

Die Bedeutung des Carbonat-Puffersystems
für die Stabilität des Gärprozesses
landwirtschaftlicher Biogasanlagen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)

der Hohen Landwirtschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn

vorgelegt von

Melanie Hecht

aus

Bühl (Baden)

Bonn, September 2008

Referent: PD Dr. J. Clemens

Koreferent: Prof. Dr. W. Büscher

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 2008

Erscheinungsjahr: 2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Two roads diverged in a wood, and I-
I took the one less traveled by,
And that has made all the difference.

Robert Frost
"The Road Not Taken"

Kurzfassung

Seit der Einführung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes sind der Bau und Betrieb einer Biogasanlage durch den finanziellen Zugewinn für eine wachsende Zahl von Landwirten interessant geworden. Durch unzureichende Prozesskontrolle auftretende Prozessstörungen können die Rentabilität einer Anlage jedoch gefährden. Daher sollte ein preiswertes und für Betreiber einfach zu handhabendes Frühwarnsystem in Form eines Schnelltests zur Prozessüberwachung entwickelt und erprobt werden.

Zu diesem Zweck wurden im Labormaßstab Gärversuche zur Klärung der Frage durchgeführt, ob die HCO_3^- -Pufferkapazität einen geeigneten Parameter zur Prozesskontrolle darstellt und ob sie durch eine volumetrische Messung zuverlässig quantifiziert werden kann. In semi-kontinuierlichen Laborreaktoren wurden durch überhöhte Faulraumbelastungen Prozessstörungen induziert und das Verhalten der HCO_3^- -Pufferkapazität titrimetrisch und volumetrisch dokumentiert. Mögliche Einflussfaktoren (Substratwahl, basisch wirkende Additive) wurden in das Versuchsdesign integriert und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die volumetrische Methode, sowie den Gärprozess bewertet.

Es zeigte sich, dass sowohl die volumetrischen als auch die titrimetrischen Messungen der HCO_3^- -Pufferkapazität bei gleichbleibender Substratwahl und -zufuhr Prozessveränderungen frühzeitig abbildeten. Dies bestätigte sowohl die Eignung der volumetrischen Methode zur vollständigen Quantifizierung der HCO_3^- -Pufferkapazität, als auch die der HCO_3^- -Pufferkapazität als Prozessparameter für die Charakterisierung des Gärprozesses einer Biogasanlage. Aufgrund anlagenspezifischer Pufferkapazitäten, bedingt durch unterschiedliche Substrate und Faulraumbelastungen, war es nicht möglich allgemeingültige HCO_3^- -Grenzwerte zur Prozesskontrolle festzulegen.

Der Einsatz basisch wirkender Additive (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) führte zu einer Stabilisierung des Gärprozesses. Jedoch erwiesen sich in Gegenwart dieser Additive sowohl die Titration mit Säure als auch die volumetrische Methode als ungeeignet zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität. Die Titration mit Lauge kann in einem solchen Fall eine alternative Messmethode zur Säuretitration darstellen. Sie macht als zusätzlichen Analyseschritt die Bestimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration notwendig. Daher ist sie von der Durchführung etwas aufwändiger als die Titration mit Säure.

Auf der Grundlage der Laborstudien konnte ein Schnelltest entwickelt werden. Dessen Validierung ergab eine systematische Messunterschätzung von ca. 20 %, so dass er für Messungen der absoluten HCO_3^- -Konzentration nicht geeignet ist. Messeinsätze auf Praxisanlagen ergaben jedoch, dass er prozessbedingte Änderungen der HCO_3^- -Pufferkapazität zuverlässig abbildet.

Summary

Since the Renewable Energy Act was first introduced in 2000 the construction and operation of biogas plants have become a profitable financial alternative for a growing number of farmers. However, biological process disruptions, caused by insufficient process control, can compromise a plant's profitability. That is why an inexpensive and easy-to-handle early-warning system for process control was to be developed and tested in lab experiments and on full-scale biogas plants.

Lab-scale digestion experiments were to answer the question whether the HCO_3^- -buffer capacity represented a suitable parameter for process control and whether it could be fully and reliably quantified by volumetric measurement. Thus, continuously fed lab reactors were subjected to excessive organic loading in order to induce process disruptions. The development of the HCO_3^- -buffer capacity was then titrimetrically as well as volumetrically documented. Potential influencing factors (e.g. substrate, alkaline additives) were integrated into the experimental design and evaluated as to their effect on the volumetric method as well as the digestion process itself.

The results confirmed the suitability of the volumetric method for quantification of the HCO_3^- -buffer capacity, as well as its suitability as a parameter for process control. Volumetric as well as titrimetric measurements indicated process disruptions at an early stage. Due to plant-specific buffer capacities, which were caused by different substrates and organic loading rates, universal HCO_3^- -thresholds could not be determined.

The application of alkaline additives (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) to severely disrupted reactors lead to process stabilisation. However, under these conditions volumetric measurement as well as acid titration turned out to be unsuitable for quantifying HCO_3^- -buffer capacity. Base titration proved to be a viable alternative in this case. It requires quantification of $\text{NH}_4\text{-N}$ as an additional analytical step, which makes it slightly more complex.

On the basis of the lab-scale experiments a quicktest was developed. Its validation showed a systematic underestimation of ca. 20 %, which makes it unsuitable for measuring absolute HCO_3^- -concentrations. The full-scale trials showed, however, that the quicktest reliably indicated changes in HCO_3^- -buffer capacity. It is therefore suitable for process control on biogas plants.

I. Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	IV
Tabellenverzeichnis.....	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VII

1 Allgemeine Einleitung..... 1

1.1 Grundlagen des anaeroben Abbaus	2
1.2 Einflussfaktoren auf den anaeroben Gärprozess	4
1.2.1 Die Rolle der organischen Säuren	4
1.2.2 Das $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystem.....	6
1.2.3 Das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem.....	8
1.2.4 Hemmstoffe	10
1.2.5 Basisch wirkende Additive zur Stabilisierung des Gärprozesses.....	12
1.3 Zielsetzungen	14

2 Allgemeine Mess- und Analysemethoden 15

2.1 Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität.....	15
2.1.1 Volumetrische Bestimmung (TAC_{vol})	15
2.1.2 Titration ($\text{TAC}_{5,5}/\text{FOS}_{3,5}$ und $\text{TAC}_5/\text{FOS}_{4,4}$)	18
2.2 Weitere Analysemethoden	22
2.2.1 Gasqualität und Gasquantität.....	22
2.2.2 Fettsäureanalytik.....	23
2.2.3 $\text{NH}_4\text{-N}$ -Bestimmung	25
2.2.4 $\text{NH}_3\text{-}$ und H_2S -Bestimmung	26
2.2.5 TS/oTS -Bestimmung.....	27

3	Untersuchungen zum Verhalten des HCO_3^--Puffersystems bei hohen Faulraumbelastungen.....	28
3.1	Einleitung	28
3.2	Aufbau und Durchführung der Gärversuche	28
3.2.1	Batch-Gärversuche	29
3.2.2	Kontinuierliche Gärversuche	29
3.2.2.1	<i>Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung.....</i>	32
3.2.2.2	<i>Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen</i>	33
3.2.2.3	<i>Gärversuch 3: Kurzzeitige Stoßbelastungen und der Einfluss basisch wirkender Additive</i>	34
3.3	Ergebnisse & Diskussion	35
3.3.1	Batch-Gärversuche	35
3.3.2	Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung.....	37
3.3.2.1	<i>Weizenschrot</i>	38
3.3.2.2	<i>Corn Cob Mix.....</i>	40
3.3.2.3	<i>Rapsextraktionsschrot</i>	42
3.3.2.4	<i>Hühnertrockenkot</i>	45
3.3.2.5	<i>Zusammenfassung</i>	49
3.3.3	Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen.....	50
3.3.3.1	<i>Weizenschrot</i>	52
3.3.3.2	<i>Zuckerrübenschnitzel.....</i>	57
3.3.3.3	<i>Zusammenfassung</i>	60
3.3.4	Gärversuch 3: Kurzzeitige Stoßbelastungen und der Einfluss basisch wirkender Additive auf die Gärstabilität	61
3.3.4.1	<i>Titration mit Lauge zur Erfassung der HCO_3^--Pufferkapazität</i>	62
3.3.4.2	<i>Einfluss auf die Gärstabilität</i>	66
3.3.4.3	<i>Zusammenfassung</i>	74
3.3.5	Vergleich der verschiedenen Mess- und Auswertemethoden.....	75
3.3.5.1	<i>Vergleich der volumetrischen (TAC_{vol}) und titrimetrischen ($TAC_{5,5}$, TAC_5) Bestimmung der HCO_3^--Pufferkapazität</i>	76
3.3.5.2	<i>Vergleich der titrimetrischen ($FOS_{3,5}$, $FOS_{4,4}$) und gaschromatographischen (EQ_{HAC}) Bestimmung der VFA.....</i>	77
3.3.5.3	<i>Zusammenfassung</i>	79
3.4	Schlussfolgerungen	79

4	Entwicklung eines Schnelltests zur Bestimmung der HCO₃⁻-Pufferkapazität zum Einsatz auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen	81
4.1	Einleitung	81
4.2	Material und Methoden	81
4.2.1	Aufbau und Durchführung des Schnelltests	81
4.2.2	Dimensionierung und Erprobung des Schnelltests auf Praxisanlagen	83
4.2.3	Validierung des Schnelltests.....	84
4.3	Ergebnisse & Diskussion	86
4.3.1	Dimensionierung und Validierung des Schnelltests.....	86
4.3.2	Erprobung des Schnelltests auf Praxisanlagen	89
4.4	Schlussfolgerungen	93
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	94
6	Literaturverzeichnis.....	97

II. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1.:	Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses.	3
Abb. 1.2:	Hägg-Diagramm des Acetat/Essigsäure-Puffersystems.	5
Abb. 1.3:	Hägg-Diagramm des Carbonatpuffersystems.	7
Abb. 1.4:	Hägg-Diagramm des Ammonium/Ammoniak-Puffersystems.	9
Abb. 1.5:	Drei Prozessstabilitäts-Szenarien der Reaktor-Pufferkapazität	10
Abb. 1.6:	Hägg-Diagramm des $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ -Puffersystems.	12
Abb. 2.1:	Apparatur zur quantitativen Carbonatbestimmung	16
Abb. 2.2:	Mit NaHCO_3 erstellte Eichgerade der Scheibler-Apparatur.	17
Abb. 2.3 a/b:	Überprüfung des Einflusses der Zentrifugation	17
Abb. 2.4:	Pufferbereiche des VFA-, HCO_3^- - und $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystems.	19
Abb. 2.5:	Überprüfung des Einflusses von Lagerung auf die Pufferkapazität	21
Abb. 2.6 a-f:	Kalibrierfunktionen.	24
Abb. 3.1:	Kontinuierlicher Reaktor	30
Abb. 3.2:	Aufbau der Laborfermenter-Anlage	30
Abb. 3.3 a/b:	Vergleich der (a) Titrationskurven und (b) der daraus berechneten HCO_3^- -Pufferkapazitäten im Batch-Gärversuch	35
Abb. 3.5:	Kontinuierliche Steigerung der Faulraumbelastung mit Weizenschrot, Corn Cob Mix, Rapsextraktionsschrot und Hühnertrockenkot.	38
Abb. 3.6:	Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (WS).	39
Abb. 3.7:	CH_4/CO_2 -Erträge [NI d^{-1}] des Reaktors mit Weizenschrot.	40
Abb. 3.8 a/b:	Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (CCM). ..	41
Abb. 3.9:	Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (RS).	43
Abb. 3.10:	Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (HTK). ..	46
Abb. 3.11:	CH_4 - und CO_2 -Volumina der HTK-Variante in Gärversuch 1	46
Abb. 3.12:	Stoßbelastungen mit WS und Zuckerrübenschnitzeln in Gärversuch 2.	51
Abb. 3.13:	Stoßbelastungen 2-4 mit Weizenschrot in Gärversuch 2.	52
Abb. 3.14 a/b:	(a) Zeitlicher Verlauf der CH_4 - und CO_2 -Konzentrationen [%], sowie der Biogasvolumina [NI/d] in Gärversuch 2	53
Abb. 3.15:	Stoßbelastung 3 mit Weizenschrot in Gärversuch 2 im Detail.	55
Abb. 3.16 a/b:	(a) Stoßbelastungen 2-4 mit Zuckerrübenschnitzeln in Gärversuch 2 (b) Stoßbelastungen 3 und 4 im Detail.	58
Abb. 3.17 a-e:	Korrelationen zwischen den aus Säure- bzw. Laugentitrationen abgeschätzten HCO_3^- -Pufferkapazitäten aus Gärversuch 3.	64
Abb. 3.18:	Exemplarische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der HCO_3^- - Pufferkapazität in Gärversuch 3.	66

Abb. 3.19 a/b:	(a) Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in Gärversuch 3 (b) Stoßbelastungen 2 und 3 im Detail	67
Abb. 3.20:	Exemplarische Darstellung der CH ₄ - und CO ₂ -Konzentration bei Stoßbelastungen 2 und 3 in Gärversuch 3.....	68
Abb. 3.21:	Effekt von Ca(OH) ₂ -Zugaben auf pH-Wert und CO ₂ -Konzentration	70
Abb. 3.22:	Verlauf der HCO ₃ ⁻ -Pufferkapazität aus Säuren- und Laugentitrationen der CaCO ₃ -Varianten in Gärversuch 3.....	71
Abb. 3.23:	Titrationsskurve eines Versuchs zum Lösungsverhalten von CaCO ₃ unter Säurezugabe.....	72
Abb. 3.24:	Vergleich der HCO ₃ ⁻ -Pufferkapazität an Tag 101 von Gärversuch 3.....	74
Abb. 3.25:	Korrelationen zwischen den in den Gärversuchen 1 und 2 volumetrisch gemessenen und titrimetrisch ermittelten HCO ₃ ⁻ -Pufferkapazitäten	77
Abb. 3.26:	Korrelationen zwischen den in den Gärversuchen 1 und 2 titrimetrisch und gaschromatographisch ermittelten VFA-Konzentrationen	78
Abb. 4.1:	Schnelltest zur Bestimmung der HCO ₃ ⁻ -Pufferkapazität in Gärrest	82
Abb. 4.2 a/b:	(a) Zusammenhang zwischen in Schnelltest und Scheibler-Apparatur gewonnenen CO ₂ -Mengen 15 verschiedener Biogasanlagen (Screening), sowie (b) zwischen Titrations- und Scheibler-Werten derselben Proben....	86
Abb. 4.3:	Mit NaHCO ₃ erstellte Eichgeraden von Prototyp 1 und Prototyp 2 des Schnelltests, sowie der Scheibler-Apparatur.	87
Abb. 4.4:	Betreiberdaten der BGA Mecklenburg-Vorpommern	90
Abb. 4.5:	Betreiberdaten der BGA Rheinland-Pfalz	92

III. Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1.:	Anzahl der C-Atome und pK_s -Werte der häufigsten VFA im Überblick.....	6
Tab. 2.1:	pH-Bereiche des HCO_3^- - und VFA-Puffersystems	20
Tab. 2.2:	HCO_3^- -Puffermengen der verschiedenen Lagerungsvarianten.	21
Tab. 2.3:	Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen	23
Tab. 2.4:	Variationskoeffizienten der Reproduzierbarkeitsüberprüfung für den GC .	25
Tab. 2.5:	Variationskoeffizienten des Versuchs zur Überprüfung des Einflusses von Lagerung auf die Zusammensetzung organischer Säuren in Gärsubstrat....	25
Tab. 3.1:	TS-, sowie oTS-Gehalte der in den Gärversuchen verwendeten Substrate .	31
Tab. 3.2:	Dauer und Faulraumbelastung der 4 Stoßbelastungen in Gärversuch 2.	34
Tab. 3.3:	Dauer und Faulraumbelastung der 4 Stoßbelastungen in Gärversuch 3	34
Tab. 3.4:	Volumetrisch gewonnene CO_2 -Mengen am 4. Versuchstag des Batch-Gärversuchs mit Weizenschrot.	36
Tab. 3.5:	Berechnung der H_2S -Konzentration im Gärsubstrat.....	44
Tab. 3.6:	Errechnete NH_3 -Konzentrationen im Gärsubstrat des RS-Reaktors.....	45
Tab. 3.7:	Gegenüberstellung zentrifugierter und unzentrifugierter Proben aus Gärversuch 1 (HTK-Variante)	48
Tab. 3.8:	Errechnete NH_3 -Konzentration im Gärsubstrat der HTK-Variante.....	49
Tab. 3.9:	Durchschnittliche CH_4 -Erträge aller Varianten in Gärversuch 3.....	70
Tab. 3.10:	Essigsäureequivalente der in Abb. 3.24 dargestellten Varianten.....	74
Tab. 4.1:	Beschreibungen der beprobten Biogasanlagen	84
Tab. 4.2:	Höhe und Druck der Wassersäule bei verschiedenen NaHCO_3 -Konzentrationen	85
Tab. 4.3:	Anteil der Wassersäule an der Messunterschätzung.....	88

IV. Abkürzungsverzeichnis

A. dest.	<i>Aqua destillata</i> , destilliertes Wasser
bar	Bar
BGA	Biogasanlage
°C	Grad Celsius
CCM	Corn Cob Mix
cm	Zentimeter
CV	Variationskoeffizient
d	Tag
DNA	Desoxyribonukleinsäure, Erbinformation
EQ _{HAc}	Essigsäureequivalent [mol/l], Summe der auf die Masse von Essigsäure normierten Konzentrationen organischer Säuren (VFA)
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
FM	Frischmasse
FOS _{3,5/4,4}	flüchtige organische Säuren (VFA), abgeschätzt aus Säure-Titration [mol/l]
g	Gramm
<i>g</i>	relative Zentrifugalbeschleunigung
GC	Gaschromatograph
h	Stunde
H ₂ S _{diss}	H ₂ S-Konzentration in der Flüssigphase (engl.: <i>dissolved</i>)
HTK	Hühnertrockenkot
K _{H2S}	Henry-Konstante für H ₂ S
K	Kelvin
kW _{el.}	Kilowatt elektrische Leistung
l	Liter
m	Masse

m ³	Kubikmeter
mbar	Millibar
mg/l	Milligramm pro Liter
min	Minuten
ml	Milliliter
mol/l	Stoffmenge pro Liter
MS	Maissilage
n	Anzahl der Wiederholungen
Nl	Normliter, Gasmenge unter Normbedingungen (273 K, 1013 mbar)
oTS	organische Trockensubstanz, Glühverlust [%]
p	Signifikanzniveau
pH	negativ dekadischer Logarithmus der H ⁺ -Ionenkonzentration
pK _s	Säuredissoziationskonstante
p _w	Druck Wassersäule
r ²	Regressionskoeffizient
RS	Rapsextraktionsschrot
T	Temperatur
t	Zeitpunkt
TAC _{5,5} /TAC ₅	<i>total anorganic carbon</i> , HCO ₃ ⁻ , abgeschätzt aus Säure-Titration [mol/l]
TAC _{Laug}	<i>total anorganic carbon</i> , HCO ₃ ⁻ , abgeschätzt aus Laugen-Titration [mol/l]
TS	Trockensubstanz [%]
V	Volumen
VFA	<i>volatile fatty acids</i> , flüchtige organische Säuren (FOS) [mol/l]
W	Wassersäule
WS	Weizenschrot
ZS	Zuckerrübenschnitzel

1. Allgemeine Einleitung

Durch die finanziellen Anreize des Erneuerbare-Energien-Gesetzes hat die Bedeutung der Biogaserzeugung in der Landwirtschaft in den vergangenen Jahren stark zugenommen. Insbesondere für Regionen geprägt durch einerseits ländliche Gebiete mit Tierhaltung, andererseits hohen Bevölkerungsdichten und entsprechendem Energiebedarf, sowie einem Anfall vergärungswürdiger Reststoffe, ist dieser Betriebszweig von zunehmender ökologischer wie ökonomischer Bedeutung. Die Gewinnung von Biogas und dessen Nutzung durch Verstromung und Kraft-/Wärmekopplung bei gleichzeitiger Verwertung von Reststoffen und nachwachsenden Rohstoffen (Nawaro) sind eine zunehmend bedeutsame Einnahmequelle für landwirtschaftliche Betriebe. Gülle als landwirtschaftlicher Reststoff stellt hierbei ein geeignetes Grundsubstrat für diese Form der Kovergärung dar.

Aufgrund steigender Substratpreise wächst jedoch der wirtschaftliche Druck auf Landwirte. Um die Rentabilität einer Anlage zu gewährleisten, muss der Gärprozess optimal eingestellt und die Methanerträge maximiert werden. Aus diesem Grunde kommt einer kosteneffektiven und zuverlässigen Prozessüberwachung eine stetig wachsende Bedeutung in der Sicherung der Prozessstabilität zu. Unter Prozessstabilität wird hierbei verfahrenstechnisch eine gleichmäßige Gasproduktion und -zusammensetzung bei gleichmäßiger Leistungsabgabe verstanden. Biochemisch bedeutet Prozessstabilität ein stabiles Fließgleichgewicht der Vorgänge innerhalb der anaeroben Abbaukette.

Der Gärprozess selbst ist komplex, so dass dessen Beurteilung Landwirte vor Probleme stellen kann. Eine der gravierendsten Betriebsstörungen auf Biogasanlagen bildet in diesem Zusammenhang die Versauerung des Reaktors. Im Folgenden wird der Begriff Prozessstörung mit dem der Versauerung synonym verwendet. Eine Versauerung erfolgt, wenn im Reaktor prozessimmanent zu viele organische Säuren gebildet werden und dadurch der pH-Wert so weit absinkt, dass die methanogenen Bakterien inaktiviert werden. Die Versauerung eines Biogasreaktors bedeutet für den betreibenden Landwirt einen großen wirtschaftlichen Verlust. Sie kann die Entleerung und Neubefüllung des Reaktors und den mehrwöchigen Neustart des Gärprozesses notwendig machen. In dieser Zeit erwirtschaftet die Anlage keinen Gewinn. Im Gegenteil entstehen dem Landwirt neben dem Verdienstausschlag durch die Versauerung hohe Kosten durch den Abtransport des Gärrestes und den Antransport des Impfmateri als. Daher gilt es aus ökonomischer Sicht Prozessstörungen dieser Größenordnung zu vermeiden.

Aus diesem Grund ist die Suche nach einem aussagekräftigen, sowie leicht und zuverlässig quantifizierbaren Parameter zur Kontrolle der Prozessstabilität notwendig. Derzeit werden hierfür vor allem pH-Wert, CH_4/CO_2 -Verhältnis im Biogas, organische Säuren und HCO_3^-

Pufferkapazität bestimmt. Die Verfahren zur Bestimmung reichen von komplexen Labormethoden (Gaschromatographie/GC, High Pressure Liquid Chromatography/HPLC), über kostenintensive Gasanalysegeräte bis hin zu einer Reihe von Titrationsmethoden. Jedoch besteht Bedarf an einer preiswerten, zuverlässigen und einfach durchführbaren Methode zur Überwachung der Prozessstabilität vor Ort.

1.1 Grundlagen des anaeroben Abbaus

Im Verlauf des anaeroben Abbauprozesses werden organische Stoffe bei Temperaturen zwischen 20 °C bis 50 °C und unter Sauerstoffabschluss zu brennbarem Methan (CH₄) vergoren. Daneben werden Kohlendioxid (CO₂), Wasser und Spurengase, wie z.B. Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃), elementarer Stickstoff (N₂) und Wasserstoff (H₂), erzeugt. Während der Vergärung wird der in den Substraten vorhandene Kohlenstoff in vier Abbauschritten zu Biogas umgesetzt (Abb. 1.1).

Im ersten Abbauschritt, der **Hydrolyse**, werden die komplexen organischen Makromoleküle (Kohlenhydrate, Proteine, Fette) durch Exoenzyme verschiedener Bakteriengattungen (*Clostridium*, *Enterococcus*, *Bacteroides*) in ihre Monomere (Monosaccharide, Aminosäuren, kurzkettige Fettsäuren) aufgespalten (GERARDI 2003). Der optimale pH-Bereich der hydrolytischen Bakterien liegt bei pH 5-6. Cellulose und Lignin können von den Enzymen nicht gespalten werden.

Mit der **Acidogenese** (Säurebildung) beginnt der eigentliche Gärprozess. Die entstandenen Monomere werden von weiteren Bakterien aufgenommen und metabolisiert. Stoffwechselprodukte dieser Phase sind v.a. kurzkettige Fettsäuren (Propion-, Butter-, Valeriansäure u.a.), CO₂, H₂, sowie in kleineren Mengen auch Alkohole, Schwefelwasserstoff (H₂S) und Milchsäure (EDER und SCHULZ 2006). Das pH-Optimum dieser, sowie der nächsten Phase liegt bei ca. pH 4-6. Ein hoher H₂-Partialdruck erhöht den Anteil an Propion- und Buttersäure, ein niedriger den der Essigsäure (GRAF 1999). **Propion-** (CH₃CH₂COOH) und **Buttersäuregärung** (CH₃CH₂CH₂COOH) stellen Nebenabbauwege zur CH₄-Bildung dar. Beide Säuren sind unmittelbare Vorstufen für ca. 70 % der Essigsäure. Die Umwandlung der beiden Säuren zu CH₄ beruht auf zwei separaten Abbauschritten (u.a. durch *Syntrophobacter wolinii*). Diese Reaktionen können nur bei niedrigem H₂-Partialdruck und geringen Konzentrationen an Ameisensäure ablaufen. Demzufolge sind Anreicherungen von Propion- und Buttersäure Anzeichen einer Prozessüberlastung im Reaktor (HILL et al. 1987; GERARDI 2003). Dabei gilt Propionsäure als die organische Säure mit dem höchsten toxischen Potential (< 5 mg/l/0,2 mmol/l, GERARDI 2003). Auf der Grundlage von Literaturangaben und Daten aus Laborversuchen nennt HILL et al. (1987) darüber hinaus erhöhte Essigsäuregehalte (> 800 mg/l) und ein

Propion-/Essigsäure-Verhältnis von $> 1,4$ als sichere Indikatoren (90 %) für eine bevorstehende Prozessstörung.

Während der **Acetogenese** (Essigsäurebildung) werden die gebildeten Stoffwechselprodukte von acetogenen Bakterien (*Acetobacterium*, *Syntrophomonas*) zu vorwiegend Acetat und H_2 , sowie in kleinen Mengen zu Ameisensäure umgewandelt (KLEMM 2004). Acetat bildet die wichtigste Grundlage zur Bildung von CH_4 in der nächsten Phase. Wird der gebildete H_2 durch die Methanogenese nicht verstoffwechselt, führt der erhöhte H_2 -Partialdruck zur Hemmung der Acetogenese.

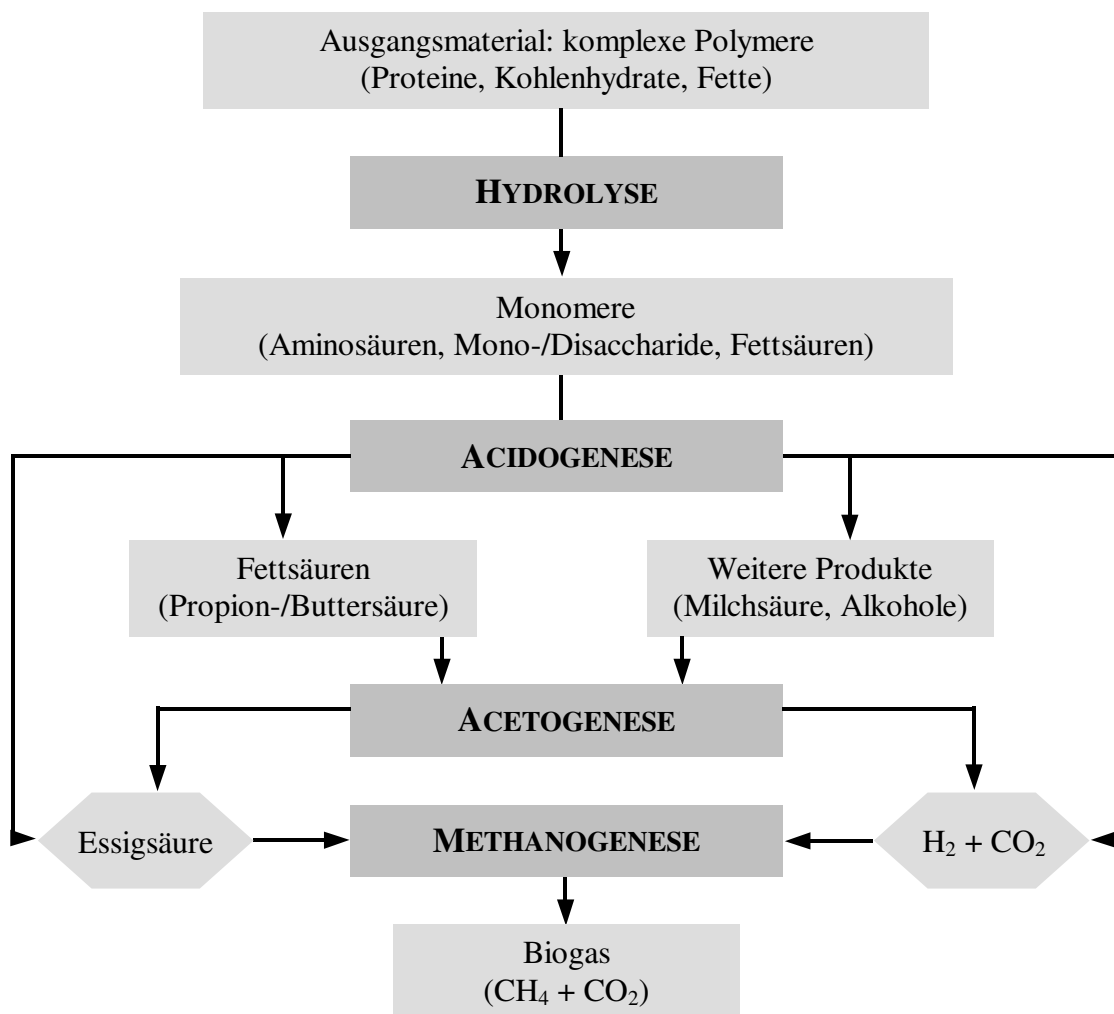
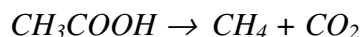


Abb. 1.1.: Schematische Darstellung des anaeroben Abbauprozesses.

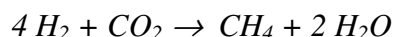
Im letzten Schritt, der **Methanogenese** (Methanbildung), metabolisieren methanogene Archaeobakterien (*Methanococcus*- und *Methanobacterium*-Arten) Acetat oder entstandenes CO_2 und H_2 zu CH_4 , CO_2 und Wasser. Die Methanogenese stellt den Prozessschritt dar, der am sensibelsten auf Veränderungen der Prozessbedingungen (Temperatur, pH, H_2 -Partialdruck) reagiert und somit am störungsanfälligsten ist. Das pH-Optimum der Methanspezies liegt bei 6,6 - 7,5. Die Generationszeiten methanogener Bakterien liegen zwischen 3 Tagen bei 35 °C und 50 Tagen bei 10 °C (GERARDI 2003). Aufgrund dieser

vergleichsweise langsamen Reproduktionszeit sind zum vollständigen Abbau der organischen Substanz im Biogasreaktor hohe hydraulische Verweilzeiten notwendig. Im Milieu eines Biogasreaktors existieren zwei verwandte Stoffwechselwege:

acetotrophe Methanogenese (Anteil an Methanbildung ca. 70 %, Gattung *Methanosarcina*):



hydrogenotrophe Methanogenese (Anteil an Methanbildung ca. 30 %, Gattungen *Methanococcus*, *Methanobacterium*, *Methanomicrobium*):



Bei der acetotropen Methanbildung entstehen CH_4 und CO_2 im Verhältnis 1:1, während hydrogenotrophe Methanbakterien kein CO_2 bilden. Aufgründessen liegt der Gesamt- CH_4 -Anteil im Biogas in der Regel $> 50 \%$, d.h. das CH_4/CO_2 -Verhältnis ist > 1 .

In einstufigen Biogasanlagen laufen die vier Abbauschritte gleichzeitig in einem Fermenter ab. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensansprüche der Bakterienfraktionen muss für die Bedingungen im Reaktor ein Kompromiss gefunden werden, der eine maximale Abbaugeschwindigkeit ermöglicht. Dabei wird die Gesamtabbaurate von der Methanogenese, dem langsamsten Teilschritt, limitiert.

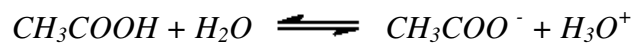
1.2 Einflussfaktoren auf den anaeroben Gärprozess

1.2.1 Die Rolle der organischen Säuren

Kurzkettige Fettsäuren (auch: Carbonsäuren, flüchtige organische Säuren/FOS, *volatile fatty acids/VFA*) sind wichtige Zwischenprodukte des anaeroben Substratabbaus und bilden die metabolische Vorstufe zu CH_4 und CO_2 . Läuft der Gärprozess stabil, stehen Produktion und Verstoffwechslung der VFA in einem Gleichgewicht. Bei eingeschränkter methanogener Aktivität, z.B. aufgrund von NH_3 - bzw. H_2S -Hemmung oder Spurenelementmangel, werden Essigsäure, sowie die in den beiden vorgelagerten Prozessen entstehenden höheren Fettsäuren nicht weiter zu CH_4 abgebaut, sondern reichern sich im Fermenter an (MCCARTY 1964; BOONE et al. 1980; PULLAMMANAPPALLIL et al. 2001). Die dadurch hervorgerufene pH-Absenkung wirkt hemmend auf den Gärprozess (HILL 1982). Aufgrund der pH-abhängigen Konversion von Acetat zu Essigsäure steigt die Hemmwirkung mit sinkendem pH-Wert. Dies kann zur Versauerung des Reaktors führen (Acidose). Die Konzentration der VFA kann demnach als Stabilitätsindikator für die Belastung eines Gärprozesses dienen (KASPAR und WUHRMANN 1978; HILL und BOLTE

1987; AHRING et al. 1995). Dabei ist es nicht möglich allgemein gültige kritische VFA-Gehalte zu definieren, da jedes Vergärungssystem hinsichtlich seiner Substratzusammensetzung und Betriebsweise spezifisch ist und somit Prozessdaten nicht auf andere Systeme übertragbar sind (ANGELIDAKI und AHRING 1993; AHRING et al. 1995). Darüber hinaus weist die Biozönose im Reaktor eine bedingte Adaptionsfähigkeit für höhere VFA-Konzentrationen auf und aufgrund höherer pH-Werte können in Praxisanlagen häufig auch höhere VFA-Mengen toleriert werden.

Die einzelnen VFA bilden pH-abhängige Puffersysteme (Abb. 1.2), z.B. das Essigsäure/Acetat-System:



Aufgrund ihres pK_s -Wertes (Tab. 1.1) liegen die VFA im Reaktor in der Regel deprotoniert vor. Der von Ihnen abgedeckte Pufferbereich $< \text{pH } 5,5$ ist für die Stabilität des anaeroben Gärprozesses nicht von Belang. Die Pufferwirkung der VFA kann jedoch durch titrimetrische Verfahren zu deren Quantifizierung und somit zur Prozesskontrolle genutzt werden. Die für die Prozesskontrolle eines Biogasreaktors relevanten VFA und ihre pK_s -Werte sind in Tab. 1.1 zusammengefasst.

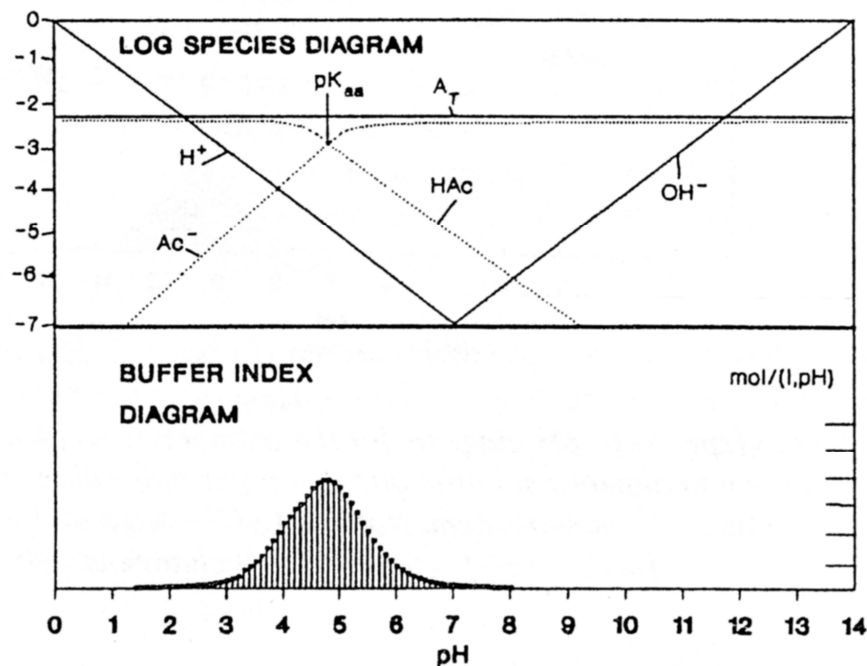


Abb. 1.2: Hägg-Diagramm des Acetat/Essigsäure-Puffersystems: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Puffersystems in Abhängigkeit vom vorliegenden pH-Wert. (aus: MOOSBRUGGER et al. 1992).

Tab. 1.1.: Anzahl der C-Atome und pK_s-Werte der häufigsten VFA im Überblick

Name	Anzahl/C- Atome	pK _s -Wert
Essigsäure	2	4,74
Propionsäure	3	4,85
n-Buttersäure	4	4,82
Buttersäure	4	4,82
n-Valeriansäure	5	4,82
Valeriansäure	5	4,82

1.2.2 Das HCO₃⁻/CO₃²⁻-Puffersystem

Puffersysteme verhindern ein Absinken des pH-Wertes bei vermehrter Säureproduktion (H⁺-Ionen werden neutralisiert). Aus diesem Grund wirken sich insbesondere bei hohen Pufferkonzentrationen erst sehr hohe Säurekonzentrationen auf den pH-Wert aus (MCCARTY 1964; GERARDI 2003). Pufferkapazität kann definiert werden als die Menge starker Säure oder Lauge, die benötigt wird, um den pH-Wert um eine Einheit zu verschieben. Die Einheit der Pufferkapazität ist mol/l.

Der in der vorliegenden Studie untersuchte Hydrogencarbonat-/Carbonatpuffer spielt für die Aufrechterhaltung des mikrobiellen pH-Optimums im Biogasreaktor eine entscheidende Rolle (MCCARTY 1964; POWELL und ARCHER 1989; SWITZENBAUM et al. 1990; MOOSBRUGGER et al. 1992; SOMMER und HUSTED 1995a). Er liegt als Hauptpuffersystem in Gülle vor und neutralisiert die prozessimmanent gebildeten organischen Säuren (*volatile fatty acids*, VFA), wie v.a. Essig-, Propion- und Buttersäure. Da es sich um ein offenes Puffersystem handelt, nimmt die HCO₃⁻-Pufferkapazität im Verlauf der Pufferung ab.

Die zweifach protonenbindende Wirkung des Carbonatpuffers beruht auf den pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen zwischen Carbonat (CO₃²⁻) und Hydrogencarbonat (HCO₃⁻), sowie zwischen Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) und Kohlensäure (H₂CO₃) (Abb. 1.3). Die Kohlensäure liegt zu 99 % in Form von CO₂ und Wasser vor.



Die pK_s-Werte der beiden Reaktionen liegen bei 10,45 (CO₃²⁻/HCO₃⁻), bzw. 6,52 (HCO₃⁻/H₂CO₃). Da der pH-Wert in anaeroben Systemen in der Regel < 8 liegt, sind die CO₃²⁻-Konzentrationen vernachlässigbar gering (ROZZI und BRUNETTI 1981; ROZZI und LABELLARTE 1984; ROZZI et al. 1985; ROZZI et al. 1994). Bei einem Absinken des pH-

Wertes verschiebt sich das Gleichgewicht auf Seite der unbeständigen Kohlensäure, die zu HCO_3^- und CO_2 zerfällt.

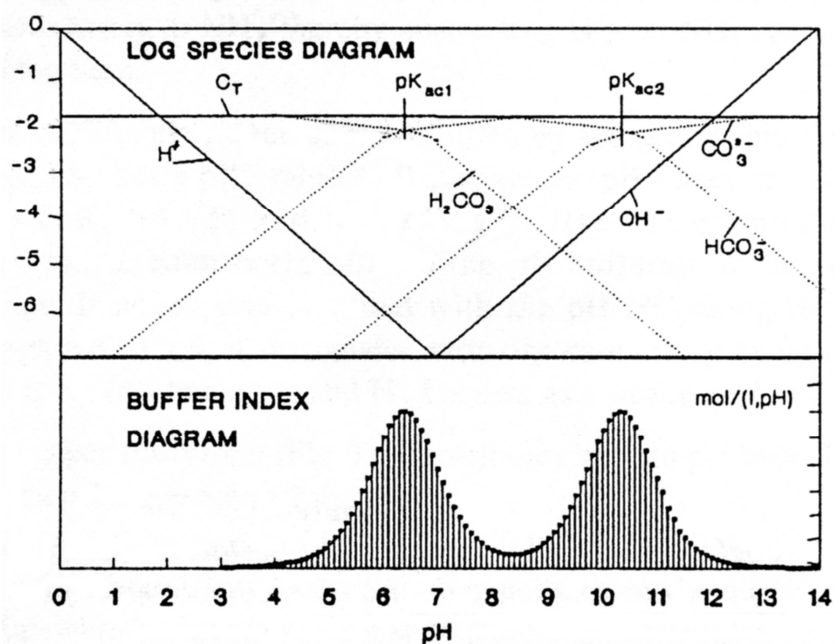


Abb. 1.3: Hägg-Diagramm des Carbonat/Hydrogencarbonat-Puffersystems: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Puffersystems in Abhängigkeit des vorliegenden pH-Wertes (aus: MOOSBRUGGER et al. 1992).

In der vorliegenden Untersuchung wurde von der Annahme ausgegangen, dass in dem in Biogasanlagen vorherrschenden pH-Bereich von ca. 7,5 das HCO_3^- -Puffersystem zwischen 72,5 - 97,25 % in Form von HCO_3^- vorliegt (Abb. 1.3, ROZZI und LABELLARTE 1984; ROZZI et al. 1985). Die hohe durchschnittliche Konzentration dieser Spezies (ca. 0,1-0,2 mol/l, eigene Daten) und die Tatsache, dass der pK_s -Wert (pH 6,52) nahe am pH-Optimum der methanogenen Bakterien (pH 6,6 - 7,5) liegt, macht den Carbonatpuffer zum wichtigsten Puffer im Gärprozess.

Durch Ansäuerung ist es möglich das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Kohlensäure zu verschieben (ROZZI und BRUNETTI 1981). Als Maß der HCO_3^- -Pufferkapazität kann somit entweder die hierfür notwendige Säuremenge (Titration), oder das Volumen des freigesetzten CO_2 dienen (ROZZI und LABELLARTE 1984; ROZZI et al. 1985; MOOSBRUGGER et al. 1992; LAHAV und MORGAN 2004).

Titration

Der Titration liegt die Tatsache zugrunde, dass die Konzentrationen verschiedener Puffersysteme über die bis zu einem definierten pH-Wert verbrauchten Mengen Säure bzw. Lauge abgeschätzt werden können (MOOSBRUGGER et al. 1992; SOMMER und HUSTED 1995b; LAHAV und MORGAN 2004).

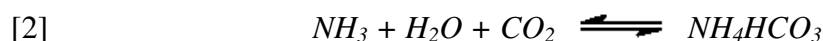
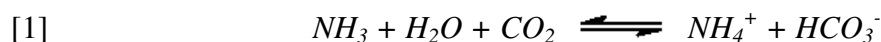
In der Biogaspraxis ist zur Prozessüberwachung die sog. FOS/TAC-Titration weit verbreitet. Es handelt sich um eine Zweipunkt-Titration bis pH 5 und pH 4,4. Dabei soll die erste Endpunkt-Titration bis pH 5 die HCO_3^- -Pufferkapazität (*total anorganic carbon*, TAC), die zweite die Konzentration flüchtiger, organischer Säuren (FOS) quantifizieren (Kap. 2.1.2, S. 18). Der aus den beiden Konzentrationen ermittelte Quotient soll ab einer Größenordnung $> 0,3$ auf eine Prozessstörung hinweisen (RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006).

Volumetrische Bestimmung

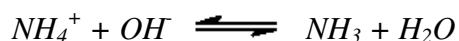
Bei der volumetrischen Methode werden vorhandene Carbonate durch Zugabe einer starken Säure zu CO_2 umgesetzt (Kap. 2.1.1, S. 15). Das Volumen des freigesetzten CO_2 wird anschließend gemessen und daraus der Carbonatgehalt errechnet. Diese Methode wurde ursprünglich zur Bestimmung des Carbonatgehaltes in Böden entwickelt und von ROZZI und BRUNETTI (1981) zur HCO_3^- -Bestimmung in Gärresten adaptiert und bis zur Automation weiterentwickelt (ROZZI und LABELLARTE 1984; ROZZI et al. 1994). Darüber hinaus stellt die Messung der durch die CO_2 -Ausgasung entstehenden Druckdifferenz eine Variation dieser Methode dar (ROZZI et al. 1985). Potentielle Interferenz durch VFA liegt im Bereich der methodenimmanenten Messungengenauigkeit (ROZZI und BRUNETTI 1981; ROZZI und LABELLARTE 1984; ROZZI et al. 1994). Der Einfluss von H_2S wurde nicht untersucht.

1.2.3 Das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem

Beim anaeroben Abbau von Proteinen entstehen Aminosäuren. Das bei deren Abbau freiwerdende Ammoniak (NH_3) reagiert mit Wasser und CO_2 entweder zu Ammonium (NH_4^+) und Hydrogencarbonat (HCO_3^-) [1] oder zu Ammoniumhydrogencarbonat (NH_4HCO_3) [2].



Das Gleichgewicht zwischen NH_4^+ und NH_3 ist pH-abhängig (pK_s 9,25).



Es verschiebt sich mit sinkendem pH-Wert auf die Seite des NH_4^+ , wobei Hydroxidionen (OH^-) freigesetzt werden (Abb. 1.4). Mit steigendem pH-Wert entsteht verstärkt undissoziiertes NH_3 , das toxisch auf die Biozönose wirkt. Zur Vermeidung einer NH_3 -

Toxizität sollten dem Fermenter daher möglichst geringe N-Frachten zugeführt und ein pH-Wert < 8 angestrebt werden.

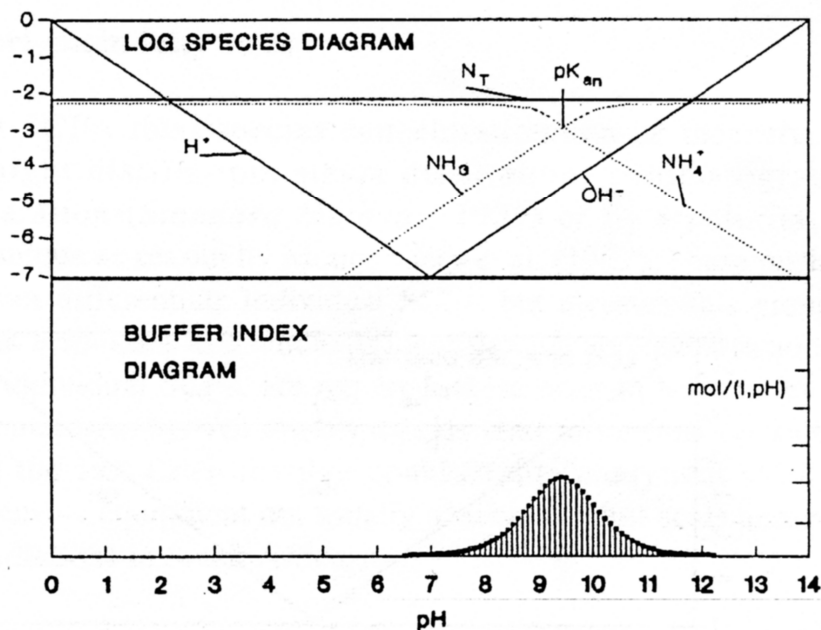


Abb. 1.4: Hägg-Diagramm des Ammonium/Ammoniak-Puffersystems: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Puffersystems in Abhängigkeit des vorliegenden pH-Wertes (aus: MOOSBRUGGER et al. 1992).

Aufgrund der vollständigen Dissoziation bei pH-Werten < 6 spielt das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem für die Pufferung der organischen Säuren im Fermenter nur eine untergeordnete Rolle (LAHAV und MORGAN 2004).

Bei pH-Werten darüber jedoch führt NH_3 durch die Bildung von NH_4HCO_3 zu einer Erhöhung der Gesamtpufferfähigkeit eines Biogasreaktors (Löslichkeit 220g l^{-1} , bei $20\text{ }^\circ\text{C}$) (ALBERTSON 1961; MCCARTY 1964; GEORGACAKIS et al. 1982). GEORGACAKIS et al. (1982) untersuchten die Pufferung in Laborreaktoren mit Schweinegülle und stellten fest, dass ein stabiler Gärprozess von dem Gleichgewicht zwischen HCO_3^- - und NH_3 -Pufferung abhängig ist. Abb. 1.5 veranschaulicht wie steigende VFA-Konzentrationen (I A-C) sowohl die HCO_3^- -Pufferkapazität (II A-C), als auch die $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Pufferkapazität (III A-C) negativ beeinflussen und aufgrund des Verbrauchs an Gesamtpufferkapazität durch die Pufferung der Säuren zum Absinken des Reaktor-pH-Wertes, d.h. zur Versauerung des Reaktors, führen können (1-4).

NH_4HCO_3 reagiert bei Säurezugabe ebenso wie HCO_3^- unter Bildung von CO_2 und Wasser.



Daher wird im Folgenden zwischen HCO_3^- und NaHCO_3 nicht mehr differenziert, sondern von HCO_3^- -Pufferkapazität gesprochen.

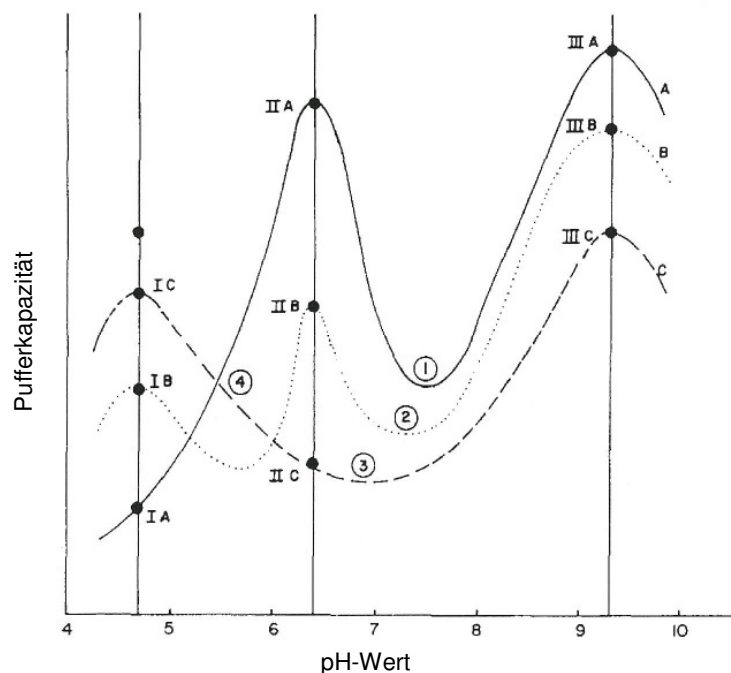


Abb. 1.5: Drei Prozessstabilitäts-Szenarien (A, B, C) der Reaktor-Pufferkapazität und pH-Wert-Stabilität (1 bis 4) aufgrund von Veränderungen in den Hauptpuffersystemen $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ (II) und $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (III) durch vermehrte VFA-Produktion (I), (adaptiert aus: GEORGACAKIS et al. 1982).

1.2.4 Hemmstoffe

Bei Hemmstoffen handelt es sich in der Regel um Stoffe, die in zu hoher Konzentration toxisch auf die Biozönose wirken und den Abbauprozess negativ beeinflussen. Allgemein lässt sich unterscheiden zwischen Stoffen, die durch das Substrat eingebracht werden können (z.B. Antibiotika, Schwermetalle, Desinfektions- und Pflanzenschutzmittel), und solchen, die als Zwischenprodukte in den einzelnen Stufen der Vergärung entstehen (z.B. NH_3 , H_2S , organische Säuren und Wasserstoff). In der Regel sind die Acetat- und Methanbildner eher von Hemmungen betroffen als die Bakterien der Hydrolyse (GUJER und ZEHNDER 1983). Aus diesem Grunde führen Hemmungen häufig zu VFA-Anreicherung und einem erhöhten Versauerungsrisiko. Im Folgenden sollen die für diese Untersuchung relevanten Hemmstoffe im Detail dargestellt werden.

Die toxische Wirkung von **Ammoniak** (NH_3) auf den anaeroben Gärprozess ist seit langem bekannt und gehört zu den bestuntersuchten Prozesshemmungen (MCCARTY 1964). Die Löslichkeit von NH_3 in Wasser liegt bei 541 g/l (20 °C). Aufgrund seines pK_s -Wertes von 9,25 und des in Biogasanlagen üblicherweise vorliegenden pH-Wertes um pH 7,5-8 liegt der größte Teil des $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystems dissoziiert in Form von NH_4^+ und daher toxisch unwirksam vor (Abb. 1.4). Mit steigendem pH-Wert erhöht sich jedoch auch die NH_3 -Konzentration. Mit steigender Temperatur nimmt die Toxizität von NH_3 ebenfalls zu,

so dass thermophil betriebene Biogasanlagen (ca. 50 °C) stärker Gefahr laufen eine NH₃-Toxizität zu entwickeln (ANGELIDAKI und AHRING 1994). Vermutlich aufgrund dieser Einflussfaktoren lassen die Literaturangaben eine eindeutige Angabe toxischer Grenzwerte kaum zu. Es werden Werte von 40 mg/l NH₃ (0,0025 mol/l) in unangepassten Biozönosen (KROISS und PLAHL-WABNEGG 1983; GERARDI 2003) bis zu 700-1500 mg/l (0,04-0,09 mol/l) in adaptierten Systemen genannt (ANGELIDAKI und AHRING 1993; ANGELIDAKI und AHRING 1994; GERARDI 2003). Die Adaptationsfähigkeit der methanogenen Mikroorganismen an hohe NH₃-Konzentrationen spielt bei der Festlegung von Grenzwerten eine große Rolle und ist detailliert untersucht worden (VAN VELSEN 1979; KOSTER 1986; ANGELIDAKI und AHRING 1994). Eine Toxizität stellt sich in der Regel erst bei substratbedingt hohen Stickstofffrachten ein (> 3 g/l NH₄-N). NH₃-Hemmung ist reversibel (KOSTER und LETTINGA 1988).

NH₃ hemmt die metabolische Aktivität der acetotrophen Methanbakterien (HUNIK et al. 1990). Der dadurch verursachte Anstieg der Essigsäuregehalte kann zum Absinken des pH-Wertes führen und die Hemmung abschwächen (MCCARTY 1964).

Die durch **Schwefelwasserstoff (H₂S)** hervorgerufene Hemmung wird durch das undissoziiert vorliegende H₂S in der Flüssigphase verursacht (HILTON und OLESZKIEWICZ 1988; ISA et al. 1988; MCCARTNEY und OLESZKIEWICZ 1991). Schwermetall-gebundene Sulfide werden dagegen ausgefällt und sind unschädlich für den Gärprozess. In hohen Konzentrationen können Sulfide durch Fällung essentieller Spurenelemente zu Mangelerscheinungen führen (GERARDI 2003). Hohe H₂S-Konzentrationen werden zum größten Teil durch Proteinabbau und Sulfatreduktion innerhalb des Reaktors bedingt (GERARDI 2003).

Chemisch gesehen steht H₂S mit dem Hydrogensulfid-Anion HS⁻ in einem pH-abhängigen Gleichgewicht (pK_s 7,05):



Die toxisch wirksame, undissoziierte Form nimmt mit sauren pH-Werten zu (Abb. 1.6). Die Löslichkeit von H₂S in Wasser beträgt 4,1 g/l (20 °C, 1 bar). Die toxisch wirksame H₂S-Konzentration in der Flüssigphase ist demnach primär abhängig von der Gesamt-Sulfidkonzentration und dem pH-Wert. Daher ist es für die Vorbeugung von H₂S-Toxizität von großer Bedeutung eintragsbedingte Schwefelfrachten zu minimieren. In der Literatur werden Toxizitätsgrenzen zwischen 85 mg/l und 250 mg/l gelösten H₂S angegeben (MCCARTY 1964; KOSTER et al. 1986; POLOMSKI 1998; GERARDI 2003; ANTRANIKIAN 2006).

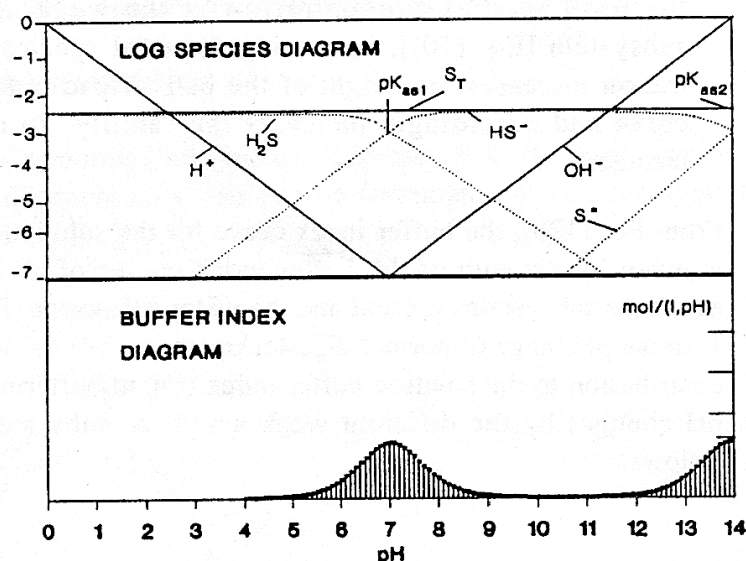


Abb. 1.6: Hägg-Diagramm des $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ -Puffersystems: Doppelt-logarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse des Puffersystems in Abhängigkeit des vorliegenden pH-Wertes (aus: MOOSBRUGGER et al. 1992).

Obwohl hydrogenotrophe Methanbakterien am anfälligsten sind für H_2S -Toxizität (KOSTER et al. 1986; GERARDI 2003), führt die Hemmung der acetotrophen Bakterien durch den Anstieg der Essigsäurekonzentration zu schwerwiegenderen Konsequenzen für den Gärprozess (MEYER-JENS et al. 1995). Diese Form der Hemmung ist reversibel. Durch Zugabe von Eisen-II-Chlorid kann H_2S durch Fällung aus der Flüssigphase entfernt werden (GERARDI 2003). Als Resultat sinken die Essigsäuregehalte (KROISS und PLAHL-WABNEGG; MEYER-JENS et al. 1995). Darüber hinaus kann H_2S durch die Rezirkulation von gereinigtem Biogas aus der Flüssigphase gestrippt werden (HILTON und OLESZKIEWICZ 1987; GERARDI 2003).

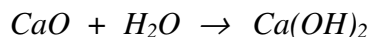
1.2.5 Basisch wirkende Additive zur Stabilisierung des Gärprozesses

Die gängige Reaktion, um einer beginnenden Versauerung entgegenzuwirken, ist die Reduzierung der täglichen Faulraumbelastung, um den methanogenen Bakterien den Abbau der angereicherten VFA zu ermöglichen (EFFENBERGER et al. 2007). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Zugabe basisch wirkender Additive, wie Calciumoxid (Branntkalk, CaO), Calciumhydroxid (Löschkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) oder Calciumcarbonat (CaCO_3) (EFFENBERGER et al. 2007). Aufgrund ihrer basischen Eigenschaften heben, bzw. stabilisieren sie den pH-Wert im Reaktor und verhindern eine Inaktivierung der methanogenen Bakterien. In den hier beschriebenen Versuchen kamen CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaCO_3 zum Einsatz.

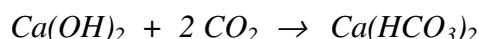
CaO wird bei hohen Temperaturen (800-1400 °C) aus CaCO_3 gebrannt:



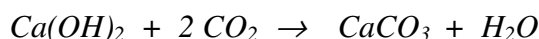
Es reagiert mit Wasser stark exotherm zu **Ca(OH)₂**:



Die Löslichkeit von CaO in Wasser liegt bei 1,65 g/l (20 °C), die des Ca(OH)₂ bei 1,7 g/l (20 °C). Wird Ca(OH)₂ einem Reaktor im pH-Bereich 6,5-6,6 zugegeben, reagiert es unter pH-Wert-Anhebung mit CO₂ zum gut löslichen Calciumhydrogencarbonat (Ca(HCO₃)₂) (MCCARTY 1964; GERARDI 2003):



Ab einer kritischen Konzentration der HCO₃⁻-Pufferkapazität zwischen 500-1000 mg/l, sowie bei pH-Werten > 6,5 reagiert Ca(OH)₂ darüber hinaus mit CO₂ zu **CaCO₃** (MCCARTY 1964; BARBER 1978; GERARDI 2003):



Aufgrund seiner geringen Löslichkeit von 0,014 g/l (20 °C) fällt CaCO₃ im Reaktor fast vollständig als Feststoff aus. In Säure löst sich CaCO₃ vollständig zu CO₂, Ca²⁺ und Wasser:



Aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Wasser spielt CaCO₃ bei der Pufferung organischer Säuren und der Stabilisierung des pH-Wertes im Reaktor kaum eine Rolle (MCCARTY 1964; BARBER 1978).

Die Einsatzmenge der Additive kann über die VFA-Konzentration im Reaktor abgeschätzt werden (SAWYER et al. 1954; GERARDI 2003). Beim Einsatz großer Mengen CaO und Ca(OH)₂ auf Biogasanlagen sollte auf eine gute Vermischung der Additive mit dem Gärsubstrat geachtet werden, da es aufgrund der exothermen Reaktion des CaO zu Schädigungen am Fermenter oder dem Eintragungssystem kommen kann und die Gefahr einer thermischen Abtötung mikrobieller Biomasse besteht (SAWYER et al. 1954; MCCARTY 1964; BARBER 1978; GERARDI 2003).

Darüber hinaus kann durch die Reaktion mit CO₂ ein Unterdruck im Reaktor entstehen, der ebenfalls zu Beschädigungen, und durch Eindringen von O₂ zu toxischen Effekten für die Biozönose führen kann (SAWYER et al. 1954; MCCARTY 1964; BARBER 1978). Bei nicht ausreichender Durchmischung reagieren CaO-Verklumpungen unvollständig durch Bildung von „CaO-Einschlüssen“ (pers. Kommunikation, BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E.V.). Die Außenseite reagiert dabei unmittelbar bei Kontakt mit Wasser wobei eine wasserundurchlässige Kruste entsteht, die eine Reaktion des innenliegenden Materials verhindert.

1.3 Zielsetzungen

In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, ob eine volumetrische Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität in Gärrest möglich ist und ob sie den Gärprozess landwirtschaftlicher Biogasanlagen in ausreichendem Maße charakterisiert, um beginnende Prozessstörungen frühzeitig zu detektieren. Zu diesem Zweck sollen in semi-kontinuierlichen Laborreaktoren durch überhöhte Faulraumbelastungen Prozessstörungen induziert und das Verhalten der HCO_3^- -Pufferkapazität dokumentiert werden. Mögliche Einflussfaktoren (Substratwahl, prozessstabilisierende Additive) werden dabei in das Versuchsdesign integriert und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die volumetrische Methode, sowie den Gärprozess bewertet.

In einem zweiten Schritt soll ein Prototyp eines Schnelltests zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität entwickelt und auf Praxisanlagen getestet werden.

Folgende Fragen sollen geklärt werden:

1. Wie verhält sich die HCO_3^- -Pufferkapazität im Falle einer Reaktorversauerung und welche Wechselwirkungen bestehen mit anderen Prozessparametern (pH-Wert, organische Säuren)? Ist die HCO_3^- -Pufferkapazität unter solchen Bedingungen als alleiniger Parameter zur Prozesssteuerung geeignet?
2. Ist es möglich den in Gärrest vorliegenden Carbonatpuffer volumetrisch vollständig zu quantifizieren? Und kann auf der Grundlage einer volumetrischen Carbonatpuffer-Bestimmung ein robuster und einfach zu handhabender Schnelltest entwickelt werden, der es Betreibern erlaubt diese Analyse vor Ort selbst durchzuführen? In einem solchen Falle könnten aufwändige und kostenintensive Laboranalysen minimiert werden.
3. Können basisch wirkende Additive (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) den Gärprozess im Falle einer Prozessstörung stabilisieren? Dies würde Betreibern im Falle einer Prozessstörung mehr Zeit für Gegenmaßnahmen verschaffen.
4. Führt die Zugabe der Additive zu einer Verfälschung der Säure-titrimetrischen und volumetrischen Carbonatbestimmung? Würde die Titration mit Lauge in einem solchen Fall eine adäquate Alternative darstellen? Dies würde es Betreibern auch bei einer Zugabe basisch wirkender Additive ermöglichen, kostengünstig titrimetrisch Prozessanalyse durchzuführen.

2. Allgemeine Mess- und Analysemethoden

2.1 Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität

2.1.1 Volumetrische Bestimmung (TAC_{vol})

Grundlage dieser Messmethode ist das pH-abhängige Gleichgewicht zwischen den Spezies des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystems. Das in einer Probe vorhandene Hydrogencarbonat (HCO_3^-) lässt sich durch Zugabe einer starken Säure in Kohlensäure (H_2CO_3) umwandeln ($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), wobei das dabei freigesetzte CO_2 unter Berücksichtigung der Einflüsse von Druck und Temperatur volumetrisch bestimmt werden kann. Zu diesem Zweck wurde die Scheibler-Methodik zur volumetrischen Bestimmung des Carbonatgehaltes in Böden für die Messung von Gärrest adaptiert. Die auf diese Weise ermittelte HCO_3^- -Pufferkapazität wird im Folgenden als TAC_{vol} bezeichnet.

Abb. 2.1 zeigt eine schematische Darstellung der Scheibler-Apparatur. Das graduierte U-Rohr (1) der Apparatur ist mit einer Skalierung (ml) versehen und mit einem austauschbaren Probengefäß aus Glas (2) verbunden (Duran, Fa. Schott, Mainz). Als Sperrflüssigkeit dient Leitungswasser, das mit Salzsäure auf pH 3 angesäuert wurde, um ein Lösen von CO_2 auszuschließen.

Durchführung

Fermenterinhalt (10 g) wird abgewogen und in das Probengefäß (2) gebracht. Das Gefäß wird umgehend verschlossen, um CO_2 -Verluste durch Ausgasung zu minimieren. Die Scheibler-Apparatur wird durch zwei Hähne (3) gasdicht verschlossen. Mit Hilfe einer handelsüblichen 10 ml-Spritze wird durch den mit einem Septum ausgestatteten Schraubverschluss des Probengefäßes 10 ml HCl (5 %) eingespritzt. Vorversuche haben gezeigt, dass diese Menge ausreicht, um das gesamte vorhandene HCO_3^- zu CO_2 umzusetzen. Anschließend wird das Gefäß kreisend geschwenkt, um die Reaktion zu beschleunigen.

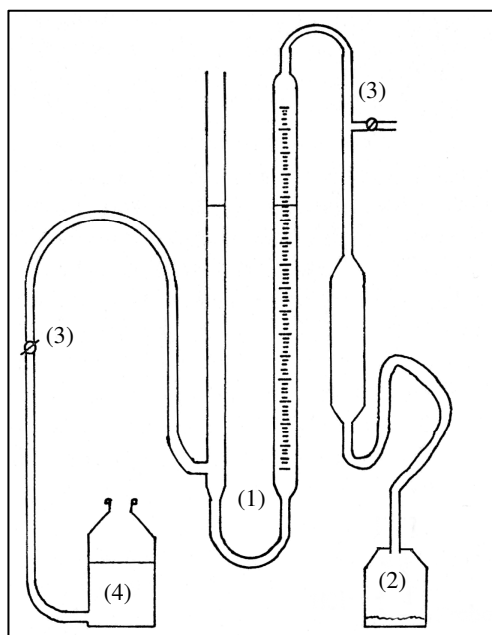


Abb. 2.1: Apparatur zur quantitativen Carbonatbestimmung nach C. Scheibler. (Abb. verändert aus: SCHLICHTING und BLUME 1966).

Dabei muss eine Erwärmung des Gefäßes durch Handwärme vermieden werden, da dies zu einer Ausdehnung des Gases im Messsystem und zu einer Verfälschung der Messwerte führt. Um den Druck der Wassersäule des linken U-Rohres auszuschalten, wird abschließend Flüssigkeit aus dem linken Rohrende in das Gefäß mit Sperrflüssigkeit (4) abgelassen und die Füllstände nivelliert. Nach vollständigem Abschluss der CO_2 -Entwicklung (ca. 4-5 min) kann die Menge des freigesetzten Gases unter Abzug der hinzugefügten Salzsäuremenge auf der Skala abgelesen werden (alle Messungen $n = 3$).

Luftdruck und Umgebungstemperatur nehmen Einfluss auf die Dichte des Gases im System. Daher wurden zur späteren Korrektur der Messwerte, d. h. zur Umrechnung auf Normbedingungen (273 K, 1013 mbar), täglich Luftdruck und Umgebungstemperatur dokumentiert. Es handelt sich bei allen dargestellten Ergebnissen um korrigierte Werte. Die Umrechnung von Milliliter in mol/l erfolgte mit Hilfe des Allgemeinen Gasgesetzes, in dem 1 Mol idealen Gases unter Normbedingungen einem Volumen von 22,414 l entspricht.

Zur Validierung der Messmethode wurden Eichreihen ($n = 3$) mit NaHCO_3 (Fa. Roth, Karlsruhe) durchgeführt. Dazu wurde NaHCO_3 in den Konzentrationen 0,05 / 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 / 0,6 und 0,8 mol/l in die Probengefäße eingewogen (TS = 99,6 %). NaHCO_3 reagiert unmittelbar bei Kontakt mit Wasser oder Luftwasserdampf, so dass es durch die Entstehung von CO_2 zu einem Konzentrationsverlust gekommen wäre. Daher erfolgte die Einwaage unmittelbar vor der Messung ($n = 5$) und das Probengefäß wurde sofort verschlossen. Auf eine Zugabe von Wasser wurde aus den gleichen Gründen verzichtet. Die in Abb. 2.2 dargestellte exemplarische Eichgerade zeigt die mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,9176 hohe Genauigkeit der Scheibler-Apparatur.

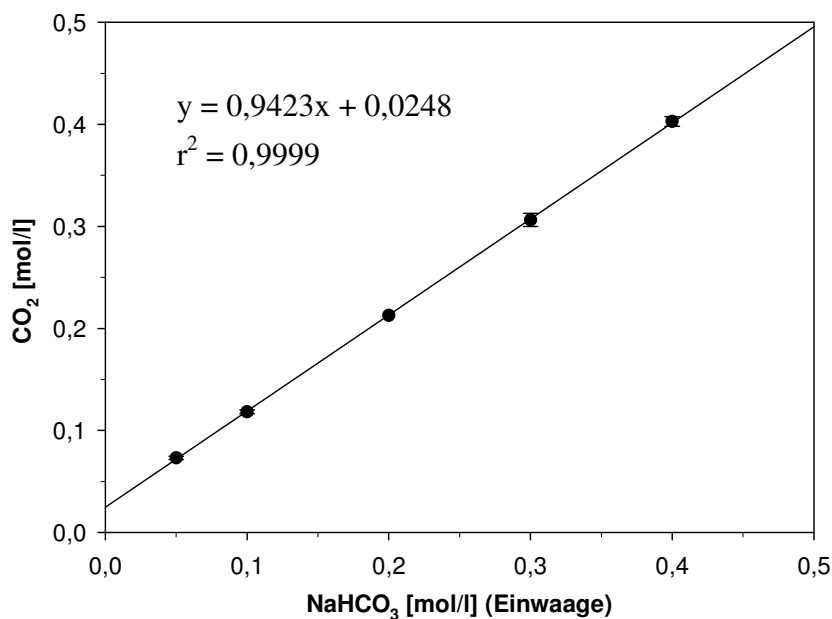


Abb. 2.2: Mit NaHCO_3 erstellte Eichgerade der Scheibler-Apparatur.

Im Bereich hoher NaHCO_3 -Gehalte kommt es zu Unterschätzungen der Konzentration, im Bereich niedriger NaHCO_3 -Gehalte zu Überschätzungen.

Zur Überprüfung des Einflusses der Vorbehandlung auf die volumetrische Messung wurden Proben der Reaktoren 1-4 des Gärversuchs 1 sowohl nach Zentrifugation, als auch unzentrifugiert gemessen (Abb. 2.3 a). Da die Abweichung der Messergebnisse innerhalb eines Toleranzbereiches von 5 % liegt, wurde die Methode als geeignet befunden. An Vergleichsmessungen aus Gärversuch 2 konnte gezeigt werden, dass Sieben als Vorbehandlung ebenfalls geeignet ist (Abb. 2.3 b). Daher und aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den aus vorbehandelten Proben ermittelten Titrationsdaten, stammen alle graphisch dargestellten Messwerte von zentrifugierten, bzw. gesiebten Proben.

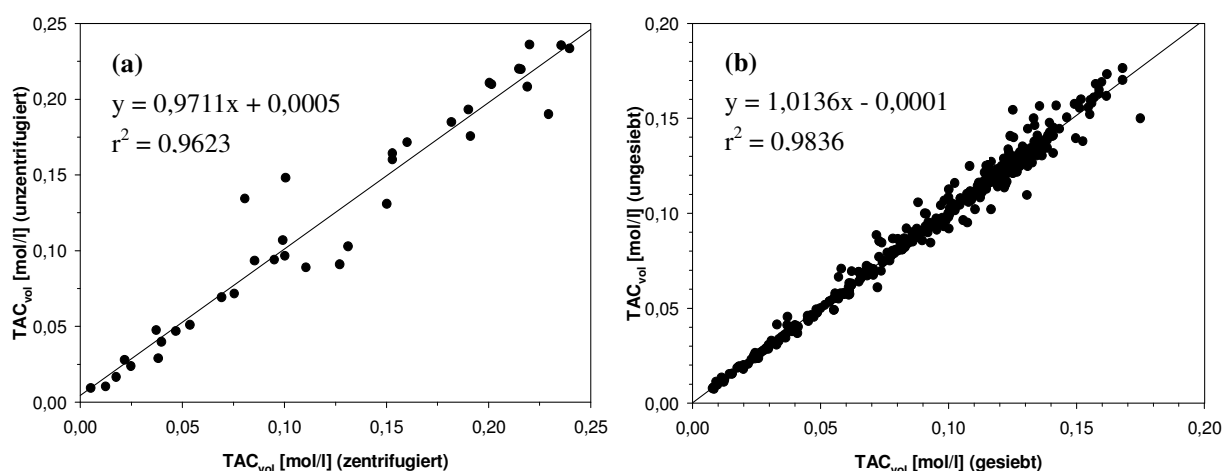


Abb. 2.3 a/b: Volumetrische HCO_3^- -Bestimmung (TAC_{vol}). (a) Korrelation zwischen zentrifugierten und unzentrifugierten Proben aus Gärversuch 1 zur Überprüfung des Einflusses der Zentrifugation ($n = 77$), sowie (b) aller gesiebten und ungesiebten Proben aus Gärversuch 2 ($n = 366$).

2.1.2 Titration (TAC_{5,5}/FOS_{3,5} und TAC₅/FOS_{4,4})

Zur Überprüfung und Absicherung der volumetrisch gewonnenen Ergebnisse wurde als Referenzsystem die Titration eingesetzt, bei der die pH-Entwicklung unter Säure- bzw. Laugenzugabe beobachtet wird. Automatisierte Titration (Dosimat 665, Fa. Metrohm, Herisau/CH, Titrator, Fa. Schott, Mainz) erfolgte bei einer Dosierate von 0,3 ml/min bzw. 0,5 ml/min mit 0,5 M Schwefelsäure (H₂SO₄) bis pH 2,5. Online-Datenerfassung erfolgte über pH-Elektroden (Sensolyt SE, WTW, Weilheim) und pH-Meter (pH340/340i, WTW, Weilheim) mit ACHAT-Software (WTW, Weilheim).

Durch die Zugabe basisch wirkender Additive (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃) in Gärversuch 3 verlor die Titration mit Säure an Aussagekraft hinsichtlich der vorliegenden HCO₃⁻-Puffermenge. Daher wurden Proben dieses Versuchs nicht nur mit 0,5 M Schwefelsäure, sondern auch mit 0,5 ml/min 1 M Natronlauge (NaOH) bis pH 12 titriert.

Proben des ersten Gärversuchs wurden vor der Titration zentrifugiert (10.000 g, 20 min, 6 °C, Beckman Avanti J-20) und verdünnt (1:1, A. dest.). Proben des zweiten und dritten Gärversuchs wurden gesiebt (Porengröße 0,5 cm) und anschließend verdünnt (1:1, A. dest.). Die Pufferwirkung des destillierten Wassers wurde aufgrund seines geringen Ionengehaltes ignoriert und die zur Verdünnung benötigte Menge Wasser nicht in die unten dargestellte Rechnung mit einbezogen. Pufferkurven wurden nach Gleichung 1 berechnet.

$$\frac{\Delta mol}{l \times \Delta pH}$$

Gleichung 1: Berechnung der Pufferkurven

Dabei sind:

Δmol : Säure-/Laugenzugabe pro Dosierschritt

l : Volumen des titrierten Gärsubstrates

ΔpH : pH-Änderung pro Dosierschritt

Der Titrationsauswertung liegt die Tatsache zugrunde, dass die Konzentrationen verschiedener Puffersysteme über die bis zu einem definierten pH-Wert verbrauchten Mengen Säure bzw. Lauge abgeschätzt werden können (MOOSBRUGGER et al. 1992; SOMMER und HUSTED 1995b; LAHAV und MORGAN 2004). Den relevanten pH-Bereichen zentral ist der pK_s-Wert des jeweiligen Puffersystems, also der pH-Bereich, in dem die beteiligten Spezies im pH-abhängigen Konzentrationsgleichgewicht vorliegen. Dabei ist zu beachten, dass es im pH-Bereich 5-5,5 zu einer partiellen Überschneidung zwischen HCO₃⁻- und VFA-Puffersystem kommt, der zu Über-, bzw. Unterschätzungen der jeweiligen Parameter führen kann (Abb. 2.4, GEORGACAKIS et al. 1982; RIPLEY et al. 1986). Der Art der Titrationsauswertung kommt demnach eine wichtige Rolle zu.

Das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem kann bei der Titration mit Säure aufgrund seines hohen Dissoziationsgrades bei pH-Werten um 7,5 unberücksichtigt bleiben (MOOSBRUGGER et al. 1992; LAHAV und MORGAN 2004). Bei der Auswertung der Titration mit Lauge bis zum pH-Wert 12 hingegen wird das Puffersystem aufgrund seines pK_s -Wertes von 9,25 vollständig mit erfasst (Abb. 2.4). Daher wurde in der vorliegenden Untersuchung der NH_4 -N-Gehalt im Gärsubstrat mit Hilfe des Quantofix-N-Volumeters (Kap. 2.2.3, S. 25) regelmäßig bestimmt und die ermittelte Konzentration von der titrierten Laugenmenge subtrahiert.

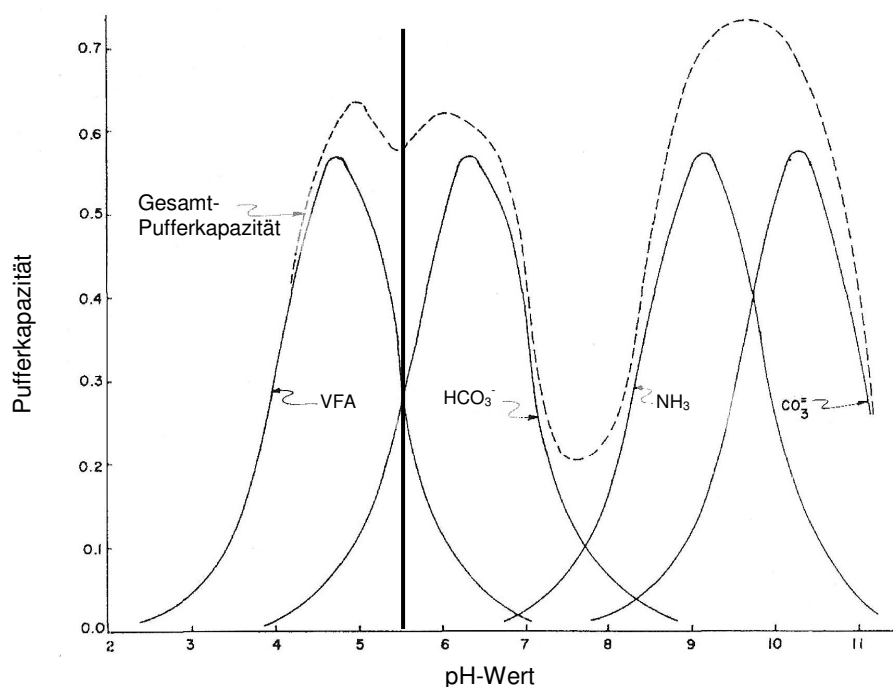


Abb. 2.4: Pufferbereiche der Pufferkapazitäten des VFA-, HCO_3^- - und $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystems. Die vertikale Linie verdeutlicht den Überschneidungspunkt des VFA- und HCO_3^- -Puffersystems bei ca. pH 5,5-5,6. Bei der Titration mit Lauge bis pH 12 wird das $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem vollständig mit erfasst. Adaptiert aus: GEORGACAKIS et al. 1982.

Auswertung: $\text{TAC}_{5,5}/\text{FOS}_{3,5}$

Die Literatur dokumentiert zahlreiche Auswertemethoden für Titration mit Hilfe definierter pH-Bereiche (DILALLO und ALBERTSON 1961; RIPLEY et al. 1986; POWELL und ARCHER 1989; SWITZENBAUM et al. 1990; MOOSBRUGGER et al. 1992; MOOSBRUGGER et al. 1993; LAHAV und MORGAN 2004). Auf dieser Grundlage und der in den Batch-Versuchen gewonnenen Daten über das Verhalten des Carbonatpuffers bei hohen Faulraumbelastungen leiteten wir folgende pH-Bereiche zur Quantifizierung der beiden Spezies des Carbonatpuffers und das VFA-System ab (Tab. 2.1).

Als Sattelpunkt bei der Bestimmung von $\text{TAC}_{\text{Lauge}}$ wurde das jeweilige pH-Wert-Minimum nach Überschreiten des Maximums der Pufferkapazität bei ca. pH 10,45 (pK_s) definiert. $\text{TAC}_{\text{Lauge}}$ wurde um NH_4 -N bereinigt.

Tab. 2.1: pH-Bereiche des HCO_3^- - und VFA-Puffersystems für die Abschätzung der HCO_3^- -Pufferkapazität und VFA aus Titrationen.

Spezies	Bezeichnung	pK _s	pH-Bereich
CO_3^{2-}	TAC _{Lauge}	10,45	pH 8 – Sattelpunkt (ca. pH 10,5-11)
HCO_3^-	TAC _{5,5}	6,52	Ausgangs-pH – pH 5,5
VFA	FOS _{3,5}	4,75	pH 5,5 – pH 3,5

Auswertung: $TAC_5/FOS_{4,4}$ (FOS/TAC)

Die Auswertung nach der FOS/TAC-Methode ist die derzeit auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen gängigste Titrationsauswertung. Bei dem FOS/TAC-Wert handelt es sich um das Verhältnis von dem titrimetrisch ermittelten Gehalt an VFA (flüchtige organische Säuren: FOS), zum Gesamtgehalt anorganischen Kohlenstoffs (*total anorganic carbon*: TAC) (JENKINS et al. 1983; RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006). Das vom Ausgangs-pH bis 5 (TAC) und von pH 5 bis pH 4,4 (FOS) benötigte Volumen 0,05 M H_2SO_4 wird in empirisch ermittelte Gleichungen (2) und (3) eingesetzt. Das Ergebnis der FOS- und TAC-Gehalte wird in mg/l CaCO_3 angegeben. Der Quotient selbst ist demzufolge einheitenlos.

Ursprünglich bezieht sich die FOS/TAC-Auswertemethode auf ein zuvor zentrifugiertes Probenvolumen von 20 ml, das mit 0,05 M H_2SO_4 titriert wird. Der abweichenden Titrationsdurchführung wird durch Einbeziehung der tatsächlich verwendeten Probenmenge Rechnung getragen. Zur Unterscheidung von TAC_{5,5} und FOS_{3,5} sollen die hier beschriebenen Parameter im Folgenden als TAC₅ und FOS_{4,4} bezeichnet werden.

$$TAC_5 = \frac{20 [ml]}{V_{probe} [ml]} \times G_{TAC} \times 250$$

Gleichung 2: Berechnung des TAC₅

$$FOS_{4,4} = \left(\frac{20 [ml]}{V_{probe} [ml]} \times G_{FOS} \times 1,66 - 0,15 \right) \times 500$$

Gleichung 3: Berechnung des FOS_{4,4}

Dabei sind:

V_{Probe} : das in dieser Untersuchung verwendete Probenvolumen in Milliliter

G_{TAC} : der titrimetrisch ermittelte TAC₅-Gehalt in Milliliter 0,05 M H_2SO_4

G_{FOS} : der titrimetrisch ermittelte FOS_{4,4}-Gehalt in Milliliter 0,05 M H_2SO_4

Die Wirkung von Probenlagerung

Zur Untersuchung des Einflusses von Lagerung auf das Carbonatpuffersystem wurden Proben aliquotiert und als Referenz ohne Lagerung titriert, sowie für 4 Tage bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert (+ 20 °C, + 4 °C, - 18 °C) und anschließend titriert (Abb. 2.5, Tab. 2.2). Der Versuch wurde zweimal durchgeführt. Es wird deutlich, dass die Lagerung im Kühlschrank (+ 4 °C) mit 5,2 % HCO₃⁻-Verlust zwar den geringsten Einfluss nahm, jedoch alle Lagerungsarten HCO₃⁻-Verluste verursachten. Aus diesem Grund wurde auf eine Probenlagerung vor der Titration verzichtet.

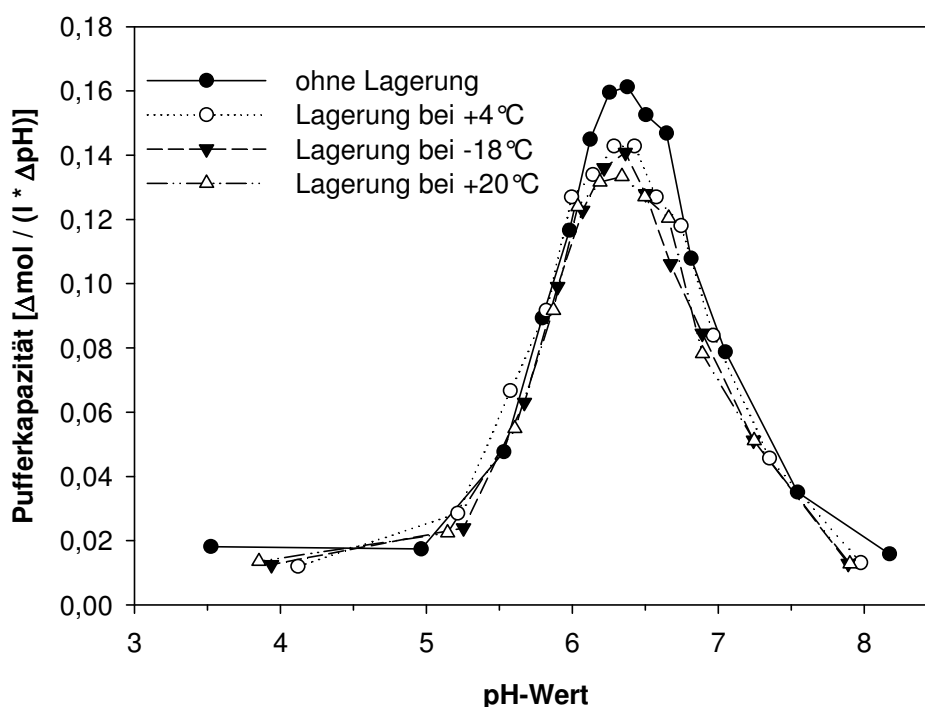


Abb. 2.5: Exemplarische Pufferkurven aus dem zweiten Versuch zur Überprüfung des Einflusses von Lagerung auf die Pufferkapazität von Gärrest. Dargestellt ist die Pufferkurve der Referenzprobe (ohne Lagerung), sowie die der gelagerten Aliquots.

Tab. 2.2: HCO₃⁻-Puffermengen der verschiedenen Lagerungsvarianten, abgeschätzt aus den Titrationen beider Versuche.

Lagerungsvariante:	ohne Lagerung	+ 4°C	- 18°C	+ 20°C
Versuch:				
Versuch 1	0,225	0,215	0,185	0,190
Versuch 2	0,238	0,225	0,210	0,210
Mittelwerte	0,232	0,220	0,198	0,200
HCO₃⁻-Verlust [%]		5,2	14,7	13,8

2.2 Weitere Analysemethoden

2.2.1 Gasqualität und Gasquantität

Produziertes Biogas wurde täglich hinsichtlich Menge (Trommelgaszähler Fa. Ritter, Bochum) und Zusammensetzung (Infrarot-Deponiegasmonitor Fa. Ansyco, Karlsruhe) analysiert. Alle Schlauchverbindungen zwischen den Geräten bestanden aus gasdichten Teflonschläuchen (PTFE, Fa. Roth, Karlsruhe). Neben CH₄- und CO₂- wurden auch O₂-Gehalte im Biogas bestimmt. O₂ kann potentiell mit dem Substrat eingetragen werden. Da der O₂-Anteil während der Versuche jedoch zu keinem Zeitpunkt über 0,8 % anstieg, wurde davon ausgegangen, dass er keinen Einfluss auf den Verlauf der Vergärung nahm. Daher werden diese Daten nicht gezeigt. Wasserdampfkorrektur erfolgte mit Hilfe eines Gaskühlers (Cooler ECM, Fa. M&C), der das Gas auf + 4 °C abkühlte und ihm so durch Kondensation den größten Teil des Wassers entzog. Der Messfehler belief sich dabei auf ca. 0,6 % und wurde bei der Gasauswertung vernachlässigt. Die wöchentliche Kalibrierung des Deponiegasmonitors erfolgte mit externem Kalibriergas (39,9 % CO₂, 60,1 % CH₄, Fa. Praxair, Düsseldorf).

Zur Umrechnung der Gasmenge auf Normbedingungen (273 K, 1013 mbar) wurde täglich der Luftdruck (mbar) erfasst und ein Korrekturfaktor errechnet. Aufgrund konstanter Raumtemperatur im Labor wurde die Gastemperatur als konstant angenommen (21 °C). Die Umrechnung auf Normbedingungen wurde nach Gleichung 4 vorgenommen.

$$V_{N/d} = \frac{V_{Gas}}{Z_h} \times 24 \times K_T \times K_L$$

Gleichung 4: Umrechnung des Biogases auf Normbedingungen

Dabei sind:

- V_{Gas} : gemessenes, unkorrigiertes Biogasvolumen
- Z_h : Zeitdifferenz zwischen den Messungen in Stunden
- K_T : Temperatur-Korrekturfaktor (273 K / 294 K)
- K_L : Luftdruck-Korrekturfaktor (aktueller Luftdruck [mbar] / 1013 mbar)

2.2.2 Fettsäureanalytik

Gärrestproben der kontinuierlichen Gärversuche und der Praxisstudien wurden zur Messung sechs organischer Säuren (Tab. 1.1) an einem für Säureanalytik ausgestatteten Gaschromatographen wie folgt aufbereitet (LOREY 2007):

- Zentrifugation zur Entfernung grober Feststoffe (10.000 g, 8 °C, 20 min, Beckman Avanti J-20)
- Ansäuerung (1:1) mit 0,1 mol/l Phosphorsäure (85 % reinst, Fa. Roth, Karlsruhe)
- Zentrifugation zur Entfernung feiner Feststoffe (10.000 g, 8 °C, 20 min, Beckman Avanti J-20)
- Mikrofiltration (Rotilabo Spritzenvorsatzfilter: Nylon/0,45 µm, Fa. Roth, Karlsruhe)

Die technischen Daten und Parameter des Gaschromatographen sind in Tab. 2.3 zusammengefasst.

Tab. 2.3: Technische Daten und Parameter des Gaschromatographen

Gerätetyp	Shimadzu GC-9A
Detektor	Flammenionisations-Detektor (FID)
Säule	Phenomenex Kapillarsäule Zebron ZB-FFAP
Gasdrücke	Trägergas: Helium 5.0: 6 bar (Injektor: 2 bar, Säule: 4 bar) Wasserstoff: 0,7 bar Synthetische Luft: 0,4 bar
Split	54 ml/min
Temperaturen	Säulenofen: 90-120 °C Injektor: 200 °C
Autosampler	HT300A 110-vial liquid Autosampler

Standards wurden aus Stammlösungen der Einzelsäuren (Fa. Roth, Karlsruhe) im Labor angesetzt. Die Kalibrierfunktionen der Säuren zeigten in allen Konzentrationsbereichen einen linearen Verlauf (Abb. 2.6 a-f). Alle Messungen erfolgten mit 3 Messparallelen. Standards wurden nach jeweils 21 Messungen (= 7 Proben) gemessen, um eine Anpassung der Kalibrierung über die Zeit vornehmen zu können.

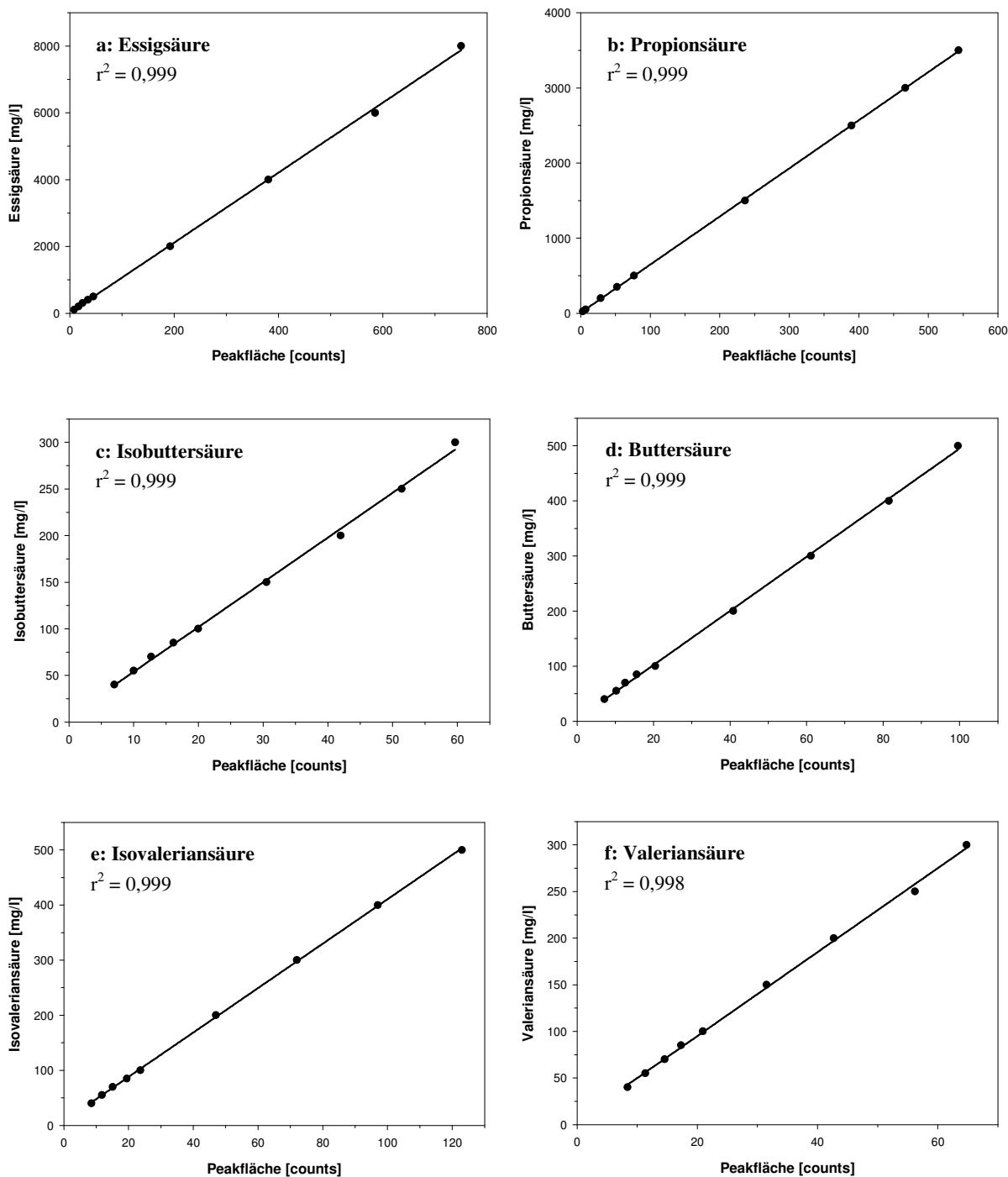


Abb. 2.6 a-f: Kalibrierfunktionen für (a) Essigsäure, (b) Propionsäure, (c) Isobuttersäure, (d) Buttersäure, (e) Isovaleriansäure und (f) Valeriansäure. Beziehung zwischen Peakfläche [counts] und Konzentration [mg/l].

Im Folgenden werden Essigsäureequivalente (EQ_{HAc}) als Summe der auf die molare Masse von Essigsäure normierten Konzentrationen aller 6 gemessenen organischen Säuren angegeben.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden hoch und niedrig konzentrierte Proben (< 500 mg/l, ~ 3000 mg/l) jeweils sechsfach aliquotiert, die Aliquots aufbereitet und

doppelt gemessen. Die ermittelten Variationskoeffizienten (CV) sind in Tab. 2.4 dargestellt. Messabweichungen fielen im höheren Konzentrationsbereich deutlich geringer aus als im niedrigeren. Insgesamt lag die Schwankungsbreite zwischen 9,16 % (Essigsäure) und 11,48 % (Isovaleriansäure).

Tab. 2.4: Variationskoeffizienten (CV) [%] der Reproduzierbarkeitsüberprüfung für den Gaschromatographen zur Fettsäureanalytik von Gärsubstraten mit zwei unterschiedlich hohen VFA-Konzentrationen (n = 6).

Säuren Konzentration	HAc	Prop	IsoB	Butter	IsoVal	Val
	CV [%]					
> 3000mg/l	4,02	2,11	2,93	3,17	3,50	5,07
< 500mg/l	13,47	15,17	15,67	17,19	17,88	11,48
Gesamt	9,16	9,36	9,59	10,72	11,48	7,78

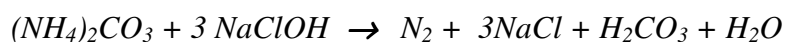
Zur Absicherung des Einflusses der Probenrückstellung bei -18 °C wurden Proben sowohl vor dem Einfrieren als auch nach dem Auftauen aufbereitet und vergleichend gemessen. Die Lagerungszeit bei -18 °C betrug 2 Monate. Es ergaben sich abhängig von der untersuchten Säure Abweichungen in der Konzentration zwischen 4,30 % und 7,03 % (Tab. 2.5). Dieses Ergebnis deutet auf einen geringen Einfluss des Einfrierens auf die Konzentration organischer Säuren hin.

Tab. 2.5: Variationskoeffizienten (CV) [%] des Versuchs zur Überprüfung des Einflusses von Lagerung bei -18°C auf die Zusammensetzung organischer Säuren in Gärsubstrat.

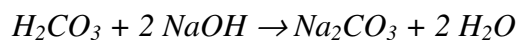
Säuren	HAc	Prop	IsoB	Butter	IsoVal	Val
CV [%]	7,03	6,31	4,96	4,30	5,55	4,53

2.2.3 NH₄-N-Bestimmung

Die Ermittlung des Ammoniumstickstoffgehaltes erfolgte mit Hilfe des Quantofix-N-Volumeters (Fa. RIMU, Königsbrunn). Nach dem Prinzip der volumetrischen Messung wird in einem luftdichten System der Ammoniumstickstoff im Gärrest durch eine Natriumhypochloridlösung in N₂ umgewandelt (KLASSE 1988):



Die Kohlensäure (H_2CO_3) würde im sauren Milieu zu Wasser und CO_2 zerfallen. Um eine Verfälschung des Messergebnisses durch das CO_2 zu vermeiden, ist Natronlauge ein zusätzlicher Bestandteil der Reaktionslösung:



Das bei der Messung entstehende N_2 verdrängt Wasser aus dem Gerätesockel in ein skaliertes Steigrohr ($kg\ NH_4-N/m^3$). Der Aufbau des Messsystems entspricht derjenigen des Schnelltests (vgl. Kap. 4.2.1, S. 81). Die Durchführung der Messung weicht lediglich in der Probenmenge (100 ml) von der des Schnelltests ab.

Die Messung erfasst primär den Stickstoff, der in Form von NH_4^+ im Substrat vorliegt. Darüber hinaus werden leicht verfügbare Aminoverbindungen, wie z.B. Aminosucker, umgesetzt. Dies kann bei hohen Konzentrationen dieser Verbindungen zu leichten Überschätzungen des Messergebnisses führen. Andere Formen anorganischen Stickstoffs werden nicht erfasst.

2.2.4 NH_3 - und H_2S -Bestimmung

Ammoniak (NH_3) kann auf der Grundlage seiner Abhängigkeit vom pH-Wert aus der gemessenen NH_4-N -Konzentration nach Henderson-Hasselbalch errechnet werden (Gleichung 5).

$$[NH_3] = 10^{(-pK_s + pH)} \times [NH_4 - N]$$

Gleichung 5: Berechnung der NH_3 -Konzentration in der Flüssigphase

Dabei ist:

$[NH_3]$: die Konzentration an NH_3 (mol/l)

$[NH_4-N]$: die Konzentration an NH_4-N (mol/l)

pK_s : negativ dekadischer Logarithmus der Gleichgewichtskonstante beider Spezies (NH_3 und NH_4^+)

pH : der pH-Wert zum fraglichen Zeitpunkt

Die **Schwefelwasserstoff (H_2S)**-Bestimmung erfolgte mit Dräger-Röhrchen (0,2-7 Vol.-%, Fa. Dräger, Lübeck) in der Gasphase. Mit Hilfe einer Einhandpumpe ($V = 100\ ml$) wird eine Gasprobe durch das mit einem gasspezifischen Indikator gefüllte Röhrchen gesaugt. Zur Quantifizierung sind die Röhrchen längsseitig skaliert. Die Stoffkonzentration kann der Ausdehnung der Indikatorreaktion entsprechend auf der Skala abgelesen werden.

Zur Berechnung der H_2S -Konzentration in der Lösung (H_2S_{diss}) muss sowohl der relevante pH-Wert, als auch die dimensionslose Henry-Konstante zugrundegelegt werden.

Das Henry'sche Gasgesetz besagt, dass die Konzentration eines Gases in einer Flüssigkeit direkt proportional zum Partialdruck des entsprechenden Gases über der Flüssigkeit ist. Die Proportionalität wird durch die Henry-Konstante ausgedrückt. Sie beträgt für H₂S $K_{H_2S} = 0,439$ bei 30 °C und 1 bar (KOSTER et al. 1986). Damit ergibt sich auf der Grundlage der Henderson-Hasselbalch-Gleichung für die näherungsweise Berechnung der H₂S_{diss} Gleichung 6.

$$[H_2S_{diss}] = H_2S_{gas} \times K_{H_2S} \times 10^{(pK_s - pH)}$$

Gleichung 6: Berechnung der H₂S-Konzentration in der Flüssigphase (H₂S_{diss}).

Dabei ist:

H_2S_{gas} : die H₂S-Konzentration gemessen in der Gasphase

2.2.5 TS/oTS-Bestimmung

Zur Bestimmung der Trockensubstanz (TS) wurden die Substrate, bzw. Gärrückstände bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach Gleichung 7 wurde die Trockensubstanzkonzentration in Masseprozent im Material berechnet.

$$TS [\%] = \frac{m_{Auswaage} [g]}{m_{Einwaage} [g]} \times 100$$

Gleichung 7: Berechnung der Trockensubstanz

Der Anteil der organischen Trockensubstanz (oTS) gibt Aufschluss über den organischen, d.h. den vergärbaren, Anteil des Substrates, bzw. der Trockensubstanz. Zur Bestimmung wurde das getrocknete Material bei 550 °C in einem Muffelofen (Fa. Heraeus, Hanau) bis zur Gewichtskonstanz verglüht. Gleichung 8 diente zur Ermittlung der oTS.

$$oTS [\%] = \frac{m_{Einwaage} [g] - m_{Auswaage} [g]}{m_{Einwaage} [g]} \times 100$$

Gleichung 8: Berechnung der organischen Trockensubstanz

3. Untersuchungen zum Verhalten des HCO_3^- -Puffersystems bei hohen Faulraumbelastungen

3.1 Einleitung

Die Prozessstabilität landwirtschaftlicher Biogasanlagen beruht zu einem großen Teil auf der Pufferfähigkeit der verwendeten Substrate. Das Carbonat-Puffersystem ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystem) stellt hierbei aufgrund seiner vergleichsweise hohen Konzentrationen das Hauptpuffersystem im Reaktor dar (MOOSBRUGGER et al. 1992; SOMMER und HUSTED 1995a; LAHAV und MORGAN 2004). Es steht jedoch mit den organischen Säuren (VFA) und dem $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystem in einem pH-abhängigen Gleichgewicht.

In den hier präsentierten Versuchen sollte die Eignung des HCO_3^- -Puffersystems als Parameter zur Beurteilung der Prozessstabilität landwirtschaftlicher Biogasanlagen untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde die Scheibler-Methodik zur volumetrischen Bestimmung des Carbonatgehaltes in Böden für die Messung von Gärrest adaptiert. Zur Validierung wurde sie sowohl mit der in der Biogaspraxis gängigen FOS/TAC-Auswertung, als auch mit einer hergeleiteten Auswertemethodik von Säure- und Laugentitration in Beziehung gesetzt.

Des Weiteren wurde der Effekt basisch wirkender Additive (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) auf den Gärprozess im Falle einer Prozessstörung untersucht, sowie der Einfluss, den diese Zugaben auf die praxisüblichen Prozesskontrollmethoden ausüben.

3.2 Aufbau und Durchführung der Gärversuche

Die Eignung der HCO_3^- -Pufferkapazität als Maß für die Stabilität des Gärprozesses wurde unter Normal- und Extrembelastungen in Laborreaktoren untersucht und die Ergebnisse zur Entwicklung eines Schnelltests verwendet. Hierbei wurden Kleinanlagen (Batch- sowie semi-kontinuierliche Reaktoren) verwendet, welche die Nachbildung praxisnaher Betriebsbedingungen erlauben. Zur Simulation von Prozessstörungen wurden die Reaktoren hohen Faulraumbelastungen ausgesetzt, die zur Akkumulation von organischen Säuren (VFA) und zum Verlust von HCO_3^- -Pufferkapazität führen sollten. Als

Faulraumbelastung wird die täglich zugeführte Menge organischer Trockensubstanz (g) pro Liter aktivem Gärvolumen definiert. Als Substrate kamen solche zum Einsatz, die auch auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen Verwendung finden. Es wurden Substrate mit hoher Energiedichte ausgewählt, die aufgrund guter mikrobieller Verfügbarkeit zu starken Belastungen des Gärprozesses führen sollten.

3.2.1 Batch-Gärversuche

Kleinreaktoren mit 5 l Volumen wurden mit 3 l Gärückstand (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, Bad Sassendorf) befüllt und mit Silikonöl-Schaumstop (Wacker Chemie AG) versehen, um ein Aufschäumen des Substrates bei hohen Faulraumbelastungen zu verhindern. Als Kosubstrate kamen Weizenschrot, Sonnenblumenöl, Corn Cob Mix (CCM) und Rapsextraktionsschrot in den Faulraumbelastungen 7,5, 15, 22, 40 und 45 g oTS l⁻¹ Gärückstand zum Einsatz. Nach Hinzufügen der jeweiligen Menge Kosubstrat wurden die Reaktoren verschlossen und deren Gasraum mit N₂ (Fa. Praxair, Düsseldorf) gespült, um Luftsauerstoff zu entfernen. Die Inkubation erfolgte über 35 Tage bei konstanten 39 °C und einmal täglicher Durchmischung.

Probennahme und pH-Wert-Bestimmung erfolgten in den ersten 14 Tagen einmal täglich und machten das Öffnen des Reaktors nötig. Um eine Störung des Gärprozesses durch eingedrungenen Luftsauerstoff zu minimieren, wurde das Headspace unmittelbar nach Probennahme mit N₂ gespült. Biogas wurde in Gassammelbeuteln (Tecobag, Fa. Tesseraux, Bürstadt) erfasst und täglich Gaszusammensetzung, sowie Gasmenge gemessen.

Die entnommenen Proben wurden zentrifugiert (Kap. 2.1.1, S. 15). Im Anschluss daran wurde die HCO₃⁻-Pufferkapazität sowohl durch Titration (TAC_{5,5}) als auch volumetrisch in der Scheibler-Apparatur (TAC_{vol}) bestimmt. Eine Fettsäureanalytik stand zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung.

3.2.2 Kontinuierliche Gärversuche

Es standen 12 volldurchmischte Acrylglas-Reaktoren mit einem Faulraumvolumen von 9 l zur Verfügung (ATB, Potsdam), die eine Simulation von Praxisbedingungen ermöglichten (Abb. 3.1). Die Reaktoren wurden automatisch gerührt (30 sek/5 min, Rührwerke: IKA RW 20, Heidolph RZR 2051, Rührwerkssteuerung: Conrad Electronics) und wurden aufgrund ihrer Doppelwandigkeit mit Hilfe pumpfähiger Wasserbäder im mesophilen Temperaturbereich (39 °C) beheizt (Abb. 3.2). Um Wärmeverluste zu minimieren und einen möglichen Einfluss durch einfallendes Licht zu vermindern, wurden die Reaktoren auf der Außenseite mit Schaumstoffmatten isoliert. Biogas wurde in Gassammelbeuteln (Tecobag, Fa. Tesseraux, Bürstadt) aufgefangen.



Abb. 3.1: Kontinuierlicher Reaktor, befüllt. Zu sehen sind Zulauf (1), Ablauf (2) und Zulauf des Heizwassers (3). Die Isolation ist aufgeschlagen.

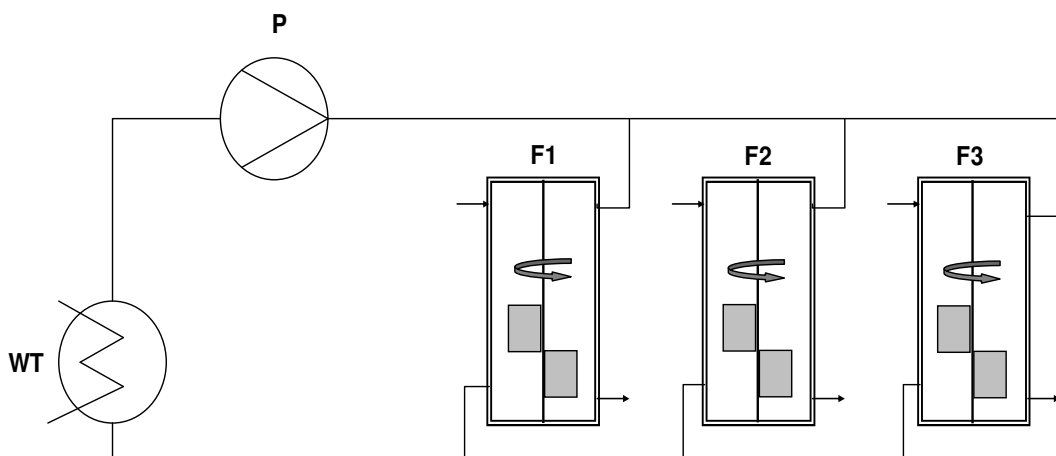


Abb. 3.2: Aufbau der Laborfermenter-Anlage: Mit Hilfe eines Wasserbades wurden die Fermenter auf einer Temperatur von 39 °C gehalten. Ein Kreuzbalkenrührer diente der Zerstörung von Schwimm- bzw. Sinkschichten sowie der optimalen Durchmischung. WT: Wärmetauscher, P: Pumpe.

Die Reaktoren wurden zunächst zu 100 % mit mikrobiell aktivem Fermentersubstrat einer Nawaro-Anlage befüllt (8 l) und mit Maissilage (MS) über einen Zeitraum von 4 Wochen angefahren. Dabei betrug die Faulraumbelastung zunächst eine Woche lang $1 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Die anschließende Steigerungsrate der Faulraumbelastung betrug alle 4 Tage $0,2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, bis zu einer Zielraumbelastung von $2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Die Zugabe von $2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ MS wurde ohne Unterbrechung über die gesamte Versuchsdauer fortgeführt.

Die zur Verfügung stehende Silage war in 30 l, bzw. 50 l gasdicht verschlossenen Kunststoffässern siliert worden. Um die Silage, sowie die restlichen verwendeten festen Substrate lagerfähig zu machen, wurden Wochenportionen abgewogen, in handelsüblichen Gefrierbeuteln (Toppits, Melitta) verpackt und eingefroren (- 18 °C), um sie bei Bedarf aufzutauen und bei + 4 °C zwischenzulagern.

Die Substratzugabe erfolgte einmal täglich (7 d/Woche). Bei einer Verweilzeit τ von 25 Tagen ergab sich nach Gleichung 9 eine tägliche Outputmenge von 320 ml.

$$V_{Output} [l/d] = \frac{V_{Reaktor} [l]}{\tau [d]}$$

Gleichung 9: Berechnung der täglichen Outputmenge bei einer Verweilzeit von 25 d.

Auf der Grundlage des oTS-Gehaltes der Substrate wurde die täglich zuzuführende Frischmasse berechnet (Tab. 3.1). Dabei wurden die flüssigen Substrate aufgrund ihres geringen oTS-Anteils nicht berücksichtigt. Die Differenz zwischen 320 ml Outputmenge und Substratmenge wurde in Form von Gärrest bzw. Gülle zugegeben.

Tab. 3.1: TS-, sowie oTS-Gehalte der in den Gärversuchen verwendeten Substrate in [%], sowie die titrimetrisch ermittelte HCO_3^- -Pufferkapazität (HCO_3^- -PK, entspricht $\text{TAC}_{5,5}$) von Gärsubstraten, bzw. Rindergülle in [mmol/l].

Substrat	TS [%]	oTS _{TS} [%]	HCO_3^- -PK [mmol/l]
Impf-/Gärsubstrat „Haus Düse“	4,7	65	215
Impfsubstrat „Päffgen“	7,4	55	220
Rindergülle „Frankenforst“	1,7	55	95
Maissilage (MS)	33,9	96,2	
Corn Cob Mix (CCM)	64,2	98,4	
Weizenschrot (WS)	88,6	98,1	
Rapsextraktionsschrot (RS)	93,7	93,4	
Hühnertrockenkot (HTK)	64,5	49,5	
Zuckerrübenschnitzel (ZS)	30,6	97,3	

Da der täglich entnommene Fermentationsrückstand auch Analysezwecken diene und um den Sauerstoffeintrag in die Reaktoren zu minimieren, folgte die tägliche Beschickung der Fermenter einer bestimmten Routine. Zunächst wurde der Fermenterinhalt zur Homogenisierung aufgerührt. Anschließend wurde 1 l Gärrest abgenommen und unmittelbar dessen pH-Wert, sowie Temperatur bestimmt (pH-Meter: 340i, WTW,

Elektrode Sensolyt SE, WTW, mit Temperatursensor). Das Volumen von 1 l verhinderte ein zu rasches Auskühlen und ermöglichte so eine zuverlässige Temperaturbestimmung des Fermenterinhalt. Die Kalibrierung der pH-Elektrode erfolgte täglich mit handelsüblichen Standard-Pufferlösungen (Fa. Roth, Karlsruhe, Fa. Hanna, Kehl a. R.). Im Anschluss an diese Messungen wurden die vorher abgemessenen Inputmengen mit dem Gärrest vermischt und dem Reaktor über den Zulaufstutzen (Abb. 3.1) zugeführt. Diese Form der flüssigen Einbringung sollte den Sauerstoffeintrag in den Fermenter minimieren.

Im Verlauf der Versuche wurden durch hohe Raumbelastungen mit verschiedenen energiereichen Substraten gezielt Prozessstörungen, d.h. Versauerungen, induziert, die es erlaubten die Reaktion des Carbonatpuffersystems, sowie der organischen Säuren zu beobachten, potentielle Grenzwerte für die Prozessführung zu untersuchen und ggfs. Substratabhängigkeiten aufzudecken. Darüber hinaus wurden verschiedene Auswertungsmöglichkeiten der Titration, sowie Analysemethoden der HCO_3^- -Pufferkapazität hinsichtlich ihrer Übereinstimmung verglichen.

Neben der täglichen Erfassung von pH-Wert und Reaktortemperatur wurden ebenfalls täglich Gasqualität (CO_2 und CH_4) und -quantität ermittelt. Darüber hinaus wurden 2-5mal pro Woche titrimetrische Analysen und Messungen mit der Scheibler-Apparatur durchgeführt. Ein Hauptaugenmerk lag dabei auf der Validierung der von uns für die Carbonatbestimmung in Gärresten adaptierten Scheibler-Methodik, die darüber hinaus die Grundlage für den im Zuge dieser Arbeit entwickelten Schnelltest bildete (Kap. 4). Während der Versuchsreihen eingefrorene Rückstellproben wurden gaschromatographisch auf Einzelfettsäuren analysiert.

Im Folgenden werden die Versuchsreihen in Durchführung und Zielsetzung erläutert.

3.2.2.1 Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung

Ziel dieser Versuchsreihe war es die Auswirkungen kontinuierlicher Steigerungen der Faulraumbelastung auf die HCO_3^- -Pufferkapazität, die VFA und den pH-Wert zu untersuchen, sowie die unterschiedlichen Mess- und Auswertemethoden zu Vergleichszwecken miteinander in Beziehung zu setzen. Darüber hinaus sollten substratspezifische Einflüsse auf die Gärstabilität dokumentiert werden.

Dazu wurde die Faulraumbelastung in vier Reaktoren über einen Zeitraum von 5-9 Monaten so lange stufenweise erhöht, bis es zu einer Versauerung der Reaktoren kam. Die Faulraumbelastung der Anfahrphase mit Maissilage (MS) betrug $2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Diese Belastung mit MS wurde als Grundbelastung über den gesamten Versuchsverlauf fortgeführt. Als energiereiche, praxisübliche Steigerungssubstrate wurden Corn Cob Mix (CCM), Weizenschrot, Rapsextraktionsschrot (RES) und Hühnertrockenkot (HTK) in je einem Reaktor verwendet. Der erste Steigerungsschritt betrug $+2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$, die

folgenden $+ 1 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Zwischen den Steigerungsschritten lag mindestens eine Verweilzeit (25 d). Als Impfmateriale und Gärsubstrat diente ohne Zugabe von Kosubstraten vergorene Rindergülle (0-Variante) einer Batch-Biogasanlage von Haus Düsse (Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, Bad Sassendorf).

3.2.2.2 Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen

In dieser Versuchsreihe wurden die Reaktoren insgesamt vier kurzzeitigen Stoßbelastungen ausgesetzt, d.h. sehr starken Erhöhungen der Faulraumbelastung (um bis zu $> 150 \%$) über einen kurzen Zeitraum (3-5 d). Ziel war es die Auswirkungen auf HCO_3^- -Pufferkapazität, VFA und pH-Wert zu betrachten und die Übereinstimmung der unterschiedlichen Mess- und Auswerthemethoden zu vergleichen.

Die zwei Stoßbelastungen zu Beginn waren niedriger dosiert als die Belastungen 3 und 4. Sie dienten der Ermittlung der optimalen Substratmenge und Belastungsdauer, um eine Prozessstörung hervorzurufen, den Reaktor jedoch nicht unmittelbar zu versauern.

Die Versuche wurden in vier Reaktoren mit Weizenschrot (WS) und Zuckerrübenschnitzeln (ZS) vorgenommen ($n = 2$). Die Zuckerrüben waren nach der Ernte gewaschen und in einem Standhäcksler auf eine Größe von 2-3 cm zerkleinert worden. Die ZS wurden zur Lagerung eingefroren und wöchentlich nach Bedarf aufgetaut. Der geschrotete Weizen wurde vor der Fütterung 24 h lang angemischt (Leitungswasser, $20 \text{ }^\circ\text{C}$), um durch die vorgezogene hydrolytische Spaltung der Stärke den Gärprozess maximal zu belasten und den Umsatz zu CH_4 zu beschleunigen. Zwischen den Stoßbelastungen lag mindestens eine Verweilzeit (25 d) und die Faulraumbelastung entsprach während dieser Zeit der Grundbelastung von $2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ Maissilage. Die Faulraumbelastungen der Stoßbelastungen unterschieden sich für WS und ZS, da diese den Gärprozess aufgrund von Unterschieden in ihrer stofflichen Zusammensetzung unterschiedlich beeinflussten (Tab. 3.2). Als Impfmateriale diente Gärrest einer örtlichen Nawaro-Biogasanlage (BGA Pääffen, Nörvenich), als Gärsubstrat Rindergülle der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst (Universität Bonn, Königswinter) (Tab. 3.1).

Um die Auswirkungen der täglichen Substratzufuhr auf den Gärprozess zu dokumentieren und Tagesverläufe zu erhalten, wurden Prozessparameter während der Stoßbelastungen viermal täglich im Abstand von 6 h erfasst (HCO_3^- -Pufferkapazität, VFA, pH-Wert).

Tab. 3.2: Dauer und Faulraumbelastung der vier Stoßbelastungen in Gärversuch 2. MS: Maissilage, WS: Weizenschrot, ZS: Zuckerrübenschnitzel

	Dauer [d]	Faulraumbelastung [g oTS l ⁻¹ d ⁻¹]		
		MS	WS	RS
Stoß 1	3	2	6	5,5
Stoß 2	3	2	8	7,3
Stoß 3	3	2	8,7	7,9
Stoß 4	7	2	8,7	7,9

3.2.2.3 Gärversuch 3: Kurzzeitige Stoßbelastungen und der Einfluss basisch wirkender Additive

Diese Versuchsreihe diente der Untersuchung des Einflusses basisch wirkender Additive (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃) auf HCO₃⁻-Pufferkapazität und Gärprozessstabilität. Zu diesem Zweck wurden durch Stoßbelastungen Prozessstörungen induziert. Impf- und Gärmaterial entsprachen den in Gärversuch 2 verwendeten Substraten. Als Grundsubstrat diente Maissilage (2,4 g oTS l⁻¹ d⁻¹), als Steigerungssubstrat Corn Cob Mix (CCM). Es wurden 4 Stoßbelastungen im Abstand von mindestens einer Verweilzeit (25 d) durchgeführt (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Dauer und Faulraumbelastung der vier Stoßbelastungen in Gärversuch 3, sowie Menge, Dauer und Zeitpunkt der Notfallgaben von CaO, Ca(OH)₂ und CaCO₃. MS: Maissilage, CCM: Corn Cob Mix

	Einheit	Stoß 1	Stoß 2	Stoß 3	Stoß 4
Dauer der Stoßbelastung	[d]	3	4	5	8
Menge MS	[g oTS L ⁻¹ d ⁻¹]	2,4	2,4	2,4	2,4
Menge CCM	[g oTS L ⁻¹ d ⁻¹]	4	4	4,6	4,6
Faulraumbelastung_{Gesamt}	[g oTS L ⁻¹ d ⁻¹]	6,4	6,4	7	7
Additiv-Menge	[mol/l]	0,04	0,08	0,06	0,06
Dauer d. Additivzugabe	[d]	2	2	2	3
Zeitpunkt während der Stoßbelastung		Tag 2+3	Tag 2+3	Tag 4+5	Tag 4, 5+7

Die Additivmenge orientierte sich an der Konzentration organischer Säuren im Reaktor (SAWYER et al. 1954). Je zwei Reaktoren erhielten jeweils CaO , Ca(OH)_2 und CaCO_3 als Notfallgabe zu den angegebenen Zeitpunkten (Tab. 3.3). Zwei Reaktoren dienten der Kontrolle und erhielten keine Additive. Zwei Reaktoren erhielten ab Versuchstag 47 täglich 20 mmol/l CaCO_3 , um die Auswirkungen dieser Prophylaxe auf das Prozessverhalten dokumentieren zu können. Diese Variante wird im Folgenden als CaCO_3/P (Prophylaxe) bezeichnet.

3.3 Ergebnisse & Diskussion

3.3.1 Batch-Gärversuche

Die an dieser Stelle präsentierten Daten wurden in einem Batch-Gärversuch mit Weizenschrot mit unterschiedlichen Faulraumbelastungen gewonnen. Abb. 3.3 zeigt exemplarisch die Ergebnisse der Titrations des 4. Versuchstages. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur vier der sechs durchgeführten Faulraumbelastungen dargestellt.

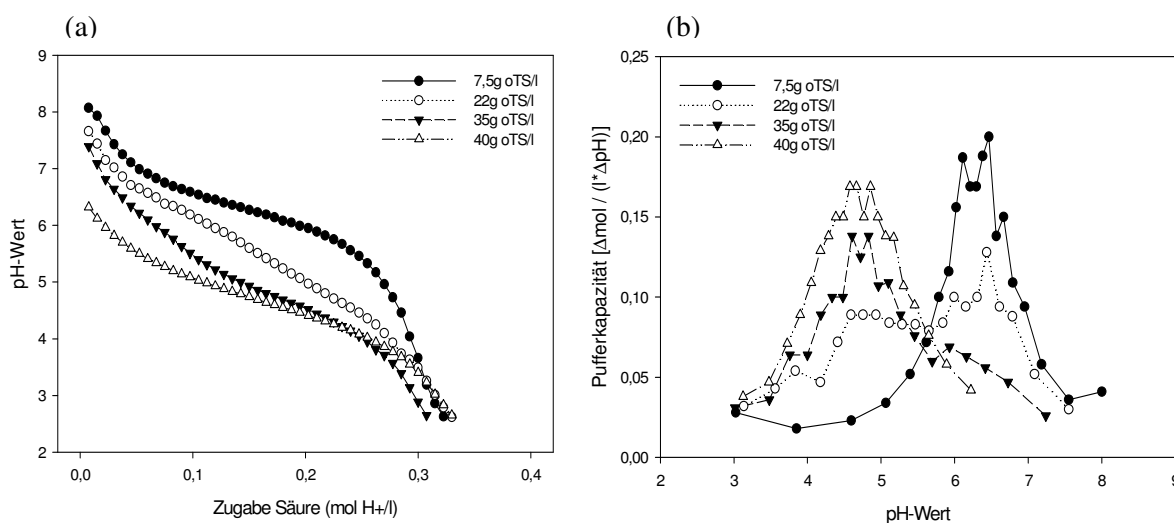


Abb. 3.3 a/b: Vergleich der (a) Titrationskurven und (b) der daraus berechneten HCO_3^- -Pufferkapazitäten bei unterschiedlichen Faulraumbelastungen im Batch-Gärversuch mit Weizenschrot am 4. Versuchstag.

Mit steigender Faulraumbelastung kam es zu einem Absinken des pH-Wertes im Reaktor und einer Abflachung der Titrationskurven bei gleichbleibendem Säureverbrauch. Die Pufferkurven zeigten eine Verlagerung der maximalen Pufferkapazität von ca. pH 6,5 auf pH 4,5 (Abb. 3.3 b).

Das Absinken des pH-Wertes beruht auf der Zunahme organischer Säuren (VFA) im Reaktor, hervorgerufen durch die hohen Faulraumbelastungen. Die Abflachung der Titrationskurven bestätigt dies. Sie beruht auf einer vermehrten Pufferung im pH-Bereich

der VFA ($pK_{s, \text{Essigsäure}} 4,75$). Die Pufferkurven bestätigen, dass es mit zunehmender Faulraumbelastung zu einer Verschiebung der Pufferleistung vom $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ - zum VFA-Puffersystem kommt. Während bei einer Belastung von $7,5 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ noch das carbonatische Puffersystem ($pK_s 6,52$) dominierte, lag es bei $22 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ halbiert vor. Bei einer Raumbelastung von $40 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ war es titrimetrisch nicht mehr nachweisbar. Dagegen waren VFA in hohen Konzentrationen vorhanden. Die in Tab. 3.4 aufgeführten, volumetrisch gewonnenen CO_2 -Mengen spiegeln diese Abnahme des HCO_3^- -Puffersystems ebenfalls wieder.

Tab. 3.4: Volumetrisch gewonnene CO_2 -Mengen in mol/l am 4. Versuchstag des Batch-Gärversuchs mit Weizenschrot.

Raumbelastung	7,5 g oTS*l⁻¹	22 g/oTS*l⁻¹	35g oTS*l⁻¹	40g oTS*l⁻¹
mol/l CO₂	0,225	0,124	0,068	0,004

Der Schnittpunkt der Pufferkurven bei ca. pH 5,5 repräsentiert den pH-Wert, zu dem die HCO_3^- -Pufferkapazität fast erschöpft ist, die VFA jedoch nur zu einem geringen Anteil von der Titration erfasst werden. Korreliert man die bis zu diesem Zeitpunkt in der Titration verwendeten Mengen Säure ($\text{TAC}_{5,5}$) mit den volumetrisch ermittelten CO_2 -Werten (TAC_{vol}) ergibt sich ein signifikanter linearer Zusammenhang (Abb. 3.4). Dargestellt sind hier die Daten aller Messtage der Batch-Gärversuche. Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden liegt bei 0,9934. Geht man davon aus, dass TAC_{vol} die HCO_3^- -Pufferkapazität korrekt ermittelt (ROZZI und BRUNETTI 1981), zeigt die Steigung in Abb. 3.4 eine durchschnittliche Überschätzung der titrimetrisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazität von 11 %. Diese beruht vermutlich auf der Überschneidung der Puffersysteme bei pH 5,5 (RIPLEY et al. 1986). Sie würde bei hohen VFA-Gehalten zu Überschätzungen der titrimetrisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazität führen (RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006). Eine präzisere Quantifizierung ist aufgrund dieser Überschneidung der Puffersysteme nicht möglich. Daher musste die Ungenauigkeit der Abschätzung aus den Pufferkurven in Kauf genommen werden.

Diese Ergebnisse bestätigen aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen TAC_{vol} und $\text{TAC}_{5,5}$ die Ergebnisse von ROZZI und BRUNETTI (1981), sowie die die Annahme, dass die volumetrische Messmethode zur direkten Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität geeignet ist und somit in der Biogaspraxis die Durchführung von Titrations überflüssig machen könnte.

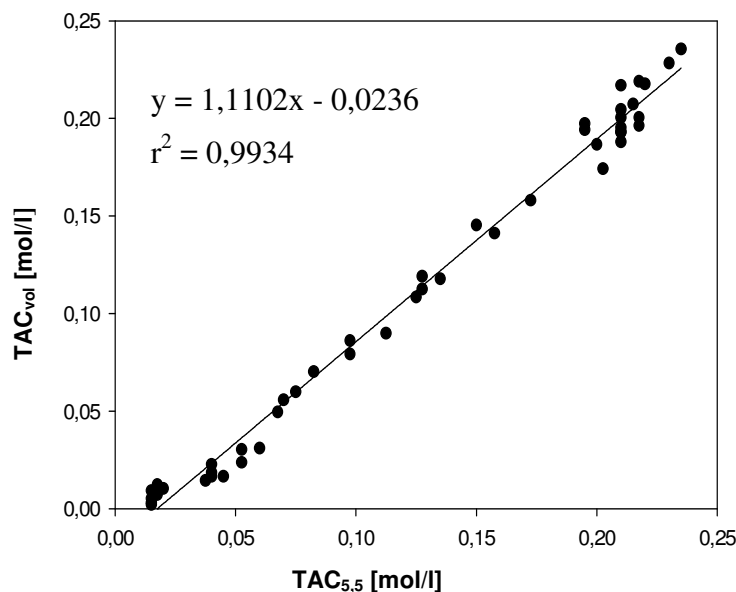


Abb. 3.4: Korrelation zwischen volumetrisch gemessenen (TAC_{vol}) und den aus Titrationen abgeschätzten ($TAC_{5,5}$) HCO_3^- -Pufferkapazitäten aller Messungen der Batch-Gärversuche.

3.3.2 Gärversuch 1: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung

Durch eine kontinuierliche Steigerung der Faulraumbelastung wurden in vier Reaktoren Prozessüberlastungen induziert und die Reaktionen einzelner, für die Charakterisierung des Gärprozesses relevanter Parameter untersucht.

Abb. 3.5 zeigt die Entwicklung der HCO_3^- -Pufferkapazität ($TAC_{5,5}$) aller Reaktoren im Überblick. Dunkel- und hellgrau unterlegt sind die Zeiträume der ansteigenden Faulraumbelastungen (2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 12 g oTS $l^{-1} d^{-1}$). Alle Reaktoren wurden hinsichtlich Gärtemperatur, Rührintervallen und Faulraumbelastung gleich behandelt. Lediglich die Wahl der Steigerungssubstrate unterschied sie voneinander (Weizenschrot, Corn Cob Mix, Rapsextraktionsschrot, Hühnertrockenkot).

Ebenso wie in den Batch-Gärversuchen führte die Zunahme der Faulraumbelastung auch im kontinuierlichen Betrieb zu einer Reduktion der HCO_3^- -Pufferkapazität. Es zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede in der zeitlichen Entwicklung der HCO_3^- -Pufferkapazität der einzelnen Reaktoren (Abb. 3.5). Der mit Weizenschrot beschickte Reaktor zeigte bis zu einer Faulraumbelastung von 8 g oTS $l^{-1} d^{-1}$ keine Änderung der HCO_3^- -Pufferkapazität. Erst dann kam es zum Absinken der HCO_3^- -Pufferkapazität und Prozessversagen. Der mit CCM beschickte Reaktor zeigte ein ähnliches Verhalten. Die Versauerung setzte bei einer Faulraumbelastung von 12,5 g oTS $l^{-1} d^{-1}$ ein. Im Reaktor mit Rapsextraktionsschrot kam es früh zu einem Verlust der HCO_3^- -Pufferkapazität, gefolgt von einer Erholungs- und anschließender erneuter Versauerungsphase. Im Reaktor mit Hühnertrockenkot stieg die HCO_3^- -Pufferkapazität im Versuchsverlauf von ca. 0,2 mol/l auf bis zu 0,4 mol/l an.

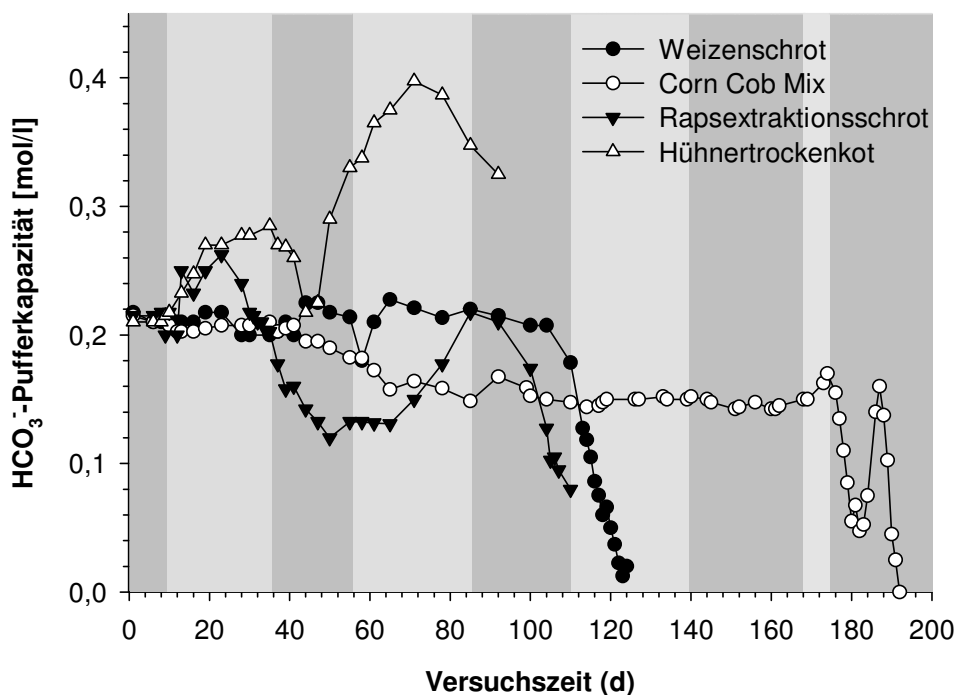


Abb. 3.5: Kontinuierliche Steigerung der Faulraumbelastung mit Weizenschrot, Corn Cob Mix, Rapsextraktionsschrot und Hühnertrockenkot. Dargestellt ist die Entwicklung der HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$, [mol/l]) aller Reaktoren im Versuchszeitraum. Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 / 7 / 9 und 12 g oTS $\text{l}^{-1} \text{d}^{-1}$ Hellgrau: 4 / 6 / 8 und 10 g oTS $\text{l}^{-1} \text{d}^{-1}$

Diese unterschiedlichen Entwicklungen können aufgrund der sonstigen Gleichbehandlung der Reaktoren nur auf den Einfluss der Substrate zurückgeführt werden. Im Folgenden sollen die vier Reaktoren dieses Gärversuches daher hinsichtlich ihrer Steigerungssubstrate im Detail dargestellt und diskutiert werden.

3.3.2.1 Weizenschrot

In Abb. 3.6 ist der Versuchsverlauf des kontinuierlichen Reaktors dargestellt, der über fünf Monate hinweg mit Weizenschrot beschickt wurde. Das System verkräftete die kontinuierlichen Steigerungen der Faulraumbelastung zunächst ohne maßgebliche Verluste an HCO_3^- -Pufferkapazität oder Anreicherung organischer Säuren (VFA). Dies könnte auf eine gute Adaptationsleistung der Mikroorganismen aufgrund geringer potentieller Hemmstofffrachten der verwendeten Substrate zurückzuführen sein. Gegen Ende des Versuchszeitraumes, bei einer Faulraumbelastung von 8 g oTS $\text{l}^{-1} \text{d}^{-1}$, kam es zu einer Anreicherung von VFA im Reaktor. Die VFA, angegeben als Essigsäureequivalent (EQ_{HAc}), stiegen ab dem 104. Versuchstag in einem Zeitraum von 20 Tagen von 0,038 mol/l auf 0,3 mol/l. Die HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$) sank im gleichen Zeitraum von 0,21 mol/l auf 0,02 mol/l. Die CH_4/CO_2 -Erträge stiegen bis zu einer Faulraumbelastung von 6 g oTS $\text{l}^{-1} \text{d}^{-1}$ um 215 %, bzw. 228 % von durchschnittlich

5,9 NI d⁻¹, bzw. 5,3 NI d⁻¹ bei 2 g oTS l⁻¹ d⁻¹, auf 18,6 NI d⁻¹, bzw. 17,4 NI d⁻¹ bei 6 g oTS l⁻¹ d⁻¹ (Abb. 3.6).

Deutlich wird die hohe quantitative Übereinstimmung zwischen TAC_{5,5} und TAC_{vol} (Abb. 3.6). Dies lässt auf eine gute Eignung der volumetrischen Methode zur HCO₃⁻-Bestimmung in Gärrest schließen. Diese Sachverhalte werden in Kapitel 3.3.5 im Detail diskutiert.

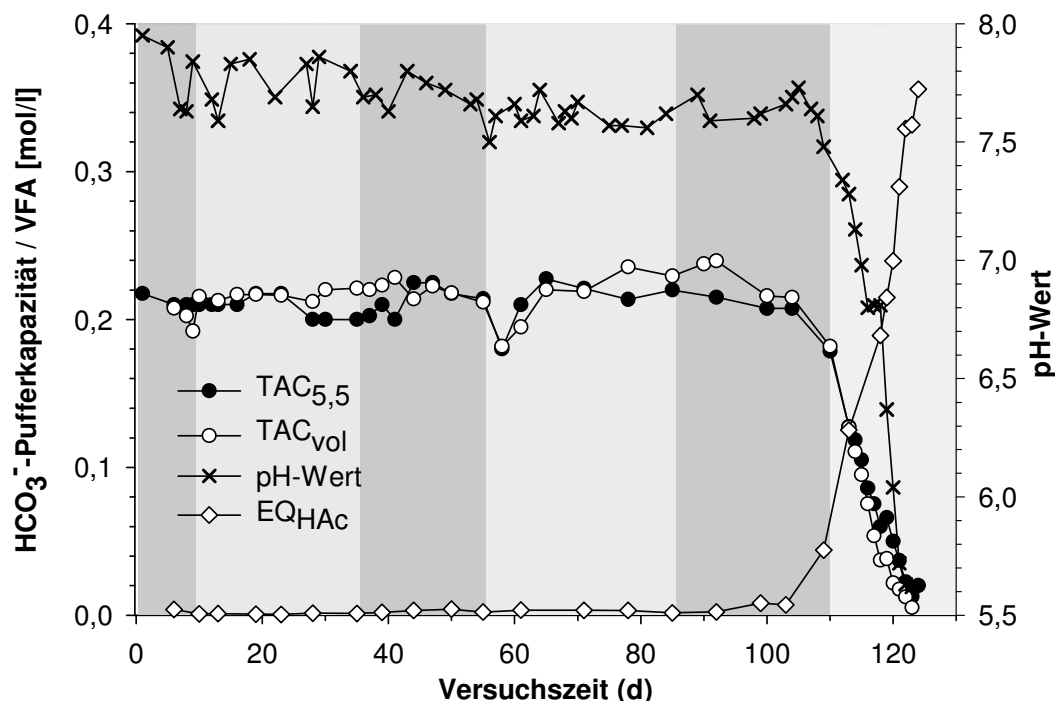


Abb. 3.6: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (Weizenschrot). Dargestellt sind pH-Wert, HCO₃⁻-Pufferkapazität (TAC_{vol} und TAC_{5,5}, [mol/l]), sowie VFA-Konzentrationen (EQ_{HAc}, [mol/l]). Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 und 7 g oTS l⁻¹ d⁻¹ Hellgrau: 4 / 6 und 8 g oTS l⁻¹ d⁻¹

Der Verlust der HCO₃⁻-Pufferkapazität durch die Pufferung der VFA zog das Absinken des pH-Wertes nach sich (McCARTY 1964; GEORGACAKIS et al. 1982; GERARDI 2003) (Abb. 3.6). Dies führte zur Hemmung der methanogenen Mikroorganismen und somit zur Versauerung des Reaktors (HILL 1982). Aus diesem Grunde kam die CH₄-Produktion zum Erliegen, und HCO₃⁻-Pufferkapazität entwich in Form von CO₂, sichtbar an dem CH₄/CO₂-Verhältnis < 1 während der Versauerung am Ende des Versuchszeitraumes (Abb. 3.7). Die z.T. sprunghaften Anstiege in den Gaserträgen korrelierten mit den Steigerungen der Faulraumbelastung und sind mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen (Abb. 3.7).

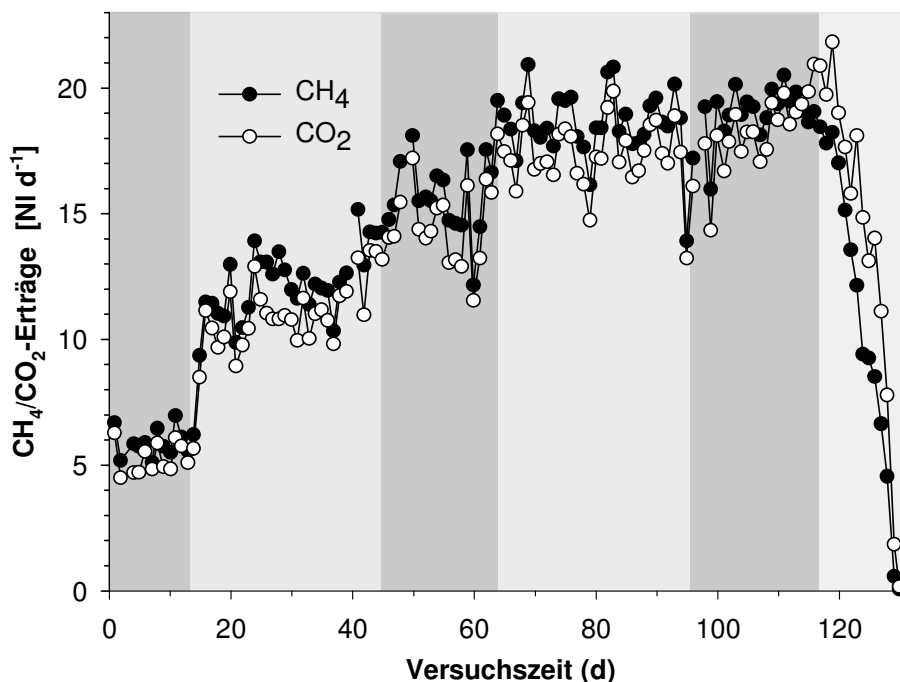


Abb. 3.7: CH_4/CO_2 -Erträge [Nl d^{-1}] des Reaktors mit Weizenschrot. Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 und 7 $\text{g oTS l}^{-1} \text{d}^{-1}$ Hellgrau: 4 / 6 und 8 $\text{g oTS l}^{-1} \text{d}^{-1}$

3.3.2.2 Corn Cob Mix

Der mit CCM beschickte Reaktor zeichnete sich durch den stabilsten Gärprozess aus. In den Tagen 41-61 war die HCO_3^- -Pufferkapazität um 28 % von 0,21 mol/l auf 0,16 mol/l, der pH-Wert von durchschnittlich 7,85 ($t = 1-40 \text{ d}$) auf 7,46 abgesunken (Abb. 3.8 a). VFA-Konzentrationen lagen jedoch trotz steigender Faulraumbelastung von 2 $\text{g oTS l}^{-1} \text{d}^{-1}$ auf 12 $\text{g oTS l}^{-1} \text{d}^{-1}$ bis zum Versuchstag 176 bei gleichbleibend niedrigen Werten < 0,0005 bis 0,004 mol $\text{EQ}_{\text{HAc}}/\text{l}$. Ab diesem Zeitpunkt stiegen die Konzentrationen auf Werte > 0,27 mol $\text{EQ}_{\text{HAc}}/\text{l}$. Die HCO_3^- -Pufferkapazität sank im gleichen Zeitraum von 0,16 mol/l auf 0,008 mol/l. Der pH-Wert sank von 7,59 auf 5,42.

Das Absinken der HCO_3^- -Pufferkapazität am Ende des Versuchszeitraumes ist auf die Pufferung der steigenden VFA-Gehalte zurückzuführen. Die darauffolgende pH-Wert-Absenkung führt zur Inaktivierung der methanogenen Bakterien und zur weiteren Anreicherung organischer Säuren (HILL 1982). Beides sind deutliche Signale für eine Prozessstörung und die Versauerung des Reaktors.

Um die Geschwindigkeit einer potentiellen Erholung des Gärprozesses zu untersuchen, wurde die Fütterung während der Versauerung für kurze Zeiträume ausgesetzt. Abb. 3.8 b zeigt diesen Zeitraum im Detail. Am Tag 180 wurde die Substratzugabe für einen Tag ausgesetzt. Innerhalb der folgenden 24 h zeigten HCO_3^- -Pufferkapazität, pH-Wert und Essigsäureequivalente korrespondierende Zu-, bzw. Abnahmen.

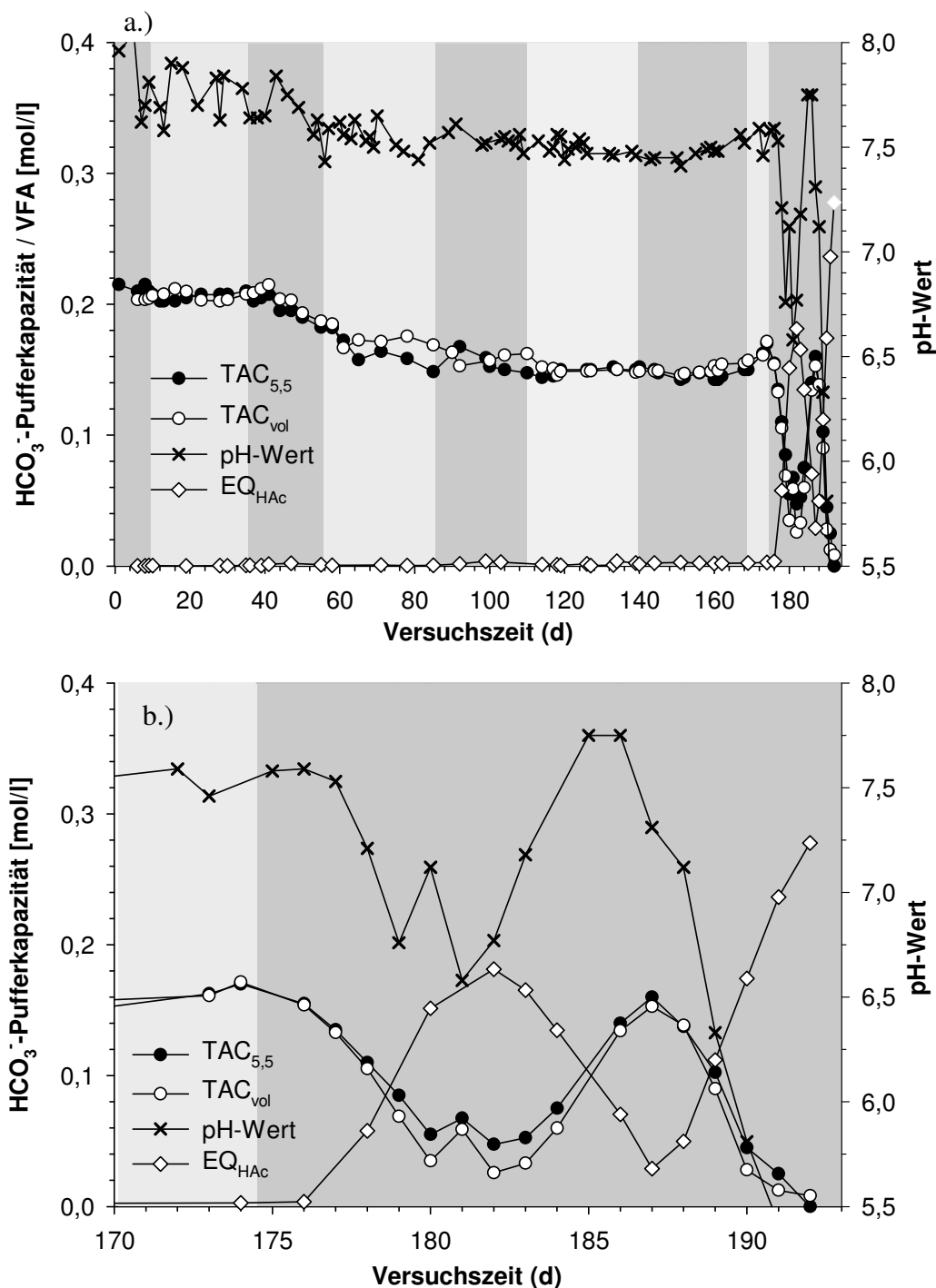


Abb. 3.8 a/b: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (Corn Cob Mix). Dargestellt sind pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität (TAC_{vol} und $\text{TAC}_{5,5}$, [mol/l]), sowie VFA-Konzentrationen (EQ_{HAc} , [mol/l]). (a) Gesamter Versuchszeitraum (b) Die Versauerungsphase im Detail. Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 / 7 / 9 und 12 g oTS l⁻¹ d⁻¹ Hellgrau: 4 / 6 / 8 und 10 g oTS l⁻¹ d⁻¹

Nach erneuter Substratzugabe am Tag 181 stiegen die VFA-Konzentrationen innerhalb von 24 h auf das alte Maß, gleiches galt für das Absinken von HCO_3^- -Pufferkapazität und pH-Wert. Auf eine fünftägige völlige Einstellung der Substratzugabe ($t = 182$ -186 d) reagierte der Reaktor mit einer vollständigen Erholung. Es stellten sich die ursprünglichen Puffer-, VFA- und pH-Niveaus wieder ein. Nach Wiederaufnahme der Substratzugabe am Tag 187

kehrten sich diese Entwicklungen wieder um. Die endgültige Versauerung des Reaktors verlief ebenso wie bei dem unter 3.3.2.1 beschriebenen Reaktor. Es zeigte sich wieder ein CH_4/CO_2 -Verhältnis < 1 (Gasdaten hier nicht gezeigt).

Die rasche Erholung der Prozessparameter beruht vermutlich auf einem sehr effizienten Abbau der angereicherten VFA durch die methanogenen Bakterien (GERARDI 2003). Dies deutet darauf hin, dass die methanogenen Bakterien vorher durch den gesunkenen pH-Wert inaktiviert worden waren (HILL 1982). Als Reaktion auf eine Metabolisierung der VFA während der Prozesserholungsphasen steigt der pH-Wert im Reaktor und begünstigt den Anstieg der HCO_3^- -Pufferkonzentration durch Übergang des mikrobiell produzierten CO_2 zu HCO_3^- (GERARDI 2003). Die CH_4 -Bildungsrate nimmt zu, so dass das CH_4/CO_2 -Verhältnis auf > 1 steigt.

3.3.2.3 Rapsextraktionsschrot

Bei der Vergärung von Rapsextraktionsschrot (RS) kam es ab Versuchstag 9 zunächst zu einer Zunahme der HCO_3^- -Pufferkapazität, die von einem Anstieg der CH_4 -Erträge begleitet war (Abb. 3.9). Ab dem 22. Versuchstag kam es jedoch aufgrund einer Anreicherung von VFA zur Abnahme der HCO_3^- -Pufferkapazität. Der pH-Wert reagierte auf den Anstieg der VFA-Konzentrationen mit Verzögerung ($t = 36$ d). Ab dem 71. Versuchstag stieg die HCO_3^- -Pufferkapazität wieder leicht an, fiel jedoch ab dem 85. Versuchstag wieder ab.

Diese Entwicklung war auf eine technische Störung des Versuchs zurückzuführen, die es nötig machte, 1,5 l Gärrest gegen Gärsubstrat (Haus Düsse, Tab. 3.1, S. 31) auszutauschen. Durch diese Zufuhr frischen Materials wurde die VFA-Konzentration kurzzeitig gesenkt, sowie die HCO_3^- -Pufferkapazität erhöht (Abb. 3.9).

Am letzten Versuchstag war TAC_{vol} auf 0,025 mol/l gefallen, $\text{TAC}_{5,5}$ lag bei 0,08 mol/l. Die VFA-Gehalte sanken ab Versuchstag 78 von 0,27 mol/l auf 0,17 mol/l an Tag 92. Der anschließende Anstieg der VFA-Gehalte endete am letzten Versuchstag bei 0,45 mol/l. Der pH-Wert sank ab Versuchstag 34 von durchschnittlich 7,87 ($t = 1-34$ d) auf 7,45 ($t = 35-69$ d). Am letzten Versuchstag lag er bei 6,28.

Die verzögerte Reaktion des pH-Wertes auf die steigenden VFA-Konzentrationen ist auf die zu diesem Zeitpunkt hohe HCO_3^- -Pufferkapazität von 0,29 mol/l zurückzuführen (RIPLEY et al. 1986; ROZZI et al. 1994; GERARDI 2003). Abb. 3.9 macht deutlich, dass HCO_3^- -Pufferkapazität und VFA als erste Parameter die Prozessüberlastung signalisieren. Der pH-Wert wird über mehrere Tage stabil gehalten, während die HCO_3^- -Pufferkapazität im gleichen Zeitraum um 33 % zurückgeht. Dies bestätigt Aussagen von ROZZI et al. (1994), dass eine auf pH-Wert-Messungen basierende Prozesskontrolle aufgrund der pH-Wert-stabilisierenden Eigenschaften der HCO_3^- -Pufferkapazität, sowie der logarithmischen

Skalierung des pH-Wertes nicht die nötige Sensibilität zur frühzeitigen Detektierung von Prozessstörungen besitzt.

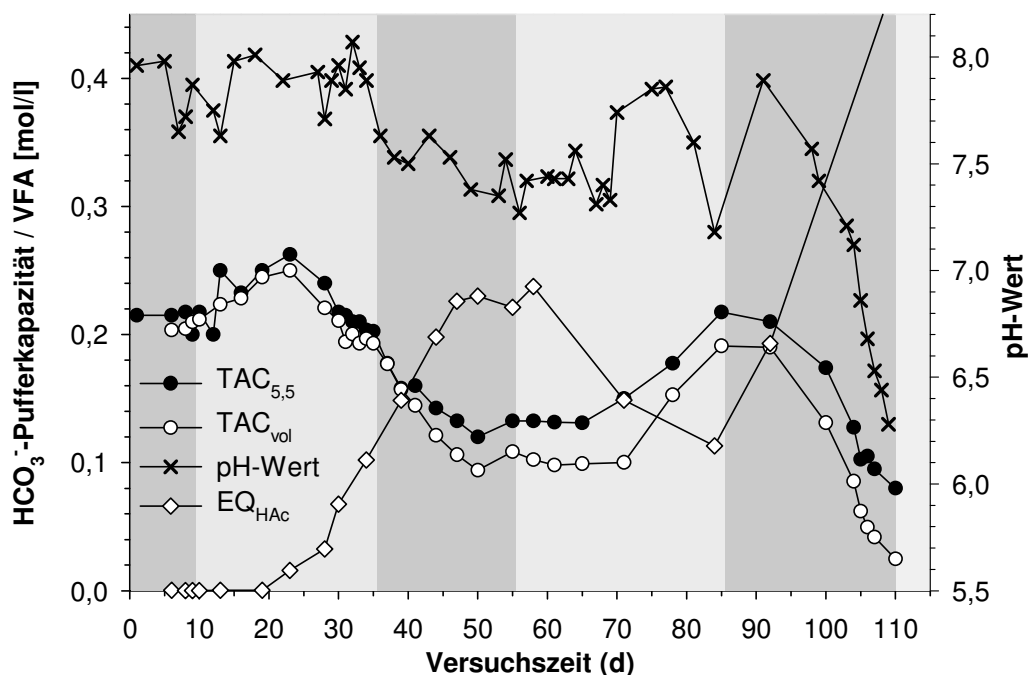


Abb. 3.9: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (Rapsextraktionsschrot). Dargestellt sind pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität (TAC_{vol} und $\text{TAC}_{5,5}$, [mol/l]), sowie VFA-Konzentrationen (EQ_{HAc} , [mol/l]). Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 und 7 g oTS l⁻¹ d⁻¹ Hellgrau: 4 und 6 g oTS l⁻¹ d⁻¹

Die beschriebenen Anstiege der VFA-Konzentrationen, begleitet vom Absinken des pH-Wertes und der HCO_3^- -Pufferkapazität, sind typische Anzeichen für eine Versauerung des Reaktors. Vergleicht man diese Reaktion mit dem Verhalten der vorher beschriebenen Varianten, scheidet die Höhe der Faulraumbelastung als alleiniger Auslöser für den Anstieg der VFA-Konzentration aus. Weitere mögliche Ursachen für die Prozessstörung könnten eine H_2S - und/oder NH_3 -Toxizität sein.

H₂S-Toxizität

Die Hypothese einer H_2S -Hemmung sollte durch Messungen der H_2S -Konzentration in der Gasphase überprüft werden. Messungen mit Dräger-Röhrchen ergaben H_2S -Gehalte von 5000-8000 ppm (Tab. 3.5). Auf der Basis von Gleichung 6 wurden H_2S -Konzentrationen in der Flüssigphase zwischen 15 mmol/l und 88 mmol/l (503-2990 mg/l) berechnet. Da der pH-Wert im Versuchsverlauf absank, ergab sich ein stärkerer Anstieg des H_2S in der Flüssigphase als in der Gasphase. Die in der Literatur angegebenen Toxizitätsgrenzen von 85-250 mg/l H_2S (McCARTY 1964; KOSTER et al. 1986; POLOMSKI 1998; GERARDI 2003; ANTRANIKIAN 2006; KTBL und FNR 2007) wurden demnach während des Versuchs um ein

Vielfaches überschritten. Dies würde die Hypothese einer H_2S -Toxizität als Ursache für die Versauerung des Reaktors bestätigen.

Tab. 3.5: Berechnung der H_2S -Konzentration im Gärsubstrat ($\text{H}_2\text{S}_{\text{diss}}$) nach Gleichung 6 in Abhängigkeit von pH-Wert, Henry-Konstante und H_2S -Konzentration in der Gasphase ($\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$). Die Einflüsse von Temperatur und Ionenstärke auf die Löslichkeit wurden nicht berücksichtigt.

Versuchstag	$\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ [ppm]	$\text{H}_2\text{S}_{\text{gas}}$ [mmol/l]	pH-Wert	$\text{H}_2\text{S}_{\text{diss}}$ [mmol/l]
65	5000	150	7,56	20
100	5000	150	7,69	15
104	8000	230	7,21	71
110	8000	230	7,12	88

NH_3 -Toxizität

Zur Überprüfung der Hypothese einer NH_3 -Toxizität wurden NH_4 -N-Gehalte im Gärsubstrat ermittelt. Volumetrische Messungen mit dem Quantofix-N-Volumeter ergaben ansteigende NH_4 -N-Gehalte von anfänglich 71 mmol/l im Impfsubstrat auf 400 mmol/l am letzten Versuchstag (Tab. 3.6).

Unter Inbezugnahme der jeweiligen pH-Werte wurde mit Hilfe von Gleichung 5 die NH_3 -Konzentration im Gärsubstrat näherungsweise berechnet (Tab. 3.6). Es ergaben sich NH_3 -Konzentrationen zwischen 0,4 mmol/l im versauerten Reaktor und 9,2 mmol/l bei hohen pH-Werten. Ein Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Toxizitätsgrenzen von 2,4 mmol/l in einem nicht adaptierten Reaktor bis max. 88 mmol/l in einem adaptierten könnten zeitweise auf eine NH_3 -Hemmung hindeuten (KROISS und PLAHL-WABNEGG 1983; ANGELIDAKI und AHRING 1993; ANGELIDAKI und AHRING 1994; GERARDI 2003). Der aufgrund der fortschreitenden Versauerung sinkende pH-Wert führte jedoch zu einer Verschiebung des $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ -Puffersystems zu NH_4^+ , so dass eine NH_3 -Hemmung als Ursache des Prozessversagens trotz steigender NH_4 -Gehalte nicht nachgewiesen werden kann.

Tab. 3.6: Errechnete NH_3 -Konzentrationen im Gärsubstrat des RS-Reaktors in Abhängigkeit von pH-Wert und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration. Die Einflüsse von Partialdruck, Temperatur und Ionenstärke auf die Löslichkeit wurden nicht berücksichtigt.

Versuchstag	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mmol/l]	pH-Wert	NH_3 Gärsubstrat [mmol/l]
1	71	7,96	3,6
7	96	7,65	2,4
19	171	7,98	9,2
52	250	7,35	3,1
83	271	7,25	2,7
105	364	7,20	3,2
112	400	6,28	0,4

Die hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ - und H_2S -Gehalte stammten mit großer Sicherheit aus dem als Substrat verwendeten Rapsextraktionsschrot. Rapsextraktionsschrot (auch: Rapskuchen) fällt als Nebenprodukt bei der Kaltpressung von Rapssamen (*Brassica napus*) zur Herstellung von Rapsöl an. Es ist als Futtermittel insbesondere aufgrund seiner hohen Fett- und Proteingehalte sehr gefragt (Fett: 8- > 20 %, Protein: ~ 28 %). Diese Gehalte erklären sich mit der Funktion von Samen innerhalb der Pflanze als Speicherorgane der für die Keimung notwendigen Kohlenhydrate, Fette und Proteine (NULTSCH 2001). Proteine besitzen aufgrund ihres molekularen Aufbaus hohe Stickstoff- und Schwefelgehalte und sind demnach mit großer Wahrscheinlichkeit die Quelle der hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ - und H_2S -Konzentrationen.

3.3.2.4 Hühnertrockenkot

Der mit Hühnertrockenkot (HTK) beschickte Reaktor zeigte ein von den bisher geschilderten Reaktoren abweichendes Prozessverhalten. Die Zugabe von HTK führte zu einem kontinuierlichen Anstieg der HCO_3^- -Pufferkapazität von 0,21 mol/l am ersten auf 0,4 mol/l zum Zeitpunkt maximaler Konzentration ($t = 71$ d, Abb. 3.10). Der pH-Wert stieg von durchschnittlich ca. 7,6 zu Beginn auf > 8 und der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalt mehr als verfünffachte sich von 0,07 mol/l am ersten Versuchstag auf 0,38 mol/l am letzten Versuchstag (Tab. 3.8). Er blieb auch bei steigenden VFA-Konzentrationen weitgehend konstant. An den Versuchstagen 39 und 40 kam es zu starker Schaumbildung im Reaktor. Die VFA-Konzentrationen stiegen ab diesem Zeitpunkt innerhalb von 10 Tagen von < 0,005 mol/l auf 0,1 mol/l, während die HCO_3^- -Pufferkapazität von durchschnittlich 0,27 mol/l auf 0,22 mol/l zurückging (Abb. 3.10).

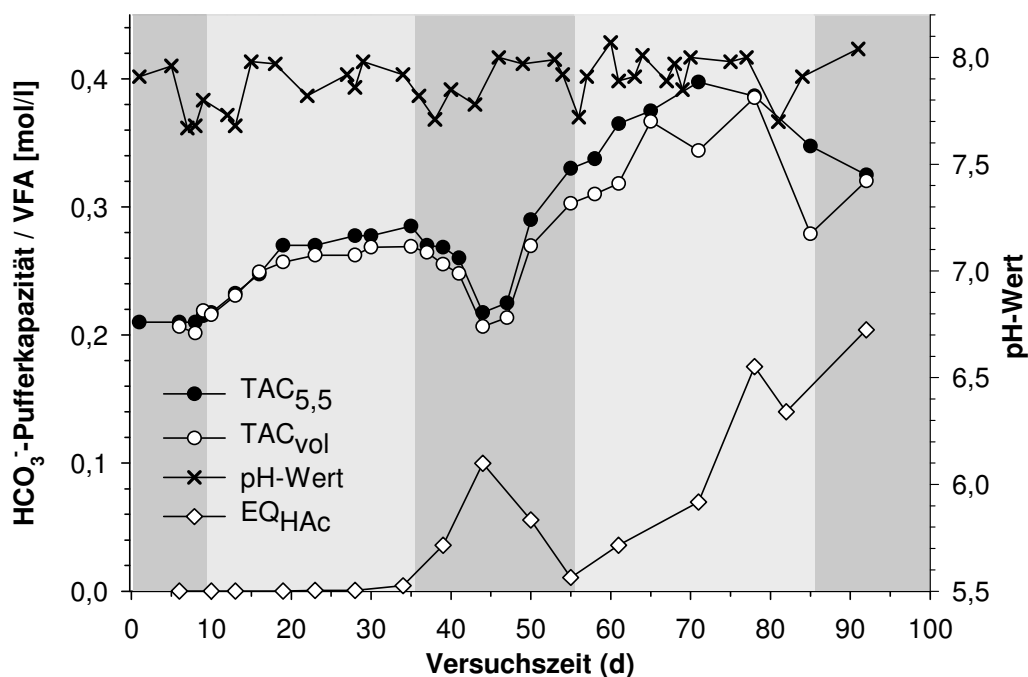


Abb. 3.10: Stufenweise Steigerung der Faulraumbelastung in Gärversuch 1 (Hühnerkotrocken). Dargestellt sind pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität (TAC_{vol} und $\text{TAC}_{5,5}$, [mol/l]), sowie VFA-Konzentrationen (EQ_{HAc} , [mol/l]). Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 und 7 g oTS l⁻¹ d⁻¹ Hellgrau: 4 und 6 g oTS l⁻¹ d⁻¹

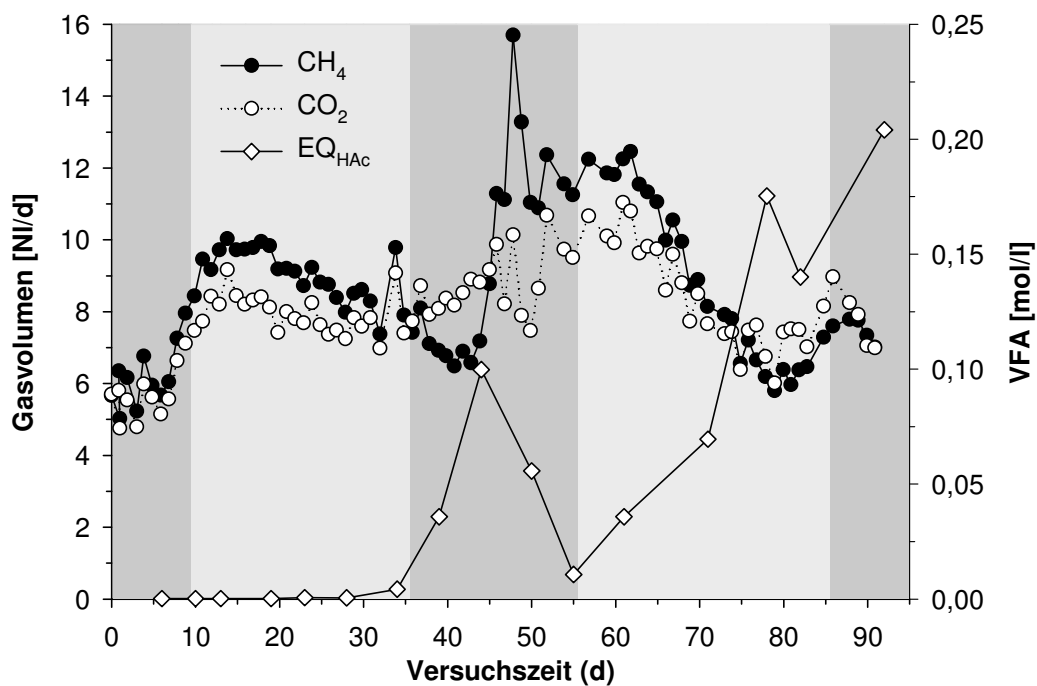


Abb. 3.11: CH_4 - und CO_2 -Volumina der HTK-Variante in Gärversuch 1 [NI/d], VFA-Konzentrationen (EQ_{HAc} , [mol/l]). Die Zeiträume ansteigender Faulraumbelastungen sind hell-, bzw. dunkelgrau unterlegt. Dunkelgrau: 2 / 5 und 7 g oTS l⁻¹ d⁻¹ Hellgrau: 4 und 6 g oTS l⁻¹ d⁻¹.

Die CH_4 -Produktion ging in dem relevanten Zeitraum von durchschnittlich 8 l/d auf 6 l/d zurück, während die CO_2 -Produktion von 7 l/d auf bis zu 10 l/d anstieg (Abb. 3.11). In den folgenden Tagen (ab $t = 45$ d) gingen die VFA-Konzentrationen zurück und sowohl die CH_4 -, als auch die CO_2 -Mengen im Biogas stiegen weiter an (Abb. 3.11). Die HCO_3^- -Pufferkapazität nahm aufgrund des Übergangs mikrobiell erzeugten CO_2 zu HCO_3^- wieder zu. Die Daten legen einen Abbau der angereicherten VFA-Konzentrationen und deren Umwandlung in CH_4 und CO_2 nahe. Der genaue Grund für diese Entwicklung konnte jedoch nicht ermittelt werden. Sowohl pH-Wert als auch Gärtemperatur blieben im fraglichen Zeitraum konstant (für pH-Wert, Abb. 3.10). Die Rührintervalle wurden ebenfalls nicht verändert.

Im weiteren Versuchsverlauf kam es ab Tag 55 zu einer stetigen Zunahme sowohl der HCO_3^- -Pufferkapazität, als auch der organischen Säuren, und zu einer Abnahme des Biogasvolumens. Über die gesamte Versuchsdauer betrachtet, lag das durchschnittliche Biogasvolumen dieses Reaktors mit 16,38 NI/d um 42,7 %, bzw. 66,1 % niedriger als die von Reaktor 1 (28,59 NI/d) und Reaktor 2 (37,25 NI/d). Der TS-Gehalt stieg im Versuchsverlauf von 5,71 % auf 19,85 %. Der hohe TS-Gehalt stellte eine zu hohe hydraulische Belastung für die Rührwerkstechnik dar, so dass sie versagte. Da keine alternative Technik zur Verfügung stand, musste der Reaktor am Versuchstag 92 abgepumpt und der Versuch abgebrochen werden.

Ebenso wie bei der RS-Variante bedingte die hohe HCO_3^- -Pufferkapazität die Aufrechterhaltung des pH-Wertes bei steigenden VFA-Konzentrationen. Dies bestätigt die geringe Eignung des pH-Wertes als Frühwarnsystem für Prozessstörungen.

Aufgrund der hohen VFA-Konzentrationen zum Zeitpunkt des Aufschäumen des Reaktors ($t = 39$ und 40 d) ist es wahrscheinlich, dass dies durch die seifigen Eigenschaften der organischen Säuren hervorgerufen wurde (DORNACK 2001). VFA setzen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten herab, so dass es bei starker VFA-Produktion und gleichzeitigem Austritt gasförmigen CO_2 zum Schäumen des Gärsubstrates kommen kann.

Einfluss von CaCO_3 im Substrat

Der kontinuierliche Anstieg der HCO_3^- -Pufferkapazität muss auf einer externen Zufuhr von Carbonaten beruhen, da die prozessinterne CO_2 -Produktion gemäß den Gesetzmäßigkeiten des Allgemeinen Gasgesetzes dafür nicht verantwortlich gewesen sein kann. HTK weist hohe Carbonatgehalte auf, da Hühnerfutter zur Stärkung der Eierschalen und zur Zerkleinerung der Nahrung im Magen Carbonate, z.B. gemahlener Kalkstein oder gemahlene Muschelschalen beigemischt werden. Diese Kalke werden sowohl in gelöster, als auch in ungelöster Form von der Titration mit Säure und der volumetrischen HCO_3^- -Bestimmung vollständig mit erfasst und führten so zu dem dargestellten Anstieg der HCO_3^- -Pufferkapazität im Reaktor. Da CaCO_3 eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser aufweist

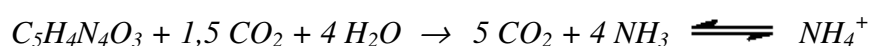
(0,014 g/l bei 20 °C), ist anzunehmen, dass ein großer Teil der Kalkbestandteile des HTK ungelöst vorlag, d.h. durch die Zentrifugation entfernt und analytisch nicht erfasst wurde. Dies wurde durch volumetrische Vergleichsmessungen zentrifugierter und unzentrifugierter Proben überprüft und bestätigt. Es zeigte sich, dass die gemessene CO₂-Freisetzung der unzentrifugierten Proben um über 50 % höher lag als die der zentrifugierten Proben (Tab. 3.7). Es ist wahrscheinlich, dass Säuretitation und volumetrische Messung in Gegenwart von CaCO₃, sowie unter Umständen auch anderer basisch wirkender Additive, zur Bestimmung der HCO₃⁻-Pufferkapazität nicht geeignet sind. In welchem Maße ungelöste Carbonate im Falle einer Prozessstörung einen Beitrag zur Pufferung organischer Säuren leisten können, konnte in diesem Versuch nicht geklärt werden und wurde in Gärversuch 3 näher untersucht. Sowohl BARBER (1978) als auch GERARDI (2003) geben jedoch an, dass CaCO₃ für die Neutralisation von VFA nicht effektiv sei.

Tab. 3.7: Gegenüberstellung zentrifugierter und unzentrifugierter Proben aus Gärversuch 1 (HTK-Variante), volumetrisch bestimmte HCO₃⁻-Pufferkapazität, TAC_{vol} [mol/l].

Versuchstag	zentrifugiert [mol/l]	unzentrifugiert [mol/l]
65	0,37	0,66
71	0,34	0,70
78	0,39	0,77
85	0,28	0,63
92	0,32	0,75

NH₃-Toxizität

Das zweimalige Absinken des CH₄/CO₂-Verhältnisses unter einen Wert von 1 (Abb. 3.11, t = 37 d und 75 d) wird zum einen durch die Pufferung der organischen Säuren durch das HCO₃⁻-Puffersystem verursacht, wobei CO₂ freigesetzt wird. Zum anderen sinkt die absolut produzierte CH₄-Menge. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine NH₃-bedingte Hemmung der methanogenen Mikroorganismen aufgrund hoher NH₄-N-Gehalte gewesen sein. HTK weist hohe Stickstoffgehalte auf, da Vögel hinsichtlich ihrer Stickstoff-Exkretion zu den Tieren gehören, die Stickstoff zur Einsparung von Wasser zu osmotisch unwirksamer, hochkristalliner Harnsäure (C₅H₄N₄O₃) aufkonzentrieren und ausscheiden (WEHNER und GEHRING 1990). Harnsäure wird zu NH₃ abgebaut, das in Abhängigkeit vom herrschenden pH-Wert in NH₄⁺ umgewandelt wird:



Hohe Stickstofffrachten begünstigen daher die Entstehung einer NH₃-Toxizität, die zu Prozesshemmungen führen kann (ANGELIDAKI und AHRING 1993). RIPLEY et al. (1986)

fürten Gärversuche mit HTK durch und gaben an, dass NH_3 -Konzentrationen zwischen 300 mg/l bis 350 mg/l die CH_4 -Produktionsraten nur gering beeinträchtigten. In Tab. 3.8 sind die auf der Grundlage von $\text{NH}_4\text{-N}$ -Gehalten und pH-Wert mit Gleichung 5 berechneten NH_3 -Konzentrationen im Gärsubstrat aufgeführt. Es wurden NH_3 -Konzentrationen zwischen 2,5 mmol/l (43 mg/l) und 22,5 mmol/l (383 mg/l) berechnet. Diese Zunahme der NH_3 -Konzentration bei gleichzeitiger Abnahme der Biogasproduktion deutet an, dass es hier, anders als bei RIPLEY et al. (1986), bereits bei geringeren NH_3 -Konzentrationen zu einer NH_3 -Toxizität gekommen sein könnte. Ursache hierfür könnte die geringe Adaptionszeit an die steigenden $\text{NH}_4\text{-N}$ -, bzw. NH_3 -Gehalte gewesen sein, was die Entstehung einer NH_3 -Hemmung begünstigt hätte.

Die endgültige Versauerung des Reaktors wurde im vorliegenden Fall trotz steigender VFA-Konzentrationen durch die CaCO_3 -bedingt hohe HCO_3^- -Pufferkapazität zunächst verhindert. Aufgrund der steigenden VFA- und NH_3 -Gehalte ist es jedoch wahrscheinlich, dass es bei Weiterführung des Versuchs zu einem Prozessversagen gekommen wäre.

Tab. 3.8: Errechnete NH_3 -Konzentration im Gärsubstrat der HTK-Variante in Abhängigkeit von pH-Wert und $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration. Die Einflüsse von Partialdruck, Gärtemperatur und Ionenstärke auf die Löslichkeit wurden nicht berücksichtigt.

Versuchstag	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mmol/l]	pH-Wert	NH_3 Gärsubstrat [mmol/l]
1	71	7,91	3,3
7	96	7,67	2,5
19	178	7,97	9,3
52	250	7,98	13,4
83	328	7,81	11,9
92	357	8,05	22,5

3.3.2.5 Zusammenfassung

An Hand der beschriebenen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass ein Absinken der HCO_3^- -Pufferkapazität auf der Pufferung steigender VFA-Gehalte beruht. Daher kann die HCO_3^- -Pufferkapazität als Indikator für beginnende Prozessstörungen oder die Versauerung eines Reaktors dienen.

Der pH-Wert reagierte bei hohen HCO_3^- -Konzentrationen verzögert auf steigende VFA-Gehalte. Aus diesem Grund ist er als alleiniger Parameter zur frühzeitigen Detektierung von Prozessstörungen ungeeignet.

Ausgelöst durch die hohen $\text{NH}_4\text{-N}$ - bzw. S-Frachten in Rapsextraktionsschrot und Hühnertrockenkot kam es zu H_2S - und NH_3 -Toxizitäten, die für die Versauerung eines Reaktors verantwortlich waren. Prozessstörungen waren durch eine Verminderung der Faulraum- bzw. Hemmstoffbelastung reversibel.

Die im Hühnertrockenkot enthaltenen Kalke führten zu einem Anstieg der titrimetrisch und volumetrisch messbaren HCO_3^- -Pufferkapazität. Die Kalke lagen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in Wasser zum großen Teil ungelöst vor. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass Säuretitration, bzw. volumetrische Messung der HCO_3^- -Pufferkapazität in Gegenwart von CaCO_3 , sowie unter Umständen auch anderer basisch wirkender Additive, zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität nicht geeignet sein könnten. Inwieweit diese Annahme zutrifft, und CaCO_3 zur Pufferung organischer Säuren beitragen kann, wurde in Gärversuch 3 näher untersucht.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Mess- und Auswertemethoden wird in Kap. 3.3.5 im Detail vorgenommen, mit den Ergebnissen der Gärversuche 2 und 3 in Beziehung gesetzt und ausführlich diskutiert.

3.3.3 Gärversuch 2: Kurzzeitige Stoßbelastungen

Vier Reaktoren wurden vier kurzzeitigen Stoßbelastungen mit Weizenschrot (WS), bzw. Zuckerrübenschnitzeln (ZS) ausgesetzt, d.h. sehr starken Erhöhungen der Faulraumbelastung ($> 150\%$) über einen kurzen Zeitraum (3-5 d, $n = 2$). Auf diese Weise wurden gezielt Prozessüberlastungen induziert, um die Auswirkungen auf HCO_3^- -Pufferkapazität, VFA-Konzentrationen, Gasbildung und -zusammensetzung sowie den pH-Wert zu betrachten.

Zunächst wird an Hand einer Gesamtdarstellung der HCO_3^- -Pufferkapazität aller Reaktoren der Versuchsverlauf in der Übersicht gezeigt. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse für das jeweilige Substrat im Detail dargestellt und ausführlich diskutiert.

Über den gesamten Versuchsverlauf gesehen sank die HCO_3^- -Pufferkapazität von 190 mmol/l zu Beginn auf ca. 0,13 mol/l an Versuchstag 139 (Abb. 3.12). Während der Stoßbelastungen 1-3 kam es zu Verminderungen der HCO_3^- -Pufferkapazität von 25-75 %. Die mit ZS stoßbelasteten Reaktoren wiesen z.T. eine niedrigere HCO_3^- -Pufferkapazität auf als die WS-Variante. Stoßbelastung 4 wurde bis zum vollständigen Verlust der HCO_3^- -Pufferkapazität weitergeführt. Ein WS-Reaktor (WS 2, Abb. 3.12) zeigte ein abweichendes Verhalten, indem sich die HCO_3^- -Pufferkapazität bei ca. 0,1 mol/l stabilisierte.

Die genauen Gründe für die größere Prozessstabilität des einzelnen WS-Reaktors konnten nicht ermittelt werden. Eine denkbare Erklärung ist eine bessere Anpassungsleistung der Biozönose an die Versuchsbedingungen. Aufgrund der absoluten Gleichbehandlung aller Reaktoren ist jedoch unklar, wie es dazu hätte kommen können. KLEYBÖCKER et al. (2007)

berichten in diesem Zusammenhang ebenfalls vom abweichenden Verhalten eines Reaktors, der während der Anfahrphase als einziger versauerte. Die Ursache konnte durch eine molekularbiologische Untersuchung des Gärsubstrates durch Sequenzierung ribosomaler DNA geklärt werden. Sie gibt Aufschluss über die artspezifische Zusammensetzung der Biozönose. Bei KLEYBÖCKER et al. (2007) ergaben sich zwischen den sich abweichend verhaltenden Reaktoren Unterschiede in der methanogenen Bakterienpopulation. Diese Technik stand zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung jedoch nicht zur Verfügung.

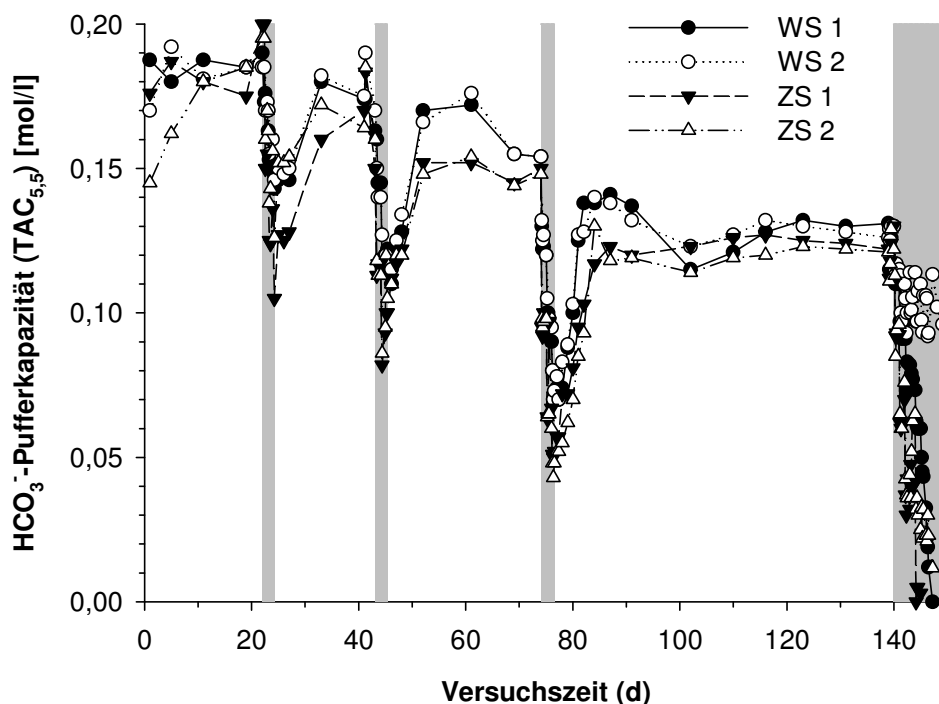


Abb. 3.12: Stoßbelastungen mit Weizenschrot und Zuckerrübenschnitzeln in Gärversuch 2. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$, mol/l) aller Reaktoren (WS 1, WS 2, ZS 1, ZS 2) im Versuchszeitraum. Stoßbelastungen sind grau unterlegt.

Die Unterschiede in der HCO_3^- -Pufferkapazität der Reaktoren zu Beginn des Versuchs (Abb. 3.12) sind vermutlich auf anfängliche analytische Probleme zurückzuführen. Das über den Versuchszeitraum insgesamt fallende Niveau der HCO_3^- -Pufferkapazität ist wahrscheinlich bedingt durch die im Vergleich zum Impfschlamm „Päffgen“ geringe HCO_3^- -Pufferkapazität der täglich hinzugefügten Rindergülle „Frankenforst“ (Tab. 3.1, S. 31). Die jeweils eintretenden Ab- und anschließenden Zunahmen der HCO_3^- -Pufferkapazität korrespondieren mit den Ergebnissen aus Kap. 3.3.2 und sind die Auswirkungen steigender, bzw. fallender VFA-Konzentrationen aufgrund der Stoßbelastungen. Die im Vergleich zur WS-Variante zeitweise geringere HCO_3^- -Pufferkapazität der ZS-Variante könnte auf eine höhere VFA-Belastung aufgrund der schnell verfügbaren Saccharose im Substrat hindeuten. Diese Zusammenhänge sollen im Folgenden exemplarisch an je einem Beispiel der WS- und ZS-Reaktoren näher diskutiert werden.

3.3.3.1 Weizenschrot

Sowohl bei titrimetrischer ($TAC_{5,5}$) als auch bei volumetrischer Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität kam es im Verlauf der Stoßbelastungen zu einem Absinken der HCO_3^- -Gehalte. Die Beendigung der Stoßbelastungen führte zu einem Wiederanstieg auf das ungefähre Ausgangsniveau (Abb. 3.13). Gleiches galt für den pH-Wert. Stoßbelastung 4 wurde bis zur vollständigen Versauerung des Reaktors weitergeführt.

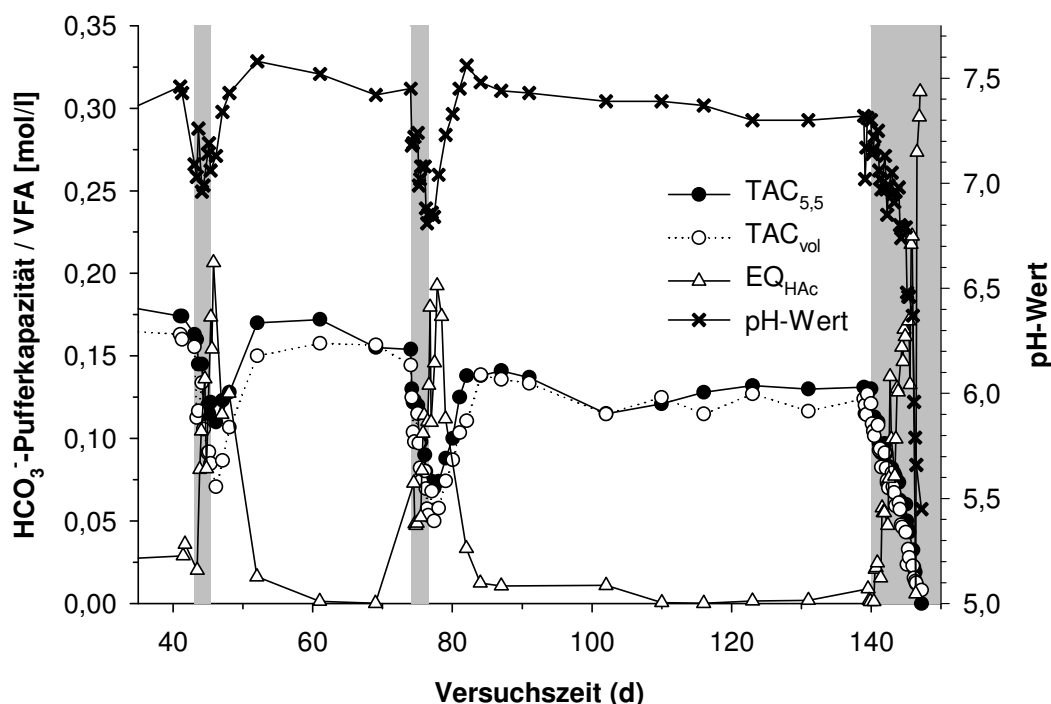


Abb. 3.13: Stoßbelastungen 2-4 mit Weizenschrot in Gärversuch 2 (WS 1). Gezeigt sind die Veränderungen von pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität und VFA-Konzentrationen ($TAC_{5,5}$, TAC_{vol} und EQ_{HAc} , alle [mol/l]) im zeitlichen Verlauf. Die Stoßbelastungen 2-4 sind grau unterlegt.

Ursache des Absinkens von HCO_3^- -Pufferkapazität und pH-Wert ist die im Verlauf der Stoßbelastungen jeweils zunehmende VFA-Konzentration auf bis zu maximal 0,31 mol EQ_{HAc} /l im versauerten Reaktor (Abb. 3.13, Stoßbelastung 4). Dies bestätigt den in Gärversuch 1 gezeigten Zusammenhang zwischen der Pufferung steigender VFA-Gehalte durch das HCO_3^- -Puffersystem, sowie dem Verhalten des pH-Wertes. Dies zeigt sich auch an den Gasgehalten, bzw. -erträgen (Abb. 3.14 a und b). Für die Dauer der Stoßbelastungen sank das CH_4/CO_2 -Verhältnis < 1 und die Gesamterträge stiegen in kurzer Zeit stark an (Abb. 3.14 a). Nach Ende der Stoßbelastungen dauerte es durchschnittlich 10 d bis die Ausgangsniveaus wieder erreicht waren. Ähnliche Ergebnisse aus Stoßbelastungsversuchen werden auch von SCHERER et al. (2003) berichtet.

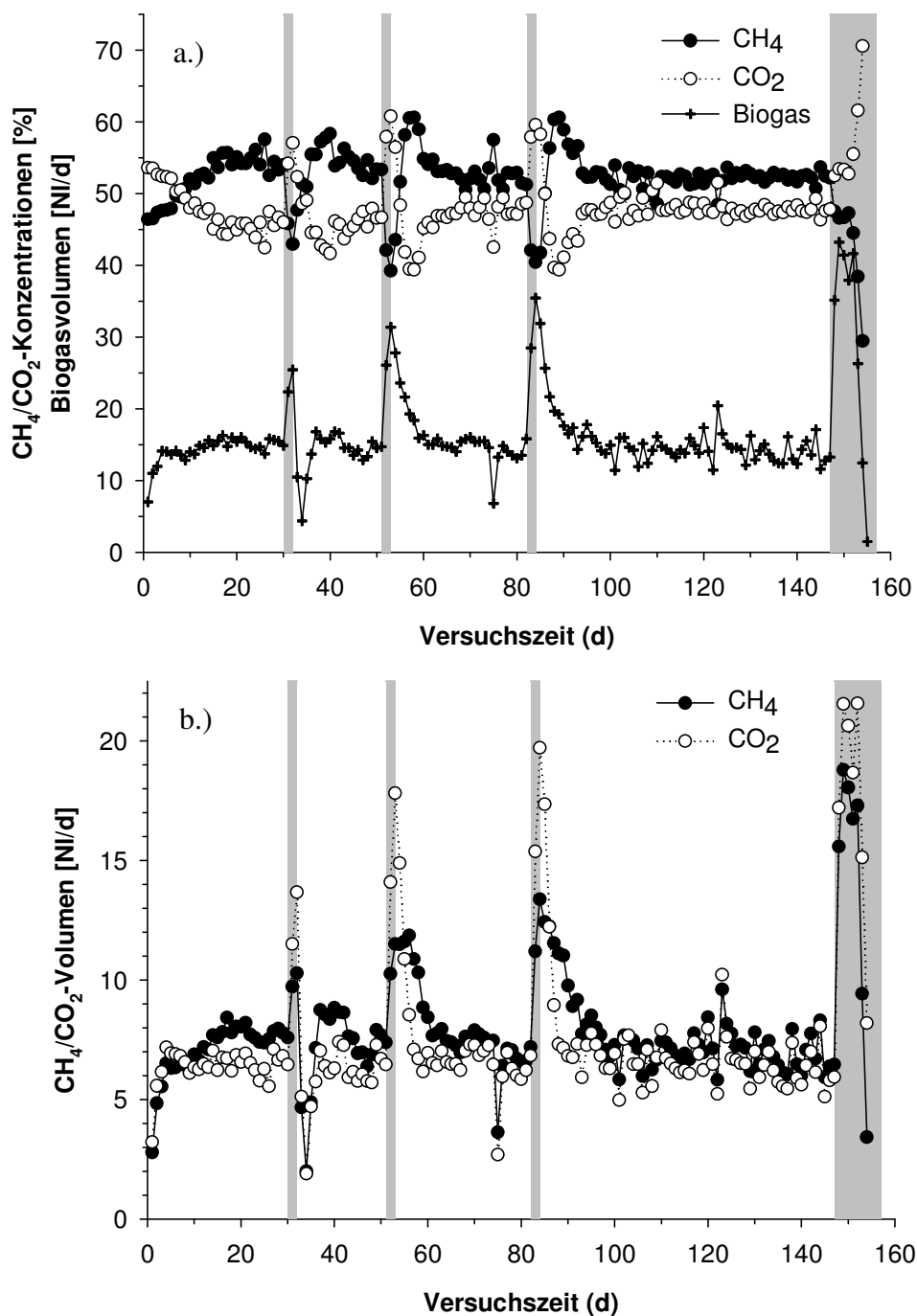


Abb. 3.14 a/b: (a) Zeitlicher Verlauf der CH₄- und CO₂-Konzentrationen [%], sowie der Biogasvolumina [NI/d] in Gärversuch 2 (WS 1). (Anmerkung: t = 74 d: Gasverlust durch undichten Gassack) Stoßbelastungen sind grau unterlegt. (b) CH₄- und CO₂-Volumina [NI/d] im gleichen Zeitraum.

SCHERER et al. (2003) führten Stoßbelastungsversuche in Laborreaktoren ($V = 6 \text{ l}$) mit Zuckerrübensilage durch. Zum Zeitpunkt der Stoßbelastungen waren die Reaktoren bereits 520 d in Betrieb, bei einer Faulraumbelastung von $3,9 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ mit Zuckerrübensilage.

Die Beschickung der Reaktoren erfolgte zweimal täglich, die Tagesverläufe von CH₄- und CO₂-Konzentrationen, sowie des pH-Wertes wurden dokumentiert. Als Reaktion auf die Substratzufuhr ($16,5 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$) sank die CH₄-Konzentration auf $< 30 \%$, die CO₂-

Konzentration stieg auf $> 70\%$. Der pH-Wert sank innerhalb von 4 h nach Substratzufuhr von ca. pH 7,7 auf pH 6,85-7,05 um durchschnittlich 0,7 pH-Einheiten. Abweichend von der geschilderten pH-Wert-Entwicklung der WS-Reaktoren (Abb. 3.13) erreichte er jedoch innerhalb von 24 h nach Substratzufuhr wieder seinen Ursprungswert. Das CH_4/CO_2 -Verhältnis normalisierte sich innerhalb von 9 h auf > 1 . Trotz deutlich höherer Faulraumbelastung und stärkerer pH-Wert-Schwankungen kam es nicht zu Prozessstörungen. Dieses sehr stabile Prozessverhalten beruht vermutlich auf einer Anpassung der Biozönose aufgrund der langen Betriebsdauer der Reaktoren, sowie der alleinigen Verwendung von Zuckerrübensilage als Substrat. Beide Voraussetzungen waren in den WS-Reaktoren nicht gegeben. Die potentielle Adaptionzeit vor Beginn der ersten Stoßbelastung betrug lediglich 31 d und der Einsatz von Maissilage als Grundsubstrat und Weizenschrot als Belastungssubstrat bedeutete einen Substratwechsel, und somit eine zusätzliche Belastung für die Biozönose. Beides hat vermutlich zur stärkeren Ausprägung der Prozessstörungen in den WS-Reaktoren beigetragen.

Die Anstiege von CO_2 -Konzentration und -Menge zu Beginn jeder Stoßbelastung der WS-Reaktoren sind mit hoher Wahrscheinlichkeit nur zum Teil mikrobiellen Ursprungs, sondern beruhen vermutlich in hohem Maße auf der CO_2 -Ausgasung durch die Pufferung der VFA (Abb. 3.14 a und b). Die Erklärung hierfür liegt in der Art der CO_2 -Entstehung. Bei der acetotrophen Methanbildung entstehen CH_4 und CO_2 im Verhältnis 1:1 (Kap. 1.1). Hydrogenotrophe Methanbakterien bilden hingegen kein CO_2 . Aufgrunddessen liegt der CO_2 -Anteil im Biogas in der Regel $< 50\%$. Weitere CO_2 -Quellen sind die Acidogenese, sowie der Übergang von HCO_3^- zu CO_2 aus dem HCO_3^- -Puffersystem bei der Pufferung von VFA. Das pH-Optimum acidogener Bakterien liegt im pH-Bereich 4-6. Daher dürfte die Stoffwechselaktivität dieser Bakterienfraktion durch das Absinken des pH-Wertes nicht beeinträchtigt, sondern eher noch gefördert worden sein. Daher ist es denkbar, dass ein Teil der CO_2 -Mengen seinen Ursprung in einer gesteigerten Aktivität der acidogenen Bakterien hat. Der Hauptanteil der hohen CO_2 -Mengen dürfte jedoch aus dem Übergang von HCO_3^- zu CO_2 stammen. Dieser würde durch den aufgrund der Stoßbelastungen sinkenden pH-Wert zusätzlich beschleunigt.

Das Absinken der CO_2 -Konzentrationen und -Mengen, sowie die relativ hohen CH_4 -Konzentrationen und -Mengen nach den Stoßbelastungen entsprechen der Erholungsphase des Gärprozesses. In deren Verlauf findet der Abbau der VFA und der Übergang mikrobiell produzierten CO_2 zu HCO_3^- statt. Demnach nimmt die HCO_3^- -Pufferkapazität zu und die CO_2 -Konzentration im Biogas nimmt ab. Der steigende pH-Wert beschleunigt diesen Übergang zu HCO_3^- . Des weiteren könnte eine gesteigerte H_2 -Abbaurrate durch hydrogenotrophe Methanbakterien zum Absinken der CO_2 -, bzw. zum Anstieg der CH_4 -Konzentrationen und -Mengen beigetragen haben. Hauptsächlich dürfte die Steigerung der CH_4 -Konzentrationen und -Mengen jedoch auf das erhöhte Nahrungsangebot durch die hohe Faulraumbelastung zurückzuführen sein.

Das Ergebnis der volumetrischen HCO_3^- -Bestimmung (TAC_{vol}) stimmte quantitativ größtenteils mit dem titrimetrischen Wert ($\text{TAC}_{5,5}$) überein (Abb. 3.13). Lediglich bei hohen VFA-Konzentrationen kam es aufgrund von Überschneidungen der Puffersysteme im pH-Bereich 5-5,5 zu Überschätzungen durch $\text{TAC}_{5,5}$ (Abb. 2.4, S. 19). Dies bestätigt die in Gärversuch 1 gemachten Beobachtungen, sowie die Aussagen von ROZZI und BRUNETTI (1981). Dieser Sachverhalt wird in Kap. 3.3.5 noch einmal ausführlich diskutiert.

Tagesläufe: Stoßbelastung 3

Durch Messungen aller Parameter im Abstand von 6 h wurden deren Entwicklungen innerhalb eines Beschickungszeitraumes (24 h) dokumentiert (Tagesläufe). Diese Tagesläufe sollen exemplarisch an Hand von Stoßbelastung 3 ($t = 74\text{-}76,5$ d) dargestellt und erläutert werden (Abb. 3.15). Die Faulraumbelastung bei dieser Stoßbelastung betrug $8,7 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$.

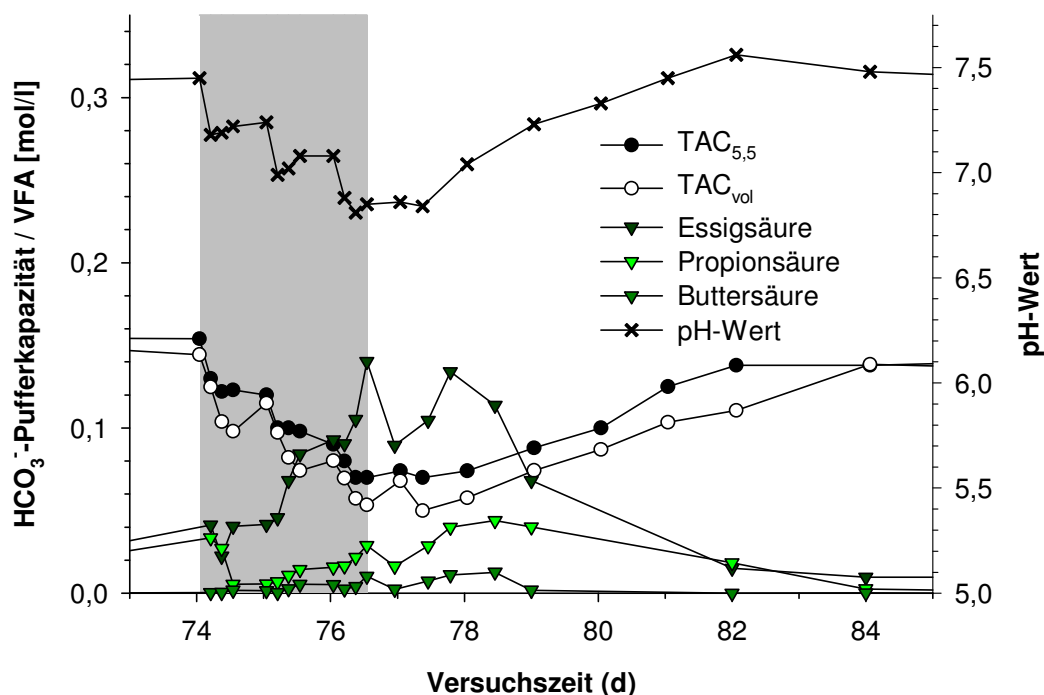


Abb. 3.15: Stoßbelastung 3 mit Weizenschrot in Gärversuch 2 im Detail. Gezeigt sind die Veränderungen in pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität und VFA-Konzentrationen ($\text{TAC}_{5,5}$, TAC_{vol} , sowie Essig-, Propion- und Buttersäure, alle [mol/l]) im zeitlichen Verlauf. Die Stoßbelastung ist grau unterlegt.

Der Rückgang von pH-Wert und HCO_3^- -Pufferkapazität erfolgte in Stufen. Bis 4 h nach Substratzugabe nahm der pH-Wert um ca. 0,3 pH-Einheiten, die HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$) um ca. $0,025 \text{ mol/l}$ (16,2 %) ab. In den folgenden 20 h erholten sich beide Parameter leicht, jedoch nicht vollständig. Mit jeder weiteren Substratzugabe wiederholte sich diese Reaktion auf die steigende Faulraumbelastung, so dass es im Verlauf der

dreitägigen Stoßbelastung zu einer Netto-Reduktion von 0,084 mol/l TAC_{5,5} (55,5 %) bzw. 0,091 mol/l (63 %) in der volumetrischen HCO₃⁻-Bestimmung kam. Der pH-Wert wurde um 0,6 pH-Einheiten von pH 7,45 auf pH 6,85 reduziert. Nach der Rückkehr zur Grundfaulraumbelastung (2 g oTS l⁻¹ d⁻¹) erreichten HCO₃⁻-Pufferkapazität und pH-Wert innerhalb von 5 Tagen wieder ihr Ausgangsniveau.

Ursache dieser Entwicklungen ist vermutlich der durch die hohe Faulraumbelastung hervorgerufene Anstieg der VFA-Konzentrationen (Abb. 3.15). Die dargestellten Säuren zeigten eine ähnlich stufenartige Entwicklung wie die für HCO₃⁻ geschilderte, jedoch stiegen die VFA-Konzentrationen stetig an, ohne zwischenzeitliche Abnahme. Die Konzentration an Essigsäure, als Hauptvorläufer von CH₄ die in der Regel meistproduzierte Säure, erreichte am Ende der dreitägigen Stoßbelastung mit 0,14 mol/l das 3,4-fache ihres Ausgangsgehaltes von 0,041 mol/l. Propion- und Buttersäure stiegen von < 0,001 mol/l auf 0,044 mol/l, bzw. 0,013 mol/l. Der vollständige Abbau der VFA und die Rückkehr zum Ausgangsniveau vollzog sich innerhalb von 7,5 d. Insgesamt betrachtet nahm die VFA-Konzentration in etwa im gleichem Maße zu, wie die HCO₃⁻-Pufferkapazität abnahm (ca. 0,09-0,15 mol/l). Dies legt nahe, dass die Säurezunahme die Hauptursache der verminderten HCO₃⁻-Pufferkapazität war.

Die Höhe der Faulraumbelastung überstieg vermutlich kurzfristig die maximale Stoffwechselaktivität insbesondere der methanogenen, jedoch auch der acidogenen und acetogenen Mikroorganismen. Aus diesem Grund kam es neben der Anreicherung organischer Säuren wahrscheinlich auch zu einer Akkumulation organischen Materials im Reaktor. Dies wird unterstützt durch die Tatsache, dass in der täglich abgenommenen Outputmenge unvergorener Weizenschrot enthalten war. Dessen sukzessiver Abbau der im Reaktor verbliebenen Mengen könnte nach Beendigung der Stoßbelastung zu den anhaltenden erhöhten Essigsäuregehalten nach der Rückkehr zur Grundbelastung beigetragen haben.

Neben der überhöhten organischen Belastung kam es vermutlich auch zu verschiedenen Hemmwirkungen im Reaktor. So sank beispielsweise mit jedem weiteren Tag der Stoßbelastung die Rate des Essigsäureabbaus, d.h. die Zunahme an Essigsäure stieg mit andauernder Stoßbelastung (Abb. 3.15). Diese rückläufige Rate des Essigsäureabbaus könnte auf die Absenkung des pH-Wertes zurückzuführen sein, die sich negativ auf die Stoffwechselaktivität der methanogenen Bakterien ausgewirkt haben dürfte (HILL 1982). Darüber hinaus geht mit der Essigsäureproduktion die Entstehung von H₂ einher. Steht dessen Abbau durch die methanogenen Bakterien nicht im Gleichgewicht mit seiner Produktion, steigt der H₂-Partialdruck im Reaktor. Ein hoher H₂-Partialdruck wirkt hemmend auf die Bakterien der Acetogenese und erhöht den Anteil an den Gesamtsäuren von Propion- und Buttersäure (GRAF 1999). Demnach käme auch eine Hemmung durch zu hohen H₂-Partialdruck als Erklärung in Frage. Die Zunahme von Propion- und Buttersäure könnte darüber hinaus auf eine Hemmung ihres Abbaus durch Essigsäure zurückzuführen

sein (KASPAR und WUHRMANN 1978; AHRING und WESTERMANN 1988; MAWSON et al. 1991).

Speziell während und kurz nach den Stoßbelastungen lag die volumetrisch quantifizierte HCO_3^- -Pufferkapazität niedriger als der $\text{TAC}_{5,5}$. Aufgrund ihrer Überschneidung mit dem HCO_3^- -Puffersystem verfälschen die hohen VFA-Gehalte die titrimetrisch ermittelte HCO_3^- -Pufferkapazität und führen zu $\text{TAC}_{5,5}$ -Überschätzungen (Abb. 2.4, S. 19). Mit der volumetrischen Methode hingegen wird die tatsächliche HCO_3^- -Konzentration bestimmt. Hohe VFA-Konzentrationen nehmen auf diese Art der Quantifizierung keinen Einfluss (ROZZI und BRUNETTI 1981).

Diese Ergebnisse bestätigen die gute Eignung der VFA-Konzentrationen, sowie der HCO_3^- -Pufferkapazität als Indikatoren für Prozessstörungen (MCCARTY 1964; GEORGACAKIS et al. 1982; RIPLEY et al. 1986; MAWSON et al. 1991; MOOSBRUGGER et al. 1992; AHRING et al. 1995; SOMMER und HUSTED 1995a). Die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung scheint der titrimetrischen bei hohen VFA-Konzentrationen an Präzision überlegen zu sein.

3.3.3.2 Zuckerrübenschnitzel

Ebenso wie bei den WS-Reaktoren sank sowohl die titrimetrisch ($\text{TAC}_{5,5}$), als auch die volumetrisch (TAC_{vol}) bestimmte HCO_3^- -Pufferkapazität im Verlauf jeder Stoßbelastung mit Zuckerrübenschnitzeln (ZS) ab (Abb. 3.16 a). Zum Vergleich mit den WS-Varianten soll ebenfalls Stoßbelastung 3 ($t = 74\text{-}76,5$ d), sowie ergänzend Stoßbelastung 4 ($t = 139\text{-}152$ d) betrachtet werden.

Insgesamt sank die HCO_3^- -Pufferkapazität bei Stoßbelastung 3 trotz 10 % geringerer Faulraumbelastung ($7,9 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$) stärker als bei den WS-Reaktoren um 67,6 %, von $0,15 \text{ mol/l}$ auf $0,048 \text{ mol/l}$. Die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung ergab einen Verlust von 78,3 %, von $0,13 \text{ mol/l}$ auf $0,029 \text{ mol/l}$. Der pH-Wert sank im gleichen Zeitraum ebenfalls stärker als in den WS-Reaktoren um 0,78 pH-Einheiten von 7,42 auf 6,64. Das Ursprungsniveau beider Parameter war nach ca. 11 d wieder erreicht.

Das Essigsäureequivalent (EQ_{HAc}) zeigte eine ähnliche Zunahme der VFA-Gehalte wie in den WS-Varianten (ZS: max. $0,23 \text{ mol EQ}_{\text{HAc}}/\text{l}$, WS: max. $0,19 \text{ mol EQ}_{\text{HAc}}/\text{l}$), jedoch eine verzögerte Abbaurate (Abb. 3.16 a). Das Ausgangsniveau der VFA-Konzentrationen war mit 16 d (Stoßbelastung 2), bzw. 33,5 d (Stoßbelastung 3) nach Beendigung der jeweiligen Stoßbelastung erst deutlich später wieder erreicht. Während die Essigsäurekonzentration nach Stoßbelastung 3 mit $0,14 \text{ mol/l}$ (Abb. 3.16 b) derjenigen der WS-Varianten entsprach ($0,14 \text{ mol/l}$, Abb. 3.15, S. 55), lag die Propionsäure mit $0,078 \text{ mol/l}$ annähernd doppelt so hoch (WS: $0,044 \text{ mol/l}$), Buttersäure mit $0,017 \text{ mol/l}$ um 31,5 % höher als in den WS-Varianten (WS: $0,013 \text{ mol/l}$). Das Propion-/Essigsäureverhältnis lag zum Zeitpunkt maximaler Propionsäurekonzentration ($t = 77$ d) bei 0,56.

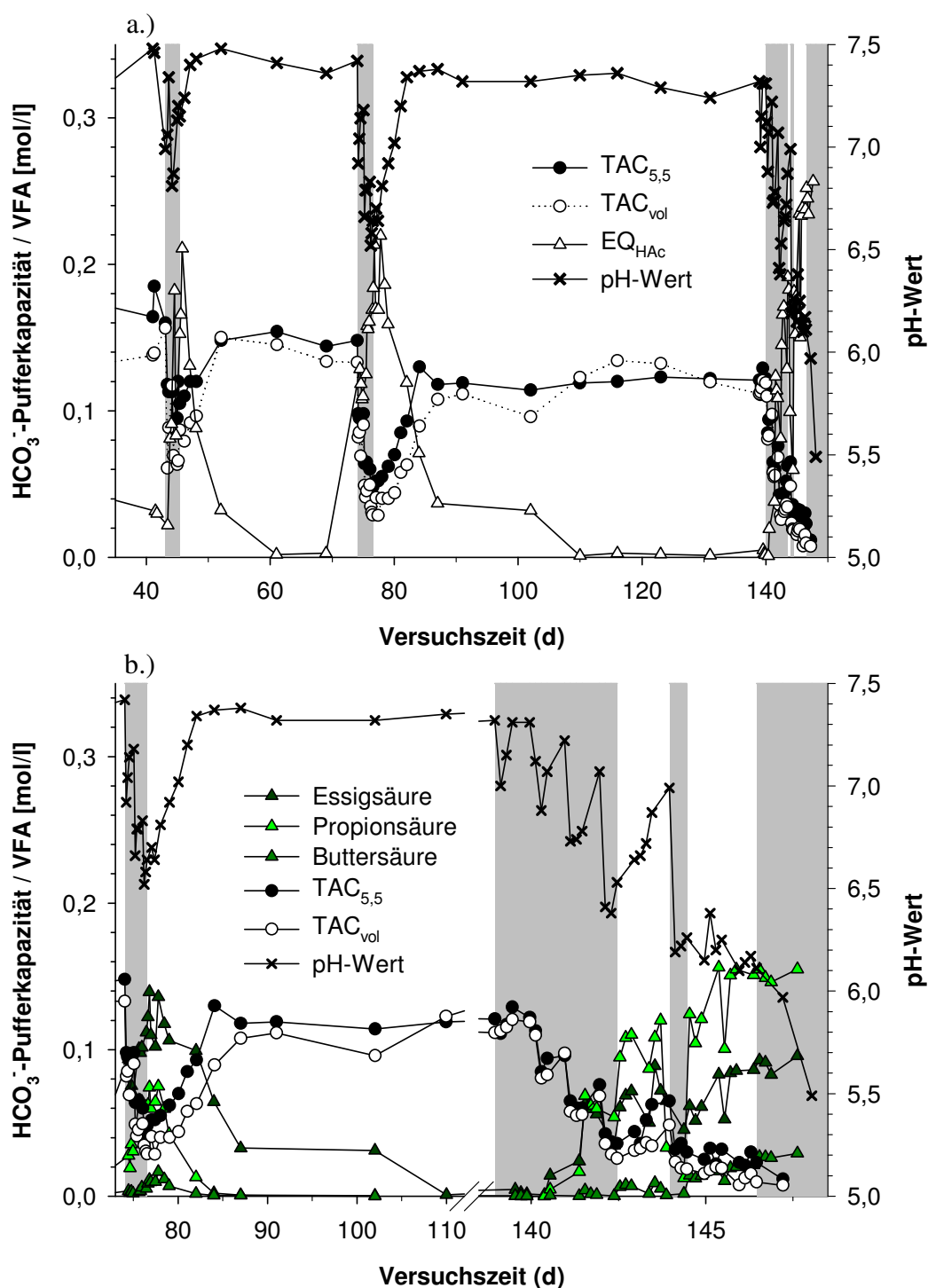


Abb. 3.16 a/b: (a) Stoßbelastungen 2-4 mit Zuckerrübenschnitzeln in Gärversuch 2 (ZS 2). Gezeigt sind die zeitlichen Veränderungen in pH-Wert, HCO_3^- -Pufferkapazität und VFA-Konzentrationen ($\text{TAC}_{5,5}$, TAC_{vol} und EQ_{HAc} , alle [mol/l]) im zeitlichen Verlauf. Die Stoßbelastungen sind hellgrau hinterlegt. (b) Stoßbelastungen 3 und 4 im Detail. Zeitlicher Verlauf von Essig-, Propion- und Buttersäure [mol/l].

Der Grund für die stärkere Dynamik im Prozessverhalten liegt vermutlich in der stofflichen Zusammensetzung des Substrates. Zuckerrüben gelten als die energiereichste aller Futterpflanzen (SCHERER et al. 2003). Während Weizenkörner vorwiegend aus komplexer

Stärke bestehen, enthalten Zuckerrüben große Mengen mikrobiell direkt verfügbarer Saccharose. Der Hydrolyseschritt findet dadurch zum Teil nicht statt, sodass die Umsetzung zu VFA, bzw. CH_4 beschleunigt abläuft. Zudem dürften vorhandene Zellwandstrukturen in den verwendeten ZS durch den Häckselvorgang und die Lagerung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zu großen Teilen zerstört worden sein, was die bakterielle Verfügbarkeit möglicherweise noch gesteigert hat. Im Vergleich zu den WS-Varianten konnten im täglichen Output darüber hinaus keine ZS-Substratreste festgestellt werden. Eine Anreicherung organischen Materials lässt sich jedoch nicht ganz ausschließen.

Die unmittelbare Umsetzung der Saccharose könnte demnach innerhalb kurzer Zeit zur Entstehung so hoher Essigsäurekonzentrationen geführt haben, dass sie die maximale Abbaurate der methanogenen Bakterien überstiegen. Mit der Essigsäureproduktion einher geht die Entstehung von H_2 . Ein hoher H_2 -Partialdruck wirkt hemmend auf die Bakterien der Acetogenese und erhöht den Anteil an Propion- und Buttersäure (GRAF 1999). In diesem Zusammenhang führte DORNACK (2001) Stoßbelastungsversuche im halbertechnischen Maßstab (zweistufig, je 50 m^3) mit organischen Siedlungsabfällen und Hühnergülle durch. Aufgrund der vorgeschalteten Hydrolyse dürfte die mikrobielle Verfügbarkeit des Substrates mit den hier verwendeten ZS vergleichbar sein. Als Auswirkung der Stoßbelastungen konnte DORNACK (2001) vergleichbare Anstiege der Essig-, Propion- und Buttersäurekonzentrationen beobachten. Ihr Erklärungsansatz dafür waren ebenfalls Überlastungserscheinungen der acetogenen Phase.

Demnach könnte ein aufgrund der raschen Essigsäureentstehung erhöhter H_2 -Partialdruck die Erklärung für die vergleichsweise hohen Propion- und Buttersäurekonzentrationen in den ZS-Reaktoren sein. Darüber hinaus hemmt Propionsäure den Abbau von Essigsäure (MAWSON et al. 1991) und Essigsäure den Abbau von Buttersäure (AHRING und WESTERMANN 1988). Diese gegenseitigen Produkthemmungen sind mit großer Wahrscheinlichkeit die Ursache für die zeitliche Verzögerung des VFA-Abbaus nach Beendigung von Stoßbelastung 3. Das Propion-/Essigsäureverhältnis lag hier mit 0,56 noch deutlich unter dem von HILL et al. (1987) genannten Grenzwert von 1,4 und indiziert somit keine gravierende Prozessstörung. Die Erholung des Gärprozesses nach Ende von Stoßbelastung 3 bestätigt dies (Abb. 3.16 b).

Tagesläufe: Stoßbelastung 4

HCO_3^- -Pufferkapazität und pH-Wert verhielten sich bei Stoßbelastung 4 mit ZS (Abb. 3.16 b) ähnlich wie in den WS-Reaktoren. Beide sanken als Reaktion auf die tägliche Substratzufuhr und den dadurch ausgelösten Anstieg der VFA-Konzentrationen. Um zu untersuchen welche kurzfristigen Auswirkungen eine Verringerung der Faulraumbelastung haben würde, wurde die Stoßbelastung ($7,9\text{ g oTS l}^{-1}\text{ d}^{-1}$) zeitweise aus- und die Grundbelastung ($2\text{ g oTS l}^{-1}\text{ d}^{-1}$) eingesetzt.

Der pH-Wert zeigte dieselbe stufenartige Entwicklung wie in Stoßbelastung 3. Er verringerte sich während der Stoßbelastung täglich um durchschnittlich 0,43 pH-Einheiten ($t = 140-143$), und stieg um durchschnittlich nur 0,23 pH-Einheiten wieder an. Dies ergab eine Netto-Reduktion von pH 7,31 auf pH 6,38 von 0,93. Der $TAC_{5,5}$ sank im selben Zeitraum um insgesamt 90,7 % von 0,13 mol/l auf 0,012 mol/l. Während der Phasen in denen die Substratzufuhr auf $2 \text{ g oTS l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ gedrosselt wurde erholten sich beide Parameter kurzfristig, jedoch nur bis zur Wiederaufnahme der Stoßbelastung.

Mit dem Anstieg der VFA-Konzentration sank die Übereinstimmung von $TAC_{5,5}$ und den Werten der volumetrischen HCO_3^- -Bestimmung. Wie bereits erläutert ist dies vermutlich mit einer Verfälschung der $TAC_{5,5}$ -Abschätzung durch die Überschneidung der Puffersysteme um pH 5-5,5 zu erklären (Abb. 2.4, S. 19). Die hohen VFA-Gehalte führen dabei zu einer Überschätzung von $TAC_{5,5}$.

Eine Auffälligkeit der ZS-Reaktoren während der 4. Stoßbelastung war die Umkehr des Propion-/Essigsäureverhältnisses (Abb. 3.16 b). Sein Quotient lag bei durchschnittlich 1,78 ($t = 145-147 \text{ d}$, $n = 10$) und indiziert somit eine gravierende Prozessstörung (HILL et al. 1987). Die Buttersäurekonzentration stieg von $< 0,001 \text{ mol/l}$ auf $0,29 \text{ mol/l}$. An Hand der Buttersäure sind in Abb. 3.16 b deutlich die substratbedingten, täglichen Schwankungen zu erkennen. Auffällig ist ebenfalls, dass die VFA-Gehalte an den Tagen gedrosselter Substratzufuhr nicht sanken, sondern weiter anstiegen.

Diese kontinuierlichen Anstiege der VFA-Konzentrationen könnten auf eine Substratanreicherung im Reaktor zurückzuführen sein. An Tagen gedrosselter Substratzufuhr lief der Abbau dieser organischen Substanz demnach weiter. Die hohen Propion- und Buttersäurekonzentrationen beruhen vermutlich, wie bei Stoßbelastung 3, auf der Hemmung der Acetogenese durch einen erhöhten H_2 -Partialdruck (GRAF 1999). Ihr Abbau könnte erschwert worden sein durch gegenseitige Produkthemmungen (KASPAR und WUHRMANN 1978; MAWSON et al. 1991), so dass die Abbaurate der acetogenen Mikroorganismen selbst bei verringerter Faulraumbelastung deutlich unter der Stoffwechselrate der acidogenen Bakterien gelegen haben könnte. Die fortgesetzte Faulraumüberlastung bei Stoßbelastung 4, sowie die mangelnde Anpassung der Biozönose an das Substrat könnten zusätzlich zur Anreicherung der VFA beigetragen und letztendlich zur Versauerung des Reaktors geführt haben.

3.3.3.3 Zusammenfassung

Der Vergleich der beiden verwendeten Substrate zeigt, dass die Acidogenese in den mit ZS stoßbelasteten Reaktoren deutlich schneller einsetzte als bei jenen mit WS. Dies könnte auf eine direktere mikrobielle Verfügbarkeit der Saccharose zurückzuführen sein. Die Stoffwechselrate der acidogenen Bakterien lag jedoch vermutlich bei beiden Varianten über

derjenigen der acetogenen und methanogenen Mikroorganismen. Die damit verbundene Anreicherung von VFA im Gärsubstrat führte bei den ZS-Varianten zu größeren HCO_3^- -Pufferkapazitäts-, sowie pH-Wert-Verlusten als in den WS-Varianten.

Eine pH-induzierte Hemmung der methanogenen Bakterien könnte bei beiden Varianten zu einem Anstieg des H_2 -Partialdrucks geführt haben, der sich negativ auf die acetogene Bakterienpopulation auswirkte. Die dadurch hervorgerufenen Anreicherungen von Propion- und Buttersäure, sowie die bestehenden erhöhten Essigsäurekonzentrationen, könnten durch gegenseitige Abbauhemmungen den Anstieg der VFA-Konzentrationen und die Versauerung beschleunigt haben.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse die gute Eignung der VFA, sowie der HCO_3^- -Pufferkapazität als Indikatoren für Prozessstörungen. Die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung scheint der titrimetrischen bei hohen VFA-Konzentrationen an Präzision überlegen zu sein.

3.3.4 Gärversuch 3: Kurzzeitige Stoßbelastungen und der Einfluss basisch wirkender Additive auf die Gärstabilität

Die Zugabe von CaO , Ca(OH)_2 und CaCO_3 gilt in der Anaerobtechnik seit langem als pH- und somit prozessstabilisierendes Mittel im Falle einer Anreicherung organischer Säuren (SAWYER et al. 1954; MCCARTY 1964; BARBER 1978; ROZZI et al. 1994; GERARDI 2003). Auch zur Stärkung schwach gepufferter Substrate werden diese Additive prophylaktisch eingesetzt, um im Falle einer Prozessinstabilität den bestehenden pH-Wert aufrechtzuerhalten.

Um die Anwendbarkeit und Effizienz dieser Vorgehensweisen auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu untersuchen, wurden in güllebetriebenen, kontinuierlichen Laborreaktoren durch Stoßbelastungen mit CCM Prozessüberlastungen induziert. Durch Zugabe verschiedener Mengen basisch wirkender Additive (CaO , Ca(OH)_2 und CaCO_3) wurde deren Einfluss auf die Gärstabilität untersucht (Tab. 3.3, S. 34). Die Additivmengen orientierten sich an der Höhe der erwarteten, bzw. gemessenen VFA-Konzentration im Reaktor (SAWYER et al. 1954). Dabei wurde CaCO_3 in einer Versuchsvariante als Notfallgabe während der Stoßbelastungen verabreicht, in einer weiteren Variante täglich als prophylaktische Maßnahme zugegeben (CaCO_3/P).

Bereits in Gärversuch 1 kam es bei der HTK-Variante aufgrund ungelösten CaCO_3 bei Verwendung von Säuretitration und volumetrischer Messung zu Fehlbestimmungen der HCO_3^- -Pufferkapazität (Kap. 3.3.2.4, S. 45). Daraus wurde die Annahme abgeleitet, dass beide Methoden in der Gegenwart basisch wirkender Additive, bzw. von Substraten, die solche enthalten (z.B. HTK), zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität nicht geeignet sind. Neben der Betrachtung der Effizienz basisch wirkender Additive auf die Gärstabilität

war daher die Überprüfung dieser Annahme, sowie die Suche nach einer vergleichbar preiswerten und einfach durchführbaren Alternative zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität Gegenstand dieses Versuchs.

3.3.4.1 Titration mit Lauge zur Erfassung der HCO_3^- -Pufferkapazität

Im Unterschied zu den zuvor beschriebenen Gärversuchen wurden in diesem Versuch alle Proben sowohl mit Säure bis pH 2,5, als auch mit Lauge bis pH 12 titriert. Die teilweise schlechte Löslichkeit der Additive bei pH-Werten um pH 7,5 (Kap. 1.2.5, S. 12) ließ vermuten, dass sie im Reaktor nicht völlig in Lösung gehen würden. Bei der Titration mit Säure und der volumetrischen HCO_3^- -Bestimmung würden den pH-abhängigen Gleichgewichtsreaktionen des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystems folgend sowohl die gelöste als auch die ungelöste Fraktion erfasst werden (Abb. 1.3, S. 7). Dabei käme es wie im Fall der in Gärversuch 1 beschriebenen HTK-Variante (Kap. 3.3.2.4, S. 45) zu Überschätzungen der wirksamen HCO_3^- -Pufferkapazität. Dies könnte auf Praxisanlagen, die HTK oder basisch wirkende Additive zur Erhöhung der Gärstabilität einsetzen, zu Fehleinschätzungen der Prozesssituation und Fehlentscheidungen hinsichtlich der Höhe der Faulraumbelastung führen. Prozessstörungen könnten die Folge sein.

Eine Lösung dieses Problems könnte eine Titration mit Lauge bieten. Bei der Titration bis pH 12 würde nur der als HCO_3^- gelöst vorliegende Teil der Carbonate im Reaktor quantifiziert werden. Ungelöste Carbonat-Fractionen würden nicht erfasst. Ein weiterer Vorteil gegenüber der Titration mit Säure wäre die Nichterfassung der organischen Säuren (VFA), so dass es nicht zu Überschätzungen in Zeiten hoher Säurenbelastung käme. Dagegen würde das NH_4/NH_3 -Puffersystem aufgrund seines pK_s -Wertes von 9,25 zwar mitbestimmt, es könnte über den NH_4 -Gehalt jedoch extern quantifiziert und seine Konzentration von der durch Titration ermittelten Gesamtpufferkonzentration nach Gleichung 10 abgezogen werden. Da alle anderen Puffersysteme vernachlässigt werden können, entspricht dies der HCO_3^- -Pufferkapazität. Die auf diese Weise ermittelte HCO_3^- -Pufferkapazität wird im Folgenden als $\text{TAC}_{\text{Lauge}}$ bezeichnet.

$$\text{TAC}_{\text{Lauge}} = [\text{OH}^-_{\text{pH } 8-x}] - [\text{NH}_4 - \text{N}]$$

Gleichung 10: Berechnung von $\text{TAC}_{\text{Lauge}}$ auf der Grundlage von Laugentitrationen.

Dabei sind:

$[\text{OH}^-_{\text{pH } 8-x}]$: Konzentration der von pH 8 bis zum Punkt minimaler Pufferkapazität (x) titrierten OH [mol/l]

$[\text{NH}_4\text{-N}]$: $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration [mol/l]

Um diese Annahmen zu überprüfen, wurden alle Proben sowohl mit Säure bis pH 2,5, als auch mit Lauge bis pH 12 titriert. Die ermittelten Daten wurden korreliert und die Ergebnisse miteinander verglichen (Abb. 3.17 a-e).

Um die Anfahrphase ohne Additivzugabe im Fall der Varianten nicht mit einzubeziehen, enthalten die Korrelationen der Varianten erst Daten ab dem Tag der ersten Additivzugabe ($t = 47-135$ d, Abb. 3.17 b-e). Im Fall der Kontrollreaktoren stammen die Daten aus dem gesamten Versuchszeitraum ($t = 1-135$ d, Abb. 3.17 a), sowie darüber hinaus aus der Anfahrphase aller Varianten ($t = 1-46$ d).

TAC_{Lauge} und $TAC_{5,5}$ der Kontrollreaktoren zeigten mit einer Steigung von 1,03 und einem Achsenabschnitt von 0,003 eine fast vollständige Übereinstimmung (Abb. 3.17 a). Dies bestätigt, dass die HCO_3^- -Pufferkapazität durch Laugentitration unter Abzug des NH_4 -Gehaltes bestimmt werden kann. Die leichte Abweichung durch die Säuretitration beruht vermutlich auf zeitweisen Überschätzungen der HCO_3^- -Pufferkapazität durch Überschneidungen des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, sowie VFA-Puffersystems im pH-Bereich 5-5,5 (GEORGACAKIS et al. 1982; RIPLEY et al. 1986). Diese Form der Überschätzung steigt daher in Zeiten hoher VFA-Konzentrationen, z. B. ausgelöst durch die hohen Faulraumbelastungen während der Stoßbelastungen.

Bei den CaCO_3/P - und CaCO_3 -Varianten lagen die Ergebnisse aus der Säuretitration ($TAC_{5,5}$) höher als die aus der Laugentitration (TAC_{Lauge}) und es kam zu einer größeren Streuung der Messdaten im Vergleich zu denen der Kontroll-Variante (Abb. 3.17 b/c). Diese Streuung dürfte primär auf Messungenauigkeiten aufgrund des CaCO_3 im Gärrest zurückzuführen sein. Unter Umständen werden CaCO_3 -Verklumpungen, bzw. größere, ungelöst vorliegende CaCO_3 -Mengen, im Verlauf der Titration durch die Säure nur partiell gelöst und führen so zu den Abweichungen.

Die höheren $TAC_{5,5}$ -Werte beruhen mit großer Wahrscheinlichkeit auf der Erfassung ungelösten CaCO_3 durch die Säuretitration (SAWYER et al. 1954, BARBER 1978, GERARDI 2003). Im Gegensatz dazu dürfte bei der Titration mit Lauge lediglich gelöstes CaCO_3 quantifiziert werden. Dies würde die Annahmen bestätigen, dass Säuretitration in Gegenwart von CaCO_3 zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität nicht geeignet ist und, dass bei Titrationen mit Lauge kein CaCO_3 erfasst wird. Dies würde die Titration mit Lauge zu einer Alternative zum Einsatz auf solchen Praxisanlagen machen, die CaCO_3 oder HTK einsetzen.

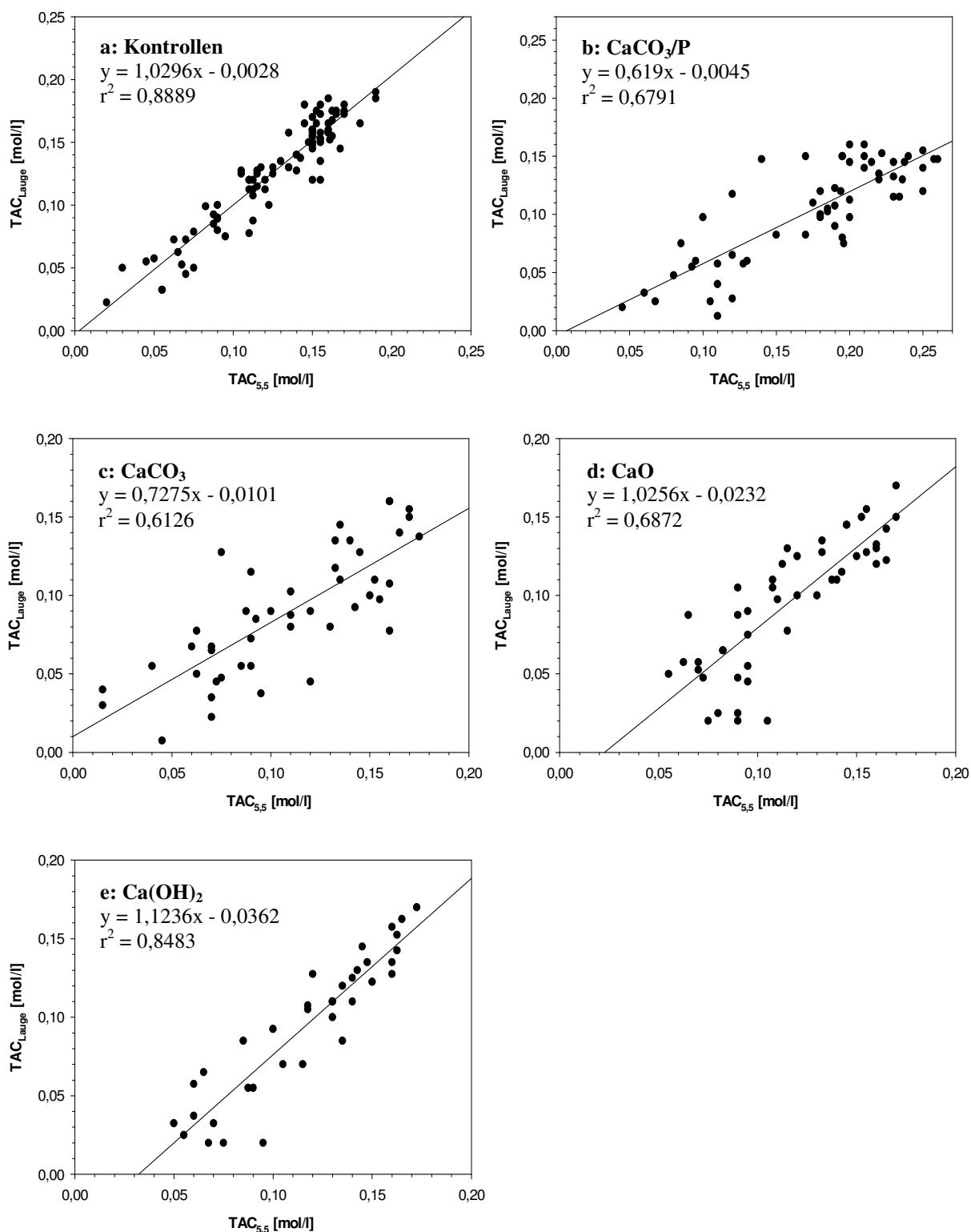


Abb. 3.17 a-e: Korrelationen zwischen den aus Säure- bzw. Laugentitrationen abgeschätzten HCO₃⁻-Pufferkapazitäten aus Gärversuch 3 (TAC_{5,5}, TAC_{Lauge}, [mol/l], t = 47-135 d). (a) Kontrollreaktoren, n = 90, (b) CaCO₃/P, n = 53, (c) CaCO₃, n = 45, (d) CaO, n = 46, (e) Ca(OH)₂, n = 35.

Die Achsenabschnitte der CaO- und Ca(OH)₂-Varianten zeigten mit 0,023 mol/l, bzw. 0,036 mol/l, dass die TAC_{5,5}-Werte ebenfalls über den TAC_{Lauge}-Werten lagen (Abb. 3.17 d/e). Im Fall der Ca(OH)₂-Variante war die Übereinstimmung der Messdaten mit derjenigen der Kontroll-Variante vergleichbar. Die höheren TAC_{5,5}-Werte weisen, ebenso wie bei den CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten, auf eine unvollständige Lösung der beiden Additive im Gärsubstrat hin. Dies bestätigt Aussagen von (BARBER 1978), der angibt Ca(OH)₂ sei bei pH-Werten > 6,5 und damit einhergehenden hohen CO₂-Gehalten (> 50 %) im Reaktor schwer löslich, so dass CaCO₃ entsteht. (MCCARTY 1964) nennt in diesem Zusammenhang einen Grenzwert der HCO₃⁻-Pufferkapazität > 500-1000 mg/l (als mg/l CaCO₃: 0,01-0,02 mol/l), oberhalb dessen Ca(OH)₂-Zugaben zur Entstehung ungelösten CaCO₃ führen. Ungelöstes CaCO₃ wiederum ist für die Pufferung von VFA oder die Anhebung des pH-Wertes nicht effektiv. Bei Titration mit Säure wird jedoch auch ungelöstes CaCO₃ erfasst. Dies könnte zu der Verschiebung auf der Abszisse geführt haben (Abb. 3.17 d).

Diese Reaktion auf CaCO₃ dürfte auch für CaO gelten. Darüber hinaus reagiert CaO bei nicht ausreichender Vermischung mit dem Substrat teilweise unvollständig unter Bildung von „CaO-Einschlüssen“ (pers. Kommunikation, BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E.V.). Diese eingekapselten CaO-Mengen können aufgrund ihres Einschlusses nicht mit Umgebungswasser reagieren und liegen ungelöst als CaO vor. Sie sind somit nicht pufferwirksam und werden durch eine Titration mit Lauge nicht quantifiziert. Bei einer Säuretitration würden sie jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit erfasst werden und könnten für die höheren TAC_{5,5}-Werte verantwortlich sein.

Hinsichtlich der Streuung der Messdaten ist diejenige der CaO-Variante ($r^2 = 0,69$, Abb. 3.17 d) mit denjenigen der CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten ($r^2 = 0,61$, bzw. $r^2 = 0,68$) vergleichbar. Die Steigung der Ca(OH)₂-Variante ($r^2 = 0,85$, Abb. 3.17 e) zeigt eine im Vergleich dazu größere Übereinstimmung der TAC_{5,5}- und TAC_{Lauge}-Daten, die mit derjenigen der Kontroll-Variante ($r^2 = 0,89$) vergleichbar ist. Die genauen Gründe hierfür konnten nicht abschließend geklärt werden.

Die gezeigten Ergebnisse decken sich größtenteils mit denen der CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten, sowie der HTK-Variante aus Gärversuch 1. Sie bestätigen die schlechte Eignung von Säuretitrationen in Gegenwart basisch wirkender Additive und die Möglichkeit von Laugentitrationen als alternative Messmethode.

3.3.4.2 Einfluss auf die Gärstabilität

Im Folgenden wird an Hand der HCO_3^- -Pufferkapazitäts-, sowie der pH-Daten ein Überblick über den Versuchsverlauf gegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird exemplarisch nur jeweils eine Parallele jeder Versuchsvariante abgebildet. Anschließend werden die einzelnen Versuchsvarianten im Detail betrachtet.

Zu den Zeitpunkten der Stoßbelastungen nahm die HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{\text{Lauge}}$) in allen Varianten deutlich ab (Abb. 3.18). Ursache hierfür war eine Anreicherung organischer Säuren. Essigsäureequivalente sind in Abb. 3.18 aus Übersichtsgründen nicht gezeigt. Über den gesamten Versuchszeitraum gesehen ging die HCO_3^- -Pufferkapazität von durchschnittlich 0,15 mol/l (Versuchstage 1-25) auf 0,13 mol/l (Versuchstage 111-129) um ca. 17 % zurück. Dies war vermutlich zum Teil auf die im Vergleich zum Impfsubstrat geringe HCO_3^- -Pufferkapazität der täglich zugeführten Rindergülle zurückzuführen (Tab. 3.1, S. 31). Zum anderen könnten auch die wiederholten Stoßbelastungen zu der Abnahme beigetragen haben.

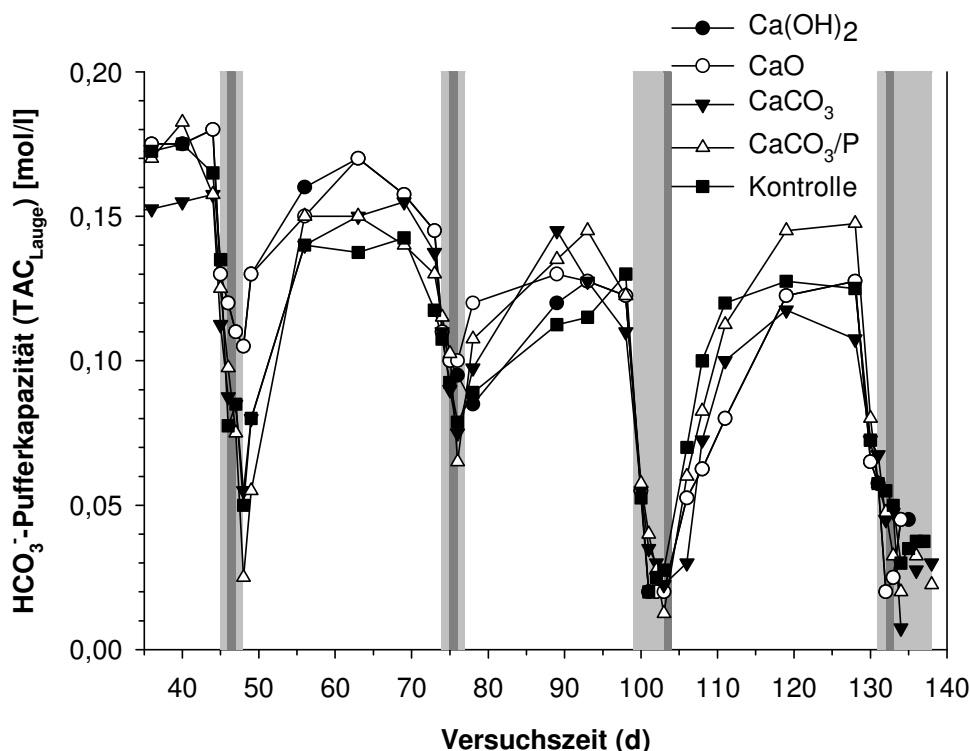


Abb. 3.18: Exemplarische Darstellung der zeitlichen Entwicklung der HCO_3^- -Pufferkapazität (abgeschätzt aus Titration mit Lauge: $\text{TAC}_{\text{Lauge}}$ [mol/l]) von Gärversuch 3 an Hand je einer Parallele jeder Versuchsvariante. Stoßbelastungen sind hellgrau, Additivzugaben dunkelgrau unterlegt.

In allen Varianten kam es während der Stoßbelastungen und vor Zugabe der Additive zu einem Absinken des pH-Wertes auf bis zu pH 6,4 (Abb. 3.19 a). In den Phasen zwischen den Stoßbelastungen lag der pH-Wert aller Varianten bei durchschnittlich 7,5. Über diese allgemeinen Beobachtungen hinaus unterschied sich das Verhalten des pH-Wertes nach Zugabe der Additive zwischen den Varianten (Abb. 3.19 b).

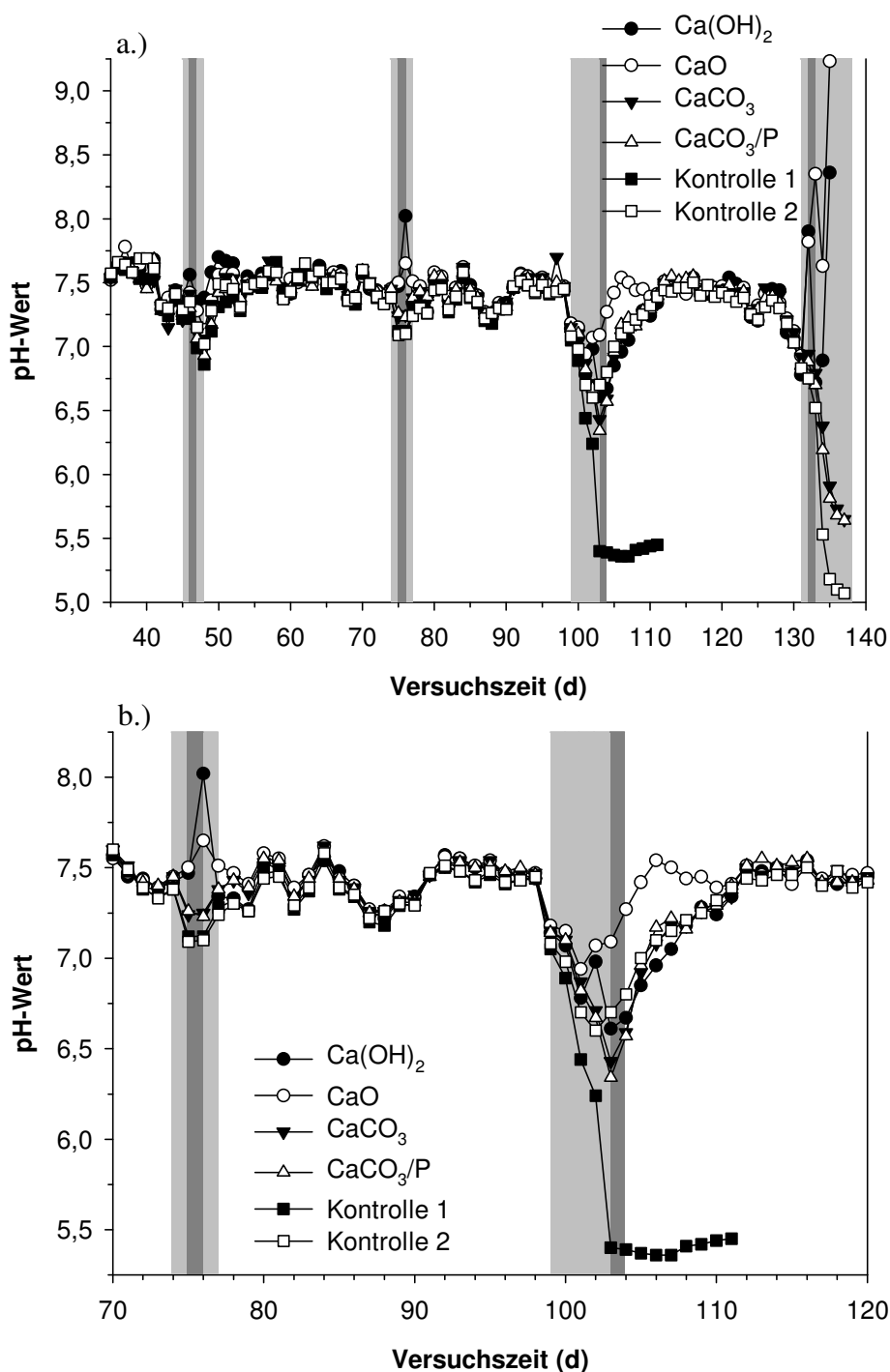


Abb. 3.19 a/b: (a) Zeitliche Entwicklung des pH-Wertes in Gärversuch 3 an Hand je einer Parallele jeder Versuchsvariante. Versuchszeitraum ohne Anfahrphase ($t = 35\text{-}137$ d) (b) Stoßbelastungen 2 und 3 im Detail ($t = 70\text{-}120$ d). Stoßbelastungen sind hellgrau, Additivzugaben dunkelgrau unterlegt. Additivmenge bei Stoßbelastung 1: $0,04$ mol/l, bei Stoßbelastung 2: $0,08$ mol/l, bei Stoßbelastungen 3 und 4: $0,06$ mol/l.

Während und zwischen den Stoßbelastungen 1 und 2 lag $\text{TAC}_{\text{Laugc}}$ der CaO - und Ca(OH)_2 -Varianten mit $0,11$ mol/l, bzw. $0,17$ mol/l deutlich über dem $\text{TAC}_{\text{Laugc}}$ der restlichen Varianten, insbesondere CaCO_3/P mit $0,025$ mol/l. Während Stoßbelastung 3 sank CaCO_3/P in ähnlicher Weise auf $0,013$ mol/l, die weiteren Varianten sanken alle auf ein ähnlich niedriges Niveau.

Es ließen sich drei grundsätzliche Verhaltensmuster unterscheiden; das der CaO- und Ca(OH)₂-Varianten, der CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten und der Kontrollen.

CaO und Ca(OH)₂

Die CaO- und Ca(OH)₂-Varianten zeigten nach Zugabe von CaO und Ca(OH)₂ Anstiege des pH-Wertes auf bis zu 8,02 (Abb. 3.19 b, t = 76 d). Gleichzeitig sank die CO₂-Konzentration im Biogas um bis zu 88,5 % (Abb. 3.20, t = 77 und 103 d). Zwischen den Stoßbelastungen ergab die Gasproduktion ein CH₄/CO₂-Verhältnis > 1. Die CH₄-Konzentration lag bei durchschnittlich 52 %, die CO₂-Konzentration bei 48 %. Erst mit dem Beginn der Stoßbelastungen sank das CH₄/CO₂-Verhältnis auf < 1.

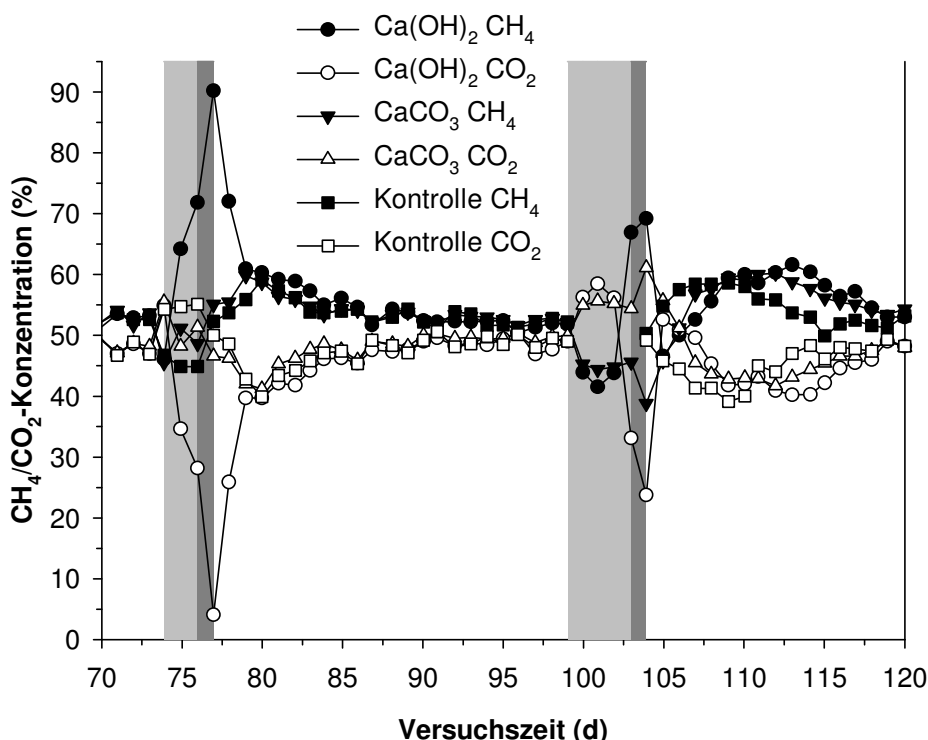


Abb. 3.20: Exemplarische Darstellung der CH₄- und CO₂-Konzentration einer Ca(OH)₂-, einer CaCO₃-, sowie einer Kontroll-Variante bei Stoßbelastungen 2 und 3 (t = 70-120 d). Stoßbelastungen sind hellgrau, Additivzugaben dunkelgrau unterlegt. Additivmenge bei Stoßbelastung 2: 0,08 mol/l, bei Stoßbelastung 3: 0,06 mol/l. Daten für die Kontroll-Variante fehlen bei Stoßbelastung 3, da der fragliche Reaktor zur Vermeidung einer Versauerung weniger Substrat erhielt. Daher ist er als Vergleichsgrundlage nicht geeignet.

Der Anstieg des pH-Wertes dürfte auf die basischen Eigenschaften der Additive zurückzuführen sein. Sowohl CaO als auch Ca(OH)₂ reagieren bei Eintrag in den Reaktor unmittelbar mit CO₂ und führen durch Abgabe von Hydroxidionen zu der geschilderten Anhebung des pH-Wertes (SAWYER et al. 1954; BARBER 1978). Insgesamt war die pH-Wert- und CO₂-Entwicklung bei CaO jedoch weniger ausgeprägt als bei Ca(OH)₂. Da CaO den Reaktoren in denselben Konzentrationen zugegeben wurde wie Ca(OH)₂, und es dieselbe Reaktion mit CO₂ eingeht (Kap. 1.2.5, S. 12), ist dieses Ergebnis zunächst

überraschend. Eine denkbare Erklärung wäre die geschilderte Bildung von „CaO-Einschlüssen“, d.h. einer Einkapselung ungelösten Materials (pers. Kommunikation, BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E.V.). Dies hätte zur Folge, dass weniger CaO zur Reaktion mit CO₂ zur Verfügung steht, geringere Mengen Hydroxidionen entstehen und der pH-Wert demnach in geringerem Maße angehoben wird.

Der CO₂-Entzug durch die Reaktion mit CaO, bzw. Ca(OH)₂ ist an Hand der Rückgänge der CO₂-Konzentration zum Zeitpunkt t = 77 und 103 d nachweisbar (Abb. 3.20). Die unterschiedlich starke Ausprägung dieser Reaktion dürfte dabei auf die verschiedenen hohen Dosierungen der Additive zurückzuführen sein (Additivmenge bei Stoßbelastung 2: 0,08 mol/l, bei Stoßbelastung 3: 0,06 mol/l). Aufgrund des CH₄/CO₂-Bildungsverhältnisses der acetotrophen Methanbakterien von 1:1 (Kap. 1.1) können die Rückgänge der CO₂-Konzentration nicht allein auf eine gesteigerte biologische Aktivität zurückzuführen sein, sondern müssen zum größten Teil auf der chemischen Reaktion von CaO, bzw. Ca(OH)₂ mit CO₂ beruhen. MCCARTY (1964) bestätigt diese Annahme in seinen Ausführungen zu Abb. 3.21. Wird einem Reaktor Ca(OH)₂ zugegeben, nachdem ein Grenzwert der HCO₃⁻-Pufferkapazität von 0,01-0,02 mol/l erreicht wurde, bleibt der pH-Wert zwischen 6,5-7 bis die CO₂-Konzentration aufgrund der Reaktion mit Ca(OH)₂ zu CaCO₃ unter einen Wert von ca. 10 % gefallen ist. Zu diesem Zeitpunkt steigt der pH-Wert auf > 8 an. Nimmt die CO₂-Konzentration im Folgenden aufgrund biologischer Aktivität zu, kommt es zur Rückkehr des pH-Wertes auf < 7. Aufgrund dieser Zusammenhänge hält MCCARTY (1964) den Einsatz von Ca(OH)₂ nur bei pH-Werten < 6,5 für sinnvoll, da er CaCO₃ als ungeeignet für die Pufferung von VFA erachtet. Inwieweit diese Aussage für den hier vorliegenden Versuch zutrifft, wird an Hand der CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten im folgenden Kapitel betrachtet.

Die Aufrechterhaltung des pH-Wertes zum Zeitpunkt maximaler Prozessbelastung durch die hohe Faulraumbelastung (t = 77 und 103 d) verhinderte vermutlich eine Inaktivierung der methanogenen Bakterien und könnte in den folgenden Versuchstagen die Umsetzung der VFA zu CH₄ und CO₂ ermöglicht haben. Darüber hinaus könnte der neutrale pH-Wert die Eigenstabilisierung des Gärprozesses durch den Übergang des mikrobiell gebildeten CO₂ zu HCO₃⁻ beschleunigt haben. SAWYER et al. (1954) berichten in diesem Zusammenhang von Laborexperimenten mit Belebt- und Vorklärschlamm in deren Verlauf Ca(OH)₂-Konzentrationen zwischen 0,032 mol/l und 0,047 mol/l zur Stabilisierung des Reaktor-pH-Wertes zugegeben wurden. Dabei stieg der pH-Wert kurzzeitig auf bis zu pH 10,2 ohne negative Effekte auf die Gärstabilität zu haben. Stattdessen wiesen diese Reaktoren die höchsten Gaserträge auf. Im vorliegenden Versuch zeigten alle Varianten die gleichen durchschnittlichen CH₄-Erträge (Tab. 3.9). Lediglich Reaktor 2 der CaCO₃/P-Variante wich in seinen CH₄-Erträgen leicht nach oben, Reaktor 1 der Kontroll-Variante nach unten ab. Diese Ergebnisse scheinen die Aussagen von SAWYER et al. (1954) nicht zu

bestätigen. Inwieweit diese Ergebnisse auf gäulenutzende, landwirtschaftliche Biogasanlagen übertragbar sind ist jedoch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen.

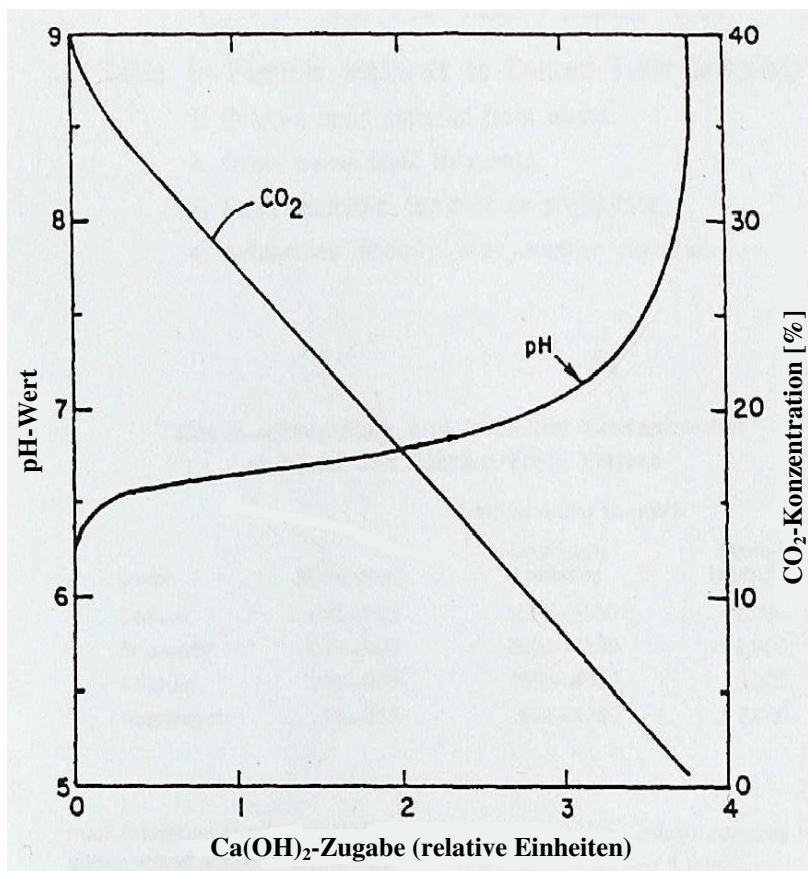


Abb. 3.21: Effekt von Ca(OH)₂-Zugaben auf pH-Wert und CO₂-Konzentration (aus: MCCARTY 1964).

Tab. 3.9: Durchschnittliche CH₄-Erträge aller Varianten in Gärversuch 3.

Variante	durchschnittliche CH ₄ -Erträge [NI/d]	Mittelwerte [NI/d]
Ca(OH) ₂ 1	8,31	
Ca(OH) ₂ 2	8,79	8,55
CaO 1	8,87	
CaO 2	8,83	8,85
CaCO ₃ 1	8,79	
CaCO ₃ 2	9,02	8,91
CaCO ₃ /P 1	8,89	
CaCO ₃ /P 2	11,34	10,12
Kontrolle 1	7,59	
Kontrolle 2	8,32	7,96

CaCO₃

Die CaCO₃- und CaCO₃/P-Varianten zeigten keinen so deutlich ausgeprägten pH-Anstieg wie die CaO- und Ca(OH)₂-Varianten, lagen in ihrem pH-Niveau jedoch leicht über dem der Kontrollen (Abb. 3.19 a/b). Die Entwicklung der CH₄- und CO₂-Konzentrationen stimmte ebenfalls zum großen Teil mit derjenigen der Kontroll-Variante überein und zeigte kaum Abweichungen (Abb. 3.20). Der Gärrest war von milchig-weißer Farbe, da der Großteil des CaCO₃ aufgrund seiner geringen Löslichkeit in Wasser vermutlich ungelöst im Reaktor vorlag. Dies wird bestätigt durch die Daten der Säurentitrationen (Abb. 3.22). Bis zur Aufnahme der CaCO₃-Zugabe an Versuchstag 45 nahmen die aus Laugen- und Säurentitrationen gewonnenen Daten zur HCO₃⁻-Pufferkapazität (TAC_{Lauge}, TAC_{5,5}) einen ähnlichen Verlauf. Beginnend mit der CaCO₃-Zugabe stieg TAC_{5,5} der CaCO₃-Variante um ca. 0,020 mol/l, TAC_{5,5} der CaCO₃/P-Variante um bis zu 0,11 mol/l über TAC_{Lauge} (Abb. 3.22). Wahrscheinlich lagen die tatsächlichen TAC_{5,5}-Werte der CaCO₃/P-Variante noch höher, doch aufgrund der hohen Pufferkapazität kam es während der Titrations zu unzureichender Säurezugabe, so dass in diesem Zeitbereich einige Messungen fehlen.

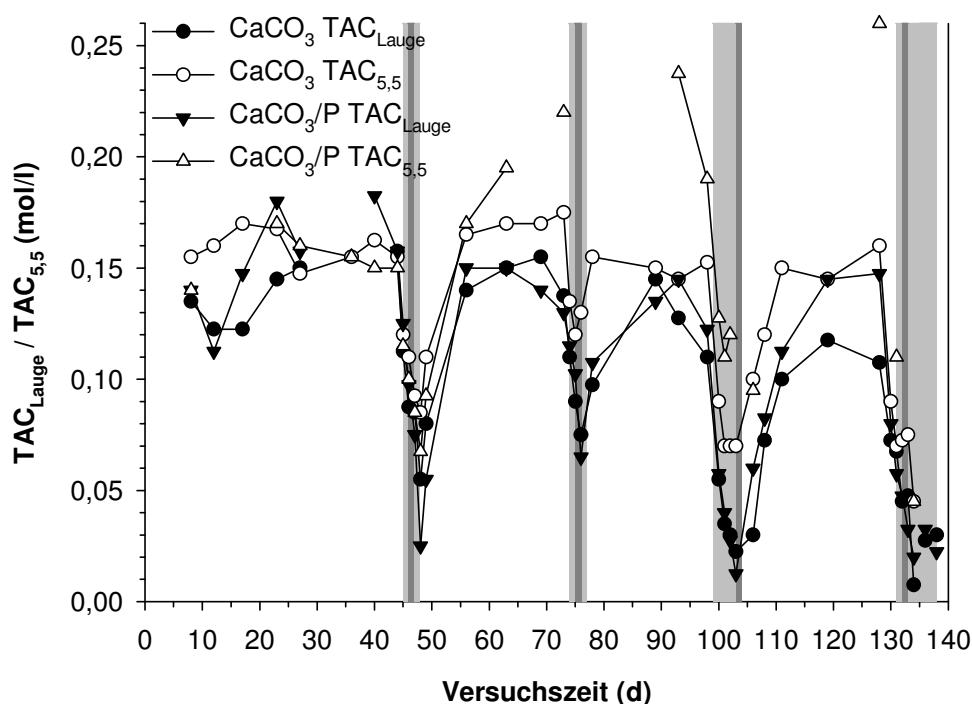


Abb. 3.22: Verlauf der HCO₃⁻-Pufferkapazität aus Säuren- (TAC_{5,5}) und Laugentitrationen (TAC_{Lauge}) der CaCO₃-Varianten in Gärversuch 3. Stoßbelastungen sind hellgrau, Additivzugaben dunkelgrau unterlegt.

Wie in Kap. 3.3.4.1 beschrieben, gehen bei der Titration mit Säure alle vorliegenden CaCO₃-Fraktionen in Lösung und werden über den Säureverbrauch vollständig quantifiziert. Die Überschätzung der HCO₃⁻-Pufferkapazität in den CaCO₃-Reaktoren durch die Titration mit Säure weist demnach auf hohe Gehalte ungelösten CaCO₃ hin. Insbesondere in den Reaktoren der CaCO₃/P-Variante akkumulierte CaCO₃ aufgrund der

kontinuierlichen, täglichen Zugabe. In ungelöster Form ist CaCO_3 jedoch unwirksam für eine Anhebung des pH-Wertes oder die Pufferung kleiner VFA-Mengen (MCCARTY 1964; BARBER 1978). Eine geringfügige Lösung des CaCO_3 fand in den Reaktoren vermutlich erst durch die Produktion großer Mengen VFA und die Absenkung des pH-Wertes während der Stoßbelastungen statt. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurde ein Versuch zum Lösungsverhalten von CaCO_3 unter Säurezugabe durchgeführt. 3 g CaCO_3 wurden in 0,1 M HCl gelöst und anschließend in Abständen von 5-15 min mit jeweils 2,2 ml 0,1 M HCl versetzt (Abb. 3.23). Nach Säurezugabe sank der pH-Wert jeweils um durchschnittlich 1,18 pH-Einheiten, stieg im Anschluss jedoch wieder auf sein ungefähres Ursprungsniveau an. Der pH-Anstieg beruht auf der Lösung des CaCO_3 in Gegenwart von Säure. Dies bestätigt die Annahme, dass CaCO_3 im Biogasreaktor nur im Fall einer VFA-Produktion gelöst wird und sonst ungelöst vorliegt.

Die Lösung des CaCO_3 könnte der Grund für die Stabilisierung des pH-Wertes in den CaCO_3 - und CaCO_3/P -Varianten im Vergleich zum pH-Wert der Kontroll-Variante gewesen sein (Abb. 3.19 b). Die in der Literatur genannte, geringe Effektivität von CaCO_3 auf die Gärprozessstabilität konnte demnach aufgrund der gezeigten Ergebnisse nur zum Teil bestätigt werden.

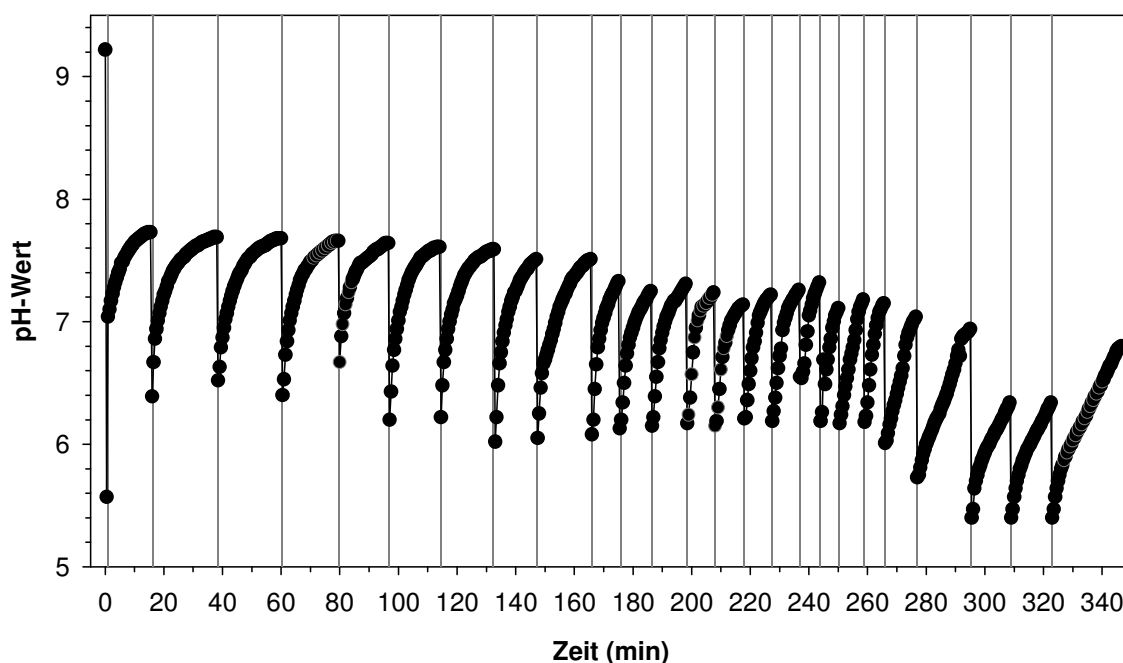


Abb. 3.23: Titrationskurve eines Versuchs zum Lösungsverhalten von CaCO_3 unter Säurezugabe. Säurezugaben (2,2 ml 0,1 M HCl) sind grau unterlegt.

Kontrollen

Der pH-Wert der Kontroll-Variante lag leicht unter dem der CaCO_3 - und CaCO_3/P -Varianten (Abb. 3.19). Im Verlauf von Stoßbelastung 3 sank der pH-Wert in Kontrollreaktor 1 innerhalb von vier Tagen von 7,05 auf 5,4 ab (Abb. 3.19 a/b), die HCO_3^- -

Pufferkapazität sank ebenfalls von 0,12 mol/l auf < 0,01 mol/l (Daten nicht gezeigt) und der Reaktor versauerte. Um eine Versauerung bei Kontrollreaktor 2 zu verhindern und ihn als Vergleichsgrundlage für Stoßbelastung 4 zu erhalten, wurde dort die Fütterung an den Tagen 103-106 vollständig ausgesetzt. Anschließend wurde die Grundbelastung mit Maissilage (2,4 g oTS l⁻¹ d⁻¹) wieder aufgenommen. Durch diese Maßnahmen stieg der pH-Wert wieder an, die Gaserträge normalisierten sich und der Gärprozess konnte stabilisiert werden. Der Reaktor kann aufgrund dessen jedoch nicht als Vergleichskontrolle für Stoßbelastung 3 herangezogen werden.

Da es im Verlauf der Stoßbelastungen 1-3 in keinem der CaO- und Ca(OH)₂- bzw. CaCO₃-Varianten zur Versauerung kam, könnte der Grund für das Prozessversagen von Kontrollreaktor 1 mit dem Fehlen der basisch wirkenden Additive gewesen sein. Dies könnte ein Beweis für die prozessstabilisierende Wirkung von CaO, Ca(OH)₂ und CaCO₃ sein.

Auswirkung der Additivzugabe auf die Pufferbereiche

Die Betrachtung der Pufferkurven eines exemplarischen Versuchstages (t = 101 d) zeigt eine Verschiebung der Pufferbereiche zwischen den verschiedenen Versuchsvarianten (Abb. 3.24). Als Vergleichsgrundlage ist darüber hinaus die Pufferkurve eines Kontrollreaktors aus der Anfahrphase dargestellt (t = 10 d). Diese Pufferkurve zeigt in dem für das HCO₃⁻/CO₃²⁻-Puffersystem typischen Bereich um pH 6-6,5 ihre Hauptpufferleistung (pK_s = 6,52). Organische Säuren liegen nicht vor (pK_s Essigsäure = 4,75). Der Hauptpufferbereich der CaO- und Ca(OH)₂-Varianten hat sich in den pH-Bereich zwischen 5 und 5,5 verschoben, derjenige der CaCO₃-Varianten in den Bereich um pH 4,5. Organische Säuren waren für diese Verschiebungen jedoch nur zu einem kleinen Teil verantwortlich (Tab. 3.10). Zu den Gründen für diese Entwicklungen konnten in der Literatur keine Angaben gefunden werden.

Insbesondere die Zugabe von CaCO₃ führt bei der Titration mit Säure somit zu einer massiven Fehleinschätzung der VFA-Gehalte im Reaktor. Daher ist diese Methode in Gegenwart von CaCO₃ nicht zur Prozessüberwachung geeignet.

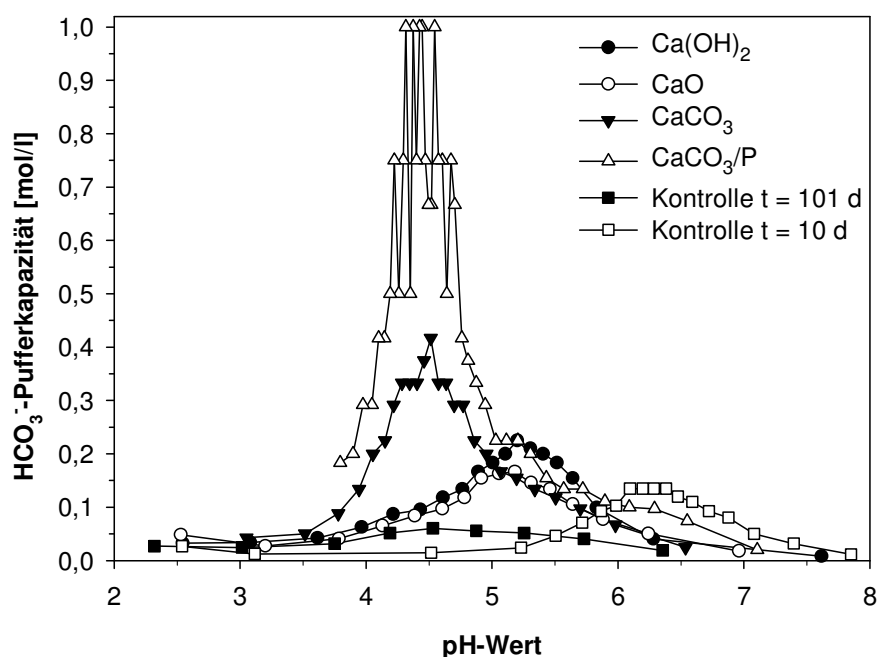


Abb. 3.24: Vergleich der HCO_3^- -Pufferkapazitäten ($\text{TAC}_{5,5}$) einer Parallele jeder Variante an Versuchstag 101 und eines Kontrollreaktors an Versuchstag 10 noch während der Anfahrphase.

Tab. 3.10: Essigsäureequivalente (EQ_{HAc}) der in Abb. 3.24 dargestellten Varianten.

Variante	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaO	CaCO_3	CaCO_3/P	Kontr. 10 d	Kontr. 101 d
EQ_{HAc} [mmol/l]	128	76	78	14	77	0,4

3.3.4.3 Zusammenfassung

Sowohl die Titration mit Säure als auch die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung erwiesen sich in Gegenwart der untersuchten basisch wirkenden Additive (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) zur Messung der HCO_3^- -Pufferkapazität als nicht geeignet. Im Reaktor enthaltene ungelöste Additivmengen wurden bei den säureverwendenden Messmethoden mit erfasst. Sie führten zu Überbestimmungen der HCO_3^- -Pufferkapazität und lieferten keine korrekte Datengrundlage zur Einschätzung der Gärstabilität im Reaktor. Dies kann zu Fehlentscheidungen hinsichtlich der Substratzugabe führen. Prozessstörungen und finanzielle Einbußen des BGA-Betreibers könnten die Folge sein.

Die Titration mit Lauge stellt in Gegenwart basisch wirkender Additive eine alternative Messmethode zur Säuretitration dar. Diese Vorgehensweise macht als zusätzlichen Analyseschritt die Bestimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration und deren Subtraktion von der ermittelten Laugenmenge notwendig. Daher ist sie in der Durchführung etwas aufwändiger als die Titration mit Säure.

Ein positiver Einfluss auf die Gärstabilität konnte für sowohl CaO, Ca(OH)₂, als auch CaCO₃ festgestellt werden. CaO und Ca(OH)₂ reagierten unmittelbar nach Zugabe in den Reaktor mit CO₂ und ließen den pH auf bis zu > 8 ansteigen. Der damit verbundene CO₂-Verbrauch war sowohl in einem Rückgang der CO₂-Menge um bis zu 88,5 %, als auch in kurzzeitig starken Rückgängen der CO₂-Konzentrationen nachweisbar. Vergleiche der aus Laugen- und Säuretitrationen abgeschätzten HCO₃⁻-Pufferkapazität (TAC_{Lauge}, TAC_{5,5}) zeigten, dass die Reaktion beider Additive entweder unvollständig ablief oder CaCO₃ entstand, so dass Teile vermutlich ungelöst im Reaktor vorlagen.

CaCO₃ löste keinen so deutlich ausgeprägten pH-Anstieg aus wie CaO und Ca(OH)₂, das pH-Niveau lag jedoch leicht über dem der Kontrollen. Aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Wasser und der milchig-weißen Farbe des Gärrestes lag CaCO₃ vermutlich zum größten Teil ungelöst im Reaktor vor. Dies konnte durch den Vergleich von Säuren- und Laugentitrationen bestätigt werden. Vermutlich beruht die Stabilisierung des pH-Wertes auf einer geringfügigen Lösung von CaCO₃ bei niedrigen pH-Werten, bzw. in Gegenwart von Säuren. Der genaue Einfluss von CaCO₃ auf den Gärprozess ist jedoch unklar.

In beiden Kontrollreaktoren kam es bei Stoßbelastung 3 zu Prozessüberlastungen. Ein Reaktor versauerte. Der zweite musste durch eine gezielte Verminderung der Faulraumbelastung stabilisiert werden. Dies könnte auf einen prozessstabilisierenden Effekt aller verwendeten Additive hindeuten.

Die durchschnittlichen CH₄-Erträge fielen bei allen Varianten gleich aus. Darüber hinaus kam es durch die verwendeten Additive zu einer Verschiebung der Hauptpufferbereiche in für die Biozönose nicht relevante pH-Bereiche, bzw. zu massiven Überschätzungen der VFA-Gehalte. Auch dies bestätigt, dass die Titration mit Säure bei Verwendung basisch wirkender Additive, insbesondere von CaCO₃, zur Quantifizierung der HCO₃⁻-Pufferkapazität nicht geeignet ist.

3.3.5 Vergleich der verschiedenen Mess- und Auswertemethoden

Wie in den bereits dargestellten Versuchen gezeigt, ist bei der Durchführung und Auswertung von Titrations die Überschneidung von VFA- und HCO₃⁻/CO₃²⁻-Puffersystem zu beachten (Abb. 2.4, S. 19). Dies führt in Abhängigkeit von der Konzentration der jeweiligen Pufferspezies zu Über- bzw. Unterschätzungen beider Puffersysteme, so dass sowohl die HCO₃⁻-Pufferkapazität als auch VFA weder vollständig noch ausschließlich erfasst werden können (JENKINS et al. 1983; RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006). Vergleiche mit gaschromatographisch gewonnenen VFA-Konzentrationen haben bestätigt, dass eine Gleichsetzung mit durch Titration ermittelten Werten nicht möglich ist (RIEGER und WEILAND 2006).

Darüber hinaus nimmt auch die Art der Auswertung, d.h. der jeweils zugrundeliegende pH-Bereich für TAC oder FOS, Einfluss auf den Grad der Überschneidung. Aus diesem Grund werden im Folgenden die in den Gärversuchen 1 und 2 volumetrisch und säuretitermetrisch und gaschromatographisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazitäten (TAC_{vol} , $\text{TAC}_{5,5}$, TAC_5), bzw. VFA-Konzentrationen (Flüchtige organische Säuren: $\text{FOS}_{3,5}$, $\text{FOS}_{4,4}$, EQ_{HAc}) in Beziehung gesetzt und ihr Übereinstimmungsgrad, sowie ihre Eignung zur Prozessüberwachung auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen bewertet.

3.3.5.1 Vergleich der volumetrischen (TAC_{vol}) und titrimetrischen ($\text{TAC}_{5,5}$, TAC_5) Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität

Bei der Messung der HCO_3^- -Pufferkapazität des HTK-beschickten Reaktors in Gärversuch 1 kam es aufgrund der hohen CaCO_3 -Gehalte im Gärsubstrat zu Fehlbestimmungen der HCO_3^- -Pufferkapazität durch die säureverwendenden Methoden (Kap. 3.3.2.4). Aus diesem Grund wurden diese Daten dieser Variante nicht in die folgende Auswertung mit einbezogen. Abb. 3.25 a und b fassen die Beziehung zwischen volumetrisch bestimmter (TAC_{vol}) und titrimetrisch ermittelter HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$, TAC_5) zusammen.

Im Fall des $\text{TAC}_{5,5}$ zeigt die Steigung mit 0,92 die sehr gute Übereinstimmung von TAC_{vol} und $\text{TAC}_{5,5}$ (Abb. 3.25 a). Weder im oberen, noch im unteren Konzentrationsbereich kam es zu nennenswerten Überschätzungen der HCO_3^- -Pufferkapazität. Die Streuung deutet nicht auf einen systematischen Messfehler hin. Die Auswertung nach TAC_5 zeigte weniger gute Übereinstimmungen (Abb. 3.25 b). Die Korrelation verdeutlicht, dass es insgesamt zu deutlichen Überschätzungen der HCO_3^- -Pufferkapazität durch TAC_5 kam, die mit sinkender HCO_3^- -Pufferkapazität, d.h. steigenden VFA-Konzentrationen, zunahm.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, wurden die Rückgänge der HCO_3^- -Pufferkapazität durch Zunahmen der VFA-Konzentrationen infolge steigender Faulraumbelastungen hervorgerufen. Die Ergebnisse bestätigen daher die Annahme, dass die nach der FOS/TAC-Methode bis pH 5 (TAC_5) bei durch Prozessstörungen bedingten hohen VFA-Gehalten aufgrund der Überschneidung des VFA-, sowie des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystems zu Überschätzungen der HCO_3^- -Pufferkapazität führt (JENKINS et al. 1983; RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006).

Diese Überschätzungen können insbesondere im Fall einer Prozessstörung, d.h. bei hohen VFA-Gehalten im Reaktor, eine nicht vorhandene HCO_3^- -Pufferkapazität vortäuschen, die zur Fehleinschätzung der bestehenden Prozesssituation und demzufolge zu Fehlentscheidungen hinsichtlich der Anlagenführung führen könnte.

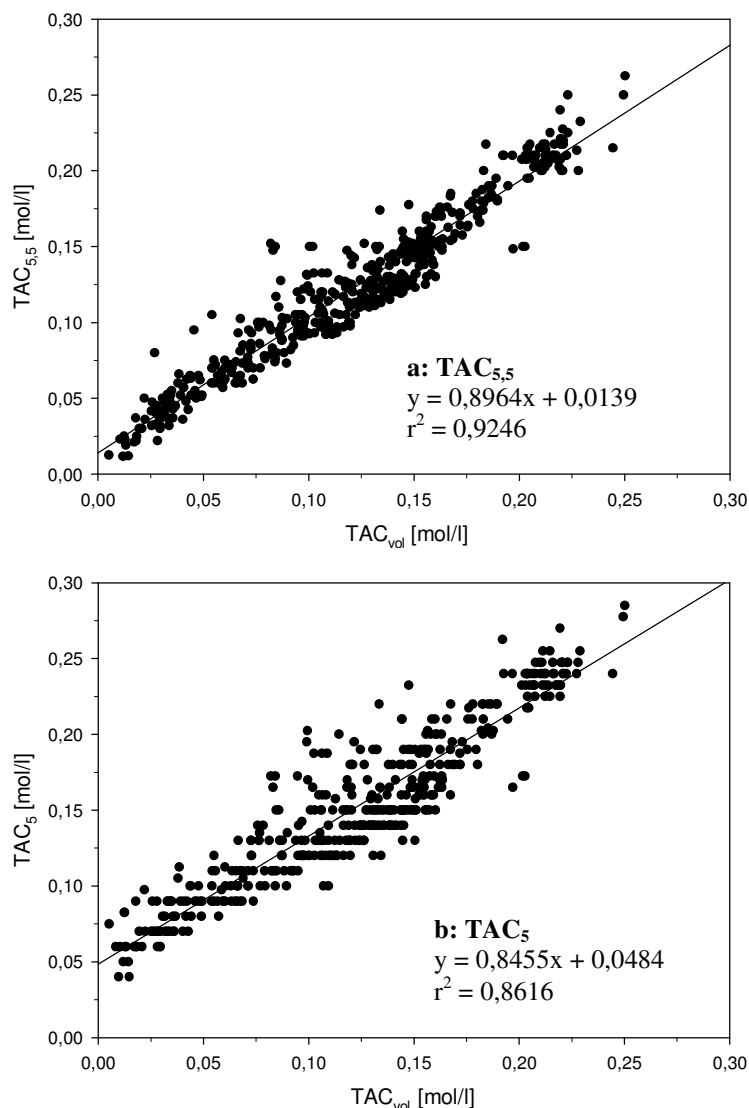


Abb. 3.25: Korrelationen zwischen den in den Gärversuchen 1 und 2 volumetrisch gemessenen (TAC_{vol}) und titrimetrisch ermittelten ($TAC_{5,5}$, TAC_5) HCO_3^- -Pufferkapazitäten ($n = 506$). Daten des HTK-Reaktors aus Gärversuch 1 sind nicht dargestellt. (a) $TAC_{5,5}$ (b) TAC_5 Anmerkung: Die Verteilung der Datenpunkte in (b) entspricht den Titrationschritten und ist auf die computergestützte Auswertung zurückzuführen.

Insgesamt betrachtet zeigte die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung mit dem $TAC_{5,5}$ eine bessere Übereinstimmung als mit TAC_5 . Dies deutet auf eine größere Genauigkeit bei der Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität hin und spricht für die Wahl des $TAC_{5,5}$ bei einem Einsatz auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

3.3.5.2 Vergleich der titrimetrischen ($FOS_{3,5}$, $FOS_{4,4}$) und gaschromatographischen (EQ_{HAC}) Bestimmung der VFA

Im Folgenden wird hinsichtlich der titrimetrisch ermittelten VFA-Gehalte zwischen $FOS_{3,5}$ (zur Auswertung zugrundegelegter pH-Bereich: pH 5,5-3,5) und $FOS_{4,4}$ (zur Auswertung zugrundegelegter pH-Bereich: pH 5-4,4) unterschieden. Abb. 3.26 a und b fassen die

Beziehung zwischen gaschromatographisch bestimmten Essigsäureequivalenten (EQ_{HAc}) und titrimetrisch ermittelten VFA-Gehalten ($FOS_{3,5}$, $FOS_{4,4}$) zusammen.

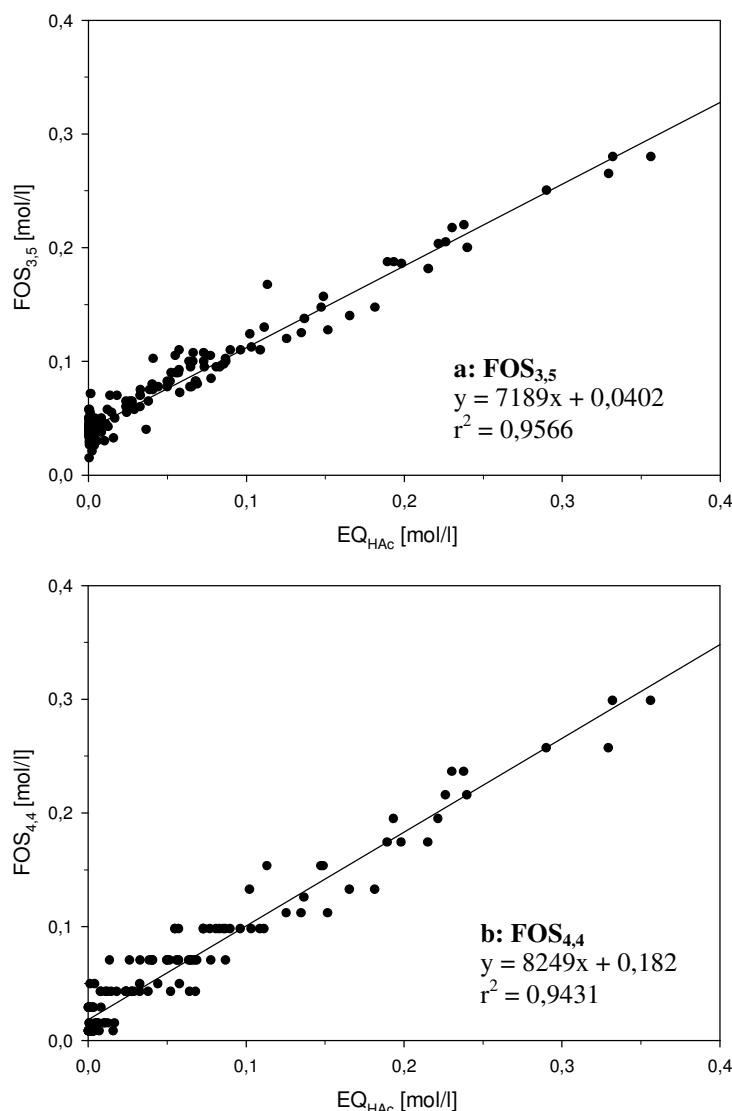


Abb. 3.26: Korrelationen zwischen den in den Gärversuchen 1 und 2 titrimetrisch ($FOS_{3,5}$, $FOS_{4,4}$) und gaschromatographisch (EQ_{HAc}) ermittelten VFA-Konzentrationen ($n = 165$). Daten des HTK-Reaktors aus Gärversuch 1 sind nicht dargestellt. (a) $FOS_{3,5}$ (b) $FOS_{4,4}$ Anmerkung: Die Verteilung der Datenpunkte in (b) entspricht den Titrationsschritten und ist auf die computergestützte Auswertung zurückzuführen.

Es wird deutlich, dass sowohl $FOS_{3,5}$, als auch $FOS_{4,4}$ im Bereich niedriger VFA-Gehalte zu Konzentrations-Überschätzungen führen, im Bereich hoher VFA-Gehalte zu leichten Unterschätzungen (Abb. 3.26 a/b). Diese Ungenauigkeiten dürften wie im Fall von $TAC_{5,5}$ und TAC_5 durch die bereits geschilderte Überschneidung der VFA- und $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersysteme im pH-Bereich 5-5,5 hervorgerufen worden sein. Die Ergebnisse bestätigen die Aussagen von JENKINS et al. (1983), RIPLEY et al. (1986) und RIEGER und WEILAND (2006), dass eine Gleichsetzung gaschromatographisch ermittelter VFA-Gehalte mit durch Titration ermittelten Werten aufgrund der Überschneidung der Puffersysteme im Bereich pH 5-5,5 nicht möglich ist. Beide Formen der Auswertung erlauben jedoch eine zuverlässig

reproduzierbare, näherungsweise Bestimmung der VFA-Gehalte im Gärsubstrat eines Biogasreaktors.

Ähnlich wie die zuvor dargestellte Überschätzung der HCO_3^- -Pufferkapazität bei hohen VFA-Gehalten birgt deren Unterschätzung in derselben Situation zwar die Gefahr einer Fehlbeurteilung herrschender Prozessbedingungen. In der Regel ist für die Beurteilung des Gärprozesses jedoch nicht die absolute VFA-Konzentration, sondern vielmehr die Gehalte der Einzelsäuren entscheidend. Dies gilt insbesondere im Fall einer Prozessstörung. Daher bieten beide titrimetrischen Verfahren eine praxistaugliche Methode zur näherungsweisen Bestimmung der VFA-Konzentration und somit zur Prozesskontrolle auf Praxisanlagen.

3.3.5.3 Zusammenfassung

An Hand der hier gezeigten Ergebnisse wird deutlich, dass die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung (TAC_{vol}) eine durch Prozessüberlastung verursachte Verminderung der HCO_3^- -Pufferkapazität sehr gut abbildet und daher als Frühwarnsystem auf Biogasanlagen geeignet ist.

Im Vergleich der titrimetrischen Verfahren zeigte insbesondere TAC_5 deutliche Überschätzungen der HCO_3^- -Pufferkapazität, während $\text{TAC}_{5,5}$ sehr gute Übereinstimmung mit den volumetrisch ermittelten Werten (TAC_{vol}) aufwies. Im Bezug auf die Gehalte organischer Säuren wurden niedrige VFA-Gehalte durch sowohl $\text{FOS}_{4,4}$ als auch $\text{FOS}_{3,5}$ überschätzt, hohe VFA-Gehalte hingegen unterschätzt. Im Hinblick auf die Anwendung titrimetrischer Verfahren zur Prozessbeurteilung scheint die $\text{FOS}_{3,5}/\text{TAC}_{5,5}$ -Auswertung besser geeignet zu sein als $\text{FOS}_{4,4}/\text{TAC}_5$.

Die aus den Über-, bzw. Unterschätzungen potentiell resultierenden Fehlbeurteilungen einer herrschenden Prozesssituation könnten auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen zu gravierenden Prozessstörungen und wirtschaftlichen Verlusten führen, die die Rentabilität einer Anlage gefährden. Daher sind Kenntnis und Einbeziehung der hier geschilderten Grenzen titrimetrischer Methoden für einen Anlagenbetreiber von großer Bedeutung.

3.4 Schlussfolgerungen

Die Ergebnisse bestätigen die Eignung des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystems als Prozessparameter zur Charakterisierung der biologischen Prozessstabilität landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Sowohl die volumetrische als auch die titrimetrische Quantifizierung der HCO_3^- -Pufferkapazität bilden Prozessveränderungen frühzeitig ab und können daher als Frühwarnsystem für Prozessstörungen auf landwirtschaftlichen

Biogasanlagen dienen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Abnahme der HCO_3^- -Pufferkapazität bei gleichbleibendem Substrat auf einer Zunahme der VFA-Gehalte beruht. Daher stellt eine kontinuierlich durchgeführte volumetrische HCO_3^- -Bestimmung eine indirekte Abschätzung der VFA-Mengen im Biogasreaktor dar. Darüber hinaus scheint die volumetrische Bestimmung der FOS/TAC-Titrationsauswertung an Genauigkeit überlegen zu sein, da es im Bereich hoher VFA-Gehalte und niedriger HCO_3^- -Pufferkapazität, d.h. einer potentiellen Prozessstörung, zur Überschätzung der HCO_3^- -Pufferkapazität und Unterschätzung der VFA-Konzentrationen kommt. Dies birgt die Gefahr einer Fehlbeurteilung der biologischen Prozessstabilität und Fehlentscheidungen hinsichtlich der zu treffenden Gegenmaßnahmen.

Aufgrund anlagenspezifischer HCO_3^- -Pufferkapazitäten, bedingt durch den Einsatz unterschiedlicher Substrate und Faulraumbelastungen, konnten keine allgemeingültigen Grenzwerte der HCO_3^- -Pufferkapazität zur Prozessüberwachung festgelegt werden.

In Gegenwart basisch wirkender Additive (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) erwiesen sich sowohl die Titration mit Säure als auch die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung zur Messung der HCO_3^- -Pufferkapazität als nicht geeignet. Im Reaktor enthaltene ungelöste, und somit unwirksame, Additiv-Fractionen wurden bei diesen Messmethoden mit erfasst, führten zu Überbestimmungen der HCO_3^- -Pufferkapazität und lieferten somit keine korrekte Datengrundlage zur Einschätzung der Gärstabilität im Reaktor. Es konnte gezeigt werden, dass die Titration mit Lauge in Gegenwart basisch wirkender Additive eine alternative Messmethode zur Säuretitration darstellen kann. Diese Vorgehensweise macht als zusätzlichen Analyseschritt die Bestimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration und deren Subtraktion von der ermittelten Laugenmenge notwendig. Daher ist sie von der Durchführung aufwändiger als die Titration mit Säure.

Bedingt durch die hohe Pufferfähigkeit des Substrats reagierte der pH-Wert auf steigende Säurekonzentrationen leicht verzögert. Er scheint daher als alleiniger Parameter zur Überwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen nicht geeignet.

Darüber hinaus wurde deutlich, dass bei drohender Prozessstörung auf eine gaschromatographische Bestimmung der Einzel-VFA nicht verzichtet werden kann. Insbesondere bei Anlagen mit geringer HCO_3^- -Pufferkapazität, d.h. kurzer Reaktionszeit für den Betreiber im Falle einer Versauerung, kann eine Information über die Zusammensetzung der Einzel-VFA wertvolle Detailinformationen über die Situation im Reaktor liefern. Dabei besitzen die VFA als Summenparameter, wie sie z.B. titrimetrisch ermittelt werden können, eine oft nur unzureichende Aussagekraft.

4. Entwicklung eines Schnelltests zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität zum Einsatz auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen

4.1 Einleitung

Insbesondere der Gärprozess kleinerer dezentraler Anlagen (< 500 kWel.) auf landwirtschaftlichen Betrieben läuft, da nur ein geringer Aufwand zur Prozesssteuerung betrieben wird, häufig weniger stabil. Für solche Betriebe fehlt derzeit ein zuverlässiges und günstiges System zur Prozesskontrolle. Um Betreibern die Prozessüberwachung ihrer Anlage vor Ort zu erleichtern, wurde im Verlauf dieser Untersuchungen ein einfach zu bedienendes und robustes Messgerät in Form eines Schnelltests entwickelt, das es Landwirten erlaubt selbstständig die Prozessstabilität ihrer Reaktoren zu überwachen und gegebenenfalls zu optimieren.

4.2 Material und Methoden

4.2.1 Aufbau und Durchführung des Schnelltests

Der Schnelltest orientiert sich in seinem Aufbau am Quantofix N-Volumeter (Fa. RIMU Lüftungs- und Agrartechnik, Königsbrunn) zur volumetrischen Quantifizierung von $\text{NH}_4\text{-N}$ in Gülle und Klärschlamm. Er besteht aus fünf Hauptkomponenten, untereinander mit säurebeständiger Silikon-Verschlauchung verbunden (Abb. 4.1). Prototyp 1 war im Unterschied zu dem abgebildeten Prototyp 2 mit einem anderen Sockelmaterial und einem Reaktionsgefäß mit Schraubverschluss versehen. Der übrige Aufbau stimmte überein.

Aufbau

1. Reaktionsgefäß (2 l)
2. Reaktionsmittelbehälter (250 ml, Markierung bei 150 ml)
3. Steigrohr (skaliert, 0 bis 1700 ml)
4. Sockel (ca. 4 l)
5. Messbecher (skaliert, 250 ml)

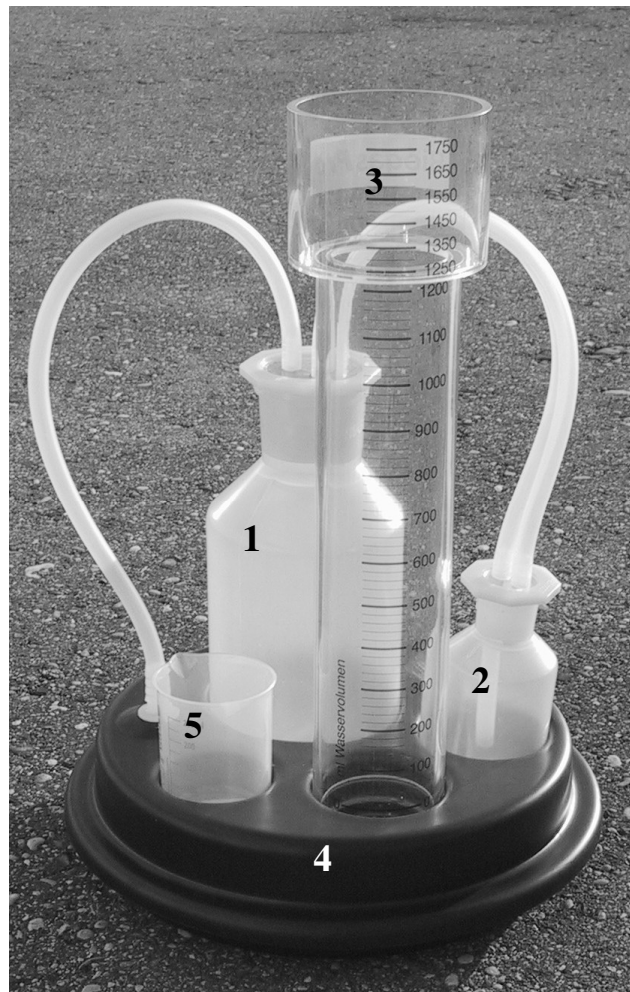


Abb. 4.1: Schnelltest zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität in Gülle oder Gärrest (Prototyp 2).

Durchführung

1. Befüllen des Sockels (4) mit Wasser bis zur Nullmarkierung auf dem Steigrohr (3).
2. Abmessen einer repräsentativen Probe (200 ml) mit Hilfe des Messbechers (5) in das Reaktionsgefäß (1).
3. Einmaliges Durchspülen des Messbechers (5) mit Leitungswasser zur Überführung von Probenresten in das Reaktionsgefäß (1). Anschließend Verschluss von (1).

4. Einfüllen des Reaktionsmittels (150 ml, 5 % HCl) in den Reaktionsmittelbehälter (2) und Verschluss von (2).
5. Überführen der Säure von (2) in (1) über die Verschlauchungen und Vermischung von Probe und Reaktionsmittel durch leichtes Schwenken von (1).
6. Das entstehende CO₂ führt zur Verdrängung der Sperrflüssigkeit von (4) in das skalierte Steigrohr (3).

4.2.2 Dimensionierung und Erprobung des Schnelltests auf Praxisanlagen

Ziel der Praxisstudien war es, den Schnelltest in der landwirtschaftlichen Praxis zu erproben und auf Handhabbarkeit, Messgenauigkeit und Reproduzierbarkeit zu untersuchen. Dabei diente eine einmalige Beprobung 15 verschiedener Praxisanlagen (Screening) zunächst der Dimensionierung des Prototypen. In den vor Ort gezogenen Gärrestproben wurde sowohl volumetrisch (Scheibler-Apparatur und Schnelltest, Prototyp 1), als auch titrimetrisch (TAC_{5,5}) die HCO₃⁻-Pufferkapazität bestimmt. Die Messung mit dem Schnelltest wurde unmittelbar nach Probennahme vor Ort durchgeführt. Für die weiteren Analysen wurden die Proben nach Probennahme gekühlt (4 °C) und 24 h später im Labor analysiert. Alle dargestellten volumetrischen Analyseergebnisse sind temperatur- und luftdruckkorrigiert.

Die anschließenden längerfristigen Messeinsätze auf zwei Praxisanlagen hatten die Optimierung des Messgerätes hinsichtlich Handhabbarkeit und Einsatzfähigkeit im landwirtschaftlichen Alltag zum Ziel. Darüber hinaus sollte die Übertragbarkeit der in den Laborstudien gewonnenen Ergebnisse auf den größeren Maßstab einer landwirtschaftlichen Biogasanlage untersucht werden. Dazu wurden Prototypen des Typs 1 an zwei Biogasanlagen-Betreiber ausgegeben. Die Betreiber erklärten sich bereit täglich zur gleichen Zeit Messungen mit dem Gerät durchzuführen sowie den pH-Wert ihres Gärsubstrates, und zur späteren Korrektur der volumetrischen Werte, Tagestemperatur und Luftdruck zu dokumentieren. Um Vergleichswerte zur Beurteilung der Praxiswerte zu erhalten, wurden die Messzeiträume laboranalytisch begleitet (pH-Wert, Säuretitration/TAC_{5,5}, volumetrische Bestimmung der HCO₃⁻-Pufferkapazität mit Schnelltest, VFA-Muster/GC).

Um durch die Untersuchungen ein möglichst breites Einsatzfeld des Schnelltests abzudecken, fiel die Wahl auf zwei Biogasanlagen (BGA) unterschiedlichen Typs in Mecklenburg-Vorpommern (MV) und Rheinland-Pfalz (RLP) (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Beschreibungen der beprobten Biogasanlagen (BGA) in Mecklenburg-Vorpommern (MV), sowie Rheinland-Pfalz (RLP).

	BGA MV	BGA RLP
Ort	Mecklenburg-Vorpommern	Rheinland-Pfalz
Beschickung	Nawaro: Maissilage, Getreide Rindergülle	Reststoffe: Speisereste, Fettabscheider, Flotate, Glycerin Rinder- und Schweinegülle
Reaktor	2580 m ³	500 m ³
Gärrestspeicher	2580 m ³	1200 m ³
BHKW- Nennleistung	526 kWel.	145 kWel.
Betriebsweise	mesophil (39-40 °C)	mesophil (39-40 °C)
Entschwefelung	biologisch	biologisch
Rezirkulat	Ja	Nein
Hygienisierung	Nein	Heizkessel (70 °C, 1 h)

4.2.3 Validierung des Schnelltests

Eichreihen

Um potentielle Messungenauigkeiten zu quantifizieren und zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden Eichreihen mit NaHCO₃ (Fa. Roth, Karlsruhe) durchgeführt. Dazu wurde NaHCO₃ in den Konzentrationen 0,05 / 0,1 / 0,2 / 0,3 und 0,4 mol/l in das Reaktionsgefäß eingewogen (TS = 99,6 %). NaHCO₃ reagiert unmittelbar bei Kontakt mit Wasser oder Luftwasserdampf, so dass es durch die Entstehung von CO₂ zu einem Konzentrationsverlust gekommen wäre. Um dies zu vermeiden, erfolgte die Einwaage unmittelbar vor der Messung (n = 5) und das Reaktionsgefäß wurde sofort verschlossen. Auf eine Zugabe von Wasser wurde aus den gleichen Gründen verzichtet.

Die Sperrflüssigkeit des Schnelltests wurde mit HCl (10 %) auf pH 4 angesäuert, um eine Lösung von CO₂ zu vermeiden.

Einfluss der Wassersäule auf das Gasvolumen

Um das Ausmaß der Gaskomprimierung durch den Druck der Wassersäule im Steigrohr zu quantifizieren, wurden auf der Grundlage des Allgemeinen Gasgesetzes zunächst die aufgrund der eingewogenen Mengen NaHCO_3 zu erwartenden CO_2 -Volumina errechnet und deren jeweilige Höhe der Wassersäule (cm) am Steigrohr des Schnelltests bestimmt (Tab. 4.2). Der Berechnung des durch die Wassersäule ausgeübten Drucks liegt die physikalische Tatsache zugrunde, dass 1 cm Wassersäule einem Druck von 0,98 mbar entsprechen (Tab. 4.2). Abzüglich der Probenmenge (200 ml) lag das Gesamtgasvolumen der Probengefäße bei 2180 ml. Das Volumen der Verschlauchungen wurde vernachlässigt. Die Berechnung des durch den Druck der Wassersäule verminderten Gasvolumens (CO_{2,p_w}) erfolgte mit Gleichung 11.

$$\text{CO}_{2,p_w} = (2180 + \text{CO}_2) - \frac{2180 + \text{CO}_2}{1,013 + p_w} \times 1,013$$

Gleichung 11: Einfluss der Wassersäule auf die Gaskomprimierung

Dabei sind:

<i>2180:</i>	Gesamtvolumen der Probengefäße abzüglich Probenmenge (ml)
<i>CO₂:</i>	CO ₂ -Volumen aus NaHCO ₃ (ml)
<i>1,013:</i>	Normumgebungsdruck (bar)
<i>p_w:</i>	Druck der Wassersäule (bar)

Tab. 4.2: Höhe und Druck der Wassersäule (W) im Steigrohr des Schnelltests bei verschiedenen NaHCO₃-Konzentrationen.

NaHCO₃ (Mol)	CO₂ (ml)	Höhe W (cm)	Druck W (mbar)
0,01	224	6	5,9
0,02	448	12	11,8
0,04	896	23,5	23,0
0,06	1344	34,2	33,5
0,08	1793	40,6	39,8

4.3 Ergebnisse & Diskussion

4.3.1 Dimensionierung und Validierung des Schnelltests

Die Dimensionierung der einzelnen Komponenten wurde durch die Beprobung 15 verschiedener Biogasanlagen (BGA) ermittelt. Dabei ergab sich eine HCO_3^- -Pufferkapazitätsspanne von minimal 200 ml bis maximal 1600 ml, die es erforderlich machte die Steigrohr- und Sockelvolumina entsprechend auszulegen. Um bei starkem Aufschäumen der Probe ein Verstopfen der Verschlauchungen zu verhindern, wurde das Reaktionsgefäß (Komponente 1, Abb. 4.1, S. 82) auf 2 l dimensioniert. Das Probenvolumen von 200 ml stellt einen optimalen Kompromiss zwischen gut zu gewährleistender Probenhomogenität und handhabbarer Gerätegröße dar. Um Betreibern die Interpretation ihrer Messdaten zu erleichtern, wurde die Skalierung in Millilitern statt Mol pro Liter angelegt.

Die Daten aus dem Biogasanlagen-Screening wurden hinsichtlich ihres Übereinstimmungsgrades verglichen. Abb. 4.2 a fasst die Beziehung zwischen den in Schnelltest- und Scheibler-Apparatur ermittelten CO_2 -Mengen zusammen. Die Grafik zeigt, dass eine deutliche Beziehung zwischen beiden Messmethoden besteht. Im Schnelltest wurden um ca. 18 % geringere Messwerte als in der Scheibler-Apparatur ermittelt (Abb. 4.2 a und Abb. 4.3). Die möglichen Gründe hierfür werden im weiteren Verlauf des Kapitels an Hand der Daten aus den Eichreihen im Detail diskutiert. Eine Korrelation der in der Scheibler-Apparatur gewonnenen CO_2 -Mengen (TAC_{vol}) mit den aus der Titration abgeschätzten ($\text{TAC}_{5,5}$) bestätigt die in Kap. 3.3.5.1 (S. 76) gezeigte gute Übereinstimmung beider Messmethoden (Abb. 4.2 b).

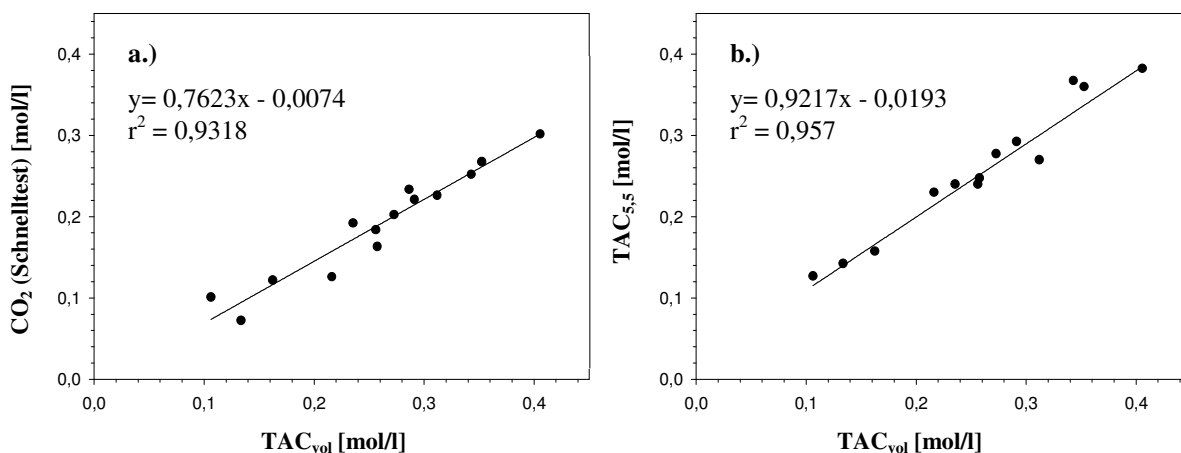


Abb. 4.2 a/b: (a) Zusammenhang zwischen in Schnelltest (Prototyp 1) und Scheibler-Apparatur (TAC_{vol}) gewonnenen CO_2 -Mengen 15 verschiedener Biogasanlagen (Screening), sowie (b) zwischen Titrations- ($\text{TAC}_{5,5}$) und Scheibler-Werten (TAC_{vol}) derselben Proben

Eichgeraden der Prototypen 1 und 2 des Schnelltests, sowie zwei der Scheibler-Apparatur werden vergleichend gegenübergestellt (Abb. 4.3). Alle Eichgeraden zeigten Bestimmtheitsmaße zwischen 0,9998 und 1. Es besteht demnach bei allen ein starker linearer Zusammenhang. Die Eichgeraden der Schnelltest-Prototypen liefen nahezu durch den Nullpunkt, die der Scheibler-Apparatur schnitt die y-Achse bei 0,0248. Die angezeigten geringen Standardabweichungen verdeutlichen die sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse aller Messgeräte (n = 5).

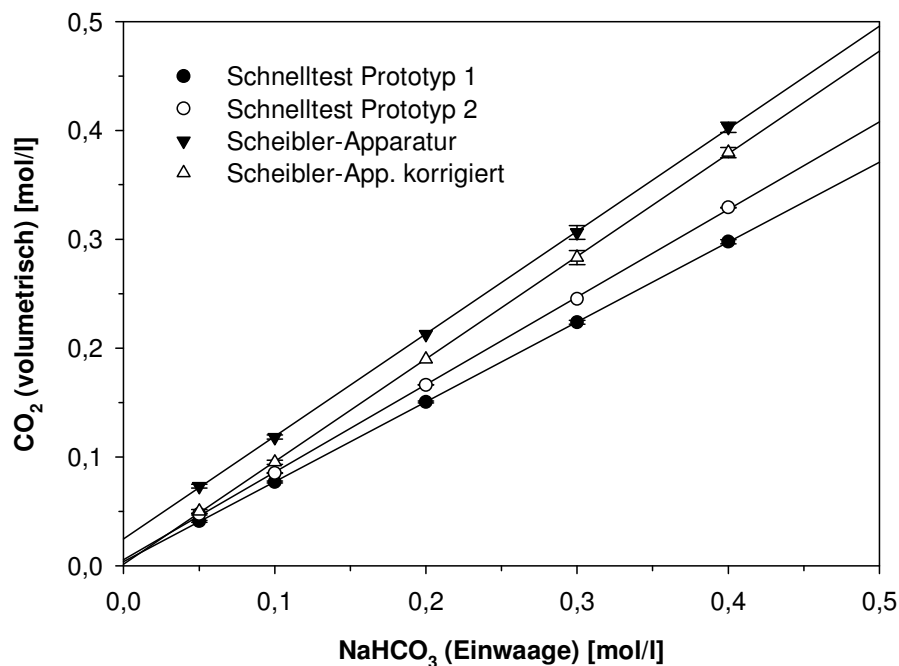


Abb. 4.3: Mit NaHCO₃ erstellte Eichgeraden von Prototyp 1 und Prototyp 2 des Schnelltests, sowie der Scheibler-Apparatur. Die korrigierte Scheibler-Eichgerade wurde durch Subtraktion des Achsenabschnittes von den Messwerten errechnet.

Geradengleichungen:

Schnelltest Prototyp 1:

$$y = 0,7336x + 0,0039$$

$$r^2 = 1,000$$

Schnelltest Prototyp 2:

$$y = 0,8042x + 0,0058$$

$$r^2 = 0,999$$

Scheibler-Apparatur:

$$y = 0,9423x + 0,0248$$

$$r^2 = 0,999$$

Scheibler-Apparatur korrigiert:

$$y = 0,9423x + 0,00005$$

$$r^2 = 0,999$$

Hinsichtlich der Messgenauigkeit zeigte die Scheibler-Apparatur mit einer Abweichung nach unten von ca. 6 % die beste Übereinstimmung mit den eingewogenen NaHCO₃-Konzentrationen. Prototyp 1 des Schnelltests zeigte die größte Messunterschätzung von durchschnittlich 27 %. Die Messwerte des Prototyp 2 wichen um ca. 20 % von der

eingewogenen NaHCO_3 -Konzentration ab. Die lineare Anordnung der Werte aller Messgeräte lässt auf eine konstante Unterschätzung schließen. Bei beiden Prototypen ist diese Abweichung mit 0,0039, bzw. 0,0058, sehr gering. Der Achsenabschnitt der Werte aus der Scheibler-Apparatur lag mit 0,0248 etwas höher. Da die Werte jedoch linear verteilt waren, könnte diese Abweichung auf einen systematischen Fehler des Messgerätes hinweisen. Der Grund dafür konnte jedoch trotz volumetrischer Überprüfung der Scheibler-Apparatur, sowie der verwendeten Messgefäße, und weiterer Tests nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wurde eine Korrektur der Messwerte durch Subtraktion des Achsenabschnittes vorgenommen (Abb. 4.3).

Nach der Korrektur ergaben sich Unterschätzungen der eingewogenen NaHCO_3 -Konzentrationen zwischen 4 % und 6,3 % (Tab. 4.3). Der Vergleich dieser Werte mit den Messwerten des Prototyps 2 ergab Abweichungen zwischen diesen beiden Methoden der volumetrischen Messung zwischen 0 % und 13 %. Als mögliche Ursache für diese Messunterschätzungen wurde der Einfluss der Wassersäule im Steigrohr des Schnelltests untersucht. Im Vergleich mit der Scheibler-Apparatur besitzt der Schnelltest kein Druckausgleichsventil zum Ablassen der Wassersäule. Für eine Messung mit dem Schnelltest könnte dies bedeuten, dass die aus dem Sockel in den Messzylinder gedrückte Sperrflüssigkeit das entstehende CO_2 komprimiert und so zum höheren Grad der Konzentrationsunterschätzung führt, bzw. beiträgt.

Die Berechnung der potentiellen Gaskomprimierung durch die Wassersäule ergab Abweichungen zwischen 6,3 % und 8,4 % (Tab. 4.3). Das bedeutet, dass sich zwischen 65 und 70 % der Abweichung zwischen Prototyp 2 und Scheibler-Apparatur durch den Einfluss der Wassersäule erklären lassen.

Tab. 4.3: Vergleich der um den Achsenabschnitt korrigierten Scheibler-Werte (S) mit denjenigen des Prototyps 2 (P2), sowie der maximal mögliche Anteil der Wassersäule (W) an der Messunterschätzung. Anmerkung: Der Einfluss der Wassersäule war im höheren Volumenbereich geringer aufgrund der Vergrößerung des Steigrohrinnendurchmessers von 6,2 cm auf 9,8 cm (vgl. Abb. 4.1).

Einwaage NaHCO_3	Messung S (korr.)	Unterschätzung S (korr.)	Messung P2	Abweichung P2 zu S	Abweichung errechnet aus W	Anteil der W an Unterschätzung
[mol/l]	[mol/l]	[%]	[mol/l]	[%]	[%]	[%]
0,05	0,048	4,0	0,048	0	6,3	
0,10	0,094	6,0	0,085	9,6	6,7	70
0,20	0,188	6,0	0,166	11,7	7,6	65
0,30	0,281	6,3	0,245	12,8	8,4	66
0,40	0,378	5,5	0,329	13,0	8,4	65

Weitere mögliche Ursachen, wie eine Ausdehnung des Sockelmaterials, bzw. des Reaktionsgefäßes, und ein nicht gasdichter Verschluss des Reaktionsgefäßes, waren mit der Entwicklung der zweiten Produktreihe (Prototyp 2) bereits beseitigt worden (Kap. 4.3.2, S. 89). Dies zeigte sich an dem verringerten Grad der Unterschätzung (Abb. 4.3). Ein Verlust von CO_2 durch Lösung in der Sperrflüssigkeit des Schnelltests kam durch die vorgenommene Ansäuerung als Erklärung ebenfalls nicht in Frage. Produktionsbedingte Gaslecks konnten trotz eingehender Überprüfung nicht gefunden werden. Alle verwendeten Materialien (Silikonverschlauchungen, PE-Behälter, Verklebungen, Sockelmaterial) werden vom Hersteller als gasdicht angegeben. Diese Angaben hielten einer Überprüfung stand. Da der pH-Wert im Probenmaterial nach der Messung zwischen pH 0-1 lag, kann davon ausgegangen werden, dass die Säure ausreichend hoch konzentriert war, so dass das gesamte HCO_3^- als CO_2 vorlag und in der Probe kein Restgaspotential vorhanden war.

Trotz dieser Untersuchungen konnte die genaue Ursache der Messabweichungen nicht abschließend geklärt werden, so dass der Schnelltest für Messungen der absoluten HCO_3^- -Konzentration nicht geeignet ist. Für den Einsatz im Praxisalltag sind die Messabweichungen jedoch nicht von ausschlaggebender Bedeutung, da beim Betrieb einer Biogasanlage der zeitliche Trend eines Parameters in der Regel entscheidender ist als dessen absolute Höhe.

4.3.2 Erprobung des Schnelltests auf Praxisanlagen

BGA Mecklenburg-Vorpommern (BGA MV)

Der Messzeitraum auf der BGA MV betrug 45 Tage. Schnelltest- und pH-Daten wurden vom Betreiber täglich ermittelt (Schnelltest-Prototyp 1). Sowohl Schnelltest, als auch pH-Meter und Elektrode wurden von der Universität Bonn gestellt. Darüber hinaus wurden Proben im Labor parallel titriert ($\text{TAC}_{5,5}$) und VFA-Muster am GC erstellt. Der technische Anlagenbetrieb auf der BGA MV, sowie die Substratzugabe, verliefen während des gesamten Messzeitraumes störungsfrei und wurden nicht variiert.

Sowohl die HCO_3^- -Pufferkapazität ($\text{TAC}_{5,5}$, Schnelltest), als auch die als Essigsäureequivalente (EQ_{HAc}) angegebenen VFA-Konzentrationen zeigten im Messzeitraum einen konstanten Verlauf (Abb. 4.4). Dabei lag $\text{TAC}_{5,5}$ mit durchschnittlich 0,25 mol/l um ca. 0,11 mol/l über der volumetrisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazität von 0,14 mol/l. Die VFA lagen bei durchschnittlich 0,012 mol/l. Der pH-Wert stieg zu den Zeitpunkten $t = 20$ d und $t = 30$ d für einige Tage leicht um 0,15 pH-Einheiten an, sank im Anschluss jedoch wieder auf sein Ursprungsniveau von ca. pH 7,4 ab.

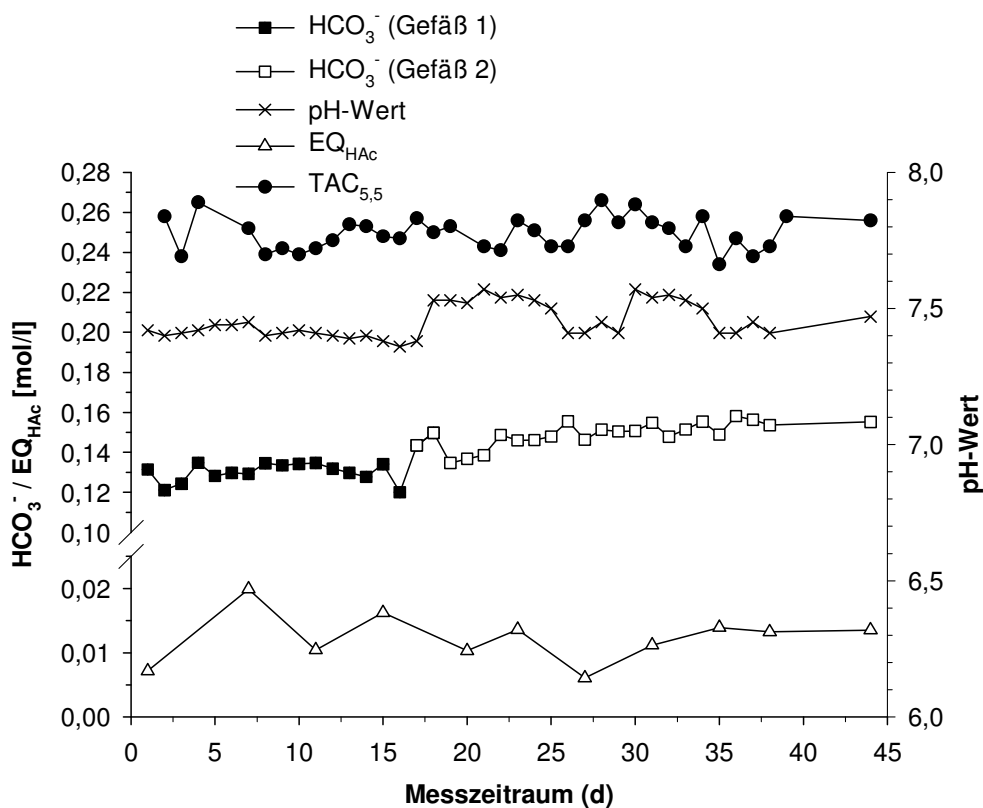


Abb. 4.4: Betreiberdaten (HCO_3^- -Pufferkapazität/Schnelltest und pH-Wert) und Labordaten (Titration/ $\text{TAC}_{5,5}$ und Essigsäureequivalente/ EQ_{HAc}) der BGA Mecklenburg-Vorpommern, über einen Messzeitraum von 45 d. Die Differenzierung der Schnelltest-Daten (Gefäß 1/2) bezieht sich auf die Verwendung zweier Reaktionsgefäße unterschiedlicher Wandstärke und Verschlussart.

Auf der Suche nach Gründen für die Messunterschätzung der HCO_3^- -Pufferkapazität durch den volumetrischen Schnelltest fiel das Augenmerk zunächst auf potentielle Undichtigkeiten, bzw. die grundlegende Steifigkeit der verwendeten Schnelltestmaterialien. Zum Zeitpunkt $t = 17$ d wurde daher das bis dahin verwendete Reaktionsgefäß mit Schraubverschluss gegen ein dickwandigeres PE-Gefäß gleichen Volumens mit Stopfenverschluss ausgetauscht. Der Austausch diente der Überprüfung der Hypothese, dass der Schraubverschluss dem Druck des CO_2 -Gases nicht standgehalten hatte, so dass Gas ausgetreten war, sowie, dass eine Ausdehnung der Gefäßwände während der Messung stattgefunden und das CO_2 -Volumen verfälscht hatte.

Der Anstieg der volumetrisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazität ab dem Austauschzeitpunkt von durchschnittlich 0,13 mol/l auf 0,15 mol/l bestätigte diese Annahmen (Abb. 4.4). Der Anstieg kann nicht auf biologischen Mechanismen beruht haben, da sowohl die VFA-Konzentrationen als auch $\text{TAC}_{5,5}$ im gleichen Zeitraum konstant blieben. Dies bestätigt die in Kap. 4.3.1 dargestellten Ergebnisse aus den Eichgeraden. Dort zeigte sich zwischen den beiden Prototypen 1 und 2 eine Verringerung der Messunterschätzung von 7 % (Abb. 4.3), die auf dem Austausch des Reaktionsgefäßes und darüber hinaus auf dem in Produktreihe 2 (Prototyp 2) verwendeten, dickwandigeren Sockelmaterial beruht haben dürfte.

Legt man den Verlauf der titrimetrisch ermittelten HCO_3^- -Pufferkapazität als Referenz zugrunde, zeigte der Schnelltest ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und bildete die Entwicklung der HCO_3^- -Pufferkapazität zuverlässig ab (Abb. 4.4). Dies wird durch die Ergebnisse der Eichgeraden (Abb. 4.3) bestätigt.

BGA Rheinland-Pfalz (BGA RLP)

Auf der BGA RLP werden v.a. fettreiche Reststoffe aus der lebensmittelverarbeitenden Industrie und Speisereste eingesetzt. Aus diesem Grund und bedingt durch hohe Faulraumbelastungen ($4 \text{ kg oTS m}^3 \text{ d}^{-1}$) lag in dieser Anlage eine vergleichsweise niedrige HCO_3^- -Pufferkapazität vor (ca. $0,05 \text{ mol/l}$). Die in Abb. 4.5 dargestellten Ergebnisse der BGA RLP wurden in einem Zeitraum von 6 Monaten vom Betreiber ermittelt. Das Schnelltest-Gerät (Prototyp 1) wurde von der Universität Bonn gestellt, pH-Meter und pH-Elektrode waren Eigentum des Betreibers.

Die Ergebnisse zeigten ab dem Zeitpunkt $t = 46 \text{ d}$ eine Reduzierung der HCO_3^- -Pufferkapazität um ca. 31 % (von $0,065 \text{ mol/l}$ auf $0,045 \text{ mol/l}$) und eine pH-Absenkung von 7,74 auf 7,45 (Abb. 4.5). Die VFA-Muster ergaben in den folgenden Wochen steigende VFA-Konzentrationen, und einen Anstieg des Propion-/Essigsäureverhältnisses auf $> 1,4$. Ab dem Zeitpunkt $d = 146 \text{ d}$ kehrte sich die geschilderte Entwicklung wieder um. Die HCO_3^- -Pufferkapazität stieg an und die VFA-Konzentrationen sanken. Der FOS/TAC-Wert lag im gesamten Messzeitraum zwischen 0,83-1,43. Darüber hinaus kam es zu einem Rückgang der Gaserträge, sowie Gasgehalte, wobei diese Daten nicht dokumentiert werden konnten, da keine online-Gasmessgeräte zur Verfügung standen.

Ebenso wie in den Laborreaktoren deuten die Entwicklungen der HCO_3^- -Pufferkapazität, sowie der VFA-Gehalte, auf eine beginnende, bzw. bestehende Prozessstörung der BGA RLP hin. In diesem Zusammenhang galten lange Zeit hohe Propionsäurekonzentrationen, wie hier von maximal $0,0726 \text{ mol/l}$ (5400 mg/l), sowie ein Verhältnis Propion- zu Essigsäure $> 1,4$ als deutliche Indikatoren für eine Prozessstörung (HILL et al. 1987). Dieser Grenzwert wurde im Verlauf der Messkampagne mehrfach erreicht, bzw. überschritten, und würde somit diese Interpretation unterstützen. In neuerer Zeit wird die Aussagekraft hoher Propionsäuregehalte, sowie des Essig-/Propionsäureverhältnisses jedoch insbesondere im Bereich der Speiserestvergärung in Frage gestellt (SCHOBER und WELLINGER 2008; JUNG und PRÖTER 2008). SCHOBER und WELLINGER (2008) führten Versuche mit Speiseresten in semi-kontinuierlichen Laborreaktoren durch, in deren Verlauf sich zeigte, dass das Essig-/Propionsäureverhältnis nicht als Indikator für Prozessinstabilität geeignet war. JUNG und PRÖTER (2008) dokumentierten mehrere Monate lang den Gärverlauf von zwei Speiserest-Vergärungsanlagen (Speisereste, Marktabfälle). Ihre Ergebnisse zeigten, dass in einer derart beschickten Anlage hohe Propionsäuregehalte, bzw. ein Essig-/Propionsäureverhältnis von $> 2:1$ nicht zwangsläufig

eine Prozessstörung indizierten. Erst als der Propionsäureanstieg mit einer Zunahme des FOS/TAC-Wertes über 0,3 einherging, wurde dies als Hinweis auf eine Prozesshemmung gedeutet. Dabei gelten in der Biogaspraxis in der Regel FOS/TAC-Werte $> 0,2$ als Indikatoren für beginnende Prozessstörungen (RIPLEY et al. 1986; RIEGER und WEILAND 2006). Da der FOS/TAC-Wert im vorliegenden Fall der BGA RLP im gesamten Messzeitraum zwischen 0,83-1,43 lag, könnte dies auf einen Rückgang der mikrobiellen Aktivität und somit auf eine Instabilität des Gärprozesses hindeuten und die Aussagen von JUNG und PRÖTER (2008) bestätigen. Der Rückgang der Gaserträge scheint diese Interpretation zu unterstützen.

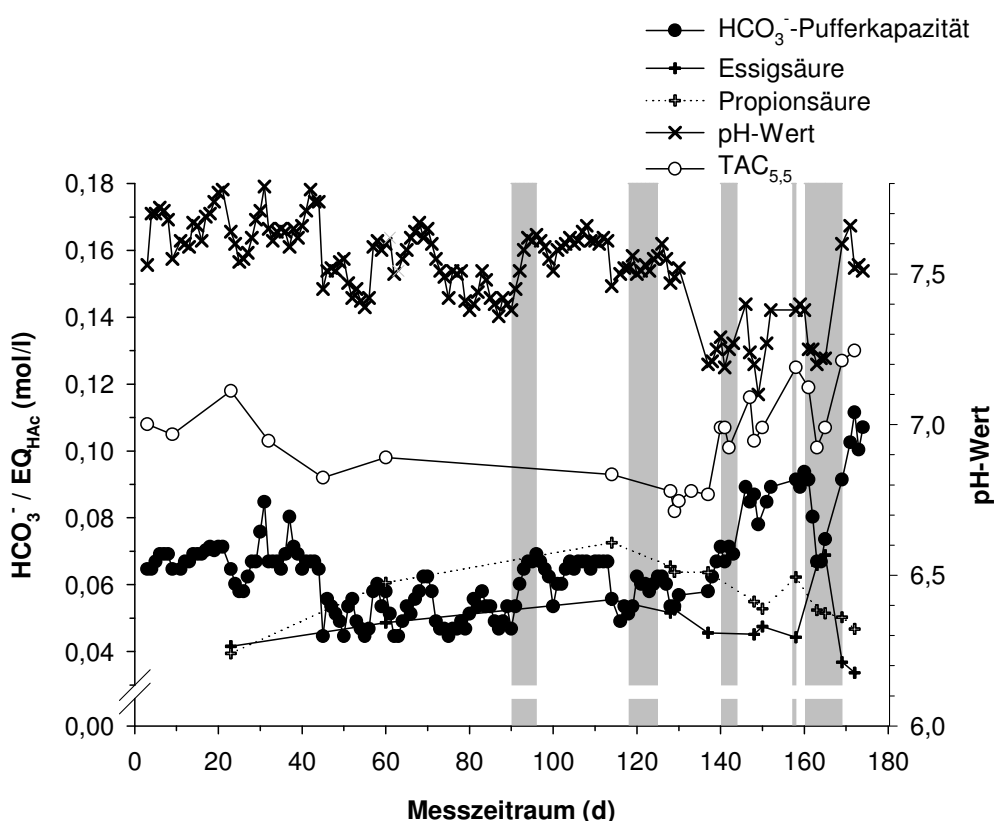


Abb. 4.5: Betreiberdaten (HCO_3^- -Pufferkapazität/Schnelltest, pH-Wert) und Labordaten ($\text{TAC}_{5,5}$, Essig-/Propionsäure, alle [mol/l]) der BGA RLP über einen Messzeitraum von 6 Monaten (174 d). Änderungen in der Substratzufuhr Reduzierung der Substratzufuhr ($2,5 \text{ kg oTS m}^3 \text{ d}^{-1}$) und Fehlfütterung ($5 \text{ kg oTS m}^3 \text{ d}^{-1}$) sind grau unterlegt.

Eine Stabilisierung des Gärprozesses der BGA RLP wurde erst durch mehrfache Phasen der Fütterungsreduzierung ab dem Zeitpunkt $t = 90 \text{ d}$ ($2,5 \text{ kg oTS m}^3 \text{ d}^{-1}$, Abb. 4.5, hellgrau unterlegt) induziert. Sie ermöglichten den VFA-Abbau, woraufhin auch die HCO_3^- -Pufferkapazität stetig anstieg. Es wird deutlich, dass die Erholung sehr langsam voranschritt.

Der pH-Wert zeigte dieselben Schwankungen wie die HCO_3^- -Pufferkapazität, was auf die niedrige HCO_3^- -Pufferkapazität der Anlage zurückzuführen gewesen sein dürfte (Abb. 4.5). Insgesamt betrachtet lag er mit durchschnittlich 7,53 jedoch vergleichsweise hoch. Bei einer Überprüfung der betreibereigenen pH-Elektrode zum Zeitpunkt $t = 133 \text{ d}$ zeigte sich

ein Defekt. Die angezeigten pH-Werte lagen um durchschnittlich 0,2 pH-Einheiten zu hoch. Die Elektrode wurde daraufhin ausgetauscht.

Zum Zeitpunkt $t = 158$ d kam es zu einem Fütterungsfehler, bei dem versehentlich die doppelte Menge Substrat in den Fermenter gelangte ($5 \text{ kg oTS m}^3 \text{ d}^{-1}$, Abb. 4.5). Der immer noch stark mit VFA belastete Gärprozess reagierte mit einem Anstieg der Essigsäure um 74 % von $0,4 \text{ mol/l}$ auf $0,69 \text{ mol/l}$ (2700 mg/l auf 4100 mg/l). Die Halbierung der HCO_3^- -Pufferkapazität korrespondierte mit dieser Entwicklung. Daraufhin wurde die Fütterung erneut für eine Woche ausgesetzt, um dem Gärprozess Zeit zur Stabilisierung zu geben. Zu diesem Zeitpunkt endete die Messkampagne.

4.4 Schlussfolgerungen

Es konnte ein Prototyp des Schnelltests entwickelt werden. Die Validierung mit NaHCO_3 in definierten Konzentrationen ergab eine systematische Messunterschätzung von ca. 20 %, die zu ca. 60 % auf dem Druck der Wassersäule im Steigrohr beruht. Die Ursache der verbleibenden ca. 40 % konnte nicht abschließend ermittelt werden.

Im Einsatz auf Praxisanlagen konnte gezeigt werden, dass der Schnelltest Veränderungen in der HCO_3^- -Pufferkapazität zuverlässig abbildet. Belastungen und Erholungsphasen des Vergärungsprozesses konnten durch die Messungen gut dokumentiert und zur Steuerung der Biogasanlage RLP genutzt werden. So wurde eine nachhaltige Störung des Gärprozesses vermieden. Die Praxistauglichkeit des Schnelltests und die Eignung der HCO_3^- -Pufferkapazität als Prozessparameter konnte somit nachgewiesen werden.

Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Kap. 3.3.4 (S. 61) ist der Schnelltest zum Einsatz auf Biogasanlagen in denen basisch wirkende Additive zum Einsatz kommen, mit großer Wahrscheinlichkeit nicht geeignet. In diesem Bereich besteht weiterer Forschungsbedarf.

Der Schnelltest wird unter dem Namen „BiogasPro“ von der Firma RIMU Lüftungs- und Agrartechnik (Königsbrunn) vertrieben.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Laborstudien zur Klärung der Frage durchgeführt, ob die HCO_3^- -Pufferkapazität einen geeigneten Parameter zur Prozesskontrolle auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen darstellt und ob sie durch eine volumetrische Messung zuverlässig quantifiziert werden kann. Die in den Laborstudien gewonnenen Erkenntnisse sollten dazu genutzt werden ein praxistaugliches Messsystem zu entwickeln, das in Praxisstudien erprobt und optimiert werden sollte.

In semi-kontinuierlichen Laborreaktoren wurden durch überhöhte Faulraumbelastungen Prozessstörungen induziert und das Verhalten der HCO_3^- -Pufferkapazität titrimetrisch und volumetrisch dokumentiert. Mögliche Einflussfaktoren (Substratwahl, basisch wirkende Additive) wurden in das Versuchsdesign integriert und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die volumetrische Methode, sowie den Gärprozess bewertet.

Es zeigte sich, dass es mit Hilfe einer volumetrischen Messung auf der Grundlage von Säurezugabe möglich ist die HCO_3^- -Pufferkapazität zu quantifizieren. Im Zuge der Versauerung eines Reaktors beruhten Abnahmen der HCO_3^- -Pufferkapazität bei gleichbleibender Substratwahl und -zugabemenge immer auf einer Zunahme der VFA-Gehalte. Dies bestätigte die Eignung des $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Puffersystems als Prozessparameter zur Charakterisierung der biologischen Prozessstabilität landwirtschaftlicher Biogasanlagen. Sowohl die volumetrische als auch die titrimetrische Quantifizierung der HCO_3^- -Pufferkapazität bilden Prozessveränderungen frühzeitig ab und können daher als Frühwarnsystem für Prozessstörungen auf landwirtschaftlichen Biogasanlagen dienen. Darüber hinaus scheint die volumetrische Bestimmung den untersuchten Titrationsmethoden an Genauigkeit überlegen zu sein, da es bei hohen VFA-Gehalten und niedriger HCO_3^- -Pufferkapazität, wie sie für eine Prozessstörung typisch sind, bei Anwendung der FOS/TAC-Titrationsauswertung zur Überschätzung der HCO_3^- -Pufferkapazität und Unterschätzung der VFA-Konzentrationen kommt. Dies kann im Ernstfall zur Fehlbeurteilung der biologischen Prozessstabilität und zu Fehlentscheidungen hinsichtlich der zu treffenden Gegenmaßnahmen führen und die Wirtschaftlichkeit der betroffenen Biogasanlage gefährden.

Aufgrund anlagenspezifischer HCO_3^- -Pufferkapazitäten, bedingt durch den Einsatz unterschiedlicher Substrate und Faulraumbelastungen, konnten keine allgemeingültigen Grenzwerte der HCO_3^- -Pufferkapazität zur Prozessüberwachung festgelegt werden.

In Gegenwart basisch wirkender Additive (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) erwiesen sich sowohl die Titration mit Säure als auch die volumetrische HCO_3^- -Bestimmung zur Messung der

HCO_3^- -Pufferkapazität als nicht geeignet. Im Reaktor enthaltene ungelöste, und somit für die Pufferung von VFA unwirksame, Additiv-Fractionen wurden bei diesen Messmethoden mit erfasst, führten zu Überbestimmungen der HCO_3^- -Pufferkapazität und lieferten somit keine korrekte Datengrundlage zur Einschätzung der Gärstabilität im Reaktor. Es konnte gezeigt werden, dass die Titration mit Lauge in Gegenwart basisch wirkender Additive eher als die Säuretitration zur Bestimmung der HCO_3^- -Pufferkapazität geeignet ist. Diese Vorgehensweise macht als zusätzlichen Analyseschritt die Bestimmung der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration und deren Subtraktion von der ermittelten Laugenmenge notwendig. Daher ist sie von der Durchführung etwas aufwändiger als die Titration mit Säure.

Bedingt durch die hohe Pufferfähigkeit des Substrats aufgrund des Einsatzes von Wirtschaftsdüngern reagierte der pH-Wert auf steigende Säurekonzentrationen leicht verzögert. Er scheint daher als alleiniger Parameter zur Überwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen nicht geeignet.

Darüber hinaus wurde deutlich, dass im Falle von Prozessinstabilitäten und einem damit einhergehenden Anstieg der VFA-Gehalte auf eine gaschromatographische Bestimmung der Einzel-VFA nicht verzichtet werden kann. Insbesondere bei Anlagen mit niedrig konzentrierter HCO_3^- -Pufferkapazität, d.h. kurzer Reaktionszeit für den Betreiber im Falle einer Prozessstörung, kann eine Information über die Zusammensetzung der Einzel-VFA wertvolle Detailinformationen über die Situation im Reaktor liefern. Dabei besitzen die VFA als Summenparameter, wie sie z.B. titrimetrisch ermittelt werden können, eine oft nur unzureichende Aussagekraft.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse konnte der Prototyp eines Schnelltests entwickelt werden. Dessen Validierung mit NaHCO_3 in definierten Konzentrationen ergab eine systematische Messunterschätzung von ca. 20 %, so dass der Schnelltest für Messungen der absoluten HCO_3^- -Konzentration nicht geeignet ist. Der Grund für diese Abweichung liegt zu ca. 60 % im Druck der Wassersäule im Steigrohr. Die Ursache der verbliebenen 40 % konnte nicht abschließend ermittelt werden. Für den Einsatz im Praxisalltag sind die Messabweichungen jedoch von nur geringer Bedeutung, da beim Betrieb einer Biogasanlage der zeitliche Trend eines Parameters in der Regel entscheidender ist als dessen absolute Höhe.

Im Einsatz auf Praxisanlagen konnte gezeigt werden, dass der Schnelltest Veränderungen in der HCO_3^- -Pufferkapazität zuverlässig abbildet. Belastungen und Erholungsphasen des Vergärungsprozesses konnten durch die Messungen gut dokumentiert und diese Daten zur Stabilisierung einer der Testanlagen genutzt werden. Die Praxistauglichkeit des Schnelltests und die Eignung der HCO_3^- -Pufferkapazität als Prozessparameter konnten somit nachgewiesen werden. In Gegenwart der in den Laborstudien untersuchten basisch wirkenden Additive (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3) ist der Schnelltest zur Bestimmung der

HCO₃⁻-Pufferkapazität jedoch nicht geeignet. In diesem Bereich besteht weiterer Forschungsbedarf.

6. Literaturverzeichnis

- AHRING B.K., SANDBERG M., ANGELIDAKI I. (1995): Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **43**, 559-565.
- AHRING B.K., WESTERMANN P. (1988): Product inhibition of butyrate metabolism by acetate and hydrogen in a thermophilic co-culture. *Applied and Environmental Microbiology*, **54**, 2393-2397.
- ALBERTSON O.E. (1961): Ammonia nitrogen and the anaerobic environment. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **33**, 978-995.
- ANGELIDAKI I., AHRING B.K. (1993): Thermophilic anaerobic digestion of livestock waste: the effect of ammonia. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **38**, 560-564.
- ANGELIDAKI I., AHRING B.K. (1994): Anaerobic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. *Water Research*, **28**, 727-731.
- ANTRANIKIAN G. (2006): *Angewandte Mikrobiologie*, Springer-Verlag, Berlin, 536 Seiten.
- BARBER N.R. (1978): Lime/sodium bicarbonate treatment increases sludge digester efficiency. *Journal of Environmental Sciences*, **3**, 28-30.
- BOONE D.R., CHYNOWETH D.P., MAH R.A., SMITH P.H., WILKIE A.C. (1980): Terminal reactions in the anaerobic digestion of animal waste. *Applied and Environmental Microbiology*, **43**, 57-64.
- DI LALLO R., ALBERTSON O.E. (1961): Volatile acids by direct titration. *Water Pollution Control*, **33**, 356-365.
- DORNACK C. (2001): Thermophile Vergärung von Mischsubstraten. *Dresdner Berichte, Dissertation, Technische Universität Dresden*, **18**, 155 Seiten.
- EDER B., SCHULZ H. (2006): *Biogas-Praxis: Grundlagen, Planung, Anlagenbau, Beispiele, Wirtschaftlichkeit*, ökobuch Verlag, Staufen bei Freiburg, 236 Seiten.

-
- EFFENBERGER M., KAISER F., KISSEL R., GRONAUER A. (2007): So klappt's auch mit der Biologie. *Biogas Journal*, **4**, 16-17.
- GEORGACAKIS D., SIEVERS D.M., IANNOTTI E.L. (1982): Buffer stability in manure digesters. *Agricultural Wastes*, **4**, 427-441.
- GERARDI M.H. (2003): The microbiology of anaerobic digesters, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 177 Seiten.
- GRAF W. (1999): Kraftwerk Wiese, Strom und Wärme aus Gras, Books on Demand GmbH, 156 Seiten.
- GUJER W., ZEHNDER A.J.B. (1983): Conversion processes in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, **15**, 127-167.
- HILL D.T. (1982): A comprehensive dynamic model for animal waste methanogenesis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **25**, 1374-1380.
- HILL D.T., BOLTE J.P. (1987): Modeling fatty acid relationships in animal waste anaerobic digesters. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **30**, 502-508.
- HILL D.T., COBB S.A., BOLTE J.P. (1987): Using volatile fatty acid relationships to predict anaerobic digester failure. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, **30**, 496-501.
- HILTON B.L., OLESZKIEWICZ J.A. (1987): A comparison of anaerobic reactors operating with and without sulphates. *Water Pollution Research Journal of Canada*, **22**, 444-455.
- HILTON B.L., OLESZKIEWICZ J.A. (1988): Sulfide-induced inhibition of anaerobic digestion. *Journal of Environmental Engineering*, **114**, 1377-1391.
- HUNIK J.H., HAMELERS H.V.M., KOSTER I.W. (1990): Growth-rate inhibition of acetoclastic methanogens by ammonia and pH in poultry manure. *Biological Wastes*, **32**, 285-297.
- ISA Z., GRUSENMEYER S., VERSTRAETE W. (1988): Sulphate reduction relative to methane production in high-rate anaerobic digestion: technical aspects. *Applied and Environmental Microbiology*, **51**, 572-579.

-
- JENKINS S.R., MORGAN J.M., SAWYER C.L. (1983): Measuring anaerobic sludge digestion and growth by a simple alkalimetric titration. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **33**, 448-452.
- JUNG U., PRÖTER J. (2008): Stabiler Prozess bei hohem Propionsäuregehalt. *Biogas Journal*, **2**, 26-29.
- KASPAR H.F., WUHRMANN K. (1978): Product inhibition in sludge digestion. *Microbial Ecology*, **4**, 241-248.
- KLASSE H.-J. (1988): Entwicklung einer Schnellmethode zur Bestimmung des Ammoniumstickstoffs in Gülle und Klärschlamm sowie Lysimeterversuche zur Beurteilung von Strohdüngung und Zwischenfruchtanbau als Maßnahmen zur Konservierung von Stickstoff aus der Gölledüngung im Herbst. *Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn*, 157 Seiten.
- KLEMME J.H. (2004): Angewandte Mikrobiologie, Shaker Verlag, Aachen, 170 Seiten.
- KLEYBÖCKER A., LERM S., MIETHLING-GRAFF R., VIETH A., WITTMAYER M., WÜRDEMANN H. (2007): Genetic "fingerprints" to characterise microbial communities during organic overloading and in large-scale biogas plants. *Fortschritt beim Biogas, Biogasproduktion aus landwirtschaftlicher Biomasse und organischen Reststoffen*, **Universität Hohenheim, 19.-20. September 2007**, 261-266.
- KOSTER I.W. (1986): Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **36**, 445-455.
- KOSTER I.W., LETTINGA G. (1988): Anaerobic digestion at extreme ammonia concentrations. *Biological Wastes*, **25**, 51-59.
- KOSTER I.W., RINZEMA A., DE VEGT A.L., LETTINGA G. (1986): Sulfide inhibition of the methanogenic activity of granular sludge at various pH-levels. *Water Research*, **20**, 1561-1567.
- KROISS H., PLAHL-WABNEGG F. (1983): Sulfide toxicity with anaerobic wastewater treatment. In: Van der Brink W.J. (ed): *Proceedings of the European Symposium on anaerobic wastewater treatment, Noordwijkerhout. TNO Corporate Communication Department, The Hague, The Netherlands*, 72-85.
- KTBL, FNR (2007): Faustzahlen Biogas, Darmstadt, 181 Seiten.

-
- LAHAV O., MORGAN B.E. (2004): Titration methodologies for monitoring of anaerobic digestion in developing countries - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **79**, 1331-1341.
- LOREY C. (2007): Bestimmung organischer Säuren im Abwasser und in Biogasreaktoren. *Shimadzu News*, **3**, 10-11.
- MAWSON A.J., EARLE R.L., LARSEN V.F. (1991): Degradation of acetic and propionic acids in the methane fermentation. *Water Research*, **25**, 15549-1554.
- MCCARTNEY D.M., OLESZKIEWICZ J.A. (1991): Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate. *Water Research*, **25**, 203-209.
- MCCARTY P.L. (1964): Anaerobic waste treatment fundamentals. *Public Works*, **95**, 91-126.
- MEYER-JENS T., MATZ G., MÄRKL H. (1995): On-line measurement of dissolved and gaseous hydrogen sulphide in anaerobic biogas reactors. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **43**, 341-345.
- MOOSBRUGGER R.E., WENTZEL M.C., EKAMA G.A., MARAIS G.v.R. (1992): Weak acid/bases and pH control in anaerobic systems - A review. *Water SA*, **19**, 1-10.
- MOOSBRUGGER R.E., WENTZEL M.C., EKAMA G.A., MARAIS G.v.R. (1993): A 5-point titration method for determining the carbonate and SCFA weak acid/bases in anaerobic systems. *Water Science and Technology*, **28**, 237-245.
- NULTSCH W. (2001): Allgemeine Botanik. *Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York*, 663 Seiten.
- POLOMSKI A. (1998): Einfluss des Stofftransports auf die Methanbildung in Biogas-Reaktoren. *Dissertation, TU Hamburg-Harburg*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 150 Seiten.
- POWELL G.E., ARCHER D.B. (1989): On-line titration method for monitoring buffer capacity and total volatile fatty acid levels in anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, **33**, 570-577.
- PULLAMMANAPPALLIL P.C., CHYNOWETH D.P., LYBERATOS G., SVORONOS S. (2001): Stable performance of anaerobic digestion in the presence of a high concentration of propionic acid. *Bioresource Technology*, **78**, 165-169.

-
- RIEGER C., WEILAND P. (2006): Prozessstörungen frühzeitig erkennen. *Biogas Journal*, **4**, 18-20.
- RIPLEY L.E., BOYLE W.C., CONVERSE J.C. (1986): Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, **58**, 406-411.
- ROZZI A., DI PINTO A.C., LIMONI N., TOMEI M.C. (1994): Start-up and operation of anaerobic digesters with automatic bicarbonate control. *Bioresource Technology*, **48**, 215-219.
- ROZZI A.G., BRUNETTI A. (1981): Direct bicarbonate determination in anaerobic digester liquors. *Environmental Technology Letters*, **2**, 385-392.
- ROZZI A.G., DI LALLO R.A., BRUNETTI A. (1985): Anaerobic process control by bicarbonate monitoring. *Science and Technology Letters*, **6**, 594-601.
- ROZZI A.G., LABELLARTE G. (1984): Direct bicarbonate determination in anaerobic digester liquors by measurement of the pressure of carbon dioxide. *Process Biochemistry*, **19**, 201-203.
- SAWYER C.N., HOWARD F.S., PERSHE E.R. (1954): Scientific basis for liming of digesters. *Sewage and Industrial Wastes*, **26**, 935-944.
- SCHERER P., DOBLER S., ROHARDT S., LOOCK R., BÜTTNER B., NÖLDEKE P., BRETTSCHUH A. (2003): Continuous biogas production from fodder beet silage as sole substrate. *Water Science and Technology*, **48**, 229-233.
- SCHLICHTING E., BLUME H.-P. (1966): *Bodenkundliches Praktikum*. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin, 209 Seiten.
- SCHOBER G., WELLINGER A. (2008): Comparative digestion of kitchen waste in three different lab-scale systems. *Biogas-Forum*, www.biogas.ch/f+e/msw.htm.
- SOMMER S.G., HUSTED S. (1995a): The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. *Journal of Agricultural Science in Cambridge*, **124**, 45-53.
- SOMMER S.G., HUSTED S. (1995b): A simple model of pH in slurry. *Journal of Agricultural Science, Cambridge*, **124**, 447-453.

SWITZENBAUM M.S., GOMEZ E.G., HICKEY R.F. (1990): Monitoring of the anaerobic methane fermentation process. *Enzyme Microbiology and Technology*, **12**,

VAN VELSEN A.F.M. (1979): Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations. *Water Research*, **13**, 995-999.

WEHNER R., GEHRING W. (1990): Zoologie. *Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York*, 816 Seiten

DANK

Mein größter Dank gilt allen voran Achim Clemens und Sebastian Wulf für die Überlassung des Themas, sowie für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung und das stete Interesse am Fortgang der Arbeit.

Herrn Prof. Büscher möchte ich für die Übernahme des Koreferates danken.

Besonderer Dank gilt dem „Biogas-Team vom 1. Stock“:

- den Diplomanden Andreas Rudorf, Raoul Buschmann und Jonas Hoffmann,
 - sowie den SHK Merlin Otte, Marion Sanfo, Katja Seis und Melanie Welling,
- ohne deren gewissenhafte Durchführung ihrer Diplomarbeiten, bzw. zuverlässige Hilfe bei Fütterung und Analytik, diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Ein herzlicher Dank geht an die Herren Philipp und Robert Rieth von RIMU Lüftungs- und Agrartechnik für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der technischen Entwicklung und Optimierung des Schnelltests.

Vielen Dank an Frau Doris Nienhaus und die WLV-Service GmbH des Westfälisch-Lippischen Landwirtschaftsverbandes für die wertvolle Hilfe bei der Organisation des Biogasanlagen-Screenings.

Darüber hinaus danke ich Herrn Dr. Thomas Feldmann und der BKN biostrom AG, sowie Herrn Bruno Leenen für die gute Kooperation bei der Durchführung der Praxisstudien.

Mein Dank gilt auch Herrn Niggemeyer von Haus Düsse, Herrn Päßgen von der BGA Nörvenich, sowie der Lehr- und Forschungsstation Frankenforst für die Überlassung von Impfschlamm, Gülle und Substraten.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für Pflanzenernährung für die gute Zusammenarbeit und die verlässliche Unterstützung in allen Fragen rund um Labor und Verwaltung danken.

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, Melanie Hecht, geboren am 30.12.1974 in Bühl (Baden), dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen Quellen und Hilfsmittel als die angegebenen verwendet und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem einzelnen Fall als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Ich versichere weiter, dass diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Bonn, 15. September 2008

Melanie Hecht

