



Hochschule für Angewandte
Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences



Universität Hamburg
DER FORSCHUNG | DER LEHRE | DER BILDUNG

Methodenvergleich zur Bestimmung des Methangehalts im Biogas bei der Durchführung von Labor-Gärversuchen mit dem AMPTS II

BACHELORARBEIT

Zur Erlangung des Grades

Bachelor of Science

Studiengang Biotechnologie

der Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

vorgelegt von

Mina Bonyad

2000158

Hamburg

2015

Vorgelegt am: 16.10.2015

1. Gutachter:

Prof. Dr. Claus-Dieter Wacker
HAW Hamburg
Ulmenliet 20, 21033 Hamburg
Raum S1.01
Tel.: +49 40 428 75-6400
Email: claus-dieter.wacker@haw-hamburg.de

2. Gutachter:

Dr. Ron Janzon
Universität Hamburg
Zentrum Holzwirtschaft
Leuschnerstr. 91 b , 21031 Hamburg
Holzchemie Raum: C 12
Tel.: +49 40 73962-538
E-Mail: ron.janzon@uni-hamburg.de

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bodo Saake und Herrn Dr. Othar Kordsachia für die Möglichkeit bedanken, meine Bachelorarbeit im Institut für Holzforschung schreiben zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. Claus-Dieter Wacker danke ich sehr für die externe Betreuung meiner Bachelorarbeit. Während meines gesamten Studiums konnte ich auf seine Unterstützung zählen. Ich wünsche ihm für seinen Ruhestand das Allerbeste.

Ich bedanke mich vielmals bei Herrn Dr. Ron Janzon für seine Hilfe in den schwierigsten Momenten während dieser Arbeit. Obwohl ich nicht die einfachste Kandidatin war, konnte ich mich stets auf seine Hilfe und Rat verlassen.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn Friedrich „Fiete“ Steffen für die aufrichtige Betreuung während des Praktikums und der Bachelorarbeit bedanken. Ich danke sehr für die viele Zeit, die du in mich und meine Arbeit investiert hast. Ohne deiner geduldigen Unterstützung und der ständigen Motivation wäre die Bachelorarbeit nicht das geworden, was es nun ist. Ich bedanke mich sehr für die schöne und oftmals amüsante Zeit, die du mir im Institut beschert hast. Sowohl fachlich als auch menschlich hätte ich mir keinen besseren Betreuer als dich vorstellen können.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Anna Knöpfle und Andreas Schreiber für die tolle kollegiale Atmosphäre und der Hilfe bei Laborarbeiten.

Herrn Dr. Florian Brill danke ich vielmals für die Hilfe und Trost während der gesamten Zeit der Bachelorarbeit und auch für die kommende Zusammenarbeit.

Zuallerletzt aber sehr wichtig, bedanke ich mich bei meinen Eltern und Freunden für die seelische Unterstützung. Vor allem danke ich Matin für die treue und liebevolle Unterstützung in jeder Lebenslage.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	VI
Tabellenverzeichnis	VII
1. Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Zielsetzung	2
2. Hintergrund	3
2.1 Der anaerobe Gärprozess.....	3
2.2 Anlagentechnik und Konfiguration.....	6
2.3 Substrate	9
2.4 Produkte.....	11
2.5 Entwicklung in Deutschland	13
2.6 Messung und Bestimmung des Biogaspotenzials	14
2.6.1 Konventionelle Messanlagen	15
2.6.2 Automatische Gärtestanlagen.....	19
3. Material und Methoden	21
3.1.1 Material und Geräte.....	21
3.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien	21
3.2 Substrate	22
3.3 Charakterisierung der Substrate	23
3.3.1 Trockensubstanzgehalt (TS) Bestimmung	23
3.3.2 Organische Trockensubstanzgehalt (oTS)	23
3.4 Charakterisierung der Produkte	24
3.5 Gärsystem des AMPTS II.....	25
3.6 Gaschromatographie.....	28
3.7 Berechnung des Methanbildungspotentials	30
3.7.1 AMPTS II	30
3.7.2 CO ₂ -Bestimmung	30

4. Ergebnisse und Diskussion	32
4.1 Charakterisierung der Substrate und des Inokulums	32
4.2 Vorversuch mit unterschiedlichen Einstellungen am AMPTS II	33
4.3 Hauptversuch - GC-Analyse von Biogasproben	36
4.4 Methan- und Biogasausbeuten über AMPTS II	41
4.5 Vergleich der Messmethoden GC und AMPTS II	44
5. Zusammenfassung	48
6. Literaturverzeichnis	49
7. Anhang	49
Eidelsstaatliche Erklärung	56

Abkürzungsverzeichnis

AMPTS	Automatic Potential System
BHKW	Blockheizkraftwerk
BMP	Biochemical Methane Potential
DS	Deinkingschlamm
GC	Gaschromatographie
g_{oTS}	Gramm organischer Trockensubstanzgehalt
Mrd.kWh	Milliarde Kilowattstunde
Nml	Normmilliliter
oTS	organischer Trockensubstanzgehalt
TS	Trockensubstanzgehalt
V	Volumen
CH ₄	Methan
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
C ₂ H ₂ O ₄	Oxalsäure
NaOH	Natriumhydroxid
HCL	Salzsäure

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Bestandsentwicklung von Biogasanlagen in Deutschland von 2004 bis 2013 und eine Prognose für 2014.....	2
Abb. 2-1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses.....	3
Abb.2-2:Landwirtschaftliche Biogasanlagen.....	6
Abb 2-6-1: Gärapparatur nach VDI 4630.....	15
Abb.2-6-2: Gassammelrohr zur Bestimmung von Gasvolumen über Verdrängung einer Sperrflüssigkeit	16
Abb.2-6-3: Hohenheimer Biogasertragstest mit Kolbenprober (Glasspritzen).....	16
Abb.2-6-4: Gasspeicherbeutel bei Gärprozessen.....	17
Abb.2-6-5: Diese schematische Abbildung einer Gaschromatographie (GC).....	18
Abb.2-6-6: Automatisches Gasmessung von einem Biogas-Batch-Gärsystem über „Yieldmaster“ von Bluesens.....	19
Abb.2-6-7: Milligascounter zur Erfassung von Gasmengen.....	19
Abb.2-6-8: Biogas-Batch-Gärsystem mit automatischen Gasmessung über MilliGascounter.....	20
Abb.3-4:Schematische Darstellung eines Kalorimeters.....	24
Abb.3-5-1: <i>Automatic Methan Potential Test System (AMPTS II)</i> (Bioprocess - Manual AMPTS II)	25
Abb.3-5-2: Gasmaus aus Glas. Mit zwei geöffnete Kanälen (links und rechts) und einen geschlossenen mit einem Septum im Aluminiumdeckel.....	27
Abb.3-6: Chromatogramm mit einem idealen Peak.....	29
Abb.4-2-1: Gebildete Methans bei unterschiedlichen Einstellungen des zu erwartenden Methangehalts am AMPTS II.....	26
Abb.4-2-2: BMP bei unterschiedlichen Einstellungen des zu erwartenden Methangehalts gemessen über AMPTS II – Gärsystems.....	31
Abb.4-3-1: Methananteils im Biogas während des Gärprozesses gemessen über die Gaschromatographie	32
Abb.4-3-2: Gasmaus mit auskondensiertem Wasser.....	34
Abb.4-3-3: Gaslöslichkeitskurve von Kohlenstoffdioxid (CO ₂) und Methan (CH ₄) in Wasser.....	35

Abb.4-3-4: Methanproduktion von Avicel und Deinkingschlamm über die Versuchsdauer. Daten basieren auf Ergebnisse der GC-Analyse.....	36
Abb.4-4-1: Methanproduktion gemessen mit dem AMPTS II – Gärssystem (mit CO ₂ -Fixierlösung).....	37
Abb.4-4-2: BMP gemessen mit dem AMPTS II – Gärssystem.	38
Abb.4-4-3: Biogasproduktion gemessen mit dem AMPTS II –System (ohne Fixierlösung).....	39
Abb.4-4-4: Vergleich der Gesamtbogasproduktion, gemessen über das AMPTS II-System (mit und ohne Fixierlösung).....	40
Abb.4-5-1: BMP-Ergebnisse gemessen über Gaschromatographie im Vergleich zum AMPTS II-Systems.....	41
Abb.4-5-2: BMP-Ergebnisse gemessen über die Gaschromatographie im Vergleich zum AMPTS II-Systems.....	42

Tabellenverzeichnis

Tab.2-1: Anaerobe Abbaustufen der organischen Substanzen bis zum Methan.....	5
Tab.2-2: Einteilung der Verfahren zur Biogaserzeugung nach verschiedenen Kriterien.....	7
Tab.2-4: Bestandteile von Biogas.....	11
Tab.3-1-1: Auflistung der verwendeten Geräte bzw. Hilfsmittel mit dem entsprechenden Hersteller und Bezeichnung bzw. Typ.	21
Tab.3-1-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden Hersteller und Chargennummer.....	21
Tab.3-5: Auflistung der benötigten Substanzen und Lösungen für die CO ₂ –Fixierlösung mit den entsprechenden Konzentrationen und Einwaagen.....	26
Tab.3-6: GC-Parameter für die Bestimmung der Biogaszusammensetzung.....	28
Tab.4-1-1: Charakterisierung der Inokulum, Avicel und Deinkingschlamm nach TS, Aschegehalt und oTS.	32
Tab.4-1-2: Einwaagen bezogen auf oTS für die Blindprobe (Inokulum), Referenzprobe (Avicel) und Substrat (Deinkingschlamm) für das System I und II.....	32
Tab. 4-1-3: Vorversuch – Setup für den Gärversuch mit unterschiedlichen Einstellungen am AMPTS II für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas der Substrate.....	33
Tab. 4-3-1: Hauptversuch – Setup für den Gärversuch.....	30
Tab.4-4-1: Ergebnisse der CO ₂ -Bestimmung des Versuchs mit Fixierlösung am AMPTS II.....	38

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die steigende Zahl der Weltbevölkerung führt zu einem zunehmenden globalen Bedarf an primären Energien. Innerhalb von 10 Jahren stieg der globale Energieverbrauch durchschnittlich um 2,5% auf 12.700 Millionen Tonnen Öläquivalente an ^[1]. Der weltweite Energieverbrauch wird zu 90% mit fossilen Energieträgern gedeckt^[2]. Eine Auswirkung dieser Entwicklung ist die steigende Treibhausgaskonzentration in der Erdatmosphäre und die damit verbundene globale Erderwärmung. Aufgrund der Endlichkeit von fossilen Ressourcen, ist es von großer Bedeutung Alternativen zu entwickeln. Zum Schutze des Klimas verpflichtete sich Deutschland Im Kyoto-Protokoll bis zum Jahr 2020 die Treibhausgasemissionen um 20% zu verringern^[3]. Im März 2000 veröffentlichte die Bundesregierung das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) zur Entwicklung erneuerbarer Energien und im Juni 2001 die Biomasseverordnung (BiomasseV), für die Erzeugung von Strom aus Biomasse. Neben der nachhaltigen Energiegewinnung aus Biomasse gibt es noch die Solar-, Wind-, und Wasserenergie als regenerative Energiequellen. Hierzu zählt die Möglichkeit der CO₂-neutralen Energieerzeugung und die Nutzung des Biomethans in Form von Treibstoff. Die Zahl der Biogasanlagen in Deutschland ist in den letzten 10 Jahren um 74% gestiegen (vgl. Abbildung 1-1) ^[4]. Wie in der Abbildung 1-1 dargestellt, gibt es in Deutschland 7.850 Biogasanlagen (Stand 2013) mit einer elektrischen Leistung von 3,5 Gigawatt. Biogasanlagen stellten 2013 ungefähr 26,4 Mrd. kWh zur Stromerzeugung bereit. Der durchschnittliche Verbrauch eines Privathaushalts liegt bei ca. 11.400 kWh. Bei vollständiger Nutzung der Wärmemenge aus Biogasanlagen, wird die Versorgung von etwa 1 Million Wohnungen mit Wärme ermöglicht ^[19]. Gleichzeitig führen Biogasanlagen Nachteile mit sich, wie hohe Investitionskosten und mögliche Geruchsbelästigung für die Anwohner. Ebenso stellt der gezielte Anbau von „Energiepflanzen“ (z.B. Energiemaïs) zur Produktion von Biogas ein ökologisches Problem dar.

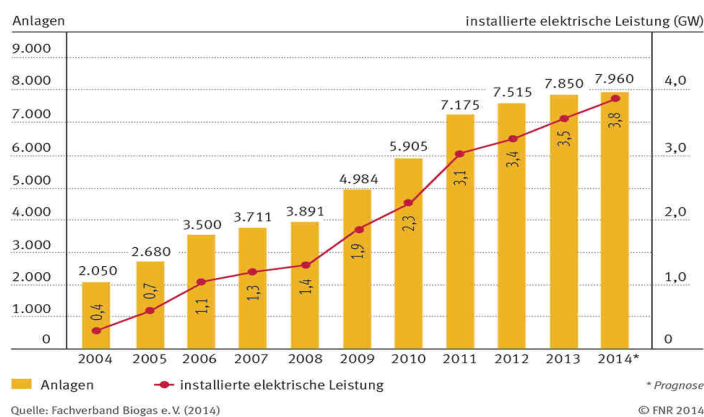


Abb. 1-1: Bestandsentwicklung von Biogasanlagen in Deutschland von 2004 bis 2013 und eine Prognose für 2014. ^[4]

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Bachelorarbeit war es Methoden zu vergleichen, mit denen praxisnah die Bestimmung von Methangehalten als entscheidender Prozessparameter während der Biogasproduktion durchgeführt werden kann. Hierfür wurde das Labor-Gärsystem *Automatic Methane Potential Test System* (AMPTS II) der Firma *Bioprocess Control* verwendet. Das AMPTS II-System ermöglicht die Bestimmung von Methanbildungspotential von ausgewählten Substraten. Das während der Fermentation produzierte Biogas (idealerweise Methan und Kohlenstoffdioxid) wird über eine Fixierlösung geleitet, um den CO₂ Anteil des Biogases in Lösung zu überführen. Die Erfassung des zurückgebliebenen Methangehalts erfolgt daraufhin auf Basis der Flüssigkeitsverdrängung über Mikrogassensoren des AMPTS II.

Der Hauptversuch dieser Bachelorarbeit befasste sich mit Überprüfung der Messgenauigkeit des AMPTSII-Systems. Hierfür wurden Gasproben über Gasmäuse des AMPTS II mittels Gaschromatographie hinsichtlich ihres Methan- und CO₂ - Gehalts analysiert. Neben dem Hauptversuch wurde ein Vorversuch durchgeführt. Dieser behandelte die Untersuchung der Voreinstellung „Assumed CH₄ Content“ am AMPTS II-System. Die Einstellung dient zur Eintragung des erwartenden Methangehalts im Biogas für das jeweilige Substrat. Dafür wurden drei verschiedene Substrate (Inokulum, Avicel, Deinkingschlamm) mit unterschiedlichen Einstellungen des Gärsystems gewählt (50%-80% Methangehalt) und die anschließenden Methanausbeuten verglichen.

2. Hintergrund

2.1 Der anaerobe Gärprozess

Biogas wird durch die Zersetzung von organischen Stoffen, unter Abschluss von Sauerstoff gebildet. Die methanbildenden Mikroorganismen sind in sauerstoffarmen Lebensräumen wie in Mooren, Güllegruben und auf dem Grund von Seen wiederzufinden. Die anaeroben Vergärungsprozesse finden auch im Pansen von Wiederkäuern statt. Das dabei entstehende Gasgemisch enthält neben Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Stickstoff vor allem Methan. Die Methanfermentation lässt sich in vier Phasen unterteilen, die in der Abbildung 2-1 dargestellt sind.^[5]



Abb. 2-1: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses.^[31]

Hydrolyse

Die erste Stufe der Biogasbildung ist die Hydrolyse. Dabei wird Biomasse aus polymeren komplexen Verbindungen wie Kohlenhydrate, Eiweiße und Fette in niedermolekulare Bestandteile zerlegt. Die Vielzahl an Bakterienstämmen, die an dem Prozess beteiligt sind, scheiden ein Exoenzym aus, welches das ungelöste Material zerlegt. Anschließend wird an diesen Spaltstellen Wasser angelagert. Somit wird die Diffusion der in Wasser gelösten Moleküle durch die Zellmembran der Bakterien ermöglicht, welche

dann durch Endoenzyme der Zelle zur Aufnahme bereitgestellt werden. Die Prozessdauer der Hydrolyse ist abhängig von der Zusammensetzung der Biomasse sowie weiteren Faktoren, wie z.B. Temperatur und pH-Wert. Die Hydrolyse von Kohlenhydraten erfolgt in wenigen Stunden, wobei die Hydrolyse von Proteinen und Lipiden bis zu einigen Tagen dauern kann. Die hydrolytische Spaltung von Lignocellulosen ist aufgrund von kristalliner Cellulose und Lignin langsam und unvollständig. Bei der Hydrolyse kommt es hauptsächlich zur Umwandlung von Kohlenhydraten zu Zuckern, Lipiden zu Fettsäuren und von Proteinen zu Aminosäuren. Die Endprodukte der Hydrolyse sind also die Monomerbausteine der abgebauten organischen Substanzen.^[6,7]

Acidogenese

Im nächsten Schritt, der sogenannten Acidogenese (Versäuerungsphase), werden die Endprodukte der enzymatischen Hydrolyse durch fakultativ anaerobe Mikroorganismen umgewandelt. Die säurebildenden Bakterien verwerten zuerst den im Schlamm gelösten Sauerstoff und ermöglichen somit obligate anaerobe Lebensverhältnisse. Nach dem Verbrauch des gelösten Sauerstoffs tritt die molekulare Atmung ein. Dabei wird molekular gebundener Sauerstoff verwertet. Die Acidogenese beinhaltet die fermentative Bildung von organischen Säuren und Alkoholen durch Spaltung von molekularen Verbindungen der Hydrolyse. Die Säurebildner sind für die Methanbildung notwendig, da die Methanbakterien lediglich die Spaltprodukte der Säurebildner verwerten können.^[7,8] Der Wasserstoffpartialdruck ist ein wichtiger Aspekt während der Acidogenese. Er bestimmt das Verhältnis der entstehenden Produkte. Je niedriger der Wasserstoffpartialdruck ist, desto höher ist der Anteil an gebildetem Acetat. Ein Anstieg an Acetat führt zur Hemmung von Stoffwechselprozessen der acetogenen Bakterien.^[6]

Acetogenese

Die dritte Phase der Vergärung von Biomasse ist die sogenannte Acetogenese. Die Gärprodukte der Acidogenese werden von Methanbakterien zu Vorläuferprodukten des Biogases (Essigsäure, Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid) umgesetzt. Als obligate Anaerobier benötigen die Methanbakterien ein sauerstoff- und lichtarmes Milieu zum Wachstum. Die notwendigen Sauerstoffmengen werden durch die Zersetzung organischer Verbindungen zu Methan (CH_4) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) entnommen. Für akzeptable Lebensbedingungen bilden die Essigsäurebakterien eine Symbiose mit Methanbakterien. Dabei wird der für die Essigsäurebakterien schädliche Wasserstoff von den Methanbakterien bei der Bildung von Methan verbraucht.^[5,7]

Methanogenese

Als letzte Phase des anaeroben Abbaus bezeichnet man die Methanogenese, bei der die Methanbildung mit den Produkten der Acetogenese erfolgt. In dieser Phase werden Acetat sowie die Nebenprodukte mit acetogenotrophen Methanbakterien in Methan umgewandelt. Die Verwertung von Acetat macht 70% der Methanbildung aus und die restlichen 30% entstammen von Nebenprodukten wie Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid.^[9]

Am Ende des anaeroben Abbaus von Biomasse und somit nach der Methanogenese bleibt ein flüssiges Gemisch zurück. Dieser sogenannte Gärrest setzt sich zum Großteil aus Wasser, anorganischen und organischen Substanzen zusammen. Die anorganischen Komponenten sind Steine, Sand und Mineralstoffe, wobei es sich bei dem organischen Anteil meist um nicht leicht zersetzbare Stoffe wie Lignin oder Cellulose handelt. Der Gärrest wird als landwirtschaftlicher Dünger genutzt, solange dieser noch reich an Schwefel, Stickstoff und Spurenelementen ist.^[10]

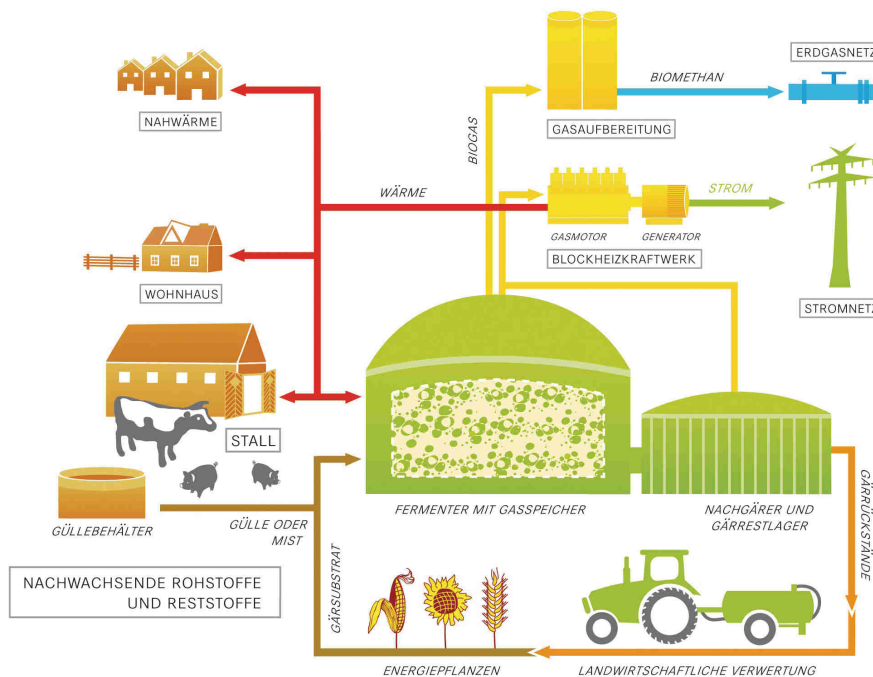
Die Tabelle 2.1 stellt eine Übersicht der vier Phasen im anaeroben Abbauprozess zur Bildung von Biogas dar. Dabei sind die beteiligten Bakterien in diesen Phasen mit den jeweiligen Substraten und Produkten aufgelistet.

Tab.2-1: Anaerobe Abbaustufen der organischen Substanzen bis zum Methan.^[modifiziert nach 8]

Prozess	Bakterien	Substrate	Produkte
Hydrolyse	<ul style="list-style-type: none"> • aerobe • fakultativ anaerobe • obligat anaerobe 	<ul style="list-style-type: none"> • Polysaccharide • Proteine • Kohlenhydrate • Fette 	<ul style="list-style-type: none"> • Aminosäuren • Zucker • Fettsäuren
Acidogenese (Gärung)	anaerobe	<ul style="list-style-type: none"> • Aminosäuren • Zucker • Fettsäuren 	<ul style="list-style-type: none"> • organische Säure • Alkohole
Acetogenese (Essigsäurebildung)	acetogene	<ul style="list-style-type: none"> • Aminosäuren, • Zucker, • Fettsäuren, • Organische Säuren • Alkohole 	<ul style="list-style-type: none"> • Essigsäure • Wasserstoff • Kohlendioxid
Methanogenese (Methanbildung)	methanogene	<ul style="list-style-type: none"> • Essigsäure • Wasserstoff • Kohlendioxid 	<ul style="list-style-type: none"> • Methan

2.2 Anlagentechnik und Konfiguration

Biogasanlagen haben in der Regel einen ähnlichen Aufbau. Sie bestehen aus einer Vorgrube, einem Faulbehälter und einem Gärrückstandslager. Zur weiteren Verarbeitung des Biogases sind in der Regel Gasspeicher, Gasreinigung und Gasaufbereitung (Blockheizkraftwerk; BHKW) angeschlossen. Die Abbildung 2-2 zeigt eine vereinfachte Darstellung einer Biogasanlage. Dabei erfüllt die Vorgrube die Funktion der intermediären Lagerung sowie der Aufbereitung von Gülle, Gär- und Kosubstraten. Das Gärsubstrat wird dem Kernstück jeder Biogasanlage, dem Fermenter, zugeführt. Es gibt eine große Variation an Fermentern bezogen auf Bauform und Material. Von großer Bedeutung bei der Wahl des Fermenters ist die Gas-, Wasser- und Lichtundurchlässigkeit. Wie in Abbildung 2-2 zu sehen ist, wird das ausgefaulte Substrat aus dem Fermenter in das Gärrückstandslager, welches gleichzeitig auch ein Nachgärbehälter ist, geleitet. Das resultierende Rohbiogas unterläuft Reinigungsschritten wie der Entschwefelung, Trocknung, Kohlenstoffdioxid- und Sauerstoffabscheidung. Anschließend ist eine Einspeisung des Biomethans in das Erdgasnetz bei einem Methangehalt von 50-55% möglich. Über sogenannte Blockheizkraftwerke (BHKW) kann das Gas direkt in das Stromnetz eingespeist werden. Mit der Abwärme der BHKWs wird die Prozesstemperatur des Fermenters aufrecht gehalten oder als Nahwärme zur Beheizung von Gebäuden eingesetzt. Die Gärrückstände werden als Dünger für die substratliefernden Ackerflächen verwendet. Somit wird der Nährstoffkreislauf geschlossen.^[11,13]



Quelle: FNR e. V.

Abb.2-2:Landwirtschaftliche Biogasanlagen. ^[5]

2. Hintergrund

Die Anlagentechnik zur Biogasherstellung kann verschiedene Einstellungen und Konzeptionen annehmen. Zum einem sind es Faktoren die für einen optimalen biologischen Prozess eingehalten werden müssen und zum anderen sind es betriebstechnische Faktoren der Biogasanlage. In der folgenden Tabelle 2-2 sind die verschiedenen Charakteristika der Biogaserzeugung zusammengefasst.

Tabelle 2-2: Einteilung der Verfahren zur Biogaserzeugung nach verschiedenen Kriterien. ^[5]

Kriterium	Unterscheidungsmerkmale
Art der Beschickung	<ul style="list-style-type: none">• Batch• Kontinuierlich
Anzahl der Prozessstufen	<ul style="list-style-type: none">• einstufig• zweistufig• mehrstufig
Prozesstemperatur	<ul style="list-style-type: none">• psychrophil• mesophil• thermophil
Trockensubstanzgehalt der Substrate	<ul style="list-style-type: none">• Nassvergärung• Trockenvergärung

Es wird grundsätzlich bei der Beschickung bzw. Fütterung von Biogasanlagen zwischen Batch- und kontinuierlichen Verfahren unterschieden. Die Fütterung mit frischem Substrat beeinflusst die Biogaserzeugung in hohem Maße. Das Batchverfahren beruht auf einer einmaligen Fütterung mit Impfschlamm und frischem Substrat. Der Fermenter wird luftdicht verschlossen und bleibt bis zum Ende der gewählten Prozessdauer ohne Nachfütterung und bei konstanter Temperatur geschlossen. Die Gasproduktion ist bei dieser Betriebsweise nicht konstant und nimmt nach Erreichen eines Maximums wieder ab. ^[5,11]

Bei der kontinuierlichen Betriebsweise wird durchgehend organisches Material in den luftdichten Bioreaktor geleitet, während vergorenes Substrat gleichzeitig via Überlauf den Fermenter verlässt. Somit wird eine annähernd konstante Gasproduktion ermöglicht. ^[7]

Ein weiteres wichtiges Kriterium sind die Prozessstufen. Überwiegend werden bei Biogasanlagen einstufige Verfahren angewandt. Dabei kommt es während des Gärungsprozesses zu keiner räumlichen Trennung. Zweistufige oder mehrstufige Verfahren werden auch kontinuierlich betrieben, jedoch finden die vier Prozessphasen der Gärung in unterschiedlichen Behältern statt. Beispielsweise wird bei einem zweistufigen Verfahren, die Hydrolyse und die Versäuerungsphase in externen Behältern durchgeführt. Dies ermöglicht optimale Milieubedingungen für die unterschiedlichen Bakterien. ^[5]

Die Temperaturen bestimmen bei Gärprozessen die Geschwindigkeit des Abbauprozesses. Es werden drei Temperaturstufen unterschieden, bei denen die Bakterienstämme aktiv sind: psychrophil, mesophil und thermophil. Landwirtschaftliche Biogasanlagen werden zu 85% im mesophilen Bereich, mit Temperaturen zwischen 32°C und 38°C betrieben. Die durchschnittliche Verweildauer des Substrates liegt beim mesophilen Temperaturbereich bei ca. 4 Wochen. Thermophile Anlagen werden bei 42°C und 55°C gehalten. Der psychrophile Temperaturbereich liegt unter 20°C und hat somit die längste Abbauzeit. Generell ist der Abbauprozess mit höheren Temperaturen schneller.^[5,11]

Fermentationsverfahren können in Trocken- und Nassfermentation unterteilt werden. Bei der Trockenfermentation werden Substrate verwendet, die nicht in flüssiger Form (Trockensubstanzgehalt >15%) sind, wie z.B. Bioabfälle, Grassilage oder Grünabfälle. Vorteile des Verfahrens liegen in der Verwertung von Abfällen, die eigentlich hohe Entsorgungskosten mit sich bringen und ein niedriger Energieverbrauch. Nachteil ist, dass die Trockenfermentation schwerer automatisierbar ist. Die Nassfermentation ist das meist verbreitete Verfahren bei der Biogasherstellung. Als Substrat werden Gülle oder Gemische aus Gülle und z.B. Biomüll sowie Pflanzenschnitt verwendet, damit ein Wasseranteil von mindestens 85% gewährleistet werden kann.^[10]

2.3 Substrate

Für die Biogasproduktion sind alle organischen Stoffe als Substrat geeignet. Hauptsächlich werden Landwirtschafts- und Industrieabfälle, aber auch nachwachsende Rohstoffe und Energiepflanzen als Substrat eingesetzt. Je mehr leicht abbaubare Substanzen wie Fette, Kohlenhydrate und Proteine und weniger anorganische Substanzen im Substrat vorhanden sind desto größer sind die Methanerträge. Strukturarme Kohlenhydrate sind für die Mikroorganismen leicht angreifbar und somit relativ schnell abgebaut. Als Substrat eher ungeeignet sind ligninhaltige Substanzen (sog. Lignocellulosen). Lignin ist Bestandteil pflanzlicher Zellwände. Es ist ein stark vernetztes Polymer aus aromatischen Bindungen, Doppelbindungen und phenolischen Gruppen zu einem dreidimensionalen Makromolekül aufgebaut. Die Degradierung von Lignin leidet unter diesem hauptsächlich hydrophoben Aufbau und ist somit biochemisch nur schwer abbaubar. Die drei verzweigten Komponenten des Lignocellulosekomplexes und die dadurch verursachten kleinen Porenräume, verhindern die Einlagerung der Bakterien in die Strukturen.^[5,20,24]

Substrate aus der Landwirtschaft

Als landwirtschaftliche Biomasse gelten die anfallenden Nebenprodukte aus Intensivtierhaltung (wie z.B. Rindergülle), nachwachsende Rohstoffe und Energiepflanzen. Diese landwirtschaftlichen Substrate werden auch als Wirtschaftsdünger bezeichnet. Aufgrund des steigenden Lebensmittelbedarfs und somit auch steigender Nutztierhaltung, müssen alternative Verwertungswege für die anfallende Gülle bzw. den Festmist (Gemisch aus Stroh, Kot und Harn) gefunden werden. Die Vergärung von Gülle hat neben der Verwertung von Tierrückständen den Vorteil, dass dies Geruchsemissionen verringert. Ein enormes Substratpotenzial für Biogas besitzen Rinder- und Schweinegülle. Die Rindergülle weist mit 210 m³ pro Tonne organische Trockensubstanz (oTS) ein niedrigeres Biogaspotenzial im Vergleich zur Schweingülle mit 250 m³ pro Tonne organische Trockensubstanz auf, was auf die Vorvergärung im Rindsmagen zurückzuführen ist. Rinder- und Schweinegülle haben einen niedrigen Trockensubstanzgehalt (TS) und sind somit gut mit anderen Substraten (Cosubstrate) vereinbar. Festmist hingegen hat einen hohen TS-Gehalt und muss somit für die Weiterverarbeitung verflüssigt werden. Es ist zu beachten, dass Kontamination von Gülle oder Festmist durch Antibiotika und Desinfektionsmitteln aus der Viehhaltung eine inhibierende Wirkung auf Mikroorganismen im Fermenter haben könnte.^[8,12]

Als weitere Substrate werden nachwachsende Rohstoffe wie Maissilage, Roggen-Ganzpflanze (GPS), Zuckerrüben und Grassilage verwendet. Die am häufigsten angebaute Energiepflanze ist Mais mit einem

Biogasertrag von ca. 450 - 700 m³ pro Tonne organische Trockensubstanz. Maissilage ist durch einen hohen Stärkegehalt gut abbaubar und enthält keine langen Fasern, die einen Störfaktor für die Anlagentechnik sein könnten.^[5,12]

Substrate aus biogenen Abfällen

Zahlreiche Industrieabläufe (z.B. Lebensmittelindustrie) und Kommunalabläufe weisen einen hohen organischen Anteil auf. Die Auswahl an Input-Stoffen ist sehr groß. Beispielsweise Speisereste, Fettabscheiderückstände aus der Gastronomie, aus der Nahrungsmittelindustrie (Kartoffelstauden, Fruchthüllen, Melasse), Magen- und Panseninhalte von Schwein und Rind. Des Weiteren können die Abläufe aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie aufgrund ihrer organischen Verbindungen in Biogasanlagen verwendet werden. Da diese in unregelmäßiger Form auftreten, werden sie überwiegend als Cosubstrat in Verbindung mit einem weiteren Substrat eingesetzt. Kommunale Abwässer folgen bestimmten Schritten zur Aufbereitung um die Ausbreitung von Krankheit- oder Seuchenerregern zu vermeiden. Diese werden von der Bioabfallverordnung (BioAbfV) und EU-Verordnung Nr. 177/2002 vorgeschrieben. Darüber hinaus ist eine Homogenisierung und Entfernung von Fremdstoffen nötig um Klärschlamm als Substrat verwenden zu können.^[12]

Inhibierende Substanzen

Inhibierende Substanzen sind Stoffe die schon in geringsten Mengen den Abbau von Substraten in Gärprozessen verhindert. Bei hoher Dosierung kann es sogar zum Erliegen des Gärprozesses kommen. Dabei werden zwei Arten von Hemmstoffen unterschieden Hemmstoffe, die durch die Fütterung in den Fermenter gelangen und Hemmstoffe, die als Zwischenprodukt einzelner Abbauschritte hervorgehen. Bei der Bepickung (Substratzuführung) des Fermenters sollte nicht zu viel Substrat verwendet werden, da die Konzentrationen an biotoxischen Substanzen wie Antibiotika, Bioziden, Desinfektions- und Lösungsmittel zunehmen. Antibiotika haben ihren Ursprung meist bei den Wirtschaftsdüngern. Während des Gärprozesses werden Stoffe gebildet die den Prozess hemmen könnten, wie z.B. Ammoniak (NH₃), welches schon bei geringen Mengen wirkt. Bei zunehmenden basischen pH-Wert steigt die Ammoniakkonzentration, dass bei Konzentrationen von 0,15 g/l inhibitorisch wirkt. Somit hängt eine mögliche Inhibition von mehreren Faktoren ab.^[14]

2.4 Produkte

Biogas

Als Endprodukt des vierstufigen anaeroben Abbauprozesses entsteht Biogas, das im wesentlichen aus Kohlenstoffdioxid und Methan besteht. Weitere Bestandteile (siehe Tab.2-4) wie z.B. Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlenstoffdioxid und Spurenelemente im Biogas führen zur Verringerung bzw. Störung der Nutzungsmöglichkeiten von Biogas. Die Zusammensetzung des Biogases ist vom verwendeten Substrat abhängig.

Tab.2-4: Bestandteile von Biogas. ^[modifiziert nach 7]

Bestandteile	Konzentration in
Methan (CH ₄)	45 - 75 Vol.-%
Kohlenstoffdioxid (CO ₂)	25 - 55 Vol.-%
Wasser (H ₂ O)	2 (20°C) - 7 (40°C) Vol.-%
Schwefelwasserstoff (H ₂ S)	20 ppm - 20000 ppm (2 Vol.-%)
Stickstoff (N ₂)	< 5 Vol.-%
Sauerstoff (O ₂)	<3 Vol.-%
Wasserstoff (H ₂)	<1 Vol.-%

Zur direkten Nutzung von Biogas zur Strom- und Wärmeerzeugung werden sogenannte Blockheizkraftwerke (BHKW) verwendet. Dafür wird das Biogas zunächst getrocknet, mit spezieller Aktivkohle entschwefelt und zum Antrieb eines Generators, einem Biogasmotor zugeleitet. Dieser Strom wird anschließend direkt in das Stromnetz aufgenommen. Im Abgas und Motorkühlwasser ist Wärme enthalten, die über einen Wärmeaustauscher wiedergewonnen wird. Zur Beheizung des Fermenters wird die gewonnene Wärme genutzt, um mesophilen (30-37°C) bzw. thermophilen (50-60°C) Bedingungen für einen optimalen Biomasseabbau zu erzeugen.^[8,10] Die restliche Wärme findet ebenso Verwendung für die Beheizung von Aquakulturanlagen und Gebäuden. Biogas ist ein Niederdruckgas mit einem Druck von 10 bis 100 mbar oder 100 bis 1000 mm WS^[7]. Somit ist Biogas, mit kleinen Änderungen an der Gasdüse im Vergleich zum Erdgasbetrieb, verwendbar für z.B. Gasherde, Gasboiler, stationäre Motoren und Heizungsanlagen^[7]. In Zukunft könnte eine direkte Nutzung des Biogases durch Einspeisung in das Erdgasnetz eine Nutzungsmöglichkeit darstellen, anstatt der Wärme-Kraft-Kopplung über BHKWs.^[12]

Gärrest

Als Nebenprodukt der Biogasproduktion bleibt der sogenannte Gärrest zurück, mit den nicht vergorenen Anteilen wie Lignine und Spurenelementen. Wichtige Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor bleiben ebenso im Gärrest zurück. Etwa 95% des Faulschlammes ist Wasser. Daher sind die Biogastrückstände sehr gut als landwirtschaftlicher Dünger verwendbar. Aufgrund der Verweilzeit und Temperatur ist die Keimfähigkeit verringert. Gärreste haben einen höheren Stickstoffgehalt und einen weniger strengen Geruch als Rohgülle. Daher sind Biogastrückstände besser als Dünger geeignet.^[7]

2.5 Entwicklung in Deutschland

In den 90er Jahren erfuhr die Energiegewinnung aus Biogas, durch die Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG), eine Zunahme. In Zukunft soll ein Teil der Energieversorgung durch erneuerbare Energien erfüllt werden. Hierzulande wird der Großteil der Biogaserzeugung in landwirtschaftlichen Anlagen realisiert. Biogas aus Biomasse macht ca. 66% der erneuerbaren Energien in Deutschland aus. Im Jahr 2012 betrug der Anteil an der Stromproduktion durch Biomasse 50,2%. Der Anteil an Biogas bei der Stromerzeugung betrug dabei 15,1% und an der Wärmebereitstellung 7,8%. Im Jahr 2012 betrug die Anzahl an Biogasanlagen in Deutschland etwa 7.515. Diese produzierten eine elektrische Gesamtleistung von 3352 MW. Eine Biogasanlage produziert durchschnittlich ca. 440 kW_{el}, im Vergleich dazu produziert ein Kohlekraftwerk etwa 600 MW_{el}.^[13]

Die Verwendung von Biogas anstelle von fossilen Energieträgern bringt wesentliche Vorteile mit sich. Bei der Verbrennung von Biogas wird kein zusätzliches CO₂ freigesetzt. Es wird das von den Pflanzen zum Wachstum aufgenommene CO₂ wieder frei. Biogas hat den Vorteil der gleichzeitigen Erzeugung von Strom, Wärme und Biomethan. Darüber hinaus bietet Biogas eine dezentrale Nutzung und ist einfach speicherbar, da es in Form von Biomethan in das Erdgasnetz eingespeist werden kann. Die Produktion ist wetterunabhängig. Daher kann Biogas aus Biomasse langfristig als Stromquelle verwendet werden. Die Düngerqualität der Gärreste ist im Vergleich zu Rohgülle höher, da zum einen die Geruchsintensität geringer ist und zum anderen die Nährstoffaufnahme von Pflanzen einfacher ist.^[10,14]

Die Nutzung von Biogas bringt ebenso Nachteile mit sich, wie z.B. die hohen Investitionskosten. Des Weiteren kann es zur Geruchsbelästigung durch Vergärungsprodukte wie Schwefelverbindungen kommen. Methan hat einen höheren Treibhauseffekt als Kohlendioxid, somit können zur Gewährleistung des Klimaschutzes nur gasdichte Anlagen verwendet werden. Darüber hinaus stellt der gezielte Anbau von Energiepflanzen, ein ökologisches Problem (z.B. Monokulturen) dar. Der Anbau dieser Pflanzen beansprucht große landwirtschaftliche Flächen, welches zur Nahrungsmittelproduktion entfällt. Darauf basierend entstand die „Teller oder Tank“ Diskussion, welches die Nutzungskonkurrenz zwischen Energiepflanzen für Biokraftstoffen („Tank“) und dem Pflanzenbau für Nahrungsmittel („Teller“) beschreibt. Anlass zur Debatte bot die Nahrungsmittelpreiskrise in den Jahren 2007-2008. Gleichzeitig stiegen die Pacht- und Kaufpreise für landwirtschaftliche Flächen. Derzeit wird der Großteil an NawaRo (Nachwachsende Rohstoffe) für die Biogasproduktion mit Mais gestellt. Zur Entschärfung der Debatte wurde der Fokus der Forschung auf die Vergärung von Holzabfällen, Stroh und Pappel zur Biogasproduktion gelegt. Bei schonender und nachhaltiger Anbauweise, kann Biogas trotz einiger Nachteile durchaus ökologisch sinnvoll genutzt werden.^[5,12,14]

2.6 Messung und Bestimmung des Biogaspotenzials

Die Biogasausbeute ist von der Substratzusammensetzung und von der verfahrenstechnischen Konfiguration der Biogasanlage abhängig. Als Biomasse für die anaerobe Vergärung können nahezu alle Rohstoffe verwendet werden, die aus folgenden Hauptkomponenten bestehen:

- Kohlenhydrate
- Proteine
- Fette
- Cellulose
- Hemicellulosen
- Nukleinsäuren

Der „Biochemical Methane Potential (BMP)“ – Test ist ein Verfahren zur Bestimmung der Methanproduktion beim anaeroben Abbau organischer Substanzen. Der BMP-Test ist eine relativ einfache und sichere Methode um den Umsatz organischem Material in Methan zu bestimmen.⁽²¹⁾ Es dient auch zur Bewertung potentieller Substrate für die Biogasproduktion in Hinsicht auf Abbaugrad. Das Problem dieser Methode ist, dass es beliebig angewandt wird, welches den Vergleich mit den Literaturwerten erschwert. Des Weiteren ist dieses Verfahren sehr beeinflussbar von den Umgebungsfaktoren wie Temperatur, Druck etc.. Zur Bestimmung von Biogaserträgen sind verschiedene Messmethoden im Labormaßstab vorhanden. Die VDI-Richtlinien geben dafür Normen an, die als deutscher Standpunkt in die europäische technische Regelsetzung (CEN Europäisches Komitee für Normung) und in internationale technische Regelsetzung bei ISO (Internationale Organisation für Normung) einfließt. Das VDI („Verein Deutscher Ingenieure“) beschreibt den gesamten Versuchsprozess und gibt Hinweise zu jedem Versuchsschritt.^[21,22,23]

Es gibt verschiedene Methoden/Laborapparaturen zur Durchführung von BMP-Tests und insbesondere zur Bestimmung der Gasvolumina sowie -zusammensetzung. Im Folgenden werden herkömmliche Messmethoden und automatische Messeinheiten vorgestellt.

2.6.1 Konventionelle Messanlagen

Eudiometer

Als häufigste Messmethode von Biogas gilt das Eudiometer. Die Abbildung 2-6-1 verdeutlicht die Apparatur nach VDI 4630. Über ein Eudiometerrohr kann die gebildete Biogasmenge mit dem Prinzip der Flüssigkeitsverdrängung volumetrisch abgelesen werden. Für das Messverfahren wird das Reaktionsgefäß in einem Klimaschrank auf 35°C temperiert. Um anaerobe Bedingungen zu schaffen, wird der Sauerstoff im Reaktorraum mit Stickstoff verdrängt. Zwischen dem Niveaugefäß und dem Eudiometerrohr kommt es zu einem Niveauausgleich der Sperrflüssigkeit, welches an der Skala des Eudiometerrohrs ablesbar ist. Alle drei bis vier Tage erfolgt eine Probennahme des Gases zu Gasanalyse. Vorteil dieser Gasmessung liegt in der einfachen Anwendung. Der Kostenaufwand des Eudiometers ist sehr gering, daher für Gärtestverfahren im Labormaßstab geeignet. Bei Messmethoden mit Sperrflüssigkeit ist zu beachten, dass sich bestimmte Biogasbestandteile wie z.B. Kohlenstoffdioxid, in der Flüssigkeit lösen können. Durch Ansäuern der Sperrflüssigkeit kann die Gefahr etwas eingedämmt werden. Das Messsystem baut aufgrund von der Wassersäule ein Gegendruck auf, welches zu höheren Gasverlusten führen kann. Ein weiterer Nachteil ist, dass kontinuierlich Wasser nachgefüllt werden muss. ^[14,15]

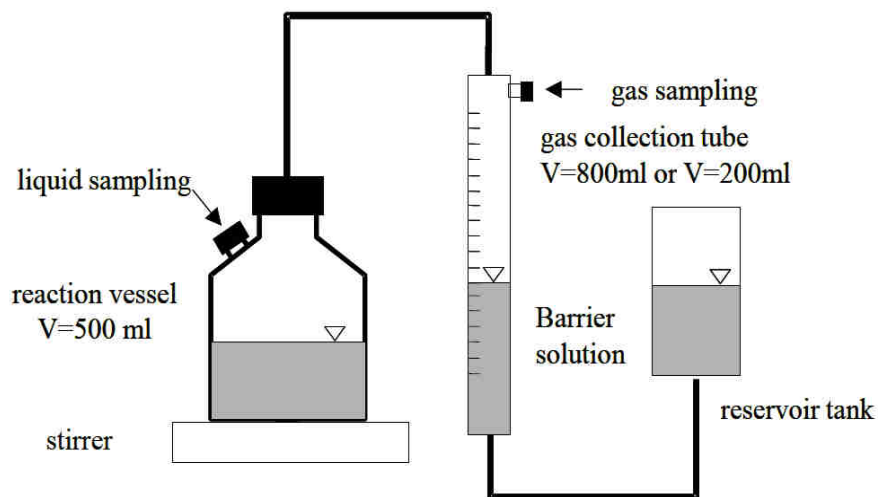


Abb 2-6-1: Gärapparat nach VDI 4630. ^[32]

Gassammelrohr

Als weitere Methode zur Bestimmung von Biogasvolumina gilt die Apparatur des Gassammelrohrs. Die Messmethode wird über Verdrängung von einer Sperrflüssigkeit aus dem Gassammelrohr realisiert. Zur Inkubation wird temperiertes Wasserbad oder ein Inkubationsschrank verwendet. Die Analyse der Gaszusammensetzung erfolgt separat aus dem Gassammelrohr (siehe Abb.2-6-2). Nachteil dieser Methode ist die Einschränkung des Gasvolumens durch die Größe des Gassammelrohrs.^[14]

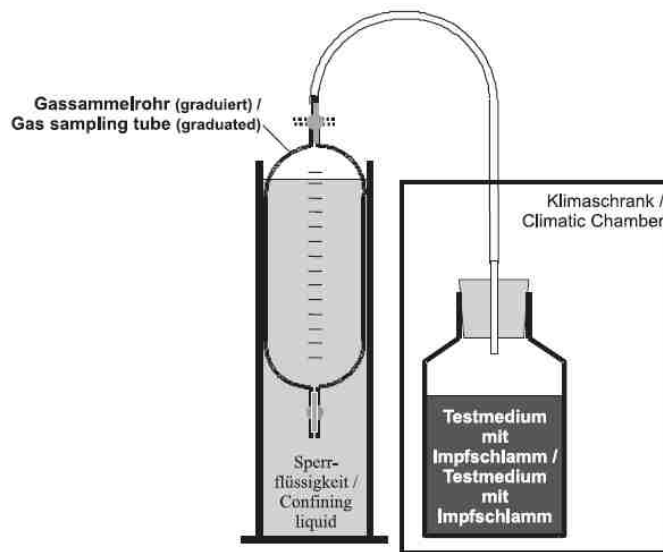


Abb.2-6-2: Gassammelrohr zur Bestimmung von Gasvolumen über Verdrängung einer Sperrflüssigkeit.^[14]

Hohenheimer Biogasertragstest

Das Hohenheimer Biogasverfahren basiert auf einer Fermentation in Glasspritzen (Kolbenprober). Ein zusätzliches Gassammelgefäß ist hierbei nicht erforderlich. Der Verschluss der Spritze ist durch eine Schlauchklemme versehen und über eine Siliconpaste verdichtet. Der Kolbenprober wird in einem Trockenschrank befindlichen Rotoraufbau kontinuierlich durchmischt und beheizt (siehe Abb.2-6-3). Das gebildete Biogas wird an der Skalierung am Kolbenprober abgelesen. Die Analyse der Biogaszusammensetzung erfolgt direkt über den Kolbenprober.^[14]

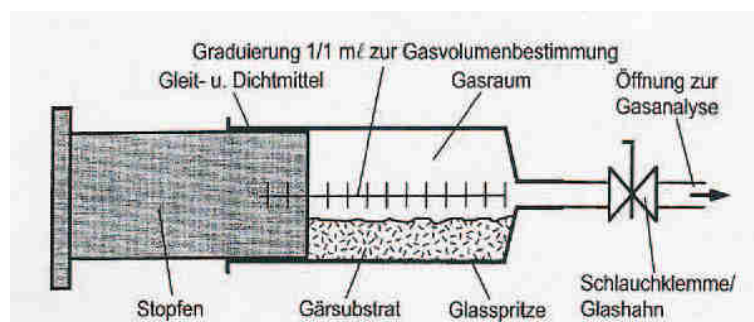


Abb.2-6-3: Hohenheimer Biogasertragstest mit Kolbenprober (Glasspritzen).^[14]

Gas-Speicherbeutel

Zur Bestimmung von Biogasmengen von großen Fermentationsvolumen von >10l wird die Methode mit Gas-Speicherbeutel genutzt. Gas-Speicherbeutel sind für besonders leichte und zuverlässige Sammlung von Gasen. Zur Temperierung wird aufgrund der Größe des Reaktionsgefäßes ein Inkubationsschrank verwendet (siehe Abb.2-6-4). Das im Folienbeutel gespeicherte Biogas wird an einer Gasmessstation analysiert. Hierfür eignen sich aufgrund der hohen Gasvolumina pro Messung Infrarot- und elektrochemische Methoden, welche besonders kostengünstig und für große Gasvolumina angefertigt sind. Bei geringen Gasmengen ist jedoch eine Analyse mittels der Gaschromatographie erforderlich.^[14]

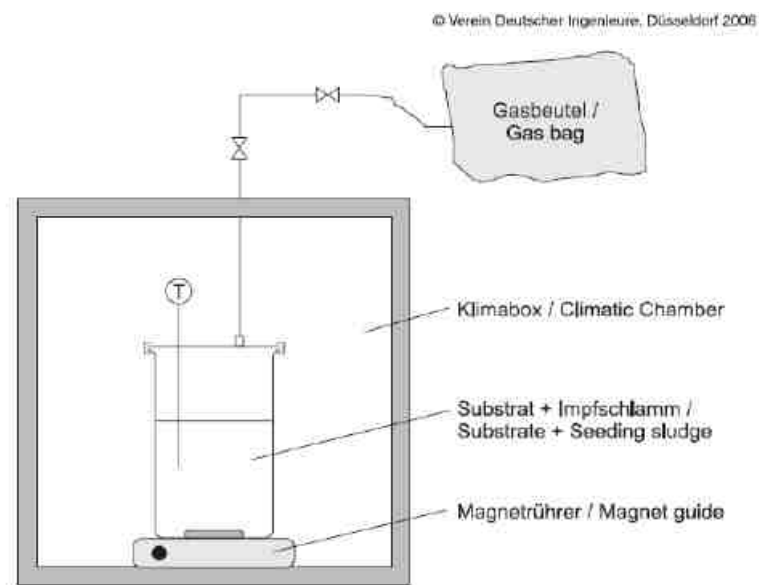


Abb.2-6-4: Gasspeicherbeutel bei Gärprozessen.^[14]

Generell haben die herkömmlichen Gärtestapparaturen nach *VDI 4630* den Vorteil, dass sie niedrige Überdrücke realisieren können. Der Systeminnendruck hat einen großen Einfluss auf die Gasdichtigkeit der Apparatur als auch auf die Löslichkeit der Biogaskomponenten. Beispielsweise wird durch die Verwendung eines Gas-Speicherbeutels die Gasspeicherung des produzierenden Biogases verhindert und somit niedrige Systemüberdrücke realisiert. Darüber hinaus sind die Apparaturen eine kostengünstige Variante zur Bestimmung von Biogasmengen. Nachteil dieser Messmethoden ist das begrenzte Messvolumen. Dies erfordert regelmäßiges Ablassen von Gasen während des Gärprozesses. Die Analysegenauigkeit wie z.B. die Gasdichtigkeit leidet somit darunter. Jede der beschriebenen Apparaturen weisen Stärken und Schwächen auf. Somit kann je nach Versuchsanforderung (Kosten, Analysegenauigkeit etc.) jede Versuchsanlage zielführend sein.

Gaschromatographie

Die Gaschromatographie dient zur genauen Gasanalyse von kleinen Gasmengen. Die in diesem Kapitel beschriebenen herkömmlichen Offline Methoden zur Bestimmung von Biogaserträgen können durch die zusätzliche Anwendung der GC-Analyse zur höheren Messgenauigkeit führen.

Die Gaschromatographie dient zur Trennung von flüchtigen Substanzgemischen. Die Auftrennung erfolgt über eine stationäre Phase, die aus einem Feststoff oder eine mit einem Flüssigkeitsfilm bedeckte Oberfläche besteht. Als mobile Phase dient ein Trägergas, welches den Transport des Analyts durch die Säule ermöglicht. Die stationäre Phase besteht aus einer gepackten Säule oder eine Kapillarsäule. Das Prinzip der Gaschromatographie wird mit dem Schema 2-6-5 dargestellt. Das sich in einem Gasdruckbehälter befindende Trägergas (Helium oder Stickstoff) wird kontinuierlich in den beheizten Einspritzblock (Inlet) geleitet. Dieser Inlet trägt ein Septum in sich, wo durch das Einspritzen der Injektionspritze die Probe eingeführt wird. Im Probenraum verdampft das Substanzgemisch und löst sich in einzelne Komponenten ihrer physikalischen Eigenschaften in die stationäre Phase. Der Durchtritt der einzelnen Komponenten wird vom Detektor gemessen.^[26]

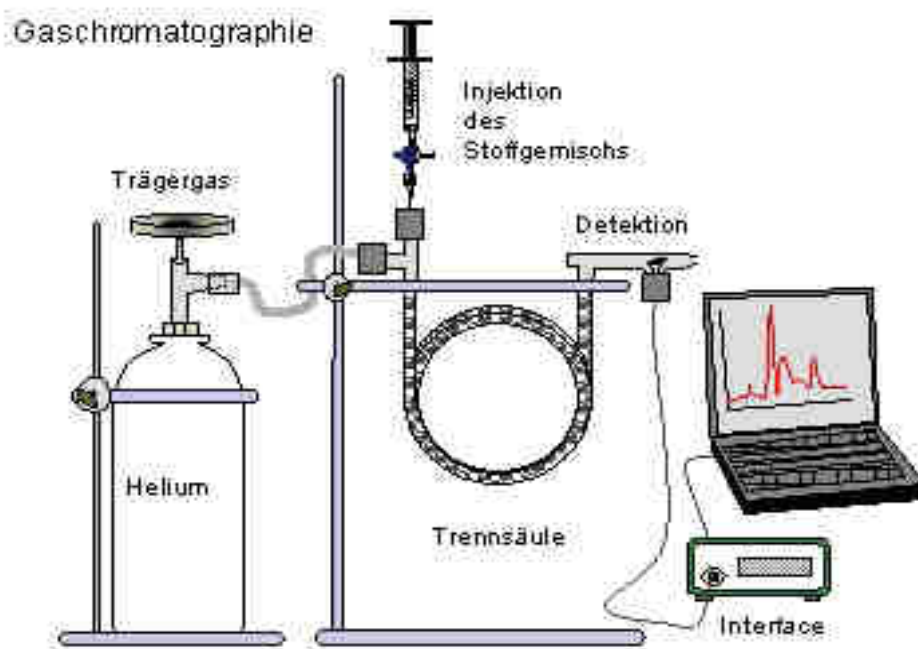


Abb.2-6-5: Diese schematische Abbildung einer Gaschromatographie.^[26]

2.6.2 Automatische Gärtestanlagen

Automatische Gärtestsysteme dienen zur vereinfachten Ermittlung von Biogasausbeuten. Die Messung wird durch Verwendung von volumetrische Gasmessgeräten (z.B. *MilliGascounter*) und Sensoren (z.B. BCP-CH₄ Sensoren) realisiert.

Das Gärtestverfahren *Yieldmaster* von *Bluesens* (siehe Abb.2-6-6) ist eines dieser automatischen Messsysteme zur Ermittlung von Methanausbeuten. Es besteht aus CH₄- Infrarot-Gassensoren (auf dem Reaktorbehälter) und einem Präzisionsvolumenmesser (siehe Abbildung 2-6-7). Die CH₄-Gassensoren detektieren den Methananteil im Biogas über Infrarotstrahlung. Das gesamte produzierte Biogas wird von den *MilliGascountern* auf Basis von Flüssigkeitsverdrängung bestimmt. Vorteil dieser Methode ist, dass kein Mindestgasvolumen notwendig ist und auch sehr geringste Gasproduktionsraten mit hoher Genauigkeit gemessen werden können. Im Vergleich zu anderen automatischen Systemen sind beim *Yieldmaster* keine Spülzyklen notwendig und Messfehler werden vermieden. Die Kombination von Methansensoren und Präzisionsvolumenmesser ermöglicht die gleichzeitige Gasmessung und Bestimmung des Methangehalts. Es erfolgt eine automatische, Online Dokumentation über das Programm BACVIs.^[16]



Abb.2-6-6: Automatisches Gasmessung von einem Biogas-Batch-Gärsystem über „Yieldmaster“ von Bluesens.^[16]



Abb.2-6-7: MilliGascounter zur Erfassung von Gasmengen.^[15]

Ein weiteres automatisiertes Biogas-Batch-Gärsystem ist das von der Firma Ritter. Das System ist ähnlich der von der Firma *Bluesens*. Zur Inkubation wird ein Klimaschrank verwendet in dem sich die Reaktionsgefäße befinden. Die Gasmessung erfolgt durch die auf dem Trockenschrank angebrachten *MilliGascounter*. Die automatische Messdatenerfassung wird durch die Software *Rigamo* ermöglicht und kann in Form von Excel-Dateien exportiert werden.^[17]



Abb.2-6-8: Biogas-Batch-Gärsystem mit automatischen Gasmessung über MilliGascounter.^[17]

Das verwendete Gärtestverfahren *AMPTS II (Automatic Methane Potential Test System)* von BPC ist auch ein automatisiertes Gärtestsystem. Im Vergleich zu den Herstellern Ritter und Bluesens erfolgt die Gasmessung des *AMPTS II* mit einer CO_2 -Fixierlösung und Gassensoren. Der CO_2 -Anteil im Biogas wird von einer alkalischen Lösung fixiert und mittels einer Titration anschließend bestimmt. Der Methangehalt wird über Sensoren, die auf das Prinzip der Flüssigkeitsverdrängung und Auftrieb arbeiten, erfasst. Wenn ein definiertes Volumen durch die Vorrichtung strömt wird ein digitaler Impuls erzeugt. Dieses wird erfasst und aufgezeichnet.

Die automatischen Gärtestsysteme ermöglichen einen hohen Probendurchsatz bei Echtzeitwerten der Methanproduktion. Eine direkte Gasmessung ermöglicht höhere Gasdichtigkeit und somit eine größere Messgenauigkeit. Des Weiteren ist durch die Verwendung von Gassensoren kein Mindestgasvolumen notwendig. Der hohe Automatisierungsfaktor ist im Labormaßstab von großem Vorteil. Jedoch ist der Kostenaufwand für automatische Gärtestsysteme im Vergleich zu den herkömmlichen Systemen sehr hoch.

3. Material und Methoden

3.1.1 Material und Geräte

Tab.3-1-1: Auflistung der verwendeten Geräte bzw. Hilfsmittel mit dem entsprechenden Hersteller und Bezeichnung bzw. Typ.

Geräte/Hilfsmittel	Hersteller	Bezeichnung/Typ
Veraschungs-ofen	Nabertherm	M11/85234
Heizschrank	Binder	M115
Autoklaven	Systec GmbH	VX-75
Gaschromatographie	CTC Analytics	CN 10607088
Kalorimeter	Parr	6100
AMPTS II	BPC	-

3.1.2 Lösungsmittel und Chemikalien

Tab.3-1-2: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit den entsprechenden Hersteller und Chargennummer.

Chemikalien	Hersteller	Chargennummer
H ₂ SO ₄	Roth	1615225
Salzsäure	Roth	1496469
Oxalsäure	Fisher Chemical	1396204186
Bariumchlorid	Roth	10361-37-2
Methylorange-Indikator	Roth	13025
Phenolphthalein-Indikator	Roth	764
Ethanol	Roth	200-578-6
NaOH	Fluka	101118700

3.2 Substrate

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurde als Substrat für die Gärversuche ein Reststoff aus der Altpapieraufbereitung gewählt. Hierbei handelt es sich um einen sogenannten Deinkingschlamm, der bei der Druckfarbenentfernung aus dem Altpapier über einen Flotationsprozess anfällt. Dieser Schlamm zeichnet sich durch hohe Gehalte an Anorganik aus, die auf bei der Papierproduktion verwendete Füllstoffe (Kaolin, Calciumcarbonat) zurückzuführen sind. Der organische Anteil besteht im Wesentlichen aus Fasermaterial (Cellulose, Hemicellulose, Lignin), Druckfarben und Bindemitteln. Die Zusammensetzung der Schlämme kann stark variieren und hängt von der aufbereiteten Altpapiersorte ab.^[27]

Avicel

Avicel ist mikrokristalline Cellulose und wird als Referenzprobe verwendet. Die Verwendung einer Referenzprobe dessen Biogaspotenzials bekannt ist, dient zum Abgleich der Aktivität des Impfschlammes. Mikrokristalline Cellulose ist ein geeignetes Referenzsubstrat, da es vollständig abbaubar ist und aus reiner Cellulose besteht. Avicel weist unter vollständigem Umsatz und unter Berücksichtigung der Neubildung von Biomasse, ein Biogaspotenzial von $740 \text{ ml}_N/\text{g}_{\text{oTS}}$ bis $750 \text{ ml}_N/\text{g}_{\text{oTS}}$ auf. Bei gutem Biogaspotenzial sollten 80% des Wertes erreicht werden.^[14]

Inokulum

Als Inokulum wurde Faulschlamm aus der Kläranlage Seevetal verwendet. Ein Tag vor dem Versuchsbeginn wurde der Faulschlamm frisch abgeholt und bei Raumtemperatur gelagert. Grundsätzlich ist Impfschlamm aus kommunalen Kläranlagen geeignet, da diese eine vielseitige Biozönose haben und in der Regel keine Inhibitoren enthalten. Nach den VDI-Richtlinien sollte das Inokulum einen organischen Trockensubstanzgehalt (oTS) von über 50% des Trockengehalts aufweisen.

3.3 Charakterisierung der Substrate

Die Substrate wurden soweit wie möglich auf Trockensubstanzgehalt (TS) und organische Trockensubstanzgehalt (oTS) charakterisiert. Zur Charakterisierung der Einsatzstoffe wurden folgende Analysemethoden verwendet.

3.3.1 Trockensubstanzgehalt (TS) Bestimmung

Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden die Proben in ein zuvor ausgewogen Glasbehälter gefüllt. Das Probenmaterial wurde bei 105 °C im Trockenschrank 20h bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zur Berechnung des Trockengehalts wurde folgende Formel verwendet:

$$TS [\%] = \frac{m_{tr}}{m_{feu}} * 100$$

Mit: TS = Trockensubstanzgehalt

m_{tr} = Masse an Trockensubstanz

m_{feu} = Masse an Feuchtsubstanz

3.3.2 Organische Trockensubstanzgehalt (oTS)

Bei der Bestimmung der organischen Trockensubstanz muss neben dem Trockengehalt auch der Aschegehalt (m_{asch}) der Proben bestimmt werden. Hierfür wurden die Proben bei 550°C über Nacht verascht. Anschließend erfolgt die Abkühlung im Exsikkator und Auswaage der veraschten Probe.

$$oTS [\%] = \frac{(m_{tr} - m_{asch})}{m_{feu}} * 100$$

Mit:

oTS = organische Trockensubstanzgehalt

m_{tr} = Masse an Trockensubstanz

m_{feu} = Masse an Feuchtsubstanz

m_{asch} = Masse an Asche

3.4 Charakterisierung der Produkte

Brennwertbestimmung

Von den Biogastrückständen (Gärresten) wurde der Brennwert/Heizwert mit einem Bomben-Kalorimeter bestimmt. Ein Kalorimeter ist eine Apparatur zur Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität eines Stoffes. Zunächst erfolgt eine Aufwärmzeit von 20 Minuten. Es werden bis zu maximal 1,10 g von den getrockneten Biogastrückständen in einer kleinen Plastiktüte (Brennhilfe) eingewogen. Diese wird in ein Edelstahlschälchen gelegt und in die Halterung des Bombenkopfes eingehängt. Die Bombe wird mit 5 ml destilliertem Wasser gefüllt und verschlossen. Über den Bombenkopf erfolgt die Füllung des Behälters mit Sauerstoff. Der Kalorimeterbehälter wird mit 2000 g (+/- 0,5 g) demineralisiertem Wasser gefüllt und auf eine Temperatur von 3 °C unter Manteltemperatur gebracht. Bevor die Bombe in den Kalorimeterbehälter gestellt wird, werden die Zünddrähte am Bombenkopf angebracht. Nach der Eingabe des Proben- und Brennhilfengewichts an der Bedienungskonsole beginnt der Messvorgang. Bei erfolgreicher Verbrennung wird der gemessene Heizwert in MJ/kg_{TS} ausgegeben. Die Abbildung 3-4-1 zeigt den schematischen Aufbau eines Kalorimeters.^[28]

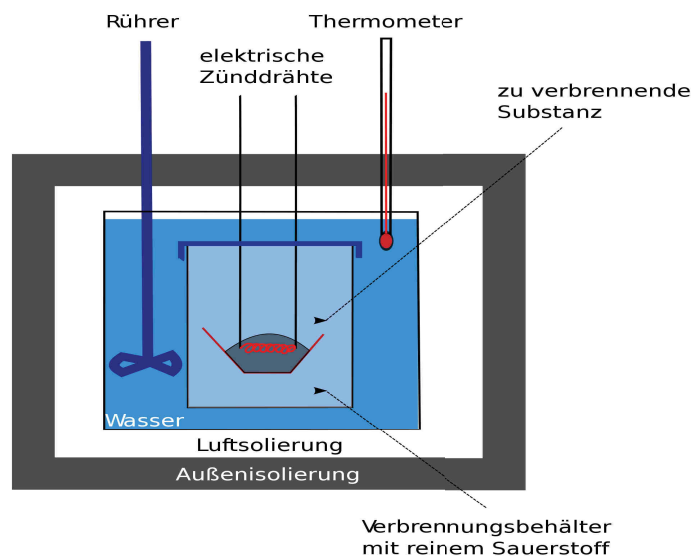


Abb.3-4:Schematische Darstellung eines Kalorimeters.^[33]

3.5 Gärssystem des AMPTS II

AMPTS II

Für die Labor-Gärversuche wurde ein *Automatic Methane Potential Test System* (AMPT II) verwendet. Das AMPTS II wurde von *Bioprocess Control Sweden AB (BPC)* für Online Messungen von sehr geringen Biomethan Flussraten anaerober Abbauprozesse im Labormaßstab konstruiert. Das Messverfahren der AMPTS II ist dem konventionellen Methanbildungspotenzialtests sehr ähnlich und ermöglicht somit einen direkten Vergleich mit diesem. Während des gesamten Gärversuchs erfolgt eine automatische Gasmessung über Gassensoren auf dem Prinzip der Flüssigkeitsverdrängung. Das Gärssystem AMPTS II besteht aus 3 Einheiten (siehe Abbildung 3-5-1):^[29]

- In der Einheit A (Probeninkubation) sind 15 Behälter gefüllt mit der jeweiligen Probe und anaeroben Inokulum, die bei der gewünschten Temperatur in einem Wasserbad inkubiert werden. Das Medium wird durch einen Rührer im Reaktorraum langsam durchmischt.
- In der Einheit B (CO₂-Fixierung) wird das in jedem Reaktionsgefäß produzierte Biogas in einen separaten Behälter mit alkalischer Lösung (NaOH) geleitet. Das NaOH bindet Kohlenstoffdioxid (CO₂) und lässt Methan zur Biomethan Gasmessungseinheit passieren.
- In der Einheit C (Gasmessungs-Einheit) wird das Volumen an Methan (CH₄) welches von der Einheit B weitergeleitet wird, gemessen. Es handelt sich hierbei um eine Gasmessungsanlage (Nasse Ausführung) mit 15 Messzellen, das auf dem Prinzip der Flüssigkeitsverdrängung und Auftrieb basiert. Ein digitaler Impuls wird ausgelöst wenn eine definierte Gasmenge durch die Messanlage strömt. Das eingebaute System zur Datenerfassung ermöglicht die Aufzeichnung, Darstellung und Analysierung der Messergebnisse.^[29]



Abb.3-5-1: Automatic Methan Potential Test System (AMPTS II).^[29]

Einwaage von Inokulum und Substrat

Zunächst erfolgte die TS- und oTS-Bestimmung der Substrate und des Inokulums. Anschließend konnte die Einwaage für den Gärversuch berechnet werden. Das Verhältnis von Inokulum zum Substrat ist 2:1 und eine Gesamteinwaage von 400 g . Die Masse an Inokulum wird mit folgender Formel berechnet:

$$m_{In} = (800 * oTS_S) : (oTS_{In} + [2 * oTS_S])$$

Mit: m_{In} = Masse an Inokulum

oTS_S = organische Trockensubstanzgehalt vom Substrat

oTS_{In} = organische Trockensubstanzgehalt vom Inokulum

Bei der unten abgebildeten Formel wurde für oTS_S der kleinste Wert aller Proben verwendet. Die errechnete Masse an Inokulum wurde für alle Ansätze übernommen. Die Masse an Substrat und Standard erfolgte über die Formel:

$$m_S = \frac{m_{In} * oTS_{In}}{2 * oTS_S}$$

Die Differenz zu 400 g wurde mit H_2O_{dest} aufgefüllt. Bei dem Blindwert wurde die Masse an Inokulum bis 400 g mit H_2O_{dest} aufgefüllt.

Ansetzten der CO₂ –Fixierlösung

Tab.3-5: Auflistung der benötigten Substanzen und Lösungen für die CO₂ –Fixierlösung mit den entsprechenden Konzentrationen und Einwaagen.

Substanz	Konzentration	Einwaage
NaOH	3 mol/L	240 g
Thymolphthalein	9 mmol/L	40 mg
Ethanol	99%	9 mL
H_2O_{dest}	-	1 mL

Für 2 Liter Fixierlösung werden 240 g NaOH auf 2 L H_2O_{dest} aufgefüllt. Als Indikator wurde Thymolphthalein verwendet. Dafür wurden 40 mg Thymolphthalein in 9 ml Ethanol (99,5%iger Ethanol) und 1 mL H_2O_{dest} gelöst. Diese 10 ml Thymolphthalein wurden den 2 L NaOH-Lösung zugefügt. Anschließend erfolgt die Überführung von 80 mL Fixierlösung in 100 mL Flaschen. Diese Fixierlösung bindet das im Biogas enthaltene CO₂ und lässt das Methan unverändert zur Gasmessanlage passieren.

Durchführung des Gärverfahrens

Nach der Einwaage und Zusammenbau der Reaktoren wurde ein Dichte-Test durchgeführt. Dabei wurde jeder Reaktor in einen Wasserbehälter gesetzt und über den Verschlusschlauch wurde Stickstoff (N_2) eingeführt. Wenn es zu keiner Blasenbildung kam, konnte der Reaktor verwendet werden. Das Wasserbad für die Reaktoren in der Einheit A wurde auf $37^\circ C$ aufgewärmt. Nachdem die Einheiten A und B mit einander verbunden wurden, erfolgte die Spülung der Reaktoren mit N_2 , um die im Headspace (Reaktorkopf) enthaltene Gase (Luft) zu verdrängen und anaerobe Bedingungen herzustellen. Zur Kontrolle des AMPTS II-Systems wurden 6 Reaktoren nicht mit der CO_2 -Fixierlösung verbunden sondern mit sogenannten Gasmäusen (siehe Abbildung 3-5-2) versehen. Die Gasmäuse ermöglichten eine Probennahme über eine Headspace-Spritze und die Ermittlung der Gaszusammensetzung mittels der Gaschromatographie. Der Gärversuch wurde 21 Tage bei mesophilen Bedingungen ($37^\circ C$) betrieben. Während des Prozesses wurden Gasproben entnommen und mit der Gaschromatographie die Gaszusammensetzung bestimmt.



Abb.3-5-2: Gasmaus aus Glas. Mit zwei geöffnete Kanälen (links und rechts) und einen geschlossenen mit einem Septum im Aluminiumdeckel. ^[29]

3.6 Gaschromatographie

Zur Überprüfung der Biogas- bzw. Methanausbeuten die auf der Basis des AMPTS II-Gärsystems ermittelt wurden, wurden täglich Gasproben entnommen, die mittels Gaschromatographie hinsichtlich des CO₂- und des Methangehalts analysiert wurden. Hierfür wurde eine eigene Messmethode entwickelt. Die verwendeten Geräte und GC-Einstellungen sind der Tabelle 3-6 zu entnehmen.

Tabelle 3-6: GC-Parameter für die Bestimmung der Biogaszusammensetzung.

GC-Gerät	
Typ (Hersteller)	HP 6890 Serie
Detektor	FID
Inlet	
Typ	Split
Temperatur	80 °C
Druck	50 kPa
Split-Ratio	10:01
Split-Fluss	86,4 mL/min
Fluss total	97,5 mL/min
GC-Ofen	
Anfangstemperatur	50 °C
Aufheizrate	12 °C/min
Endtemperatur	240 °C
Laufzeit total	33,4 min
GC-Säule	
Typ (Hersteller)	CP PoraPlotQ
Länge	27,5 m
Innendurchmesser	530 µm
Filmdicke	20 µm
Mobile Phase	
Trägergas	Helium
Flussrate	8,6 mL/min
Injektor	
Probenspülung	1 Mal
Probenpumpen	4 Mal
Injektionsvolumen	0,20 µm
Spritzenvolumen	10 µm

Das resultierende Chromatogramm sollte idealerweise wie in Abbildung 3-6 aussehen. Zur Berechnung der Probenzusammensetzung in Hinblick auf unterschiedliche Bestandteile ist die Peakfläche A notwendig.

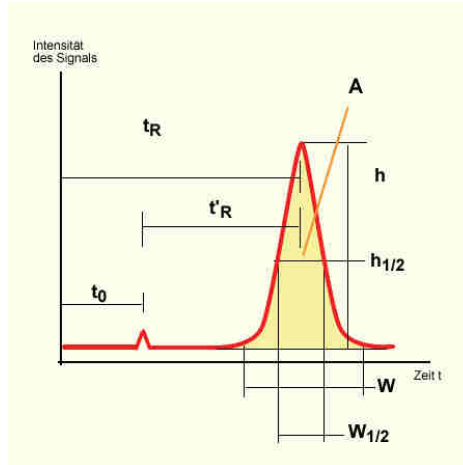


Abb.3-6: Chromatogramm mit einem idealen Peak. Mit t'_R =Netto Retentionszeit, t_R =Brutto Retentionszeit, t_0 =Totzeit, w =Breite, $w_{1/2}$ =Halbwertsbreite, h =Höhe, $h_{1/2}$ = halbe Höhe. ^[26]

Zur Berechnung der Peakfläche wird folgende Formel verwendet:

$$A = w_{1/2} * h$$

Mit:

A = Peakfläche

$w_{1/2}$ = Halbwertsbreite des Peaks [min]

h = Peakhöhe

Über die Peakfläche können die prozentualen Anteile an Methan und Kohlenstoffdioxid in Biogasprobe berechnet werden. Eine Kalibrierung wurde nicht durchgeführt. Die Berechnung erfolgte unter der Annahme, dass im beprobten Biogas außer CH_4 und CO_2 keine weiteren Gase vorhanden sind. Aus dem absoluten Verhältnis der Methan- und CO_2 Peakflächen wurde dann das Verhältnis von CH_4 zu CO_2 berechnet.

$$CH_4 = \frac{A_{CH_4}}{A_{CH_4} + A_{CO_2}} * 100 [\%]$$

$$CO_2 = 100\% - CH_4 [\%]$$

3.7 Berechnung des Methanbildungspotentials

3.7.1 AMPTS II

Das *Biochemical Methane Potential* (BMP) ist der wesentliche Kennwert bei der Vergärung eines Substrates. Es dient zur Beschreibung der Menge an produzierbarem Methan pro Gramm oTS. Dabei werden die Methanausbeuten der Blindprobe (Inokulum) von der Methanausbeute des Substrates abgezogen, um so die Methanmenge zu erhalten, die auf Basis der Substratvergärung entstanden ist.

$$BMP = \frac{V_S - V_B * \frac{m_{IS}}{m_{IB}}}{m_{VS_{SS}}}$$

Mit:

BMP = normalisiertes Volumen an produziertem Methan pro Gramm oTS

V_S = Volumen an Methan einer Probe (Inokulum und Substrat) im Reaktor

V_B = Volumen an Methan der Blindproben

m_{IS} = Masse an Inokulum in der Probe

m_{IB} = Masse an Inokulum in der Blindprobe

$m_{VS_{SS}}$ = organische Trockensubstanz des Substrats in der Probe

Da es sich bei dem Probenansatz um Doppelt- bzw. Dreifachbestimmungen handelt, wurde für die jeweiligen Proben der Mittelwert verwendet.

3.7.2 CO₂-Bestimmung

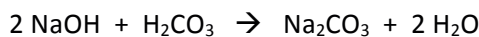
Zur Bestimmung der bei den Vergärungsversuchen mittels AMPTS II erzeugten CO₂-Menge, wurde die CO₂-Konzentration der Fixierlösungen mittels des folgenden Titrationsverfahrens ermittelt.

Am Ende der Biogasversuche ist das CO₂ in der 2 M NaOH-Lösung fixiert. Hiervon wurden pro Probe 25 ml entnommen und mit CO₂-freiem (abgekochten) Wasser auf 500 ml aufgefüllt. Bei der Titration A wird die verdünnte Fixierlösung mit 5 Tropfen Methylorange-Indikator versetzt, es folgt ein Farbumschlag von Blau zu Gelb. Anschließend erfolgt die Titration mit 0,1 M Salzsäure bis zu einem weiteren Farbschlag (Gelb zu Orange/Rot). Die dafür verwendete Menge an Salzsäure wird für die Berechnung des fixierten CO₂ notiert. Anschließend erfolgt eine Titration mit 0,1 M Bariumchlorid. Als

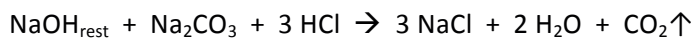
Indikator werden 3 Tropfen Phenolphthalein verwendet, welches einen Farbumschlag von farblos zu rosa mit sich führt. Nach etwa 10 min Wartezeit wird am Behälterboden ausgefallenes Natriumcarbonat sichtbar. Es wird mit 0,1 M Oxalsäure bis zum Farbumschlag von rosa zu farblos titriert. Allgemein gilt je mehr Biogas gebildet wurde, desto mehr NaOH wurde zur Fixierung des CO₂ benötigt, desto weniger Oxalsäure wird bei der Titration verbraucht. Die Berechnung des CO₂ wird in den nachfolgenden Rechenschritten dargestellt: ^[30]

Bestimmung des gesamten NaOH (n_{total}):

In der Fixierlösung reagiert CO₂ mit NaOH zu Na₂CO₃:



Das verbliebene NaOH (NaOH_{rest}) und das Na₂CO₃ werden durch die Salzsäure neutralisiert:



Es gilt:

$$n_{total}(\text{NaOH}) = n(\text{HCl})$$

$$n_{total}(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) * \text{Verdünnungsfaktor 1} * \text{Verdünnungsfaktor 2}$$

$$\text{Verdünnungsfaktor 1} = 25 \text{ mL} / 500 \text{ mL} = 20$$

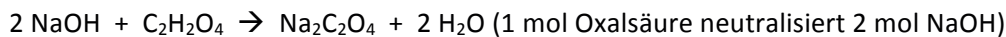
$$\text{Verdünnungsfaktor 2} = \text{eingewogene Menge der Fixierlösung beim Biogasversuch} / 25 \text{ ml}$$

Bestimmung des freien NaOH (n_{frei}):

$$n_{frei}(\text{NaOH}) = n(\text{Oxalsäure})$$

$$n_{frei}(\text{NaOH}) = c(\text{Oxalsäure}) * V(\text{Oxalsäure}) * z * \text{Verdünnungsfaktor 1} * \text{Verdünnungsfaktor 2}$$

$z = 2$, weil:



Verdünnungsfaktoren 1 u. 2: siehe oben

Bestimmung des CO₂:

$$n(\text{CO}_2) = [(n_{total}(\text{NaOH}) - n_{frei}(\text{NaOH})) / 2]$$

Da das CO₂ im Na₂CO₃ gebunden vorliegt und CO₃²⁻ zweiwertig ist (im Gegensatz zu Na⁺), ist die Stoffmenge von Na⁺ doppelt so hoch wie die von CO₃²⁻

$$V(\text{CO}_2) = V_m * n(\text{CO}_2)$$

$$V_m = 22,4 \text{ mL/mmol}$$

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Substrate und des Inokulums

Zur Ansetzung der Batch-Kulturen der Fermentation erfolgte zunächst die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes (TS) und des organischen Trockensubstanzgehaltes (oTS) der Substrate. Die Bestimmung des oTS-Gehaltes diente zur Quantifizierung des organischen Anteils in der Trockensubstanz und somit zur Bestimmung der Einwaage der Substrate für den Gärprozess. Entsprechend Kapitel 3.3 wurde die TS- und oTS-Bestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4-1-1 dargestellt.

Dabei hatte das Inokulum einen deutlich geringen Trockensubstanzgehalt (2,3%) im Vergleich zu Avicel (97,2%) und Deinkingschlamm (98,1%), da es in flüssiger Form vorliegt. Der wesentliche Anteil zur Biogasproduktion ist der organische Trockensubstanzanteil der Substrate. Die im Faulschlamm befindlichen Mikroorganismen benötigen für hohe Biogaserträge entsprechend große Anteile an organischem Material. Avicel wies als reine Cellulose den größten oTS-Gehalt (97,2%) auf. Zur Sicherstellung der biologischen Aktivität des eingesetzten Impfschlammes bietet sich Avicel an, da dessen Biogaspotential bekannt ist, es nicht zu schnell vergärt, aber gleichzeitig vollständig abbaubar ist ^[14]. Avicel bzw. mikrokristalline Cellulose wurde auch bei den Untersuchungen von *Strömberg et al.* (2014) als Referenzsubstrat eingesetzt ^[22]. Der Deinkingschlamm wies einen geringen organischen Anteil von 27,5% auf. Der Großteil des Deinkingschlammes besteht aus anorganischen Füllstoffen (71,5% Aschegehalt), die üblicherweise bei der Papierproduktion eingesetzt werden.

Tab.4-1-1: Charakterisierung der Inokulum-, Avicel - und Deinkingschlammproben nach TS, Aschegehalt und oTS.

Probe	Trockensubstanzgehalt [%]	Aschegehalt [%]	organische Trockensubstanzgehalt [%]
Inokulum	2,3	42,5	1,3
Avicel	97,2	0	97,2
Deinkingschlamm	98,1	71,5	27,5

Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, kann aus dem oTS-Gehalt der Proben die Einwaagen für den Gärversuch berechnet werden. Bei einem Gesamtvolumen von 400 mL pro Reaktor und einem Verhältnis von Inokulum zu Substrat von 2:1, ergeben sich folgende Einwaagen (Tabelle 4-1-2).

Tab.4-1-2: Einwaagen bezogen auf oTS für Blindprobe (Inokulum), Referenzprobe (Avicel) und Substrat (Deinkingschlamm) für das System I und II des Gärversuchs.

Probe	organische Trockensubstanz [%]	Einwaage Inokulum [g]	Einwaage Substrat [g]	Einwaage H ₂ O [mL]
Inokulum	1,3	390,5	0,0	9,5
Avicel	97,2	390,5	2,7	6,8
Deinkingschlamm	27,5	390,5	9,5	0,0

4.2 Vorversuch mit unterschiedlichen Einstellungen am AMPTS II

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ein Vorversuch und ein Hauptversuch durchgeführt. Bei beiden Versuchen wurden die gleichen Einsatzstoffe bzw. Substrate verwendet. Im Hauptversuch wurde die Biogaszusammensetzung ausgewählter Proben mittels Gaschromatographie bestimmt und hieraus die Methanproduktion berechnet. Diese Werte wurden mit den vom AMPTS II-System automatisch ermittelten Methanausbeuten verglichen. Somit konnte nicht nur die Messgenauigkeit des AMPTS II überprüft werden, sondern auch ein genereller Methodenvergleich zur Bestimmung des Biogas- bzw. Methanpotentials angestellt werden.

Der Vorversuch diente zur Untersuchung der Parametereinstellung „Assumed CH₄ Content“ in der Software des AMPTS II-Systems. Diese Einstellung dient zur Eintragung des zu erwartenden Methangehalts im Biogas des jeweiligen Substrats. Soll z.B. das Gesamtvolumen an Biogas erfasst werden, empfiehlt der Hersteller die Einstellung „100% CH₄“ zu nehmen. Der Methangehalt im Biogas variiert mit dem eingesetzten Substrat und kann zwischen 50% und 72% liegen ^[14]. Da für die Gärversuche, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, unterschiedliche Substrate eingesetzt wurden, war zu erwarten, dass auch der Methangehalt im Biogas der Substrate unterschiedlich ist. Daher wurden für jedes Substrat (Inokulum, Avicel, Deinkingschlamm) unterschiedliche Einstellungen für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas im Bereich von 50% - 80% gewählt und anschließend überprüft, inwieweit diese Einstellungen Einfluss auf das Ergebnis, d.h. die vom AMPTS II-System ermittelte Methanausbeute haben. Für den Gärversuch ergab sich hieraus folgendes Setup (Tabelle 4-1-3).

Tab.4-1-3: Vorversuch – Setup für den Gärversuch mit unterschiedlichen Einstellungen am AMPTS II für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas der Substrate.

Reaktor	Probe	Einstellung
System I: 1 - 3	Inokulum	60% CH ₄
System I: 4 - 6	Avicel	60% CH ₄
System I: 7 - 9	Deinkingschlamm	60% CH ₄
System I: 10 - 12	Avicel	50% CH ₄
System I: 13 - 15	Deinkingschlamm	50% CH ₄
System II: 10 - 12	Inokulum	70% CH ₄
System II: 13 - 15	Inokulum	80% CH ₄

Der organische Anteil des Inokulums besteht überwiegend aus Proteinen bzw. Enzymen, daher wird ein Methangehalt zwischen 60% und 80% im Biogas erwartet ^[24]. Avicel besteht aus reiner Cellulose. Für reine Kohlenhydratsubstrate werden Methangehalte von ca. 50% im Biogas erwartet ^[14]. Die Zusammensetzung von Deinkingschlämmen ist sehr heterogen und hängt stark von der aufbereiteten Altpapiersorte ab. Der organische Anteil von Deinkingschlämmen besteht zum Teil aus Cellulose, d.h. Kohlenhydrate, sowie aus anderen Stoffen, wie z.B. Fettsäuren, Lignin und Druckfarbepigmenten. Somit ist der zu erwartende Methangehalt im Biogas dieser Proben schwer vorherzusagen.

In Untersuchungen, die dieser Arbeit vorausgegangen sind, wurden BMP-Tests mit Deinkingschlamm durchgeführt, wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben und der CO₂-Gehalt in den Fixierlösungen bestimmt. Über Addition der fixierten Menge an CO₂ und Methan (in mL), welche automatisch vom AMPTS II ermittelt wurde, kann die theoretische Menge an Biogas berechnet werden. Dies geschieht natürlich unter der Annahme, dass sich das Biogas lediglich aus diesen beiden Komponenten zusammensetzt (CO₂ + CH₄ = 100%). Bezieht man nun die Menge an Methan auf die Gesamt-Biogasproduktion, erhält man den rechnerischen Methangehalt im Biogas. Bei den genannten Untersuchungen ergaben sich so Methangehalte im Biogas von Deinkingschlämmen zwischen 50% und 60%.

In Abbildung 4-2-1 ist die Methanproduktion in NmL bei der Vergärung der Substrate über eine Versuchsdauer von 16 Tagen dargestellt. Die Unterteilung erfolgt nach Substrat (Inokulum, Avicel oder Deinkingschlamm) und gewählter Einstellung am AMPTS II-System (zu erwartender Methangehalt in%). Bei diesem Gärversuch wurden Dreifachbestimmungen angesetzt.

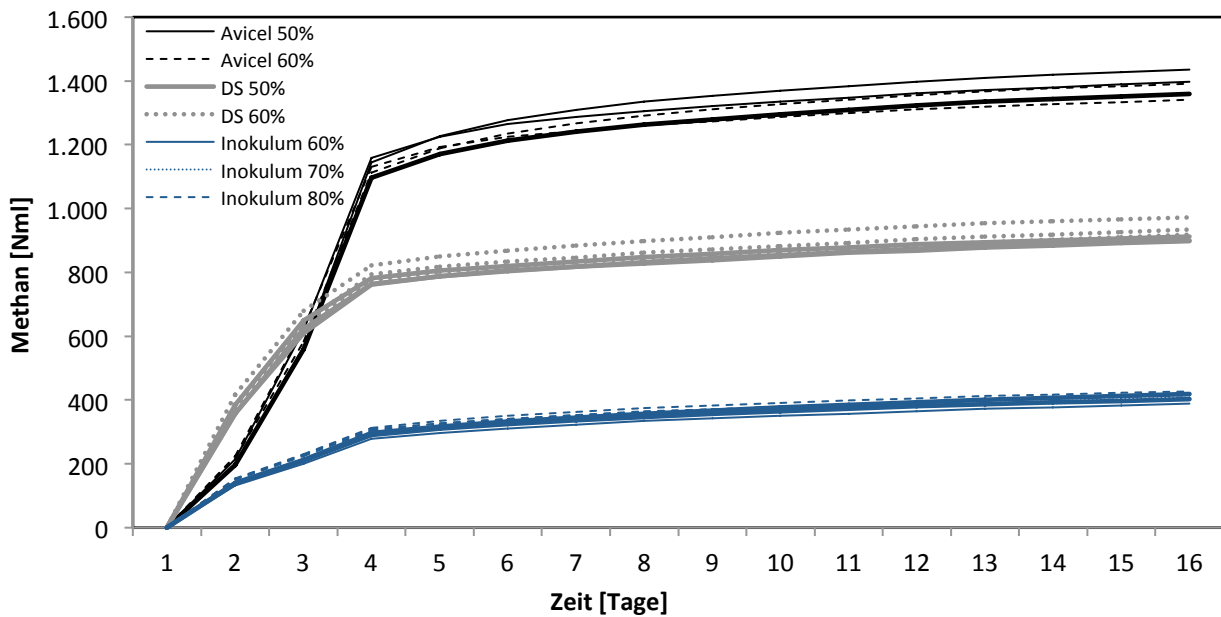


Abb.4-2-1: Gebildetes Methan, bei unterschiedlichen Einstellungen des zu erwartenden Methangehalts am AMPTSII-System.

Aus Abbildung 4-2-1 wird eine klare Verteilung der Ergebnisse, d.h. der Methanproduktion deutlich. Außerdem ist eine nur sehr geringe Abweichung unter den Dreifachbestimmungen zu erkennen. Bei allen Proben nahm die Methanproduktion innerhalb der ersten 3 - 4 Tage stark zu und ging dann in einen konstanten Sättigungsbereich über. Den höchsten Wert für die akkumulierte Methanproduktion hat Avicel mit bis zu 1.436 NmL. Die Vergärung von Deinkingschlamm lieferte eine Methanausbeute von 972 NmL, während das Inokulum lediglich bis zu 414 NmL Methan über 16 Tage produzierte. Aus Abbildung 4-2-1 ist bereits zu erkennen, dass bei Änderung der Einstellungen am AMPTS II-System hinsichtlich des zu erwartenden Methangehalts nur geringe Abweichungen in der Methanproduktion auftreten.

Wie zuvor beschrieben, wurde nach diesem Versuch ebenfalls die gebundene Menge an CO₂ in den Fixierlösungen bestimmt und hieraus wiederum der Methangehalt im Biogas berechnet. Somit konnte ein Vergleich zwischen dem „zu erwartenden“ Methangehalt im Biogas und dem „tatsächlichen“ Wert hergestellt werden. Wie aus Tabelle 4-1-3 zu entnehmen ist, wurde die Einstellung für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas vom Inokulum zwischen 60% und 80% variiert. Für die Einstellung „60%“ ergab sich ein berechneter Methangehalt von 69,1% ± 2,0%. Für die Einstellungen „70%“ und „80%“ lag der berechnete Methangehalt bei 73,4% (± 1,2% bzw. ± 1,6%). Im Mittel lag der Methangehalt im Biogas vom Inokulum also bei etwa 72%. Avicel hatte bei der Einstellung „50%“ einen Methangehalt von 56,9% ± 0,2%, während bei der Einstellung „60%“ ein Methangehalt von 57,9% ± 1,1% im gebildeten Biogas wiederzufinden war. Nach Weiland (2001)^[24] enthält das Biogas bei der Vergärung von Kohlenhydraten zwischen 55% und 60% Methan. Avicel, als rein kohlenhydrathaltiges Substrat, lag mit

einem mittleren Methangehalt von 57,4% sehr nah an diesen Werten. Beim Deinkingschlamm wurde von einem Methangehalt zwischen 50% und 60% im Biogas ausgegangen (siehe Tabelle 4-1-3). Der „gemessene“ Wert lag allerdings bei $69,6\% \pm 1,6\%$ und $68,3\% \pm 0,8\%$. Vermutlich ist der Anteil an Fettsäuren in den Deinkingschlämmen relativ hoch, so dass die Methananteile im Biogas nahezu 70% erreichen konnten (bei der Vergärung von Fetten ist der Methangehalt im Biogas ca. $72\%^{[14]}$). Grundsätzlich ist eine genaue Eingrenzung des Erwartungsbereichs für den Methangehalt im Biogas von heterogenen Substraten wie Deinkingschlämmen schwer zu treffen. Generell kann ein Vergleich mit Literaturwerten angestellt werden, jedoch sollte aufgrund der Verwendung von unterschiedlichen Impfschlämmen bzw. Inokula berücksichtigt werden, dass Abweichungen zu den eigenen Ergebnissen möglich sind.

In Abbildung 4-2-2 ist die akkumulierte Methanausbeute bzw. das BMP (*Biochemical Methane Potential*) der Proben bei unterschiedlichen Einstellungen am AMPTS II-System dargestellt. Das Inokulum zeigte bei den Einstellungen von 50% - 80% Methan kaum Unterschiede im BMP. Avicel hatte mit 378 ± 12 NmL/g_{OTS} bei 50% Methan und 366 ± 9 NmL/g_{OTS} bei 60% Methan eine Abweichung von 3,4% innerhalb dieser Einstellungen. Deinkingschlamm weist eine Abweichung von 6,9% auf.

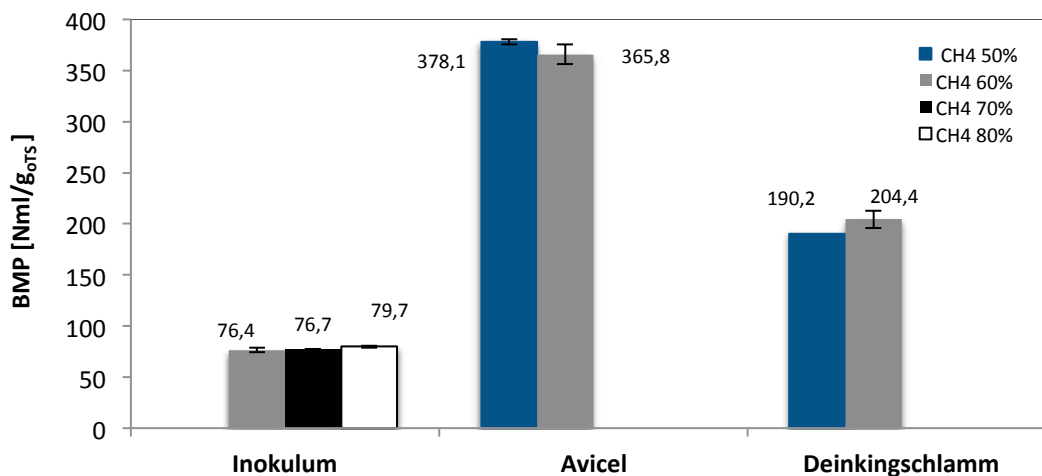


Abb.4-2-2: BMP bei unterschiedlichen Einstellungen des erwartenden Methangehalts über das AMPTS II – Gärssystem.

Anhand dieses Vorversuchs konnte festgestellt werden, dass die Wahl der Einstellung am AMPTS II-System für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas eines Substrates keinen Einfluss auf die Methanausbeute hat. Die Abweichungen zwischen den gewählten Einstellungen bzw. innerhalb der Dreifachbestimmungen waren sehr gering. D.h. dieser Parameter wird offensichtlich nicht vom System zur Auswertung des Versuchs herangezogen. Folglich bleibt zu hinterfragen, warum es diese Einstellungsmöglichkeit überhaupt gibt. Denn sinnvoll scheint sie lediglich bei Versuchen zu sein, bei denen die Gesamtbioogasproduktion ohne vorherige CO₂-Fixierung erfasst werden soll, d.h. die

Einstellung „100%“ gewählt wird. Auf Basis dieser Ergebnisse kann bei zukünftigen Gärversuchen mit den Substraten Inokulum, Avicel und Deinkingschlamm als Einstellung für den zu erwartenden Methangehalt „60%“ für Avicel und „70%“ für Inokulum und Deinkingschlamm gewählt werden.

4.3 Hauptversuch - GC-Analyse von Biogasproben

Dieser Abschnitt der Arbeit befasst sich mit den Ergebnissen des Hauptversuchs. Beim Hauptversuch sollte der Methangehalt im Biogas ausgewählter Proben mittels Gaschromatographie bestimmt werden. Hierzu wurde eine eigene Methode entwickelt (siehe Kapitel 3.6). Über die so bestimmten Gehalte an Methan und die vom AMPTS II-System erfasste Gesamtbogasproduktion wurde die Methanausbeute des jeweiligen Substrates berechnet. Diese Werte bzw. diese Methode sollte dann im Anschluss mit der „herkömmlichen“ Methode, d.h. der automatischen Erfassung der Methanausbeute vom AMPTS II-System verglichen werden. Für den Hauptversuch wurden die gleichen Substrate wie beim Vorversuch genommen (Inokulum, Avicel, Deinkingschlamm). Zur Analyse der Gasproben mittels GC wurden für jedes Substrat jeweils 2 Reaktoren mit Gasmäusen ausgestattet. Die Probennahme erfolgte täglich (an Wochenenden nicht). Parallel wurde für jedes Substrat bei 3 Reaktoren die Einstellung „100% CH₄“ gewählt, um die Gesamtbogasproduktion zu erfassen (siehe Tabelle 4-3-1). Bei den Reaktoren 7 - 15 von System I wurden die in Kapitel 4.3 festgelegten Einstellungen für den zu erwartenden Methangehalt im Biogas gewählt und die Methanausbeute automatisch vom AMPTS II-System erfasst. Bei diesen Ansätzen erfolgte nach Beendigung des Gärversuchs auch wieder eine Bestimmung des CO₂-Gehalts in den Fixierlösungen. Die Summe aus CO₂ und Methan wurde anschließend mit der von AMPTS II-System gemessenen Gesamtbogasproduktion („100% CH₄“) verglichen.

Tab.4-3-1: Hauptversuch – Setup für den Gärversuch.

Reaktor	Probe	Einstellung
System I: 1 - 2	Inokulum	100% CH ₄ + Gasmaus
System I: 3 - 4	Avicel	100% CH ₄ + Gasmaus
System I: 5 - 6	Deinkingschlamm	100% CH ₄ + Gasmaus
System I: 7 - 9	Inokulum	70% CH ₄
System I: 10 - 12	Avicel	60% CH ₄
System I: 13 - 15	Deinkingschlamm	70% CH ₄
System II: 1 - 3	Inokulum	100% CH ₄
System II: 4 - 6	Avicel	100% CH ₄
System II: 7 - 9	Deinkingschlamm	100% CH ₄

4. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 4-3-1 ist der mittels Gaschromatographie gemessene Methangehalt im Biogas der Substrate Inokulum, Avicel und Deinkingschlamm über eine Versuchsdauer von 19 Tagen dargestellt. Hieraus ist zu erkennen, dass es im Laufe der Versuchsdauer zu einer Zunahme des Methangehaltes kam. Während der Anfangs-Wert für Avicel und Inokulum bei ca. 63% Methan und für Deinkingschlamm bei ca. 70% Methan lag, stieg der Methangehalt für Avicel und Inokulum auf knapp 90% und für Deinkingschlamm auf ca. 85%. Ebenfalls deutlich zu erkennen sind die Messschwankungen, sowohl über die Versuchsdauer als auch innerhalb der Doppelbestimmungen (bis zu 5% Standardabweichung).

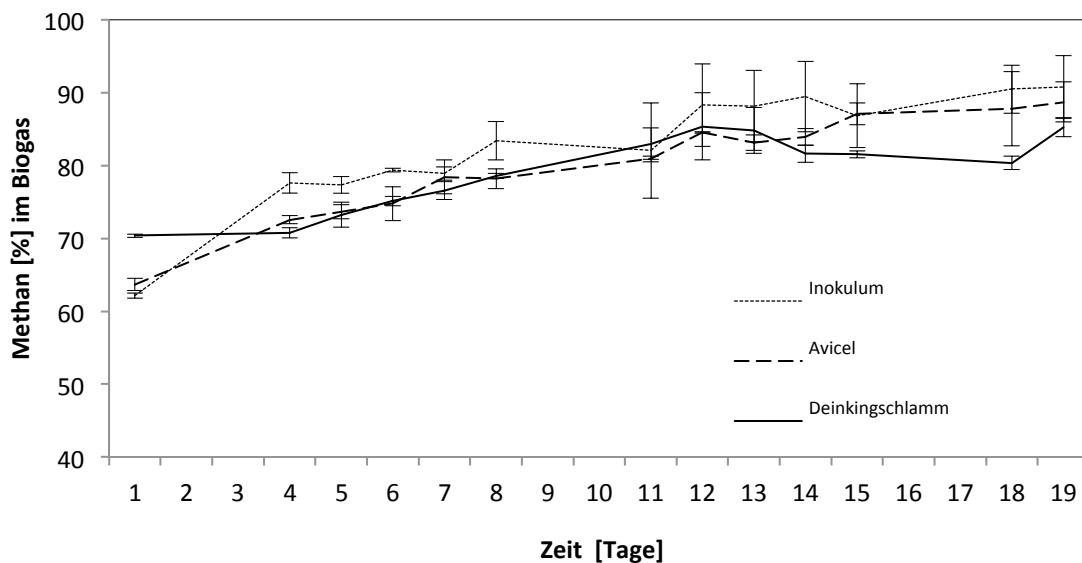


Abb.4-3-1: Methananteil im Biogas während des Gärprozesses gemessen über die Gaschromatographie.

Da so erhebliche Unterschiede im Methangehalt zwischen Versuchsbeginn und -ende unwahrscheinlich erschienen und auch der Messfehler mit der Versuchsdauer stark zunahm, musste die Ursache hierfür ein systematischer Fehler sein. Besonders auffällig erschien hier, dass sich im Laufe des Versuchs Kondenswasser in der Vertiefung der Gasmäuse bildete (siehe Abbildung 4-3-2).



Abb.4-3-2: Gasmaus mit auskondensiertem Wasser.

Die Wasserlöslichkeit von Gasen ist abhängig von Temperatur und Partialdruck. Anhand der Gaslöslichkeitskurve (Abb.4-3-3) wird deutlich wie sich die Gaslöslichkeit von CO_2 und CH_4 in Abhängigkeit von der Temperatur verhält. Kohlenstoffdioxid hat bei Raumtemperatur eine höhere Löslichkeit (1,7 g CO_2 /kg Wasser) im Vergleich zu Methan (0,023 g CH_4 /kg Wasser).

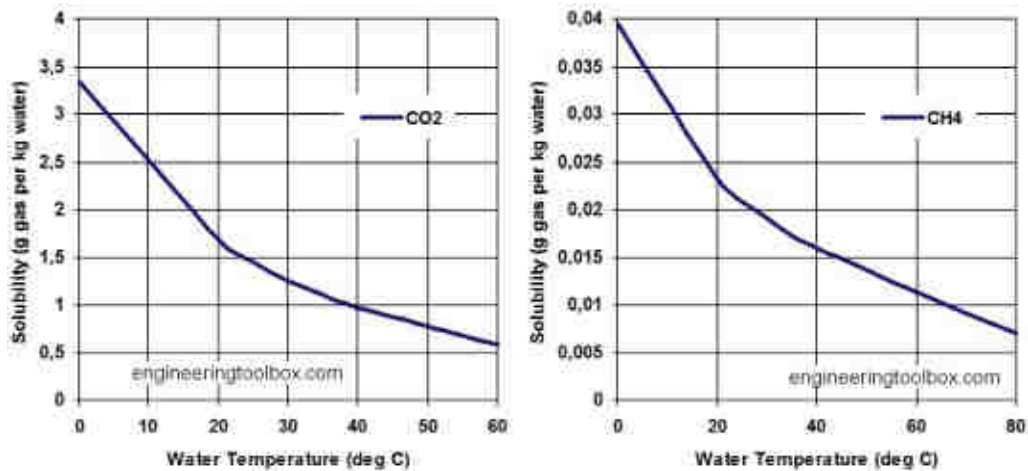


Abb.4-3-3: Gaslöslichkeitskurve von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Methan (CH_4) in Wasser.^[34]

Während der Gärversuche wurden die Reaktoren im Wasserbad konstant bei 37 °C temperiert. Durch die Temperaturunterschiede zwischen Reaktoren und Gasmäusen/Gasleitungen (Raumtemperatur; ca. 25 °C) konnte der im Biogas enthaltene Wasserdampf auskondensieren. Verstärkt wurde dies durch die Tatsache, dass an der Stelle der Probennahme in der Gasmaus eine Vertiefung vorhanden war, wo sich auskondensiertes Wasser sammeln konnte. Sollte nun an dieser Stelle verstärkt CO_2 in Lösung gehen, würde man in der Gasprobe einen höheren Methangehalt über GC feststellen, da hierfür ja nur das Verhältnis aus CO_2 und Methan herangezogen wurde und nicht die tatsächliche Menge. Wie schon in Kapitel 3.6 beschrieben, galt die Annahme, dass $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 = 100\%$ ergibt. Nimmt der Anteil an CO_2 ab, weil es in Lösung gegangen ist, so steigt folglich der rechnerische Anteil an CH_4 im Biogas. Der Methangehalt aller Proben stieg bis zum letzten Versuchstag an (siehe Abbildung 4-3-1). Da bei allen drei Proben ein ähnlicher Trend zu erkennen war, kann die Hypothese bestätigt werden, dass durch das Lösen von CO_2 im auskondensiertem Wasser, die Biogaszusammensetzung aller Proben maßgeblich verändert wurde. Weitere systematische Fehler können in der Probennahme liegen, z.B. könnten die Septen der Gasmäuse mit der Zeit undicht geworden sein.

Abbildung 4-3-4 veranschaulicht die Methanproduktion in NmL der Substrate Avicel und Deinkingschlamm, basierend auf der über GC-Analyse ermittelten Biogaszusammensetzung und der vom AMPTS II-System erfassten Gesamtbioogasproduktion („100% CH_4 “). Die Werte sind „blindwertbereinigt“, d.h. die Methanproduktion vom Inokulum selbst wurde bereits abgezogen. Anhand dieser Darstellung ist gut zu erkennen, dass der Hauptteil des biochemischen Abbaus, d.h. der Umwandlung von Substrat

zu Methan, innerhalb der ersten 4 Tage erfolgte. In diesem Zeitraum wurden von Avicel 915 NmL CH₄ und vom Deinkingschlamm 205 NmL CH₄ produziert. Das Maximum an gebildetem Methanvolumen lag beim Deinkingschlamm bei 332 NmL CH₄ (Tag 11) und bei Avicel bei 1.370 NmL CH₄ (Tag 15). Da Avicel als reine Cellulose vollständig abbaubar sein sollte, ist der Methanumsatz dementsprechend höher als beim Deinkingschlamm. Dieser enthält schließlich neben vergärbaren Zuckern auch schwer abbaubare Substanzen wie Lignin. Außerdem könnte der hohe Anorganikanteil im Deinkingschlamm inhibierend auf den Gärprozess wirken.

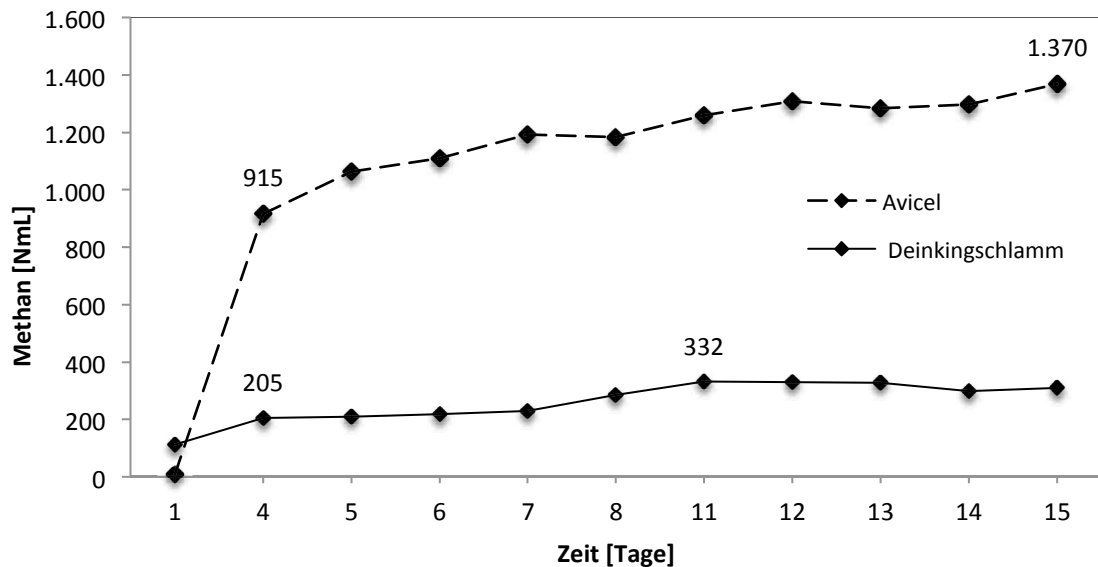


Abb. 4-3-4: Methanproduktion von Avicel und Deinkingschlamm über die Versuchsdauer. Daten basieren auf Ergebnisse der GC-Analyse.

Wie bereits erwähnt, kam es bei der Messung des Methangehalts im Biogas über die GC zu erheblichen Schwankungen (siehe Abbildung 4-3-1). Die Abweichungen innerhalb der zweifach angesetzten Proben nahmen ab dem 11. Versuchstag sehr stark zu. Trotz dieser starken Abweichungen, sind die „Fehler“ bei der Umrechnung zu Methan (in mL) nur sehr gering bzw. sie fallen weniger auf. Das liegt natürlich an der anderen Skalierung bzw. dem anderen Maßstab. Geht man z.B. von einer Gesamtbioogasproduktion von 1.960 NmL aus, würde ein Fehler im Methangehalt von $\pm 5\%$ zu einer Abweichung in der Methanausbeute von ± 98 NmL führen. Dieser Unterschied fällt bei einer Skalierung wie in Abbildung 4-3-4 (0 - 1.600 NmL; 200er Intervall) nicht so sehr ins Gewicht.

Nach VDI 4630^[14], bzw. den dort angegebenen Gleichungen (nach *Buswell & Mueller*), können aus 1 Gramm Cellulose theoretisch 373 mL Methan entstehen. Bei diesem Gärversuch wurden 2,6 g TS Avicel pro Reaktor eingewogen. Daraus ergibt sich eine theoretische Methanproduktion von 970 mL. Bei diesem Versuch wurden allerdings im Mittel 1.370 mL Methan von Avicel nach 15 Tagen Versuchsdauer produziert (siehe Abbildung 4-3-4). Das Ergebnis des Referenzsubstrats ist somit viel höher als der

theoretische Wert. Die Begründung hierfür liegt vermutlich in den zu hohen Methangehalten im Biogas, die über GC ermittelt wurden.

Zum Vergleich wurde in diesem Hauptversuch von den gleichen Proben (Inokulum, Avicel, Deinkingschlamm) die Methanausbeute automatisch über das AMPTS II erfasst und ausgewertet (vgl. Tabelle 4-3-1; System I: Reaktoren 7 - 15). Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel diskutiert.

4.4 Methan- und Biogasausbeuten über AMPTS II

Bei der „automatischen“ Erfassung der Methanausbeute über das AMPTS II-System wird das gebildete Biogas aus den Reaktoren zunächst durch eine alkalische Fixierlösung geführt, wo das im Biogas enthaltene CO₂ gebunden und somit ausschließlich Methan von der Zählleinheit des Systems erfasst wird bzw. das System betrachtet die gemessene Gasmenge als Methan.

In Abbildung 4-4-1 ist die vom AMPTS II-System erfasste Methanproduktion der Substrate Inokulum, Avicel und Deinkingschlamm über eine Versuchsdauer von 15 Tagen dargestellt. Die Werte sind in diesem Fall nicht „blindwertbereinigt“. Außerdem sind die Einzelwerte und nicht der Mittelwert aus der Dreifachbestimmung aufgeführt. Ähnlich wie beim Vorversuch (Kapitel 4.3) waren die Methanausbeuten von Avicel am höchsten und lagen mit 1.425 NmL Methan auch im selben Bereich wie beim Vorversuch (1.436 NmL). Die Methanausbeuten vom Deinkingschlamm und vom Inokulum lagen mit 691 NmL bzw. 379 NmL Methan unter den Werten vom Vorversuch. Aus Abbildung 4-4-1 wird ebenfalls deutlich, dass innerhalb der Dreifachbestimmung nur sehr geringen Abweichungen aufgetreten sind.

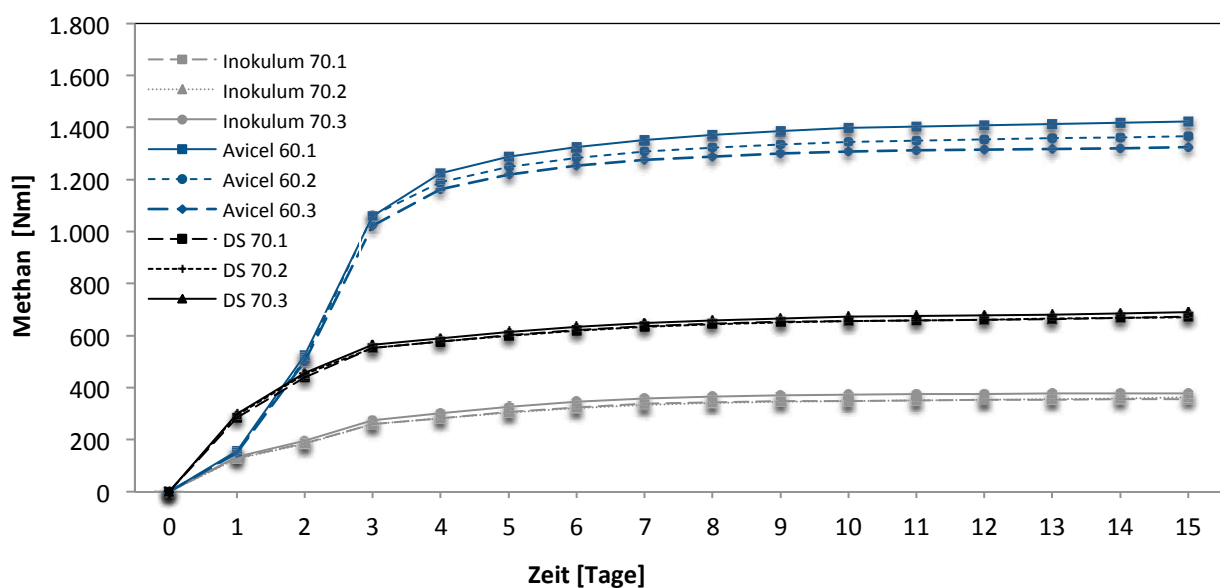


Abb.4-4-1: Graphische Darstellung der Methanproduktion gemessen mit dem AMPTS II – Gärssystem (mit CO₂-Fixierlösung).

Über die in Kapitel 3.7.1 angegebene Formel kann aus der Methanproduktion der Proben Avicel und Deinkingschlamm unter Abzug der Methanproduktion der Blindprobe (Inokulum) das BMP (*Biochemical Methane Potential*) bezogen auf die Menge an eingewogener organischer Trockensubstanz (oTS) berechnet werden. Das BMP der Substrate Avicel und Deinkingschlamm über eine Versuchsdauer von 15 Tagen ist in Abbildung 4-4-2 dargestellt. Am Ende des Gärprozesses konnte mit Deinkingschlamm ein BMP von 118 NmL/g_{oTS} erzielt werden. Die Referenzprobe erreichte im Vergleich dazu ein höheres BMP von 381 NmL/g_{oTS}.

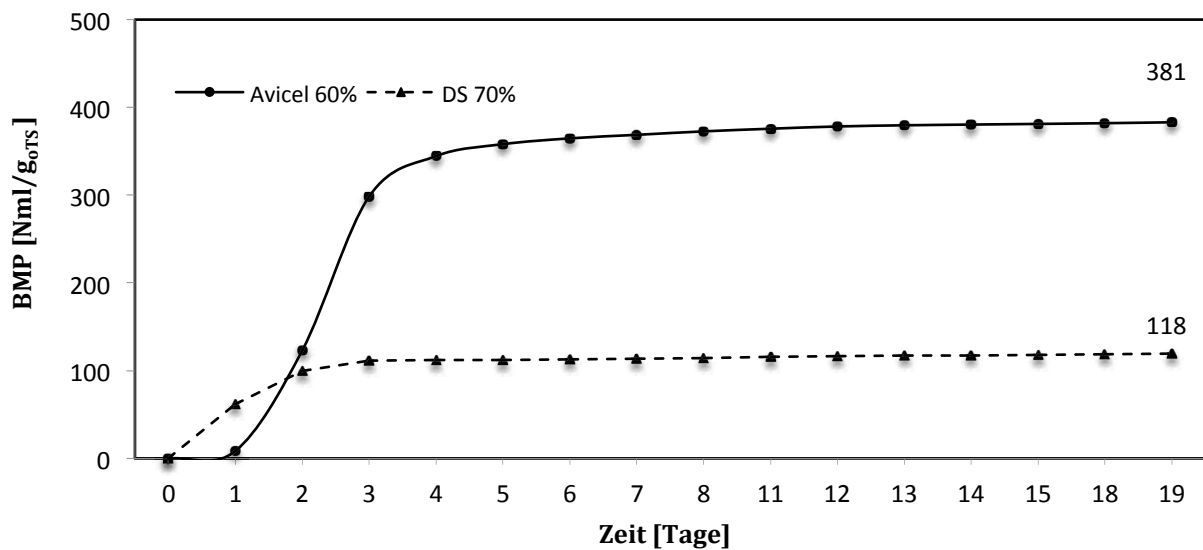


Abb.4-4-2: Graphische Darstellung BMP gemessen mit dem AMPTS II – Gärsystem.

Die Menge an in den Fixierlösungen gebundenem CO₂ wurde wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben titrimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse der CO₂-Bestimmung sind in der Tabelle 4-4-1 zusammengefasst. Aus dem Verbrauch an Salzsäure (V (HCl)) und Oxalsäure (V (C₂H₂O₄)) wird die Menge an freiem und gebundenem CO₂ in den Fixierlösungen bestimmt. Die Summe hieraus ergibt die Gesamtmenge an CO₂. Addiert man hierzu die Menge an Methan, die vom AMPTS II-System erfasst wurde (V (CH₄)), erhält man die theoretische Biogasmenge. Bezieht man dann die Menge an Methan auf die Menge an Biogas, erhält man den theoretischen Methangehalt. Dieser lag im Mittel für Inokulum bei 79%, für Avicel bei 60% und für Deinkingschlamm bei 75%.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tab.4-4-1: Ergebnisse der CO₂-Bestimmung des Versuchs mit Fixierlösung am AMPTS II.

Probe	V (HCl) [mL]	V (C ₂ H ₂ O ₄) [mL]	V (CO ₂) [mL]	V (CH ₄) [mL]	CH ₄ [%]	Biogas [ml]
1 Inokulum 60 (I7)	36,5	17,4	129,0	356,8	73,4	485,8
2 Inokulum 60 (I8)	35,9	17,5	64,5	362,1	84,9	426,6
3 Inokulum 60 (I9)	36,1	17,4	100,4	378,9	79,1	479,3
4 Avicel 60 (I10)	35,4	11,4	910,3	1.424,5	61,0	2.334,8
5 Avicel 60 (I11)	35,5	11,3	931,8	1.366,2	59,5	2.298,0
6 Avicel 60 (I12)	35,7	11,5	904,6	1.323,7	59,4	2.228,3
7 DS (I13)	36,2	16,3	258,0	672,9	72,3	930,9
8 DS (I14)	36,2	16,5	223,6	670,9	75,0	894,5
9 DS (I15)	35,8	16,6	192,1	690,5	78,2	882,6

Des Weiteren wurde eine Testreihe ohne Fixierlösung („100% CH₄“) angesetzt. Somit erfolgte eine direkte Messung des gesamten Biogasvolumens (vgl. Tabelle 4-3-1; System II, Reaktoren 1 - 9). Diese Werte wurden zum einen für Berechnung der Methanausbeute über die mittels GC gemessenen Methangehalte benötigt (vgl. Kapitel 4.3). Zum anderen kann so der Vergleich zwischen der Gesamtbogasproduktion, die vom AMPTS II-System erfasst wurde, und der Gesamtbogasproduktion, die über die CO₂-Bestimmung berechnet wurde (Tabelle 4-4-1), angestellt werden.

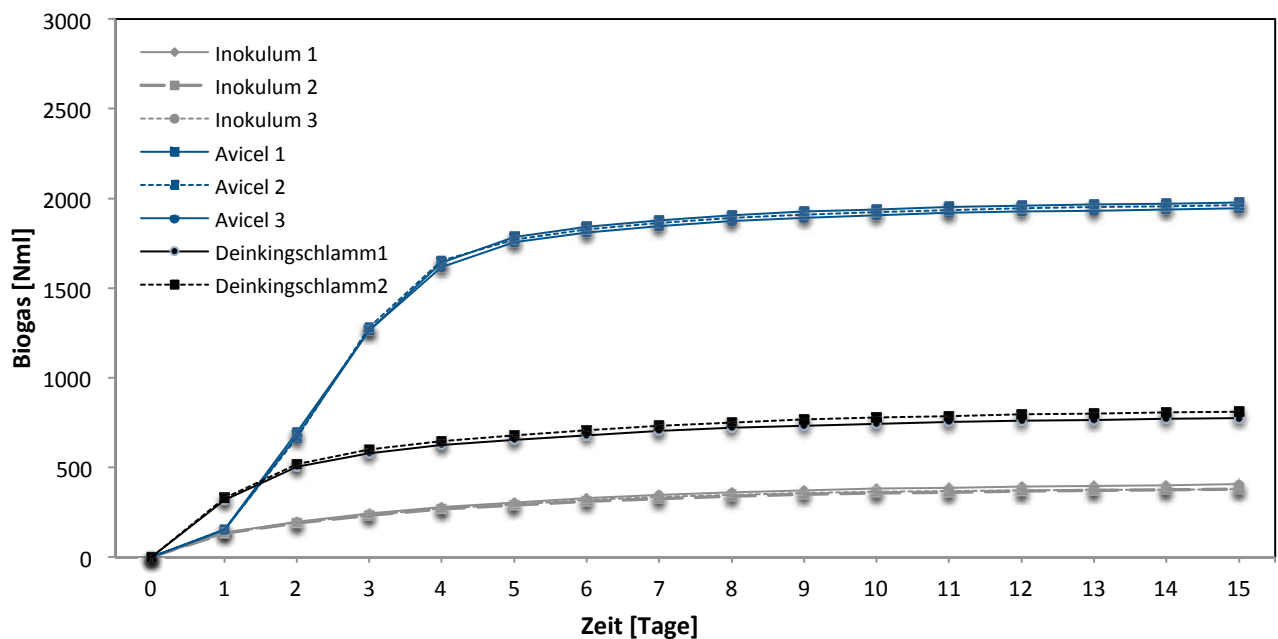


Abb.4-4-3: Biogasproduktion gemessen mit dem AMPTS II – Gärssystem (ohne Fixierlösung).

In Abbildung 4-4-3 sind die Ergebnisse dieser Testreihe dargestellt. Die Biogasausbeuten lagen beim Deinkingschlamm zwischen 776 und 810 NmL und bei Avicel zwischen 1.943 und 1.977 NmL. In Abbildung 4-4-3 ist auch die Biogasausbeute vom Inokulum dargestellt. Sie lag zwischen 379 und 405 NmL. Bereinigt man die mittleren Biogasausbeuten von Avicel und Deinkingschlamm um die produzierte Biogasmenge vom Inokulum bzw. der Blindprobe, erhält man mittlere Ausbeuten von 1.575 NmL (Avicel) und 407 NmL (Deinkingschlamm).

Vergleicht man nun diese vom AMPTS II gemessenen Biogaserträge („100% CH₄“) mit der Summe aus gebundenem CO₂ in den Fixierlösungen und vom AMPTS II gemessenen Methanerträgen („60% CH₄“ bzw. „70% CH₄“ + CO₂), stellt man fest, dass die gemessenen Biogaserträge ohne Fixierlösung stets niedriger sind als mit Fixierlösung (siehe Abbildung 4-4-4). Während der Unterschied beim Inokulum noch relativ gering ausfällt (Δ 72 NmL), ist die Differenz beim Deinkingschlamm (Δ 104 NmL) und vor allem bei Avicel (Δ 320 NmL) deutlich ausgeprägter.

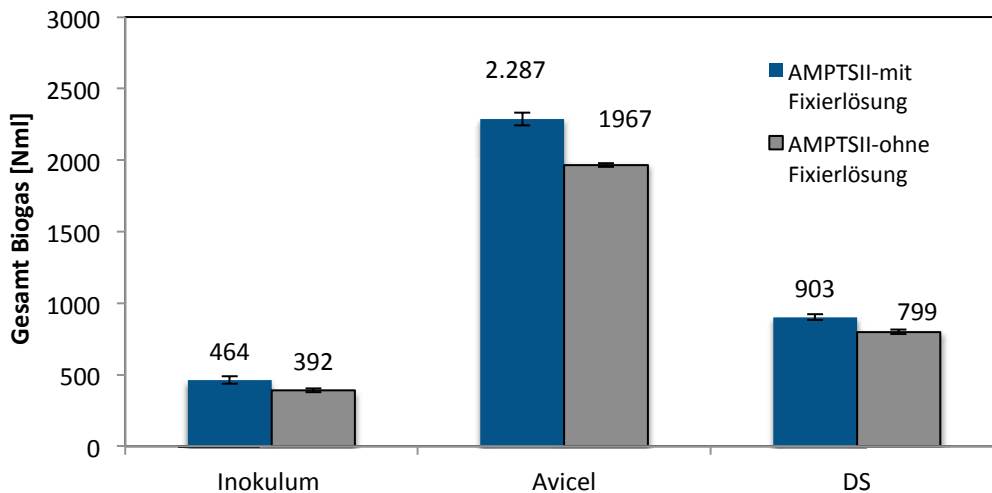


Abb.4-4-4: Vergleich der Gesamtbio gasproduktion, gemessen über das AMPTS II-System (mit und ohne Fixierlösung).

Bei der Messmethode des AMPTS II-Systems gibt es einige Faktoren, welche in den Ergebnissen Fehler verursachen können. Ein möglicher Fehler könnte in der nicht vollständigen Fixierung des gesamten CO₂ liegen. Zur Verdrängung des Sauerstoffs im Reaktorraum vor Beginn des Gärversuchs wurde Stickstoff als Spülgas verwendet. Da der Stickstoff nicht in der Fixierlösung gebunden wird, besteht die Möglichkeit, dass dieser vom System als Methan gezählt werden könnte, wodurch fälschlicherweise höhere Gesamtausbeuten entstehen. Zur Vermeidung dieser sogenannten „overestimation“ bietet das AMPTS II-System eine entsprechende Einstellung zur Korrektur an. Wählt man in der Benutzeroberfläche des Systems die Option „eliminate overestimation“ führt das System eine mathematische Korrektur der erfassten Methanmenge durch, bei der das Headspace-Volumen, d.h. der Gasraum der Reaktoren, und die Zusammensetzung des Spülgases (CO₂-Gehalt) berücksichtigt wird. Um diesen Unsicherheitsfaktor

beim Betrieb des AMPTS II-Systems gänzlich zu eliminieren, schlagen *Koch et al. (2015)*^[23] vor, ein Spülgas zu verwenden, was eine ähnliche CO₂-Konzentration besitzt, wie das entstehende Biogas.

Bei der titrimetrischen CO₂-Bestimmung können geringe Messschwankungen bereits zu einer „Verfälschung“ der Ergebnisse führen. So führt z.B. bei der Titration mit Salzsäure (HCl) zur Bestimmung der Gesamtmenge an NaOH in der Fixierlösung ein Mehrverbrauch an Titer von 0,5 mL zu einer relativen Abweichung im CO₂-Volumen von 12%. Die Endpunkterkennung der Titration erfolgte durch Zusatz von pH-Indikatoren und über einen Farbumschlag. Da dieser nicht immer sofort und genau zu erkennen war, insbesondere bei der ersten Titration mit HCl und Methylorange-Indikator (Farbumschlag Gelb → Orange/Rot), kann es leicht zu Unsicherheiten in der Endpunkterkennung und somit Überschätzung der CO₂-Menge gekommen sein.

Bei der Testreihe ohne Fixierlösung, d.h. der Erfassung der Gesamtbio gasproduktion, kann es ebenfalls zu der zuvor diskutierten Überschätzung („overestimation“) des Gasvolumens gekommen sein. In Anbetracht der Ergebnisse ist allerdings eine Unterschätzung wahrscheinlicher. Wie bereits erwähnt, besitzt CO₂ eine höhere Löslichkeit in Wasser als z.B. Methan. Wie in Kapitel 3.5 beschrieben, handelt es sich bei der Zähl einheit des AMPTS II um eine sogenannte „Gasmessungsanlage in nasser Ausführung“, die auf dem Prinzip der Flüssigkeitsverdrängung und Auftrieb basiert, d.h. die Messung findet im wässrigen Medium statt. Da bei der Testreihe ohne Fixierlösung das gesamte Biogas (einschl. CO₂) zur Zähl einheit gelangt, kann es durchaus passieren, dass ein Teil des CO₂ in Lösung geht und somit die detektierte Biogasmenge kleiner ist als die tatsächliche. Vom Hersteller des AMPTS II-Systems gibt es hierzu nur den Hinweis, dass bei der Messung der Gesamtbio gasproduktion darauf zu achten sei, eine tägliche Gas-Flussrate von mindestens 2 L Biogas über die Versuchsdauer zu gewährleisten, um den Einfluss der CO₂-Löslichkeit zu minimieren. Andernfalls müsse das Setup des AMPTS II-Systems „modifiziert“ werden^[29]. Den höchsten Wert für die tägliche Gas-Flussrate erreichte bei diesem Versuch Avicel mit 222 NmL Biogas/Tag.

4.5 Vergleich der Messmethoden GC und AMPTS II

Zur abschließenden Bewertung des durchgeführten Hauptversuchs, soll aus den unterschiedlich ermittelten Datensätzen das BMP berechnet werden. Grundlage hierfür bilden zum einen die ermittelten Methanerträge, welche aus den Ergebnissen der GC-Analyse (Methangehalt) und der vom AMPTS II-System gemessene Gesamtbioogasproduktion berechnet wurden. Demgegenüber stehen die vom AMPTS II-System automatisch erfassten Methanerträge unter Verwendung der Fixierlösung.

Abbildung 4-5-1 zeigt den Verlauf des BMPs über die Versuchsdauer bei der Vergärung der Substrate Avicel und Deinkingschlamm im Vergleich (GC vs. AMPTS II). Hieraus wird deutlich, dass für Avicel die BMP-Werte, die über die GC-Analyse bestimmt wurden, deutlich über den Werten liegen, die auf der automatischen Methanerfassung des AMPTS II basieren. Dieser Trend stellt sich allerdings erst ab dem 4. Versuchstag ein. Im Fall von Deinkingschlamm ist nur zu Beginn des Versuchs ein geringfügiger Unterschied im BMP zu erkennen. Nach 15 Tagen liegen die Werte in etwa gleichauf.

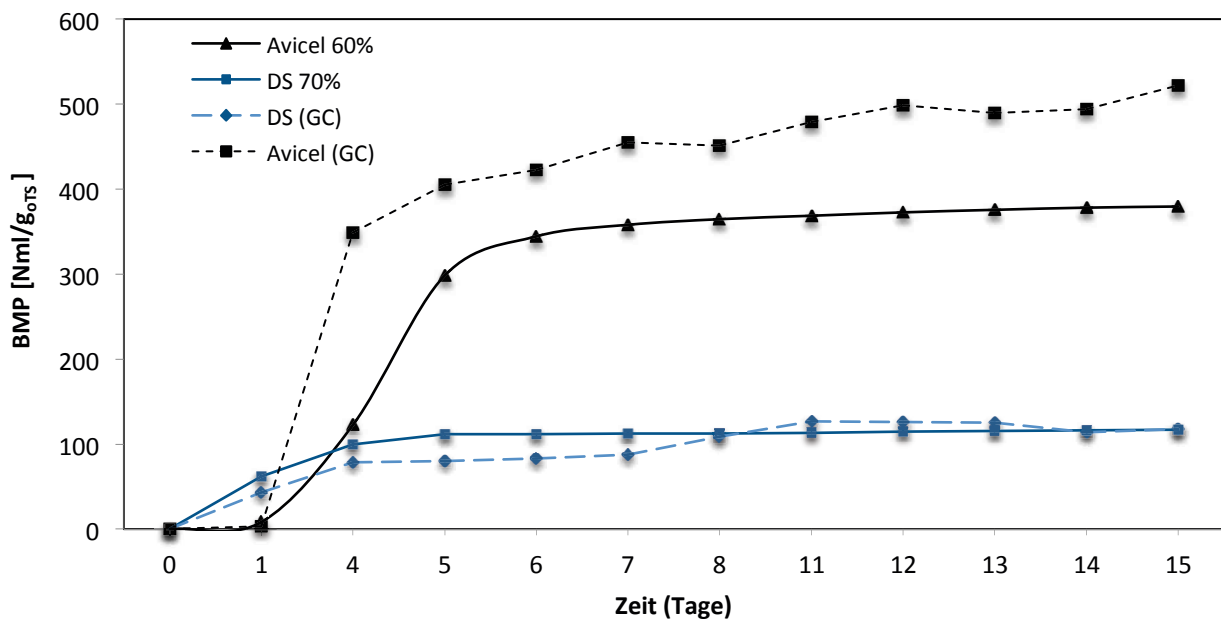


Abb.4-5-1: BMP-Ergebnisse gemessen über die Gaschromatographie im Vergleich zum AMPTS II-Systems.

In Abbildung 4-5-2 ist das akkumulierte BMP der genannten Substrate nach 15 Tagen Versuchsdauer dargestellt. Zusätzlich ist hier auch das BMP vom Inokulum mit aufgeführt. Für Avicel ergibt sich ein BMP von 522 NmL/g_{OTS}, wenn als Datengrundlage die Methangehalte aus der GC-Analyse und die erfasste Biogasproduktion genommen wurden. Aus der automatisch erfassten Methanproduktion („AMPTS II“) ergibt sich für Avicel ein BMP von 381 NmL/g_{OTS}. Dieser enorme Unterschied im BMP findet sich bei den anderen beiden Substraten (Deinkingschlamm und Inokulum) nicht wieder. Für Deinkingschlamm lag

das BMP nach 15 Tagen bei 118 NmL/g_{oTS} und für Inokulum bei 69 bzw. 66 NmL/g_{oTS}. Der Grund für die Abweichung im BMP von Avicel („GC“ vs. „AMPTS II“) liegt höchstwahrscheinlich in der bereits diskutierten Fehlerhaftigkeit der Methangehaltsbestimmung über GC. Durch das Lösen von CO₂ im Kondensat in den Gasmäusen kam es zu einer Überschätzung des Methangehalts im Biogas und somit auch zu einer Überschätzung des BMPs. Diese Überschätzung wird natürlich umso gravierender, desto größer die produzierte Biogasmenge ist, was ein Grund für die stärkere Abweichung von Avicel im Vergleich zu Deinkingschlamm und Inokulum sein könnte.

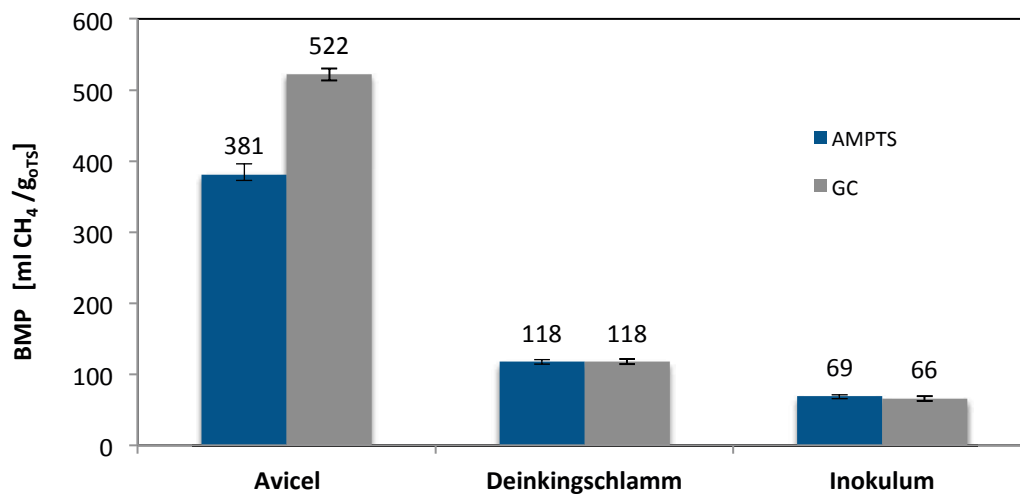


Abb.4-5-2: BMP-Ergebnisse gemessen über die Gaschromatographie im Vergleich zum AMPTS II-Systems.

Der Vergleich der GC und des AMPTS II zeigte eine gute Übereinstimmung. Das bedeutet, dass die Messung des AMPTS II eine gute Qualität hatten und zur Beurteilung der Effizienz von Biogasanlagen eingesetzt werden kann. Die Abweichungen sind als unwesentlich zu betrachten, da diese bei der Verwendung von Gasmäusen auftreten kann. Voraussetzung für die Verwendung von Gasmäusen ist die Vermeidung der Bildung von Kondensat.

5. Zusammenfassung

Ziel dieser Bachelorarbeit war ein Methodenvergleich des AMPTS II – Systems mit der Gaschromatographie zur Bestimmung des Biogas- bzw. Methanbildungspotentials. Gleichzeitig sollte die Messgenauigkeit des AMPTS II – Systems überprüft werden. Hierfür wurde ein Hauptversuch durchgeführt, mit welchem der Methangehalt im Biogas ausgewählter Substrate (Inokulum, Avicel, Deinkingschlamm) mittels Gaschromatographie bestimmt wurde. Über die so bestimmten Gehalte an Methan und die vom AMPTS II-System erfasste Gesamtbioogasproduktion wurde die Methanausbeute des jeweiligen Substrates berechnet.

Ein Vergleich der BMP (*Biochemical Methane Potential*) Ergebnisse der GC-Analyse mit dem AMPTS II – System lieferte beim Inokulum und Deinkingschlamm gute Übereinstimmungen. Beim Avicel gab es wesentliche Unterschiede zwischen den Messmethoden. Grund hierfür war das Lösen von CO₂ im wässrigen Kondensat der zur Probenahme eingesetzten Gasmäuse. Dadurch kam es zu einer Überschätzung des Methananteils im Biogas bei der GC-Analyse. Anhand einer weiteren Testreihe mit dem AMPTS II-System konnte in Erfahrung gebracht werden, dass geringe Messschwankungen bei der titrimetrischen CO₂-Bestimmung bereits zu nicht korrekten Ergebnisse führen kann.

In einem Vorversuch wurde die Voreinstellung „Assumed CH₄ Content“ am AMPTS II untersucht. Diese Parametereinstellung diente zur Angabe des erwartenden Methangehalts eines Substrats. Es wurde eine Testreihe mit 50% bis 80% Methan der Substrate Inokulum, Avicel und Deinkingschlamm, angesetzt. Die Ergebnisse der Methanmessungen während dieser Biogasproduktionsprozesse wiesen innerhalb der unterschiedlichen Parametereinstellungen keine wesentlichen Unterschiede auf. Somit wurde bestätigt, dass bei der Auswertung des Biogasversuchs durch das AMPTS II System, diese Parametereinstellung nicht relevant für die Qualität der Messergebnisse ist. Sinnvoll erscheint diese Einstellung lediglich bei der Erfassung der Gesamtbioogasproduktion ohne vorherige CO₂-Fixierung, das heißt die Einstellung „100%“. Somit wird dem System signalisiert, dass es sich bei der erfassten Gasmenge um Biogas handelt.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen, dass das AMPTS II zur Ermittlung des Methanbildungspotentials im Labormaßstab geeignet ist. Das Substrat Deinkingschlamm lieferte eine Methanausbeute von 117 mL Methan pro g organische Trockensubstanz. Im Vergleich dazu wurde aus Avicel, welches aus reiner Cellulose besteht, eine Methanausbeute von 522 mL Methan pro organische Trockensubstanz realisiert. In Zukunft kann das AMPTS II als Labor-Gärsystem angewandt und zur Absicherung der parallel mit der GC bestimmten Methangehalte im Biogas eingesetzt werden. Die Vermeidung der Bildung von kondensiertem Wasser in der Gasmaus und sowie eine Gasdichte Probennahme sollten in Zukunft weiter optimiert werden, um valide Ergebnisse erzielen zu können.

6. Literaturverzeichnis

[1] International Energy Agency: World Energy Outlook. Frankreich 2006

[2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: AGEE-Stat.2014

URL:<http://www.bmwi.de/DE/Themen/Energie/Energiedaten-und-analysen/arbeitsgruppe-erneuerbare-energien-statistik,did=629806.html> (Stand: 25.08.15)

[3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie: AGEE-Stat.2014

URL: [www. bmub.Bund.de/P204/](http://www.bmub.Bund.de/P204/) (Stand: 25.08.2014)

[4] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Entwicklung Biogasanlagen. (Grafik, Artikelnr.: Abb. 27), 2014.URL:<https://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/bioenergie/biogas.html> (Stand: 25.08.2015)

[5] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (FNR): Handreichung: Biogasgewinnung und –nutzung. Leipzig, 2004. 26-41,86-103

[6] Chandra R., Takeuchi H., Hasegawa T.: Renewable and Sustainable Energy Reviews. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production.2012.16, 1462-1476

[7] Kaltwasser, B.J.: Biogas: Regenerative Energieerzeugung durch anaerobe Fermentation organischer Abfälle in Biogasanlagen. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag. 1980.20-23,51-53

[8] Ottow, J.C.G.; Bidlingmaier, W.: Umweltbiotechnologie. Stuttgart: Fischer Verlag.1997. 149-153,170-171

[9] Graf, W.: Kraftwerk Wiese: Strom und Wärme aus Gras.2.Auflage, Books on Demand. 2001

[10] Schiffer, F.: Mifratis. www.mifratis.de (Stand: 17.07.2015)

[11] Wellinger, A., Baserga U., Edelmann W., Egger K., Seiler B.: Biogas Handbuch - Grundlagen, Planung-Betrieb landwirtschaftlicher Anlagen. Zürich: Verlag Wirz Aarau. 1991.50-56

[12] Braun, R. : Biogas - Methangärung organischer Abfallstoffe. Wien und New York: Springer- Verlag. 1981. 68-78,113-122

[13] Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Broschüre – Biogas.2012

[14] VDI-Richtlinie 4630 Verein Deutscher Ingenieure. Vergärung organischer Stoffe Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche der VDI-Gesellschaft Energietechnik; Fachausschuss Regenerative Energietechnik. Düsseldorf. 2006

[15] Ritter GmbH & Co. KG: Datenblatt MilliGascounter. URL: www.ritter.de (Stand:29.09.15)

[16] Blusens gas sensor GmbH: Yieldmaster – System zur Messung des CH₄-Gasbildungspotenzials. Broschüre. 2015

[17] Ritter GmbH & Co. KG: Biogas-Batch-Gärystem.Broschüre.2015

[18] Fritz, T.: Entwicklung, Implementierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen. Dissertation. Rostock, 2008.

[19] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V (FNR).

URL:<https://mediathek.fnr.de/grafiken/pressegrafiken/bioenergie/warmeversorgung-durch-biogasanlagen.html> (Stand: 10.09.15)

[20] Asem, H. : Conversion of lignocellulosic material into Fermentable sugars. Dissertation.2012.S.6,7

[21] Raposo, F., Fernández-Cegrí, V., De la Rubia, M.A., Borja, R., Béline, F., Cavinato, C., Demirer, G., Fernández, B., Fernández-Polanco, M., Frigon, J.C., Ganesh, R., Kaparaju, P., Koubova, J., Méndez, R., Menin, G., Peene, A., Scherer, P., Torrijos, M., Uellendahl, H., Wierinck, I., de Wilde, V.: Biochemical methane potential (BMP) of solid organic substrates: evaluation of anaerobic biodegradability using data from an international interlaboratory study. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2011.86, 1088–1098

[22] Strömberg, S., Nistor, M., Liu, J.: Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. Waste Management, 2014. 34,1939-1948.

[23] Koch, K., Yadira, B., F., Drewes, J., E.: Influence of headspace flushing on methane production in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. Bioresource Technology ,2015. 186, 173-178

[24] Weiland, P.: Grundlagen der Methanvergärung – Biologie und Substrate in VDI-Berichte 1620. VDI-Verlag GmbH. Düsseldorf, 2001. S. 19-32

[25] Leible, L., Kälber, S., Kappler G., Oechsner H., Mönch-Tegeder, M.: Biogas aus Landwirtschaftspflegegras – Möglichkeit und Grenzen. Karlsruhe Institute of Technology. Kit Scientific Report 7691. Karlsruhe, 2015. 11-15.

[26] Rücker, G., Neugebauer, M., Willems, G.G.: Instrumentelle pharmazeutische Analytik. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH. Stuttgart, 1992. 28-30

[27] Trumpf, R., Sommer, J.: Energetische Nutzung von Reststoffen und Ersatzbrennstoffen in unterschiedlichen Feuerungssystemen-Konzept zur Versorgung von Industriebetrieben. Eproplan GmbH. Stuttgart, 2007.

[28] Holzwirtschaftsinstitut Universität Hamburg. Bedienungsanleitung Kalorimeter.2015.

[29] Bioprocess Control AB: Automatic Methane Potential Test System II. Operation and Maintenance Manual.

[30] Holzwirtschaftsinstitut Universität Hamburg. Anleitung CO₂-Titration des AMPTS II.

[31] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR).

URL:<http://biogas.fnr.de/biogasgewinnung/gaerbiologie/> (Stand:13.10.15)

[32] Klausung, B., Janzon, R., Heerenklage, J., Schütt, F., Saake, B., Körner, I.: Pre-Treatment of Lignocellulosic Green Waste to Allow Anaerobic Digestion. Orbit. Hamburg, 2010.

[33] Silbernagel, S. , Despopoulos, A.: Taschenatlas Physiologie. Thieme.Medizinverlag Stuttgart,2012. 240-244.

[34] Engineeringtoolbox: Gaslöslichkeitskurve von Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Methan (CH₄) in Wasser.
URL: <https://klimakatastrophe.files.wordpress.com/2008/07/gasloeslichkeit.jpg%3Fw%3D700> (Stand: 10.09.15)

7. Anhang

BMP - GC [ml CH₄ /g_{OTS}]		
Tage	Avicel	DS
1	3,14	42,88
4	348,68	78,27
5	404,96	80,20
6	422,72	83,25
7	454,59	87,79
8	451,10	108,80
11	479,40	126,46
12	498,88	125,97
13	489,46	125,03
14	493,90	114,06
15	521,80	117,93

BMP - AMPTS [ml CH₄ /g_{OTS}]		
Tage	Avicel 60%	DS 70%
0	0,00	0,00
1	8,43	61,87
2	122,90	99,83
3	298,38	111,74
4	344,46	111,83
5	358,03	112,16
6	364,66	112,68
7	368,68	113,26
8	372,64	114,49
11	375,65	115,45
12	378,22	116,52
13	379,55	117,06
14	380,39	117,35
15	381,12	117,65
18	381,96	118,34
19	382,99	119,41

GC: CH₄ in [%]

Tage	Inokulum (100%)	Avicel (100%)	DS (100%)
1	62,12	63,66	70,37
4	77,63	72,55	70,75
5	77,33	73,65	73,26
6	79,38	74,76	75,13
7	78,89	78,43	76,54
8	83,40	78,18	78,56
11	82,06	80,91	82,99
12	88,28	84,54	85,36
13	88,18	83,13	84,84
14	89,47	83,93	81,64
15	86,86	87,08	81,53
18	90,49	87,78	80,35
19	90,81	88,71	85,21

Vorversuch: CH₄- AMPTS II in [Nml]

Tage	Avicel 50.1	Avicel 50.2	Avicel 50.3	Avicel 60.2	Avicel 60.3	DS 50.1	DS 50.2	DS 50.3
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	197,3	214,3	196,1	225	216,1	356,7	358,5	385,4
2	566,1	620,2	560,2	625,4	583	624,1	609,2	648,9
3	1144,6	1158,9	1096,4	1131,4	1112,4	763,2	762,4	781,7
4	1227,5	1224	1170,5	1193,4	1189,3	788,6	787,3	805,7
5	1276,3	1264,1	1213,6	1224,6	1235,9	805,1	803,9	820,7
6	1309,7	1286,4	1241,2	1243,8	1267,6	818	817,3	833,8
7	1335,3	1305,3	1262,5	1260,3	1292	832,1	828,6	847,6
8	1353,3	1320,6	1279,7	1273,6	1310,9	843,4	838,9	858,6
9	1369,7	1335,3	1295,8	1286,7	1327,5	854	849,2	869,2
10	1383,8	1348,2	1309,2	1298,1	1342,2	864,5	861,3	879
11	1397,7	1360,5	1323	1310,3	1355,7	873,3	868,7	888
12	1409,1	1371,4	1334,5	1319,7	1368,2	883,2	878,1	894,7
13	1418,4	1379,4	1342,7	1326,8	1377,2	888,2	884,9	899,9
14	1427,6	1388,4	1351,8	1333,7	1383,3	894	891,9	906,5
15	1436,4	1397,3	1360,2	1340,7	1390,5	900,5	898	912,9

Vorversuch: CH₄- AMPTS II in [Nml]

Tage	DS 60.1	DS 60.2	DS 60.3	Inokulum 60.1	Inokulum 60.2	Inokulum 60.3	Inokulum 70.1	Inokulum 70.2	Inokulum 70.3
1	375,6	386,1	417,9	132,1	139,1	140,3	138	143,3	141,9
2	632,8	640,7	680,1	200,8	210,8	213,2	211	216,6	215,8
3	776,3	793,1	822,9	277,6	289,8	296	288,5	293,6	294,9
4	802,2	817,3	850,1	297,2	310,1	316,9	308,9	312,7	314,8
5	818,3	833,6	868	311,6	324,9	332	323,6	325,7	328,7
6	831,2	846,6	883,3	322,7	336,2	344,2	336	337,1	340,5
7	844,8	861,2	898,8	333,8	347,2	356,8	347,5	347,9	350,4
8	855,3	872,2	910,8	342,1	356	366,3	355,8	356	358,9
9	866,1	882,5	923,2	350,5	364,9	375,9	365,3	364,1	367,3
10	876,3	892,6	934,1	357,7	372,8	384,8	373,2	370,6	375,8
11	886,4	903,3	944,8	365,8	380,7	393,1	380,3	378,2	384
12	895,1	911,6	953,4	372,2	387,3	401,6	386,3	384,9	391,5
13	902,8	918,6	959,5	377,6	392	406,6	392	389,6	396,4
14	911	926,1	966,3	383,8	397,4	412,2	398,1	395,4	402,2
15	918,1	933,4	972	388,7	403,3	418,6	403,9	401,3	409,1

Vorversuch Biogas- AMPTS II [Nml]

Tage	Inokulum 100.1	Inokulum 100.2	Inokulum 100.3	Avicel 100.1	Avicel 100.2	Avicel 100.3	DS 100.1	DS 100.2
1	184,5	186,4	184,1	280,7	284,5	295,2	502,2	525
2	278,2	282,2	277	908,2	907,6	924	882,1	904
3	373,5	379,3	369,1	1819,1	1780	1786,9	1080,2	1097,3
4	396,8	402,9	391,9	1911,3	1869,1	1870,4	1115,5	1132,4
5	414,6	421,1	408,8	1963,6	1919,3	1917,6	1138,1	1156,3
6	429,4	436,2	422,2	1999,3	1953	1944,9	1156,9	1175,7
7	440,6	448,7	434,2	2025,4	1978,2	1967	1173,2	1191,9
8	451,3	459,3	444,3	2044,9	1997,4	1983,9	1185,9	1204,9
9	461	469,1	453,5	2063,2	2015,4	2000,4	1199,1	1218,7
10	470,2	477,9	462,2	2078,5	2031	2014,1	1210,9	1231,3
11	479,3	486,9	471	2093,5	2045,3	2028,3	1223,1	1244,3
12	487,1	494,3	478,6	2105,9	2058,4	2039,7	1234	1254,7
13	493,7	501	484,4	2116,4	2068	2049	1241,9	1264
14	500,6	508	490,8	2127,5	2078,5	2058,8	1251,8	1274
15	507,8	515	496,9	2138,2	2088,5	2067,9	1260,7	1283,3

Hauptversuch - Biogas [Nml]

Tage	Inokulum 1	Inokulum 2	Inokulum 3	Avicel 1	Avicel 2	Avicel 3	DS1	DS 2	DS 3
1	135,5	133,7	133,7	153,4	153	151	318,8	327,8	224,9
2	197,6	191	192,8	697,4	663,3	675,2	504,7	517,5	396,1
3	242	231,4	233,6	1264,3	1280,6	1263,4	579,7	598,4	447,2
4	280,3	266,3	270,6	1642,4	1653,8	1618,2	625,3	647,5	457,7
5	304,9	288,5	294,2	1782,9	1769,2	1755,4	652,9	677,4	469,1
6	328,1	309,5	316,5	1841,4	1826,3	1809,2	679,9	707,3	496,3
7	347,2	326,3	334,2	1878,6	1862,7	1843,8	701,7	731,8	510,6
8	362,3	339,3	348	1905,3	1890,7	1872,7	719,9	751,2	510,6
9	372,7	348,3	356,8	1925,3	1908,6	1892	733	766,2	510,6
10	380,4	355,6	363,3	1939,5	1922,6	1906	742,9	777,3	510,6
11	387	361,6	369,1	1951,2	1934,9	1918,3	751,6	786,7	510,6
12	392,3	366,4	371,5	1960,3	1943,7	1926,3	759,5	795,1	510,6
13	397,2	370,8	374	1966,9	1950,3	1932,2	765,2	800,5	510,6
14	401,3	374,6	376,5	1971,4	1955,8	1937,2	770,8	805,4	510,6
15	405,8	378,4	379,3	1976,5	1961,8	1943,2	776,3	810	510,6

Eidesstaatliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Hamburg, 16.Oktober 2015

Mina Bonyad

