text{mg}]) * 250 \quad \text{[III]}$$

Im weiteren Verlauf wurde mit der 0,05-molaren Schwefelsäure bis zum pH-Wert 4,4 titriert. Dadurch wird die Menge an flüchtigen organischen Säuren (FOS) ermittelt (s. Formel [IV]).

$$\text{FOS} = (\text{Verbrauch } \text{H}_2\text{SO}_4 [\text{mL}] \text{ bis pH}4,4) * (20/\text{Probeeinwaage} [\text{mg}] * 1,66 - 0,15) * 500 \quad \text{[IV]}$$

Aus dem Quotient aus FOS- und TAC-Wert (sog. FOS/TAC) lässt sich nun ein Rückschluss auf die Stabilität des Biogasprozesses ziehen [5].

Bestimmung der Ammoniumstickstoffkonzentration

Zur Vorbereitung des Testkits Spektroquant[®] (Fa. Merck) zur photometrischen Messung von Ammoniumstickstoff NH₄-N wurde gesiebte Probe 20 min bei 3.000 g bei 20 °C zentrifugiert. Danach wurde der Überstand über eine Filterpresse bei 5 bar Stickstoff filtriert und das Filtrat 1:2000 verdünnt. Die weitere Vorgehensweise zur Ermittlung der Konzentration an NH₄-N wurde der Versuchsbeschreibung im Testkit von Merck entnommen.

TC/TN/IC und TOC Bestimmung

Es wurden zwei verschiedene Vorgehensweisen bei der Probenaufbereitung vor der Bestimmung des TOC-Wertes gewählt. Für die Analyse wurde aus dem gesiebten Gärmaterial direkt eine 1:100-Verdünnung in einem 25 mL-Messkolben hergestellt. Diese Verdünnung wurde durch ein 400 µm-Sieb gegeben. Eine zweite Messung erfolgte mit 20 mL der 1:100-Verdünnung des Überstandes nach der Zentrifugation (20 min, 3.000 g, 20 °C).

Durch einen TOC-Analyser der Fa. SHIMADZU wurde die Bestimmung von *total carbon* (TC) und *inorganic carbon* (IC) durchgeführt. Die Differenz aus Gesamtkohlenstoff- und anorganischem Kohlenstoffgehalt ergibt den Gehalt an organischem Kohlenstoff (*total anorganic carbon*, TOC). Mit einer integrierten TN-Einheit wurde der Gehalt an Gesamtstickstoff in der Probe bestimmt (*total nitrogen*, TN).

Berechnung des Rohproteingehaltes

Aus der Bestimmung vom TN-Gehalt und dem der Ammoniumstickstoffkonzentration wurde über eine empirische Formel der Rohproteingehalt berechnet (s. Formel [V]).

$$\text{Rohprotein [mg/L]} = 6,25 * ([\text{TN}] - [\text{NH}_4\text{-N}] - [\text{NO}_3\text{-N}] - [\text{NO}_2\text{-N}]) \quad [\text{V}]$$

Die Konzentrationen an Nitrat und Nitrit wurden nicht bestimmt und wurden bei der Berechnung vernachlässigt. In vorangegangenen Analysen lag die Konzentration von Nitrat und Nitrit unter der Nachweisgrenze.

Bestimmung des Kohlenhydratgehaltes

Die Bestimmung der Gesamtkonzentration der Kohlenhydrate wurde mit dem Phenol-Schwefelsäure-Test mit der 1:20 Verdünnung des Überstand nach zweimaliger Zentrifugation durchgeführt. Die erste Zentrifugation erfolgte in der Kühlzentrifuge (Fa. Beckman) mit den Parametern 20 min, bei 3.000 g und 20 °C. Nachfolgend wurde der Überstand in der Tischzentrifuge (Fa. Eppendorf) mit 10 min und 3.000 g zentrifugiert.

Zu 400 µL der Probe wurde unter dem Abzug 400 µL 5 %-iges (w/w) Phenol und 2 mL konzentrierte Schwefelsäure (95 %) vorsichtig hinzugegeben und gemischt. Dadurch wurden die Kohlenhydrate zu Glucose hydrolysiert. Für die Messung des Blindwertes wurden 400 µL bidestilliertes Wasser anstelle der Probe verwendet. 10 min nach der Zugabe wurde die Extinktion mittels Photometer (Wellenlänge 480 nm) bestimmt.

Zuvor erfolgte eine Messung von Extinktionen bei bekannten Konzentrationen an Glucose. Über die Formel der linearen Regression der erstellten Kalibriergeraden (s. Abbildung 6) wurde dann die Konzentration an Glucose in der Probe bestimmt.

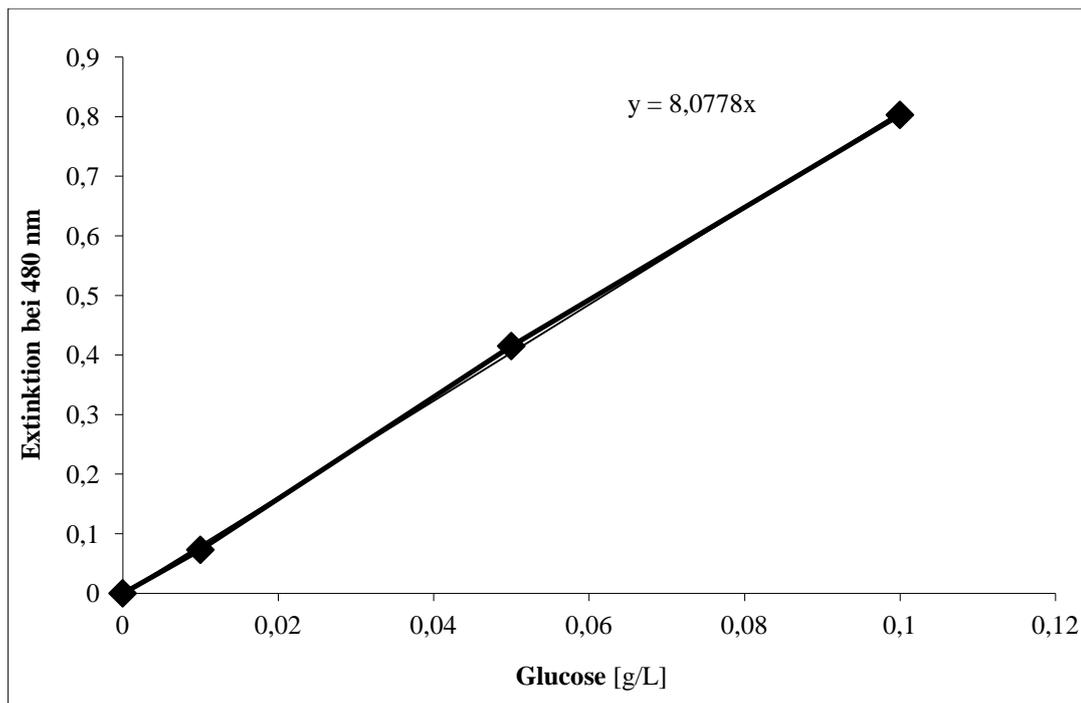


Abbildung 6: Standardkurve zur Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration; Extinktionen bei 480 nm in Abhängigkeit zur Glucosekonzentration

Bestimmung der Konzentration an flüchtigen organischen Säuren

Die Durchführung erfolgte analog zur Ammoniumstickstoffbestimmung mit Zentrifugation und Filtration. Das Filtrat wurde mit bidest. Wasser 1:2 verdünnt und ins Messvial gegeben (1 mL). Mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC) wurden die Konzentrationen von flüchtigen organischen Säuren (wie Acetat, Butyrat, Propionat) ermittelt.

Bestimmung der Konzentration der mit Wasser eluierbaren Elementen

Hinzukommend wurden aus dem Filtrat 20 mL einer 1:20 Verdünnung hergestellt und mittels Atomemissionsspektrometrie analysiert. Im Analytik-Department des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung wurden die Konzentrationen an gelösten chemischen Elementen in den Proben in einem Spektrometer (Fa. Spectro Int.) ermittelt. Konkret handelte es sich um eine optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (Abkürzung: ICP-AES).

Bestimmung der Enzymaktivität der Amylase

Die Amylase wird hier beispielhaft für die zahlreichen hydrolytischen Enzyme der ersten Stufe des fermentierenden Prozesses aufgeführt. Die enzymatische Aktivität der Stärke spaltenden Amylase wurde nach dem Verfahren von Gasch et al. durchgeführt [15].

Es wurden 10 mL der gesiebten Fermenterprobe bei 13.000 g für 10 min bei 5 °C zentrifugiert und bis zur weiteren Analyse auf Eis gelagert. Als Substrat für die in der Probe enthaltene Amylase wurde 1 % (w/v) Stärke in 250 mM Kaliumphosphatpuffer (pH 6,5) gelöst. 150 µL des Überstandes der Zentrifugation wurden zu 350 µL der vorgewärmten Stärkelösung pipettiert, gemischt und 1 h bei 55 °C inkubiert. Die Reaktion wurde mit 750 µL einer Dinitrosalicylsäurereagenz gestoppt. Die

3 Material und Methoden

Reagenz setzt sich zusammen aus 1 % (w/v) Dinitrosalicylsäure, 0,2 % (v/v) Phenol, 0,05 % (w/v) Natriumsulfit, 20 % (w/v) Kaliumnatriumtartrat und 1% (w/v) NaOH.

Nach 15 min Inkubation bei 99 °C im Thermomixer, wurden die Proben für 15 min auf Eis gestellt. Es folgten eine zweite Zentrifugation für 5 min bei 10.000 g und die Messung der Extinktion bei 575 nm.

Von dieser Extinktion wurde die Extinktion eines Leerwertes abgezogen. Beim Leerwert wurden zur Stärke und Probe sofort Dinitrosalicylsäurereagenz hinzugefügt, sodass keine Reaktion stattfinden konnte. Es folgte die gleiche Vorgehensweise wie bei den Proben.

Die Amylaseaktivität wird in Units pro mL angegeben. Eine Unit ist die Menge an gebildetem Produkt in μmol in einer Minute. Die Extinktionen bei 575 nm im Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2 $\mu\text{mol/mL}$ des Produktes D-Glucose wurden gemessen und in einer Standardkurve aufgetragen (s. Abbildung 7).

Aus der linearen Regression ergibt sich die Formel [VIII]:

$$\text{Amylaseaktivität [U/mL]} = \frac{\text{Extinktion} + 0,2235}{60 \text{ min} * 0,6596 \text{ mL}/\mu\text{mol}} \quad [\text{VIII}]$$

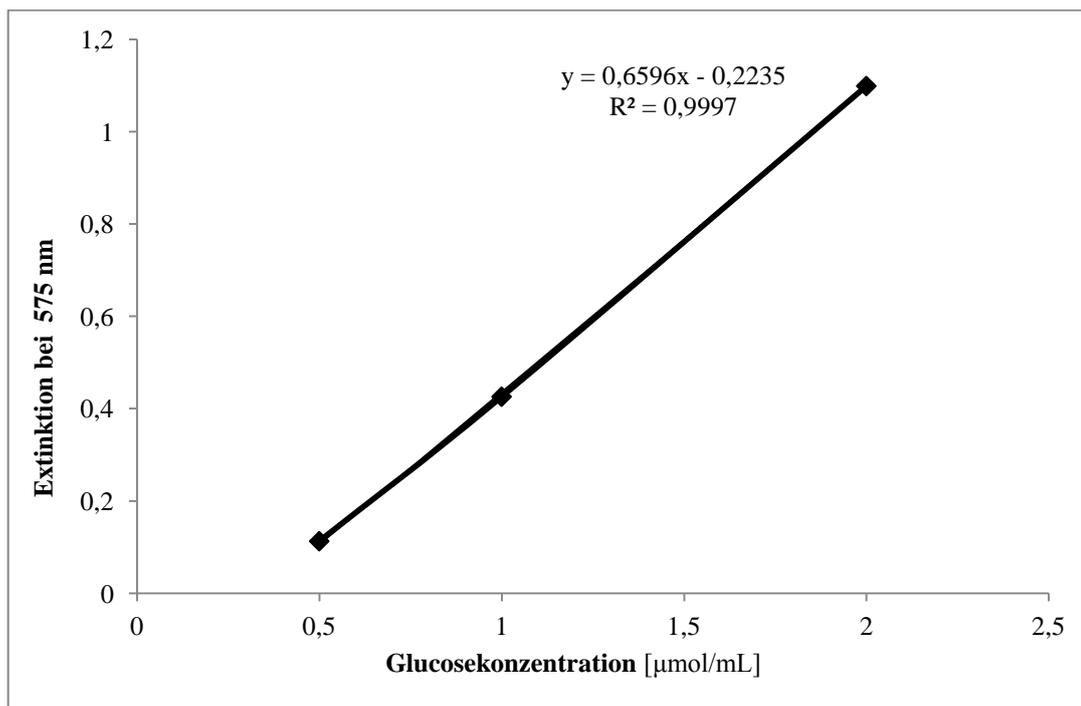


Abbildung 7: Standardkurve der Amylaseaktivität: Extinktion bei 575 nm in Abhängigkeit zur Glucosekonzentration

Bestimmung des Methananteils im Biogas mittels Gaschromatographie im Batch-Versuch

Der Anteil an Methan, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurde mit Hilfe einer Gaschromatographie mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Agilent GC 6850 WLD) bestimmt. Hierzu wurden aus dem Probeventil 1 (siehe Anlagenbeschreibung in 3.2) von jedem Gäransatz jeweils 3 mL Gas entnommen und 25 μL in die Anlage injiziert.

Die Kalibrierung erfolgte durch die Injektion eines Methan-Stickstoff-Gasgemisches mit bekannter Konzentration (80 Vol.-% Methan, 20 Vol.-% Stickstoff) und Luft, mit der bekannten Zusammensetzung aus 78,08 Vol.-% Stickstoff und 20,95 Vol.-% Sauerstoff. Ausgewertet wurde dann der Methangehalt, um eine Aussage über die Qualität des Biogases treffen zu können. Mit den aus dem Chromatogramm ermittelten Peakflächen wurde über die Formel [IX] der Methangehalt in % bestimmt. Bei den Probenmessungen wurde jeweils nur eine Zweipunktkalibrierung durchgeführt. Die Annahme der Proportionalität zwischen Peakfläche und Konzentration wurde in einer externen Kalibrierung nachgewiesen.

$$c_{\text{CH}_4}^{\text{P}} [\text{Vol.} - \%] = \frac{c_{\text{CH}_4}^{\text{K}}}{A_{\text{CH}_4}^{\text{K}}} * A_{\text{CH}_4}^{\text{P}} \quad [\text{IX}]$$

$c_{\text{CH}_4}^{\text{P}}$	Methangehalt in Volumenprozent im Probengas
$c_{\text{CH}_4}^{\text{K}}$	Methangehalt in Vol.-% im Kalibriergas
$A_{\text{CH}_4}^{\text{K}}$	Fläche des Methanpeaks des Kalibriergases im Chromatogramm
$A_{\text{CH}_4}^{\text{P}}$	Fläche des Methanpeaks der Probe

Der Nachweis der Linearität im Messbereich ist für die Verwendung der Formel [IX] erforderlich. Die Werte der Methangehalte der Proben liegen im Messbereich zwischen 0 und 80 Vol.-%. Im Bereich zwischen 20 und 40 Vol.-% gibt es geringe Abweichung zur Regressionsgeraden (s. Abbildung 8).

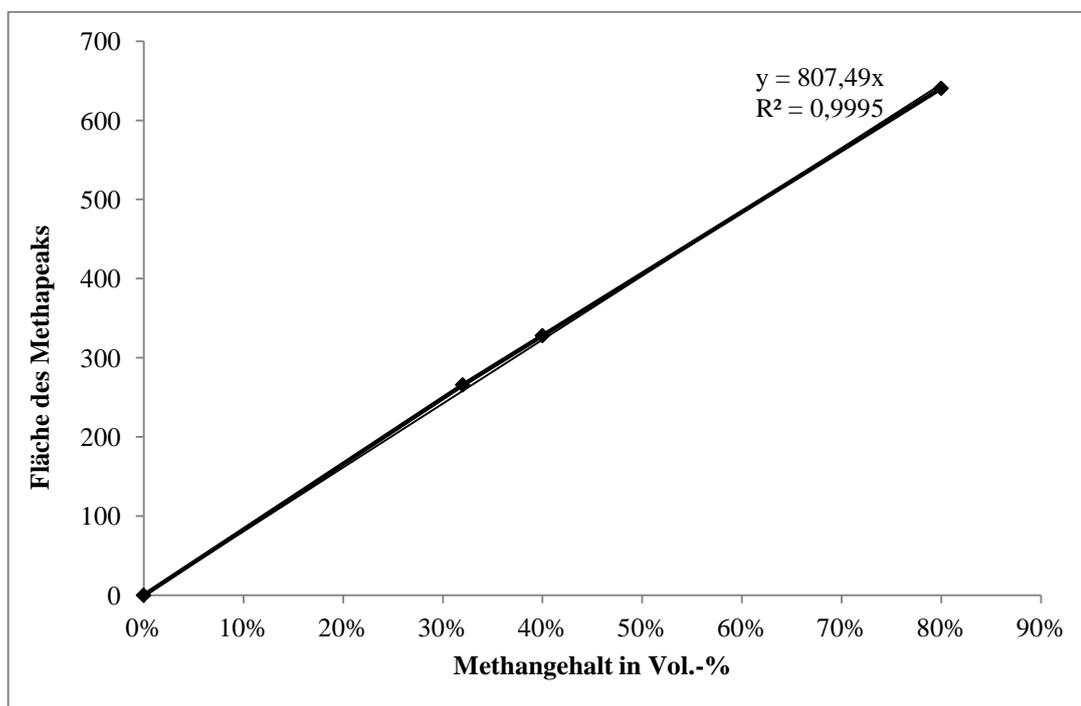


Abbildung 8: Kalibriergerade der Bestimmung des Methangehaltes

In der Abbildung 9 ist ein Beispiel eines Chromatogrammes abgebildet.

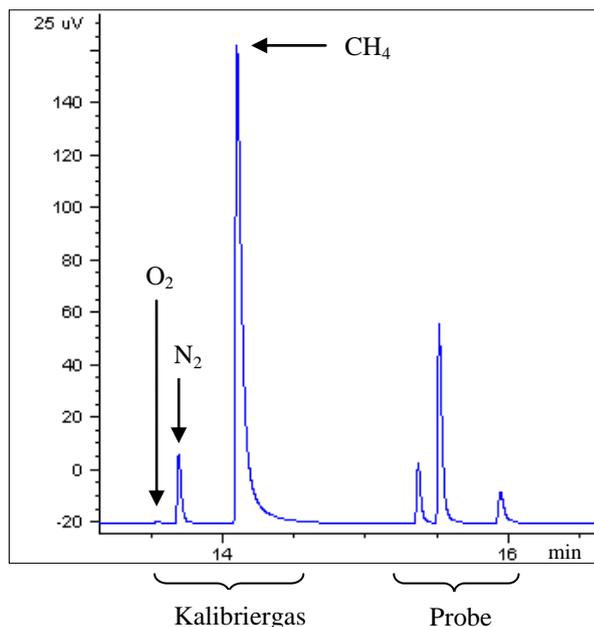


Abbildung 9: Beispielchromatogramm der GC-WLD mit den drei Peaks (für Sauerstoff, Stickstoff und Methan) vom Kalibriergas und einer Probe

Bei der Retentionszeit von 16 min befindet sich der Peak des Methangases in der Probe. Im Kalibriergas sind 80 Vol.-% Methan enthalten. Aus der vom Methanpeak bei ca. 14,2 min ermittelten Peakfläche lässt sich die Konzentration an Methan in der Probe berechnen.

In der Tabelle 3 werden die technischen Daten des GC-WLD-Gerätes aufgezeigt.

Tabelle 3: Technische Daten des GC-WLD Gerätes

Komponente	Kennzahlen
GC-WLD Gerät	Agilent GC 6850 WLD
Temperaturprogramm	Isotherm (Detektor: 150-155 °C)
Trennsäule	HP Plot (Mol-Sieb-Säule), Maße: 30 m x 0,32 mm x 0,12 µm
Trärgas	Argon

3.2 Gärversuche im Batch-Verfahren

In den Versuchsanlagen zur anaeroben Vergärung wurde das Biogaspotential verschiedener Getreidesorten ermittelt. Von den Getreidesorten Weizen, Roggen, Gerste, Hafer und Hirse und der Hülsenfrucht Soja wurde außerdem die Menge an Biogas bei verschiedenen Mahlstufen des Schrots verglichen. Das Getreide stammt von der Agrargenossenschaft Kötschlitze. Sojaschrot fällt als Nebenprodukt der Sojaölgewinnung aus Sojabohnen an. Nach dem Zerkleinern und Extrahieren des Öls wird der Rückstand dampferhitzt, getrocknet und gemahlen. Das Getreide wurde in seiner unverarbeiteten Ernteform beschafft.

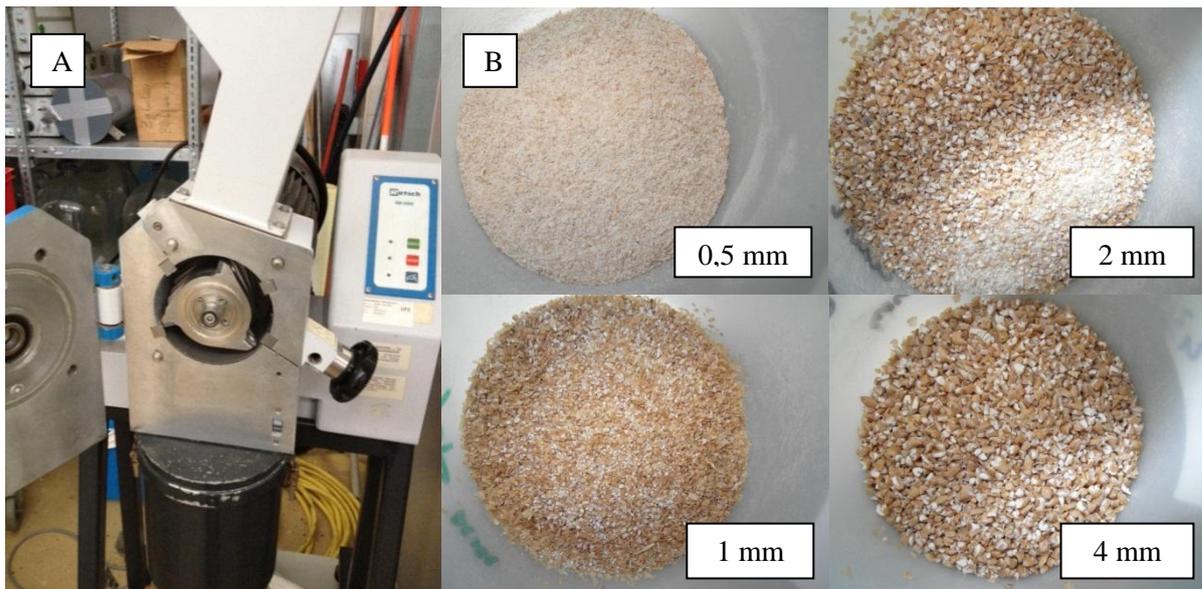


Abbildung 10: A: Schneidmühle zur Herstellung von Getreideschrot verschiedener Mahlstufen, B: Triticale-schrot

In einer Schneidmühle (*SM2000*, Fa. Retsch) wurde das Getreideschrot praxisnah gemahlen. Dies bedeutet, dass das Schrot bei den Versuchen wie auch in der Biogasanlage ohne Klassierung der Mahlstufen (Abtrennung des feinen vom groben Schrot) verwendet wurde. Die Herstellung des Getreideschrotes geschah durch Schneiden und Mahlen zwischen dem Rotor und eingesetzten Schneidleisten. Es werden unterschiedlich große Schneidleisten eingesetzt, um die gewünschten Endkorngröße des Mahlgutes zu erzielen. In den Batch-Versuchen wurde Getreideschrot der Mahlstufen 0,5, 2 und 4 mm verwendet.

Ziel dieser Versuche soll es sein, die Menge und Qualität des Biogases und damit den Einfluss auf den Biogasprozess beim Einsatz von verschiedenem Mahlgraden von Getreideschrot vergleichend zu untersuchen. Die Versuche wurden mit Anlehnung an die VDI-Richtlinie 4630 durchgeführt.

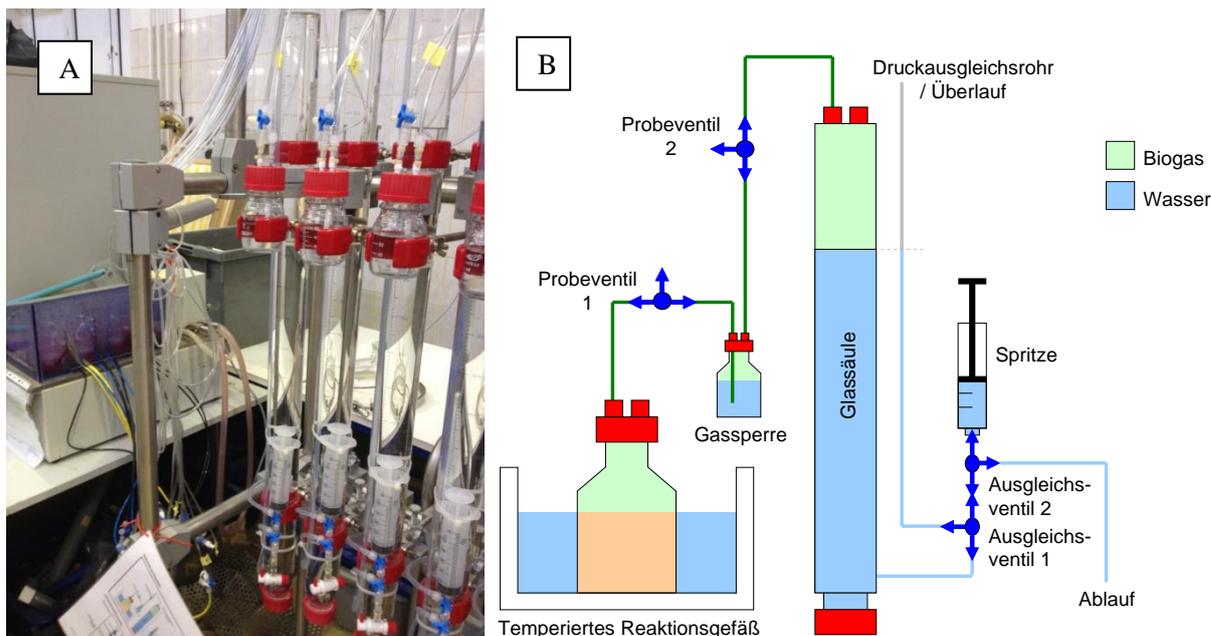


Abbildung 11: A: Aufbau einer anaeroben Vergärungsanlage mit Wasserbad und Gassammelsäulen, B: Schema der Gaspotentialanlage

Die Abbildung 11 zeigt einen Teil der Anlage mit Wasserbad und den schematischen Aufbau eines Segmentes der Vergärungsanlage. Die mit Versuchsmaterial gefüllte Schottflasche wurde über einen gasdichten Schlauch und einer Gassperre mit einem Gassammelrohr mit Füllstandsskala verbunden. Diese Glassäulen waren mit Wasser gefüllt, welches bei Überdruck durch einen Überlauf abfließt. Mit dem Beginn der Vergärung und der Biogasproduktion verdrängte das entstehende Biogas ein äquivalentes Volumen an Wasser aus dem Gassammelrohr. Über eine Spritze wurde ein Druckausgleich auf Umgebungsdruck durchgeführt, bei dem der Wasserpegel des Druckausgleichsrohres auf dasselbe Niveau des Wasserstandes im Gassammelrohr gebracht wurde. Die Menge an Gas wurde täglich erfasst. Nach jeder Messung wurden die Flaschen durch Schütteln durchmischt, um eine ausreichende Durchmischung zu erreichen.

Das Versuchsmaterial wurde in 500-mL-Schottflaschen gefüllt und in einem Wasserbad bei 37,5 °C temperiert. Die Inkubation erfolgte dementsprechend unter mesophilen Bedingungen über einen Zeitraum von ca. 2 Wochen. Über diesem Zeitraum verteilt wurden viermal 2 mL Biogas aus dem Probeventil 1 entnommen und mittels GC analysiert.

Das Versuchsmaterial bestand aus Impfschlamm, Leitungswasser, Getreideschrot und einer Glucoselösung für die Nullprobe. Als Impfschlamm wurde Gärmaterial einer landwirtschaftlichen Vergärungsanlage verwendet. Dieses wurde über ein 5-mm-Sieb gegeben und von groben und faserigen Bestandteilen getrennt. In einer einwöchigen Hungerphase wurde der Impfschlamm bei Testtemperatur gelagert, um seine Eigengasproduktion abzusenken. Währenddessen wurde der Trockensubstanzgehalt und der Gehalt an organischer Trockensubstanz ermittelt (siehe 3.1).

Der Gehalt an organischer Trockensubstanz aus dem Impfschlamm im Gäransatz betrug bei allen Versuchen ca. 2,5 % von der gesamten oTS. Bei der Einwaage von Substrat und Impfschlamm wurden die folgenden Rahmenbedingungen eingehalten. Der Anteil des Substrates im Verhältnis zum Impfschlamm sollte nicht zu groß sein, um eine Hemmung zu verhindern [16].

Als Nullprobe wurde ein Gäransatz mit dem ausgehungertem Impfschlamm ohne Substrat angesetzt. Eine geringe Menge an Biogas wird auch nach dem Aushungern gebildet. Es wurde bei allen Ansätzen

einer Versuchsreihe die gleiche Menge an Impfschlamm verwendet und auf 400 g mit ausgegastem Leitungswasser aufgefüllt.

Als Referenzprobe wurde dem Impfschlamm 3 g gelöste Glucose zugeführt. Die Glucoselösung wurde 2 h mit Stickstoff ausgegast. Wenn 80 % der theoretischen Biogasneubildung bei der Referenzprobe erreicht werden, kann von einer guten Leistungsfähigkeit der biologisch aktiven Masse ausgegangen werden. Für Glucose ergibt sich der theoretische Gasertrag von 0,747 L_N/g und ein Methananteil von 50 % [16].

Von jeder Mahlstufe aller Getreidesorten wurde die oTS bzw. TS ermittelt. Der Anteil der TS vom Schrot (0,5 mm; 2 mm und 4 mm) an Trockensubstanz im Gesamtansatz betrug 4,5 %. Es folgte die Einwaage der berechneten Menge an Impfschlamm und das Auffüllen mit Leitungswasser auf 400 g Gesamtansatz. Vom 2 mm Schrot, der Nullprobe und der Referenzprobe wurde eine Zweifachbestimmung durchgeführt. Nach der Einwaage notierte man das Gewicht der Schottflaschen. Bei 1 % der täglichen Biogasbildungsrate im Verhältnis zur bisher gebildeten Menge an Gas ist laut VDI-Vorschrift das Abbruchkriterium erreicht und der Versuch wurde beendet. Das Gewicht der Schottflaschen und der pH-Wert wurde ermittelt. Da das Getreideschrot zum größten Teil aus schnell abbaubaren Kohlenhydraten besteht, betrug die Versuchsdauer nur ca. 14 Tage.

Die quantitative Auswertung erfolgte mit der Berechnung der Menge an trockenem Gas im Normzustand über die Formel [X] [16].

$$V_0^{\text{tr}} [\text{L}_{\text{N,dry}}] = V * \frac{(p - p_w) * T_0}{p_0 * T} \quad [\text{X}]$$

V_0^{tr} Volumen des trockenen Gases im Normzustand [mL_N]

V Volumen des produzierten Gases [mL]

p Druck der Gasphase zum Zeitpunkt der Ablesung [hPa]

p_w Wasserdampfdruck in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur [hPa]

T_0 Normtemperatur [K]

p_0 Normdruck [hPa]

T Temperatur des Biogases bzw. Umgebungstemperatur [K]

3.3 Gärversuch im semi-kontinuierlichen Verfahren im Fermenter

3.3.1 Aufbau und Schema der Biogasanlage

Das Anlagenschema der Biogasanlage befindet sich im Anhang (Abbildung 24). Die zwei Reaktoren mit einem Volumen von jeweils 45 L bestehen aus drucksicherem Glas. Die Fermenter wurden bei einem Arbeitsvolumen von 31 L betrieben. Die Temperierung der Anlage erfolgt über einen Wasserkreislauf im Reaktormantel und einem Umlaufthermostat (Integral T 1200, Fa. Lauda). Die Probe wird über ein seitliches Probenahmeventil entnommen. Ein Kombisensor (FU20, Fa. Yokogawa) ermittelt pH-Wert, Temperatur und ORP im Gärmaterial. Das entstehende Biogas wird über eine Schaumfalle, einen Trommelgaszähler (TG05-PVC, Fa. Ritter) und einen Methansensor (BCP-CH₄, Fa. BlueSens) abgeleitet. Die Gastemperatur wird mit einem Pt100 Temperatursensor erfasst. Dieser Messstrecke für das Biogas ist das Hauptventil des Gasstromes vorgeschaltet. Überdruck- und Unterdrucksicherung sind mit einer Schaumfalle ausgestattet, damit diese nicht verstopft werden. Der Motor treibt von oben die Rührwelle und damit den Rührer mit der Umdrehung von 35 rpm an (Rührwerk RZR 2102 control, Fa. Heidolph). Eine gasdichte Rührwellendurchführung verhindert den Gasaustritt. Alle ermittelten Daten werden von einem Datenlogger erfasst.

3.3.2 Fütterung und Probenahme

Die Substratzufuhr der beiden Fermenter erfolgte einmal täglich an 6 Tagen der Woche manuell über das kopfseitig angeordnete Tauchrohr. Die Zugabemengen waren bei beiden Reaktoren identisch. Es wurde Maissilage, Triticaleschrot, Rezirkulat, Gülle und Wasser zugegeben.

Konditionierung der Substrate

Aus den Gärresten wurde das Rezirkulat hergestellt. Zunächst wurden alle groben Bestandteile durch ein 2-mm-Sieb abgetrennt. Anschließend erfolgte die Zentrifugation des Filtrats bei 8.000 rpm für 10 min. bei 20 °C. Die Rezirkulatbehälter lagerten ebenfalls im Kühlschrank bei 6 °C. Die Maissilage wurde direkt vom Hersteller verwendet und nicht weiter verarbeitet. Bis zur Verwendung wurde diese in Tüten vakuumiert und gekühlt aufbewahrt. Die Gülle wurde von einer landwirtschaftlichen Biogasanlage (Rindergüllegrube) beschafft und durch ein Sieb der Maschenweite 16 mm gesiebt. Verdünnte Gülle wurde maximal 14 Tage tiefgefroren bzw. gekühlt gelagert. Dem Fermenter 1 wurde Triticaleschrot der Mahlstufe 1 mm und dem Fermenter 2 Triticaleschrot der Mahlstufe 4 mm zugeführt. Das Schrot wurde wie unter 3.2 beschrieben, hergestellt. Vom Triticaleschrot, der Maissilage und der Gülle wurde die TS und oTS bestimmt (siehe 3.1).

Substratmengenberechnung

Für die Kalkulation der Zugabemenge der Substrate ist die gewünschte Raumbelastung ein wichtiger Parameter. Sie gibt das Verhältnis von zugeführter organischer Trockenmasse zum Fermentervolumen pro Tag an [kg oTS/ (m³* d)]. Die Raumbelastung liegt meist zwischen 2 und 3 kg oTS/ (m³* d) bei gleichmäßiger Beschickung, um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten. Somit dient die Raumbelastung als Kontrollparameter hinsichtlich der Über- oder Unterfrachtung eines Fermenters. Die Raumbelastung sollte mit dem zweiten wichtigen Parameter, der Verweilzeit, abgestimmt sein. Erhöht man die täglich zugeführte Menge an Substrat, verringert sich die Verweilzeit. Die hydraulische Verweilzeit ist die Zeit, in der sich ein Substrat theoretisch im Fermenter befindet. Ermittelt wird diese über den Quotient aus Fermentervolumen und täglich zugeführtem Substratvolumen. Die Verweilzeit sollte nach verschiedenen Kriterien gewählt werden. So wird zum

3 Material und Methoden

Beispiel berücksichtigt, dass leicht abbaubare Substrate eine kürzere Aufenthaltsdauer als schwer abbaubare Substrate benötigen [5]. Der hier beschriebene Gasbildungsversuch richtete sich nach einer Verweilzeit von ca. 35 Tagen. Die wöchentliche Raumbelastung lag bei durchschnittlich 2 kg oTS/ (m³d).

Beispielkalkulation für die Substratzufuhr

Zunächst wird die tägliche Fracht an organischer Trockensubstanz berechnet (s. Formel [XI]). Die Raumbelastung pro Tag wird auf 2 kg oTS/ (m³d) festgelegt.

$$B_{d, \text{oTS}} [\text{g/d}] = B_{R, \text{oTS}} * V_{\text{Reaktor}} \quad [\text{XI}]$$

- $B_{d, \text{oTS}}$ tägliche Fracht an organischer Trockensubstanz
 $B_{R, \text{oTS}}$ Raumbelastung pro Tag an organischer Trockensubstanz = 2 kg oTS/ (m³d)
 V_{Reaktor} Reaktorarbeitsvolumen = 31 L

Im Zeitraum von 7 Tagen wird nur sechsmal gefüttert. Um die Raumbelastung über den Zeitraum einer Woche (7 d/Woche * 2 kg oTS/ (m³d)) einzuhalten, muss sich die tatsächliche Menge an organischer Trockensubstanz pro Fütterung um 1/6 erhöhen. Pro Fütterung ergibt sich somit eine Raumbelastung an organischer Trockensubstanz von 72,3 g oTS/Fütterung ($B_{\text{Fütterung, oTS}}$).

In der Tabelle 4 werden die ermittelten TS und oTS-Gehalte aufgelistet. Außerdem ist der jeweilige Anteil an organischer Trockensubstanz an der Festmasse (Produkt aus oTS und TS) berechnet worden.

Tabelle 4: Übersicht der Trockensubstanzgehalte, dem Gehalt an organischer Trockensubstanz und der organische Trockensubstanz pro Festmasse von der Maissilage, Gülle und Triticaleschrot

<u>Maissilage</u>		<u>Gülle</u>		<u>Triticaleschrot</u>	
oTS:	95,1%	oTS:	80,0%	oTS:	98,2%
TS:	35,2%	TS:	8,3%	TS:	86,5%
oTS/FM:	33,5%	oTS/FM:	6,7%	oTS/FM:	84,9%

Es werden 300 g Gülle pro Fermenter gefüttert und 1,8 g Triticaleschrot. Somit ergibt sich die Menge an Maissilage aus der Formel [XII]:

$$m_{\text{Mais}} [\text{g}] = \frac{B_{\text{Fütterung, oTS}} - (m_{\text{Gülle}} * \text{oTS/FM}_{\text{Gülle}} + m_{\text{Triticale}} * \text{oTS/FM}_{\text{Triticale}})}{\text{oTS/FM}_{\text{Mais}}} \quad [\text{XII}]$$

- m_{Mais} Masse an Maissilage pro Fütterung
 $B_{\text{Fütterung, oTS}}$ Raumbelastung pro Fütterung an organischer Trockensubstanz = 72,3 g oTS/Fütterung
 $m_{\text{Gülle}}$ Masse an Gülle pro Fütterung = 300 g
 $\text{oTS/FM}_{\text{Gülle}}$ Anteil der organischen Trockensubstanz an der Festmasse von Gülle [%]
 $m_{\text{Triticale}}$ Masse an Triticale pro Fütterung = 1,8 g

Somit ergibt sich also eine Menge von 151,8 g an Maissilage pro Fütterung. Der Anteil an trockenem Triticaleschrot betrug ca. 2 % vom Gesamtrockengewicht. Nach drei Wochen Versuchszeit erfolgte eine Verdopplung der Zugabemenge vom Triticaleschrot auf 4 %.

Durchführung und Verweilzeit

An den 6 Tagen der Fütterung wurde das Volumen im Fermenter auf 30 L abgesenkt. Hierbei wurde der Gashahn geschlossen und der Gärrest aus dem Probenahmestutzen entnommen. Es erfolgte eine Notierung der Entnahmemenge und -zeit.

Zusätzlich zu den Substraten wurde Rezirkulat und Wasser zugeführt. Die gesamte Fütterungsmenge pro Fütterung betrug 1 L. Durch die Zugabe des Rezirkulats erfolgt auch eine Zufuhr von organischer Trockensubstanz. Bei den Berechnungen bezüglich des Substrateinsatzes wird dieser geringe Eintrag jedoch vernachlässigt.

Die Verweilzeit berechnet sich über die Formel [XIII].

$$t_R [d] = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{Q} \quad \text{[XIII]}$$

V_{Reaktor} Reaktorvolumen (Arbeitsvolumen) = 31 L

Q Volumenstrom = 6/7 L/d

Pro Fütterung wurde 1 L zugeführt. Bei 6 Fütterungen in der Woche ergibt sich der Faktor 6/7. Nach der Formel ergibt sich eine Verweilzeit von 36,17 Tagen.

Im Anhang (Tabelle 9) befinden sich die Fütterungspläne der Versuchsdauer. In einem hinreichend langem Zeitraum vor Versuchsbeginn wurde die Biogasanlage konstant mit Maissilage, Gülle, Rezirkulat und Wasser beschickt. Im Laufe des Versuches wurden Raumbelastung, Verweilzeit und Substratzufuhr aufgrund von Prozessanpassungen geringfügig variiert. Die Raumbelastung vor dem Versuchsstart lag bei 2,2 kg oTS/ (m³*d). Ab dem Tag 11 wurde Getreideschrot zugeführt. Die Raumbelastung wurde reduziert und ab dem Tag 18 zwecks Prozessstabilität auf 1,9 kg oTS/ (m³*d) herabgesenkt.

Probenahme für die Analyse

Die Probenahme aus den Reaktoren erfolgte jeweils Montags und Donnerstags über den Zeitraum von 35 Tagen. Hierbei wurde das Gesamtvolumen des Gärmaterials im Fermenter auf 30 Liter Füllstand abgesenkt. Die zuerst entnommenen 200 mL an Totvolumen war für die Analyse nicht repräsentativ und wurden verworfen. Danach erfolgte die Entnahme von Gärrest im Umfang von ca. 800 mL.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Biogasmenge und Methangehalt der Gärversuche im Batch-Verfahren

In den Batch-Gärversuchen wurden Getreidesorten und Soja in unterschiedlichen Mahlstufen mit Gärmaterial versetzt und über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen kultiviert. Mit Hilfe einer Gaspotentialanlage wurde die Biogasmenge erfasst. In Batch-Versuchen ließen sich grundsätzliche Bewertungen des möglichen Biogasertrages und der biologischen Abbaubarkeit eines Stoffes ermitteln. Zudem konnten qualitative Aussagen über die Geschwindigkeit des anaeroben Abbaus getroffen werden [16]. Ferner wurden Unterschiede des Methangehaltes mit einer GC-Messung ermittelt.

Die Abbildung 12 zeigt exemplarisch den Verlauf der Biogasproduktion der Ansätze mit 0,5-mm und 4-mm-Triticaleschrot. Die Biogasbildung erfolgte schnell, sodass der Großteil des Biogases bis zum vierten Tag der Versuchsdauer gebildet wurde. Der Umsatz des 0,5-mm-Schrots verlief in dieser Zeit schneller als der des 4-mm-Schrots im Medium. Die Ursache liegt in der erleichterten Hydrolyse aufgrund der Oberflächenvergrößerung der feinen Schrotung. Danach glichen sich die Biogasmengen pro Tag an. Aus der gleichen Menge an Schrot mit verschiedenen Mahlgraden ließen sich Unterschiede in der insgesamt gebildeten Menge an Biogas feststellen. Es war jedoch keine eindeutige Tendenz erkennbar. Eine Annahme lässt sich anhand der Ergebnisse bei allen Sorten außer Weizen und Hafer erstellen: eine zügige Produktion von Biogas bei den Ansätzen des 0,5-mm-Schrotes ließ sich bereits in den ersten Stunden des Versuches feststellen. Danach jedoch bildete sich in den meisten Ansätzen des 0,5-mm-Schrotes weniger Biogas als beim 4-mm-Schrot. Dies deutet auf eine Hemmung durch Säuren im sehr kleinen Maß hin. Durch die schnelle Hydrolyse und Säurebildung könnte das Gleichgewicht von Säureproduktion und -abbau kurzzeitig und geringfügig gestört gewesen sein. Dies hatte wiederum Auswirkungen auf die Methanbildung (s. 2.1.).

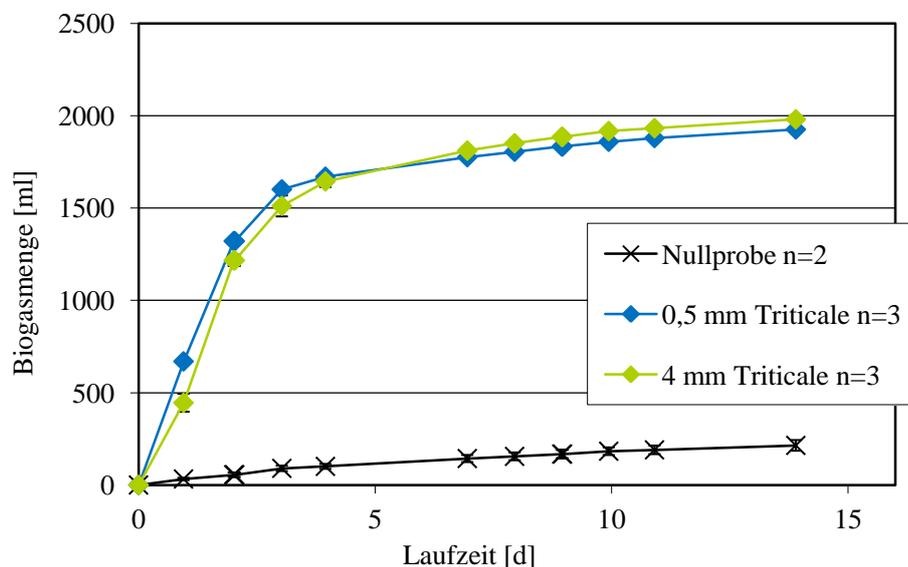


Abbildung 12: Gebildete Menge an trockenem Biogas in Normvolumen pro Tag mit Triticaleschrot der Mahlstufe 0,5 mm und 4 mm, Nullprobe mit Gärmaterial ohne Substrat

Die gesamte Menge an gebildetem Biogas aus den Gärversuchen mit verschiedenem Getreideschrot und Soja wird in Tabelle 5 dargestellt. In den Berechnungen wurde das Volumen an trockenem Biogas unter Normbedingungen in $L_{N, dry}$ ermittelt.

In den Schüttelkolben, die lediglich das ausgegaste Gärmaterial beinhaltet haben (sog. Nullproben), bildete sich eine Menge von durchschnittlich 0,31 L_{N, dry} Biogas. Die Volumina der Nullproben wurden jeweils von den Biogasmengen der Versuchsansätze mit Getreideschrot abgezogen, um die Menge an Gas, die allein aus der Umsetzung des Getreides entsteht, zu ermitteln.

Die Tabelle 5 beinhaltet zudem die mittels GC WLD gemessenen Volumenanteile des Methans im Biogas der Schüttelkolben. Es handelt sich hierbei um einen Maximalwert des Methangehaltes der vier Messungen, die über den Versuchszeitraum verteilt, erfolgt sind.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Gärversuche mit verschiedenen Getreidesorten/ Soja und Mahlstufen, Volumen des gebildeten Biogases, trocken und unter Normbedingungen (L_{N, dry}), Standardabweichung (δ) und der maximal gemessene Methangehalt in den Gasproben, Anzahl der Parallelversuche n

Getreidesorte	Mahlstufe [mm]	Biogasvolumen [L _{n, dry}]	δ	n	max. Methangehalt [Vol.-%]	δ	n
Roggen	0,5	1,577	0,03	3	60,0	1,2	3
	4	1,700	0,01	3	64,5	5,4	3
Weizen	0,5	1,692	0,02	3	68,5	0,2	3
	4	1,615	0,04	3	66,1	1,2	2
Triticale	0,5	1,711	0,01	3	66,6	1,3	3
	4	1,766	0,02	3	64,8	3,0	2
Hirse	0,5	1,063	0,01	3	54,8	2,8	3
	4	1,585	0,03	3	56,4	-	1
	ungemahlen	0,986	0,03	2	54,2	5,9	2
Gerste	0,5	1,553	0,04	3	66,0	0,1	3
	2	1,629	0,03	2	68,8	0,6	2
	4	1,633	0,03	3	64,9	3,1	3
Hafer	0,5	1,484	-	1	66,4	-	1
	2	1,129	-	1	56,2	-	1
	4	1,266	0,02	3	62,7	1,2	3
Soja	0,5	1,527	0,06	3	60,6	3,1	3
	2	1,548	0,03	2	59,7	-	1
	4	1,549	0,03	3	64,6	1,0	3

Der Anteil der Trockensubstanz Getreide bzw. Soja im Ansatz betrug 4,5 %. Daraus ergaben sich Einwaagen von 3,4 bis 3,6 g Substrat. Aus der theoretischen Biogausbeute verschiedener Sorten in Tabelle 6 ergibt sich für 3,5 g Roggenschrot eine Biogasmenge von 2,09 L_N. Die Richtwerte aus Tabelle 6 wurden mit dem theoretischen Ertrag aus durchschnittlichen Gehalten an Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten und aus der Verdaulichkeit dieser Stoffgruppen im Rindermagen berechnet.

Die Ausbeute ist abhängig von der Qualität (Nährstoffgehalt) des Getreidekorns und der mikrobiologischen Aktivität des Gärmaterials. Aus den Unterschieden in der Zusammensetzung lassen sich Abweichungen zum optimalen theoretischen Wert erklären. Getreide und Sojaschrot haben selten eine konstante Qualität.

Die Biogasmenge, die durch den biologischen Abbau der Getreidesorten Roggen, Weizen, Gerste und Triticale entstand, war vergleichsweise hoch.

Dies spiegelt sich auch in den theoretischen Biogasausbeuten der Sorten wider. Hafer und Hirse (0,5 mm und ungemahlen) ergeben eine geringere Menge an Biogas. Auch im Vergleich aus Tabelle 6 ergibt Hafer eine geringere theoretische Ausbeute als z. B. Weizen.

Tabelle 6: Literaturwerte für die Biogasausbeute verschiedener Getreidesorten (Körner), L_N pro kg Frischmasse [17]

Substrat	L_N /kg FM	CH_4 [%]
Gerste	578,5	52,7
Hafer	501,1	54,1
Roggen	597,0	52,0
Sojabohnen Samen dampferhitzt	649,0	63,6
Triticale	586,7	52,4
Weizen	598,2	52,8

Eine starke Abweichung der Biogasproduktion zwischen dem 0,5-mm-Schrot und den höheren Mahlstufen trat beim Hafer auf. Der Effekt kann anhand der differierenden Zusammensetzung vom Haferschrot erläutert werden. Hafer gehört zu den krautigen Pflanzen und wird als Getreide in der Nahrungsmittelindustrie genutzt [18]. Das Korn wird von Hochblättern, den sogenannten Spelzen umgeben [19]. Durch das Mahlen in der Schneidmühle mit der 0,5-mm-Schneidleiste wurden diese Spelzen abgetrennt und die Körner lagen als feines Mehl vor (s. Abbildung 13). Beim 2-mm- und 4-mm-Schrot ist der Anteil der Spelzen jedoch sehr hoch (s. Abbildung 13), im Gegensatz zum 4-mm-Roggenschrot (s. Abbildung 14) und Triticaleschrot (s. Abbildung 10).



Abbildung 13: A: 0,5 mm Haferschrot, B: 4 mm Haferschrot



Abbildung 14: Roggenschrot der Mahlstufe 4 mm

Die Abbildung 15 zeigt den Verlauf der Biogasproduktion mit Hafer als Substrat. 0,5-mm-Hafer liegt deutlich über den Ansätzen mit Hafer eines höheren Mahlgrades.

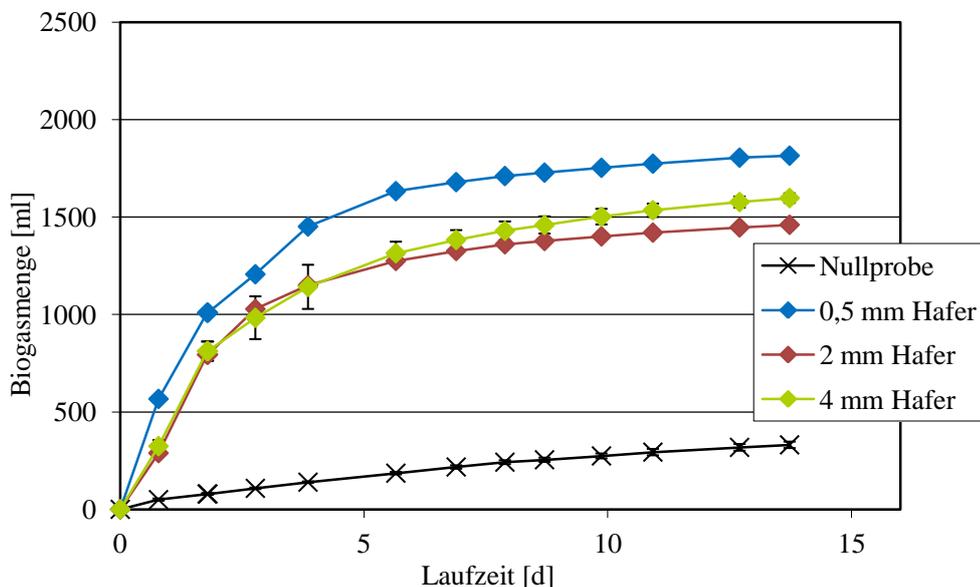


Abbildung 15: Gebildete Menge an trockenem Biogas im Normvolumen pro Tag mit der Getreidesorte Hafer der Mahlstufe 0,5 mm (n=1), 2 mm (n=1) und 4 mm (n=3) und Nullprobe (n=2)

Im Gäransatz mit dem 2 mm und den 4 mm Hafer war der Anteil an Spelzen hoch (s. Abbildung 13). Im essbaren Anteil von Hafer, also dem entspelzten Korn, liegt der Anteil an Stärke bei 60 % [20]. Durch die Spelzen wurde jedoch ein hoher Anteil an Cellulose eingetragen. Die Hydrolyse beim Abbau von schwer zersetzbaren Substraten gilt als limitierende Phase [21], da die hydrolysierenden Mikroorganismen die kristallinen Strukturen der Cellulose nur unter speziellen Bedingungen aufspalten können [22]. Der Abbau von Cellulose und Hemicellulose kann z. B. durch eine enzymatische oder thermische Vorbehandlung des Substrates erleichtert werden [23]. Für die hydrolysierenden Bakterien können außerdem in einem zweiphasigen Biogasverfahren optimale Bedingungen zum Celluloseabbau durch vergleichsweise hohe pH-Werte erzielt werden [21]. Theoretisch entsteht bei dem vollständigen biologischen Umsatz von einem kg Stärke die gleiche Menge an Biogas wie in einem kg Cellulose [24]. Durch die erschwerte Hydrolyse der Cellulose entstehen dennoch Abweichungen der Biogasmengen.

Die Gerste zeichnet sich morphologisch ebenfalls durch eine Hüllspelze aus. Zudem besitzt die Ähre 8 bis 15 cm lange Grannen [25]. Aus Tabelle 5 lässt sich jedoch bei dieser Sorte keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen Mahlstufe und Biogasmenge ziehen. Um diese verifizieren zu können, sollte der Gärversuch mit Gerste wiederholt werden.

In Abbildung 16 ist das Ergebnis des Gärversuches mit Sojaschrot verdeutlicht. Ab dem fünften Versuchstag lag die Biogasmenge aller Schüttelkolben mit verschiedenen Mahlstufen mit sehr geringen Abweichungen auf dem gleichen Niveau. Ein wenig verzögert geschah der Umsatz des 4-mm-Schrotes. Die Produktion glich sich jedoch in den ersten Tagen an. Die Sojabohnen lagen im Versuch schon verarbeitet und geschrotet vor. Das Schrot wurde dann vor Ort in kleinere Mahlstufen geschnitten. Demzufolge hatten die Schrote verschiedener Mahlstufen, im Gegensatz zum vielschichtigen Getreidekorn, die gleiche Zusammensetzung. Es gab also keine Abweichungen der Biogasmengen bei verschiedenen Mahlstufen, da das Schrot die gleiche Qualität aufwies.

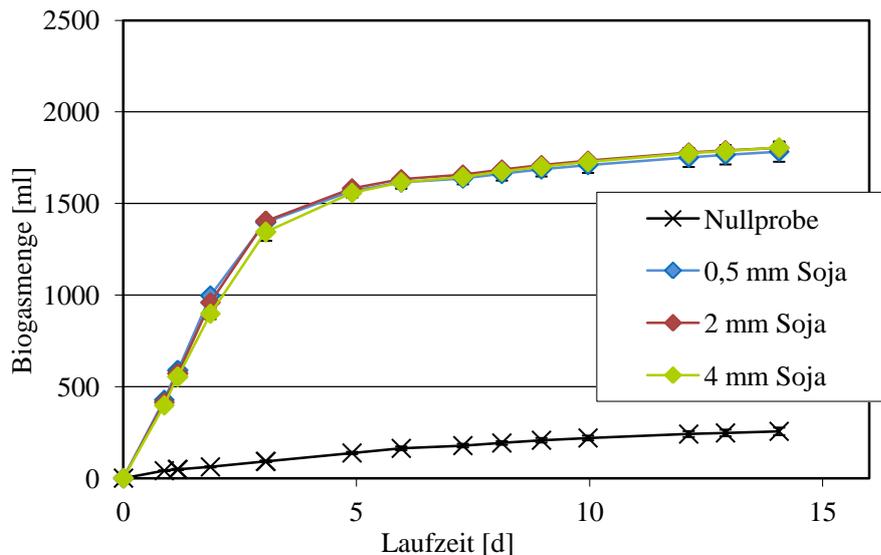


Abbildung 16: Gebildete Menge an trockenem Biogas im Normvolumen pro Tag mit der Getreidesorte Soja der Mahlstufe 0,5 mm (n=3), 2 mm (n=2) und 4 mm (n=3) und Nullprobe (n=2)

Beim Methangehalt ließen sich keine eindeutigen Zusammenhänge zur Mahlstufe feststellen. Generell lag der Methangehalt höher als die berechneten Literaturwerte aus Tabelle 6. Da die Löslichkeit von CO_2 größer ist als die von Methan, verringerte sich der CO_2 -Gehalt im Gas aus den Batch-Versuchen zugunsten des Methananteils. Bei den Sorten Roggen, Weizen, Triticale und Gerste wurden Methangehalte von durchschnittlich 65 % gemessen. Bei Weizen und Roggen lag der Methangehalt teilweise über 68 %. Hafer und Soja erzielten ähnlich hohe Methangehalte. Der Methangehalt des Biogases aus dem anaeroben Abbau der Hirse war eher gering.

Ein hoher Methangehalt kann durch hohe Gehalte an Fette resultieren. Diese liegen im Korn als Triglyceride vor [24]. Aus dem alleinigen Umsatz von Fetten/ Fettsäuren würde ein Biogas mit 71 % Methan entstehen [24].

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Messwerte des Methangehaltes des Roggen-Gäransatzes sind in Abbildung 16 dargestellt. Am zweiten Versuchstag wurde auch eine geringe Menge an Wasserstoff, ein Zwischenprodukt des Biogasprozesses, im Biogas nachgewiesen. Die Kurve des Methangehaltes erreichte bei den Versuchen zwischen dem dritten und dem achten Tag ihr Maximum und sank im Verlauf des Versuches.

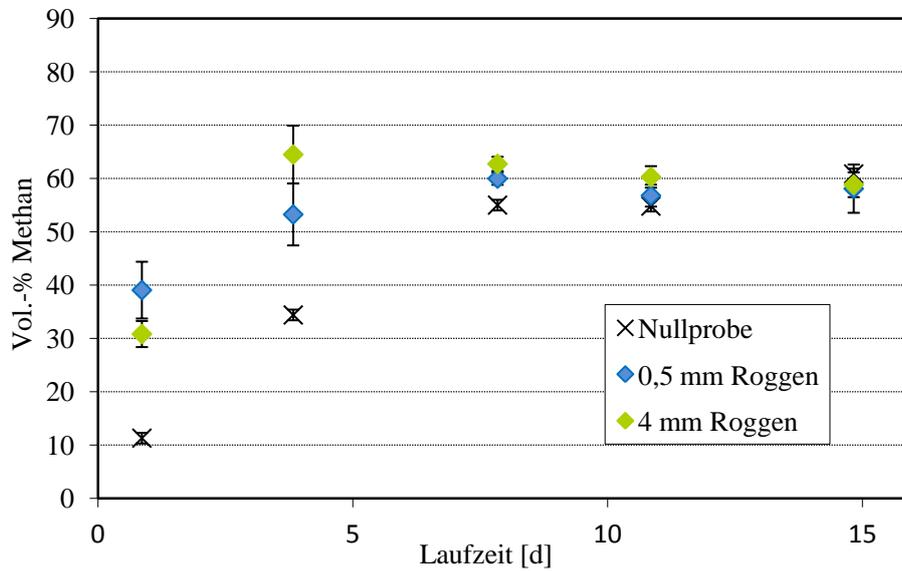


Abbildung 17: Methangehalt des Biogases aus Gäransätzen mit Roggenschrot der Mahlstufe 0,5 und 4 mm (n=3) und der Nullprobe (n=2)

4.2 Gärversuch im semi-kontinuierlichen Verfahren im Fermenter

Im zweiten Gärversuch wurden zwei Fermenter, zusätzlich zu Maissilage und Rindergülle, manuell mit Triticaleschrot gefüttert. Triticale ist eine Kreuzung aus Weizen und Roggen und wird neben anderen Sorten als Substrat in Biogasanlagen verwendet. Das Triticaleschrot wurde in diesem Versuch exemplarisch verwendet, jedoch unterscheiden sich die Getreidesorten in ihren Inhaltsstoffen und damit z. B. auch in der Biogasausbeute. Die Getreideart Triticale vereint die Anspruchslosigkeit des Roggens gegenüber Klima und Bodenqualität und die Qualität des Weizens [26]. Im Nährstoffgehalt liegt Triticale zwischen diesen beiden Getreidearten. 2010 wurden in Deutschland 2,2 Millionen Tonnen Triticale geerntet (zum Vergleich: Weizen mit 24,1 Millionen Tonnen) [26].

Mit kontinuierlichen Gärversuchen sollen verlässliche langzeitliche Daten über die Gasausbeute und Gasqualität ermittelt werden. Der Gärverlauf und die Auswirkungen der Substrateigenschaften auf den Gärprozess können dargestellt werden. Außerdem kann eine Aussage über die Prozessbedingungen, die einen optimalen Abbau und Gasertrag erzielen und über die generelle Eignung von Substraten getroffen werden [16].

4.2.1 Analyse des Gärrestes

Um die Auswirkung der Triticalezufuhr in den Analysen darstellen zu können, wurden vor dem Versuchsstart zum Vergleich Analysen des Gärmaterials der Fermenter durchgeführt. Es wurden zwei Analysen in diesem Zeitraum (Tag 0 und Tag 7) durchgeführt (s. Tabelle 9). Ab dem Tag 11 wurde Getreideschrot zugeführt. Die Ergebnisse der zweimaligen Analyse pro Woche sind in den folgenden Tabellen und Abbildungen dargestellt.

Aufgrund der verringerten Raumbelastung sank der Gehalt an Trockensubstanz und organischen Trockensubstanz im Gärmaterial (s. Abb. 18). Zwischen den Fermentern gab es keine großen Abweichungen, da beide mit jeweils der gleichen Menge an Substrat gefüttert wurden. In den letzten Analysen blieben die TS und oTS tendenziell konstant.

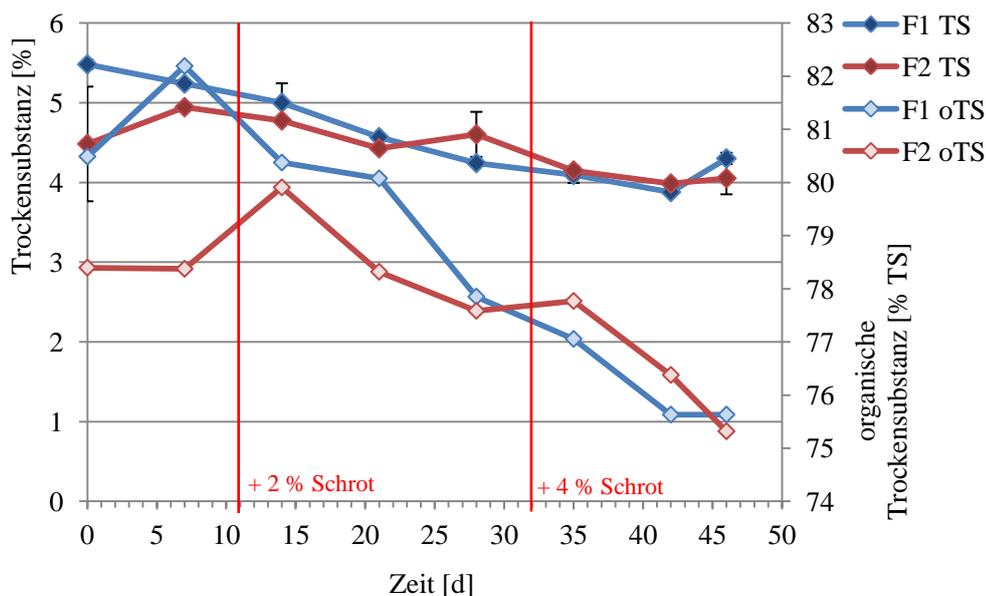


Abbildung 18: Trockensubstanz und organische TS ($n=2$) der Proben aus Fermenter 1 (F1) mit 1 mm Triticaleschrot und Fermenter 2 (F2) mit 4 mm Triticaleschrot beschickt; rote Markierungen kennzeichnen Start der Zugabe von Triticaleschrot in den angegebenen Prozent der insges. zugegebenen TS

Dementsprechend war auch eine Abnahme der Viskosität zu beobachten (s. Tabelle 7). Mit der Messung der Viskosität des Gärmaterials können Aussagen über die Stabilität von Schaum getroffen werden. Die Viskosität im Gärmaterial mit dem 1-mm-Triticaleschrot (Fermenter 1) war etwas höher als in Fermenter 2. Die Wasseraufnahme des Getreideschrotes steigt mit kleiner werdenden Partikeln. Die Inhaltsstoffe des Kornes quellen, was vor allem auf die Oberflächensorption der Stärkekörner zurückzuführen ist. Die Verkleisterung der Stärke ist abhängig von der Enzymaktivität (Amylase) und führt zu einer Steigerung der Viskosität [27]. Durch eine erhöhte Viskosität wird die Stabilität eines eventuell auftretenden Schaumes verbessert.

Tabelle 7: Viskosität des Gärmaterials aus Fermenter 1 (F1) und Fermenter 2 (F2)

		Tag	14	21	28	35	42	46
F1	Viskosität [mPa*s]		300	230	190	145	120	105
F2	Viskosität [mPa*s]		260	210	175	130	112	100

Der FOS/TAC-Wert und der pH-Wert sind in der Abbildung 19 dargestellt. Die hohen FOS/TAC-Werte bei den Messungen am Tag 0, 7 und 14 resultierten aus der Fütterungsweise. Vor diesen Tagen wurden die Fermenter über einen Zeitraum von drei Tagen gefüttert. Bei den Messungen am Tag nach der „Fütterungspause“ wurden niedrige FOS/TAC-Werte ermittelt.

Eine Überlastung des Prozesses kann durch einen zu hohen Substrateintrag hervorgerufen werden. Dadurch sinkt die Pufferkapazität. Übersteigt das Verhältnis von undissoziierten organischen Säuren (FOS) zu Carbonatpuffer (TAC) einen kritischen Wert von 0,3 (Angabe aus [5], verschiedene Angaben in der Literatur), wie in Abbildung 19 am Tag 14 zu sehen ist, könnte der Prozess überlastet gewesen sein. Analog zum steigenden FOS/TAC-Wert sank der pH-Wert in den Fermentern. Am Tag 14 wurden besonders kritische Werte festgestellt und die Raumbelastung wurde ab dem Tag 18 auf 1,9 kg oTS/ (m³*d) abgesenkt, um den Prozessverlauf stabil zu halten. Der Abfall der pH-Werte ist nicht zwangsläufig auf die Beschickung mit Triticaleschrot zurückzuführen, da insgesamt erst 6 g Schrot pro Fermenter zugeführt wurden. Jedoch sieht man einen Unterschied zwischen den beiden Fermentern. Im Fermenter 1 mit dem feinen Schrot lag der FOS/TAC deutlich höher als im Fermenter 2. Dementsprechend war der pH-Wert in F1 niedriger als in F2. Auf Veränderungen des FOS/TAC-Wertes sollte also vor allem bei dem Beginn der Beschickung mit feinem Triticaleschrot geachtet werden und wenn nötig müssen Raumbelastung und Getreideanteil verringert werden. Nach dem Tag ohne Zugabe von frischem Substrat befanden sich die Mikroorganismen in einer Hungerphase. An diesen Tagen (4, 11, 18, etc.) wurden geringe FOS/TAC-Werte gemessen. Säuren und noch im Medium vorhandene abbaubare Zwischenprodukte wurden umgesetzt und der pH-Wert stieg.

Im Verlauf des Versuches mit verringerter Raumbelastung verlief der Prozess stabil. Ein leichter Anstieg des FOS/TAC-Wertes wurde nach der Verdopplung der Schrotzugabemenge gemessen. Der pH-Wert war nicht kritisch. Ab dem Tag 32 lag der pH-Wert des Fermenters 1 jedoch unter dem zweiten Reaktor. Die pH-Werte der Fermenter lagen zuvor auf einem Niveau. Der weitere Verlauf dieser Entwicklung sollte beobachtet werden.

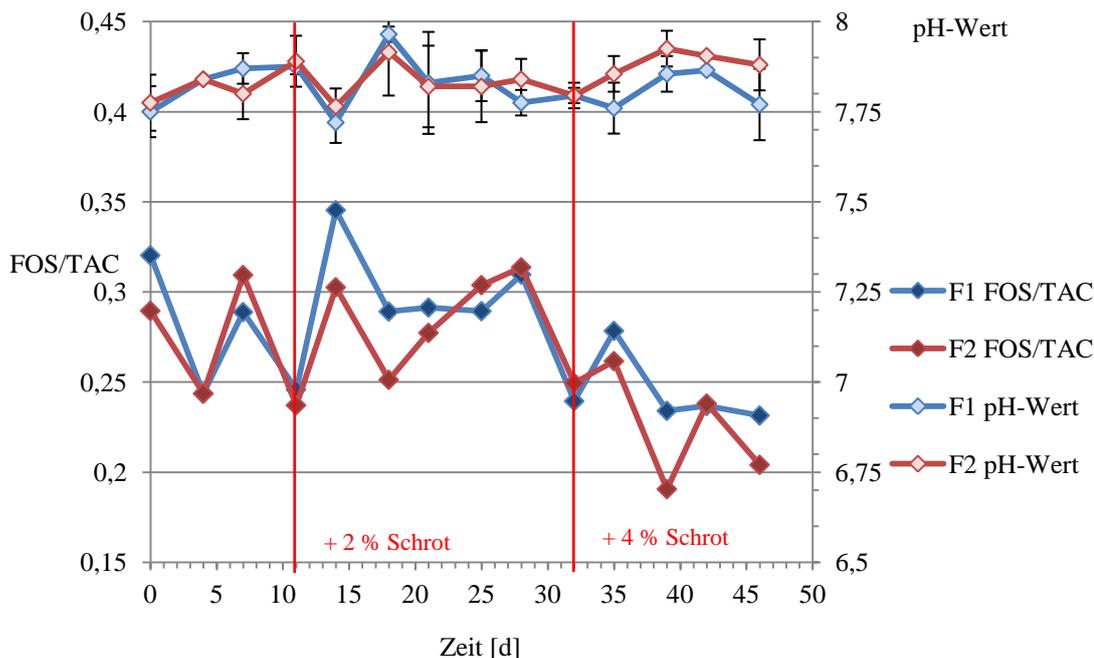


Abbildung 19: pH-Werte und FOS/TAC-Werte der Proben aus Fermenter 1 (F1) mit 1-mm-Triticaleschrot und Fermenter 2 (F2) mit 4 mm Triticaleschrot beschickt; rote Markierungen kennzeichnen Start der Zugabe an Triticaleschrot in den angegebenen Prozent der insges. zugegebenen TS (n=2)

Der Ammoniumstickstoffgehalt im Gärmaterial verringerte sich nach dem Versuchsstart (s. Abbildung 25 im Anhang). Ammonium bildet sich beim Abbau von Proteinen und kann in hoher Konzentration hemmend auf den Prozess wirken. Der Ammoniumstickstoffgehalt lag mit durchschnittlich 1,3 g/L jedoch nicht im kritischen Bereich. Ab einer Gesamtkonzentration von 3 bis 3,5 g/L Ammoniumstickstoff kann erfahrungsgemäß eine Stickstoffhemmung auftreten [3].

Für einen stabilen Prozessverlauf ist ein ausgewogenes Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff nötig. Ist dieses C/N-Verhältnis zu hoch, kann der Kohlenstoff nicht vollständig umgesetzt werden, da Stickstoff für die Bildung von Enzymen benötigt wird. Ein Überschuss an Stickstoff führt jedoch zur Bildung von giftigen Ammoniak (s. Ammoniumstickstoffgehalt) [3]. In Tabelle 8 sind exemplarisch Werte für den Gesamtkohlenstoff und -stickstoff aufgeführt. Durch die Triticalezufuhr wurden keine signifikanten Änderungen festgestellt. Die Werte lagen in dem in Tabelle 8 angegebenen Bereich. Nach den Berechnungen aus dieser Tabelle lag das C/N-Verhältnis von F1 bei 5,17 und F2 wies einen etwas höheren Wert von 5,6 auf. Das optimale Verhältnis im Reaktor sollte bei 40 liegen [3]. Obwohl der Gehalt an Kohlenhydraten in der Maissilage und im Triticalekorn hoch ist, entsprach das C/N-Verhältnis nicht dem Richtwert. Der weitere Verlauf sollte auch hier beobachtet werden.

Tabelle 8: Konzentration an TC (*total carbon*), TN (*total nitrogen*) und IC (*inorganic carbon*) in Probe vom Versuchstag 46 (s. Fütterungsplan Anhang)

Fermenter	TC [g/L]	TN [g/L]	IC [g/L]	TOC [g/L]
1	12,98	2,51	1,98	11,00
2	13,99	2,49	1,99	12,00

Der Gehalt an Rohprotein und Kohlenhydrat verringerte sich aufgrund der niedrigeren Raumbelastung (s. Abbildung 20). Die Abbaurrate war dementsprechend geringer als die Zufütterung. Da der Prozess stabil lief, hätte eine Erhöhung der Raumbelastung in Erwägung gezogen werden können.

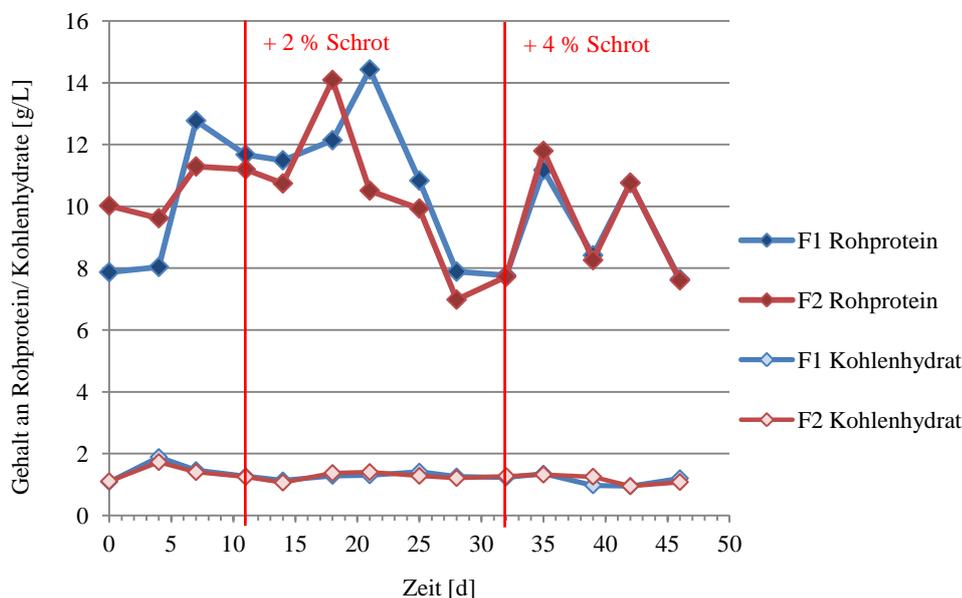


Abbildung 20: Rohprotein- und Kohlenhydratkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung

Das Verhältnis der Säuren zueinander und die Konzentration geben ebenfalls einen Aufschluss über den Prozesszustand. Bei einer Zugabe einer hohen Menge an leicht abbaubaren Substraten, kann es zu einer Anhäufung von Säuren kommen. Die Anhäufung von organischen Säuren wirkt hemmend auf die anaeroben Prozesse. [5]. Der Verlauf der Essigsäurekonzentration (s. Abbildung 21) stimmte mit dem des FOS/TAC-Wertes überein. Durch die Zugabe des Triticaleschrotes bzw. Verdopplung der Zugabemenge erhöhte sich der Acetatgehalt. Zu diesen Zeitpunkten war der Acetatgehalt beim feinen Schrot höher. Die kurzzeitige Akkumulation der Säuren resultierte aus dem Ungleichgewicht zwischen Säurebildung und -abbau. Wohingegen am Analysetag in der Hungerphase geringe Säurekonzentrationen gemessen wurden, da mehr Acetat abgebaut als neu gebildet wurde.

Ändert sich die Substratzusammensetzung in einer Anlage, sollte auf eine niedrige und kontinuierliche Fütterung von kritischen Substanzen geachtet werden. Den Mikroorganismen wird somit die Zeit gegeben sich an veränderte Milieubedingungen (wie zum Beispiel pH-Wert) anzupassen [5].

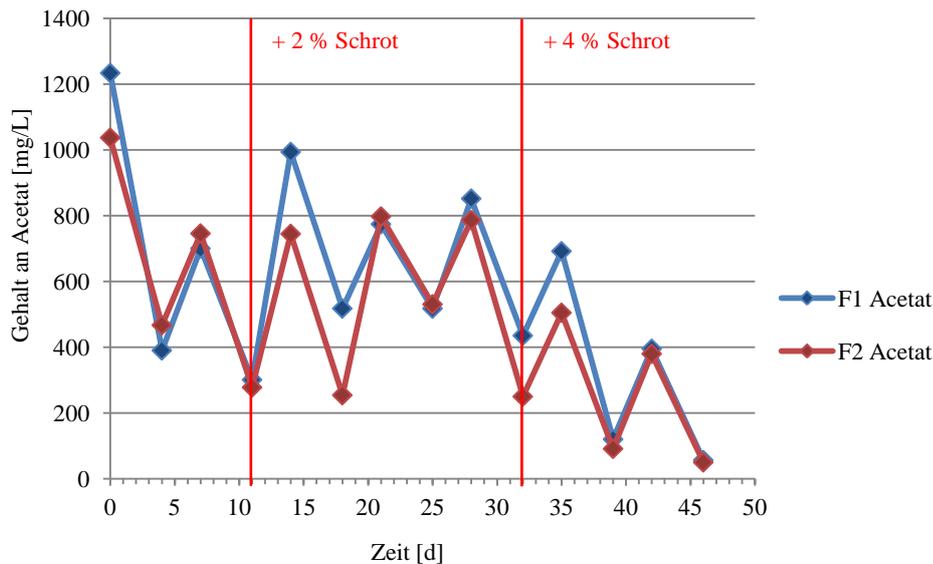


Abbildung 21: Acetatkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung

Die Pyruvat- und Propionatkonzentrationen werden in Abbildung 22 dargestellt. Der Beginn der Fütterung vom 1-mm-Schrot in Fermenter 1 bewirkte einen starken Anstieg der Propionsäurekonzentration im Medium. Die Propionat- und Acetatkonzentrationen verringerten sich im Laufe des Versuches. Jedoch war eine Zunahme des Pyruvatgehaltes zu beobachten. Pyruvat entsteht bei der Spaltung von Glucose. Anschließend wird das Pyruvat carboxyliert und in Acetat umgewandelt [8]. Die Anreicherung von Pyruvat und die Abnahme der Acetatkonzentration deuteten auf eine Störung der Versäuerungsphase hin.

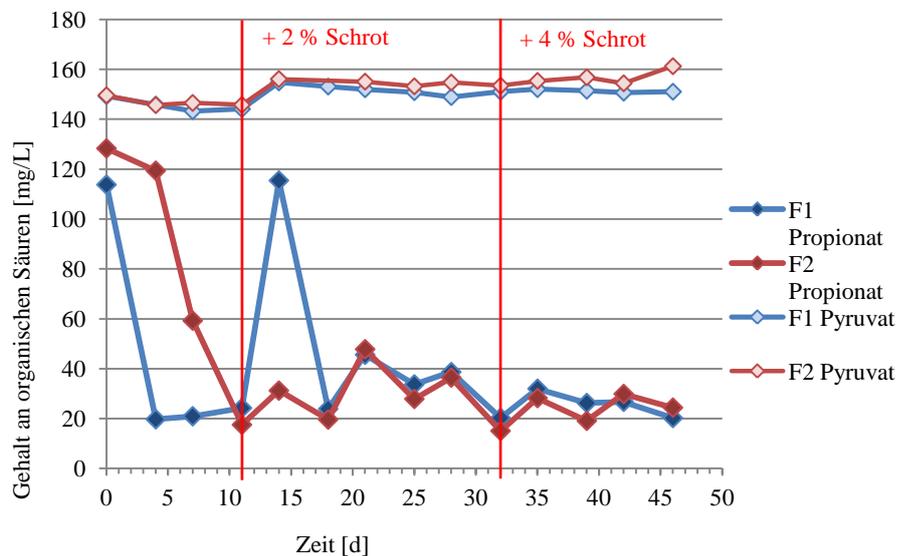


Abbildung 22: Pyruvat und Propionatkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung

Bei den in Wasser löslichen Elementen wurden keine Auffälligkeit durch den Eintrag von Triticaleschrot beobachtet (s. Tabelle 10 im Anhang).

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Enzymaktivität der Amylase im Gärmaterial ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Amylaseaktivität im Triticalekorn ist im Vergleich zu anderen Getreidearten hoch [26]. Es wurde jedoch keine Zunahme der Aktivität nach dem Versuchsstart in den Proben festgestellt. Mit Verdopplung der Zugabemenge wurde jedoch ein Anstieg vermerkt. Die Aktivität im Fermenter 1 mit fein gemahlenem Schrot ist geringfügig höher. Prinzipiell steigt die Geschwindigkeit des biologischen Abbaus mit höherem Zerkleinerungsgrad [3].

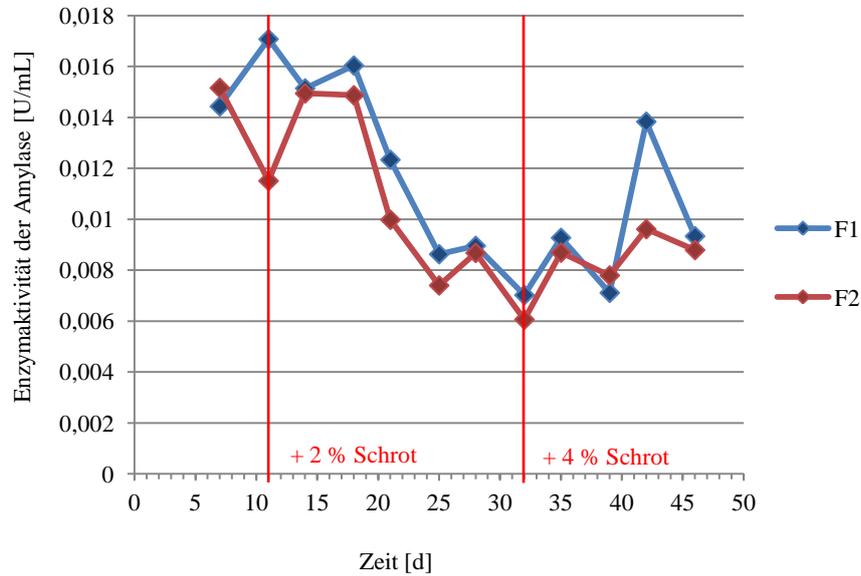


Abbildung 23: Enzymaktivität der Amylase von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung

4.2.2 Biogasbildungsmenge und Methangehalt

Die Biogasmenge und der Methangehalt wiesen einen periodischen Verlauf auf (s. Abbildung 27 im Anhang). Die an Tag 18 und 19 zu verzeichnende Verringerung der Gasmenge von F2 resultierte aus der Verstopfung der Gasleitung.

In der Hungerphase wurde weniger Biogas gebildet (Tag und Folgetag der Fütterungslücke) und die Biogasmenge stieg, sobald wieder täglich Substrat gefüttert wurde. Der Methangehalt war in der Hungerphase maximal und erreichte Werte um 51 % in beiden Fermentern. Wird kein frisches Substrat zugeführt, sinkt die Aktivität der Biologie. Steigt das Methan/ Kohlenstoffdioxid-Verhältnis im Gas, deutet dies auf eine höhere (oder gleich bleibende) Methanbildung und eine geringere Säurebildung im Medium hin [3].

Bei den Maximalwerten der Biogasmenge war ein leichter Anstieg zum Ende der Versuchsdauer zu vermerken. Diese Entwicklung könnte noch weiter beobachtet werden. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Triticaleschrotzugabe und Steigerung der Biogasmenge war aufgrund der reduzierten Raumbelastung nicht erkennbar. Deutlichere Unterschiede können vielleicht bei einem weiteren Versuch mit Fütterung von sehr feinem bzw. dem vollen Korn und einem höheren Triticaleanteil erzielt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Auswirkungen der Zugabe von Getreideschrot und Sojaschrot in verschiedenen Mahlstufen auf den Biogasprozess zu ermitteln. Hierzu wurden zwei verschiedene Gärversuche durchgeführt. In Batch-Versuchen wurden 400-mL-Ansätze mit Gärmaterial und geschrotetem Getreide als Substrat in Schottflaschen an eine Gaspotentialanlage angeschlossen. Über einen Zeitraum von zwei Wochen wurde die tägliche Menge an gebildetem Biogas erfasst. Weiterhin gaben gaschromatographische Messungen Aufschluss über den Methangehalt, der die Qualität des Biogases bestimmt. Biogasmenge und Methangehalte bei der anaeroben Vergärung von feinem bzw. grob gemahlten Schrot konnten so verglichen werden.

In den Batch-Versuchen wurden bei drei der sechs Getreidesorten und Soja die geringsten Biogasmengen beim Ansatz des 0,5-mm-Schrotes gebildet. Aus den Fermenterversuchen ist bekannt, dass bei dem feinen Schrot zu Beginn der Fütterung schnell eine höhere Menge an Acetat gebildet wird. Daraus resultierten vermutlich die verringerten Biogasraten. Der Nachteil vom schnell abbaubaren, feinen Schrot ist neben der erhöhten Säurebildung, das erhöhte Schaumbildungsrisiko. In der Praxis kann der Schaumbildung mit Vermischen des feinen Schrotes mit Sojaöl entgegengewirkt werden. Hier entstehen jedoch zusätzliche Kosten. Wird das Getreide in einer niedrigen Mahlstufe geschrotet, werden die Spelzen vom Korn getrennt. Diese werden aufgrund der unverdaulichen Cellulose ohne Vorbehandlung oder spezieller Bedingungen nicht im Reaktor umgesetzt. Zu beobachten war dies in den Batch-Versuchen beim Hafer mit einer niedrigeren Biogasmenge beim groben, cellulosehaltigen Schrot. Von Interesse könnte in diesem Zusammenhang auch der Vergleich der Biogasmenge von ganzen Körnern und Schrot in weiteren Batch-Gärversuchen sein.

Der Vergleich von Biogasmenge und -qualität bei Schrot mit verschiedenen Partikelgrößen wurde zudem in einem Gärversuch im semi-kontinuierlichen Verfahren mit zwei 31-L-Fermentern durchgeführt. Als Substrate wurden Maissilage, Gülle und Triticaleschrot (Mahlstufe 1 mm bzw. 4 mm) gefüttert. Mit einer umfangreichen Analyse des Gärmaterials der Fermenter konnten Rückschlüsse auf die Prozessstabilität gezogen werden.

Zum Ende der Verweilzeit bzw. Versuchsdauer von 36 Tagen mit der Fütterung von 2 % (ab Tag 32 Verdopplung auf 4 %) Triticaleschrot deuteten die meisten Parameter auf einen stabilen Prozess hin. Nach dem Beginn der Triticalefütterung und nach der Verdopplung der Schrotmengen wurde eine kurzzeitige Störung des Gleichgewichtes der biologischen Abbauvorgänge anhand des FOS/TAC-, pH-Wertes und der Säurenkonzentration festgestellt. Im Fermenter mit feinem Triticaleschrot der Mahlstufe 1 mm wurden kritischere Werte ermittelt als im Fermenter mit 4-mm-Schrot. Wenige Tage nach genannten Fütterungsänderungen stabilisierten sich die Werte und auch bei der Biogas- bzw. Methanbildung kam es nicht zu einem Einbruch. Durch das Triticaleschrot kam es in beiden Fermentern zu einer Erhöhung der Pyruvatkonzentration mit einer zeitgleichen Verringerung der Acetatmenge. Zur Vermeidung von Ungleichgewichten der biologischen Abbauvorgänge sollte eine kontinuierliche Zugabe einer angemessenen Menge von Getreideschrot erfolgen. Besonders nach Beginn der Fütterung von feinem Schrot sollte der FOS/TAC-Wert im Auge behalten werden, damit auf Störungen rechtzeitig mit einer Verringerung der Fütterungsmenge reagiert werden kann.

Über den semi-kontinuierlichen Prozess lässt sich abschließend sagen, dass die Auswirkungen der Schrotzugabe über einen längeren Zeitraum, als den zur Verfügung stehenden, beobachtet werden sollten. Die weiteren Verläufe der Pyruvatkonzentration, des pH-Wertes, FOS/TAC und Nährstoffgehaltes (C/N-Verhältnis) wären beachtenswert.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Kaltschmitt, M., Wiese, A., Streicher, W. (Hrsg.): *Erneuerbare Energien. Systemtechnik, Wirtschaftlichkeit, Umweltaspekte*, 3. Auflage. Springer Verlag, Heidelberg, 2003.
- [2] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: <http://biogas.fnr.de/> (18.8.2013).
- [3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.: *Leitfaden Biogas Von der Gewinnung zur Nutzung*, 5. Auflage, Gülzow, 2010.
- [4] Moeller, L., Görsch, K., Köster, Y., Müller, R. A., Zehnsdorf, A.: *Schaumbildung und Schaumvermeidung in Biogasanlagen*. UFZ-Bericht 01/2013.
- [5] Eder, B., Schulz, H.: *Biogas Praxis Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*, ökobuch MAGNUM, 2007.
- [6] Moeller, L., Görsch, K., Neuhaus, J., Zehnsdorf, A., Müller, R. A.: *Comparative review of foam formation in biogas plants and ruminant bloat*. Energy, Sustainability and Society, 2012.
- [7] Wintermute, E. H., Silver, P. A.: *Dynamics in the mixed microbial concourse*, Cold Spring Harbor Laboratory Press, Genes and Development, Boston, 2012.
- [8] Madigan, M. T., Martinko, J. M.: *Brock Mikrobiologie*, Addison-Wesley Verlag, 2008.
- [9] Lebuhn, M., Gronauer, A.: *Mikroorganismen im Biogasprozess – die unbekanntes Wesen*. Landtechnik 64, 2009.
- [10] Agentur für erneuerbare Energien: *Der volle Durchblick in Sachen Energiepflanzen*.
- [11] Frederike Krieg: *Untersuchung der Wirkung von Getreideschrot auf die Schaumentwicklung in Biogasanlagen*. Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung Leipzig, 2013.
- [12] Burchard, C.H., Groche, D., Zerres, H.P.: *ATV Handbuch einfacher Messungen und Untersuchungen auf Klärwerken*. 10. Auflage, 2001, Hirthammer Verlag München.
- [13] Moeller, L., Görsch K.: „Bestimmung der organischen Säuren“ (S. 25) und „Bestimmung des Proteingehaltes“ (S. 30). Messmethodensammlung Biogas. Methoden zur Bestimmung von analytischen und prozess-beschreibenden Parametern im Biogasbereich. Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, Band 7 (2012).
- [14] Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., Smith, F.: *Colorimetric method for determination of sugars and related substances*, Anal Chem, 1956,350-356.
- [15] Gasch, C., Hildebrandt, I., Rebbe, F., Röske, I.: *Enzymatic monitoring and control of a two-phase batch digester leaching system with integrated anaerobic filter*. Springer, Dresden, 2013.
- [16] VDI Richtlinien 4630, Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche. 2006.

- [17] Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft:
<http://www.lfl-design3.bayern.de/ilb/technik/10225/index.php> (22.8.2013)
- [18] <http://de.wikipedia.org/wiki/Saat-Hafer> (24.8.2013)
- [19] <http://de.wikipedia.org/wiki/Spelze> (24.8.2013)
- [20] Franke, W.: *Nutzpflanzenkunde : nutzbare Gewächse d. gemäßigten Breiten, Subtropen u. Tropen* (S. 85), 4. Auflage, THIEME (1989).
- [21] Pèrez, C. M., Weber, A.: *Zweiphasiges Biogasverfahren: Hydrolyse unterschiedlicher Substrattypen*. Landtechnik 68 (4) (S.252), 2013.
- [22] Beguin P., Aubert J. P.: *The biological degradation of cellulose*. FEMS Microbiology Reviews, Paris, 1994.
- [23] Wilke, A., Huber, P.: *Substratvorbehandlung zur Steigerung der Gasausbeute in Biogasanlagen*. Offenburg, 2012.
- [24] Weißbach, F.: *Das Gasbildungspotential von Halm- und Körnerfrüchten bei der Biogasgewinnung*. Landtechnik 64 (5) (S. 317), 2009.
- [25] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gerste> (24.8.2013)
- [26] <http://de.wikipedia.org/wiki/%C3%97Triticale> (25.8.2013)
- [27] <http://www.redaktion.tu-berlin.de/fileadmin/fg78/PIW/Getreidetechnologie.pdf> (25.8.2013)

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Bestandsentwicklung der Biogasanlagen in Deutschland nach FNR 2013 [2]	1
Abbildung 2:	Schema des vierstufigen Biogasbildungsprozess mit Edukten und Produkten	3
Abbildung 3:	Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen im Jahr 2012 aus einer Betreiberumfrage des FNR im Jahr 2013[2]	5
Abbildung 4:	Massebezogene Zusammensetzung der nachwachsenden Rohstoffe als Substrate im Jahr 2012 aus einer Betreiberumfrage des FNR im Jahr 2013 [2]	6
Abbildung 5:	Intensität der Schaumbildung in % von verschiedenen Getreidesorten und Soja unterschiedlicher Mahlstufe auf Gärmaterial [11]	8
Abbildung 6:	Standardkurve zur Bestimmung der Kohlenhydratkonzentration; Extinktionen bei 480 nm in Abhängigkeit zur Glucosekonzentration	13
Abbildung 7:	Standardkurve der Amylaseaktivität: Extinktion bei 575 nm in Abhängigkeit zur Glucose-konzentration	14
Abbildung 8:	Kalibriergerade der Bestimmung des Methangehaltes.....	15
Abbildung 9:	Beispielchromatogramm der GC-WLD mit den drei Peaks (für Sauerstoff, Stickstoff und Methan) vom Kalibriergas und einer Probe	16
Abbildung 10:	A: Schneidmühle zur Herstellung von Getreideschrot verschiedener Mahlstufen, B: Triticaleschrot.....	17
Abbildung 11:	A: Aufbau einer anaeroben Vergärungsanlage mit Wasserbad und Gassammelsäulen, B: Schema der Gaspotentialanlage.....	18
Abbildung 12:	Gebildete Menge an trockenem Biogas in Normvolumen pro Tag mit Triticaleschrot der Mahlstufe 0,5 mm und 4 mm, Nullprobe mit Gärmaterial ohne Substrat	23
Abbildung 13:	A: 0,5 mm Haferschrot, B: 4 mm Haferschrot.....	25
Abbildung 14:	Roggenschrot der Mahlstufe 4 mm.....	25
Abbildung 15:	Gebildete Menge an trockenem Biogas im Normvolumen pro Tag mit der Getreidesorte Hafer der Mahlstufe 0,5 mm (n=1), 2 mm (n=1) und 4 mm (n=3) und Nullprobe (n=2).....	26
Abbildung 16:	Gebildete Menge an trockenem Biogas im Normvolumen pro Tag mit der Getreidesorte Soja der Mahlstufe 0,5 mm (n=3), 2 mm (n=2) und 4 mm (n=3) und Nullprobe (n=2).....	27
Abbildung 17:	Methangehalt des Biogases aus Gäransätzen mit Roggenschrot der Mahlstufe 0,5 und 4 mm (n=3) und der Nullprobe (n=2).....	28

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 18:	Trockensubstanz und organische TS (n=2) der Proben aus Fermenter 1 (F1) mit 1 mm Triticaleschrot und Fermenter 2 (F2) mit 4 mm Triticaleschrot beschickt; rote Markierungen kennzeichnen Start der Zugabe von Triticaleschrot in den angegeben Prozent der insges. zugegebenen TS	29
Abbildung 19:	pH-Werte und FOS/TAC-Werte der Proben aus Fermenter 1 (F1) mit 1-mm-Triticaleschrot und Fermenter 2 (F2) mit 4 mm Triticaleschrot beschickt; rote Markierungen kennzeichnen Start der Zugabe an Triticaleschrot in den angegeben Prozent der insges. zugegebenen TS (n=2)	31
Abbildung 20:	Rohprotein- und Kohlenhydratkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung.....	32
Abbildung 21:	Acetatkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung.....	33
Abbildung 22:	Pyruvat und Propionatkonzentration von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung	33
Abbildung 23:	Enzymaktivität der Amylase von Fermenter 1 und 2, Markierungen mit Beginn der Schrotzugabe und -verdopplung.....	34
Abbildung 24:	Anlagenschema und Stoffstrom des 40-L-Fermenters zur Biogasproduktion	42
Abbildung 25:	Konzentration an Ammoniumstickstoff (NH ₄ -N) der Proben aus Fermenter 1 und 2 des semi-kontinuierlichen Gärversuches	44
Abbildung 26:	Gehalt an TOC (<i>total organic carbon</i>) in den Gärproben der Fermenter 1 (F1) und 2 (F2) des semi-kontinuierlichen Gärversuches.....	44
Abbildung 27:	Biogasmengen und Methangehalte von Fermenter 1 und Fermenter 2 des kontinuierlichen Gärversuches mit Triticaleschrot (0,5 und 4 mm)	46

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Kennzahlen ausgewählter Substrate [3]	7
Tabelle 2:	Geräte und Versuchsvorschriften der analytischen Methoden.....	10
Tabelle 3:	Technische Daten des GC-WLD Gerätes.....	16
Tabelle 4:	Übersicht der Trockensubstanzgehalte, dem Gehalt an organischer Trockensubstanz und der organische Trockensubstanz pro Festmasse von der Maissilage, Gülle und Triticaleschrot.....	21
Tabelle 5:	Zusammenfassung der Gärversuche mit verschiedenen Getreidesorten und Mahlstufen, Volumen des gebildeten Biogases, trocken und unter Normbedingungen ($L_{N, dry}$), Standardabweichung (STABW) und der maximal gemessene Methangehalt in den Gasproben, Anzahl der Parallelversuche n.....	23
Tabelle 6:	Literaturwerte für die Biogasausbeute verschiedener Getreidesorten (Körner), L_N pro kg Frischmasse [17].....	25
Tabelle 7:	Viskosität des Gärmaterials aus Fermenter 1 (F1) und Fermenter 2 (F2).....	30
Tabelle 8:	Konzentration an TC (<i>total carbon</i>), TN (<i>total nitrogen</i>) und IC (<i>inorganic carbon</i>) in Probe vom Versuchstag 46 (s. Fütterungsplan Anhang).....	31
Tabelle 9:	Fütterungsplan, die angegebene Raumbelastung gilt für alle Tage unterhalb der Angabe, Änderungen der Fütterung sind mit roten Linien markiert	43
Tabelle 10:	Konzentration der in Wasser löslichen Elemente von Fermenter 1 und 2 in mg/L	45

9 Anhang

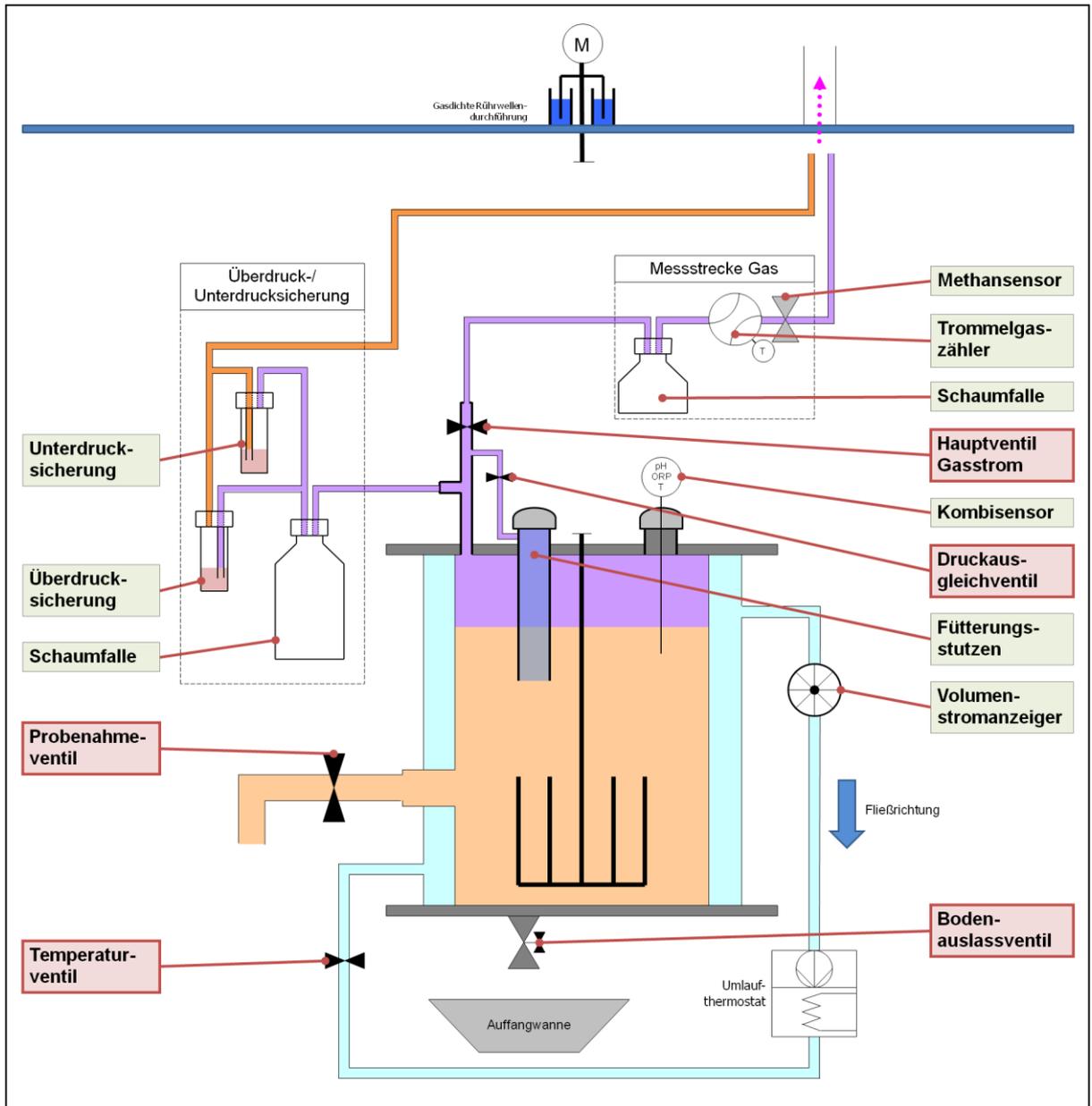


Abbildung 24: Anlagenschema und Stoffstrom des 40-L-Fermenters zur Biogasproduktion

Tabelle 9: Fütterungsplan, die angegebene Raumbelastung gilt für alle Tage unterhalb der Angabe, Änderungen der Fütterung sind mit roten Linien markiert

Tag	Gülle [g]	Mais-silage [g]	Rezirkulat [g]	Wasser [g]	Triticale [g]	Summe [g]	Wöchentliche $B_{R, oTS}$ [kg oTS/ (m ³ *d)]	Verweilzeit [d]
11	400	158	335	140	2	1035	2,12	34,9
12	400	158	335	140	2	1035		
13	400	158	335	140	2	1035		
14	400	158	335	140	2	1035		
15	400	130	335	168,2	1,8	1035		
16	400	130	335	168,2	1,8	1035		
17	-	-	-	-	-	0	„Fütterungspause“	
18	400	130	335	168,2	1,8	1035	1,9	35,3
19	400	130	335	168,2	1,8	1035		
20	400	130	335	168,2	1,8	1035		
21	300	140	335	258,3	1,7	1035		
22	300	140	350	208,3	1,7	1000		
23	300	140	350	208,3	1,7	1000		
24	-	-	-	-	-	0		
25	300	140	350	208,3	1,7	1000	1,9	36,2
26	300	140	350	208,3	1,7	1000		
27	300	140	350	208,3	1,7	1000		
28	300	140	450	108,3	1,7	1000		
29	300	140	450	108,3	1,7	1000		
30	300	140	450	108,3	1,7	1000		
31	-	-	-	-	-	0		
32	300	137	450	109,6	3,4	1000		
33	300	137	450	109,6	3,4	1000		
34	300	142	450	104,6	3,4	1000		
35	300	142	450	104,6	3,4	1000		
36	300	142	450	104,6	3,4	1000		
37	300	142	450	104,6	3,4	1000		
38	-	-	-	-	-	0		
39	300	142	450	104,6	3,4	1000		
40	300	142	450	104,6	3,4	1000		
41	300	142	450	104,6	3,4	1000		
42	300	142	450	104,6	3,4	1000		
43	300	142	450	104,6	3,4	1000		
44	300	142	450	104,6	3,4	1000		
45	-	-	-	-	-	0		
46	300	132	450	114,6	3,4	1000		

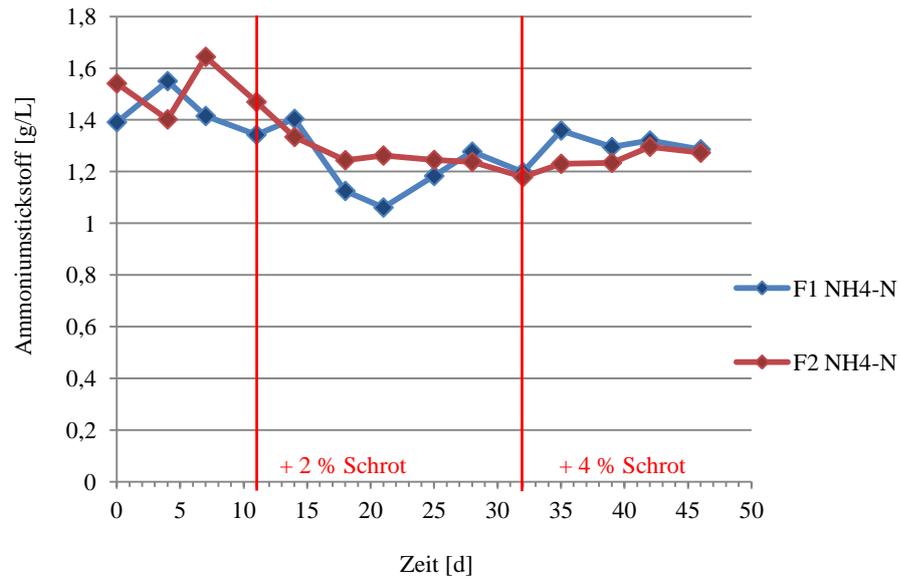


Abbildung 25: Konzentration an Ammoniumstickstoff (NH₄-N) der Proben aus Fermenter 1 und 2 des semi-kontinuierlichen Gärversuches

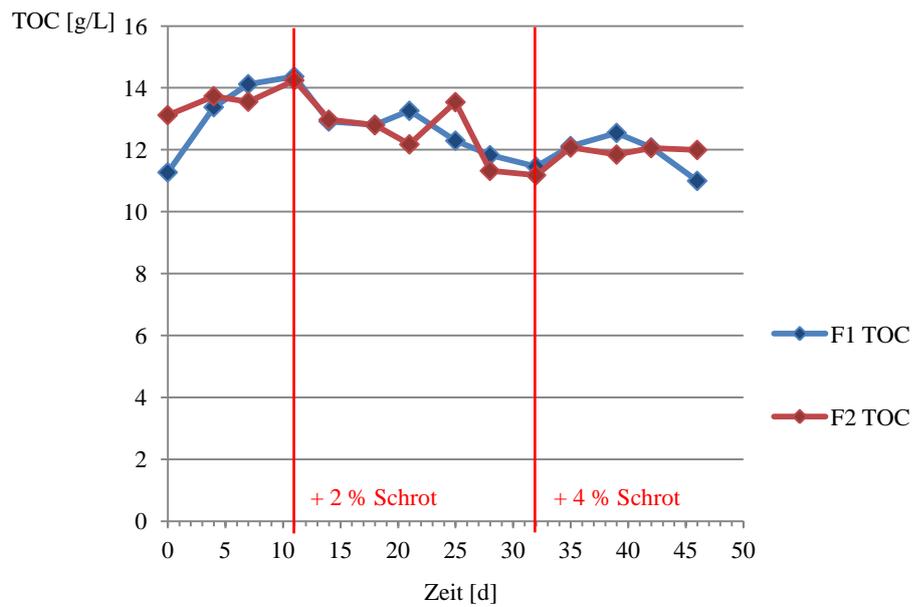


Abbildung 26: Gehalt an TOC (*total organic carbon*) in den Gärproben der Fermenter 1 (F1) und 2 (F2) des semi-kontinuierlichen Gärversuches

Tabelle 10: Konzentration der in Wasser löslichen Elemente von Fermenter 1 und 2 in mg/ L

F1 mg/ L	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S
0	271	2,01	2100	238	0,3	28,6	36,2
7	216	1,51	2280	243	0,2	21,3	34,8
11	189	1,99	2120	225	0,17	19,1	36,7
14	208	1,68	2060	221	0,14	25,7	34,1
18	218	1,73	2220	221	0,12	17,0	68,6
21	223	1,51	2140	202	0,11	14,9	38,1
25	204	1,73	2110	187	0,14	15,6	36,7
28	209	1,48	2110	205	0,15	23,0	36,8
32	203	1,34	2110	190	0,13	20,7	36,5
35	209	1,25	1910	197	0,11	21,5	38,5
39	206	2,19	2000	194	0,17	27,7	36,1
42	213	1,3	1940	186	0,12	27,1	41,6
46	200	1,32	1920	173	0,12	16,8	34,0

F2 mg/ L	Ca	Fe	K	Mg	Mn	P	S
0	275	3,41	2220	247	0,36	25,2	39
7	269	1,55	2250	233	0,85	23	56,9
11	206	1,17	2080	222	0,19	20,9	36,7
14	221	1,2	2060	219	0,19	26,3	33,3
18	226	1,16	2240	218	0,14	27,2	39,8
21	240	1,24	2180	202	0,15	16,3	41,7
25	207	1,26	2110	191	0,16	17,6	38,7
28	243	1,34	2010	186	0,17	19,9	39,8
32	180	1,57	2120	185	0,13	18,1	38,6
35	200	1,36	2030	185	0,11	19,6	36,6
39	199	1,27	1940	184	0,1	27,1	33,4
42	217	1,45	1860	188	0,12	22,8	34,9
46	188	1,41	1920	167	0	14,2	34,4

9 Anhang

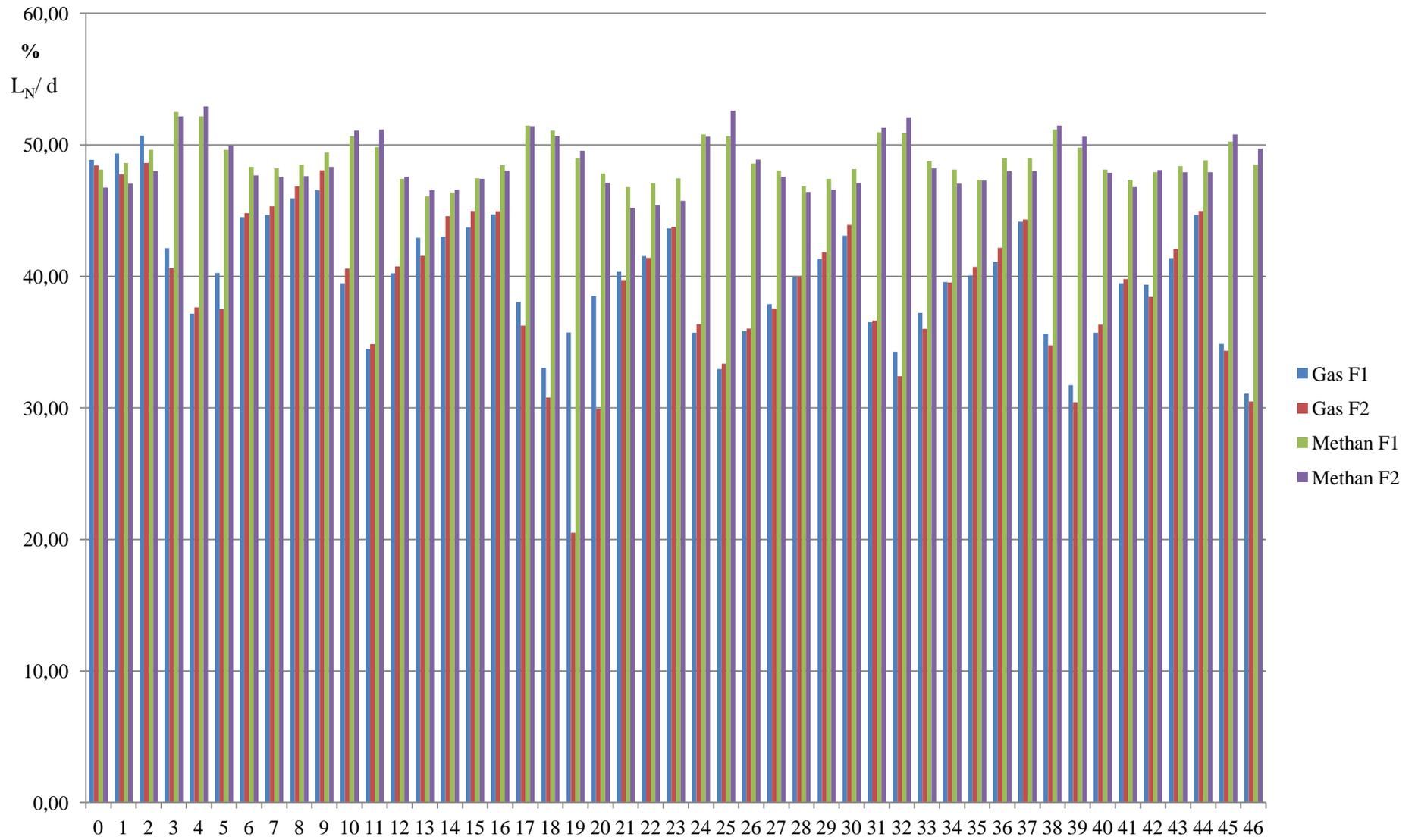


Abbildung 27: Biogasmengen in L_N/d und Methangehalte in % von Fermenter 1 und Fermenter 2 des kontinuierlichen Gärversuches mit Triticaleschrot (0,5 und 4 mm)